



مقایسه‌ی رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی Fe-Ni-Cr تقویت شده توسط نانوذرات کاربید سیلیسیم و نانولوله‌های کربنی

حسین سلطانی¹، مجید طاووسی^{2*}

1- کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

2- استادیار، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

* اصفهان، شاهین‌شهر، ma.tavoosi@gmail.com

اطلاعات مقاله

دریافت: 96/2/12

پذیرش: 96/3/27

کلیدواژگان:

رسوب‌دهی الکتریکی

پوشش‌های آمورف-نانوکریستال

پوشش‌های کامپوزیتی

خوردگی

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی Fe-Ni-Cr تقویت شده توسط نانوذرات کاربید سیلیسیم و نانولوله‌های کربنی می‌باشد. در این راستا و به منظور ایجاد پوشش‌های مورد نظر، فرایند رسوب‌دهی الکتریکی در یک حمام کلریدی، در حضور و عدم حضور تقویت‌کننده‌های کاربید سیلیسیم و نانولوله‌های کربنی انجام شد. بررسی‌های ریزساختاری توسط پراش‌سنجی پرتوایکس (XRD) و میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و بررسی رفتار خوردگی به روش آنالیز پتانسیو استات در الکترولیت 3.5% NaCl انجام شد. نتایج نشان داد که پوشش آمورف-نانوکریستال Fe-Ni-Cr در چگالی جریان‌های کم به علت وجود ریزترک کمتر دارای بهترین رفتار خوردگی است. بررسی رفتار خوردگی پس از عملیات حرارتی (در دمای 250 درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت 10 ساعت) نیز نشان داد که با انجام تبلور فاز آمورف در پوشش، مقاومت خوردگی بهبود می‌یابد. رفتار خوردگی با کامپوزیتی کردن پوشش‌های بهبود یافت به گونه‌ای که بالاترین مقاومت خوردگی در حضور نانوذرات تقویت‌کننده‌ی کاربید سیلیسیم در پوشش به دست آمد.

The comparison in corrosion behavior of Fe-Ni-Cr composite coatings reinforced by SiC nanoparticles and carbon nanotubes

Hossein Soltani, Majid Tavoosi

Department of Materials engineering, Malek-Ashtar University of Technology (MUT), Isfahan, Iran.
Isfahan, Iran, ma.tavoosi@gmail.com

Keywords

Electrodeposition
Amorphous-nanocrystalline coatings
Composite coatings
Corrosion

Abstract

In this study, the corrosion behavior of Fe-Ni-Cr composite coatings reinforced by SiC and carbon nanotube (CNT) has been investigated. In this regards, the electrodeposition processing has been done in a chloride bath in the presence of SiC nanoparticles and carbon nanotubes. The prepared coatings were characterized using X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The corrosion behavior of coatings was also examined in NaCl 3.5% electrolyte by potentiostat analysis. The results showed that, the prepared amorphous - nanocrystalline Fe-Ni-Cr coating in lower current densities has higher corrosion behavior due to lower density of micro-cracks in coat. The annealing process and the crystallization of amorphous phase (at 250°C for 10 h) had the positive effects on corrosion resistance of prepared coats. The corrosion resistance of composite coatings was higher than alloyed coatings. In this condition, the highest corrosion resistance was achieved in the presence of SiC nanoparticle in the coats.

1- مقدمه

جوانه‌زنی و رشد در حین تبلور، امکان حصول ساختارهای نانوکریستال نیز وجود دارد. به دلیل عدم حضور نظم بلند دامنه در ساختار مواد آمورف، رفتار خوردگی این مواد با رفتار خوردگی مواد نانوکریستال و مواد کریستالی معمول متفاوت است [1-4]. با توجه به این نکته، درک ارتباط بین ریزساختار و خواص خوردگی این مواد از دو نظر مهندسی و الکتروشیمیایی حائز اهمیت است.

روش‌های متعددی همچون آلیاژسازی مکانیکی، فرایندهای تغییر شکل پلاستیک شدید، روش‌های برمبنای رسوب از فاز بخار، روش‌های مبتنی بر

مواد آمورف یا شیشه‌ها، جامدات بی نظمی هستند که نظم در مقیاس وسیع مشابه مواد کریستالی در آن‌ها وجود ندارد. عدم وجود نظم و انواع نواقص ساختاری (از قبیل مرزخانه‌ها، نایجایی‌ها و غیره) در این مواد، خواص آن‌ها را به شدت تحت تأثیر قرار داده و سبب شده ساختارهای حاصل، از خواص متفاوتی نسبت به ساختارهای کریستالی معمول برخوردار باشند. این مواد بسیار ناپایدار هستند و با انجام عملیات حرارتی مناسب و از طریق مکانیزم جوانه‌زنی و رشد، به ساختارهای کریستالی تبدیل می‌شوند. با کنترل شرایط

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Soltani, H. and Tavoosi, M., "The comparison in corrosion behavior of Fe-Ni-Cr composite coatings reinforced by SiC nanoparticles and carbon nanotubes", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 3, pp. 369-376, 2018.

تیلور و همچنین ایجاد ساختارهای کامپوزیتی در حضور نانو ذرات کاربید سیلیسیم و نانولوله‌های کربنی بر رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل مورد بررسی واقع شود.

2- مواد و روش آزمایش‌ها

فرایند پوشش‌دهی با استفاده از یک حمام کلریدی شامل کلریدهای آهن، نیکل و کروم به همراه پایدارسازها و ترکیب‌های کمپلکس کننده با ترکیب ارائه شده در جدول 1 صورت گرفت. فرایند رسوب‌دهی با جریان مستقیم (در چگالی جریان‌های 10، 20، 30 و 40 آمپر بر دسی متر مربع)، در $\text{pH} = 1$ و بر روی زیر لایه‌ای از جنس فولاد کم کربن ST12 به عنوان کاتد و گرافیت فشرده به عنوان آند انجام شد. زیرلایه‌های مورد استفاده به شکل مستطیل‌هایی با ابعاد 20 در 60 میلی‌متر و ضخامت یک میلی‌متر تهیه شدند. سطح کاتد به گونه‌ای با استفاده از لاک پوشانده شد که تنها 5 سانتی‌متر مربع از سطح آن در تماس با الکترولیت قرار گیرد.

زیرلایه‌ها پس از سمباده‌زنی و پولیش با استفاده از استون شستشو و جری‌زدایی شدند. پس از تعیین بهترین چگالی جریان پوشش‌دهی، عملیات حرارتی در مورد پوشش‌های بهینه در دمای 250 درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف (2 الی 10 ساعت) و در اتمسفر آرگون انجام شد. فرایند رسوب‌دهی پوشش‌های کامپوزیتی نیز تحت شرایط بهینه‌ی پوشش‌دهی و با ترکیب حمامی مشابه نمونه‌های آلیاژی صورت گرفت. در این مورد، یک درصد وزنی از نانوذرات کاربید سیلیسیم ساخت شرکت US Research Nanomaterials آمریکا (SiC, beta, 99%, 45-70 nm) و همچنین یک درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی چندجداره ساخت شرکت US Research Nanomaterials آمریکا (MWCNTs , >95%, OD: <7nm) به حمام مورد نظر وارد و فرایند رسوب‌دهی در شرایطی مشابه انجام شد. در طی فرایند و به منظور جلوگیری از ته‌نشین شدن نانوذرات و حفظ پراکندگی آن‌ها در محلول، حمام توسط همزن مغناطیسی با سرعت 200 دور در دقیقه همزده شد.

جدول 1 ترکیب شیمیایی حمام مورد استفاده جهت ایجاد پوشش‌های آلیاژی و کامپوزیتی

Table 1 Bath compositions for electrodeposition of alloy and composite coatings

غلظت	نام ماده
5 گرم در لیتر	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
25 گرم در لیتر	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
100 گرم در لیتر	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15 گرم در لیتر	KBr
50 گرم در لیتر	NH_4Cl
30 گرم در لیتر	H_3BO_3
80 میلی‌لیتر در لیتر	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
40 میلی‌لیتر در لیتر	HCOOH

از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس دستگاه مدل X'Pert Pro MPD ساخت شرکت Panalytical هلند (40kV , $\lambda = 0.154\text{ nm}$) جهت بررسی ریز ساختار پوشش‌های آلیاژی آمورف-نانوکریستال حاصل از رسوب‌دهی الکترونیکی و همچنین پوشش‌های کامپوزیتی استفاده شد. محاسبات مربوط به تعیین اندازه دانه‌های کریستالی پوشش‌های حاصل نیز توسط آنالیز الگوهای

انجماد سریع و روش‌های رسوب از محلول تاکنون برای دستیابی به ساختارهای آمورف و نانوکریستال ارائه شده است [5]. در میان روش‌های مختلف، فرایند رسوب‌دهی الکترونیکی به دلیل مزایایی همچون عدم نیاز به ایجاد خلاء، استفاده از تجهیزات ارزان قیمت، محدود نبودن شکل قطعات، عدم نیاز به مهارت بالای اپراتور، به طور گسترده برای ایجاد پوشش‌های مناسب مورد توجه قرار گرفته‌اند [1]. در این فرایند، رسوب‌دهی پوشش از یک محلول الکترولیت بر روی کاتد، هنگامی که یک جریان خارجی به سیستم اعمال گردد، اتفاق می‌افتد. با به-کارگیری این روش امکان سنتز پوشش‌هایی از فلزات خالص، آلیاژها و کامپوزیت‌ها وجود دارد [2]. تحقیقات انجام شده حاکی از آن است که با انتخاب مناسب مشخصه‌های رسوب‌دهی الکترونیکی از قبیل ترکیب حمام، اسیدیته، دما، چگالی جریان و غیره می‌توان به موادی با اندازه دانه‌های کریستالی نانومتری و حتی آمورف دست یافت. در این رابطه انتخاب متغیرهای یاد شده باید به گونه‌ای انجام شود که سرعت جوانه‌زنی حداکثر و سرعت رشد حداقل ممکن باشد [3].

رسوب‌دهی کامپوزیتی، که شامل رسوب همزمان ذرات تقویت کننده در حین پوشش‌دهی است، به منظور بهبود خواص پوشش مانند مقاومت سایشی، خوردگی و سختی پوشش، انجام می‌شود [4، 5]. به طور معمول استفاده از ذرات سرامیکی میکرومتری به عنوان تقویت کننده، باعث بهبود استحکام پوشش‌های فلزی می‌شود، با این حال چقرمگی ساختارهای کامپوزیتی حاصل، بسیار ناچیز است [6]. پیشرفت تکنولوژی و جهت‌گیری آن به سمت فناوری نانو، سبب رویکرد محققین به سمت رسوب همزمان ذرات با اندازه نانو در زمینه فلزی شده است. در چند دهه گذشته، پوشش‌های کامپوزیتی تقویت شده با نانوذرات سرامیکی به سبب سختی بالا، مقاومت به سایش و خوردگی زیاد در مقایسه با پوشش‌های آلیاژی یا فلزی خالص توسعه و گسترش یافته‌اند [7]. در این رابطه نیز تمایل بسیار زیادی برای فهم تاثیر ذرات تقویت کننده بر خواص خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی وجود دارد.

ایجاد پوشش‌های آلیاژی-کامپوزیتی توسط فرایند رسوب‌دهی الکترونیکی بسیار پیچیده بوده و نیاز به کنترل دقیق مشخصه‌های فرایند رسوب‌دهی، ترکیب حمام و دقت اپراتور دارد [6-9]. در میان انواع مختلف پوشش‌های آلیاژی حاصل از رسوب‌دهی الکترونیکی، پوشش‌های آهن-کروم-نیکل به دلیل مقاومت خوردگی مناسب، توسط محققین مختلف مورد بررسی واقع شده‌اند [10-18]. به عنوان نمونه‌ای از این فعالیت‌ها می‌توان به تحقیقات انجام شده توسط ژیانگخو و همکاران [15]، دولتی و همکاران [13] و همچنین عادلخوئی و همکاران [16] در زمینه‌ی ایجاد موفق پوشش‌های آلیاژی آهن-کروم-نیکل توسط فرایند رسوب‌دهی الکترونیکی اشاره نمود. در این تحقیقات بیان شده است که با کنترل دقیق مشخصات فرایند رسوب‌دهی، امکان کنترل درصد عناصر آلیاژی و به خصوص کروم در پوشش وجود داشته و پوشش‌های حاصل از ساختار آمورف-نانوکریستال برخوردار خواهند بود.

در هر حال، بیشتر تحقیقات انجام شده در رابطه با پوشش آمورف-نانوکریستال آهن-نیکل-کروم توسط فرایند رسوب‌دهی الکترونیکی، در زمینه‌ی بررسی تاثیر شرایط رسوب‌دهی بر ترکیب شیمیایی پوشش تمرکز داشته است و تحقیقات کمی در رابطه با تاثیر عملیات حرارتی و همچنین ایجاد ساختارهای کامپوزیتی بر رفتار خوردگی این پوشش‌ها انجام گرفته است. با توجه به این نکته، در تحقیق حاضر تلاش شده تا ضمن بررسی تاثیر چگالی جریان رسوب‌دهی بر ساختار و خواص پوشش‌های آلیاژی، تاثیر فرایند

طبق مدل ترمودینامیکی مدیما [20] رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، تغییرات انرژی آزاد گیبس سیستم آلیاژی دوجزئی Fe-Ni در حالت محلول جامد و آمورف با افزایش درصد آهن در ابتدا کاهش یافته و در مقدار 50 درصد مولی آهن به کمترین مقدار خود می‌رسد. در ادامه مجدداً تغییرات انرژی آزاد گیبس روند افزایشی از خود نشان می‌دهد. انجام این تغییرات در نمودار با توجه به گرمای انحلال متفاوت آهن در نیکل (-9.61 kJ/mol) و نیکل در آهن (-9.16 kJ/mol) قابل تفسیر است. در واقع این تفاوت تاثیر قابل توجهی بر تغییرات انرژی آزاد گیبس ترکیب نهایی با تغییر درصد عناصر سازنده خواهد داشت. علاوه بر تاثیر تغییر ترکیب بر تغییرات انرژی آزاد گیبس، نوع ساختار حاصل شامل محلول جامد، ترکیب‌های بین‌فلزی و همچنین ساختار آمورف بر نتایج محاسبات انجام گرفته بر مبنای مدل ترمودینامیکی مدیما تاثیرگذار است. همان‌طور که در شکل 2 مشاهده می‌شود، تغییرات انرژی آزاد گیبس ناشی از تشکیل محلول جامد در تمامی محدوده‌ی ترکیب شیمیایی کمتر از فاز آمورف است. این موضوع نشان می‌دهد که تمایل گروه ترکیبی مورد بررسی در تشکیل فاز محلول جامد بسیار بالاتر از فاز آمورف است.

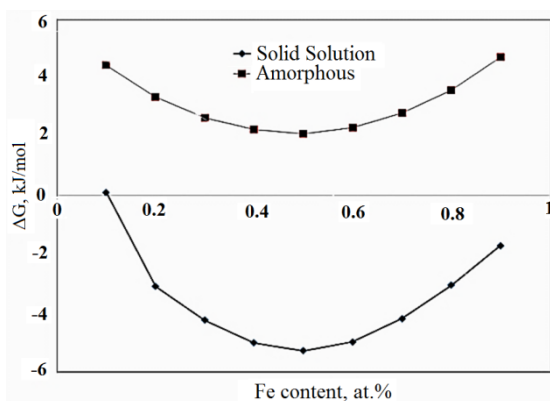


Fig. 2 The Gibbs free energy change of formation of amorphous and solid solution

شکل 2 نمودار تغییر انرژی آزاد گیبس تشکیل فازهای آمورف و محلول جامد در سیستم آلیاژی Fe-Ni بر حسب میزان آهن.

تحقیقات صورت گرفته حاکی از آن است که با افزودن یک جزء جدید همچون کروم به آلیاژ، توانایی تشکیل فاز آمورف در آن افزایش می‌یابد. در این راستا، درصد‌های وزنی عناصر آهن، نیکل و کروم در پوشش‌های حاصل از چگالی جریان‌های مختلف در جدول 2 ارائه شده است. با توجه به این جدول، با افزایش چگالی جریان، تغییرات قابل توجهی در درصد عنصر کروم در پوشش رخ نداده و در نتیجه، این موضوع نمی‌تواند در تحلیل افزایش توانایی تشکیل فاز آمورف با افزایش چگالی جریان در گروه ترکیبی مورد بحث موثر باشد. همان‌طور که در جدول 2 مشاهده می‌شود، با افزایش چگالی جریان، مقدار کروم از حدود یک درصد وزنی تا 2.6 درصد افزایش یافته و میزان تغییرات آهن و نیکل تقریباً کاهشی است. اگرچه این روند با نتیجه تحقیقات گذشته همخوانی دارد [13-15]، میزان کروم حاصل در این تحقیق، تفاوت زیادی با میزان کروم در پوشش‌های مشابه مورد مطالعه توسط سایر محققان داشت. برای مثال ژبانگو و همکاران [15] در چگالی جریان 10 تا 16 آمپر بر دسی‌متر مربع موفق به حصول 9.7 الی 14.5 درصد وزنی کروم در پوشش شدند. دولتی و همکاران [13] نیز با استفاده از حمامی مشابه حمام استفاده شده در این تحقیق، در چگالی جریان‌های 10 تا 30 آمپر بر دسی‌متر مربع به

پراش پرتو ایکس و بر مبنای رابطه‌ی شرر انجام شد [19]. مورفولوژی سطوح پوشش‌های حاصل نیز توسط میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل VEGA\TESCAN-LMU ساخت شرکت تسکن و مجهز به سیستم آنالیز عنصری بررسی شد. آزمایش‌های خوردگی الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه پتانسیو استات (EG&G Model 273A) با نرخ روبش 1 mV/s در محلول 3.5 درصد NaCl و الکتروود مرجع Ag/AgCl انجام شد.

3- نتایج و بحث

مشخصه‌های مختلف فرایند رسوب‌دهی الکترونیکی شامل ترکیب حمام، دما، چگالی جریان، سرعت همزدن و pH بر ساختار و خواص پوشش‌های حاصل موثر هستند به گونه‌ای که با تغییری کوچک در یکی از این مشخصه‌ها، تغییرات قابل توجهی در ساختار ایجاد می‌شود. در این تحقیق و به منظور تعیین تاثیر چگالی جریان بر ساختار و خواص پوشش‌های حاصل، تلاش شد تا تمامی مشخصه‌های فرایند تا حد امکان ثابت در نظر گرفته شده و پوشش‌هایی تحت چگالی جریان‌های مختلف ایجاد شود. شکل 1 الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های رسوب‌دهی شده در چگالی جریان‌های 10، 20، 30 و 40 آمپر بر دسی‌متر مربع را نشان می‌دهد. طبق الگوهای ارائه شده، تمامی پوشش‌های حاصل از بلورینگی کمی برخوردار هستند. با توجه به الگوهای پراش مشخص است که ساختار پوشش‌های حاصل در چگالی جریان‌های پایین، متشکل از فاز کریستالی FeNi با متوسط اندازه‌ی در حدود 5 نانومتر می‌باشد. با افزایش چگالی جریان، به تدریج از شدت پیک‌های کریستالی کاسته و در نهایت تنها هاله‌ی آمورف (در محدوده‌ی 20 بین 40 الی 50 درجه) در الگوهای پراش باقی می‌ماند. در این حالت می‌توان گفت که ساختار پوشش حاصل در چگالی جریان 40 آمپر بر دسی‌متر مربع به صورت کامل (در حد تشخیص پراش پرتو ایکس) آمورف شده است. این موضوع با نتایج ارائه شده توسط بسیاری از محققان همچون شریف و همکاران [10]، سزیراکی و همکاران [11]، آلبرتو و همکاران [12] و دولتی و همکاران [13] تطابق دارد. در گزارشات ارائه شده توسط این محققین نیز به شکل‌گیری ساختارهای غیرتعدالی و آمورف در حین فرایند رسوب‌گذاری آلیاژهای آهن-نیکل-کروم اشاره شده است.

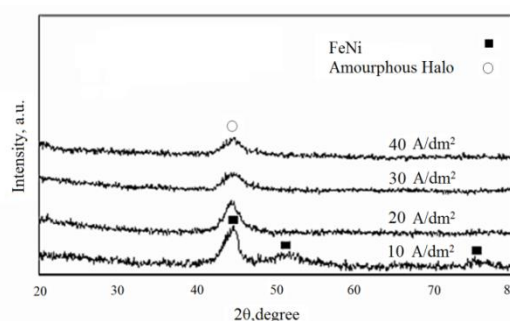


Fig. 1. The XRD patterns of as-deposited Fe-Ni-Cr coatings at different currents density.

شکل 1 الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های حاصل در چگالی جریان‌های مختلف (A/dm^2)

در واقع، تشکیل ساختار آمورف در پوشش‌های حاصل از فرایند رسوب‌دهی الکترونیکی با افزایش چگالی جریان از چند دیدگاه قابل بررسی است. در دیدگاه اول، تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل فازهای مختلف در سیستم آلیاژی دوجزئی Fe-Ni، مورد نظر قرار می‌گیرد. در این رابطه، تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل فازهای آمورف و محلول جامد در سیستم آلیاژی دوجزئی Fe-Ni در شکل 2 نشان داده شده است. این نمودارها بر

می‌شوند، به جهت ایجاد شرایط خوردوانکاری، در شرایطی که تحت اصطکاک هستند، افزایش عمر سایشی پوشش‌ها را به همراه خواهند داشت.

در راستای مقایسه‌ی رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل در چگالی جریان‌های مختلف، آنالیز خوردگی در مورد نمونه‌های مختلف انجام و نتایج حاصل در جدول 3 آورده شده است. بر اساس این جدول، با افزایش چگالی جریان پوشش‌دهی، چگالی جریان خوردگی از مقدار 0.8×10^{-5} آمپر بر دسی‌متر مربع به حدود 7.1×10^{-5} آمپر بر دسی‌متر مربع رسیده است. در این شرایط اختلاف پتانسیل خوردگی نیز از مقدار 0.496- ولت به حدود 0.570- ولت تغییر کرده است. این موضوع نشان می‌دهد که با افزایش چگالی جریان پوشش‌دهی، مقاومت به خوردگی پوشش کاهش یافته است. در واقع دو دلیل برای کاهش مقاومت خوردگی پوشش‌ها با افزایش چگالی جریان قابل ارائه است:

1- ایجاد ساختار آمورف با سطح انرژی بالاتر نسبت به ساختارهای کریستالی: با توجه به این که درصد کروم در پوشش‌های مورد بررسی در این تحقیق کمتر از حد لازم برای شکل‌گیری لایه‌ی پسیو بر روی سطح است [22]، انتظار می‌رود که به دلیل افزایش سطح انرژی ساختاری پوشش‌ها از طریق افزایش درصد فاز آمورف، مقاومت خوردگی پوشش‌های حاصل در چگالی جریان‌های بالاتر کمتر از پوشش‌های حاصل در چگالی جریان‌های کمتر باشد.

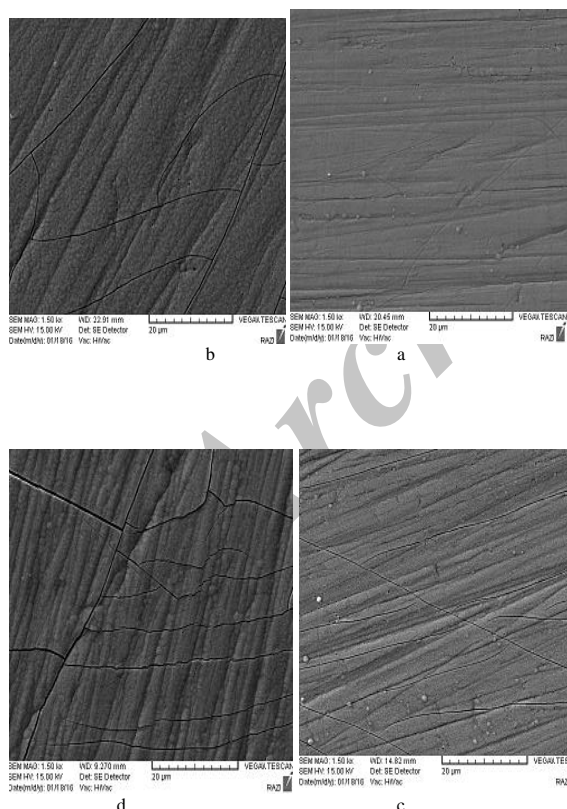


Fig. 3 The SEM images of as-deposited Fe-Ni-Cr coatings at different currents density of a) 10, b) 20, c) 30 and d) 40 A/dm².

شکل 3 تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مربوط به پوشش‌های حاصل در چگالی جریان‌های (a) 10، (b) 20، (c) 30 و (d) 40 آمپر بر دسی‌متر مربع.

6 الی 19 درصد کروم در پوشش آلیاژی رسیدند. همچنین عادلخواهی و همکاران [16] در چگالی جریان‌های 5 تا 15 آمپر بر دسی‌متر مربع 5.6 الی 15 درصد کروم در پوشش رسوب‌دهی شده بدست آوردند. در هر حال حداکثر مقدار کروم حاصل در پوشش‌های مورد بحث در این پژوهش در حدود 2.6 درصد وزنی برآورد شد که به نظر می‌رسد تاثیر قابل توجهی در افزایش توانایی تشکیل فاز آمورف سیستم مورد بررسی نداشته باشد.

جدول 2 ترکیب شیمیایی پوشش‌های حاصل در چگالی جریان‌های مختلف

Table 2 The chemical composition coatings prepared in different current densities

چگالی جریان	Cr (wt.%)	Ni (wt.%)	Fe (wt.%)
10	1	28.4	70.6
20	1.3	29.6	69.1
30	2	29.5	68.5
40	2.6	29.4	68

در دیدگاه دوم تلاش می‌شود تا تشکیل ساختار آمورف با توجه به افزایش نرخ رسوب‌دهی با افزایش چگالی جریان تحلیل شود. در نرخ رسوب‌گذاری پایین (چگالی جریان کم)، کاتیون‌های احیا شده در فصل مشترک الکترولیت-زیرلایه، با مکانیزم نفوذ سطحی به سمت زیر لایه حرکت نموده، با پیوستن به موقعیت‌هایی با سطح انرژی پایین‌تر، شکل‌گیری ساختارهای کریستالی پایدار را موجب می‌شوند. با افزایش چگالی جریان، سرعت احیای کاتیون‌های فلزی در فصل مشترک الکترولیت-زیرلایه افزایش یافته و به این ترتیب، نرخ رسوب‌دهی افزایش می‌یابد. به دلیل نرخ بالای رسوب‌دهی و افزایش چگالی کاتیون‌های احیا شده، مسافت‌های نفوذ کاهش یافته و اتم‌ها در هر موقعیت ممکن به سطح متصل می‌شوند. در این حالت، بی‌نظمی اتمی در سطح افزایش یافته و ساختار به سمت شکل‌گیری فاز آمورف حرکت می‌کند [1] و [14]. در هر حال به نظر می‌رسد که دیدگاه دوم در تحلیل علت ایجاد ساختار آمورف با افزایش چگالی جریان مناسب‌تر باشد.

در شکل 3 تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پوشش‌های حاصل در چگالی جریان‌های مختلف نشان داده شده است. با توجه به شکل مشخص است که تمامی پوشش‌ها دارای ریزترک‌هایی هستند. مطابق این شکل با افزایش چگالی جریان تعداد و عمق ترک‌های پوشش افزایش می‌یابد. علت ایجاد این ترک‌ها به وجود کروم در پوشش نسبت داده می‌شود. پوشش‌های حاوی کروم معمولاً دارای ساختار مکعبی مرکزدار (BCC) می‌باشند، ولی مشخص شده است که در جریان پوشش‌دهی، هیدرید کروم بلوری با ساختار شش وجهی (HCP) و یا با ساختار مکعبی با سطوح مرکزدار (FCC) تشکیل می‌شود. هیدرید کروم ناپایدار است و فقط تحت شرایط الکترولیز، در زمان کوتاهی پایدار خواهد بود و سپس به کروم فلزی با ساختار مکعبی مرکزدار تجزیه می‌شود. تجزیه‌ی این هیدرید و آزاد شدن هیدروژن، باعث کاهش 15 درصدی در حجم پوشش می‌شود و از آنجایی که پوشش هیچ انقباضی را متحمل نمی‌شود در نتیجه تنش‌های کششی در پوشش بوجود می‌آیند. میزان این تنش‌ها به اندازه‌ای است که باعث ایجاد ریزترک‌هایی در پوشش شود [12] که مشابه آن‌ها در پوشش‌های کروم سخت نیز گزارش شده است [21]. اگرچه این ترک‌ها منجر به کاهش مقاومت خوردگی پوشش‌های حاصل

عملیات حرارتی شده با ساختار کاملاً کریستالی، دارای مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به دیگر نمونه‌ها می‌باشد.

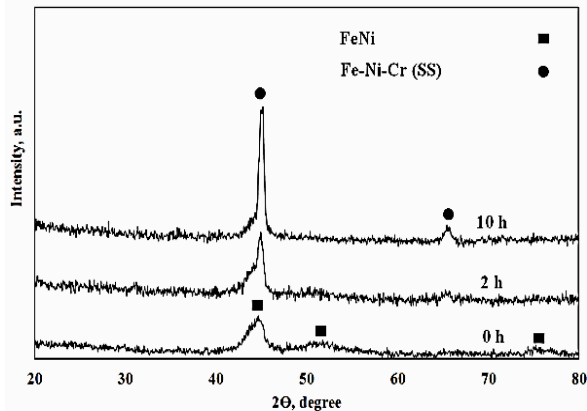


Fig. 4. The XRD patterns of amorphous Fe-Ni-Cr coatings after annealing at 250 °C for different periods of time.

شکل 4 الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های آئیل شده در دمای 250 درجه سانتی‌گراد در زمان‌های مختلف.

پس از بررسی ساختاری و رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل در حین انجام عملیات حرارتی، در ادامه تلاش شد تا تاثیر ایجاد ساختارهای کامپوزیتی بر خواص خوردگی پوشش‌ها، مورد ارزیابی قرار گیرد. در این رابطه در حدود یک درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی چندجداره و همچنین یک درصد وزنی نانوذرات کاربید سیلیسیم به حمام مشابه جدول 1 افزوده و فرایند رسوب‌دهی در چگالی جریان بهینه (10 آمپر بر دسی متر مربع) انجام شد. در این رابطه، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پوشش‌های حاصل در شکل 6 ارائه شده است. این تصاویر به خوبی نشانگر ایجاد ساختارهای کامپوزیتی از پوشش آلیاژی آهن- کروم- نیکل به همراه ذرات تقویت کننده کاربید سیلیسیم و نانولوله‌های کربنی می‌باشد. آنالیز پراش پرتو ایکس و همچنین آنالیز عنصری نیز نشان از مشابه بودن ساختار فازی و ترکیب شیمیایی پوشش‌های حاصل با پوشش‌های آلیاژی داشت.

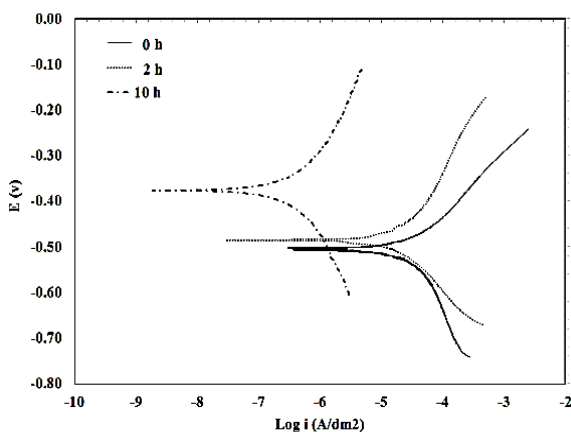


Fig. 5 Tafel Polarization curves of as-deposited Fe-Ni-Cr amorphous coating after annealing at 250 °C for different periods of time.

شکل 5 منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش Fe-Ni-Cr آئیل شده در دمای 250 درجه سانتی‌گراد در زمان‌های مختلف

منحنی‌های پلاریزاسیون تافل پوشش‌های آلیاژی و کامپوزیتی مورد مطالعه در این تحقیق در شکل 7، قابل مشاهده می‌باشد. مقایسه منحنی‌های

جدول 3 پتانسیل و چگالی جریان خوردگی پوشش‌های آلیاژی آهن- کروم- نیکل

حاصل در چگالی جریان‌های مختلف

Table 3 Corrosion potential and current density of prepared Fe-Ni-Cr coatings in different current densities

پتانسیل خوردگی (V)	چگالی جریان خوردگی (A/dm ²)	چگالی جریان رسوب‌دهی (A/dm ²)
-0.496	0.8×10^{-5}	10
-0.538	2×10^{-5}	20
-0.555	5×10^{-5}	30
-0.570	7.1×10^{-5}	40

2- افزایش درصد و عمق ریزترک‌ها: مطابق تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش‌ها (شکل 3)، وجود ریز ترک‌های بیشتر در پوشش‌های حاصل در چگالی جریان‌های بالاتر که به عنوان نواحی مستعد به خوردگی عمل می‌کنند، علت اصلی کاهش مقاومت به خوردگی با افزایش چگالی جریان می‌باشد [18].

پس از بررسی دقیق تاثیر چگالی جریان پوشش‌دهی بر خواص ساختاری و خوردگی پوشش‌ها، پوشش حاصل در چگالی جریان 10 آمپر بر دسی متر مربع به دلیل عدم حضور ریزترک‌ها و همچنین مقاومت خوردگی بهتر، به عنوان پوشش مناسب انتخاب شد و تلاش گردید تا تغییرات ساختاری این پوشش در حین عملیات حرارتی مورد ارزیابی واقع شود. شکل 4 الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های آئیل شده در دمای 250 درجه سانتی‌گراد و زمان‌های صفر، 2 و 10 ساعت را نشان می‌دهد. به دلیل امکان نفوذ اتم‌های زیر لایه به درون پوشش و اثرات نامطلوب ناشی از آن، دمای بهینه عملیات حرارتی این ترکیب، 250 درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. همانطور که در الگوهای پراش پرتو ایکس مشخص است، با افزایش زمان آئیل، بلورینگی پوشش افزایش یافته و به تدریج هاله‌ی آمورف به همراه پیک‌های پهن مربوط به فاز FeNi حذف و پیک‌های مشخصی از فاز محلول جامد آهن- نیکل- کروم در الگوهای پراش ظاهر شده‌اند. اندازه‌ی دانه‌های کریستالی مربوط به این فاز با گذشت زمان توسط آنالیز شرر برآورد شد. مطابق این آنالیز اندازه‌دانه‌های کریستالی مربوط به محلول جامد مورد بررسی پس از گذشت 10 ساعت از زمان آئیل به حدود 17 نانومتر رسیده است. در این رابطه، تغییر ساختار فازی پوشش از ترکیب FeNi+ آمورف به ساختار محلول جامد آهن- نیکل- کروم به همراه رشد دانه‌های کریستالی، مهم‌ترین تغییراتی است که در حین انجام عملیات حرارتی در ساختار رخ داده است.

شکل 5 منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل پس از انجام عملیات حرارتی در دمای 250 درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که با افزایش زمان آئیل منحنی‌های پلاریزاسیون به سمت نواحی نجیب‌تر حرکت کرده که نشان از بهبود مقاومت خوردگی با گذشت زمان آئیل و کریستاله شدن ساختار آمورف دارد. در این مورد نیز با توجه به درصد ناچیز عنصر کروم در پوشش، بهبود مقاومت خوردگی پوشش‌های مورد بررسی با انجام تبلور فاز آمورف، به سطح انرژی بالای ساختارهای آمورف و تمایل شدید این ساختارها به خوردگی نسبت به ساختارهای کریستالی نسبت داده می‌شود. با مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس و منحنی‌های پلاریزاسیون به وضوح مشخص است که نمونه 10 ساعت

4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ایجاد پوشش‌های آلیاژی- کامپوزیتی آهن- نیکل- کروم و مقایسه‌ی رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل مورد بررسی واقع شد. مهم‌ترین نتایج حاصل از این تحقیق به شرح زیر است:

1- با انجام فرایند رسوب‌دهی الکتریکی، امکان ایجاد محدودده‌ی ساختاری نانوکریستال و آمورف در پوشش‌های آهن- نیکل- کروم وجود دارد. افزایش چگالی جریان از مقدار 10 آمپر بر دسی‌متر مربع به حدود 40 آمپر بر دسی‌متر مربع و به دنبال آن افزایش نرخ رسوب‌دهی، تمایل پوشش به تشکیل ساختار آمورف را افزایش می‌دهد.

2- پوشش‌های آمورف آهن- نیکل- کروم حاصل از درصد کروم کمی (حداکثر 2.6 درصد وزنی) برخوردار بوده و به دلیل ایجاد ریزترک‌ها و حضور فاز ناپایدار آمورف، از مقاومت خوردگی پایین‌تری نسبت به ساختارهای نانوکریستالی برخوردار هستند. در واقع چگالی جریان خوردگی پوشش آمورف در حدود 7.1×10^{-5} آمپر بر دسی‌متر مربع برآورد گردید که بالاتر از مقدار چگالی جریان خوردگی حاصل از پوشش نانوساختار 0.8×10^{-5} آمپر بر دسی‌متر مربع می‌باشد.

3- با انجام عملیات حرارتی، تبلور فاز آمورف و کاهش سطح انرژی ساختار، مقاومت خوردگی پوشش‌ها افزایش می‌یابد. در این حالت چگالی جریان خوردگی از مقدار 0.8×10^{-5} آمپر بر دسی‌متر مربع به حدود 0.6×10^{-6} آمپر بر دسی‌متر مربع و اختلاف پتانسیل خوردگی نیز از مقدار 0.496- ولت به حدود 0.370- ولت می‌رسد.

4- ایجاد ساختارهای کامپوزیتی با افزایش چقرمگی پوشش‌ها و کاهش میزان ریزترک‌های موجود، نقش موثری در بهبود خواص خوردگی پوشش‌ها ایفا می‌نماید.

5- نقش ذرات تقویت کننده‌ی کاربرد سیلیسیم در بهبود مقاومت خوردگی بسیار بالاتر از نانولوله‌های کربنی می‌باشد.

5- مراجع

- [1] Kang, J.C. and Lalvani, S.B. "Electrodeposition and Characterization of Amorphous Fe-Ni-Cr-based Alloys" Journal of applied electrochemistry, Vol. 25, pp.376-383, 1995.
- [2] Tavoozi, M. and Saedi, N., "Glass Metals and Amorphous-Nanocrystal Alloys" Malek-Ashtar Publishing, Tehran, pp. 28-36, 2013. (In persian)
- [3] Esrafil, B., "Metal Electroplating Engineering, Tarrah Publishing, Tehran, pp. 74-79, 2000. (In persian).
- [4] Brenner, A., "Electrodeposition of Alloy, National Bureau of Standards, Washington 1996.
- [5] Enayati, M.H., "Nanostructure Materials" Jahad Daneshgahi Publishing, Esfahan, pp.43-45, 2008. (In persian)
- [6] Kim, S.K. and Yoo, H., "Formation of Bilayer Ni-SiC Composite Coatings by Electrodeposition, Surface and Coating Technology", Vol. 275, Pp.564-569, 1998.
- [7] Gajalakshmi, S. and Snram, K., "Investigation of Mechanical Behavior of Ultra-Light Weight Nano Composite for Aero-Craft", International Journal of Science and Research, Vol. 4, pp. 1892-1895, 2015.
- [8] Shi, L., Sun, C., Gao, P., Zhou, F., Liu, W., "Mechanical Properties And Wear and Corrosion Resistance of Electro Deposited Ni-Co/SiC Nanocomposite Coating", Journal Applied Surface Science, Vol. 252, pp. 3591-3599, 2006.
- [9] Shi, X.L., Yang, H., Shao, G.Q., Duan, X.L., Yan, L., Xiong, Z. and Sun, P., "Fabrication and Properties of W-Cu Alloy Reinforced By Multi-Walled Carbon Nanotubes", Materials Science and Engineering, Vol. 457, Pp.18-23, 2007.
- [10] El-Sharif, M., Wang, X., Chisholm, C.U., and Watson, A., "Effect of Heat Treatment on Microstructure of Cr-Ni-Fe Coating Prepared

پلاریزاسیون خوردگی پوشش آلیاژی و پوشش‌های کامپوزیتی شده نشان می‌دهد که رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی بهتر از پوشش آلیاژی اصلی است. در واقع با توجه به شباهت ساختاری و فازی پوشش‌های حاصل، این امر می‌تواند به نقش موثر فازهای تقویت کننده در بهبود چقرمگی پوشش و کاهش ریزترک‌های موجود نسبت داده شود [23, 24]. مطابق شکل 7، پوشش کامپوزیتی حاوی نانوذرات کاربید سیلیسیم مقاومت بهتری نسبت به پوشش کامپوزیتی حاوی نانولوله‌های کربنی از خود نشان داده است. یکی از دلایل این اختلاف می‌تواند توزیع یکنواخت‌تر نانوذرات کاربید سیلیسیم در پوشش رسوبی باشد. چرا که نانولوله‌های کربنی مستعد به آگلومره شدن هستند و بنابراین سهم نانولوله در سطحی از پوشش که در تماس با محیط خوردنده است کاهش یابد. دلیل دیگر پتانسیل استاندارد نجیب ذرات کاربید سیلیسیم است که علاوه بر اصلاح پوشش سبب کاهش نرخ خوردگی می‌شود [24].

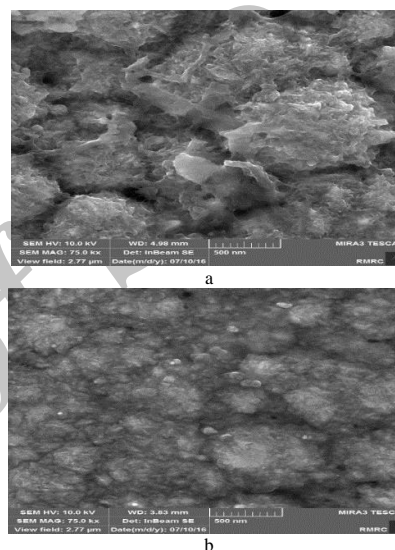


Fig.6 The FESEM images of as-deposited Fe-Ni-Cr composite coatings reinforced by (a) carbon nano tubes and (b) SiC nanoparticles.

شکل 6 تصاویر میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی از پوشش‌های آلیاژی آهن- کروم- نیکل تقویت شده توسط (a) نانولوله‌های کربنی و (b) نانوذرات کاربید سیلیسیم.

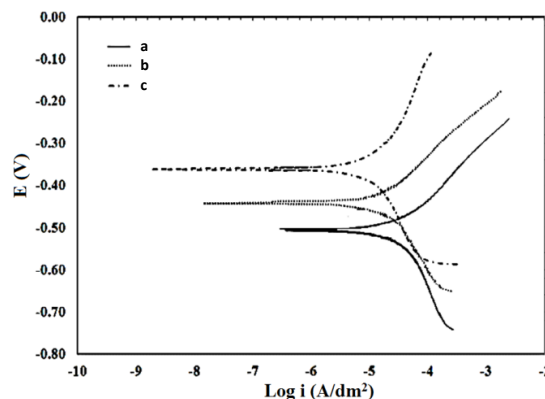


Fig. 7 Tafel Polarization curves of as-deposited Fe-Ni-Cr a) alloy and composite coating reinforced with b) CNT and c) SiC

شکل 7 منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل از فرایند رسوب‌دهی الکتریکی آلیاژی، (b) پوشش کامپوزیتی حاوی نانولوله‌های کربنی و (c) پوشش کامپوزیتی حاوی نانوذرات کاربید سیلیسیم

- by Electrodeposition”, *Material Science*, Vol. 163, pp. 633-640, 1994.
- [11] Sziraki, L., Kuamann, E., El-Sharif, M., and Chisholm, C.U., “Electrochemical Behavior of Electrodeposited Strongly Disordered Fe-Ni-Cr Alloys”, *Electrochemistry Communication*, Vol. 2, pp. 619-625, 2000.
- [12] Alberto, C., Carlos, A. and Bidoia, E.D., “Electrodeposition of Amorphous Fe-Cr-P-Ni-C Alloys Morphological And Structural Characteristics”, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, Vol.14, pp.39-44, 2002.
- [13] Dolati, A., Ghorbani, M. and Afshar, A., “The Electrodeposition of Quaternary Fe-Cr-Ni-Mo Alloys from the Chloride-Complexing Agents Electrolyte Part I. Processing”, *Surface and Coatings Technology*, Vol.166, pp.105-110, 2003.
- [14] Souza, C.A., May, J.E., A.T., Machado, A.L., Tachard, and Bidoia, E.D., “Preparation of Fe-Cr-P-Co Amorphous Alloys by Electrodeposition”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 215, pp. 75-82, 2005.
- [15] Xiang-Zhu, H., Chang-Bin, X. And Hong-Jun, W., “Electroplating Process of Amorphous Fe-Ni-Cr Alloy”, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.11, pp. 956-959, 2001.
- [16] Adelhani, H. And Arshadi, M., “Properties of Fe-Ni-Cr Alloy Coatings by Using Direct and Pulse Current Electrodeposition”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 476, pp. 234-237, 2009.
- [17] Huang, C.A., Chanh, J., Chen, C., Liao, K. and Mayer, J., “Microstructure and Electrochemical Corrosion Behavior of Cr-Ni-Fe Alloy Deposits Electroplated in the Presence of Trivalent Cr Ions”, *Thin Solid Films*, Vol. 544, pp. 69-7318, 2013.
- [18] Kanagaraj, R., Kannan, R., and Ganesan, S., “Synthesis and Characterisation of Electrodeposited Ni-Fe-Cr Thin Films”, *Journal of Ovonic Research*, Vol. 6, pp. 197-204, 2014.
- [19] Cullity, B.D., “Element of X-Ray diffraction”, 2rd edition, Addison Wesley, Massachusetts, pp. 45-85, 1978.
- [20] Miedema, A.R., Deboer, F.R., And Boom, R., “Model Predictions for The Enthalpy of Formation of Transition Metal Alloys”, Vol. 1, Pp. 341-359, 1997.
- [21] Naka, M., Hashimoto, K., and Masumoto, T., “High Corrosion Resistance of Chromium-Bearing Amorphous Iron Alloys In Neutral And Acidic Solutions Containing Chloride”, *Corrosion*, Vol. 32, pp. 146-152, 1976.
- [22] Mcbee, C.L., Kruger, J., “Nature of Passive Films on Iron-Chromium Alloys”, *Electrochimica Acta*, Vol. 17, pp.1337-1341, 1972.
- [23] Kawashima, A., Hashimoto, K., and Masumoto, T., “Stress Corrosion Cracking of Amorphous Iron Base Alloys”, *Corrosion Science*, Vol. 16, pp. 937-943, 1976.
- [24] Vaezi, M.R., Sadmezhaad, S.K., Nikzad, L., “Electrodeposition of Ni-SiC Nano-Composite Coatings and Evaluation of Wear and Corrosion Resistance and Electroplating Characteristics”, *Colloid and Surfaces*, Vol. 315, pp.176-182, 2008.

Archive

Archive of SID