

بررسی دو پرایمر نانو ساختار نیکل - فسفر و فسفات - روی بر مقاومت به خوردگی فولاد کم کربن رنگ شده

اسماعیل جعفری^{۱*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۱۴، ش.ص: ۵۰-۳۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۰۶)

چکیده

یکی از پارامترهای مهم جهت افزایش کارایی رنگ در محیط‌های خورنده استفاده از یک پرایمر مناسب می‌باشد که عاملی مهم برای افزایش چسبندگی و طول عمر رنگ خواهد بود. در این پژوهش تأثیر دو پرایمر متفاوت بر روی مقاومت به خوردگی فولاد کم کربن رنگ شده مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور از دو پرایمر فسفات روی (که به‌طور معمول به‌عنوان پرایمر رنگ استفاده می‌شود) و نانو ساختار نیکل - فسفر استفاده شده است. برای ارزیابی مقاومت به خوردگی، از آزمایش‌های الکتروشیمیایی امپدانس، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، پلاریزاسیون سیکنی و مه نمکی استفاده شد. تعیین مورفولوژی و بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از آزمایش‌های پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. همچنین به‌منظور بررسی چسبندگی رنگ بر روی فلز پایه از آزمایش پول-آف (pull-off) استفاده شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که استفاده از زیر لایه نانو ساختار نیکل - فسفر به‌عنوان پرایمر، باعث افزایش کارایی رنگ اعمالی بر روی فولاد کم کربن، در محیط‌های خورنده خواهد شد. به‌طوری‌که به‌عنوان مثال برای نمونه‌های رنگ شده با زیر لایه نانو نیکل-فسفر در مقایسه با نمونه‌های رنگ شده با زیر لایه فسفات - روی، مقاومت پلاریزاسیون در حدود $79/1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ و پتانسیل حفره دار شدن $0/49 \text{ V}$ افزایش داشته است. همچنین نتایج آزمایش چسبندگی رنگ، نشان‌دهنده چسبندگی بالای رنگ به پرایمر نانو ساختار نیکل-فسفر در مقایسه با پرایمر فسفات - روی می‌باشد.

واژه‌ها کلیدی: نانو ساختار نیکل - فسفر، مقاومت به خوردگی، پرایمر فسفات - روی.

^۱ - استادیار گروه مهندسی مواد، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران
* نویسنده مسئول: jafarias@iaushiraz.ac.ir

پیشگفتار

خوردگی معمولاً در سطح مواد رخ می‌دهد و به واسطه واکنش با محیط، سبب تخریب آن‌ها می‌گردد. بنابراین استفاده از پوشش‌ها یک راهکار مؤثر جهت کاهش خوردگی می‌باشد. برخی از پوشش‌هایی که امروزه به کار گرفته شده‌اند، شامل استفاده از پوشش‌هایی می‌باشند که با استفاده از فناوری نانو تولید شده‌اند. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که کارایی این گونه پوشش‌ها در مقابل خوردگی، از موادی که با استفاده از روش‌های معمول پوشش داده شده‌اند، بیش‌تر می‌باشد. از این رو همواره مقاومت به خوردگی نانو ساختارها مورد توجه پژوهشگران بوده است [۵-۱]. به‌عنوان نمونه می‌توان به تحقیقات انجام شده توسط بالارج^۱ (۲۰۰۷)، بر روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی، بررسی‌های الکتروشیمیایی انجام شده بر روی پوشش‌های نانو توسط بنا^۲ (۲۰۰۸)، بررسی مقاومت به خوردگی نانو لایه سل ژل ایجاد شده بر روی فولاد توسط روی^۳ (۲۰۰۹) و همچنین پژوهش‌های انجام شده توسط خنجری (۱۳۹۳) بر روی پوشش کامپوزیتی نیکل-بور-آلومینا نانو کریستالی به روش الکتروکترولس اشاره کرد [۹-۶].

پوشش‌های نانو ساختار در مقایسه با پوشش‌های معمول به دلیل عواملی نظیر ریزساختار شدن، پتانسیل بالقوه را برای توسعه خواص مهندسی بر مبنای بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی، ارائه می‌دهند. هدف اصلی از تولید پوشش‌های نانو را می‌توان افزایش مقاومت به خوردگی، افزایش سختی و مقاومت سایشی و اکسیداسیون دمای بالا و خواص تریبولوژی خاص دانست. علت انتخاب فرایند الکتروشیمیایی در سنتز این نوع پوشش‌ها، تنوع خواص حاصله همراه با کنترل‌پذیری مناسب، هزینه اندک و دمای کاری پایین در فرایند تولید و سهولت صنعتی شدن آن می‌باشد [۱۴-۱۰]. تلاش‌های بسیاری صورت گرفته که با روش‌های مختلف خواص پوشش‌ها اصلاح شود. از جمله این روش‌ها، ایجاد یک فاز ثانویه به شکل ذرات غیرفلزی پراکنده در پوشش است که به اصطلاح آن را پوشش‌های نانو

کامپوزیتی می‌گویند. وجود این ذرات غیرفلزی، پوشش‌ها را در برابر سایش، به‌ویژه در دماهای بالا مقاوم می‌کند. از جمله مواد غیرفلزی مورد استفاده می‌توان به کاربیدهای سیلیسیم و کروم یا بوریدهای تنگستن یا زیرکونیم اشاره کرد. ذرات سخت، سبب افزایش سختی و مقاومت به سایش پوشش می‌شوند که در میان آن‌ها نیتريد سیلیسیم از لحاظ انجام‌پذیری و هزینه، بهترین ترکیب می‌باشد [۱۷-۱۵].

بهترین روش برای ایجاد پوشش نانو ساختار نیکل - فسفر، رسوب‌دهی هم‌زمان ذرات جامد در طول پوشش‌دهی می‌باشد. این نوع پوشش‌ها دارای سختی و خواص سایشی نسبتاً بالایی می‌باشند. این ویژگی را می‌توان به حضور ذرات سخت در پوشش و ساختار نانویی آن ربط داد. این ذرات جامد می‌توانند ذرات سخت، از قبیل Al_2O_3 ، SiC ، Si_3N_4 ، B_4C که باعث افزایش سختی و مقاومت در برابر سایش می‌شوند و یا روانکارهای خشک مانند پلی تترافلوراتیلین (PTFE) باشند که به‌عنوان روانساز استفاده می‌شوند. با توجه به تمام موارد گفته شده پوشش‌های نانو ساختار نیکل - فسفر از لحاظ سختی و مقاومت به سایش، جایگزین مناسبی برای پوشش‌های Ni-P شناخته می‌شوند [۱۷-۱۵].

خواص نهایی پوشش‌های نانو ساختار نیکل - فسفر وابسته به خواص ذرات نیتريد سیلیسیم است که شامل نوع، شکل و اندازه ذرات می‌شود. علاوه بر این توزیع یکنواخت ذرات اضافه شونده در فاز زمینه یکی از پارامترهای مهم در تولید این نوع پوشش‌ها می‌باشد. بیش‌تر مطالعات انجام شده روی این پوشش‌ها با کاربرد ذرات میکرو سائز همراه بوده است. با این وجود به دلیل خواص مغناطیسی، نوری و مکانیکی منحصر به فرد ذرات اضافه شونده نیتريد سیلیسیم، کاربرد این ذرات در پوشش‌های نانو به تازگی مورد توجه قرار گرفته است. براساس پژوهش‌های انجام شده اضافه کردن این ذرات در پوشش می‌تواند باعث افزایش چقرمگی و مقاومت در برابر سایش شود [۱۷-۱۵].

از طرف دیگر، پوشش‌های تبدیلی جزء پرکاربردترین پوشش‌ها به‌عنوان پرایمر می‌باشند. این پوشش‌ها حدود یک قرن جهت محافظت سطوح از خوردگی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در میان این پوشش‌ها، پوشش‌های فسفات روی از

¹ - J. N. Balaraju

² - L. Benea

³ - G. Ruhi

می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از یک پرایمر با ساختار نانو به علت عواملی از قبیل: افزایش مقاومت به خوردگی، افزایش چسبندگی و تخلخل بسیار پایین می‌تواند، باعث بهبود مقاومت به خوردگی لایه رویی شود [۲۴-۲۱].

یکی از مواردی که در پژوهش‌های انجام شده کم‌تر مورد توجه قرار گرفته است، بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانو به‌عنوان جایگزینی برای پرایمرهای معمول رنگ است. از این‌رو در این تحقیق پوشش نانو ساختار نیکل- فسفر که به روش الکترولس تولید می‌شود، به‌عنوان جایگزینی برای پوشش‌های فسفات روی که به‌عنوان پرایمر مورد استفاده قرار می‌گیرند، مورد ارزیابی قرار گرفته است و مقاومت به خوردگی فولاد ساده کربنی با این پرایمر با پرایمر فسفات روی که به‌طور متداول استفاده می‌شود مورد مقایسه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه

فولاد مورد استفاده در این پژوهش فولاد ساده کربنی می‌باشد. ترکیب شیمیایی این فولاد از طریق آنالیز کوانتومتری به‌دست آمده نتایج این آزمایش در جدول (۱) نشان داده شده است.

آماده‌سازی سطح و پوشش‌دهی نمونه‌ها

آماده‌سازی سطح، یکی از عملیات لازم برای انجام فرایند پوشش‌دهی می‌باشد به این منظور کلیه نمونه در ابتدا تا سنباده ۱۲۰۰ به‌منظور رسیدن به زبری مناسب و یکسان سنباده زده شدند و سپس با استفاده از محلول تریکلرو اتیلن عملیات چربی زدایی انجام شد و در نهایت به‌منظور از بین رفتن کامل لایه‌های اکسیدی با استفاده از اسید نیتریک ۵۰٪ حجمی، اسید شویی شدند. سپس بر روی نمونه‌ها پوشش‌های فسفات روی و پوشش نانو نیکل - فسفر به ترتیب بر اساس جدول (۲) و (۳) اعمال گردید. عملیات فسفاته کردن در $pH=2/1$ و درجه حرارت $55^{\circ}C$ به مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. جهت عملیات پوشش دهی نانو از پودر نیتريد سيليسيم به مقدار $0/5 \text{ g/L}$ استفاده شد. در

پرکاربردترین پوشش‌های تبدیلی می‌باشند که به‌عنوان پرایمر جهت استفاده از انواع رنگ‌ها استفاده می‌شوند. [۲۰-۱۸]

فسفات دار کردن یکی از روش‌های آماده‌سازی پرتیمری است که به‌وسیله آن لایه‌ای از فسفات به‌صورت یک پوشش شیمیایی بر روی سطح ایجاد می‌شود. در واقع فسفاته کردن عبارت است از ایجاد یک لایه حفاظتی به کمک ترکیبات فسفردار به‌منظور نگاه داشتن آن‌ها از تأثیر اکسیژن هوا و همچنین افزایش قدرت چسبندگی رنگی که بعداً بر روی آن قرار می‌گیرد. لایه فسفاته به دلیل خلل و فرجی که دارد، قدرت چسبندگی لایه رنگ را افزایش خواهد داد. [۲۰-۱۸]

علی‌رغم تمام مزایای پوشش‌های فسفاته به دلایلی از قبیل اجرا در دمای بالا، طولانی بودن اجرای فرآیند، تشکیل لجن در حین اجرا، مشکلات زیست محیطی، همواره محققان به دنبال جایگزینی مناسب برای پوشش‌های فسفاته بوده‌اند که به‌عنوان نمونه می‌توان به پژوهش‌های انجام شده توسط گرجلی^۱ و همکاران (۲۰۱۲) اشاره کرد. آن‌ها برای افزایش مقاومت به خوردگی فلز رنگ شده با رنگ آلکیدی از پرایمر نانو ساختار آلومینایی استفاده کردند. همچنین رامانتان^۲ و همکاران (۲۰۱۶) پرایمر نانو زیرکونیایی را جهت افزایش مقاومت به خوردگی فولاد کم‌کربن رنگ شده به کار بردند. هانگ^۳ (۲۰۱۵) از پوشش نانو ذرات اکسید روی جهت افزایش مقاومت به خوردگی پوشش پلی یورتان استفاده کرد و به این نتیجه دست یافت که این نوع پرایمر می‌تواند افزایش مقاومت در برابر اشعه ماورا بنفش نور خورشید و همچنین مقاومت به خوردگی پوشش پلی یورتان را افزایش دهد. وانگ و همکاران (۲۰۱۳) لایه‌ای از نانو ذرات سیلیکا را با استفاده از فرایند رسوب الکتریکی به‌عنوان پرایمر، بر روی قطعه پوشش دادند، آن‌ها به این نتیجه رسیدند که وجود این پرایمر می‌تواند، باعث افزایش چسبندگی رنگ به فلز پایه شود. بنابراین با توجه به پژوهش‌هایی که ذکر شد و دیگر پژوهش‌های انجام شده

1 - A. Gergely

2 - E. Ramanathan

3 - T.X.Hang

پس از این مرحله عملیات حرارتی نمونه‌ها نانو نیکل - فسفر به دست آمده از حمام دوم، به مدت زمان یک ساعت در درجه حرارت 200°C انجام شد. نمونه‌ها قبل از قرار گرفتن در هوا به مدت زمان ۳۰ دقیقه در کوره سرد شدند. پس از فرآیند پوشش دهی با استفاده از دو روش فسفات و پوشش الکترولس نانو نیکل - فسفر، کلیه نمونه‌ها با ضخامت یکسان، در حدود $60\ \mu\text{m}$ رنگ شدند. ضخامت رنگ با استفاده از دستگاه Positector 6000 به روش روبشی تعیین گردید. رنگ مورد استفاده محصول دوجزئی بر پایه رزین پلی اورتان و هاردنر ایزوسیانات و دارای زمان خشک شدن بسیار کوتاه در هوا می‌باشد. عملیات رنگ آمیزی با استفاده از اسپری و زاویه 60° تا 80° درجه انجام گردید.

این پژوهش از نانو ذرات نیتريد سيليسيم با اندازه متوسط $40\ \text{nm}$ ، با خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت مرک آلمان، استفاده شده است. بدین منظور از دو حمام که در جدول (۳) آورده شده است استفاده گردید. فرآیند پوشش دهی نانو ساختار نیکل - فسفر به صورت الکترولس و در درجه حرارت 75°C انجام شد. جهت رسیدن به توزیع یکنواخت ذرات نیتريد سيليسيم در داخل محلول ابتدا از همزن التراسونیک استفاده شد و سپس در تمام طول مدت پوشش دهی، محلول با استفاده از یک هم زن مغناطیس با سرعت $400\ \text{rpm}$ به هم زده شد.

جدول ۱- آنالیز کوانتومتری فولاد مورد استفاده

| درصد وزنی عناصر | | | | | | | |
|-----------------|--------|-------|-------|-----------|-------|-------|--------|
| Fe | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo |
| پایه | ۰/۰۶۵ | ۰/۱۴۳ | ۰/۶۴۵ | ۰ < / ۰۰۵ | ۰/۰۱ | ۰/۰۱ | ۰/۰۱ |
| Ni | Al | Co | Cu | Nb | Ti | V | W |
| ۰/۰۹۱ | < ۰/۰۲ | ۰/۰۱۴ | ۰/۰۰۲ | < ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۵ | ۰/۰۰۳ | < ۰/۰۲ |

جدول ۲- شرایط حمام بکار رفته جهت ایجاد پرایمر فسفات روی

| ترکیب حمام | H_3PO_4 | NaHP O_4 | $\text{Zn(NO}_3)_2$ | $\text{NaNO}_2/\text{NaN O}_3$ | NaF |
|------------|-------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------------|------------------|
| غلظت | $12/43\ (\text{g/L})$ | $20\ (\text{g/L})$ | $5/0\ (\text{g/L})$ | $3/1/84$ | 0 |
| | |) | L) | | $1/(\text{g/L})$ |

جدول ۳- شرایط حمام‌های بکار رفته جهت ایجاد پرایمر نانو ساختار نیکل - فسفر

| ترکیب حمام | غلظت (g/L) | |
|---|--------------------|--------------------|
| | حمام ۱ pH = ۴/۵ | حمام ۲ pH = ۴/۵ |
| $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | ۲۵-۳۰ | ۲۵-۳۰ |
| $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | ۱۵-۲۵ | ۱۵-۲۵ |
| $\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | ۴۰-۵۰ | ۴۰-۵۰ |
| $\text{NH}_4(\text{SO}_4)$ | ۲۵-۳۰ | ۲۵-۳۰ |
| $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | ۵ | ۵ |
| $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ | ----- | ۲ |
| $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ | ----- | ۵ |

فرکانس ۱۰۰ kHz - ۰/۰۱ با دامنه سیگنال ولتاژ سینوسی ۱۰ mV توسط دستگاه Autolab Type III انجام شد.

آزمایش مه نمکی

این آزمایش بر اساس استاندارد ASTM B117 و در شرایط مه نمکی با محلول ۵٪ NaCl و دمای ۳۵ °C انجام شد. مقدار تاول زدگی رنگ براساس استاندارد ASTM D 714-02 مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه‌ها به مدت ۲۴۰ ساعت در محفظه آزمایش قرار داده شدند [۲۶].

بررسی‌های ریزساختاری و آنالیز فازی

آنالیز فازی نمونه‌ها با استفاده از روش پراش اشعه ایکس^۱ انجام شد. این آزمایش به وسیله دستگاه Brucker D8 و تابش پرتو Cu K α انجام گردید. همچنین بررسی‌های ریزساختاری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (SEM, Leica Cambridge, Stereoscan S360) انجام شد.

^۱ -X-Ray diffraction (XRD)

آزمایش‌های خوردگی

آزمایش‌های پلاریزاسیون

نمونه‌های آزمایش طبق استاندارد ASTM G1 آماده‌سازی شدند [۲۵]. آزمایش‌های خوردگی توسط دستگاه Metrohm Autolab Type III Potentiostat/Galvanostats (PGSTAT30) ساخت کشور هلند، به دو صورت پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و سیکنی با استفاده از الکتروود مرجع کالومل و در محدوده $350 \pm \text{mV}$ از پتانسیل مدار باز بعد از رسیدن پتانسیل نمونه‌ها به حالت پایدار و اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز، با سرعت روبش $0.02 \text{ V}\cdot\text{S}^{-1}$ در محلول ۳/۵ Wt% NaCl انجام شد. مقادیر پارامترهای خوردگی با استفاده از برنامه NOVA 1.8 تعیین شدند.

آزمایش طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای ارزیابی رفتار خوردگی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های اعمالی در محلول ۳/۵ Wt% NaCl در پتانسیل خوردگی (E_{cor}) در درجه حرارت اتاق انجام گردید. این آزمایش در محدوده

آزمایش چسبندگی رنگ

این آزمایش به منظور بررسی تاثیر پرایمر فسفات - روی و نانو ساختار نیکل - فسفر، بر روی چسبندگی رنگ انجام شد. به منظور به حداقل رساندن خطای آزمایش، از آزمایش Pull-off براساس استاندارد ASTM D 4541-17 استفاده گردید. آزمایش با استفاده از دستگاه Elcometer Model 108 با روش آزمون هیدرولیک (روش C) با استفاده از چسب Scotch-weld - SM (C1500) در درجه حرارت محیط با رطوبت ۳۰ درصد انجام گردید [۲۷].

نتایج و بحث

استفاده از پودر نیتريد سيليسيم، باعث جلوگیری از رشد دانه‌ها و ایجاد پوششی با ساختار نانو می‌گردد [۱۴-۱۶]. شکل (۱) نمودار پراش اشعه ایکس را برای پوشش حاصل از دو حمام مورد استفاده (مشخصات دو حمام با ترکیب متفاوت در جدول ۳ ارائه شده است) جهت ایجاد پوشش نانو نشان می‌دهد. الگوی پراش با استفاده از کارت، کیفیت ستاره با شماره ۰۴۰۸۵۰ مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با تغییر در ترکیب حمام و عملیات حرارتی، پهنای پیک اصلی در $(2\theta = 45^\circ)$ که با فاز نیمه پایدار NiFe مطابقت دارد، افزایش یافته است که این را می‌توان نشانه‌ای برای کاهش اندازه کریستالیت‌ها دانست. با توجه به رابطه شرر^۱ مقدار متوسط اندازه کریستالیت‌ها، L از رابطه زیر به دست می‌آید [۲۸-۲۹]

$$B_C = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (1)$$

که در این رابطه، λ طول موج اشعه ایکس در حدود ۰/۱۵۴۰۵ نانومتر، B_C پهنای پیک در نصف ارتفاع آن^۲ و K مقدار ثابت می‌باشد که به تقریب برابر ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود. بنابراین با توجه به رابطه فوق پهنای پیک رابطه معکوس با اندازه کریستالی دارد و به عبارت دیگر با افزایش پهنای پیک کریستالی ریزتر خواهند شد. از طرف دیگر با

توجه به رابطه ویلیامسون - هال^۳ مقدار پهن شدگی در اثر کرنش شبکه‌ای، B_s ، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$B_s = \eta \tan\theta \quad (2)$$

η کرنش شبکه‌ای و θ زاویه براگ می‌باشد. با استفاده از روابط (۱) و (۲) می‌توانیم مقدار کل پهنای پیک یا B_r ، را به صورت زیر بنویسیم: [۳۱ و ۳۲]

$$B_r \cos\theta = \frac{k\lambda}{L} + \eta \sin\theta \quad (3)$$

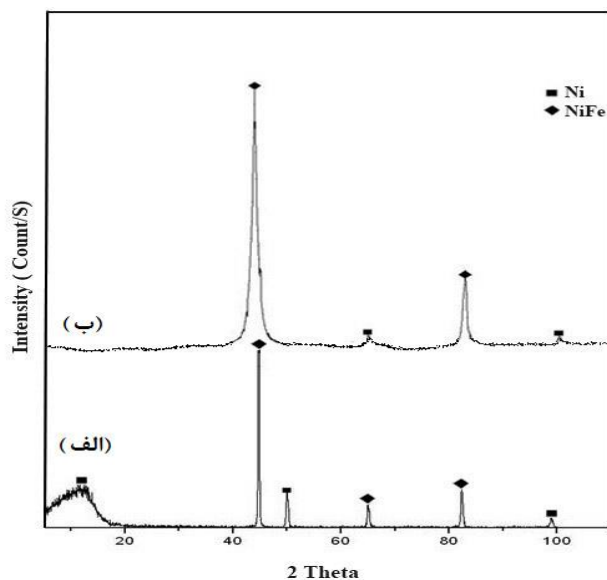
اگر مقدار $B_r \cos\theta$ را برحسب $\sin\theta$ رسم کنیم، مقدار عرض از مبدا برابر $k\lambda/L$ خواهد شد که با توجه به اینکه $k = 0.9$ و مقدار طول موج برای هدف مسی برابر ۰/۱۵۴۰۵ می‌باشد، می‌توانیم مقدار متوسط اندازه دانه‌های کریستالی را محاسبه کنیم که نتیجه این محاسبات در شکل (۲) نشان داده شده است با توجه به شکل، مقدار عرض از مبدا یا $k\lambda/L = 0.26$ خواهد شد و بنابراین اندازه دانه‌ها مساوی ۵/۳ نانومتر خواهد شد. بنابراین با توجه به مطالب گفته شده اندازه کریستالیت‌ها در حمام دوم کوچک‌تر خواهد بود. عامل دیگر در ریزتر شدن کریستالیت‌ها در این پژوهش را می‌توان به حضور ذرات نیتريد سيليسيم ربط داد. حضور این ذرات با توزیع یکنواخت در پوشش، باعث افزایش هسته‌های اولیه و در نتیجه افزایش فرآیند هسته گذاری و کاهش فرآیند رشد و در نتیجه ریزتر شدن کریستالیت‌ها خواهد شد. [۳۰]

شکل (۳) ریزساختار سطح نمونه‌ها را بعد از فرآیند پوشش‌دهی (در حمام ۱ و ۲) با نانو نیکل - فسفر و پوشش دهی فسفات نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بعد از پوشش توسط حمام دوم، شکل (۳-ب)، اندازه دانه‌ها کاهش چشمگیری داشته است. این در حالی است که با شرایط پوشش‌دهی حمام (۱)، شکل (۳-الف)، پوشش نانو ساختار ایجاد نشده است. نتایج به دست آمده از میکروسکوپ SEM تایید کننده نتایج آزمایش XRD می‌باشد. شکل (۳-ج) ریزساختار به دست آمده از فرآیند فسفاتدهی را نشان می‌دهد.

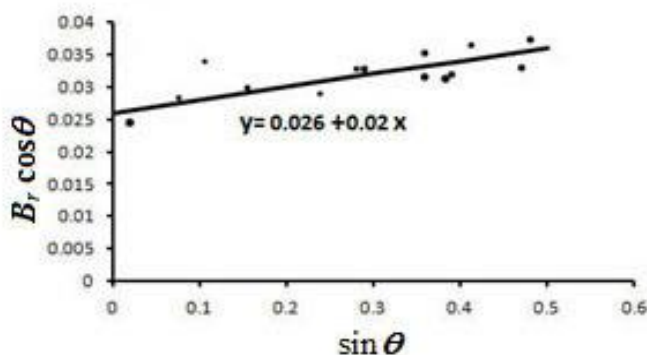
¹ - Scherrer formula

² - full width at half maximum, FWHM

³ - Williamson-Hall



شکل ۱- نمودار پراش اشعه X را برای پوشش حاصل از دو حمام استفاده شده، (الف) حمام (۱)، (ب) حمام (۲) و عملیات حرارتی شده



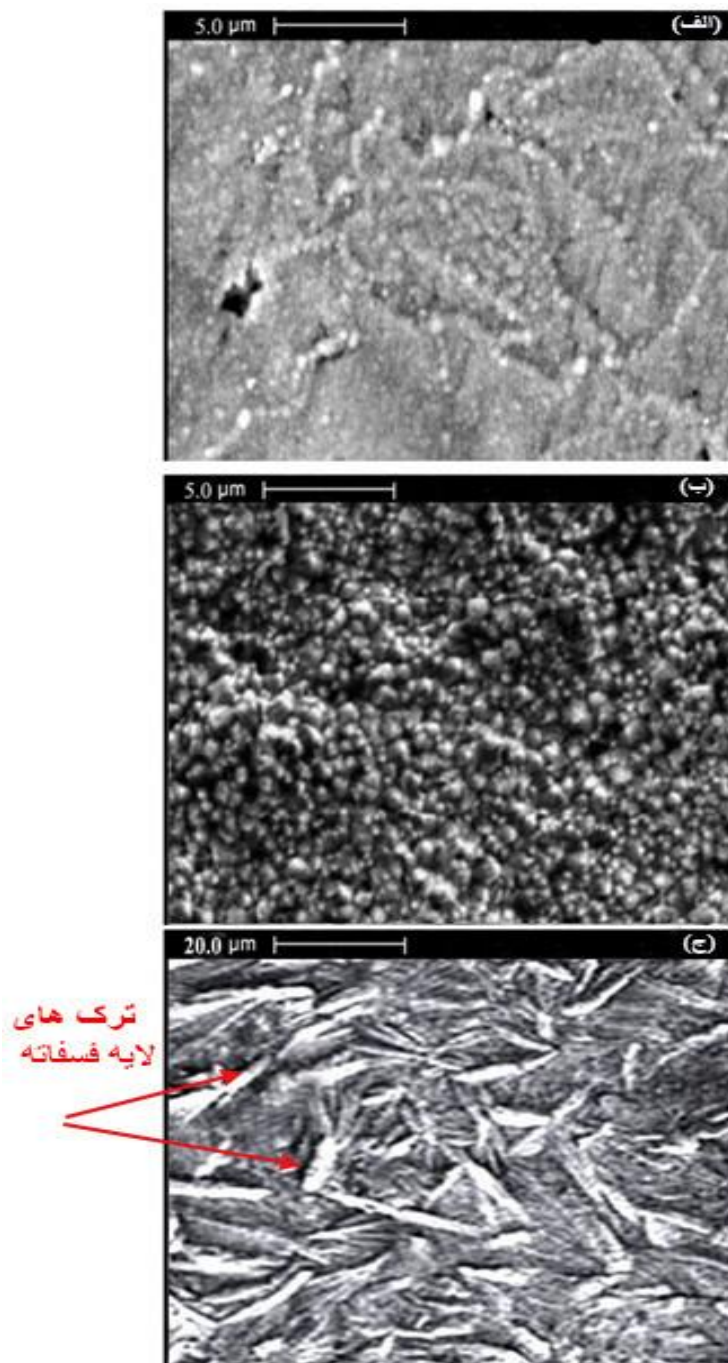
شکل ۲- نمودار ویلیامسون - هال، محاسبه اندازه دانه‌های کریستالیت

پوشش نانو بر روی سطح نمونه‌ها، مقاومت به خوردگی فلز پایه و سایر پارامترهای مربوط به رنگ اعمالی بر روی نمونه‌های فسفات‌ده شده و نانو ساختار مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۴) نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های با پرایمر نانو ساختار و فسفات روی، مقایسه شده است. علت انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک و پلاریزاسیون سیکنی بر روی نمونه‌ها، بررسی تاثیر نوع پرایمر بر روی خوردگی می‌باشد. این احتمال وجود دارد که به دلیل چسبندگی ناقص پرایمر به

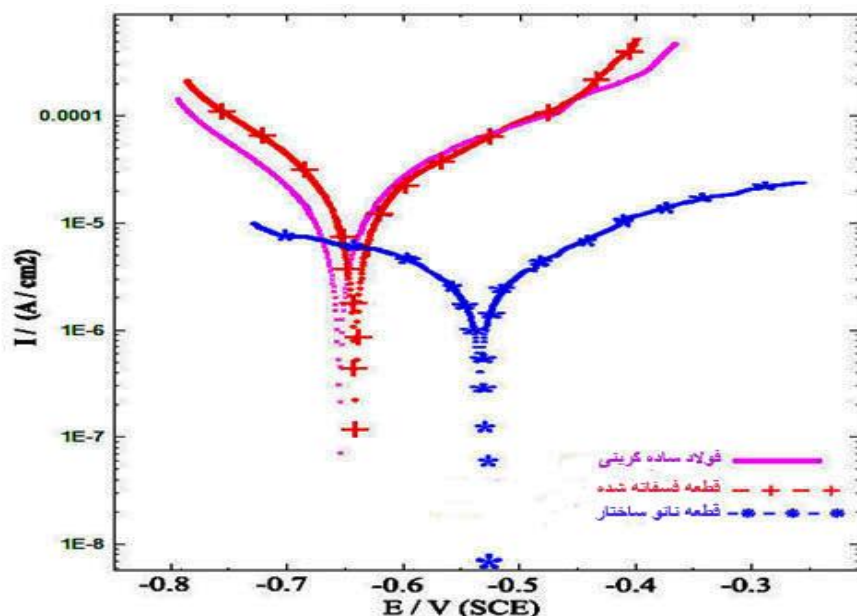
همان‌طور که مشاهده می‌شود بر روی سطح قطعه، لایه‌های فسفات‌ده به‌طور کامل شکل گرفته است. همچنین ترک‌های به وجود آمده بر روی ریزساختار که ناشی از رشد لایه‌های فسفات‌ده می‌باشد، دارای توزیع مناسب و یکنواختی می‌باشد. با مقایسه ساختار به‌دست آمده در این پژوهش و با ساختارهای مشابه در دیگر پژوهش‌های انجام شده می‌توان به این نتیجه رسید که ساختار فسفات روی ایجاد شده در این پژوهش، ساختاری مناسب به‌عنوان پرایمر برای عملیات رنگ‌کاری می‌باشد [۱۹ و ۲۸]. پس از اطمینان از ایجاد

فسفات‌ها شده افزایش قابل توجهی داشته است و به سمت پتانسیل‌های نجیب‌تر متمایل شده است و دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) در نمونه‌های نانو ساختار نسبت به نمونه‌های فسفات‌ها کاهش چشمگیری داشته است.

سطح قطعه، یک محیط مناسب برای انواع خوردگی‌های موضعی فراهم گردد [۱۹ و ۲۶]. نتایج این شکل در جدول (۴) نشان داده شده است. براساس این نتایج، پتانسیل‌های مدارباز (OCP) نمونه‌های نانو ساختار نسبت به نمونه‌های



شکل ۳- الف) تصویر SEM از ساختار پوشش به دست آمده از حمام (۱)، ب) تصویر SEM از ساختار پوشش به دست آمده از حمام (۲)، ج) تصویر SEM از پوشش فسفات‌ها



شکل ۴- نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌ها با پرایمرهای متفاوت

جدول ۴- نتایج آزمایش پتانسیودینامیک

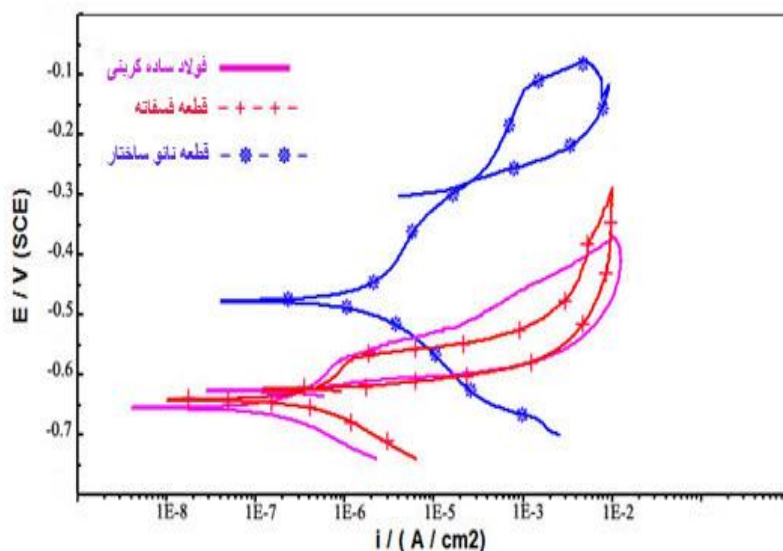
| نمونه | i_{corr} ($\mu A/cm^2$) | OCP (V) | $R_p(k\Omega.c$ $m^2)$ |
|--------------------------------|--------------------------------|------------|---------------------------|
| فولاد ساده کربنی | ۴/۰۷ | -۰/۶۷۲ | ۹/۷ |
| نمونه با پوشش فسفات‌ه | ۳/۸۶ | -۰/۶۴۳ | ۳۸/۲ |
| نمونه با پوشش نانو نیکل - فسفر | ۳/۱۲ | -۰/۵۲۲ | ۱۱۷/۳ |

بسیار متراکم و غیر قابل نفوذ می‌باشد و این در حالی است که پرایمر فسفات‌ه به دلیل ماهیت تشکیل پوشش‌های تبدیلی دارای تخلخل و میکرو ترک نسبتاً بالایی می‌باشد. بنابراین طبیعی است که مقاومت در برابر خوردگی برای نانو نیکل- فسفر از پرایمر فسفات - روی بیش‌تر باشد. این خود می‌تواند دلیلی برای افزایش قابل ملاحظه در مقاومت پلاریزاسیون (جدول ۴) باشد [۳۱ و ۱۴ و ۶ و ۷]. به دلیل وجود تخلخل در پرایمر احتمال ایجاد انواع خوردگی‌های موضعی مانند حفره‌دار شدن وجود خواهد داشت. این نوع خوردگی‌ها عمدتاً بین فلز پایه و پرایمر ایجاد می‌شوند. به همین جهت، به‌منظور تعیین پتانسیل‌های حفره‌دار شدن و حفاظت و همچنین بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها از روی نمودار هیستریزس، آزمایش پلاریزاسیون سیکلی انجام گردید

همچنین با توجه به جدول (۴) مشخص می‌شود که افزایش قابل ملاحظه‌ای در مقاومت پلاریزاسیون (R_p) در نمونه‌هایی که پوشش نانو داده شده‌اند، مشاهده می‌شود که این می‌تواند نشان‌دهنده بهبود مقاومت به خوردگی در این نمونه‌ها باشد. بهبود مقاومت در برابر خوردگی می‌تواند به دلیل تشکیل لایه محافظ نانو نیکل- فسفر بر روی سطح قطعه باشد که این مطلب به‌وسیله آزمایش‌های XRD که قبلاً به آن‌ها اشاره شد، تایید می‌شود. لایه محافظ نانو نیکل- فسفر لایه‌ای متراکم، چسبیده و مقاوم در برابر خوردگی می‌باشد. از این‌رو، با شکل‌گیری این لایه مانعی مناسب بر سر راه نفوذ یون‌های خورنده و مهاجم ایجاد می‌گردد. به‌عبارت دیگر در صورت عبور یون‌های خورنده از رنگ اعمالی بر روی قطعه به پرایمری خواهند رسید که

در طی فرآیند تشکیل این نوع پوشش ربط داد. به این دلیل پوشش‌های فسفات‌دار دارای مقاومت کمی در برابر خوردگی حفره‌ای می‌باشند؛ زیرا هرکدام از این ترک‌ها می‌توانند به‌عنوان مکان مناسب برای ایجاد خوردگی حفره‌ای عمل کنند. از طرف دیگر بهبود مقاومت به خوردگی موضعی پرایمر نانو نیکل - فسفر را می‌توان به افزایش چسبندگی و پیوستگی و همچنین تخلخل بسیار کم‌تر این پرایمر در مقایسه با پوشش‌های فسفات‌دار ربط داد [۳۲-۳۰, ۲۸, ۱۷].

(شکل ۵). نتایج این آزمایش‌ها در جدول (۵) نشان داده شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود، شاهد افزایش قابل ملاحظه‌ای در پتانسیل حفره‌دار شدن (E_b) و پتانسیل حفاظت (E_{pp}) و همچنین بازه حفاظت ($E_b - E_{pp}$) در نمونه‌ها با پرایمر نانو ساختار، نسبت به نمونه‌های با پرایمر فسفات‌دار می‌باشیم. این در حالی است که در نمونه‌ها با پرایمر فسفات - روی تغییر قابل توجهی در میزان مقاومت نمونه‌ها به خوردگی حفره‌ای مشاهده نمی‌شود. این پدیده را می‌توان به دلیل وجود ترک‌های به وجود آمده در پوشش فسفات - روی



شکل ۵- نمودار پلاریزاسیون سیکیلی برای نمونه‌های با دو نوع پرایمر استفاده شده

جدول ۵- نتایج آزمایش پلاریزاسیون سیکیلی

| نمونه | E_{pp} (V) | E_b (V) | $E_b - E_{pp}$ (V) |
|--------------------------------|--------------|-----------|--------------------|
| فولاد ساده کربنی | -۰/۶۳ | -۰/۵۸ | ۰/۰۵ |
| نمونه با پوشش فسفات‌دار | -۰/۶۲ | -۰/۵۶ | ۰/۰۶ |
| نمونه با پوشش نانو نیکل - فسفر | -۰/۲۷ | -۰/۰۷ | ۰/۲ |

مقاومت بالای نمونه‌های نانو ساختار در برابر خوردگی می‌باشد.

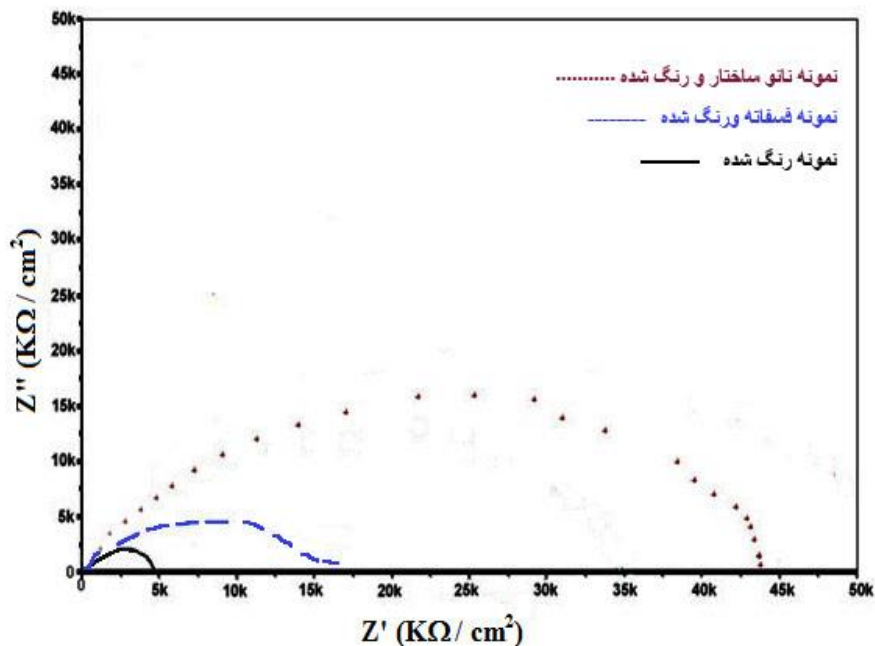
یکی از پارامترهایی که علاوه بر مقاومت به خوردگی رنگ بایستی مورد توجه قرار بگیرد، چسبندگی رنگ به سطح پایه فلز می‌باشد. از این رو چسبندگی رنگ بر روی هر دو پرایمر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش چسبندگی رنگ، در جداول (۷) و (۸) نشان‌دهنده چسبندگی بالای رنگ به سطح قطعه با پرایمر نانو نیکل - فسفر می‌باشد. به‌منظور دستیابی به نتایج بهتر اندازه‌گیری‌ها در پنج قسمت از نمونه‌ها انجام شد. بر اساس نتایج به‌دست آمده مقدار استحکام رنگ در نمونه‌های نانو ساختار در حدود 20MPa بوده است درحالی‌که در نمونه‌های فسفات و رنگ‌شده این استحکام در حدود $12/4\text{MPa}$ می‌باشد. این نتایج نشان‌دهنده چسبندگی بالای رنگ در نمونه‌های نانو ساختار می‌باشد. مقدار رنگ جدا شده از نمونه‌های با پرایمر نانو ساختار به‌مراتب کم‌تر از نمونه‌های با پرایمر فسفات می‌باشد. به‌طوری‌که تخریب رنگ در نمونه‌های نانو ساختار به‌مراتب کم‌تر از سایر نمونه‌ها بوده است، علت این پدیده را می‌توان اتصال قوی بین ذرات رنگ و سطح نمونه با پرایمر نانو ساختار نیکل - فسفر دانست. به‌عبارت‌دیگر به دلیل ماهیت ساختار نانو نیکل - فسفر ایجاد شده بر روی سطح قطعه اتصال مکانیکی قوی‌تری بین سطح رنگ و سطح پوشش نسبت به نمونه‌های با پرایمر فسفات ایجاد می‌گردد. [۳۱ و ۲۹ و ۲۰].

نتایج آزمایش مه نمکی در شکل (۸) نشان داده شده است. معمولاً در آزمون مه نمکی، بر روی یک نمونه بعد از گذراندن ساعتی مشخص، سه عیب عمده، تاول‌زدگی، زنگ‌زدگی و زیر بریدگی مشاهده می‌گردد. البته عیوب دیگری نظیر ترک‌های موئین سطحی نیز مشاهده می‌شوند که از اهمیت کمتری برخوردارند. نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌های مه نمکی نشان‌دهنده مقاومت بیش‌تر رنگ‌ها بر روی پوشش‌های نانو ساختار در مقایسه با رنگ‌های بکار رفته بر روی پوشش‌های فسفات می‌باشد. رنگ بکار رفته در پوشش فسفات دچار تاول‌زدگی و خوردگی‌های شدیدی شده بود که حتی در بعضی از نواحی این تاول‌ها دچار

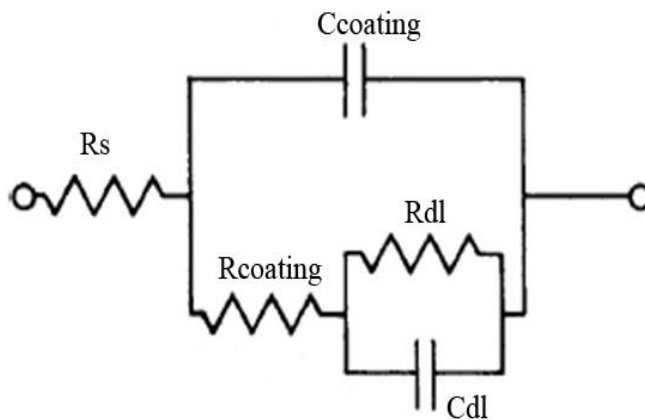
نتایج آزمایش امپدانس (نمودار نایکوئیست) در شکل (۶) نشان داده شده است. داده‌های نتایج آزمایش امپدانس با استفاده از مدار معادلی که در شکل (۷) نشان داده شده است و سازگاری خوبی را با نتایج آزمایش امپدانس نشان می‌دهد، تعیین شد [۳۳-۳۵]. مقادیر مقاومت پوشش (R_{coating}) و ظرفیت پوشش (C_{coating}) به‌دست آمده از این آزمایش در جدول (۶) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، قطر نمودار نایکوئیست که معرف مقاومت پلاریزاسیون می‌باشد، برای نمونه‌ها با پوشش نانو ساختار نیکل - فسفر از سایر نمونه بیش‌تر می‌باشد که این مطلب را می‌توان به افزایش مقاومت در برابر خوردگی در اثر ایجاد لایه نانو ساختار به‌عنوان پرایمر در مقایسه با پوشش فسفات - روی ربط داد. هرگونه تخلخل و نقص در پرایمر می‌تواند به‌عنوان مکانی برای ایجاد انواع خوردگی‌های موضعی عمل کند. به همین جهت ترک‌های موجود در لایه‌های فسفات می‌تواند به‌عنوان مکانی مناسب برای شروع خوردگی‌های موضعی باشند. بنابراین در نمونه‌های نانو ساختار نیکل - فسفر که پوششی بدون تخلخل و ترک می‌باشند، انتظار افزایش مقاومت در برابر خوردگی را خواهیم داشت این مطلب با رجوع به نمودار نایکوئیست نیز تایید می‌گردد که این را می‌توان دلیلی برای افزایش قطر نمودار نایکوئیست در نمونه‌های نانو ساختار نیکل - فسفر نسبت به نمونه‌های فسفات - روی دانست. از طرف دیگر با توجه به اینکه ظرفیت خازنی پوشش به مقدار آب موجود در پوشش بسیار حساس است، وجود هرگونه ترک و تخلخل در پوشش می‌تواند به‌عنوان مسیر مناسبی برای عبور آب و یون‌های خورنده در پوشش عمل کند که این مطلب می‌تواند، باعث افزایش ظرفیت خازنی پوشش شود [۳۳-۳۵]. این مطلب با توجه به نتایج به‌دست آمده از آزمایش امپدانس، جدول (۶)، نیز تایید می‌شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های نانو ساختار ظرفیت خازنی به‌مراتب کم‌تر از نمونه‌ها با پرایمر فسفات - روی می‌باشد که نشان‌دهنده کم بودن میزان جذب آب در پوشش نانو نیکل - فسفر می‌باشد که این خود نشان‌دهنده تراکم بالای پوشش و نبودن مسیر برای نفوذ یون‌های خورنده و در نتیجه

فصل مشترک رنگ و پوشش اعمالی خواهد شد این آزمایش تایید کننده نتایج آزمایش‌های قبلی نیز خواهد بود. با توجه به مطالب گفته شده می‌توان نتیجه گرفت که مقاومت به خوردگی پوشش نانو نسبت به پوشش فسفات - روی بیش‌تر می‌باشد.

ترکیدی شده بودند. در صورتی که ظاهر رنگ‌های بکار رفته بر روی پوشش نانو دارای خوردگی و تاول‌زدگی بسیار کمتری می‌باشد. علاوه بر این بر روی نمونه‌های فسفات و رنگ شده آثار زنگ‌زدگی علاوه بر تاول‌های ایجاد شده مشاهده می‌شد که علت این پدیده را همان‌طوری که قبلاً نیز به آن اشاره شد، چسبندگی بالای رنگ بر روی پوشش نانو ساختار می‌باشد که باعث جلوگیری از نفوذ رطوبت به



شکل ۶- نمودار نایکوئیست برای نمونه‌های فسفات، نانو ساختار و رنگ شده



شکل ۷- مدار معادل آزمایش امپدانس

جدول ۶- نتایج آزمایش امپدانس

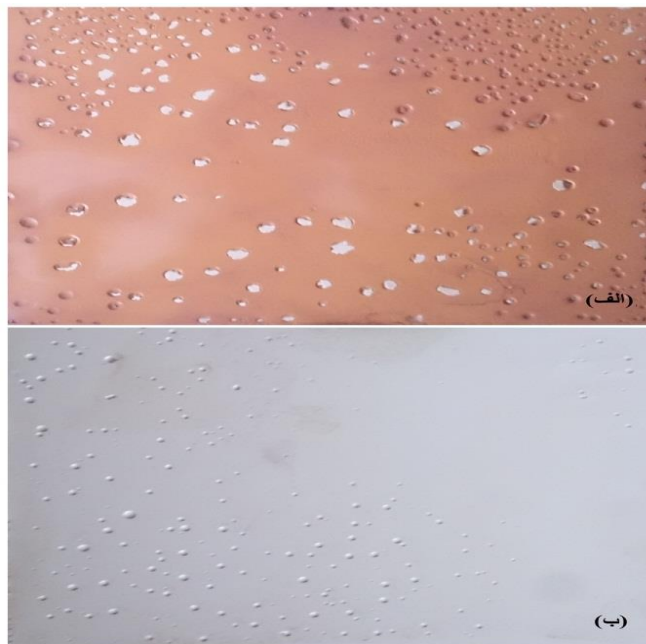
| نوع پوشش | $R_{coating}(k\Omega.c m^2)$ | $R_{dl}(k\Omega.cm^2)$ | $C_{dl}(\mu F/cm^2)$ | $C_{coating}(\mu F/cm^2)$ |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------|----------------------|---------------------------|
| نمونه رنگ شده | ۴/۸۷ | ۲/۵۶ | ۱۵۴/۸ | ۶۷/۵ |
| نمونه فسفاته شده و رنگ شده | ۱۷/۱۸ | ۲/۶۷ | ۱۶۵/۲ | ۳۸/۶ |
| نمونه نانو ساختار و رنگ شده | ۴۲/۸۷ | ۲/۷۸ | ۱۷۶/۵ | ۲۵/۲ |

جدول ۷- نتایج آزمایش پول-آف در نقاط مختلف نمونه فسفاته و رنگ شده

| وضعیت گسیختگی | میزان تنش Pull off (MPa) | ردیف |
|--|-----------------------------|------|
| حدود ۱۰٪ گسیختگی از لایه اول، حدود ۳۰٪ گسیختگی از لایه دوم، حدود ۵۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و پوشش، حدود ۱۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و فیکسچر بوده است. | ۱۲ | ۱ |
| حدود ۴۰٪ گسیختگی از لایه اول، حدود ۲۰٪ گسیختگی از لایه دوم، حدود ۱۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و پوشش بوده است. | ۱۴ | ۲ |
| حدود ۲۰٪ گسیختگی از لایه دوم، حدود ۳۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و پوشش، حدود ۵٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و فیکسچر بوده است. | ۱۲٫۵ | ۳ |
| حدود ۸٪ گسیختگی از لایه دوم، حدود ۷۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و پوشش و حدود ۵٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و فیکسچر بوده است. | ۱۱ | ۴ |
| حدود ۳۰٪ گسیختگی از لایه اول، حدود ۱۰٪ گسیختگی از لایه دوم، حدود ۵٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و پوشش و حدود ۵٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و فیکسچر بوده است. | ۱۴٫۵ | ۵ |

جدول ۸- نتایج آزمایش پول-آف در نقاط مختلف نمونه نانو ساختار و رنگ شده

| وضعیت گسیختگی | میزان تنش Pull off (MPa) | ردیف |
|---|-----------------------------|------|
| ۸۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و پوشش، حدود ۲۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و فیکسچر بوده است. | ۱۸ | ۱ |
| ۹۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و پوشش، حدود ۱۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و فیکسچر بوده است. | ۲۱ | ۲ |
| ۷۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و پوشش، حدود ۲۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و فیکسچر بوده است. | ۱۸ | ۳ |
| ۸۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و پوشش، حدود ۲۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و فیکسچر بوده است. | ۱۹ | ۴ |
| ۹۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و پوشش، حدود ۱۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و فیکسچر بوده است. | ۲۲ | ۵ |



شکل ۸- سطح نمونه‌ها بعد از آزمایش مه نمکی، (۸-الف) نمونه فسفات‌ه و رنگ‌شده، با تاول‌ها زیاد و ترکیده شده (ب) نمونه نانو ساختار و رنگ‌شده با مقدار تاول‌های کم‌تر

پرایمر نانو ساختار افزایش قابل توجهی نسبت به پرایمر فسفات روی نشان داد. از طرف دیگر، نتایج به‌دست آمده از آزمایش چسبندگی رنگ پول آف نشان داد که رنگ اعمالی بر روی پرایمر نانو نیکل - فسفر از چسبندگی بیشتری در مقایسه با رنگ اعمالی بر روی پرایمر فسفات - روی برخوردار است. علت افزایش مقاومت به خوردگی قطعه با پرایمر نانو ساختار نیکل - فسفر را می‌توان به عواملی از قبیل: یکنواختی ساختار، نداشتن حفره و تخلخل، چسبندگی بالا به فلز پایه و داشتن ساختار نانو در پرایمر نانو نیکل - فسفر ربط داد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش از پوشش نانو نیکل - فسفر به‌عنوان پرایمر برای رنگ استفاده شد و مقاومت به خوردگی قطعه رنگ شده بر روی این پرایمر با پرایمر فسفات - روی مقایسه گردید. نتایج به‌دست آمده نشان داد که مقاومت به خوردگی فلز رنگ شده با استفاده از پرایمر نانو نیکل - فسفر به‌مراتب بیش‌تر از پرایمر فسفات - روی می‌باشد. همچنین مقاومت قطعه در برابر خوردگی‌های موضعی و حفره‌دار شدن برای

References:

[1] M. Crobu, A. Scorciapino, B. Elsener, A. Rossi, "The corrosion resistance of electroless deposited nano crystalline NiP alloys", *Electrochemical Acta*, Vol. 53, pp.336-343, 2008.

[2] Y.W. Song, D.Y. Shan, E.H. Han, "High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys Original" *Research Article, Electrochemical Acta*, Vol. 53, pp.2135-2143, 2008.

- [3] S. Alirezaei, S.M. Monirvaghe, M. Salehi, "Wear behavior of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ electroless coatings", *Wear*, Vol. 262, pp. 978-985, 2007.
- [4] Y.T. Wu, H.Z. Liu, B. Shen, "The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite", *Tribology International*, Vol.39, pp.553-559, 2006.
- [5] M. Yan, HG. Ying, "Improved microhardness and wear resistance of the as-deposited electroless NiP coating", *Surface & Coating Technology*, Vol.202, pp.5909-5913, 2008.
- [6] J. N. Balaraju, K. S. Rajam, "Electroless Deposition and Characterization of High Phosphorus Ni-P-Si₃N₄ Composite Coatings", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 2, pp.747 – 761, 2007.
- [7] A. Ciubotariu, L. Benea, M. L. Varsanyi, V. Dragan, "Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al₂O₃-Ni nano composite coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, pp. 4557-4563, 2008.
- [8] G. Ruhi, O.P. Modi, I.B. Singh, "Corrosion behaviour of nano structured sol-gel alumina coated 9Cr-1Mo ferritic steel in chloride bearing environment", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 359-365, 2009.
- [9] ح. خنجری، ع. حسن زاده تبریزی، ا. ایران نژاد، "پاریزی ایجاد پوشش کامپوزیتی نیکل-بور-آلومینا نانو کریستالی به روش الکترولس و بررسی خواص تریبولوژیکی آن"، *مجله مواد نوین*، شماره ۱۶، ۲۹-۲۱، ۱۳۹۳.
- [10] C.Y. Huang, W.W. Mo, M.L. Roan, "Studies on the influence of double-layer electroless metal deposition on the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber/ABS composites Technology", *Surface & Coating Technology*, Vol. 184, pp.163-169, 2004.
- [11] M. E. Hosseinabadi, K. A. Dorcheh, S.M. Moonir Vaghe, "Wear behavior of electroless Ni-P-B₄C composite coatings", *Wear*, Vol.260, pp.123-128, 2006.
- [12] J. Novakovic, P. Vassiliou, K.I. Samara, "Electroless NiP-TiO₂ composite coatings: Their production and properties Original Research Article", *Surface & Coating Technology*, Vol. 201, pp. 895 -901, 2006.
- [13] Y. Yang, W. Chen, C. Zhou, H. Xu, W. Gao, "App. Fabrication and characterization of electroless Ni-P-ZrO₂ nano-composite coatings", *Nano Science*, Vol. 1, pp.19-26, 2011.
- [14] B. Szczygiel, A. Turkiewicz, J. Seranczuk, "Surface morphology and structure of Ni-P, Ni-P-ZrO₂, Ni-W-P, Ni-W-P-ZrO₂ coatings deposited by electroless method", *Surface & Coating Technology*, Vol. 202, pp. 1904-1910, 2008.
- [15] A. Abdel , Y.M.Z. Ahmed, "Electrodeposited composite coating of Ni-W-P with nano-sized rod- and spherical shaped SiC particles", *Materials Reaserch Bulltans*, Vol.44, pp.151-159, 2009.
- [16] J.Lu, W.Sun, M.Zhu, M.Tan, Q.Zhou, "Effects of Content of Al₂O₃ Particles and Heat Treatment on Corrosion Resistance of Ni-P-Al₂O₃ Composite Coatings", *Advances Materials Reaserch*, Vol.105, pp. 441-443, 2010.

- [17] M. Schlesinger and M. Paunovic, *Modern Electroplating, Fifth Edition*, Copyright John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- [18] S. Narayanan, "surface treatment by phosphate conversion. A REVIEW", *Review Advance Materials Science*, Vol. 9, pp.130-177, 2005.
- [19] V. Asadi, I. Danaee, H. Eskandari, "The Effect of Immersion Time and Immersion Temperature on the Corrosion Behavior of Zinc Phosphate Conversion Coatings on Carbon Steel", *Materials Research*, Vol. 18, pp.706-713, 2015.
- [20] M. Tamilsel, M. Arthanareeswaei, P. Kamaraj, "Acceleration of flow temperature zinc phosphate galvanic coupling, electrochemical treatment", *Acta Chimica Pharmaceutica Indica*, Vol. 4, pp. 29-39, 2014.
- [21] A. Gergely, Z. Pszti, O. Hakkel, E. Drotr, J. Mihly, E. Klmn, "Corrosion protection of cold-rolled steel with alkyd paint coatings composited with submicron-structure types polypyrrole-modified nano-size alumina and carbon nanotubes", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 177, pp.1571-1572, 2012.
- [22] E. Ramanathan, S. Balasubramanian, "Comparative study on polyester epoxy powder coat and amide cured epoxy liquid paint over nano-zirconia treated mild steel", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 93, pp.68-76, 2016.
- [23] T.X.Hang., N. T. Dung, T. A. Truc, N. T. Duong, B. V. Truo, P. G. Vu, T. Hoang, D. T. Than, "Effect of silane modified nano ZnO on UV degradation of polyurethane coatings", *Progress in Organic Coatings* Vol. 68, pp.57-65, 2013.
- [24] J. Wang, Lian-Kui Wu, Jin-He Zhou, Ji-Ming Hu, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao, "Construction of a novel painting system using electrodeposited SiO₂ film as the pretreatment layer", *Corrosion Science*, Vol 68, pp. 57-65, 2013.
- [25] Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens, ASTM International, G1, 2018.
- [26] Standard practice for preparing, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM International, D117-18, 2018.
- [27] Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, ASTM D4541 - 17, 2018
- [28] S. Junaid, S. Qazi, A. Rennie, J.K. Cockcroft, M. Vickers, "Use of wide-angle X-ray diffraction to measure shape and size of dispersed colloidal particles", *Journal Colloid and International. Science*, Vol.338, pp.105-110, 2009.
- [29] A.R. Bushroa, R.G. Rahbari, H.H. Masjuki, M.R. Muhamad, "Approximation of crystallite size and microstrain via XRD line broadening analysis in TiSiN thin films", *Vacuum*, Vol.86, pp 1107-1112, 2012.
- [30] Z. Zhang, K. Han, L. Cheng, "The effect of SiC particles added in electroless Ni-P plating solution on the properties of composite coatings", *Surface & Coating Technology*, Vol.202, pp. 2807-2812, 2018.
- [31] F. Simescu, H. Idrissi, "Effect of zinc phosphate chemical conversion coating on corrosion behavior of mild steel in alkaline medium: protection of rebars in reinforced concrete", *Science Technology Advance Materials*, Vol 9, pp. 1-10, 2008.

[32] J.Balaraju, , T. S. Narayanan, S.Seshadri,"Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni-P and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy", Journal of solid state of electrochemical, Vol. 5, pp. 334-341, 2001.

[33] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer New York Dordrecht Heidelberg London, 2010

[34] J.Balaraju, T. S. Narayanan, S. Seshadri, "Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni-P and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy", Journal of solid state electrochemistry, Vol. 5, pp. 334-338, 2001.

[35] Mansfeld, F., "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection", Electrochemical Acta, Vol. 35, pp. 1533-1544, 2010.

