

بررسی میکروساختار و رفتار اکسیداسیون پوشش کامپوزیتی Ni-TiO₂

عیسی خوران، مرتضی زند رحیمی

بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر

هادی ابراهیمی فر

بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته

(دریافت مقاله: ۹۷/۰۵/۰۹ - پذیرش مقاله: ۹۸/۰۳/۲۶)

چکیده

فولاد زنگ نزن فریتی AISI 430 به عنوان صفحات اتصال دهنده در پیل‌های سوختی اکسید جامد استفاده می‌شود. به منظور بهبود مقاومت به اکسیداسیون این فولاد در شرایط کاری پیل‌های سوختی اکسید جامد می‌توان از یک لایه پوشش محافظ بر روی اتصال دهنده‌ها استفاده کرد. در این تحقیق پوشش Ni-TiO₂ بر روی زیرلایه‌ای از فولاد AISI 430 به وسیله روش آبکاری الکتریکی در حمام واتس حاوی ذرات TiO₂ رسوب داده شد. ترکیب و خواص پوشش Ni-TiO₂ به عنوان تابعی از دانسیته مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار نشست TiO₂ در پوشش با افزایش مقدار دانسیته جریان افزایش پیدا کرد و بعد از رسیدن به مقدار ۴ A/dm² کاهش یافت. همچنین مقدار اندازه دانه در پوشش کامپوزیتی Ni-TiO₂ ابتدا تا مقدار ۳ A/dm² کاهش پیدا کرد و با افزایش بیش‌تر از این مقدار دوباره افزایش پیدا کرد. حداکثر میزان سختی در مقدار جریان ۴ A/dm² بدست آمد. برای بررسی مقاومت به اکسیداسیون، نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش به مدت ۳۰۰ ساعت در معرض اکسیداسیون هم‌دما در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. نتایج نشان داد نمونه‌های پوشش داده شده در حمام حاوی سورفکتانت SDS و بدون سورفکتانت SDS افزایش وزن کمتری نسبت به زیر لایه بدون پوشش داشتند. ساختار کامپوزیت بعد و قبل از اکسیداسیون هم‌دما بوسیله SEM و XRD مورد مطالعه قرار گرفت. واژه‌های کلیدی: آبکاری الکتریکی، پوشش Ni-TiO₂، سورفکتانت SDS، اکسیداسیون.

Investigation of Microstructure and Oxidation Behavior of Ni-TiO₂ Composite Coating

Eisa Khoran, Morteza Zandrahimi

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

Hadi Ebrahimifar

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology

(Received 31 July 2018, accepted 16 June 2019)

Abstract

AISI 430 ferritic stainless steel is used as interconnects in solid oxide fuel cells. In order to improve the oxidation resistance of steel in operating conditions of solid oxide fuel cells, protective coatings can be employed. In this study Ni-TiO₂ coating was deposited on an AISI 430 stainless steel substrate by electrocodeposition in Watt's plating bath containing TiO₂ particles. Composition and properties of Ni-TiO₂ coating were investigated as a function of current density. The volume percentage of embedded TiO₂ was raised by increasing in current density until 4 A/dm² and beyond that reduced. Also grain size of Ni-TiO₂ composite coating decreased until 3 A/dm² and above this current density, the again grain size raised. Maximum value of microhardness obtained in 4 A/dm² current density. In order to investigate the oxidation resistance, coated and uncoated specimens were subjected to isothermal oxidation at 800 °C for 300 h. Results showed that the coated specimens at the bath containing of SDS surfactant and without SDS surfactant had less mass gain compared to uncoated ones. The microstructure of composite coatings, before and after oxidation was investigated by scanning electron microscope (SEM) and X-ray systems.

Key words: Electroplating, Ni-TiO₂ coating, SDS surfactant, Oxidation.

E-mail of Corresponding author: H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir.

مقدمه

فولاد زنگ نزن ۴۳۰ حاوی ۱۶-۱۸٪ کروم و همچنین میزان کربن نسبتاً کم (کمتر از ۰/۱۲٪ C) بوده و از زمینه ای فریتی برخوردار است [۱]. یکی از کاربردهای این فولاد استفاده به عنوان صفحات اتصال دهنده در پیل‌های سوختی اکسید جامد است. دمای کاری این پیل‌ها باعث رشد لایه کرومیا بر روی سطح صفحات اتصال دهنده و کاهش بازدهی این پیل‌ها می‌شود. یکی از راهکارهای مورد استفاده جهت افزایش بازدهی، استفاده از لایه‌های پوشش محافظ جهت افزایش مقاومت به اکسیداسیون است [۲-۵]. روش‌های متفاوتی به منظور نشان دادن پوشش بر روی سطوح فولادها وجود دارد که از جمله می‌توان به روش رسوب‌گذاری فیزیکی بخار^۱، رسوب‌گذاری شیمیایی بخار^۲، روش پاشش، روش سل ژل و روش آباری الکتریکی اشاره کرد [۶]. از میان روشهای ذکر شده، روش آباری الکتریکی به علت هزینه پایین و قابلیت تولید مناسب مورد توجه خاصی قرار گرفته است [۷]. آباری فلزات، پلیمرها و سرامیک‌ها در زمینه فلزی به منظور تولید پوشش کامپوزیتی جهت افزایش مقدار سختی، مقاومت در برابر خوردگی و مقاومت به اکسیداسیون زیرلایه بکار گرفته شده است [۸-۱۰]. پارامترهای زیادی مانند زمان پوشش‌دهی، مقدار pH [۱۱، ۱۲]، غلظت حمام [۱۳، ۱۴]، مواد افزودنی [۱۵، ۱۶] و دانسیته جریان [۱۷، ۱۸] بر روی خواص فیزیکی، مکانیکی، مورفولوژی و ریز ساختار پوشش حاصله تاثیرگذار خواهند بود [۱۹-۲۱]. در نتیجه به منظور بدست آوردن پوششی با خواص بهینه، کنترل پارامترهای فرآیند امری ضروری تلقی می‌شود.

پوشش‌دهی نیکل به طور گسترده‌ای به منظور افزایش میزان مقاومت به خوردگی و سختی مورد استفاده قرار می

گیرد [۲۲]. پوشش نیکل به تنهایی دارای خواص مکانیکی پایین از جمله سختی پایین و سایش زیاد می‌باشد، بدین جهت به منظور فائق آمدن بر این مشکل، رسوب همزمان فاز دوم پیشنهاد می‌شود [۲۳]. برای بدست آوردن پوشش کامپوزیتی از اکسیدهای فلزات، کاربیدها، نیتريد‌ها و بوراید‌ها (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, SiC, WC, BN, ZrB) استفاده می‌شود. تحقیقات زیادی بر روی پوشش‌های Ni-Al₂O₃, Ni-Fe₂O₃, Ni-SiC و Ni-CeO₂ صورت گرفته است [۲۹-۲۴]. خواص بدست آمده از پوشش به اندازه دانه‌ی ذرات و درصد وزنی ذرات رسوب کرده در پوشش بستگی دارد. به منظور بررسی تاثیر این عوامل بر روی خواص نهایی بدست آمده مینگ-در^۳ اثر غلظت SiC در حمام را بر روی پوشش SiC و مقدار سختی نهایی مورد بررسی قرار داد [۳۰]. همچنین لیدا^۴ و همکارانش اشاره کردند که با افزایش مقدار SiC در درون حمام رسوب ذرات ثانویه SiC دچار افت و خیز خواهد شد [۲۹]. در تحقیقات صورت گرفته اشاره شده است که کنترل میزان رسوبات ثانویه به علت آگلومره شده سخت می‌باشد [۳۱-۳۳].

پنگ^۵ و همکارانش رفتار اکسیداسیون Ni-La₂O₃ را در مقایسه با پوشش نیکل خالص بررسی کردند. این محققین گزارش کردند که La₂O₃ از خروج کاتیون‌های فلزی جلوگیری کرده و در نتیجه پوشش در مقایسه با نیکل خالص از میزان مقاومت به اکسیداسیون بهتری برخوردار است [۳۴-۳۵]. همچنین محققین دیگری نیز رفتار Ni-Y₂O₃ را در مقایسه با پوشش Ni-Al₂O₃ بررسی کردند و گزارش کردند که میزان مقاومت به اکسیداسیون پوشش Ni-Y₂O₃ بهتر از پوشش Ni-Al₂O₃ است [۳۶]. مطالعات محققین مختلف بر روی رفتار اکسیداسیون پوشش‌های کامپوزیتی نشان داده است که رفتار اکسیداسیون نه تنها به

³ Ming Der-Ger

⁴ Lida

⁵ Peng

¹ Physical vapor deposition (PVD)

² Chemical vapor deposition (CVD)

جدول ۱. ترکیب شیمیایی حمام و پارامترهای آبکاری

مقدار	ترکیب
۲۴۰ گرم بر لیتر	سولفات نیکل
۴۵ گرم بر لیتر	کلراید نیکل
۳۰ گرم بر لیتر	اسید برمید
۵۰ درجه سانتیگراد	دما
۱۰ دقیقه	زمان
۵	pH
۰.۱ گرم بر لیتر	SDS

سپس نمونه‌ها توسط اسید هیدروکلراید ۱۰٪ و آب مقطر شسته شدند. بعد از عملیات شستشو نمونه‌ها بلافاصله به درون حمام الکترولیت فرو برده شدند. به منظور جلوگیری از آگلومره شدن پودر TiO_2 درون حمام، در طی پروسه آبکاری از هم‌زن مغناطیسی استفاده شد. بعد از بیرون آوردن نمونه‌ها از حمام آبکاری، برای از بین بردن ذرات جذب شده ضعیف در سطح، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه، به صورت التراسونیک تمیز شدند. حمام التراسونیک شامل آب مقطر دوبار تقطیر بود. التراسونیک در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در فرکانس ۴۰ kHz و به مدت ۱۲۰ ثانیه بر روی نمونه‌ها انجام شد. میکروسختی پوشش بوسیله دستگاه Shimadzu با فرورونده‌ی الماسی ویکرز اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری میکروسختی با مقدار وزن ۱۰۰ گرم به مدت ۳۰ ثانیه انجام شد و نتیجه گزارش شده میانگین ۳ تست انجام شده می‌باشد.

به منظور بررسی رفتار اکسیداسیون از پوشش بهینه مورد نظر که در دانسیته جریان $4 A/dm^2$ و در غلظت حمام $40 g/L$ حاصل شد تعداد ۱۱ نمونه پوشش دار، یکبار با سورفکتانت و یکبار بدون سورفکتانت تهیه شد. رفتار اکسیداسیون پوشش در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد بعد از مدت ۳۰۰ ساعت بررسی شد. میزان افزایش وزن نمونه‌ها بعد از گذشت زمان: ۱، ۵، ۱۰، ۲۴، ۵۰، ۸۰، ۱۵۰، ۱۸۰،

نشست ذرات بلکه به نحوه توزیع آنها نیز بستگی دارد [۳۹-۳۷، ۳۵، ۳۴]. با در نظر گرفتن تمامی پارامترهای ذکر شده و پارامترهای تاثیرگذار بر روی پروسه آبکاری، و با توجه به اینکه در بسیاری از پژوهش‌های انجام شده دانسیته جریان بیشترین تاثیر را بر روی میکروساختار و مورفولوژی سطح داشته است [۴۰-۴۵]. در مطالعه حاضر تاثیر مقدار دانسیته جریان بر روی مورفولوژی، اندازه دانه و مقدار رسوب ذرات TiO_2 مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین تاثیر ذرات ثانویه در حضور سورفکتانت SDS بر روی رفتار اکسیداسیون هم‌دما مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش آزمایش‌ها

نیکل خالص با ابعاد $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ به عنوان آند و فولاد ضد زنگ AISI 430 با ابعاد $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ به عنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفت. آند به منظور بدست آمدن کیفیت سطحی مناسب تا کاغذ سمباده شماره ۳۰۰۰، پولیش شد. عملیات آبکاری الکتریکی در درون حمام وات با ترکیب نشان داده شده در جدول ۱ به مدت زمان ده دقیقه صورت گرفت. قبل از شروع عملیات آبکاری الکتریکی، به منظور زدودن چربی از سطح آند و کاتد عملیات چربی زدایی در درون حمام آلتروسونیک به وسیله استون به مدت ۵ دقیقه صورت گرفت. پودر نانوی TiO_2 مورد استفاده در این آزمایش توسط شرکت Merk و با خلوص ۹۹.۹ مورد استفاده قرار گرفت. غلظت TiO_2 در حمام پوشش دهی مقدار ثابت $40 g/L$ بود. به منظور بررسی تاثیر مقدار دانسیته بر روی رسوب‌گذاری، مقدار دانسیته بین $2-5 A/dm^2$ انتخاب شد. قبل از رسوب گذاری نمونه‌ها، به منظور چربی‌زدایی در درون حمام التراسونیک حاوی استون، چربی‌زدایی شدند.

نتایج و بحث

تاثیر دانسیته جریان

شکل ۱ (الف-د) مرفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-TiO₂ بدست آمده در حمام با غلظت TiO₂، ۴۰ g/L و دانسیته جریان ۵-۲ A/dm² را نشان می‌دهد. از شکل دیده می‌شود که پوشش بدست آمده متراکم و عاری از هرگونه ترک می‌باشد. قابل ذکر است که ذرات TiO₂ رسوب کرده در درون پوشش عامل ریز شدن دانه‌ها، جلوگیری از رشد دانه‌ها و اجبار برای تشکیل دانه‌های جدید است [۴۷]. شکل ۲ آنالیز EDS حاصل از پوشش را نشان می‌دهد. قابل ذکر است که علت حضور C در آنالیز پوشش Ni-TiO₂ به علت چسب کربن است که نمونه‌ها توسط آن بر روی نگهدارنده نمونه قرار می‌گیرند.

شکل ۳ تاثیر دانسیته جریان را بر روی اندازه دانه نشان می‌دهد. از این شکل به وضوح میتوان دریافت کمترین اندازه دانه مربوط به دانسیته ۳ A/dm² می‌باشد.

اندازه دانه بوسیله دو پارامتر جوانه زنی و رشد کنترل می‌شود. در فرآیند آبکاری، ذراتی که به سطح کاتد می‌رسند به عنوان محل‌های مناسب برای جوانه‌زنی عمل کرده، در نتیجه سبب افزایش میزان جوانه‌زنی زمینه نیکل بر روی سطح کاتد می‌شود. جوانه‌زنی و رشد دانه به طور همزمان در طی پروسه آبکاری صورت می‌پذیرد. در صورتی که مقدار نرخ جوانه‌زنی بالاتر باشد، اندازه دانه کوچکتری بدست خواهد آمد و در صورتی که میزان رشد نسبت به جوانه‌زنی بیشتر باشد، دانه‌های بزرگتری تشکیل می‌شود [۴۶-۵۰].

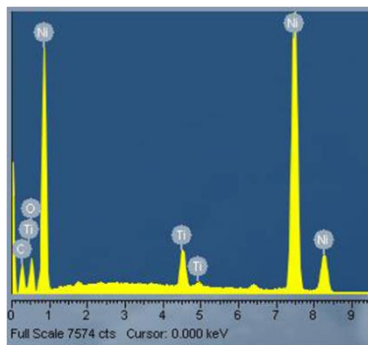
۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ توسط ترازوی با دقت ۴ رقم اعشار اندازه‌گیری شد. برای محاسبه سرعت اکسیداسیون افزایش وزن بدست آمده در رابطه (۱) قرار داده شد تا میزان نرخ ثابت اکسیداسیون حاصل شود. [۴۶]:

$$K(t) = (\Delta m/A)^2 \quad (1)$$

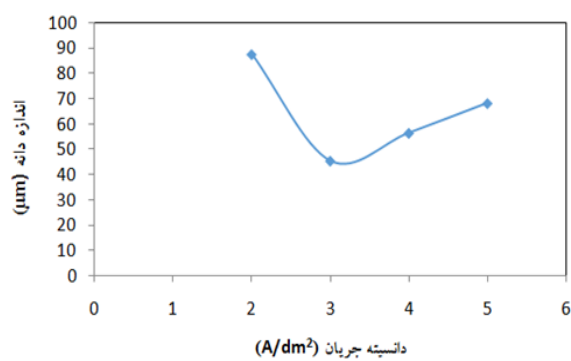
Δm افزایش وزن بر حسب میلی‌گرم، t زمان اکسیداسیون و A سطح بر حسب سانتیمتر مربع می‌باشد. مرفولوژی لایه Ni-TiO₂ بدست آمده بوسیله SEM مجهز به EDS به منظور بررسی ترکیب شیمیایی، مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار بوسیله آنالیز X-ray توسط منبع Cu $K\alpha$ مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار اندازه دانه بوسیله معادله ویلیامسون هال با استفاده از فرمول (۲) و با استفاده از نرم افزار Sigma Plot محاسبه شد [۱۷]:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9 \times \lambda}{d} + 2A \epsilon \sin \theta \quad (2)$$

در این رابطه λ طول موج پرتوی ایکس بر حسب آنگستروم (۱.۵۴۰۶ Å)، d اندازه کریستالیت، β عرض پیک بیشینه در نصف ارتفاع پیک بر حسب رادیان، θ زاویه براگ مربوط به پیک و A ثابت (معمولاً یک) هستند. مقدار TiO₂ رسوب کرده بوسیله نرم افزار Maud محاسبه شد. با توجه با الگوی پراش حاصل از هر کدام از نمونه‌هایی که تحت شرایط مختلف حاصل شده‌اند این درصد نشست استخراج شده است. با استفاده نرم افزاری Maud و وارد کردن این الگوهای پراش به نرم افزار، نرم افزار با توجه به پیک‌هایی که از هر کدام از فازها و عناصری که در پراش حاصل شده است میزان درصد وزنی هر کدام را محاسبه می‌کند و در نهایت نتیجه را اعلام می‌کند. این الگوهای پراش برای تمامی نمونه‌های مورد آزمایش از سطح پوشش گرفته شده است.



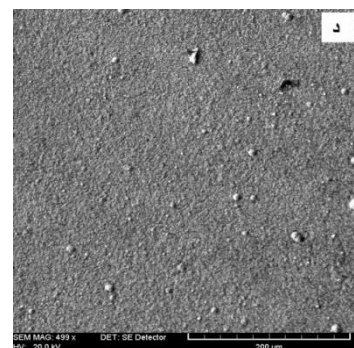
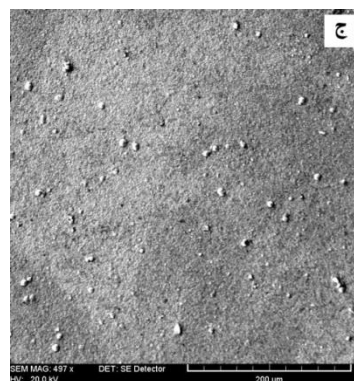
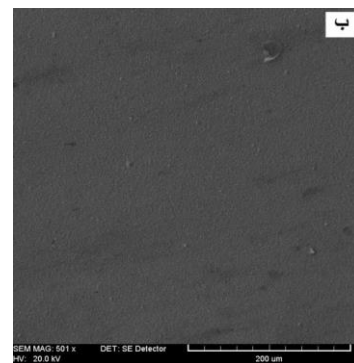
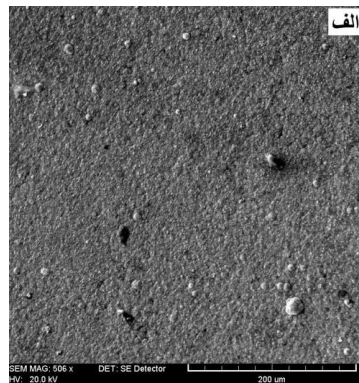
شکل ۲. تصویر EDS از سطح پوشش بدست آمده



شکل ۳. اثر دانسیته جریان بر روی اندازه دانه

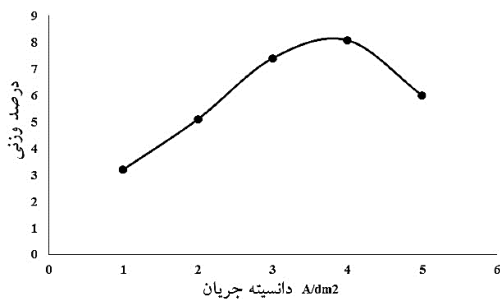
در این مطالعه در دانسیته جریان 3 A/dm^2 با استفاده از فرمول ویلیامسون حال کمترین اندازه دانه دیده شد. زمانی که دانسیته جریان افزایش پیدا می کند ذرات خشتی بیشتری به سطح کاتد می رسند در نتیجه جوانه زنی افزایش پیدا می کند و اندازه دانه کاهش پیدا خواهد کرد. افزایش بیش از حد دانسیته جریان سبب می شود که ذرات خشتی بیشتری به سطح برسند [۲۳].

از آنجایی که مقدار ذراتی که به سطح کاتد می رسند بیش از مقدار توانایی جذب کردن سطح می باشد آگلومره شدن اتفاق می افتد و دوباره محل های مناسب جوانه زنی کاهش پیدا خواهد کرد. تمایل ذرات کوچک درون حمام به کاهش مقدار انرژی سطحی منجر به آگلومره شدن ذرات می شود [۱۷]. نتیجه بدست آمده از تاثیر دانسیته بر روی مقدار اندازه دانه در این تحقیق، تطابق خوبی با تئوری جوانه زنی و رشد دارد. در این تئوری بیان شده است که



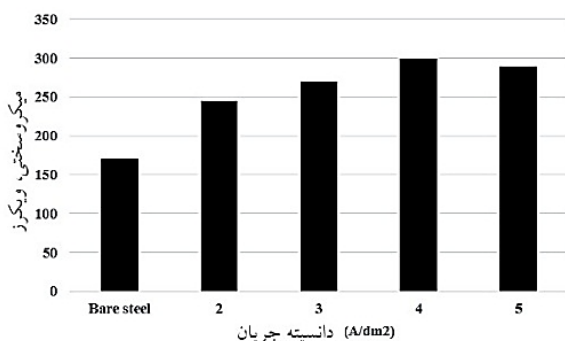
شکل ۱. مرفولوژی سطح پوشش در دانسیته های، الف) 2 A/dm^2 ، ب)

ج) 3 A/dm^2 ، د) 4 A/dm^2 ، و) 5 A/dm^2



شکل ۴. تاثیر دانسیته جریان بر روی درصد نشست ذرات

شکل ۵ نشان دهنده میکروسختی پوشش کامپوزیتی بر حسب دانسیته جریان می‌باشد. حداکثر میزان سختی در دانسیته جریان ۴ آمپر بر سانتیمتر مربع بدست آمد. میکروسختی پوشش کامپوزیتی نه تنها بسته به درصد وزنی ذرات رسوبی، بلکه به اندازه دانه پوشش نیز بستگی دارد. هرچه مقدار اندازه دانه کاهش پیدا کند، میزان میکروسختی پوشش بدست آمده بالاتر می‌رود [۲۱]. همچنین مرز دانه به عنوان محلی است که از حرکت نابجایی‌ها جلوگیری کرده و باعث بالا رفتن میزان میکروسختی می‌شود [۱۷]. در مورد پوشش‌های کامپوزیتی، زمینه نیکل سختی را تحمل می‌کند و ذرات ثانویه موجب جلوگیری از حرکت نابجایی‌ها می‌شود [۳۴] در نتیجه میزان میکروسختی در این پوشش‌ها افزایش پیدا می‌کند. در شکل ۵ نشان داده شده است که بیشترین میزان میکروسختی مربوط به پوشش بدست آمده در دانسیته جریان ۴ A/dm² است. در این میزان دانسیته، اندازه دانه نزدیک به کمترین میزان می‌باشد و نشست ذرات در این دانسیته بالاترین مقدار می‌باشد.



شکل ۵. تاثیر دانسیته جریان بر روی میزان میکروسختی پوشش

نرخ جوانه‌زنی در دانسیته‌ها بالاتر بیشتر می‌باشد در حالی که نرخ رشد بالاتر در دانسیته‌های پایین‌تر رخ می‌دهد [۴۹]. در حالی که سایر محققین گزارش کردند که در دانسیته‌های پایین، حضور ذرات در نزدیکی سطح کاتد از احیاء یون‌های فلز نیکل جلوگیری به عمل آورده و این عمل موجب کند شدن جوانه‌زنی می‌شود. در دانسیته‌های بالا حضور ذرات ثانویه اثر ناچیزی بر روی احیاء یون‌های فلزی دارد [۵۰-۵۲].

زتاوا^۶ و همکارانش گزارش کردند که با افزایش میزان دانسیته به علت آزاد شدن هیدروژن بر روی سطح کاتد، اندازه دانه کاهش پیدا خواهد کرد. آزاد شدن هیدروژن بر روی سطح کاتد سبب بالا رفتن میزان مقدار pH در فصل مشترک رسوب/ الکترولیت می‌شود که در نتیجه موجب جذب نیکل هیدروکسید بر روی سطح کاتد می‌شود. جذب شدن نیکل هیدروکسید بر روی سطح موجب جلوگیری از رشد دانه شده و کاهش میزان اندازه دانه را در پی دارد [۴۷].

مقدار درصد وزنی TiO₂ پوشش که توسط نرم افزار Maud محاسبه شد در شکل ۴ نشان داده شده است. به منظور تعیین اثر دانسیته جریان بر روی ساختار و مقدار نشست ذرات، مقدار غلظت ذرات TiO₂ در دورن حمام در مقدار ۴۰ g/L و مقدار pH=5 ثابت نگه داشته شد. مشاهده می‌شود که درصد وزنی TiO₂ در پوشش ابتدا تا مقدار ۴ A/dm² افزایش پیدا می‌کند و بعد از این مقدار، کاهش می‌یابد. با افزایش دانسیته جریان میزان احیاء هیدروژن روی سطح کاتد زیاد شده که این موضوع منجر به کاهش بازدهی جریان کاتدی و کاهش میزان رسوب می‌شود [۴۰-۴۲].

⁶ Xuetao

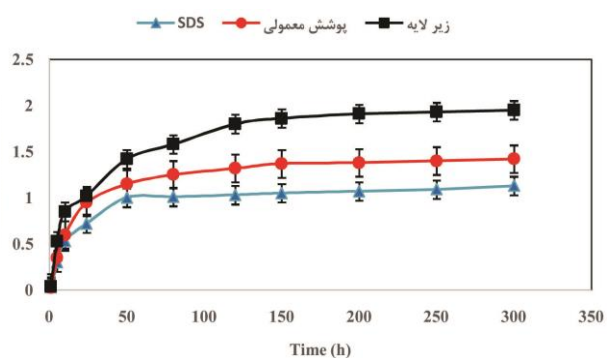
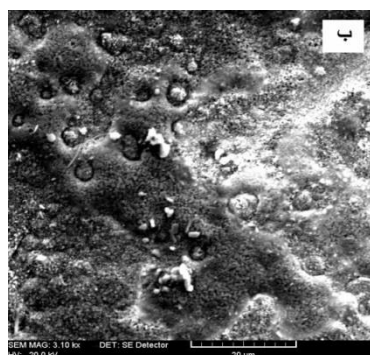
بررسی رفتار اکسیداسیون

به منظور بررسی رفتار اکسیداسیون، نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش در معرض اکسیداسیون هم‌دما قرار گرفتند. شکل ۶ نشان دهنده افزایش وزن زیر لایه در مقایسه با نمونه‌های پوشش داده شده در حمام حاوی سورفکتانت SDS و بدون سورفکتانت SDS بعد از گذشت ۳۰۰ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد است. همانطور که مشاهده می‌شود، مرحله اول اکسیداسیون در زیرلایه دارای سرعت بیشتری نسبت به مرحله دوم می‌باشد که دلیل آن عدم وجود لایه‌ای محافظ بر روی سطح است که موجب افزایش نرخ اکسیداسیون در مرحله اول می‌شود. کرومیا نتوانسته است زیرلایه را در برابر اکسیداسیون به خوبی محافظت نماید [۵۱ و ۵۲] و پس از ۳۰۰ ساعت، زیرلایه ۱/۹۳۴ میلیگرم بر سانتیمتر مربع افزایش وزن داده است. در حالی که پوشش کامپوزیتی Ni-TiO₂ زیر لایه را در مقابل اکسید شدن محافظت کرده است و افزایش وزن کمتری را پس گذشت ۳۰۰ ساعت از خود نشان می‌دهد (۱/۴۲۲mg/cm²).

SDS در تمامی زمانها می‌باشد که نشان دهنده بهبود مقاومت به اکسیداسیون توسط لایه‌ی پوشش Ni-TiO₂ در حضور SDS است. تغییرات وزن برای نمونه‌های پوشش داده شده با TiO₂ در حضور SDS بعد از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون ۱/۰۹۱mg/cm² بدست آمد. به وضوح مشخص است که پوشش به طور موثر زیر لایه را از اکسیداسیون محافظت نموده است.

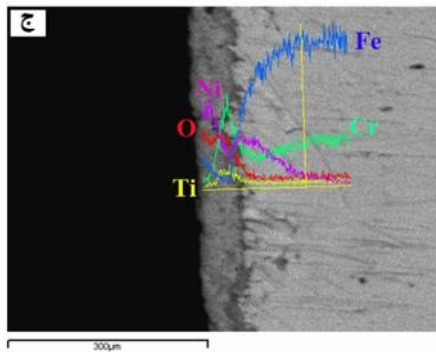
شکل ۷ سطح اکسید شده زیرلایه بدون پوشش و نمونه پوشش پس از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد.

از شکل ۷-الف دیده می‌شود که پوشش قبل از اکسیداسیون کاملاً عاری از ترک، حفره و تخلخل می‌باشد. از نظر میکروسکوپی رنگ نمونه پوشش دار قبل از اکسیداسیون نقره‌ای بود و بعد از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون سطح نمونه پوشش دار بدون ترک خوردن به رنگ سیاه تبدیل شد.

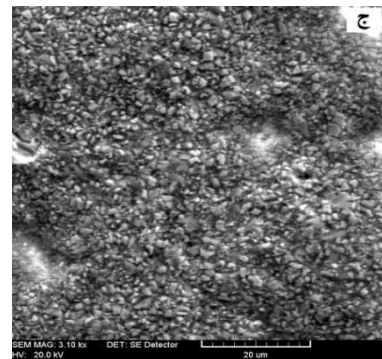


شکل ۶. افزایش وزن زیرلایه و پوشش‌ها بر حسب زمان در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد

مقدار افزایش وزن نمونه‌های پوشش Ni-TiO₂ در حضور SDS به مراتب کمتر از نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده در حمام حاوی سورفکتانت



شکل ۸. مقطع عرضی نمونه پوشش داده شده الف) قبل از اکسیداسیون، ب) بعد از اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰۰ ساعت، ج) بعد از اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰۰ ساعت در حضور سورفکتانت



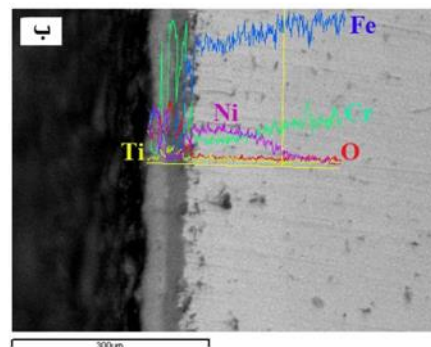
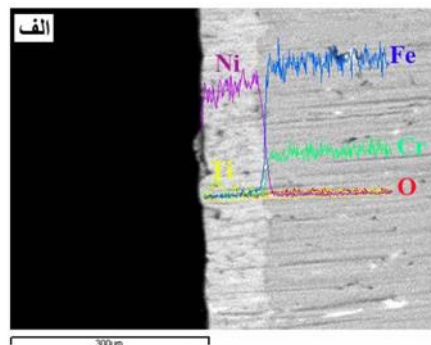
شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی از، الف: سطح پوشش قبل از اکسیداسیون، ب) بعد از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد در حضور SDS، ج) بعد از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد بدون حضور SDS

نرخ اکسیداسیون یک خاصیت ذاتی در آلیاژهای مقاوم در برابر اکسیداسیون است و به صورت متداول برای اندازه گیری مقاومت به اکسیداسیون استفاده می‌شود. مقدار Kp، برای مراحل مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است.

از جدول ۲ مشخص است که در مطالعه اکسیداسیون صورت گرفته، زیرلایه و پوشش‌ها دارای دو مرحله اکسیداسیون می‌باشند. مرحله دوم نسبت به مرحله اول چه در زیرلایه و چه در پوشش نرخ کمتری نسبت به مرحله اول دارد. از مقادیر جدول ۲ مشخص است که زیرلایه نرخ اکسیداسیون بیشتری نسبت به پوشش در هر دو مرحله را دارد.

جدول ۲. نرخ اکسیداسیون زیرلایه و پوشش

مرحله اول ($g^2 cm^{-4} s^{-1}$)	مرحله دوم ($g^2 cm^{-4} s^{-1}$)	
$1/85 \times 10^{-12}$	$3/53 \times 10^{-14}$	زیرلایه
9×10^{-13}	$1/89 \times 10^{-14}$	پوشش بدون حضور سورفکتانت
$2/06 \times 10^{-13}$	$4/8 \times 10^{-14}$	پوشش با حضور سورفکتانت



از شکل ۷ و داده های جدول ۲ برآتی می‌توان استنباط نمود که بیشترین نرخ اکسیداسیون مربوط به زیرلایه می‌باشد که نشان دهنده عدم حفاظت کامل سطح توسط کرومیا می‌باشد. پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO₂ دچار

توزیع یکنواخت فازهای تشکیل شده در زمینه دانست، فازهای تشکیل شده در زمینه سبب کاهش نرخ نفوذ به خارج کاتیون‌ها می‌شوند [۵۴].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش Ni-TiO₂ بر روی فولاد ضد زنگ AISI 430 به وسیله آبرکاری الکتریکی رسوب داده شد. حداقل اندازه دانه در میزان ۳ A/dm² بدست آمد. درصد وزنی نشست ذرات TiO₂ تا میزان دانسیته جریان ۴ A/dm² افزایش پیدا کرد و سپس کاهش یافت. میکروسختی در میزان دانسیته جریان ۴ A/dm² حداکثر مقدار را داشت. نتایج اکسیداسیون هم‌دما نشان داد که پوشش Ni-TiO₂ نسبت به زیر لایه بدون پوشش افزایش وزن کمتری داشت و این امر به علت کاهش نفوذ به بیرون کاتیون‌ها و نفوذ به داخل آنیون‌ها بود. پوشش کامپوزیتی Ni-TiO₂ در حمام حاوی سورفکتانت SDS نیز بر روی فولاد زنگ نزن AISI 430 رسوب داده شد و نتایج نشان داد که استفاده از سورفکتانت منجر به یکنواختی بیشتر و توزیع بهتر ذرات شده و این موضوع منجر به مقاومت بهتر در برابر اکسیداسیون شد.

منابع

1. D. Peckner, I.M. Bernstein, Handbook of Stainless Steels, MC Graw-Hill, 1977.
2. X. Chen, P.Y. Hou, C.P. Jacobson, S.J. Visko and L.C. De Jonghe, *Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: Oxidation kinetics and electrical properties*. Solid State Ionics, 176 (2005) 425-433.
3. S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Cabocho, M. Vivani, R. Molins and M. Sennour, *Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys*. Journal of Power Sources, 171 (2007) 652-662.
4. H. Ebrahimi, M. Zandrahimi, *Oxidation and Electrical Behavior of a Ferritic Stainless Steel with a Mn-Co-Based Coating for SOFC Interconnect Applications*. Oxidation of metals, 84 (2015) 329-344.
5. J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson, X. Liu, *DC electrodeposition of Mn-Co alloys on stainless*

ترک و تورق نشدند و جدایش، ناپیوستگی و تخلخلی بین زیر لایه و پوشش دیده نمی‌شود (شکل ۸-ب و شکل ۸-ج). همانطوریکه در تصویر SEM حاصله از مقطع عرضی (شکل ۸) مشاهده می‌شود، پوشش بوجود آمده شامل دو لایه می‌باشد. لایه اول غنی از کروم بوده و نشان دهنده تشکیل فاز Cr₂O₃ می‌باشد. لایه دوم غنی از نیکل است. اکسیداسیون پوشش دو مرحله دارد، که مرحله دوم سرعت کمتری نسبت به مرحله اول دارد. در مرحله اول اکسیداسیون پوشش، مقدار جذب اکسیژن نسبت به زیر لایه کم‌تر است و دلیل آن می‌تواند فاز TiO₂ باشد زیرا فازی مقاوم در مقابل اکسیداسیون است. این فاز در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار بوده و مقاوم در مقابل اکسیداسیون می‌باشد [۵۳]. با گذشت زمان و تشکیل فازهای غنی از نیکل، مقدار نفوذ به بیرون کاتیون‌هایی چون Ni و Cr کاهش پیدا کرده و در نتیجه مقاومت به اکسیداسیون پوشش بعد از مرحله اول افزایش پیدا می‌کند. همچنین ذرات TiO₂ در دمای بالا، از حرکت کاتیون‌ها به سمت بیرون جلوگیری کرده و سبب کاهش نرخ اکسیداسیون می‌شوند [۳۴-۳۶].

اضافه کردن سورفکتانت به حمام سبب مثبت‌تر شدن مقدار زتا پتانسیل محلول الکترولیت شده و در نتیجه سبب افزایش رسوب ذرات می‌شود. همچنین افزایش بیش از حد مقدار سورفکتانت می‌تواند سبب شکنندگی پوشش ایجاد شده بر روی زیر لایه شود. اضافه کردن سورفکتانت باعث بهبود پراکندگی ذرات می‌شود [۲۶]. توزیع ذرات پوشش Ni-TiO₂ در حضور SDS یکنواخت‌تر بوده و این موضوع افزایش یکنواختی رسوب را در پی خواهد شد (شکل ۸-پ). در نتیجه مشاهده می‌شود که پوشش در حضور SDS در مراحل اول به علت یکنواختی خوب ذرات TiO₂ در زمینه، بخوبی آنرا در مقابل اکسیداسیون محافظت می‌نماید. همچنین در مرحله دوم تقریباً شیب حاصله خطی می‌باشد که دلیل چنین رفتاری را می‌توان به

- Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit.* Surface and Coatings Technology, 201(2006) 371-383.
20. I. Gurrappa, L. Binder, *Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization—a review.* Sci. Technol. Adv. Mater, 9 (2008) 1-11.
21. A. Mallik, B.C. Ray, *Evolution of Principle and Practice of Electrodeposited Thin Film: A Review on Effect of Temperature and Sonication.* International Journal of Electrochemistry, 2011 (2011) 1-16.
22. A. George, D. Bari., *Modern Electroplating.* John Wiley & Sons, Inc, 2010: p. 79-114.
23. G. Parid, D. Chaira, M. Chopkar, A. Basu, *Synthesis and characterization of Ni-TiO₂ composite coatings by electro-co-deposition.* Surface and Coatings Technology, 205 (2011) 4871-4879.
24. Y.-J. Xue, X.-Z. Jia., Y.-W. Zhou, W. Ma, J.-S. Li, *Tribological performance of Ni-CeO₂ composite coatings by electrodeposition.* Surface Coating Technology, 200 (2006) 5677-5681.
25. N. S. Qu, D. Zhu, K. Chan, *Fabrication of Ni-CeO₂ nanocomposite by electrodeposition.* Scripta Materialia, 54 (2006) 1421-1425.
26. L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, J Zhang, *Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ composite coatings.* Materials Science and Engineering: A, 2006. 434 (2006) 319-325.
27. E. Rudnik, L. Burzyńska, L. Dolasiński, M. Misiak, *Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide.* Applied Surface Science, 256(2010) 7414-7420.
28. I. U. Haq, K. Akhtar, T. I. Khan, A. A. Shah, *Electrodeposition of Ni-Fe₂O₃ nanocomposite coating on steel.* Surface and Coatings Technology, 235 (2013) 691-698.
29. L. Burzyńska, E. Rudnik, J. Koza, L. Blaz, W. Szymanski, *Electrodeposition and heat treatment of nickel/silicon carbide composites.* Surface and Coatings Technology, 2008. 202(2008) 2545-2556.
30. W. Chen., Y. He, W. Gao, *Electrodeposition of sol-enhanced nanostructured Ni-TiO₂ composite coatings.* Surface and Coatings Technology, 204(2010)2487-2492.
31. C.S. Lin, C.Y. Lee, C.F. Chang, C.H. Chang, *Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coatings.* Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 3690-3697.
32. D. Thiemi, and A. Bund, *Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings.* Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 2976-2984.
33. T. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage., *Correlation between structure and corrosion behaviour of nickel dispersion coatings containing ceramic particles of different sizes.* Surface and Coatings Technology, 201 (2006), *steels for SOFC interconnect application.* Journal of Power Sources, 177(2008) 376-385.
6. H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, *Oxidation and Electrical Behavior of Mn-Co-Coated Crofer 22 APU Steel Produced by a Pack Cementation Method for SOFC Interconnect Applications.* Oxidation of metals, 84 (2015) 129-149.
7. ASM handbook, *Surface engineering.*(1994) 201-213.
8. A. Samide, B. Tutunaru, *Study of the Corrosion Resistance of NiCeO₂ Composite Coatings Electrodeposited on Carbon Steel in Hydrochloric Acid.* Chem. Biochem. Eng. Q. 25(2011) 203-208.
9. L. Du, B. Xu, S. Dong, H. Yang, W. Tu, *Study of tribological characteristics and wear mechanism of nano-particle strengthened nickel-based composite coatings under abrasive contaminant lubrication.* Wear, 257(2004) 1058-1063.
10. X. Peng, T. Li, W. Wu, *Effect of La₂O₃ Particles on the Oxidation of Electrodeposited Nickel Films.* Oxidation of Metals, 51(1993) 291-315.
11. A. Bund, D. Thiemi, *Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel.* Surface and Coatings Technology, 201 (2007) 7092-7099.
12. D. T. M. Thanh, P. T. Nam, N. T. Phuong, L. X. Que, N. V. Anh, T. Hoang, Tran Dai Lam, *Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel.* Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 33 (2013) 2037-45.
13. H. Chu, J. Zhang., M. An, *Influences of SiC Concentration on Sn/SiC Nanocomposite Electrodeposition* International Journal of electrochemical science, 8 (2013) 1871-1884.
14. D. Galvan, Y.T. Pei, J.Th.M. De Hosson, *Influence of deposition parameters on the structure and mechanical properties of nanocomposite coatings.* Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 590-598.
15. S. Shrivakumara, U. Manohar., Y. A. Naik, T.V. Venkatesha, *Influence of additives on electrodeposition of bright Zn-Ni alloy on.* Bull. Mater. Sci. 30 (2007) 445-462.
16. A.M. Rashidi, A. Madeh, *The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings.* Surface and Coatings Technology, 204 (2009) 353-358.
17. K. A. , Kumar., G. P. Kalaigan, V.S. Muralidharan, *Direct and pulse current electrodeposition of Ni-W-TiO₂ nanocomposite coatings.* Ceramics International, 39 (2013) 2827-2834.
18. P. Bagheri, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini, *Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear.* Surface and Coatings Technology, 204 (2010) 3804-3810.
19. C.T.J, Low, R.G.A. Wills, and F.C. Walsh,

46. W.J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser, *Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells – a review*, Materials at High temperature, 20 (2003) 115-127.
47. Y. Xuetao, W.Yu., S. Dongbai, Y. Hongying, *Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits*, Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 1895-1903.
48. T. Watanabe, Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films, First Edition, Elsevier, 2004.
49. L. Benea, L., *Electrodeposition of zirconia particles in a copper matrix*. Mater. Manuf. Process, 14(1999) 231-242.
50. J. Li, D.Wang., C. Dai, X. Hu, *Microstructure characteristics of the nickel matrix in electrodeposited Ni-PSZ gradient coating*. Trans. IMF, 76 (1998) 131-134
51. S. Bose, *High temperature coatings*. Elsevier Publication, 2007
52. W-T. Tsai, K-E Huang, *Microstructural aspect and oxidation resistance of an aluminide coating on 310 stainless steel*, Thin Solid Films, 366 (2000) 164-168.
53. Bloyce , P.-Y.Q., H. Dong, T. Bell, *Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance*. Surface and Coatings Technology, 107 (1998) 125-132.
54. S. Seal, S.K.B., and S. K. Roy, *Improvement in the Oxidation Behavior of Austenitic Stainless Steels by Superficially Applied, Cerium Oxide Coatings*. Oxidation of Metals, 41 (1994) 78-139.
- 3510-3517.
34. X. Peng, D.Ping., T. Li, W. Wu, *Oxidation Behavior of a Ni-La₂O₃ Codeposit Film on Nickel*. J. Electrochem. Soc, 1998. 145(1998) 389-398.
35. X. Peng, T.Li., W. Wu, *Effect of La₂O₃ Particles on the Oxidation of Electrodeposited Nickel Films*. Oxidation of Metals, 51 (1999) 291-315.
36. W. Zhou, Y.G.Zhao., W. Li, B. Tian, S.W. Hu, Q.D. Qin, *Oxidation behavior of the Y₂O₃-modified aluminide coating on Ti-6Al-4V alloy*. Materials Science and Engineering A, 458 (2007) 34-38.
37. Y. J. Xue, H-B.Liu., M-M. Lan, J-S. Li, H. Li, *Effect of different electrodeposition methods on oxidation resistance of Ni-CeO₂ nanocomposite coating*. Surface & Coatings Technology, 204 (2010) 3539-3545.
38. N. S. Qu, D. Zhu, K. Chan, *Fabrication of Ni-CeO₂ nanocomposite by electrodeposition*. Scripta Materialia, 54 (2006) 1421-1425.
39. S. Geng, S. Qi, Q. Zhao, S. Zhu, F. Wang, *Electroplated NiFe₂O₃ composite coating for solid oxide fuel cell interconnect application*, International journal of hydrogen energy, 37 (2012) 10850-10856
40. E. Khoran, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifard, *Microstructure and Oxidation Behavior of Ni-TiO₂ Composite Coating at High Temperature*, Oxidation of Metals, 91 (2019) 177-189.
41. M. Alizadeh, A. Cheshmpish, *Electrodeposition of Ni-Mo/Al₂O₃ nano-composite coatings at various deposition current densities*, Applied Surface Science, 466 (2019) 433-440.
42. M. Kazazi, *Effect of electrodeposition current density on the morphological and pseudocapacitance characteristics of porous nano-spherical MnO₂ electrode*, Ceramics International, 44 (2018) 10863-10870.
43. M. Kaseem, J. H. Min, Y. G. Ko, *Corrosion behavior of Al-1wt% Mg-0.85wt%Si alloy coated by micro-arc-oxidation using TiO₂ and Na₂MoO₄ additives: Role of current density*, Journal of Alloys and Compounds, 723 (2017) 448-455.
44. M.R.Dayyari, A.Amadeh, S.Sadreddini, *The influence of direct current density on microstructure and corrosion resistance of magnesium phosphate coating via cathodic electrochemical treatment*, Materials Chemistry and Physics, 199 (2017) 537-542.
45. H.S.Maharana, B.Bishoyi, A.Basu, *Current density dependent microstructure and texture evolution and related effects on properties of electrodeposited Ni-Al coating*, Journal of Alloys and Compounds, 787 (2019) 483-494.