

بهبود چسبندگی و مقاومت به خوردگی فرسایشی پوشش الکترولس نیکل - فسفر اعمالی روی چدن نشکن با استفاده از لایه میانی نیکل

حسین خیرآبادی^۱، سعیدرضا اله کرم^{۲*}

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، آزمایشگاه جنبه‌های مکانیکی خوردگی، دانشکدگان
 فنی دانشگاه تهران

^{۲*} استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدگان فنی دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۱/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۳۰

چکیده

پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر با توجه به مقاومت به خوردگی و سایش خوبی که حاصل می‌کنند بسیار در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. این پوشش‌ها روی زیرلایه‌های مختلفی اعمال می‌شوند اما پوشش اعمال شده روی قطعات چدنی بدلیل وجود گرافیت در ساختارشان چسبندگی مطلوبی نداشته و چدن‌ها معمولاً توسط این روش پوشش‌دهی نمی‌شوند. هدف از این پژوهش ارائه راه حلی به منظور بهبود چسبندگی پوشش الکترولس نیکل - فسفر به زیرلایه چدن نشکن با گرافیت‌های کروی می‌باشد. بدین منظور سطح چدن با استفاده از یک لایه میانی نیکل اعمال شده توسط آبکاری الکتریکی آماده‌سازی شده و پوشش الکترولس روی این لایه میانی رسوب کرد. پوشش اعمالی توسط روش‌های مختلف میکروسکوپی مورد بررسی قرار گرفته و نیز چسبندگی آن مطابق استاندارد ISO 2819 بررسی شد. هم‌چنین، مقاومت به خوردگی پوشش در ضخامت‌های مختلف توسط آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد که مشخص شد پوشش با ضخامت ۴۸ میکرومتر با نرخ خوردگی ۰/۴ mpy بهترین مقاومت به خوردگی را داشته و نسبت به چدن بدون پوشش ۱۳ برابر مقاوم‌تر می‌باشد. هم‌چنین آزمون خوردگی فرسایشی توسط روش محفظه دوغاب و به مدت ۱۶ ساعت روی این پوشش و زیرلایه انجام شد که در این آزمون هیچ‌گونه جداشدگی پوشش رخ نداده و نرخ تخریب پوشش در این حالت ۸/۱۵ mpy بود که نسبت به چدن بدون پوشش با نرخ تخریب ۳۸۱ mpy بهبود ۴۶ برابری دارد.

کلیدواژه: خوردگی، الکترولس نیکل - فسفر، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، خوردگی فرسایشی، چدن نشکن

Improving the Adhesion and Resistance to Erosion Corrosion of Electroless Nickel-Phosphorus Coating Applied on Ductile Cast Iron Using Nickel Intermediate Layer

H. Kheirabadi¹, S.R.Allahkaram^{2*}

¹MSc, School of Metallurgy and Materials Engineering, Mechanically Assisted Corrosion Lab (MACL), College of Engineering, University of Tehran

^{2*}Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

* Corresponding Author: akaram@ut.ac.ir

Submission: 2025, 04, 10 Acceptance: 2025, 06, 20

Abstract

Electroless nickel-phosphorus coatings are widely used in industries due to their excellent corrosion and wear resistance. These coatings are applied on various substrates, but the coating applied on parts made of cast iron does not have good adhesion due to the presence of graphite in their structure, and cast irons are usually not coated by this method. This research aims to provide a solution to improve the adhesion of electroless nickel-phosphorus coating to the ductile cast iron substrate with spherical graphite. For this purpose, the surface of GGG50 cast iron was coated using an intermediate layer of nickel applied by electroplating, and the electroless coating was deposited on this intermediate layer. Different microscopic methods were used to examine the applied coating, and its adhesion was tested according to the ISO 2819 standard. Also, the corrosion resistance of the coating in different thicknesses was examined by Tafel polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy, which revealed that the coating with a thickness of 48 microns had a corrosion rate of 0.4 mpy which was the lowest corrosion rate and 13 times more resistant than uncoated cast iron. Also, the erosion-corrosion test was performed using the slurry pot method for 16 hours on this coating and the substrate. In this test, there was no separation of the coating, and the degradation rate of the coating was 8.15 mpy, which, compared to uncoated cast iron with a degradation rate of mpy 381, had a 46-fold improvement.

Keywords: Corrosion, Electroless nickel – phosphorous, Electrochemical impedance spectroscopy, Erosion corrosion, Ductile cast iron.

۱- مقدمه

پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر (ENP)^۱ پس از اعمال، دارای سطحی یکنواخت، سخت، نسبتاً شکننده، لغزنده^۲ و دارای مقاومت به خوردگی بالایی هستند [۱]. این پوشش‌ها را می‌توان عملیات حرارتی کرد که باعث افزایش سختی آن‌ها می‌شود اما به دلیل ایجاد ترک در پوشش، از مقاومت به خوردگی آن کاسته خواهد شد. بنابراین در کاربردهایی که مقاومت به خوردگی مدنظر است بایستی از رسیدن به حداکثر سختی پرهیز کرد [۲].

از جمله عوامل مهم در زمینه رفتار خوردگی این پوشش‌ها، میزان فسفر در آنها می‌باشد. به طوری که با افزایش میزان فسفر در پوشش، ساختار پوشش به صورت آمورف درخواهد آمد. پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر با توجه به میزان فسفر موجود در آنها به سه دسته کم فسفر ($P < 5\text{wt}\%$)، با فسفر متوسط ($5\text{wt}\% < P < 8\text{wt}\%$) و با فسفر زیاد ($P > 8\text{wt}\%$) تقسیم‌بندی می‌شوند. پوشش‌های کم فسفر ساختار بلورین داشته و پوشش‌های با فسفر زیاد ساختار آمورف دارند. ساختار پوشش‌های با فسفر متوسط نیز مخلوط آمورف و بلورین می‌باشد [۳].

در اکثر تحقیقات مربوط به پوشش‌های ENP، پوشش روی زیرلایه‌هایی مانند فولاد و مس اعمال شده که سطح کاتالیستی داشته و پوشش به راحتی روی آنها رسوب خواهد کرد اما در سالیان اخیر و با نیاز صنایع مختلف به اعمال پوشش ENP روی قطعات چدنی، تحقیقات جدیدی در این زمینه انجام شده است. خواص فوق‌العاده چدن مانند قابلیت ریخته‌گری عالی، شکل‌پذیری مناسب، قابلیت ماشینکاری و نیز جذب ارتعاش آن باعث استفاده گسترده از این آلیاژ در صنایع مختلف شده است و اعمال پوشش‌های ENP روی این قطعات از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. چالش موجود در این زمینه این است که با توجه به اینکه سطح گرافیت یک سطح کاتالیستی نیست، رسوب پوشش روی آن انجام نشده و از این جهت ایجاد یک پوشش یکنواخت و چسبنده ENP روی

قطعات چدنی حاوی گرافیت آزاد (چدن‌های خاکستری و نشکن) به راحتی امکان‌پذیر نخواهد بود [۴ و ۵].

در زمینه رسوب پوشش ENP روی سطح زیرلایه چدنی مقالات محدودی در دسترس می‌باشد که از جمله آن می‌توان به تحقیقات فورستیر^۳ و همکاران [۴ و ۶] در سال ۲۰۱۸ و تحقیقات پارک^۴ و همکاران [۵، ۷ و ۸] در سال ۲۰۱۹ اشاره کرد.

تحقیقات فورستیر و همکاران [۴] در زمینه اعمال پوشش ENP روی زیرلایه چدن داکتیل نشان داد در صورتیکه پوشش‌دهی پس از سنباده‌زنی و تمیزکاری قطعه چدنی در استون و بدون عملیات اضافه دیگری انجام شود، در دقایق ابتدایی پوشش‌دهی که ضخامت پوشش اندک است، رسوب پوشش صرفاً روی قسمت‌هایی از سطح انجام می‌شود که فریت در تماس با حمام پوشش‌دهی است. با افزایش مدت زمان پوشش‌دهی، به تدریج پوشش از اطراف گرافیت‌ها پیشروی کرده و روی گرافیت را می‌پوشاند ولی چون روی گرافیت رسوب نکرده بود چسبندگی مطلوبی نخواهد داشت.

تحقیقات پارک و همکاران [۵، ۷ و ۸] نیز در زمینه اعمال پوشش ENP روی زیرلایه چدن خاکستری و بررسی رفتار پوشش حاصله در برابر حملات کاویتاسیونی متمرکز بود. در این تحقیقات زمان پوشش‌دهی ثابت بوده از غلظت‌های مختلف پایدارکننده نیترات سرب در حمام پوشش‌دهی استفاده شده بود. در غلظت‌های زیاد پایدارکننده، نرخ رسوب پوشش روی زیرلایه چدن خاکستری کم بود که منجر به تشکیل یک لایه نازک از پوشش روی زیرلایه شد. در این حالت نیز مشابه تحقیق فورستیر مشاهده شد که در پوشش‌های با ضخامت کم، پوشش روی لایه‌های گرافیتی رسوب نکرده و با افزایش ضخامت پوشش (کاهش غلظت پایدارکننده) به تدریج از اطراف این لایه‌های گرافیتی پوشش رسوب کرده و روی لایه‌های گرافیتی را پوشانده است. البته بدلیل عدم چسبندگی مناسب پوشش به زیرلایه، پوشش در برابر حملات کاویتاسیون مقاومت مطلوبی نداشت. هدف از تحقیق حاضر در وهله اول بررسی پوشش

^۱Electroless nickel - phosphorous^۲Lubricious^۳Forestier^۴Park

دولایه نیکل / نیکل - فسفر روی زیرلایه چدن داکتیل است که لایه میانی نیکل اولیه توسط روش آبکاری الکتریکی و به منظور بهبود چسبندگی پوشش الکترولس نیکل - فسفر ثانویه اعمال شده است.

همچنین جهت مشخص کردن ضخامت مناسب پوشش، آزمون‌های الکتروشیمیایی شامل پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و نیز طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شده است. در نهایت نیز جهت اطمینان از کیفیت پوشش و بررسی مقاومت آن در برابر حملات خوردگی فرسایشی، آزمون خوردگی فرسایشی به روش محفظه دوغاب^۱ انجام شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

پوشش‌دهی روی نمونه‌هایی به ابعاد $2 \times 2 \times 1 \text{ cm}^3$ از جنس چدن نشکن GGG50 مطابق استاندارد DIN 1693 (معادل EN-GJS-500-7 مطابق استاندارد EN 1563) انجام شد

که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ و تصویر SEM از ریزساختار آن در شکل ۱ آورده شده است.

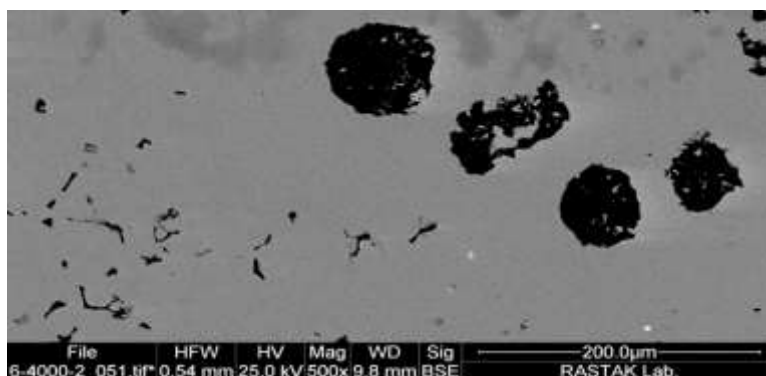
مراحل پوشش‌دهی شامل سنباده‌زنی تا سنباده شماره ۴۰۰ و سپس تمیز کردن نمونه‌ها در التراسونیک استون به مدت ۶ دقیقه بود. پس از آن لایه میانی نیکل به روش استرایک وود^۲ روی نمونه‌ها اعمال شده و سپس نمونه‌ها در حمام پوشش ENP پوشش‌دهی شدند.

محلول مورد استفاده به منظور اعمال لایه میانی نیکل شامل 240 g/L کلرید نیکل شش آبه (مرک) و 120 ml/L هیدروکلریک اسید بود.

اعمال لایه میانی نیکل در دمای اتاق صورت گرفت و شامل ۹۰ ثانیه عملیات آندی با دانسیته جریان 16 mA / cm^2 و ۱۵۰ ثانیه عملیات کاتدی به دانسیته جریان 86 mA / cm^2 و با استفاده از الکتروود مقابل از جنس نیکل (محصول شرکت صنایع شیمیایی معین توس) بود.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی چدن نشکن GGG50

عنصر	C	Si	Mn	P	S	Mg	Fe
درصد وزنی	۳/۶ - ۳/۸	۲/۵ - ۲/۹	۰/۵ - ۰/۷	حداکثر ۰/۰۸	حداکثر ۰/۰۲۵	۰/۰۳ - ۰/۰۵	باقیمانده



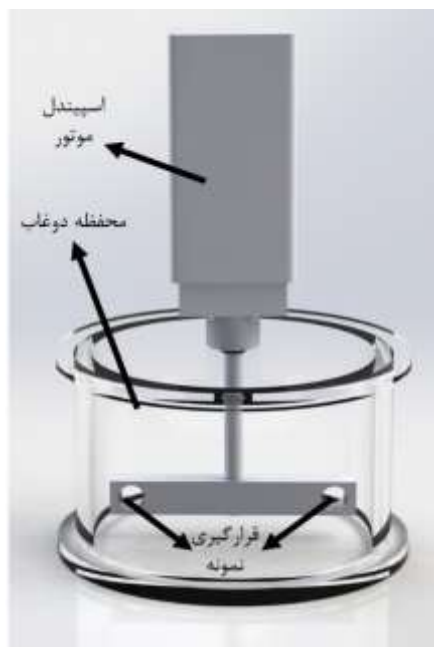
شکل ۱. تصویر SEM از ساختار چدن نشکن زیرلایه.

^۱Slurry pot

^۲Wood strike

الکترولیت ۳/۵ درصد وزنی NaCl و رسیدن سیستم به حالت پایدار انجام شدند. آزمون‌های پلاریزاسیون با سرعت اسکن ۱ mV/s و دامنه ولتاژ ۲۵۰ mV تا ۳۵۰ mV نسبت به پتانسیل مدار باز در الکترولیت مورد اشاره انجام شد. نمودارهای حاصل از آزمون‌های پلاریزاسیون توسط نرم‌افزار CView 2 مورد آنالیز قرار گرفته و کمیت‌های مورد نیاز از آن‌ها استخراج شدند. آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز در دامنه پتانسیل ± 5 mV نسبت به پتانسیل مدار باز و در دامنه فرکانس ۰/۰۱ تا ۱۰۰۰۰ هرتز در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl انجام شد. نمودارهای حاصل از این آزمون توسط نرم‌افزار ZView 2 مورد آنالیز قرار گرفته و کمیت‌های مورد نیاز از آن‌ها استخراج شد.

به منظور بررسی چسبندگی و مقاومت پوشش در برابر حملات خوردگی فرسایشی، دستگاهی به منظور شبیه‌سازی این فرآیند در آزمایشگاه جنبه‌های مکانیکی خوردگی دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه تهران به روش محفظه دوغاب طراحی و ساخته شد که شماتیک این دستگاه در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲. شماتیک دستگاه مورد استفاده به منظور انجام آزمون خوردگی فرسایشی.

برای ایجاد پوشش ENP از محلول تجاری اسلوتر^۱ مدل SLOTONIP 70 A استفاده شد. فرآیند پوشش‌دهی در دمای ۹۱-۹۲ °C و pH = ۴/۷ انجام شد. هر نمونه با سطح ۸ cm² در ۲۰۰ ml محلول تازه پوشش‌دهی شد. پوشش‌دهی به مدت زمان‌های ۱ ساعت، ۲ ساعت و ۴ ساعت انجام شد که این نمونه‌ها به ترتیب E1 و E2 و E4 نام گرفتند.

بررسی‌های میکروسکوپ نوری و الکترونی روی سطح و سطح مقطع نمونه‌های پوشش‌دهی شده و پس از سنباده‌زنی و پولیش کاری انجام شد. بررسی‌های میکروسکوپ نوری توسط میکروسکوپ الپوس^۲ مدل BH و بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی توسط میکروسکوپ کوانتا^۳ ۲۰۰ ساخت ایالات متحده و با ولتاژ شتاب‌دهی ۲۵ kV انجام شد. به منظور بررسی درصد فسفر در پوشش و نیز توزیع عناصر از آنالیزهای EDS و نیز نقشه‌های عنصری و اسکن‌های خطی عناصر هنگام بررسی‌های میکروسکوپی استفاده شد. هم‌چنین میکرو سختی سنجی و یکرز روی سطح مقطع پوشش E2 و زیرلایه چدنی و با اعمال ۱۰۰ گرم نیرو و زمان ماند ۱۰ ثانیه توسط دستگاه ویلسون^۴ مدل ۱۲۰۲ انجام شد.

آزمون چسبندگی مطابق استانداردهای ISO 2819 : 2017 (E) و ASTM B571 - 18 [۹ و ۱۰] روی نمونه E2 انجام شد. مطابق هردو این استانداردها، امکان بررسی چسبندگی پوشش الکترولس نیکل با روش حرارت‌دهی و سپس کوئنچ آن وجود دارد. تفاوت این استانداردها در دمای حرارت‌دهی نمونه می‌باشد که استاندارد ASTM B571 دمای حرارت‌دهی ۲۵۰ °C و استاندارد ISO 2819 دمای حرارت‌دهی ۳۰۰ °C را پیشنهاد می‌دهند. در این پژوهش، دمای حرارت‌دهی ۳۰۰ °C مطابق استاندارد ISO 2819 انتخاب شد. پس از انجام آزمون چسبندگی، سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ استریوگراف مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها، آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی توسط دستگاه سولارترون^۵ ساخت کشور انگلستان و با استفاده از الکتروود کمکی پلاتینی و الکتروود مرجع کالومل اشباع انجام شدند. سطح در تماس نمونه‌ها در این آزمون‌ها برابر ۰/۵ cm² بوده و آزمون‌ها پس از یک ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در

¹Schlottter

²Olympus

³Quanta

⁴Wilson

⁵Solartron

نمونه‌های تهیه شده استوانه‌ای در سوراخ‌های تعبیه شده در پروانه این دستگاه قرار گرفته و پروانه با سرعت ۲۰۰۰ RPM شروع به چرخش کرده و سطحی از نمونه که حین آزمون با الکترولیت در تماس است برابر $8/27 \text{ cm}^2$ می‌باشد. با توجه به اینکه نمونه‌ها در شعاع ۴۸ mm از محور چرخش قرار می‌گیرند، سرعت حرکت خطی نمونه‌ها برابر 10 m/s می‌باشد. محلول مورد استفاده در این آزمون شامل محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl و ۱۰ درصد وزنی از ذرات ساینده سیلیکا (SiO_2) با اندازه ذرات $500 - 700 \mu\text{m}$ می‌باشد.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی و نوری از سطح و سطح مقطع نمونه پوشش‌دهی شده E2 در شکل ۴ آورده شده است. همانطور که در شکل ۴-د نیز دیده می‌شود پوشش به خوبی روی کره گرافیتی رسوب کرده است. هم‌چنین فصل مشترک بین پوشش و زیرلایه که در شکل ۴-ب نشان داده شده است صاف بوده و در هیچ نقطه‌ای عدم پیوستگی و عیوبی مانند ترک یا حفره ملاحظه نمی‌شود. پوشش به صورت متراکم و چسبنده روی زیرلایه رسوب کرده که نویدبخش خواص مطلوبی می‌باشد.

یکی از ویژگی‌های مهم پوشش‌های نیکل - فسفر، درصد فسفر موجود در پوشش و نیز توزیع آن در امتداد ضخامت پوشش می‌باشد. میزان فسفر موجود در پوشش ساختار آن را تعیین می‌کند و چنانچه درصد وزنی فسفر بیشتر از ۸ درصد باشد، ساختار پوشش حاصله آمورف خواهد بود [۱۱].

آنالیز EDS نمونه E2 که در شکل ۵-الف آورده شده است نشان می‌دهد که پوشش حاصل حاوی عناصر نیکل و فسفر بوده و درصد وزنی و درصد اتمی فسفر در پوشش به ترتیب برابر ۸/۵٪ و ۱۵٪ می‌باشد. این میزان فسفر باعث حصول پوششی با ساختار آمورف خواهد شد که مقاومت به خوردگی بسیار مطلوبی را دارا می‌باشد.

بعلاوه مشاهده می‌شود که در طیف EDS پوشش به جز پیک‌های مربوط به عناصر نیکل و فسفر پیک‌های دیگری مشاهده نمی‌شود که نشانگر خلوص پوشش می‌باشد. هم‌چنین، توزیع عناصر نیکل و فسفر در امتداد ضخامت این نمونه در شکل ۵-ب آورده شده است. مشاهده می‌شود که توزیع یکنواختی در پوشش وجود دارد و جدایش^۱ رخ نداده است.

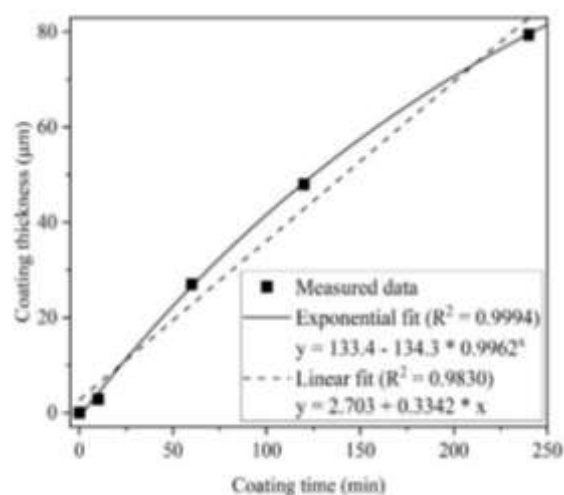
نمونه‌های تهیه شده استوانه‌ای در سوراخ‌های تعبیه شده در پروانه این دستگاه قرار گرفته و پروانه با سرعت ۲۰۰۰ RPM شروع به چرخش کرده و سطحی از نمونه که حین آزمون با الکترولیت در تماس است برابر $8/27 \text{ cm}^2$ می‌باشد. با توجه به اینکه نمونه‌ها در شعاع ۴۸ mm از محور چرخش قرار می‌گیرند، سرعت حرکت خطی نمونه‌ها برابر 10 m/s می‌باشد. محلول مورد استفاده در این آزمون شامل محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl و ۱۰ درصد وزنی از ذرات ساینده سیلیکا (SiO_2) با اندازه ذرات $500 - 700 \mu\text{m}$ می‌باشد.

آزمون خوردگی فرسایشی نمونه‌ها به مدت ۱۶ ساعت انجام شده و میزان جرم از دست رفته در فواصل چهار ساعته اندازه‌گیری شد. شایان ذکر است سطح نمونه‌ها پس از انجام آزمون خوردگی فرسایشی توسط میکروسکوپ استریوگراف "MEIJ" و نیز لامپ ذره بین مورد بررسی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریخت‌شناسی و ساختار پوشش

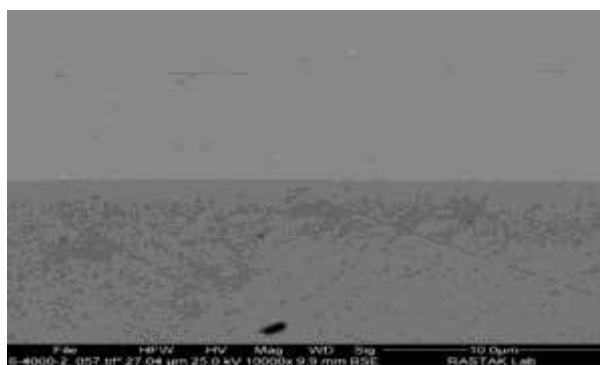
نمودار مقدار ضخامت پوشش در زمان‌های مختلف پوشش‌دهی در شکل ۳ آورده شده است.



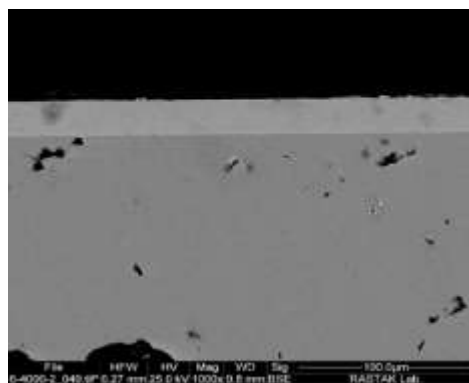
شکل ۳. نمودار ضخامت پوشش الکترولس نیکل - فسفر در زمان‌های مختلف پوشش‌دهی.

مشاهده می‌شود که افزایش ضخامت پوشش با افزایش زمان

^۱segregation



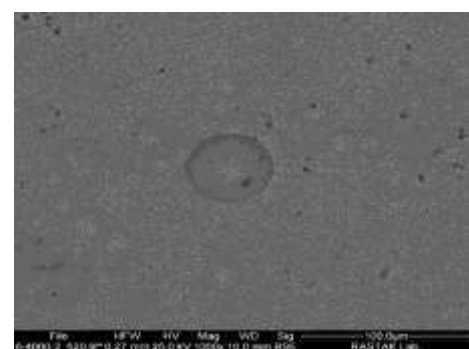
(ب)



(الف)

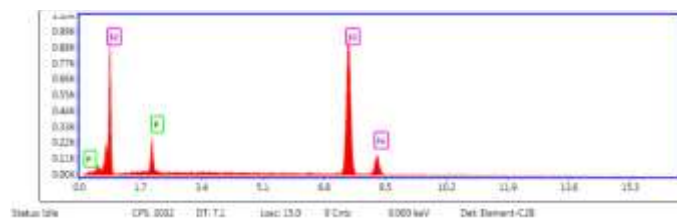


(د)

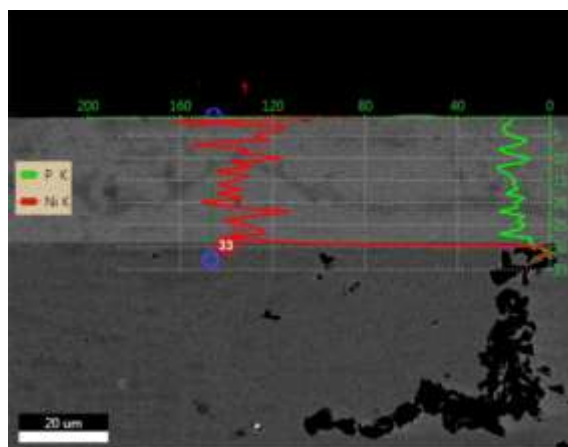


(ج)

شکل ۴. تصاویر میکروسکوپی نوری و الکترونی از سطح و سطح مقطع نمونه E2 (الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی از سطح مقطع نمونه پوشش دهی شده (ب) فصل مشترک زیرلایه و پوشش در بزرگنمایی ۱۰ هزار برابر (ج) تصویر میکروسکوپی الکترونی از سطح مقطع نمونه E2 (د) تصویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع نمونه پوشش دهی شده.



(الف)



(ب)

شکل ۵. آنالیز EDS نمونه E2 (الف) آنالیز EDS از سطح مقطع نمونه E2 (ب) اسکن خطی از سطح مقطع نمونه E2.

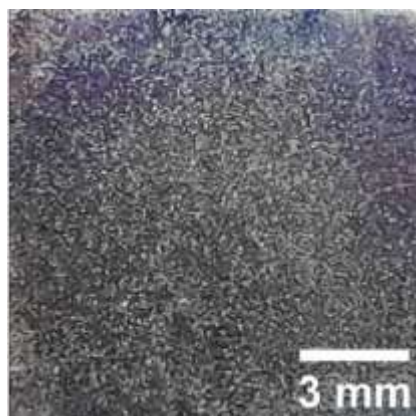
۳-۲- چسبندگی

مطابق استاندارد [۹] ISO 2819 به منظور بررسی چسبندگی پوشش، نمونه E2 از دمای 300°C در آب کوئنچ شد. هرگونه جداشدگی^۱ پوشش در این حالت نشانگر عدم چسبندگی مناسب پوشش به زیرلایه می باشد. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، هیچ گونه جداشدگی پوشش پس از انجام آزمون چسبندگی رخ نداده است. بنابراین مطابق این استاندارد پوشش از چسبندگی مطلوبی برخوردار بوده و اعمال لایه میانی نیکل روش مناسبی به منظور آماده سازی سطح می باشد. شایان ذکر است چسبندگی پوشش در آزمون خوردگی فرسایشی نیز مدنظر می باشد و چنانچه پوشش از چسبندگی مناسبی برخوردار نباشد، حین انجام این آزمون پوشش کنده خواهد شد.

۳-۳- آزمون های الکتروشیمیایی

به منظور بررسی اثر ضخامت پوشش، نمونه های E1، E2، E4 و

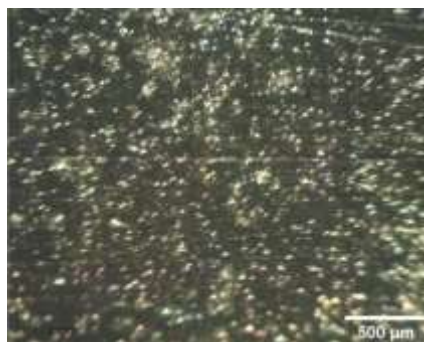
نیز زیرلایه چدنی بدون پوشش تحت آزمون های الکتروشیمیایی قرار گرفتند. نمودار بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون در شکل ۷ آورده شده است. هم چنین، پارامترهای حاصل از این آزمون در جدول ۲ گزارش شده اند. در نمونه E4 ضخامت بالاتر پوشش موجب تجمع تنش در پوشش شده [۱۲] که این پدیده به تضعیف عملکرد این پوشش در برابر حمله خوردگی منجر شده است. مقاومت به خوردگی نمونه E2 براساس معیار کاهش ضخامت (mpy) ۱۳ برابر بهتر از نمونه بدون پوشش است و بنابراین مدت زمان ۲ ساعت پوشش دهی به عنوان حالت بهینه انتخاب شد. در واقع با افزایش ضخامت پوشش تا ۴۸ میکرومتر خواص پوشش افت نکرده است پس عمر قطعه بیشتر خواهد بود. نرخ خوردگی نمونه های E1 و E2 صرفاً حدود ۲۰٪ اختلاف دارند و نمودارهای پلاریزاسیون این پوشش ها به میزان زیادی با یکدیگر هم پوشانی دارند.



(ب)

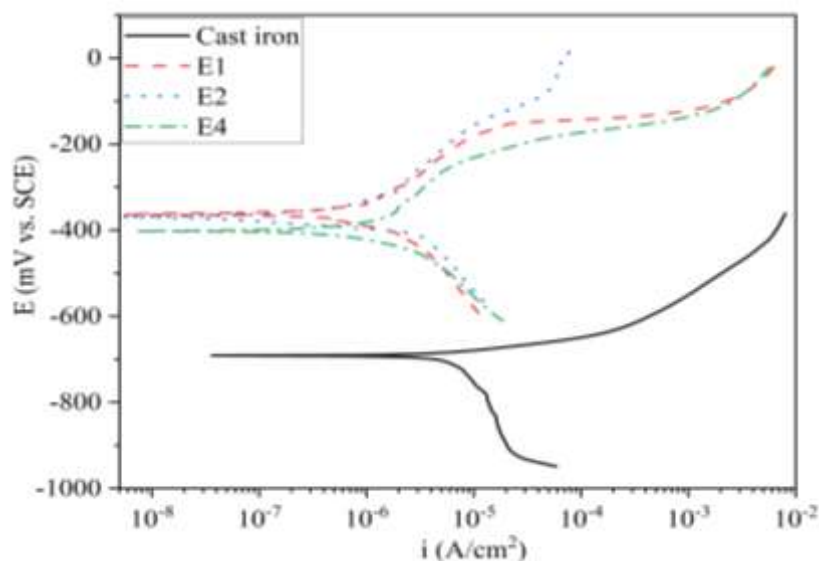


(الف)



(ج)

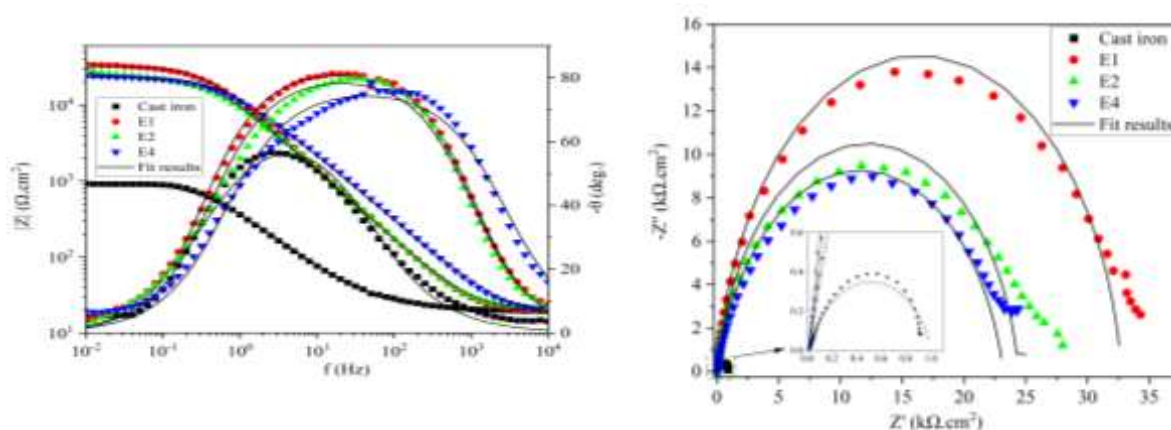
شکل ۶. تصویر نمونه E2 قبل و بعد از انجام آزمون چسبندگی. (الف) قبل از انجام آزمون چسبندگی (ب) بعد از انجام آزمون چسبندگی تصویر استریوگراف در بزرگنمایی ۲۰ برابر پس از انجام آزمون چسبندگی.



شکل ۷. نمودار پلاریزاسیون نمونه چدنی (بدون پوشش) و نمونه‌های پوشش‌دهی شده با ضخامت‌های مختلف.

جدول ۲. پارامترهای حاصل از آزمون پلاریزاسیون نمونه‌ی بدون پوشش و نمونه‌های پوشش‌دهی شده با ضخامت‌های مختلف

نمونه	شدت جریان خوردگی i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	نرخ خوردگی (mpy)	پتانسیل خوردگی E_{corr} (mV vs SCE)	شیب تافل آنودی (mV/decade)	شیب تافل کاتدی (mV/decade)
Cast Iron	۱۰/۷۰	۵/۱۹	-۶۹۲/۳	۶۷/۵	۱۰۵۸
E1	۱/۰۹	۰/۴۹	-۳۶۲/۷	۱۹۱/۹	۲۶۶/۲
E2	۰/۸۹	۰/۴۰	-۳۷۰/۲	۲۲۳/۶	۲۷۸
E4	۱/۶۹	۰/۷۵	-۴۰۱/۸	۲۵۷/۴	۱۹۷/۷



(ب)

(الف)

شکل ۸. نمودارهای حاصل از انجام آزمون امپدانس الکتروشیمیایی روی نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش‌دهی شده با ضخامت‌های مختلف (الف) نمودار نایکوئیست (ب) نمودار باد - فاز.

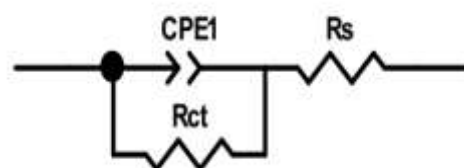
پوشش دهی شده و سطح چدن در نمونه بدون پوشش) و R_s مقاومت محلول در حد فاصل الکتروکاتالیز (نمونه آزمون) و الکتروکاتالیز مرجع را نشان می‌دهد که تقریباً ثابت است.

سطح الکتروکاتالیز (پوشش ENP یا سطح چدن در مورد نمونه بدون پوشش) رفتار ایده آل خازنی از خود نشان نداده که باعث می‌شود به جای خازن از المان فاز ثابت به منظور مدلسازی این بخش از سیستم استفاده شود. موارد مختلفی باعث می‌شوند که سطح تحت آزمون از رفتار ایده آل خازنی فاصله بگیرد. از جمله این موارد می‌توان به مواردی مانند زبری سطح، میکرو-حفرات موجود در سطح و ناهمگونی‌های ساختاری سطح اشاره کرد که باعث می‌شوند واکنش پذیری سطح در نقاط مختلف متفاوت بوده و استفاده از خازن ایده آل برای مدلسازی این سطح با خطای زیادی همراه باشد [۱۳].

المان فاز ثابت توسط پارامترهای Q و n معرفی می‌شود. پارامتر n یک پارامتر بدون واحد بوده که مقدار عددی آن بین صفر و یک می‌باشد. در حالتیکه $n=1$ سیستم رفتار ایده آل خازنی از خود نشان می‌دهد و مقدار n در المان فاز ثابت معمولاً بالای ۰/۶ می‌باشد. واحد پارامتر Q نیز $Fs^{(n-1)}cm^{-2}$ می‌باشد [۱۴].

به منظور بررسی بیشتر رفتار خوردگی نمونه‌ها، آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز روی نمونه‌ها انجام شده و نمودارهای مربوطه در شکل ۸ آورده شده است. نتایج حاصل از این آزمون نشان می‌دهد که در پوشش‌ها نیز مانند نمونه بدون پوشش، یک ثابت زمانی وجود دارد. بنابراین پوشش یکپارچه بوده و حفرات یا ترک‌هایی که به سطح زیرلایه برسند در پوشش وجود ندارد.

رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها و نیز نمونه بدون پوشش توسط مدار رندالز که در شکل ۹ آورده شده است شبیه‌سازی شده و پارامترهای آن در جدول ۳ آورده شده است.



شکل ۹. مدار رندالز مورد استفاده جهت شبیه‌سازی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های با یک ثابت زمانی.

المان فاز ثابت ($CPE1$) و مقاومت در برابر انتقال بار (R_{ct}) مربوط به سطح نمونه است (پوشش حاصله در نمونه‌های

جدول ۱. پارامترهای حاصل از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌ی بدون پوشش و نمونه‌های پوشش دهی شده با ضخامت‌های مختلف

المان فاز ثابت			f_{max}	مقاومت انتقال بار $R_{ct} (k\Omega.cm^2)$	مقاومت محلول $R_s (\Omega.cm^2)$	نمونه
$C_{dl} (\mu F/cm^2)$	$Q (\mu F.s^{n-1}/cm^2)$	n				
۷۱/۵	۵۵۵/۶	۰/۷۸۵۳	۰/۳۱۶	۰/۹۸۶۵	۲۰/۲۳	Cast Iron
۱۵/۹۴	۱۴/۸۹	۰/۹۲۶۰	۰/۳۹۸	۳۲/۷۲	۱۹/۰۷	E1
۱۸/۸۷	۱۷/۲۹	۰/۹۰۴۸	۰/۳۹۸	۲۴/۴۰	۲۰/۴۱	E2
۱۴/۱۶	۱۲/۸۵	۰/۸۶	۰/۵۰۱	۲۲/۷۲	۱۷/۳۲	E4

نکته: f_{max} فرکانس در نقطه بیشینه "Z- در نمودار نایکوئیست می‌باشد.

با فرض خوردگی یکنواخت پوشش) برای نمونه‌های E1، E2 و E4 به ترتیب بالغ بر ۲ سال و دو ماه، ۴ سال و ۹ ماه و ۴ سال و دو ماه خواهد بود. مشاهده می‌شود که از این منظر نمونه E2 مزیت بسیار چشمگیری نسبت به نمونه E1 دارد.

۴-۳- آزمون خوردگی فرسایشی

مقادیر کاهش وزن به ازای واحد سطح نمونه پوشش E2 و نمونه چدن بدون پوشش در بازه‌های ۴ ساعته از آزمون خوردگی فرسایشی در شکل ۱۰ آورده شده است. پس از ۱۶ ساعت آزمون خوردگی فرسایشی، کاهش جرم رخ داده در نمونه بدون پوشش برابر $12/90 \text{ mg/cm}^2$ و برای نمونه پوشش‌دهی شده برابر $0/30 \text{ mg/cm}^2$ بود که با توجه به این مقادیر، نرخ تخریب پس از ۱۶ ساعت آزمون خوردگی فرسایشی برای چدن بدون پوشش 381 mpy و برای پوشش E2 برابر $8/15 \text{ mpy}$ می‌باشد. شایان ذکر است سختی نمونه E2 برابر 612 ویکرز و سختی چدن زیرلایه 218 ویکرز می‌باشد. همانطور که در شکل ۱۰ هم مشخص است برای نمونه بدون پوشش میزان کاهش وزن در ابتدا کم بوده ولی در ادامه افزایش می‌یابد. این پدیده به دلیل افزایش زبری سطح نمونه در اثر حملات خوردگی فرسایشی می‌باشد. در ابتدا که سطح سنباده خورده نمونه در تماس با آب و ذرات ساینده قرار می‌گیرد میزان کاهش وزن پایین است؛ اما پس از اتمام ۴ ساعت اولیه آزمون، به دلیل سختی پایین چدن و برخورد ذرات ساینده به آن زبری سطح نمونه افزایش یافته و فرورفتگی‌های موجود در سطح منجر به افزایش سطح موثر در تماس با الکترولیت خواهند شد. هم‌چنین کرنش‌های موجود آمده در اثر ایجاد فرورفتگی‌های سطح نیز به افزایش نرخ خوردگی منجر خواهد شد [۱۹]. در نمونه E2 رفتاری متفاوت مشاهده می‌شود و میزان کاهش جرم نمونه در نیمه اول آزمون بسیار بیشتر از نیمه دوم است. در واقع در نمونه پوشش‌دهی شده، با گذشت زمان سیستم به یک حالت پایدار رسیده و از میزان کاهش جرم کاسته می‌شود.

هم‌چنین تصاویر سطح نمونه پوشش‌دهی شده قبل و بعد از آزمون خوردگی فرسایشی در شکل ۱۱ آورده شده است. مشاهده می‌شود که پس از اتمام آزمون خوردگی فرسایشی هیچ‌گونه جداشدگی پوشش رخ نداده و پوشش چسبندگی خود را حین آزمون حفظ کرده است که این پدیده به دلیل اعمال لایه میانی نیکل رخ داده است.

برای محاسبه ظرفیت خازن موثر با توجه به پارامترهای المان فاز ثابت و مقاومت در برابر انتقال بار روابط مختلفی وجود دارد. رابطه ۱ اولین بار در سال ۱۹۸۴ توسط "براگ" [۱۵] معرفی شد و رابطه ۲ در سال ۲۰۰۱ توسط "هسو" و "منسفلد" [۱۶] ارائه شد.

$$C_{dl} = Q \frac{1}{n} \left(\frac{1}{R_{\Omega}} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{\frac{1-n}{n}} \quad \text{رابطه ۱:}$$

$$C_{dl} = Q f_{max}^{n-1} \quad \text{رابطه ۲:}$$

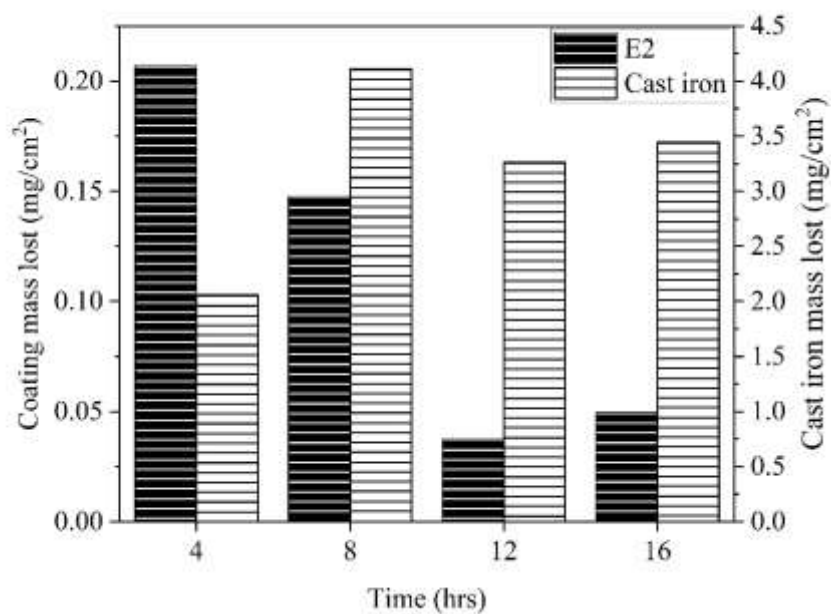
در روابط حاضر، C_{dl} ظرفیت موثر یا ظرفیت معادل خازن لایه دوگانه می‌باشد. پارامترهای Q و n پارامترهای المان فاز ثابت هستند. R_{Ω} مقاومت اهمیک سیستم بوده و R_{ct} مقاومت لایه دوگانه در برابر انتقال بار می‌باشد. هم‌چنین f_{max} مقدار فرکانس در هنگام بیشینه شدن قسمت موهومی نمودار نایکوئیست می‌باشد. رابطه ۱ در شرایطی مورد استفاده قرار می‌گیرد که انحراف رفتار سطح الکتروکاتالیست از حالت ایده‌آل خازنی ناشی از ناهمگونی‌های ۲ بعدی در سطح باشد و نیز ضریب n در المان فاز ثابت بیشتر از $0/8$ بدست آمده باشد [۱۷ و ۱۸]. در پژوهش حاضر ضریب n کمتر از $0/8$ نیز به دست آمده است؛ بنابراین در این تحقیق برای محاسبه ظرفیت خازن موثر از رابطه ۲-۴ استفاده می‌شود.

همانطور که در نتایج آزمون EIS نیز مشاهده می‌شود، نمونه E4 کمترین مقاومت را در برابر انتقال بار دارد که با نتایج آزمون پلاریزاسیون نیز همخوانی دارد. البته همانطور که در نمودار نایکوئیست مشاهده می‌شود نمونه E1 رفتار بهتری از نمونه E2 داشته است در حالیکه در نمودار پلاریزاسیون مشاهده شد که مقاومت به خوردگی نمونه E2 بهتر بوده است. گرچه اختلاف بین نمونه‌های E1 و E2 در هر دو حالت چندان چشمگیر نیست. هم‌چنین مشاهده می‌شود که ظرفیت خازن C_{dl} در پوشش‌ها اختلاف چندانی با هم ندارند ولی نمونه چدن پوشش میزان C_{dl} بسیار بالایی دارد که ناشی از سطح ضعیف‌تر آن و تخلخل‌های موجود در سطح می‌باشد. می‌توان اظهار کرد ضخامت پوشش چندان روی این پارامتر موثر نیست. نکته قابل توجه در زمینه انتخاب ضخامت مناسب پوشش‌دهی این است که هرچه پوشش اعمالی از ضخامت بیشتری برخوردار باشد عمر مفید قطعه نیز افزایش خواهد یافت. با توجه به ضخامت پوشش‌ها و نیز نرخ خوردگی آنها، مدت زمان لازم جهت تخریب کامل پوشش (و

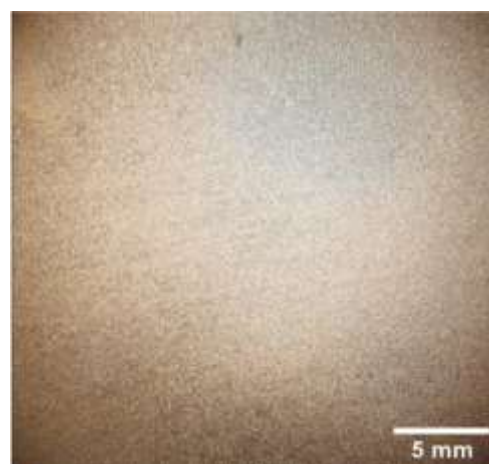
¹Brug

²Hsu

³Mansfeld



شکل ۱۰. مقادیر کاهش وزن نمونه‌ها در بازه‌های ۴ ساعته در اثر آزمون خوردگی فرسایشی.



(الف)

(ب)

شکل ۱۱. تصاویر استرویوگراف از سطح نمونه پوشش‌دهی شده قبل و بعد از انجام آزمون خوردگی فرسایشی. (الف) سطح نمونه قبل انجام آزمون خوردگی فرسایشی؛ (ب) سطح نمونه پس از ۱۶ ساعت آزمون خوردگی فرسایشی.

۴- نتیجه گیری

- با اعمال لایه میانی نیکل، پوشش الکترولس نیکل - فسفر اعمال شده به طور یکنواخت روی زیرلایه و گرافیت های سطح از اولین لحظات پوشش دهی رسوب کرده و چسبندگی مطلوبی را حاصل کرد.
- افزایش مدت زمان اعمال پوشش تا ۲ ساعت اثر مخربی نداشته اما پس از آن منجر به تجمع تنش در پوشش شده و مقاومت به خوردگی آن را کاهش می دهد. بهترین مقاومت به خوردگی را پوشش با ضخامت ۵۰ میکرون با نرخ خوردگی ۰/۳۹۷۴ mpy حاصل کرد که در مقایسه با نرخ خوردگی ۵/۱۹۲ mpy چدن بدون پوشش، بهبود ۱۳ برابری را نشان می دهد.
- پوشش اعمالی در برابر حملات خوردگی فرسایشی نیز مقاومت خوبی داشته و از زیرلایه جدا نشد. نرخ تخریب پوشش در آزمون خوردگی فرسایشی ۴۶ برابر بهتر از نمونه بدون پوشش بود.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله نویسندگان از حمایت مالی شرکت فولاد مبارکه اصفهان در اجرای این پژوهش صمیمانه قدردانی می نمایند.

مراجع

- [1] H. Kheirabadi, S. R. Allahkaram, and A. Zarebidaki, Enhanced erosion-corrosion resistance of monolithic ENP coating on ductile cast iron by using electrochemical pretreatment and heat treatment, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 494, 2024, pp. 131525.
- [2] I. A. Shozib, A. Ahmad, A. M. Abdul-Rani, M. Beheshti, and A. A. A. Aliyu, A review on the corrosion resistance of electroless Ni-P based composite coatings and electrochemical corrosion testing methods, *Corrosion Reviews*, Vol. 40, No. 1, 2022, pp. 1-37.
- [3] C. Sun, Q. Gao, Y. Xu, Y. Liu, and H. Li, Insights into the erosion-enhanced corrosion on electroless Ni-P coating from single particle impingement, *Corrosion Science*, Vol. 166, 2020, pp. 108422.
- [4] I. Forestier, G. Berthomé, and Y. Wouters, Study of electroless nickel coatings on EN-GJS-500-7 spheroidal graphite cast iron, *Coatings*, Vol. 8, No. 7, 2018, pp. 239.
- [5] I.-C. Park and S.-J. Kim, Effect of lead nitrate concentration on electroless nickel plating characteristics of gray cast iron, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 376, 2019, pp. 2-7.
- [6] I. Forestier, Thin deposit of multifunctional electroless nickel, University of Grenoble Alpes (ComUE), 2018.
- [7] I.-C. Park and S.-J. Kim, Effect of stabilizer concentration on the cavitation erosion resistance characteristics of the electroless nickel plated gray cast iron in seawater, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 376, 2019, pp. 31-37.
- [8] I.-C. Park and S.-J. Kim, Cavitation erosion behavior in seawater of electroless Ni-P coating and process optimization using Taguchi method, *Applied Surface Science*, Vol. 477, 2019, pp. 37-43.
- [9] ISO 2819:2017, Metallic coatings on metallic substrates – Electrodeposited and chemically deposited coatings – Review of methods available for testing adhesion.
- [10] ASTM B571-18, Standard practice for qualitative adhesion testing of metallic coatings.
- [۱۱] سلیمانی، ط. ربیعزاده، ب. آبشت، ا. شالچی و م. حسینی، اعمال پوشش های کامپوزیتی Ni-P-PTFE به روش الکترولس و بررسی خواص خوردگی و تریبولوژیکی آنها، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، سال دهم، شماره ۳۷ (پاییز ۱۳۹۹)، ص. ۲۷-۳۷.
- [12] R. Jensen, Z. Farhat, M. A. Islam, and G. Jarjoura, Erosion-corrosion of novel electroless Ni-P-NiTi composite coating, *Corrosion and Materials Degradation*, Vol. 4, No. 1, 2023, pp. 120-141.
- [13] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Vol. 1, New Jersey, 2008, pp. 383-389.
- [14] S. M. Gateman, O. Gharbi, N. G. O. Kieu, M. Turmine, and V. Vivier, On the use of a constant phase element (CPE) in electrochemistry, *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, p. 101133.

- [15] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 176, No. 1-2, 1984, pp. 275-295.
- [16] C. H. Hsu and F. Mansfeld, Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance, *Corrosion*, Vol. 57, No. 9, 2001.
- [17] R. Srinivasan and F. Fasmin, *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*, CRC Press, 2021.
- [18] R. Cottis and S. Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise*, NACE International, 1999.
- [19] A. R. K. Rana, M. A. Islam, and Z. Farhat, Effect of graphene nanoplatelets (GNPs) addition on erosion-corrosion resistance of electroless Ni-P coatings, *Journal of Bio- Tribo-Corrosion*, Vol. 6, No. 1, 2020, pp. 1-14.