

تاثیر دانسیته جریان پوشش دهی بر میکروساختار و رفتار خوردگی پوشش Mn-Co-CeO₂ بر روی سطح فولاد AISI 430

علی موسوی^۱، هادی ابراهیمی فر^{۲*} و فرهاد محسنی فر^۳

۱ کارشناس ارشد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، بخش مهندسی مواد، کرمان، ایران

۲ استادیار، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، بخش مهندسی مواد، کرمان، ایران

۳ عضو هیات علمی گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، مجتمع آموزش عالی بم، بم، کرمان، ایران

* نویسنده مسئول: H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۱/۲۰

چکیده

فولاد زنگ نزن فریتی AISI 430 به عنوان اتصال دهنده در پیل های سوختی اکسید جامد استفاده می شود. به منظور بهبود مقاومت به خوردگی این فولاد در شرایط کاری پیل های سوختی اکسید جامد می توان از یک لایه پوشش محافظ و رسانا بر روی اتصال دهنده ها استفاده کرد. در این تحقیق فولاد زنگ نزن فریتی AISI 430 تحت دانسیته جریان های متفاوت (۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ mA/cm²) توسط آبرکاری الکتریکی با منگنز، کبالت و اکسید سریم پوشش داده شد. نمونه های پوشش دار توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) همراه با طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مورد مطالعه قرار گرفتند. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش ها از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی در محلول آبی NaCl ۳٪ استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش شدت جریان پوشش یکنواخت تر شد. نتایج حاصل از پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نشان داد پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان ۶۰۰ mA/cm² مقاومت به خوردگی بهتری (۰.۱۸۶ μA.cm⁻²) نسبت به پوشش های ایجاد شده در دانسیته جریان ۴۰۰ (۲.۰۶ μA.cm⁻²)، ۵۰۰ (۱.۷۶۷ μA.cm⁻²) و ۷۰۰ (۱.۰۲ μA.cm⁻²) دارد. همچنین نتایج حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد ظرفیت پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان ۶۰۰ mA/cm² (۱.۴۷E-۴ Ω⁻¹cm⁻²Sⁿ) نسبت به پوشش های ایجاد شده در دانسیته جریان ۴۰۰ (۲.۵E-۴ Ω⁻¹cm⁻²Sⁿ)، ۵۰۰ (۱.۶E-۴ Ω⁻¹cm⁻²Sⁿ) و ۷۰۰ (۲.۱E-۴ Ω⁻¹cm⁻²Sⁿ) کمتر است که نشان دهنده مقاومت به خوردگی بهتر پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان ۶۰۰ mA/cm² است.

کلیدواژه: میکروساختار، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، امپدانس الکتروشیمیایی، دانسیته جریان، فولاد زنگ نزن فریتی AISI 430، پوشش Mn-Co-CeO₂.

Effect of Current Density of Electrodeposition on Microstructure and Corrosion Behavior of Mn-Co-CeO₂ Coating on AISI 430 Steel

A. Mosavi¹, H. Ebrahimifar^{2*} and F. Mohsenifar³

1. M.Sc.Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, P.O.Box:117 – 76315, Kerman, Iran.

2. Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, P.O.Box:117 – 76315, Kerman, Iran.

3. Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Higher Education Complex of Bam

* Corresponding Author: H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

Submission: 2019, 09, 12 Acceptance: 2020, 04, 08

Abstract

AISI 430 ferritic stainless steel is used as interconnects in solid oxide fuel cells. In order to improve the corrosion resistance of this steel under operation conditions of solid oxide fuel cells, a protective and conductive coating layer on the interconnects can be used. In this research, AISI 430 ferritic stainless steel was coated with electrolytic with manganese, cobalt and cerium oxide under different density densities (400, 500, 600 and 700 mA/cm²). The coated specimens were studied by scanning electron microscopy (SEM) with X-ray diffraction spectroscopy (EDX). In order to investigate the corrosion behavior of the coatings, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests was used in aqueous NaCl solution of 3.5%. The results showed that with increasing the current density, the coating became even more uniform. The results of electrochemical polarization showed that the coating produced at a current density of 600 mA/cm² has a better corrosion resistance (0.186 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) than the coatings produced at current density of 400 (2.06 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), 500 (1.767 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) and 700 (1.02 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Also the results of electrochemical impedance spectroscopy showed that the capacity of coating produced at current density of 600 mA/cm² (1.47E-4 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$) is lower in comparison with the coatings produced at current density of 400 mA/cm² (2.5E-4 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$), 500 mA/cm² (1.6E-4 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$) and 700 mA/cm² (2.1E-4 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$) which indicating better corrosion resistance of produced coating at current density of 600 mA/cm².

Keywords: Microstructure; Potantiodynamic polarization; Electrochemical impedance spectroscopy; Current density; AISI 430 ferritic stainless steel; Mn-Co-CeO₂ coating

۱- مقدمه

کاهش دمای کاری پیل های سوختی اکسید جامد به زیر ۸۰۰ °C امکان استفاده از مواد فلزی به عنوان صفحات اتصال دهنده را فراهم می کند. صفحات اتصال دهنده در سلول های سوختی اکسید جامد به طور گسترده از فولادهای زنگ نزن فریتی ساخته می شوند. فولادهای فریتی دارای مزیت هایی مانند قیمت پائین، دسترسی آسان، هدایت الکتریکی و گرمایی بالا و تطابق ضریب انبساط حرارتی با سایر اجزاء سرامیکی هستند. یک عیب اتصال دهنده های فلزی، رشد لایه اکسیدی بر روی سطح است که مستعد به ترک خوردن است. علاوه بر این تبخیر کروم موجود در پوسته اکسیدی باعث آلودگی سل و کاهش مقاومت در برابر خوردگی می شود [۱]. همه این عوامل موجب کاهش بازدهی این مبدل های انرژی می شوند. یکی از موثرترین اقدامات برای بهبود خصوصیات صفحات اتصال دهنده، استفاده از یک لایه پوشش محافظ برای کاهش رشد پوسته اکسیدی، کاهش تبخیر کروم و افزایش مقاومت در برابر خوردگی است [۵-۱].

تحقیقات اخیر بر روی ایجاد پوشش های محافظ - رسانا متمرکز شده اند. رسوبات حاوی اسپینل های منگنز و کبالت بیشترین هدایت الکتریکی و بهترین مقاومت به خوردگی در مقایسه با سایر پوشش ها هستند. تکنیک های متعددی برای ایجاد پوشش های منگنز-کبالت بر روی فولادهای زنگ نزن فریتی به کار گرفته شده اند [۴-۱۵]. تکنیک آبرکاری الکتریکی به دلیل هزینه ی کم، چسبندگی خوب لایه رسوب داده شده بر روی زیر لایه و کاربرد گسترده مورد توجه قرار گرفته است. در حال حاضر پوشش کامپوزیتی زمینه منگنز-کبالت یکی از پرکاربردترین پوشش های کامپوزیتی است که به روش آبرکاری الکتریکی ایجاد می شود [۱۴]. در فرآیند آبرکاری الکتریکی پوشش های کامپوزیتی زمینه فلزی، ذرات خنثی و یا اکسیدهای سخت (Al₂O₃, CeO₂, SiC, ZrO₂،

SiO₂، ...) که کاملاً در حمام آبرکاری معلق هستند همراه با زمینه فلزی رسوب می کنند و بدین ترتیب پوششهایی با عملکرد مشخصی از ذرات جامد به دست می آیند [۱۹-۱۵]. دانسیته جریان یکی از پارامترهایی است که روی مورفولوژی و نحوه توزیع ذرات در پوشش اثر می گذارد. در پوشش های کامپوزیتی مهمترین عامل در تعیین خواص، نحوه توزیع ذرات سرامیکی در زمینه کامپوزیت است. مشخص است که تجمع ذرات سرامیکی باعث کاهش پیوستگی فاز زمینه در آن مناطق می شود، و این باعث بروز خواص جهت دار و موضعی در آن مناطق خواهد شد و در نتیجه افت خواص مکانیکی نظیر میکروسختی، مقاومت به سایش و خوردگی را در اطراف این مناطق را در بر خواهد داشت [۲۰].

جیانگ و همکارانش [۲۱] در تحقیق خود تأثیر دانسیته جریان متوسط را در پوشش Ni-Co/ZrO₂ تهیه شده به روش آبرکاری پالسی بررسی کردند. نتایج تحقیق آنها نشان داد که با افزایش دانسیته جریان متوسط، مقدار ZrO₂ در پوشش های نانو کامپوزیتی Ni-Co/ZrO₂ به شدت افزایش می یابد و به حداکثر مقدار ۱۱/۶ درصد وزنی در دانسیته جریان ۵ A.dm⁻² می رسد. در تحقیق های دیگری نیز گزارش شده است که با افزایش دانسیته جریان، مقدار ذرات در ابتدا افزایش و سپس با افزایش بیشتر دانسیته جریان، کاهش می یابد [۲۲، ۲۳].

در پژوهشی که توسط گورالت و همکارانش [۲۴] انجام شد پوشش کامپوزیتی Ni-Al₂O₃ در چگالی های جریان مختلف کاتدی روی فولاد ساده کربنی رسوب داده شد. نتایج تحقیق آنها نشان داد با افزایش چگالی جریان رسوب، مقاومت در برابر خوردگی افزایش می یابد. آنها علت این امر را افزایش الومینا با افزایش چگالی جریان گزارش کردند.

بنابراین انتظار می رود افزودن ذرات سرامیکی اکسید سریم به پوشش های منگنز-کبالت خواص خوردگی این پوشش ها را

بهبود بخشد. با توجه به مطالعات صورت گرفته و بررسی‌های انجام شده، تاکنون پوشش Mn-Co-CeO₂ تولید نشده است. انتظار می‌رود حضور اکسید سریم، مقاومت به خوردگی پوشش‌های Mn-Co را بهبود بخشد. در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Mn-Co-CeO₂ با استفاده از تکنیک رسوب دهی الکتریکی به روش جریان مستقیم در دانسیته جریان های ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ mA.cm⁻² [۲ و ۳] روی فولاد زنگ نزن فریتی AISI 430 رسوب داده شد و تأثیر مقادیر متفاوت دانسیته جریان بر روی مورفولوژی، مقدار نشست اکسید سریم و رفتار خوردگی آن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد ضد زنگ فریتی AISI 430 با ترکیب شیمیایی ۰/۱۷/۴ کرم، ۰/۹۲٪ منگنز، ۰/۸۵٪ سیلیسیم، ۰/۱۲٪ کربن، ۰/۰۲٪ فسفر، ۰/۰۳٪ گوگرد و بقیه آهن به عنوان زیر لایه استفاده شد. برای انجام آبکاری الکتریکی از فولاد AISI 430 قطعاتی به ابعاد ۱۰mm×۱۰mm×۲mm تهیه شد. در مرحله بعد نمونه‌ها با کاغذ سنباده SiC تا شماره ۲۵۰۰ پولیش داده شدند. سپس در محلول آب و صابون و سپس در استون با دستگاه آلتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه چربیگیری شدند. در رسوب دهی الکتریکی منگنز-کبالت-اکسید سریم عوامل متعددی بر روی کیفیت پوشش تأثیر می‌گذارند که یکی از مهمترین آنها شدت جریان است.

برای رسوب منگنز-کبالت-اکسید سریم از حمام آبکاری با ترکیب شیمیایی ۰/۵ M سولفات منگنز، ۰/۱ M سولفات کبالت، ۱ M اسید بوریک، ۰/۷ M گلوکونات سدیم و ۰/۱ M سولفات آمونیوم با اسیدیته ۲ استفاده شد. از سولفات منگنز و سولفات کبالت به منظور تأمین یون های Mn²⁺ و Co²⁺ استفاده شد. از گلوکونات سدیم به عنوان کیلیت کننده استفاده شد. از اسید بوریک به عنوان بافر برای کنترل pH در

فصل مشترک الکترولیت/کاتد استفاده شد. برای تولید پوشش یکدست و یکنواخت، اضافه کردن سولفات آمونیوم به الکترولیت الزامی است. سولفات آمونیوم از رسوب هیدروکسید منگنز جلوگیری می‌کند. همچنین هدایت الکتریکی الکترولیت را بهبود می‌بخشد و باعث افزایش بازدهی جریان می‌شود [۲ و ۵]. برای آماده سازی سطح، نمونه‌ها در محلول اسید فسفریک در دانسیته جریان mA.cm⁻² ۵۰۰ به مدت ۲ دقیقه الکترو پولیش شدند. سپس نمونه‌ها بلافاصله در حمام آبکاری قرار داده شدند. برای تهیه محلول الکترولیت، ابتدا اسید بوریک در آب دو بار تقطیر ریخته شد و به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از انحلال کامل، گلوکونات سدیم به محلول اضافه شد تا به صورت کامل حل شود و سپس سولفات کبالت، سولفات منگنز و سولفات آمونیوم به حمام اضافه شدند [۲]. برای تنظیم pH حمام از اسید سولفوریک و هیدروکسید آمونیوم استفاده شد. تمامی آزمایشات در ۱۰۰ میلی لیتر محلول الکترولیت انجام شد. برای پوشش دهی از یک صفحه پلاتینی با ابعاد ۲۰mm×۲۰mm به عنوان آند استفاده شد که به قطب مثبت متصل شد. بعد از انجام پوشش دهی الکترودهای کاری با آب دو بار تقطیر شسته شدند و سپس در هوا خشک شدند. جدول ۱ شرایط ثابت حمام پوشش دهی را نشان می‌دهد. سایر پارامترها به عنوان متغیرهای فرآیند در نظر گرفته شدند. بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش داده شده با منگنز-کبالت-اکسید سریم با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Cam scan MV 2300) همراه با میکرو آنالیز (EDX) انجام شد. برای بررسی رفتار خوردگی از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات AutoLab مدل 302N استفاده شد. برای انجام از مون از دستورالعمل استاندارد ASTM G3 استفاده شد و پس از یک ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول NaCl ۳/۵٪ جهت رسیدن به حالت پایدار، رفتار

الکتروکاری (نمونه پوشش داده شده یا بدون پوشش)، یک الکترو کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترو مرجع که همه پتانسیلهای اندازه گیری شده در این تحقیق نسبت به آن سنجیده شد، و یک میله پلاتینی به عنوان الکترود کمکی استفاده گردید. برای تحلیل منحنی های پلاریزاسیون از نرم افزارهای NOVA 1.11 استفاده شد.

الکتروشیمیایی آن ها ثبت شد. آزمون های طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانسی 10^{-2} - 10^5 Hz با دامنه تحریک ۵mV حول پتانسیل مدار باز (OCP) انجام شد. منحنی های پلاریزاسیون نسبت به OCP و با سرعت $1 \text{ mV} \cdot \text{Sec}^{-1}$ رسم شدند. به منظور انجام آزمایشهای الکتروشیمیایی از یک پیل سه الکترودی رایج شامل یک

جدول ۱: ترکیب و شرایط ثابت حمام برای رسوب الکتروشیمیایی منگنز-کبالت-اکسید سیریم

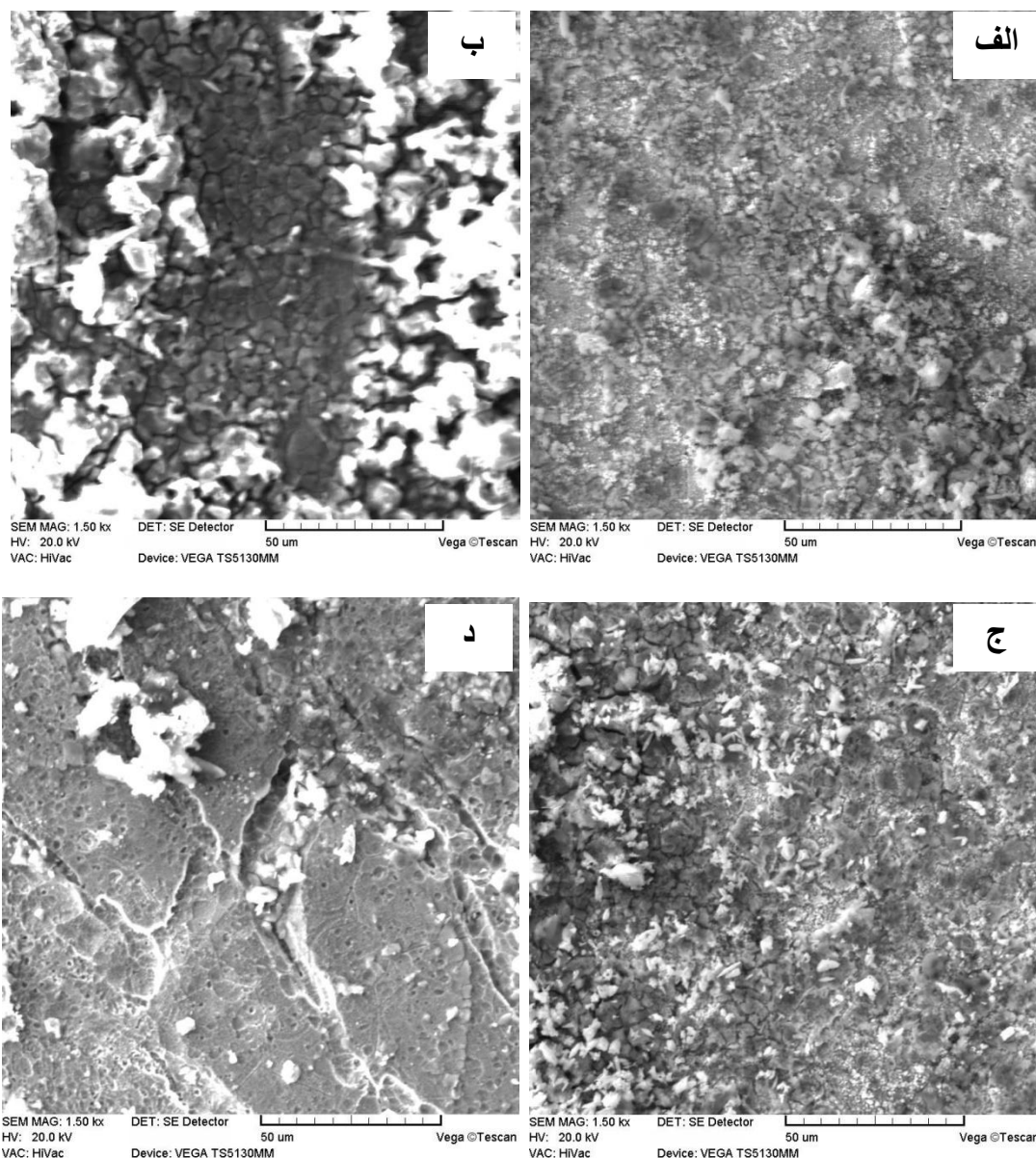
Manganese sulfate, tetrahydrate ($\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	111.53 gL^{-1} (0.5 M)
Cobalt sulphate, heptahydrate ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	28.11 gL^{-1} (0.1 M)
Cerium oxide (CeO_2)	4 gL^{-1}
Boric acid (H_3BO_3)	61.84 gL^{-1} (1 M)
Ammonium sulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	13.2 gL^{-1} (0.1 M)
Current density	600 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
pH	2.5
Temperature	25 °C
Agitation	Magnetic bar from the bottom
Anode	Platinum foil

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر دانسیته جریان بر میکروساختار

برای بررسی تأثیر دانسیته جریان بر روی مورفولوژی و کیفیت پوشش منگنز-کبالت-اکسید سیریم از دانسیته جریان های متفاوتی استفاده شد. شکل ۱ مورفولوژی کلی پوشش های ایجاد شده تحت دانسیته جریان های ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و $700 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ را نشان می دهد. شکل ۱-الف نمونه ای را نشان می دهد که تحت دانسیته جریان $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ پوشش داده شده است. پوشش ایجاد شده غیر یکنواخت است. زبری پوشش در دانسیته جریان $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ کمتر است (شکل ۱-ب) و پوشش حاصل شده یکنواخت تر از پوشش ایجاد

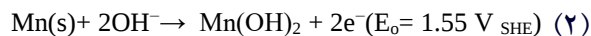
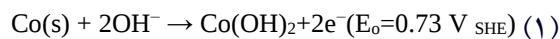
شده در جریان $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ است. با افزایش دانسیته جریان به مقدار ۵۰۰ (شکل ۱-ب) و $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (شکل ۱-ج) پوشش یکنواخت تر شد. پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان $700 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (شکل ۱-د) نیز یکنواخت است ولی نشست اکسید سیریم بر روی سطح نسبت به پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ کمتر است (جدول ۲) است و در برخی از قسمت ها ذرات تجمع کرده اند. نتایج آنالیز EDX از پوشش های بدست آمده تحت مقادیر مختلف دانسیته جریان در جدول ۲ گزارش شده است. با افزایش مقدار دانسیته جریان مقدار کبالت کاهش یافته و منگنز و اکسیژن افزایش می یابد. همچنین با افزایش شدت جریان تا $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ مقدار آهن و کروم کاهش یافته و سپس افزایش می یابد.



شکل ۱: تصویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش بعد از ۴۰ دقیقه رسوب الکتروشیمیایی در محلول با ترکیب $0.5 \text{ M MnSO}_4 + 0.1 \text{ M CoSO}_4 + 1 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0.7 \text{ M NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7 + 0.1 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ با $\text{pH} = 2.5$ و دانسیته جریان: 400 mA.cm^{-2} (الف)، 500 mA.cm^{-2} (ب)، 600 mA.cm^{-2} (ج)، 700 mA.cm^{-2} (د)

صورتی که رسوب نشانی با ولتاژ اضافی بالا فیلم های با سطوح صاف ایجاد می کند [۲ و ۱۷]. در چگالی جریانهای پایین تعداد تخلیه بار یون فلزی در واحد سطح یا در واحد زمان کم است. حتی در چگالی جریانهای پایین تخلیه بار یونی فلزی به طور ترجیحی در برآمدگیها اتفاق خواهد افتاد و این برآمدگیها رشد خواهند کرد و

زبری سطحی فیلم های آبکاری شده با چگالی جریان تغییر می کند. در واقع زبری سطح در چگالی جریان پایین بالا است (شکل ۱-الف) و در چگالی جریان بالا کاهش پیدا می کند. رسوب نشانی با ولتاژ اضافی پایین (چگالی جریان پایین) فیلمهایی با ناهمواری های سطحی بزرگ تولید می کند. در



احتمال تشکیل هیدروکسید کبالت کمتر از هیدروکسید منگنز است زیرا طبق واکنش های ۲ احیاء منگنز از هیدروکسید منگنز در پتانسیل منفی تری نسبت به احیاء کبالت از هیدروکسید کبالت (واکنش ۱) و حتی رسوب منگنز اتفاق می افتد. بنابراین با تشکیل هیدروکسید کبالت احتمال احیاء آن بسیار زیاد است زیرا قبل از رسوب منگنز، کبالت از هیدروکسید کبالت احیاء خواهد شد.

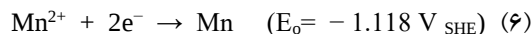
جدول ۲: ترکیب شیمیایی پوشش های بدست آمده تحت دانسیته جریان های متفاوت

i	Mn (wt.)	Co (wt.)	Ce (wt.)	O (wt.)	Fe (wt.)	Cr (wt.)
40 0	27.23	7.18	7.15	31	23.3	4.15
50 0	20.65	9.46	18.23	28.9	18.43	4.33
60 0	28.92	25.59	16.88	28.61	---	---
70 0	9.16	---	2.18	14.03	61.52	13.12

حضور آهن و کروم در دانسیته جریان 400 mA.cm^{-2} و 500 mA.cm^{-2} ناشی از ترک های سطحی است که منجر به انتشار پیک های زیر لایه خواهد شد. عدم حضور آهن و کروم در دانسیته جریان 600 mA.cm^{-2} ناشی از ضخیم بودن لایه پوشش است. در دانسیته جریان 700 mA.cm^{-2} مقدار آهن و کروم به شدت افزایش یافته که به علت عدم وجود پوشش در برخی از مناطق سطح زیر لایه و نازک بودن پوشش است.

فیلم هایی با ناهمواری سطحی زیاد تولید خواهند کرد (شکل ۱-الف). در چگالی جریان بالا، چگالی بالایی از یون های فلزی (Co^{+2} و Mn^{+2}) بر روی سطح کاتد تخلیه بار می شوند. در دانسیته جریان بالا اگر ذرات باردار یکسان، نزدیکتر از یک فاصله بحرانی از یکدیگر قرار گیرند یکدیگر را دفع می کنند. تعداد زیادی از یون های فلزی و الکترون ها که در چگالی جریان های بالا تولید شده اند بر روی سطح مطابق با بزرگی نیروی دافعه شان مجدداً توزیع خواهند شد. این توزیع مجدد کاتیونی بر روی سطح زیر لایه باعث می شود تا مکان های تخلیه بار با یکنواختی بیشتری پخش شوند و در نتیجه سطح فیلم آبکاری شده صاف تر خواهد شد [۶-۲ و ۱۷].

نتایج آنالیز EDX نشان داد که با افزایش شدت جریان تا 600 mA.cm^{-2} مقدار منگنز افزایش می یابد (جدول ۲). پتانسیل احیائی منگنز بیشتر از پتانسیل احیائی کبالت است که با افزایش شدت جریان مقدار رسوب منگنز افزایش می یابد. همچنین با افزایش شدت جریان تعداد تخلیه بار افزایش یافته که منجر به رسوب بیشتر منگنز می شود. با افزایش بیشتر دانسیته جریان مقدار منگنز کاهش می یابد. این افزایش ناشی از تشکیل ترکیبات اکسیدی و هیدروکسیدی منگنز است که منجر به کاهش مقدار منگنز و کبالت شده است. در دانسیته جریان 400 mA.cm^{-2} مقدار اکسیژن به طور ناگهانی افزایش یافته که نشان دهنده تشکیل ترکیبات ناخواسته است. در این دانسیته قابلیت بافری اسید بوریک به اندازه ای نیست که بتواند جلوی افزایش موضعی pH را بگیرد. افزایش موضعی pH باعث تشکیل ترکیبات ناخواسته خواهد شد. علاوه بر این موضوع هیدرولیز اب نیز منجر به افزایش غلظت OH^- در محلول الکترولیت شده و در نتیجه pH موضعی افزایش یافته و این موضوع باعث تسهیل تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی طبق واکنش های ۱ و ۲ می شود [۲ و ۳]:



واکنش ۳ و ۵ منجر به کاهش نرخ رسوب و اتلاف جریان می‌شود. در دانسیته‌های جریان بالا، حباب‌های هیدروژن بیشتری تولید می‌شود. این موضوع منجر به کاهش بازدهی جریان و نرخ رسوب پایین‌تر شده که با تصاویر میکروسکوپی از مورفولوژی سطح نمونه‌ها مطابقت دارد (شکل ۱).

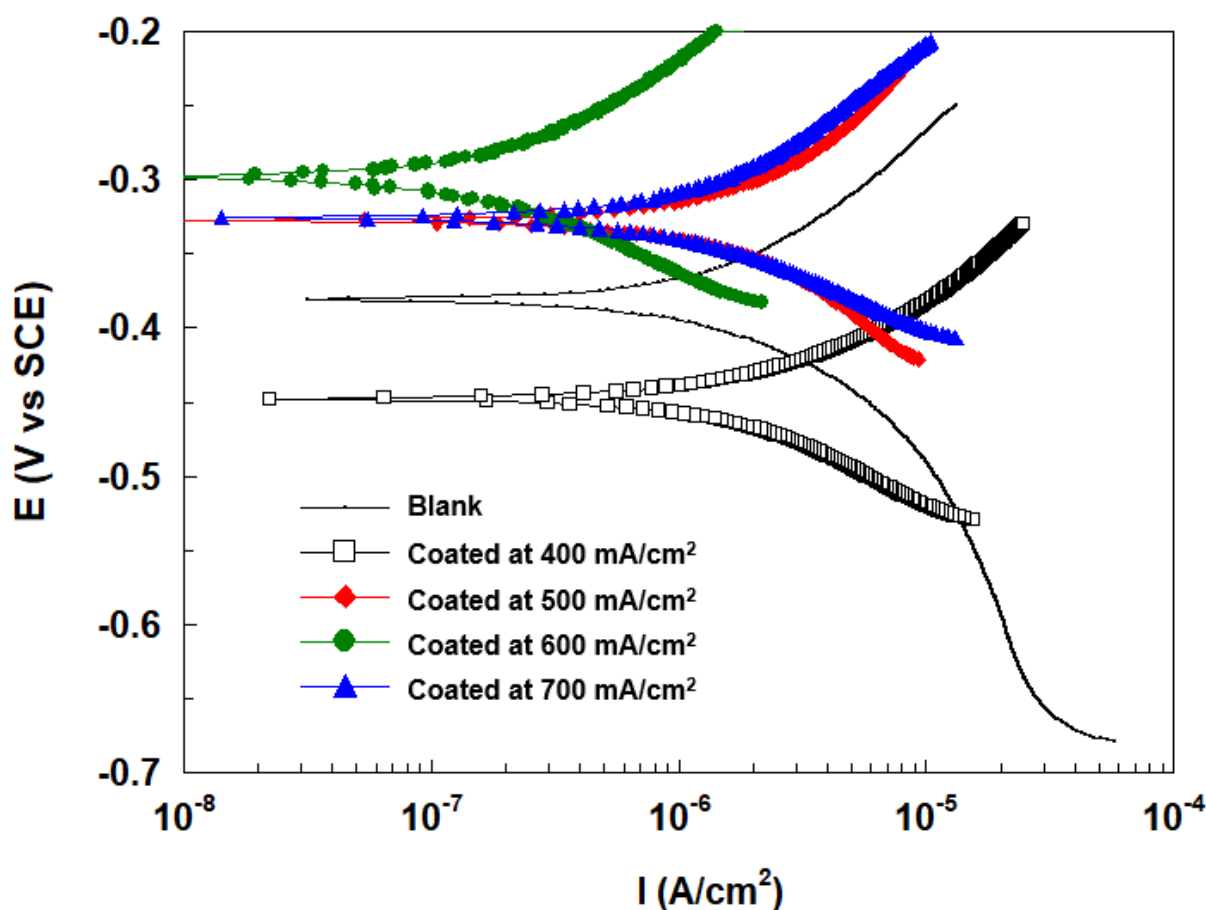
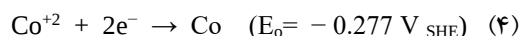
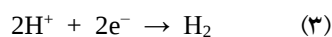
۲-۳- تأثیر دانسیته جریان بر رفتار خوردگی

۳-۲-۱- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

در شکل ۲ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه بدون پوشش و هرکدام از نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته جریان‌های ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ mA/cm² در محیط ۳/۵٪ NaCl نشان داده شده است.

برای تولید اسپینل Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄، پوشش بایستی حاوی مقادیر نسبتاً مساوی از منگنز و کبالت باشد. پوشش حاصل از دانسیته جریان ۶۰۰ mA/cm² مقادیر نسبتاً مساوی از منگنز و کبالت را دارد و مقدار اکسیژن آن ناچیز است، بنابراین دانسیته جریان ۶۰۰ mA/cm² می‌تواند جریان مناسب برای رسوب آلیاژی منگنز-کبالت برای رسیدن به ترکیب اسپینل Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ باشد.

برای رسوب الکتروشیمیایی منگنز-کبالت چهار واکنش اتفاق می‌افتد [۴۲]:



شکل ۲: منحنی‌های تافل نمونه بدون پوشش و نمونه‌های

پوشش داده شده در دانسیته جریان‌های مختلف نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون با استفاده از نرم‌افزار Nova بررسی و مقادیر شیب تافل آنودی و کاتدی، جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آن محاسبه شد و نتایج در جدول ۳ آورده شده است.

از رابطه Stern-Geary (رابطه ۷) برای تعیین مقاومت پلاریزاسیون استفاده شده است.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3i_{\text{corr}}(\beta_a + \beta_c)} \quad (7)$$

که در این رابطه R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_a و β_c به ترتیب شیب ناحیه کاتدی و آنودی منحنی تافل و i_{corr} جریان خوردگی است.

جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از آزمون پلاریزاسیون تافل برای نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده در ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ mA/cm² در محلول ۳/۵ NaCl % .

sample	E _{Corr} (mV)	i _{Corr} (μAcm ⁻²)	β _a (mV/dec)	β _c (mV/dec)	R _p (Ωcm ²)
blank	-364.46	2.014	182.31	138.07	16937
at i=400	-462.22	2.06	84.06	115.8	10279.6
at i=500	-334.15	1.767	124.7	162.3	17351.5
at i=600	-305.96	0.186	78.25	118.74	110254.5
at i=700	-331.35	1.02	74.31	128.34	20060.17

جدول ۳ داده های حاصل از منحنی‌های تافل نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش دار در جریان های مختلف را در محلول ۳/۵ NaCl % نشان می‌دهد. همانطور که از نتایج مشخص است پوشش تشکیل شده در دانسیته جریان ۴۰۰ mA/cm² منجر به کاهش مقاومت پلاریزاسیون و در نتیجه کاهش مقاومت به خوردگی زیرلایه می شود. این موضوع می تواند به دلیل وجود ناپیوستگی های زیاد در پوشش و در نتیجه تشکیل پیل های موضعی بر روی سطح باشد. با افزایش دانسیته جریان تا ۶۰۰ mA/cm²، پتانسیل خوردگی به سمت پتانسیل های نجیب تر (از -462.22 mV تا -305.96 mV) پیش می رود و دانسیته جریان از ۲/۰۶ μAcm⁻² به ۰/۱۸۶ μAcm⁻² کاهش می یابد. بنابراین می توان گفت پوشش تشکیل شده در دانسیته

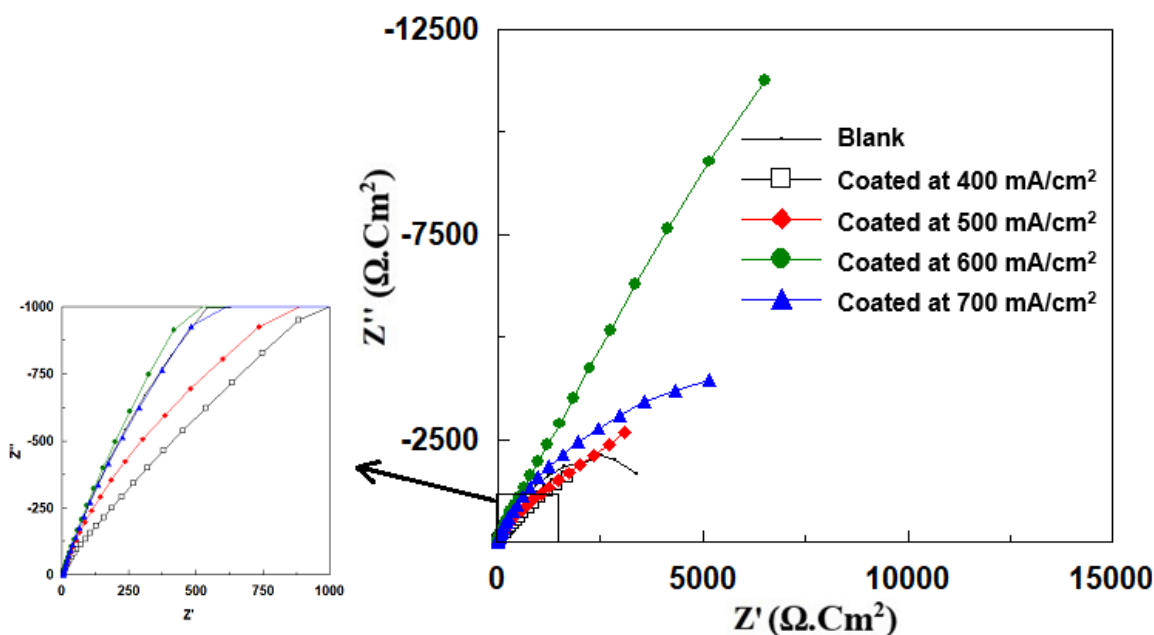
جریان ۶۰۰ mA/cm² با دارا بودن پتانسیل خوردگی نجیب تر نسبت به سایر پوشش ها از تخلخل کمتر و یا به عبارتی یکنواختی بیشتری برخوردار بوده و در نتیجه مقاومت به خوردگی بالاتری را فراهم می کند. بهبود مقاومت به خوردگی را در این حالت می توان به تکامل ریز ساختار پوشش کامپوزیتی نسبت داد. در حقیقت با افزایش دانسیته جریان تا ۶۰۰ mA/cm²، با تکامل پوشش کامپوزیتی، مکان های انحلال آندی بیشتری توسط ذرات اکسید سریم مسدود می شوند [۲۵]. بالاتر بودن مقاومت پلاریزاسیون این پوشش نسبت به سایر پوشش ها نیز تأیید کننده این موضوع است. بنتا [۲۶] نیز نشان داد افزایش غلظت ذرات اکسید سریم در حمام پوشش باعث افزایش مقاومت پلاریزاسیون پوشش های کبالت/اکسید سریم

بنابراین می توان گفت که به دلیل بالاتر بودن مقدار اکسید سریم در پوشش تشکیل شده در دانسیته جریان 600 mA/cm^2 نسبت به سایر پوشش ها، نفوذ به سمت بیرون یون های آهن مشکل شده و در نتیجه میزان خوردگی کاهش می یابد [۲۹]. از طرفی با افزایش مقدار ذرات عایق اکسید سریم در پوشش اثر پسیو کنندگی پوشش تقویت می شود [۳۰ و ۲۵].

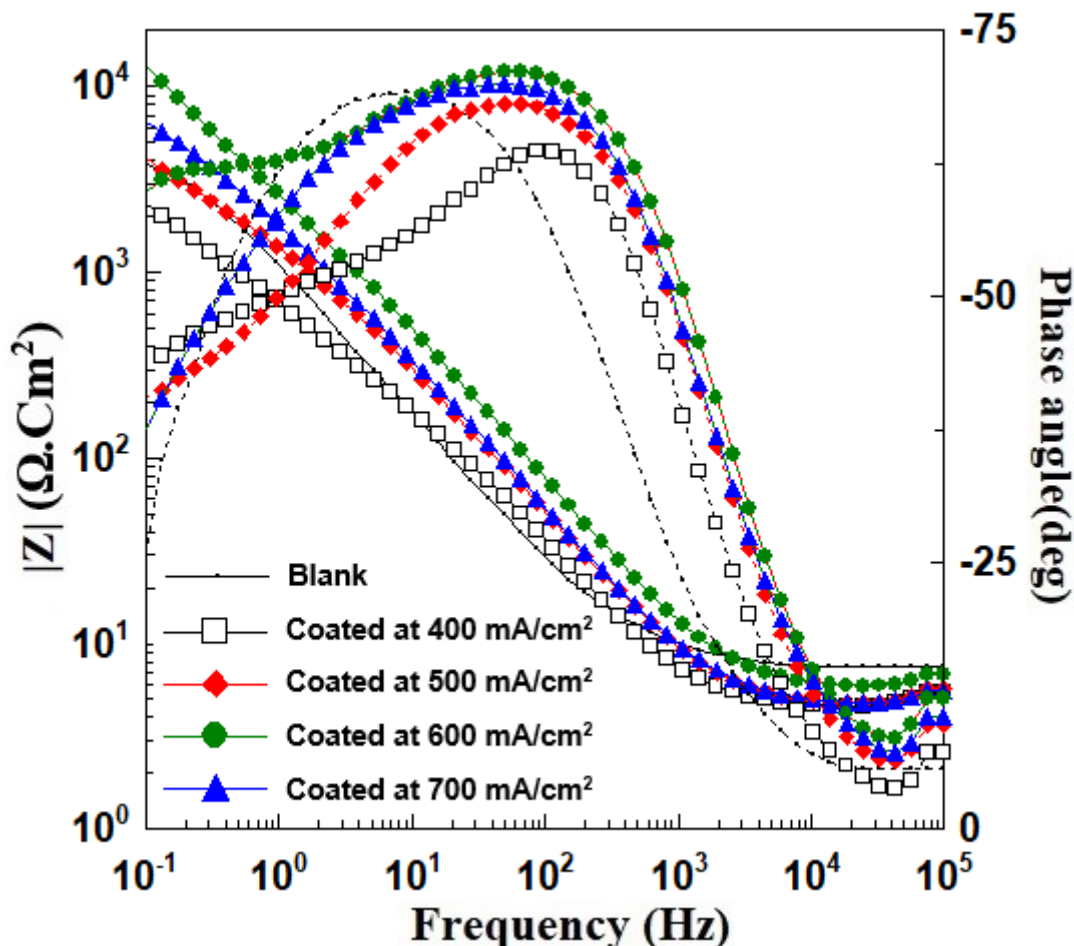
۳-۲-۲- آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی های نایکوئیست مربوط به نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده در دانسیته جریان های مختلف در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ در شکل ۳ آورده شده اند. همچنین شکل ۴ نمودارهای بد و بد-فاز را برای نمونه های مورد آزمایش نشان می دهد. همه منحنی ها در بازه فرکانسی ۱ Hz تا ۱۰۰ KHz رسم شده اند.

تشکیل شده می شود. به طور کلی مقاومت به خوردگی پوشش های فلزی حاوی ذرات اکسیدی توسط دو عامل مخالف یکدیگر کنترل می شود: (۱) از یک سو، ذرات اکسیدی خنثی با کاهش اندازه دانه فشردگی پوشش را افزایش می دهند. بنابراین این عامل به عنوان یک مانع در برابر خوردگی عمل می کند. از سوی دیگر در حضور این ذرات مکان های ناهمگن شیمیایی از قبیل نابجایی ها و نواقص شبکه ای در زمینه فلزی ایجاد شده و مقاومت به خوردگی را کاهش می دهند [۲۷]. در خصوص ذرات اکسید سریم نشان داده شده است که حضور این ذرات حتی در مقادیر کم نیز اثر مثبتی در بهبود مقاومت به خوردگی دارد. این موضوع به تأثیر این ذرات بر روی فرآیند جوانه زنی و ممانعت از رشد دانه ها و در نتیجه افزایش فشردگی پوشش مربوط می باشد [۲۸].



شکل ۳: منحنیهای نایکوئیست نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده در ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و 700 mA/cm^2 در محلول NaCl ۳/۵٪



شکل ۴: منحنی های بدو بد-فاز نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده در ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ mA/cm² در محلول ۳/۵ % NaCl

غیر ایده آل الکتروکاری به دلیل غیر یکنواختی سطح است. امپدانس مرتبط با عنصر فاز ثابت از رابطه ۸ محاسبه می شود:

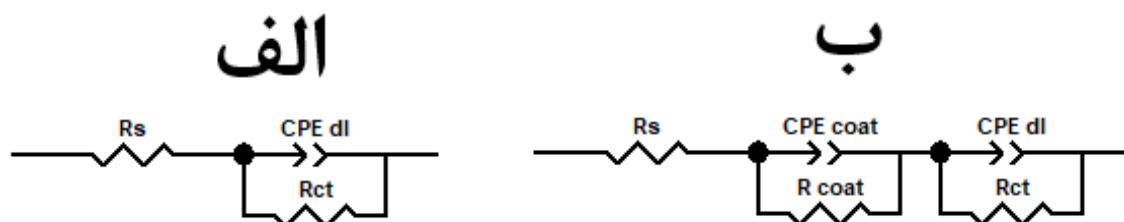
$$Z_{CPE} = 1/Y_0(j\omega)^n \quad (8)$$

که در آن ω فرکانس زاویه ای بر حسب رادیان بر ثانیه، Y_0 ادمیتانس و مستقل از فرکانس است. n نیز توان عنصر فاز ثابت است که جزئیاتی را در رابطه با درجه غیر یکنواختی سطح فلز، زبری و تخلخل فراهم می نماید. مقدار پارامتر n ($-1 < n < 1$) درجه انحراف از رفتار ایده آل را نشان می دهد. هر چه این مقدار به یک نزدیک تر باشد، رفتار عنصر فاز ثابت به رفتار یک خازن ایده آل نزدیک تر می شود [۳۱-۳۳].

با استفاده از نرم افزار Zview داده های بدست آمده جهت آنالیز مقادیر عناصر مدار معادل در طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، شبیه سازی شده اند. مدار معادل پیشنهاد شده برای نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش دار به ترتیب در شکل ۵-الف و ۵-ب آورده شده است. در این مدار، R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار زیر لایه، R_{coat} مقاومت پوشش، CPE_{dl} ظرفیت لایه دوگانه و CPE_{coat} ظرفیت پوشش است. که در اینجا جهت توافق بهتر نتایج بدست آمده با مدار معادل پیشنهادی، خازن توسط عنصر فاز ثابت جایگزین شده است. عنصر فاز ثابت نشان دهنده رفتار خازنی

داخل پوشش مربوط است. بنابراین با توجه به ظرفیت پایین تر پوشش تشکیل شده در دانسیته جریان 600 mA/cm^2 (-1.47E) $4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$ نسبت به پوشش های تشکیل شده در دانسیته جریان 400 ($2.5\text{E}-4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$)، 500 ($1.6\text{E}-4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$) و 700 ($2.1\text{E}-4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$)، مقاومت به خوردگی بالاتر این پوشش قابل توجه است. خاصیت ممانعت کنندگی بهتر پوشش تشکیل شده در دانسیته جریان 600 mA/cm^2 را می توان به مقادیر بالای ذرات اکسید سریم در این پوشش نسبت به سایر پوشش ها نسبت داد. ویژگی خنثی بودن این ذرات باعث افزایش مقاومت انتقال بار شده و با مسدود کردن مکان های انتقال بار و پسو کردن سطح، در مقابل یون های مهاجم به عنوان یک عامل ممانعت کننده عمل می کنند. در حقیقت این ذرات، یون های مهاجم را به حرکت در مسیرهای زیگ زاگ به سمت سطح زیر لایه وادار می نمایند و با توجه به اینکه ذرات اکسیدی باعث ریزدانه شدن ساختار می گردند، طول این مسیرهای زیگ زاگ افزایش می یابد و دسترسی یون های مهاجم به زیر لایه مشکل تر می شود [۳۶]. یکی دیگر از پارامترهای مهم جهت ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش، زاویه فاز است که به آسانی از داده های مربوط به فرکانس بالا قابل استخراج است. بنابراین به دلیل استخراج مستقیم این پارامتر از منحنی بد در فرکانس بالا،

بررسی نمودار زاویه فاز بر حسب فرکانس می توان دریافت که فرآیند خوردگی شامل دو ثابت زمانی است. در فرکانس های بالا و متوسط یک حلقه خازنی مرتبط با تشکیل فیلم محافظ بر روی سطح وجود دارد. در حالی ناحیه فرکانس پایین مرتبط با فرآیند خوردگی و بیانگر شرایط فصل مشترک زیرلایه - الکترولیت است [۳۴]. نتایج حاصل از شبیه سازی داده های امپدانس الکتروشیمیایی در جدول ۴ آورده شده است. قطر حلقه خازنی در منحنی های نایکوئیست مقدار مقاومت پلاریزاسیون را ارائه می دهد. افزایش قطر حلقه بیانگر مقاومت در برابر انتقال بار در سراسر فصل مشترک می باشد [۳۵]. واضح است که قطر حلقه نایکوئیست مربوط به پوشش تشکیل شده در دانسیته جریان 600 mA/cm^2 نسبت سایر پوشش ها بزرگتر می باشد. بنابراین این پوشش بهترین مقاومت به خوردگی را در بین همه پوشش ها دارد. علاوه بر این مجموع مقاومت پوشش و مقاومت های انتقال بار در دانسیته جریان 600 mA/cm^2 بیشترین مقدار است که این موضوع نشان دهنده تشکیل یک پوشش با میزان تخلخل کمتر است. مقادیر CPE در فرکانس های بالا بیانگر ظرفیت پوشش تشکیل شده است. ظرفیت پوشش در اندازه گیری های امپدانس الکتروشیمیایی یکی از مهمترین پارامترها جهت بررسی خواص حفاظتی پوشش به شمار می رود. این موضوع به ارتباط مستقیم ظرفیت پوشش و نفوذ یون های مهاجم به



شکل ۵: مدار معادل الکتریکی استفاده شده برای نمونه بدون پوشش (الف) و نمونه های پوشش دار (ب)

می‌توان به قدرت محافظت کنندگی بالاتر این پوشش نسبت به سایر پوشش‌ها به دلیل وجود مقادیر بیشتر ذرات اکسیدی در این پوشش نسبت داد [۲۶]. همچنین بالاتر بودن مدول امپدانس در فرکانس‌های بالاتر برای این پوشش نسبت به سایر پوشش‌ها، مقاومت بیشتر این پوشش در برابر محیط خورنده را تأیید می‌نماید.

خطایی در محاسبه این پارامتر وجود ندارد. در حالی که به دلیل استفاده از مدار معادل جهت استخراج مقادیر مقاومت پوشش و ظرفیت پوشش همواره مقداری خطا در محاسبه این پارامترها وجود دارد. همانگونه که مشخص است در محدوده وسیعی از فرکانس در فرکانس‌های بالا، زاویه فاز برای پوشش تشکیل شده در جریان 600 mA/cm^2 نسبت به سایر پوشش‌ها از مقدار بیشتری برخوردار است. این موضوع را

جدول ۴: داده‌های حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده در ۵۰۰، ۴۰۰، ۳۰۰ و 200 mA/cm^2 در محلول ۳/۵ NaCl %.

نمونه	R_s (Ωcm^2)	$Y_0\text{-CPEcoat}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$)	n-coat	R_{coat} (Ωcm^2)	$Y_0\text{-CPEdl}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$)	n-dl	R_{ct} (Ωcm^2)
blank	7.56	-	-	-	0.00019	0.816	5403
at i=400	4.275	2.5E-4	0.841	184	4.38E-4	0.767	4524
at i=500	4.48	1.6E-4	0.811	1066	3.3E-4	0.817	7656
at i=600	5.55	1.47E-4	0.835	854.4	1.04E-4	0.833	53663
at i=700	4.515	2.1E-4	0.809	1083	1.75E-4	0.832	9901

نتیجه گیری

فولاد زنگ نزن فریتی AISI 430 توسط منگنز-کبالت-اکسید سریم با استفاده از روش آبکاری الکتریکی پوشش داده شد. تاثیر دانسیته جریان بر روی کیفیت پوشش و میکرو ساختار و رفتار خوردگی بررسی شد.

- با افزایش شدت جریان از 400 mA.cm^{-2} به 600 mA.cm^{-2} پوشش یکنواخت تر شد.
- پوشش الکتروشیمیایی منگنز-کبالت-اکسید سریم ایجاد شده تحت دانسیته جریان 600 mA.cm^{-2} عاری از حفره و ترک بود، و پوششی یکدست و یکنواخت ایجاد شد.
- پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان 600 mA/cm^2 مقاومت به خوردگی بهتری ($0.186 \mu\text{A.cm}^{-2}$) نسبت به پوشش‌های ایجاد شده در دانسیته جریان 400 ($2.06 \mu\text{A.cm}^{-2}$)، 500 ($1.767 \mu\text{A.cm}^{-2}$) و 700 ($1.02 \mu\text{A.cm}^{-2}$) داشت.

مراجع

- [1] 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*, Vol. 176, pp.425-433, 2005.
- [2] J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson, X. Liu, DC electrodeposition of Mn-Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application, *Journal of Power Sources*, Vol. 177, pp.376-385, 2008.
- [3] Z. Yang, G. Xia and J.W. Stevenson, Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 8, pp.168-170, 2005.
- [4] W. Wei, W. Chen and D.G. Ivey, Anodic electrodeposition of nanocrystalline coatings in the Mn-Co-O system, *Chemistry of Materials*, 2007, 19, P.2816.
- [5] M. Reza Bateni, P. Wei, X. Deng, A. Petric, Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp.4677-4684, 2007.
- [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*, Vol. 84, pp.129-149, 2015.
- [7] X. Deng, P. Wei, M.R. Bateni, A. Petric, Cobalt plating of high temperature stainless steel interconnects, *Journal of Power Sources*, Vol. 160, P.1225-1229, 2006.
- [8] P. Wei, X. Deng, M.R. Bateni, A. Petric, Oxidation and electrical conductivity behavior of spinel coatings for metallic interconnects of solid oxide fuel cells, *Corrosion*, Vol. 63, pp.529-536, 2007.
- [9] A. Balland, P. Gannon, M. Deibert, S. Chevalier, G. Caboche, S. Fontana, Investigation of La₂O₃ and/or (Co,Mn)₃O₄ deposits on Crofer22APU for the SOFC interconnect application, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, pp.3291-3296, 2009.
- [10] Z. Yang, G. Xia, X. Li, J.W. Stevenson, (Mn,Co)₃O₄ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp.3648-3654, 2007.
- [11] B. Hua, J. Pu, W. Gong, J. Zhang, F. Lu, L. Jian, Cyclic oxidation of Mn-Co spinel coated SUS 430 alloy in the cathodic atmosphere of solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 185, pp.419-422, 2008.
- [12] T. Uehara, N. Yasuda, M. Okamoto, Y. Baba, Effect of Mn-Co spinel coating for Fe-Cr ferritic alloys ZMG232L and 232J3 for solid oxide fuel cell interconnects on oxidation behavior and Cr-evaporation, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp.7251-7256, 2011.
- [13] Y.S. Chou, J. W. Stevenson, P. Singh, Effect of aluminizing of Cr-containing ferritic alloys on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell sealing glass, *Journal of Power Sources*, Vol. 185, pp.1001-1008, 2008.
- [14] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Influence of oxide scale thickness on electrical conductivity of coated AISI 430 steel for use as interconnect in solid oxide fuel cells, *Ionics*, Vol. 18, pp.615-624, 2012.
- [15] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Mn coating on AISI 430 ferritic stainless steel by pack cementation method for SOFC interconnect applications, *Solid State Ionics*, Vol. 183, pp.71-79, 2011.
- [16] L.J. Durney, electroplating engineering Handbook, New York, Voln Nostrand Reinhold Company, 1984.
- [17] T. Watanabe, Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films, First Edition, Elsevier, 2004.
- [18] F.Saeedpur, M.Zandrahimi, H.Ebrahimifar, Evaluation of pulse electroplated cobalt/yttrium oxide composite coating on the Crofer 22 APU stainless steel interconnect, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, pp. 3157-3169, 2019.
- [19] F.Saeedpur, M.Zandrahimi, H.Ebrahimifar, Effect of ZrO₂ particles on oxidation and electrical behavior of Co coatings electroplated on ferritic stainless steel interconnect, *Corrosion Science*, Vol. 153. pp.200-212, 2019.
- [20] H.Y. Zheng, M.Z. An, and J. F. Lu, Surface characterization of the Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coating fabricated under ultrasound condition, *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp.1644-1650, 2008.
- [21] Y. Jiang, Y. Xu, G. Feng, H. Yao, High-frequency pulse electrodeposition and characterization of Ni-Co/ZrO₂ nanocomposite coatings, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol 27, 8, 8169-8176, 2016.
- [22] S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 6775-6781, 2010.

- [23] L. Shi, C. Sun, P. Gao, F. Zhou, W. Liu, Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating, *Applied Surface Science*, Vol. 252, pp.3591-359, 2006.
- [24] A. Goral, M. Nowak, K. Berent, and B. Kania, Influence of current density on microstructure and properties of electrodeposited nickel-alumina composite coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 615, pp. s406-s410, 2014.
- [25] X.J. Cui, M.T. Li, R. S. Yang, and Z. X. Yu, Structure and properties of a duplex coating combining micro-arc oxidation and baking layer on AZ91D Mg alloy, *Applied Surface Science*, Vol. 363, 2016, pp. 91-100.
- [26] L. Benea, "Electrochemical Impedance Spectroscopy and Corrosion Behavior of Co/CeO₂ Nanocomposite Coatings in Simulating Body Fluid Solution, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 44, pp. 1114-1122, 2013
- [27] A. Hovestad and L. J. J. Janssen, Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 25, pp. 519-527, 1995.
- [28] X.Y. Zhang, M.H. Shi, C. Li, N.F. Liu and Y.M. Wei, The influence of grain size on the corrosion resistance of nanocrystalline zirconium metal, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 448, pp. 259-263, 2007.
- [29] J. G. Grolig, J. Froitzheim and J-E. Svensson, Effect of Cerium on the Electrical Properties of a Cobalt Conversion Coating for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects – A Study Using Impedance Spectroscopy," *Electrochimica Acta*, Vol. 180, pp. 301-307, 2015.
- [30] T. S. Lim, H. S. Ryu and S-H. Hong, Electrochemical corrosion properties of CeO₂-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation, *Corrosion Science*, Vol. 62, pp. 104-111, 2012.
- [31] Y. Bai, Z. H. Wang, X. Bo Li, G. Sh. Huang, C. X. Li, Y. Li, "Corrosion behavior of low pressure cold sprayed Zn-Ni composite coatings," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 719, 2017, pp. 194-202, 2017.
- [32] A.M. Kumar and Z. M. Gasem, In situ electrochemical synthesis of polyaniline/f-MWCNT nanocomposite coatings on mild steel for corrosion protection in 3.5% NaCl solution, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 78, pp. 387-394, 2015.
- [33] T. Niratiwongkorn, G. E. Luckachan, V. Mittal, "Self-healing protective coatings of polyvinyl butyral/polypyrrole-carbon black composite on carbon steel, *RSC Advances*, Vol. 6, pp. 43237-43249, 2016.
- [34] L. Onyeji, S. Mohammed, and G. Kale, Electrochemical response of micro-alloyed steel under potentiostatic polarization in CO₂ saturated brine, *Corrosion Science*, Vol. 138, pp. 146-153, 2018.
- [35] Z. Qin, Z. Wu, X. Zen, Q. Luo, L. Liu, W. Lu and W. Hu, Improving Corrosion Resistance of a Nickel-Aluminum Bronze Alloy via Nickel Ion Implantation, *Corrosion*, Vol. 72, Pp. 1269-1280, 2016.
- [36] R. Jain, A. Dubey, M. K. Ghosalya and Ch. S. Gopinath, Gas-solid interaction of H₂-Ce_{0.95}Zr_{0.05}O₂: new insights into surface participation in heterogeneous catalysis, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 6, pp. 1746-1756, 2016.

