

# تاثیر چگالی جریان اعمالی بر ریز سختی و رفتار خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی $\text{Co-P-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ تولید شده به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی

فاطمه برزویی\*، حامد عقیلی، علیرضا جهان‌بین، سیروس جوادپور\*، مهدی نصراللهی نژاد فرد

بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

**چکیده:** پوشش‌های کبالت به دلیل خواص مطلوب و سازگاری با محیط زیست به عنوان جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کروم در نظر گرفته می‌شوند. در پژوهش حاضر با اضافه نمودن فسفر به عنوان عنصر آلیاژی و نانو ذرات تقویت کننده  $\text{CeO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  به زمینه پوشش کبالت، پوشش‌های آمورف  $\text{Co-P}$  و  $\text{Co-P-ZrO}_2\text{-CeO}_2$  به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی بر زیرلایه فولاد ۳۷ ST ایجاد شده است. تاثیر چگالی جریان بر مورفولوژی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، درصد وزنی عناصر موجود در پوشش‌ها توسط آنالیز EDS و همچنین اثر آن بر ریزسختی و مقاومت به خوردگی بررسی شد. افزودن نانو ذرات تقویت‌کننده به زمینه آلیاژی کبالت-فسفر موجب افزایش ریزسختی پوشش‌های نانوکامپوزیتی شده است. لازم به ذکر است افزایش چگالی جریان تا مقدار بهینه سبب افزایش سختی و سپس کاهش آن می‌شود. همچنین نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل و امپدانس بر پوشش نانوکامپوزیتی نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی با افزایش چگالی جریان تا  $100 \text{ mA/cm}^2$  برای هر دو نمونه آلیاژی و نانو کامپوزیتی می‌شود که به علت افزایش درصد وزنی فسفر و تشکیل لایه محافظ سطحی می‌باشد. علاوه بر فسفر، وجود نانو ذرات تقویت کننده در زمینه باعث جلوگیری از رسیدن محلول خورنده به زمینه پوشش و افزایش مقاومت به خوردگی آن می‌گردد.

**واژگان کلیدی:** رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، پوشش نانوکامپوزیتی، چگالی جریان، ریزسختی، مقاومت به خوردگی

javadpor@shirazu.ac.ir

کبالت-فسفر به دلیل خواص الکتریکی، مغناطیسی، پایداری حرارتی و سختی بالا در صنایع متعددی مانند الکترونیک، هوافضا و خودروسازی مورد استفاده قرار گرفته است [۲].

پوشش‌های کامپوزیتی زمینه فلزی به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی از جمله سختی بالا، مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون و همچنین مقاومت به سایش بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. بیشترین ذرات سرامیکی مورد استفاده در این پوشش‌ها جهت بهبود عملکرد و خواص زمینه شامل  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{SiO}_2$  و  $\text{CeO}_2$  می‌باشد. توزیع مناسب نانوذرات تقویت کننده

## ۱- مقدمه

سطح قطعات صنعتی نقش مهمی در تعیین خواص و عملکرد آنها ایفا می‌کند، زیرا بیشترین تخریب‌های مکانیکی از سطح شروع می‌شوند. از این رو تکنیک‌های اصلاح سطحی، مانند استفاده از پوشش‌های مقاوم، به منظور پیشگیری بهبود خواص سطحی از جمله سختی و سایش و مقاومت به خوردگی مورد استفاده قرار گرفته است [۱]. اعمال پوشش‌های بر پایه نیکل و کبالت همراه با افزودن عناصر آلیاژی، مانند پوشش آلیاژی

TiO<sub>2</sub> و ZrO<sub>2</sub> در زمینه سبب بهبود خواص مکانیکی از جمله سختی و مقاومت به سایش می شود. همچنین افزودن نانوذرات Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و CeO<sub>2</sub> موجب افزایش مقاومت به خوردگی و یکنواختی مورفولوژی پوشش می شود [۳].

روش های مختلفی برای ساخت و تولید پوشش های کامپوزیتی وجود دارد که روش رسوب دهی الکتریکی نسبت به سایر روش های پوشش دهی به دلیل مزایایی مانند مقرون به صرفه بودن، مصرف کمتر انرژی، کنترل دقیق پارامترها، رسوب دهی یکنواخت و توانایی ایجاد پوشش از لایه های نازک تا ضخیم بطور وسیع مورد استفاده قرار می گیرد [۴].

عوامل تاثیر گذار زیادی مانند چگالی جریان، دمای الکترولیت، pH الکترولیت، سرعت هم زدن الکترولیت، سورفکتانت، ذرات تقویت کننده، عملیات حرارتی و میزان فسفر بر خواص پوشش های کامپوزیتی پایه کبالت اثر گذار است. از بین عوامل اشاره شده فسفر یکی از مهم ترین عناصر آلیاژی است که برای افزودن به پوشش های زمینه نیکل و کبالت به منظور بهبود خواص سختی، خوردگی و سایشی استفاده می شود. ریزساختار پوشش های کبالت-فسفر با توجه به میزان فسفر موجود در آن ها به سه دسته تقسیم بندی می شوند. پوشش هایی که کمتر از ۳ درصد وزنی فسفر داشته باشند در دسته نانوکریستالی<sup>۱</sup> و پوشش هایی که بیش از ۶ درصد وزنی فسفر داشته باشند، ساختار آن ها از نانوکریستالی به آمورف<sup>۲</sup> تغییر می یابد و چنانچه میزان فسفر موجود بین ۳ تا ۶ درصد وزنی باشد، ترکیبی از ساختار آمورف-نانوکریستالی را تشکیل می دهد [۵، ۶].

شیخ الاسلام و همکارانش [۷]؛ پوشش های نانوکریستالی و آمورف Co-P را با استفاده از روش رسوب دهی الکتریکی DC تولید کردند که در مورد پوشش آمورف به دلیل وجود مقدار بیشتر فسفر در ساختار، افزایش بیشتری در سختی مشاهده شده است. همچنین ژیلسلوی و همکاران [۲]؛ مطالعه ای بر روی رفتار خوردگی پوشش های Co و Co-P به روش رسوب دهی الکتریکی با جریان مستقیم و پالسی در حمام بر پایه نمک کلریدی انجام داده اند. پوشش هایی با مقدار فسفر کمتر در هر دو روش رسوب دهی دارای ساختار کریستالی می باشند و با افزایش فسفر

<sup>1</sup> Nanocrystalline structure

<sup>2</sup> Amorphous structure

در پوشش، ساختار آمورف مشاهده شده است. نتایج آزمون الکتروشیمیایی در این تحقیق نشان داد که پوشش های تولید شده با بیشترین مقدار فسفر (آمورف) به هر دو روش رسوب دهی، دارای کمترین چگالی جریان خوردگی و بیشترین مقاومت پلاریزاسیون می باشند. گرچه پوشش های آمورف تولید شده توسط جریان پالسی به دلیل مورفولوژی فشرده و یکنواخت و وجود مقداری اکسید کبالت در ساختار آن ها سرعت خوردگی کمتری نسبت به پوشش آمورف تولید شده به روش جریان مستقیم دارند. در همین راستا برزگر و همکاران [۵]؛ تاثیر میزان فسفر و عملیات حرارتی را بر پوشش Co-P بررسی کرده اند که به این نتیجه رسیدند که با افزایش میزان فسفر در پوشش سه ساختار نانوکریستالی، مخلوط نانوکریستالی-آمورف و ساختار آمورف تشکیل می شود. با افزایش میزان فسفر و تشکیل رسوب های سخت میانی و به دنبال آن افزایش سختی در پوشش ها، رفتار سایشی آن ها بهبود یافته است.

نوروزیان کرمانی و همکاران [۸]؛ مطالعه دیگری بر روی پوشش های Co-P با افزودن نانو ذرات Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با استفاده از روش رسوب دهی الکتریکی با جریان مستقیم انجام دادند. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بر روی این پوشش نشان می دهد که در چگالی جریان بهینه ۱۵ mA/cm<sup>2</sup> به دلیل افزایش درصد مشارکت نانو ذرات Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به عنوان فاز تقویت کننده، افزایش مقاومت به خوردگی پوشش Co-P در مقایسه با نمونه فولادی بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده در چگالی جریان های دیگر دیده می شود.

تحقیق دیگری نیز توسط وانگ و همکارانش [۹]؛ بر پوشش نانو کامپوزیتی پایه کبالت Co-P-sol-TiO<sub>2</sub> به روش سل-ژل صورت گرفت. نتایج این تحقیق نیز نشان می دهد که با افزایش درصد مشارکت نانو ذرات TiO<sub>2</sub> به عنوان فاز تقویت کننده در پوشش تا مقدار بهینه، توسط مکانیزم پراکنده سختی سبب افزایش ریزسختی پوشش می شود.

در پژوهشی نیز توسط فتحی و همکاران [۱۰] بر پوشش های Co-P-nano-MoS<sub>2</sub> به منظور بررسی خواص تریبولوژی پوشش به روش رسوب دهی الکتریکی DC انجام شد. در این تحقیق، با افزودن مقدار بهینه نانو ذرات MoS<sub>2</sub> خواص مربوط به

کریستالیت پوشش ها با استفاده از معادله شرر انجام گرفته است. این معادله به صورت زیر تعریف می شود:

$$D = K \lambda / \beta \cos(\theta) \quad \text{معادله (۱)}$$

در این معادله،  $K$  برابر است با ثابت شرر،  $\lambda$  برابر با طول موج اشعه ایکس،  $\beta$  نشان دهنده FWHM و  $\theta$  زاویه پراش می باشد. همچنین جهت بررسی مورفولوژی سطحی، سطح مقطع نمونه ها و تعیین ترکیب شیمیایی و درصد عناصر موجود در پوشش ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Vega3 TESCAN) با حد تفکیک بالا (HR-SEM) مجهز به طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. آزمون ریزسختی نمونه ها با استفاده از دستگاه اندازه گیری ریزسختی ویکرز و با اعمال نیروی ۱۰۰ گرم به مدت زمان ۱۵ ثانیه در دمای اتاق از سطح نمونه ها انجام گردید. عدد سختی نهایی با محاسبه میانگین ۵ بار آزمون میکروسختی از هر نمونه تعیین شد.

آزمون طیف سنجی امپدانس (EIS) به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی پوشش ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl، در دمای اتاق و در محدوده فرکانس ۰/۱ تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز با دامنه ۵ mV AC انجام شد. در این آزمون از سل استاندارد سه الکترودی مشتمل بر الکترود کار، الکترود کمکی از جنس پلاتین و الکترود مرجع Ag/AgCl استفاده گردید. در ابتدا پتانسیل مدار باز (OCP) هر یک از نمونه ها به مدت ۳ ساعت قبل از شروع آزمون اندازه گیری شد تا به حالت پایدار برسند. در انتها نتایج حاصل توسط نرم افزار Nova 2 ارزیابی شده و پس از تطبیق با مدار معادل الکتریکی مناسب به صورت نمودارهای نایکویست، بد و بد-فاز ارائه گردید. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، پس از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای به دست آوردن جریان و پتانسیل خوردگی نمونه ها انجام پذیرفت. سرعت آزمون پلاریزاسیون ۱ mV/s و دامنه پتانسیل ۲۰۰ mV تا -۲۰۰ mV نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) انتخاب شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آنالیز SEM

شکل های ۱ و ۲ مورفولوژی پوشش های آلیاژی Co-P و نانوکامپوزیتی Co-P-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> را در چگالی جریان های

سطح پوشش، مورفولوژی و میکروسختی آن بهبود بخشید. با توجه به مطالعه های انجام شده، در این پژوهش پوشش های آمورف پایه کبالت و فسفر و تاثیر چگالی جریان بر خواص پوشش مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر وارد شدن نانو ذرات سریا و زیرکونیا بر خواص سختی و خوردگی پوشش مورد تحقیق قرار گرفت.

### ۲- بخش تجربی

در این پژوهش فولاد ساده کربنی st37 با سطح ۲۰×۲۰ میلی متر و ضخامت ۱ میلی متر به عنوان کاتد و از گرافیت به عنوان آند استفاده شده است. آماده سازی زیرلایه شامل پولیش (سنباده زنی از ۱۸۰ تا ۱۵۰۰) و چربی زدایی در محلول استون در دستگاه التراسونیک به مدت ۵ دقیقه شستشو و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد در محلول چربی گیر صنعتی که شامل NaOH، Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O می باشد، قرار گرفت. در آخر فعال سازی سطح نمونه ها در محلول اسید کلریدریک ۳۷ درصد به مدت ۱۰ ثانیه غوطه ور و با آب دیونیزه شسته و سپس خشک شدند.

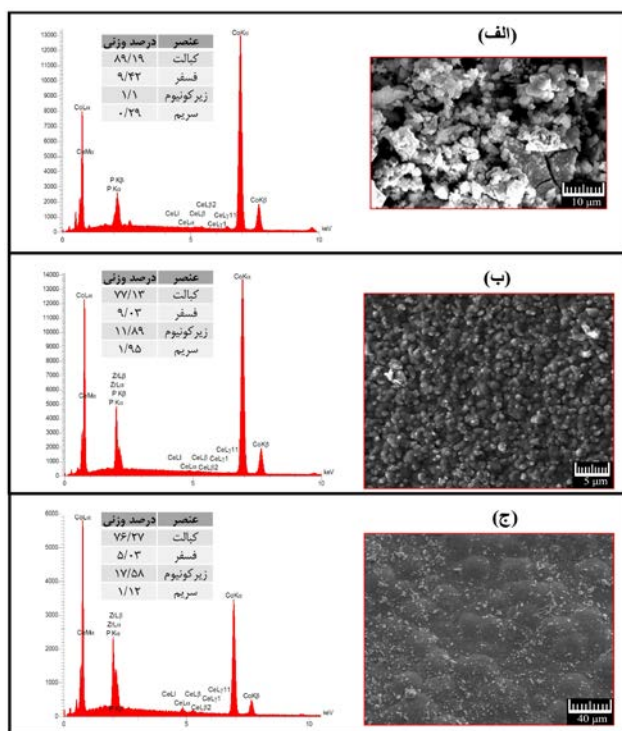
فرآیند رسوب دهی الکتریکی از طریق ترکیب حمام واتس صورت گرفت که ترکیب شیمیایی شامل ۱۰۰ g/l CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O و همچنین مقدار ۲۰ g/l CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O، ۱۰ g/l NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> و ۲۰ g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ساخت شرکت سیگما آلد ریچ استفاده گردید. برای حمام نانوکامپوزیتی، به محلول ذکر شده ۱۰ g/l ZrO<sub>2</sub> و ۱۰ g/l CeO<sub>2</sub> ساخت شرکت US-Nano اضافه گردید. به منظور کاهش میزان حفرات پوشش، کاهش انرژی سطحی و جدا شدن حباب های هیدروژن از سطح کاتد از سورفکتانت SDS به مقدار ۰/۱ g/l و همچنین برای تنظیم pH از محلول سدیم هیدروکسید و سولفوریک اسید استفاده شد. دانسیته جریان اعمالی در فرآیند رسوب دهی ۵۰-۱۵۰ mA/cm<sup>2</sup> می باشد. به منظور بررسی ساختار کریستالی و ترکیب شیمیایی فازهای موجود در پوشش از دستگاه پراش پرتو ایکس (D8 advance-Bruker) در بازه ۲۰-۹۰ درجه استفاده شد.

نمودارهای به دست آمده برای پوشش های آمورف با استفاده از نرم افزار X-pert High Score Plus تحلیل شد. محاسبه اندازه

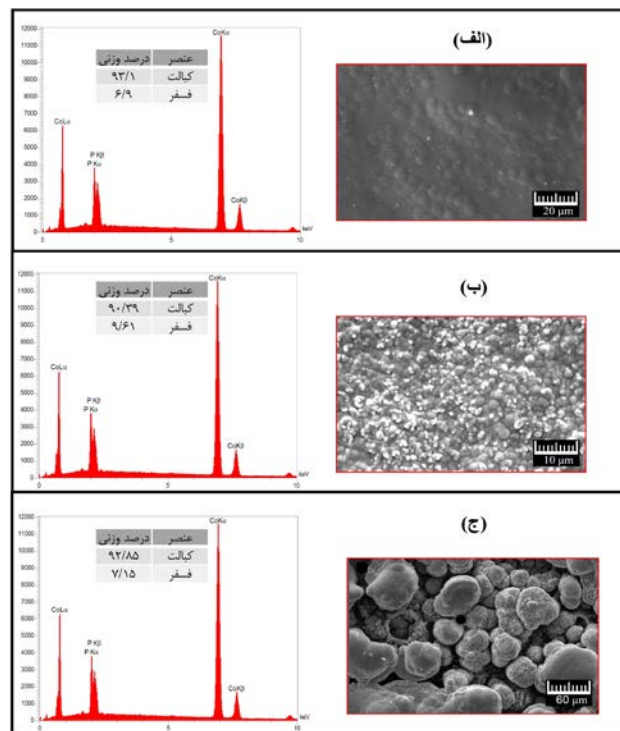
با پوشش آلیاژی Co-P در این چگالی جریان در ریزتر بودن اندازه دانه است. دلیل این امر، هم‌رسوبی نانو ذرات در پوشش نانو کامپوزیتی می‌باشد که موجب ریز دانه شدن ساختار نسبت به پوشش‌های آلیاژی می‌شود [۱۱]. در هر دو پوشش آلیاژی و نانو کامپوزیتی با افزایش چگالی جریان تا  $150 \text{ mA/cm}^2$  اندازه دانه‌ها بزرگتر شده، قطر برآمدگی‌ها افزایش یافته و چگالی آن‌ها در سطح کاهش یافته است. صفوی و همکاران [۱۲] با مطالعه تاثیر افزودن ترکیب نانو ذرات  $\text{MoS}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  به زمینه آلیاژی Co-P دو دلیل اصلی را برای افزایش زبری سطح در چگالی جریان‌های بالا ذکر کرده اند: (۱) ماهیت سرامیکی و سخت نانو ذرات تقویت‌کننده که به هنگام توزیع در زمینه پوشش، سبب افزایش زبری سطح می‌شوند. (۲) هم‌رسوبی نانو ذرات در زمینه سبب تولید جوانه‌های بیشتری در پوشش می‌شود که بطور چشمگیری زبری سطح را افزایش می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده که در شکل ۱ و ۲ مشخص می‌باشد، افزایش چگالی جریان به میزان  $150 \text{ mA/cm}^2$  سبب توزیع نامناسب نانوذرات بر روی سطح می‌شود. به عبارتی انرژی لازم جهت آگلومره کردن ذرات نیز فراهم است که موجب کاهش کیفیت سطحی می‌شود. در نتیجه، چگالی جریان بهینه برای این پوششها  $100 \text{ mA/cm}^2$

مختلف نشان می‌دهد. مورفولوژی این پوشش‌ها بصورت گل کلم یا گلبول‌های درشت در اطراف گلبول‌های کوچکتر می‌باشد که مشخصه ساختار آمورف است [۲]. در پژوهش‌های مشابه از اصطلاح "برآمدگی" برای توصیف دانه‌های آمورف استفاده شده است. لازم به ذکر است که هر کدام از این برآمدگی‌ها یک دانه نبوده بلکه مجموعه‌ای از هزاران دانه کوچکتر در حال رشد می‌باشد. در چگالی جریان  $50 \text{ mA/cm}^2$  مورفولوژی پوشش کامپوزیتی نسبت به آلیاژی به دلیل کاهش میزان هم‌رسوبی نانو ذرات در زمینه، پوشش یکنواختی تولید نشده به طوری که از لحاظ ظاهری دارای ترک و تخلخل می‌باشد. به عبارتی نیرو محرکه لازم برای ایجاد پوشش همگن در این چگالی جریان به میزان کافی اعمال نشده است. با افزایش چگالی جریان تا  $100 \text{ mA/cm}^2$  برای هر دو نوع پوشش، مورفولوژی گلبولی ریز و یکنواخت تشکیل شده و کیفیت پوشش بطور چشمگیری بهبود یافته است. به طوری که هیچ گونه حفره و ترکی در سطح آن مشاهده نمی‌شود. به عبارتی یون‌ها و ذرات با سرعت کافی توانسته‌اند خود را به سطح رسانده و آن را به صورت کامل پوشش دهند.

تفاوت مورفولوژی پوشش نانو کامپوزیتی  $\text{Co-P-ZrO}_2\text{-CeO}_2$



شکل ۲. نتایج SEM و EDS پوشش نانو کامپوزیتی Co-P در چگالی جریان (الف)  $50 \text{ mA/cm}^2$ ، (ب)  $100 \text{ mA/cm}^2$  و (ج)  $150 \text{ mA/cm}^2$ .



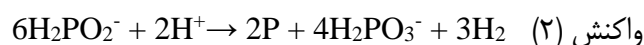
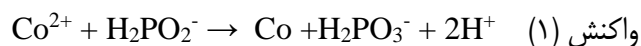
شکل ۱. نتایج SEM و EDS پوشش آلیاژی Co-P در چگالی جریان (الف)  $50 \text{ mA/cm}^2$ ، (ب)  $100 \text{ mA/cm}^2$  و (ج)  $150 \text{ mA/cm}^2$ .



به دست آمده است [۱۳].

### ۳-۲- آنالیز EDS

آنالیز EDS پوشش های آلیاژی Co-P و نانو کامپوزیتی Co-P-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> در چگالی جریان های متفاوت در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج هر دو پوشش آلیاژی و نانو کامپوزیتی، با افزایش چگالی جریان از مقدار بهینه (۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup>)، درصد وزنی فسفر کاهش می یابد. مقدار نانو ذرات تقویت کننده ZrO<sub>2</sub> و CeO<sub>2</sub> نیز با افزایش چگالی جریان افزایش می یابد. به عبارت دیگر هرچه میزان هم رسوبی نانو ذرات و جذب آن ها روی سطح کاتد بیشتر باشد، موجب کاهش احیای سدیم هیپوفسفات به فسفر می شود و بدین ترتیب درصد وزنی فسفر در پوشش کاهش می یابد. از طرف دیگر در چگالی جریان های بالاتر، غلظت یون H<sup>+</sup> که جذب آن برای هم رسوبی فسفر ضروری است، کاهش می یابد و موجب کاهش نرخ رسوب فسفر می شود [۱۲]. واکنش های اصلی هم رسوبی کبالت-فسفر حضور یون به شرح زیر می باشد [۱۴]:



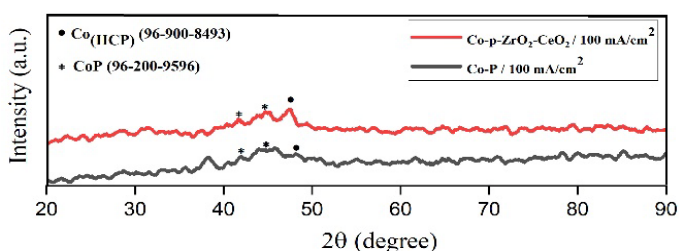
همچنین، در پوشش های نانو کامپوزیتی بیشترین درصد وزنی نانو ذرات ZrO<sub>2</sub> و CeO<sub>2</sub> مربوط به چگالی جریان ۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup> است که به دلیل توانایی بیشتر یون های کبالت برای حمل ذرات ثانویه به سمت کاتد می باشد. لازم به ذکر است با افزایش چگالی جریان به میزان ۱۵۰ mA/cm<sup>2</sup> درصد وزنی نانو ذرات در پوشش کاهش می یابد که به علت افزایش پلاریزاسیون کاتد و منفی تر شدن سطح آن می باشد. در نتیجه، یون های کبالت بیشتری به سمت کاتد حرکت می کنند و بدین ترتیب موجب افزایش غلظت کبالت و فسفر و کاهش غلظت نانو ذرات در پوشش کامپوزیتی می شود [۱۵]. تفسیر این پدیده بر اساس مدل جذب گوگلیمی قابل توضیح می باشد. در این مدل، با ورود نانو ذرات سرامیکی به نزدیکی سطح کاتد، یون های کبالت آن ها را احاطه می کند. مکانیزم پوشش دهی به این صورت است که در چگالی جریان های پایین، به دلیل سرعت کم انتقال یون ها، ابر یونی مناسب در اطراف نانو ذرات احاطه نمی شود و به سبب جذب سطحی به کاتد

موجب جدا شدن از آن و کاهش چگالی ذرات می شود [۸]. با افزایش چگالی جریان اعمالی، نیرو محرکه لازم برای انتقال نانو ذرات افزایش می یابد. به طوری که با افزایش این نرخ به بیشتر از میزان بهینه، این نانو ذرات به صورت آگلومره در می آیند و ساختار از حالت یکنواختی خارج می شود.

تغییرات درصد وزنی عناصر مختلف در پوشش های نانو کامپوزیتی Co-P-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> در چگالی جریان های مختلف در تصاویر EDS (شکل ۲) آورده شده است. درصد وزنی عناصر Co و P در پوشش آلیاژی بهینه به ترتیب برابر ۹۰/۹۷ و ۹/۰۳ می باشد. بر اساس نمودارهای حاصل درصد وزنی فسفر موجود در پوشش های آلیاژی با افزایش یا کاهش چگالی جریان از نمونه ی بهینه به ترتیب به میزان ۷/۱۵ و ۶/۹۱ کاهش می یابد. در پوشش های نانو کامپوزیتی با افزایش چگالی جریان از ۵۰ mA/cm<sup>2</sup> تا ۱۵۰ mA/cm<sup>2</sup>، میزان نانو ذرات در پوشش افزایش می یابد که مطابق با نظریه گوگلیمی می باشد.

### ۳-۳- آنالیز XRD

شکل ۳ الگوی XRD مربوط به پوشش های آمورف Co-P و Co-P-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> در چگالی جریان بهینه ۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup> را نمایش می دهد.



شکل ۳. الگوی XRD پوشش های آلیاژی Co-P و نانو کامپوزیتی

در الگوی هر دو پوشش پیک بسیار پهنی مشاهده می شود که نشان دهنده ساختار کاملاً آمورف به دلیل بالا بودن درصد وزنی فسفر می باشد. پیک شاخص در پوشش های آمورف در زاویه های ۴۱° و ۴۴° مختص به ساختار CoP می باشد (۹۵۹۶-۲۰۰-۹۶) و زاویه ۴۷° دارای تطابق مناسبی با ساختار کبالت (HCP) (۸۴۹۳-۹۰۰-۹۶) است [۱۶]. در این الگو پیک های واضح و مشخص برای نانو ذرات ZrO<sub>2</sub> و CeO<sub>2</sub> مشاهده نمی شود که به دلیل درصد وزنی پایین آن ها در پوشش است. اندازه کریستالیت

پوشش های آلیاژی و نانوکامپوزیتی با استفاده از داده های XRD و معادله شرر ( معادله ۱) برابر با  $14/5 \text{ nm}$  می باشد.

### ۳-۴- آنالیز میکروسختی

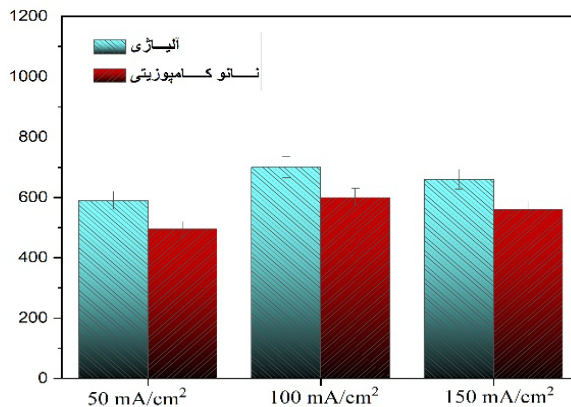
شکل ۴ مقادیر حاصل از آزمون ریزسختی ویکرز پوشش های آلیاژی و نانوکامپوزیتی Co-P و  $\text{Co-P-ZrO}_2\text{-CeO}_2$  را نشان می دهد. بر اساس نتایج بدست آمده، ریز سختی پوشش های نانو کامپوزیتی با وارد شدن نانو ذرات نسبت به پوشش های آلیاژی افزایش یافته است. دلیل این افزایش سختی، بهبود ویژگی های ریزساختاری و کاهش اندازه دانه بر اساس رابطه هال-پیچ می باشد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش چگالی جریان ریزسختی پوشش ها ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. به طوری که با افزایش چگالی جریان از  $50 \text{ mA/cm}^2$  به  $100 \text{ mA/cm}^2$  ریزسختی پوشش های نانوکامپوزیتی از  $700 \text{ HV}_{0.1}$  به  $750 \text{ HV}_{0.1}$  تغییر یافته است که بیشترین مقدار ریزسختی در بین نمونه ها می باشد.

ناجایی ها شده و بدین ترتیب بر اساس مکانیزم سخت سازی اورووان، موجب افزایش سختی می شود [۱۷]. از طرفی افزودن فسفر به عنوان عنصر آلیاژی و رسوب آن به مقدار بهینه در چگالی جریان مذکور نقش بسزایی در افزایش ریزسختی پوشش های آمورف دارد. با افزایش بیشتر چگالی جریان از  $100 \text{ mA/cm}^2$  به  $150 \text{ mA/cm}^2$  مقادیر ریزسختی برای هر دو نوع پوشش کاهش می یابد. دلیل این اتفاق عدم توزیع مناسب نانو ذرات تقویت کننده، تجمع آن ها در برخی نقاط و کاهش درصد وزنی فسفر موجود در پوشش می باشد [۱۸].

### ۳-۵- آزمون های الکتروشیمیایی

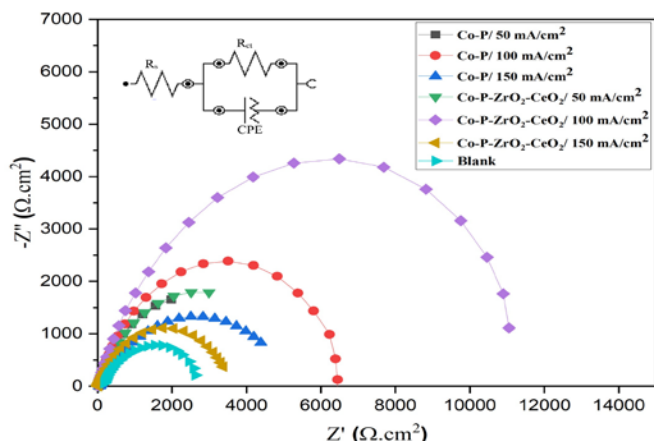
#### ۳-۵-۱- آنالیز امپدانس

منحنی های نایکوئیست حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش ها در محلول  $3/5\%$  سدیم کلرید پس از ۳ ساعت غوطه وری در شکل ۵ نمایش داده شده است. در این مدار،  $R_s$  نشان دهنده مقاومت الکترولیت،  $R_{ct}$  مقاومت منحنی های ( عنصر فاز ثابت می باشد. منحنی های یک حلقه ظرفیتی مشابه یک نیم دایره با باشند. همچنین منحنی های بد و بد- فاز در شده است. همانطور که مشاهده می شود خط شیب دار است و همچنین منحنی مورد بررسی، دارای یک ماکزیمم اندازه منده تنها یک ثابت زمانی در فرآیند خوردگی اطلاعات مربوط به مقادیر مدار معادل در است.



شکل ۴. تغییرات ریزسختی پوشش های آمورف آلیاژی و نانوکامپوزیتی

انتقال بار ( $R_{ct}$ ) مربوط به پوشش آلیاژی Co-P و نانوکامپوزیتی  $\text{Co-P-ZrO}_2\text{-CeO}_2$  در چگالی جریان

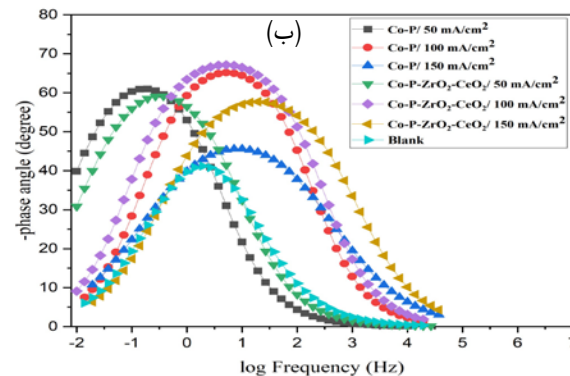
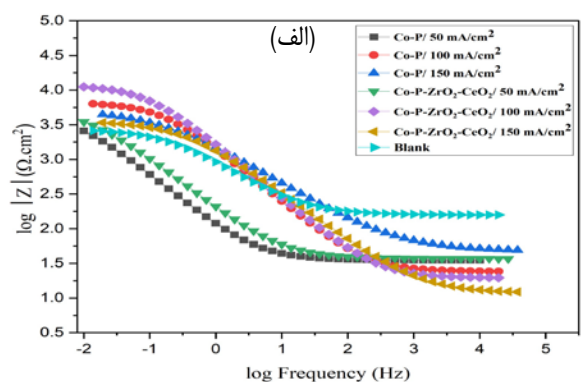


با بررسی نتایج حاصل از آنالیز EDS دلیل افزایش ریزسختی، ورود نانو ذرات تقویت کننده به مقدار بهینه در چگالی جریان  $100 \text{ mA/cm}^2$  می باشد که سبب محدودیت در حرکت

شکل ۵. مدار الکتریکی معادل و منحنی نایکویست نمونه‌ها بعد از ۳ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید

جدول ۱. نتایج آزمون امپدانس پوشش‌های مختلف پس از ۳ ساعت غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی

نمونه ها	Rct (Ω.cm <sup>2</sup> )	n <sub>dl</sub>	CPE (Y <sub>0</sub> ) <sub>1</sub> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> S <sup>n</sup> )
Bare Steel	۲۷۲۳	۰/۶۶	۰/۰۰۲۳۱
Co-P/ 50 mA/cm <sup>2</sup>	۲۲۷۳	۰/۷۷	۰/۰۰۰۲۹
Co-P/ 100 mA/cm <sup>2</sup>	۶۶۴۹	۰/۷۹	۰/۰۰۰۱۵
Co-P/ 150 mA/cm <sup>2</sup>	۴۷۹۰	۰/۵۹	۰/۰۰۰۱۸
Co-P-ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> /50 mA/cm <sup>2</sup>	۲۹۶۰	۰/۷۵	۰/۰۰۱۲
Co-P-ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> /100 mA/cm <sup>2</sup>	۱۱۹۲۹	۰/۷۹	۰/۰۰۰۱۴
Co-P-ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> /150 mA/cm <sup>2</sup>	۳۲۴۴	۰/۷۰	۰/۰۰۰۵۳



شکل ۶ منحنی‌های الف) بد و ب) بد-فاز نمونه‌های مورد مطالعه پس از ۳ ساعت غوطه‌وری

۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup> می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که افزودن نانو ذرات ZrO<sub>2</sub> و CeO<sub>2</sub> به زمینه کبالت-فسفر سبب افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش مقدار ظرفیت لایه دوگانه (C<sub>dl</sub>) در پوشش نانو کامپوزیتی در چگالی جریان ۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup> شده است. کاهش ظرفیت لایه دوگانه به دلیل کاهش نقاط فعال سطح در تماس با محلول خورنده، در اثر افزودن نانو ذرات به پوشش می‌باشد [۱۹]. بررسی تصاویر بدست آمده از آنالیز SEM

نشان می‌دهد در دانسیته جریان ۵۰ mA/cm<sup>2</sup> به دلیل غیر یکنواخت تشکیل شدن پوشش و ضخامت کم، بخشی از سطح زیر لایه در معرض محلول خورنده قرار می‌گیرد و موجب کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود. با افزایش چگالی جریان از ۵۰ mA/cm<sup>2</sup> به ۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup> نانو ذرات به صورت یکنواخت-تر در زمینه توزیع شده اند و می‌توانند به عنوان مانع فیزیکی در برابر نفوذ محلول خورنده به پوشش و یا زیر لایه عمل می‌کنند و موجب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش نانو کامپوزیتی نسبت به پوشش آلیاژی شوند. از طرف دیگر نانوذرات موجود در پوشش‌های کامپوزیتی در طول فرآیند خوردگی بصورت ترجیحی خورده می‌شوند و تا حدودی از انجام واکنش آندی جلوگیری می‌کنند. همین مسئله سبب به تاخیر انداختن واکنش خوردگی می‌شود. همچنین حضور نانو ذرات در زمینه پوشش به دلیل کاهش اندازه دانه و بهبود ریزساختار موجب ایجاد فیلم محافظ بر روی سطح می‌شوند و از طریق مکانیزم افزایش سختی در اثر کاهش اندازه دانه، سبب کاهش سرعت خوردگی در پوشش‌های کامپوزیتی می‌شود [۲۰]. با افزایش چگالی جریان به بیشتر از مقدار ۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup>، مقاومت به خوردگی پوشش‌ها کاهش می‌یابد. دلیل آن، تجمع نانوذرات تقویت کننده و در برخی نقاط، حفرات در سطح پوشش و ایجاد ساختار غیر یکنواخت می‌باشد که موجب نفوذ محلول خورنده به درون پوشش می‌شود.

به علاوه، محل قرار گیری پیک‌ها در نمودار بد-فاز به کیفیت و میزان تخلخل های سطح بستگی دارد. هرچه لایه تشکیل شده دارای حفره‌های ریزتری باشد، نمودار در فرکانس‌های پایین‌تری تشکیل می‌گردد و هرچه حفره‌های موجود در سطح ابعاد بزرگتری داشته باشند، این پیک‌ها به سمت راست (فرکانس‌های بالاتر) شیفت پیدا می‌کنند. بر این اساس، در چگالی جریان‌های ۵۰ mA/cm<sup>2</sup>، پوشش به طور کامل و همگن تشکیل نشده و به نسبت دارای حفره‌های ریزتری است. با افزایش چگالی جریان تا میزان ۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup>، پوشش به طور یکنواخت تر تولید شده و سطح دارای کمترین میزان تخلخل می‌باشد. اما در لایه‌های تولید شده در فرکانس ۱۵۰ mA/cm<sup>2</sup>، چگالی جریان بالا منجر به درشت شدن دانه‌ها و ایجاد ترک‌های درشت روی سطح می‌گردد که مطابق با رفتار به دست آمده در نمودار بد-فاز می‌باشد [۲۱].

### ۳-۵-۲- آنالیز تافل

از طرف دیگر حضور یکنواخت نانوذرات تقویت کننده در زمینه به عنوان یک مانع فیزیکی در برابر نفوذ محلول خورنده عمل می کند که سبب کاهش عیوب ساختار در مرزخانه ها شده و باعث بهبود مقاومت به خوردگی می گردد [۲۲].

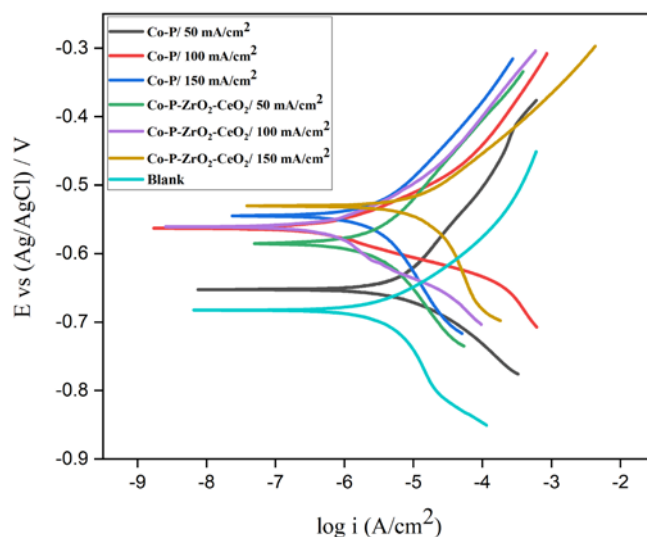
#### ۴- نتیجه گیری

پوشش های آلیاژی Co-P و نانوکامپوزیتی Co-P-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> با استفاده از روش رسوب دهی الکتروشیمیایی تولید شد و تاثیر چگالی جریان بر مورفولوژی سطحی، درصد وزنی نانوذرات، ریز سختی و خواص خوردگی پوشش ها بررسی شد. با افزایش چگالی جریان تا مقدار بهینه ۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup> توزیع نانوذرات بصورت یکنواخت و همگن می باشد و ناهمواری های پوشش کاهش پیدا کرد. درصد وزنی فسفر موجود در پوشش با افزایش چگالی جریان کاهش یافت. همچنین توزیع نامناسب و تجمع نانوذرات تقویت کننده در چگالی جریان بالا سبب کاهش خواص پوشش از جمله ریزسختی شد. نتایج آزمون حاصل از طیفسنجی الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل نشان داد که نمونه های پوشش داده شده در چگالی جریان ۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup> دارای بیشترین مقاومت به خوردگی و کمترین دانسیته جریان خوردگی می باشد. با افزایش چگالی جریان تا ۱۵۰ mA/cm<sup>2</sup> مقاومت به خوردگی پوشش ها به دلیل نفوذ محلول خورنده در اثر وجود حفرات و ناهمگنی در ساختار بدست آمده کاهش یافت.

#### مراجع

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, and C. Robey, *Fundamentals and Applications*, 2nd ed. JOHN WILEY & SONS, INC (2001)
- [2] V. Ezhilselvi, H. Seenivasan, P. Bera, and C. Anandan, *RSC Adv.* 4, 46293 (2014)
- [3] A. Farzaneh, M. Mohammadi, M. Ehteshamzadeh, and F. Mohammadi, *Appl. Surf. Sci.*, 276, 697 (2013)
- [4] G. Yasin, M. Arif, T. Mehtab, M. Shakeel, M. A. Khan, and W. Q. Khan, *In Corrosion*

شکل ۷ منحنی های پلاریزاسیون نمونه های مورد بررسی در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید را نشان می دهد. با توجه به شکل با رسم مماس های این منحنی ها و به روش برون یابی، مقادیر دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل محاسبه و در جدول ۲ آورده شده است. با بررسی منحنی های پلاریزاسیون مشاهده می شود که کمترین جریان خوردگی و بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Co-P-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> در چگالی جریان ۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup> می باشد. نتایج نشان می دهد که هم رسوبی نانوذرات ZrO<sub>2</sub> و CeO<sub>2</sub> سبب پوشیده شدن بخشی از پوشش و کاهش مقداری از سطح که در معرض محیط خورنده قرار گرفته است، می شود. بدین ترتیب موجب جلوگیری از نفوذ یون های Cl<sup>-</sup> به درون سطح می شود.



شکل ۷. منحنی های پلاریزاسیون تافل نمونه های مورد بررسی در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید

جدول ۲. مقادیر بدست آمده از آزمون تافل برای نمونه های مورد بررسی

نمونه ها	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	سرعت خوردگی (mm/y)
Bare Steel	-0.682	$8.98 \times 10^{-6}$	0.1044
Co-P/ 50 mA/cm <sup>2</sup>	-0.652	$3.88 \times 10^{-6}$	0.045
Co-P/ 100 mA/cm <sup>2</sup>	-0.563	$7.981 \times 10^{-7}$	0.0092
Co-P/ 150 mA/cm <sup>2</sup>	-0.544	$3.13 \times 10^{-6}$	0.026
Co-P-ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> /50 mA/cm <sup>2</sup>	-0.585	$8.786 \times 10^{-6}$	0.103
Co-P-ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> /100 A/cm <sup>2</sup>	-0.560	$6.567 \times 10^{-7}$	0.0076
Co-P-ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> /150 A/cm <sup>2</sup>	-0.530	$8.667 \times 10^{-6}$	0.0085



- [17] Z. Zhang and D. L. Chen, *Mater. Sci. Eng. A*, 483, 148 (2008)
- [18] Z. He, D. Cao, F. Cao, S. Zhang, and Y. Wang, *Surf. Eng.* 36(7), 720 (2020)
- [19] B. Li and W. Zhang, *J. Alloys Compd.*, 820, 153158 (2020)
- [20] P. Baghery, M. Farzam, A. B. Mousavi, and M. Hosseini, *Surf. Coatings Technol.*, 204(23), 3804 (2010)
- [21] S. Mosayebi, M. Rezaei, and Z. Mahidashti, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 594, 124654 (2020)
- [22] N. P. Wasekar, S. M. Latha, D. S. Rao, and G. Sundararajan, *Mater. Des.* 112, 140 (2016)
- protection at the nanoscale, (Elsevier Inc., 2020) p.245.
- [5] M. Barzegar, S. R. Allahkaram, R. Naderi, and N. Ghavidel, *Wear*, 422, 35 (2019)
- [6] I. Kosta, A. Vincenzo, C. Müller, and M. Sarret, *Surf. Coatings Technol.*, 207, 443 (2012)
- [7] M. A. Sheikholeslam, M. H. Enayati, and K. Raeissi, *Mater. Lett.*, 62(21-22), 3629 (2008)
- [8] A. Noruziyan Kermani, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifar, *Advanced Materials and New Coatings*, 8(31), 2258 (2020).
- [9] Y. Wang, D. Cao, W. Gao, Y. Qiao, Y. Jin, G. Cheng, Z. Zhi, et al., *J. Alloys Compd.*, 792, 617 (2019)
- [10] M. Fathi, M. S. Safavi, S. Mahdavi, S. Mirzazadeh, V. Charkhesht, A. Mardanifar, M. Mehdipour, *Tribology. Int.*, 159, 106956 (2021)
- [11] M. S. Saman, F. C. Walsh, *Surf. Coat. Technol.*, 422, 127564 (2021).
- [12] M. S. Safavi, M. Fathi, V. Charkhesht, M. Jafarpour, and I. Ahadzadeh, *Metall. Mater. Trans. A*, 51, 6740 (2020)
- [13] J. A. M. Oliveira, A. F. de Almeida, A. R. N. Campos, S. Prasad, J. J. N. Alves, and R. A. C. de Santana, *J. Alloys Compd.*, 853, 157104 (2021)
- [14] J. Liang et al., *Surf. Eng.*, vol. 0844, 33(2), 110 (2016)
- [15] S. D. Zhaoyang Song, Hongwen Zhang, Xiuqing Fu, Jinran Lin, Moqi Shen, Qingqing Wang, *Coatings*, 10(7), 616 (2020)
- [16] Y. Wang, X. Shu, S. Wei, C. Liu, W. Gao, R. A. Shakoor, R. Kahraman, *J. Alloys Compd.*, 630, 189 (2015)

# Effect of applied current density on microhardness and corrosion behavior of electrodeposited Co-P-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings

F. Borzooee, H. Aghili, A. Jahanbin, S. Javadpour\*, M. Nasrollahinezhadford

Department of Materials, Faculty of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

**Abstract:** Cobalt coatings are considered a suitable alternative to chromium coatings due to their desirable properties and environmental compatibility. In this study, by adding phosphorus as an alloying element and reinforcing nanoparticles of ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> to the cobalt coating matrix, amorphous Co-P-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> and Co-P coatings were produced on a ST37 steel substrate using electrochemical deposition. The effect of current density on the morphology of the coatings was investigated by scanning electron microscopy (SEM), and the weight percentages of elements present in the coatings were analyzed using EDS analysis. Microhardness and corrosion resistance were also examined. The addition of reinforcing nanoparticles to the cobalt-phosphorus alloy matrix increased the hardness of the nanocomposite coatings. It should be noted that increasing the current density up to an optimal level increases the hardness, and then decreases it. The results of the Tafel and EIS analyses on the nanocomposite coatings indicate an increase in corrosion resistance with an enhancement in current density up to 100 mA/cm<sup>2</sup> for both alloy and nanocomposite samples, which is due to an increase in the weight percentage of phosphorus and the formation of a surface protective layer. In addition, the presence of reinforcing nanoparticles in the matrix prevents corrosive medium from reaching the coating surface, improving its corrosion resistance.

**Keywords:** Electrochemical Deposition, Nanocomposite coating, Current density, Microhardness, Corrosion resistance