

تاثیر مورفولوژی بر سختی و مقاومت به خوردگی پوشش های کبالت ایجاد شده با ترسیب الکتروشیمیایی جریان پالسی

سهیل مهدوی^{۱*}، زهرا محمدزاد بزمی^۲

^۱ استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

^۲ کارشناس، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

* نویسنده مسئول: mahdavi@sut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۱/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۰۵

چکیده

در این تحقیق پوشش های کبالت با دو نوع مورفولوژی صاف و سوزنی به روش ترسیب الکتروشیمیایی با جریان پالسی و با تغییر چگالی جریان تولید شدند. ترکیب شیمیایی و مورفولوژی پوشش ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به اسپکترومتر توزیع انرژی (EDS) مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی های ساختاری و اندازه گیری سختی پوشش ها با بکارگیری دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسختی سنج ویکرز انجام شد. برای مطالعه رفتار خوردگی پوشش ها و زیرلایه فولادی از آزمون های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ استفاده شد. نتایج نشان دادند که با افزایش چگالی جریان پیک از ۱۰۰ به 200 mA.cm^{-2} راندمان جریان کاتدی از ۸۷ به ۶۰٪ کاهش یافته و مورفولوژی پوشش از صاف به سوزنی تغییر می کند. بر اساس الگوهای XRD علی رغم عدم تغییر ساختار کریستالی هگزاگونال متراکم پوشش های کبالت با افزایش چگالی جریان، جهت گیری ترجیحی تغییر کرده است. نتایج سختی و خوردگی حاکی از بالاتر بودن میکروسختی و مقاومت به خوردگی پوشش کبالت با مورفولوژی صاف در مقایسه با پوشش با مورفولوژی سوزنی و زیرلایه فولادی هستند. با تغییر مورفولوژی از صاف به سوزنی مقدار سختی از حدود ۴۰۰ به ۲۱۵ ویکرز کاهش می یابد. مقاومت به پلاریزاسیون پوشش با مورفولوژی صاف حدود ۲۳ و ۲/۳ مرتبه بیشتر از زیرلایه فولادی و پوشش با مورفولوژی سوزنی بود.

کلیدواژه: ترسیب الکتروشیمیایی پالسی، کبالت، چگالی جریان، مورفولوژی، خوردگی.

Effect of Morphology on Hardness and Corrosion Resistance of Cobalt Coatings Produced by Pulse Current Electrodeposition

S. Mahdavi^{1*}, Z. Mohammadzad-Bazmi²

¹ Assistant Professor, Research Center for Advanced Materials, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

² Masters, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

* Corresponding Author: mahdavi@sut.ac.ir

Submission: 1398, 01, 30 Acceptance: 1398, 04, 05

Abstract

Cobalt coatings with smooth and needle-shaped morphologies were produced by pulse electrodeposition technique and by variation of current density. Chemical composition and morphology of the coatings were studied by a scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS). The structural investigations and hardness measurements were carried out by using a X-ray diffractometer and a Vickers microhardness testing machine, respectively. Polarization and electrochemical impedance spectroscopy were used to study corrosion behavior of the cobalt coatings and the steel substrate in 3.5wt.% NaCl solution. The results revealed that the cathodic current efficiency decreased from 87 to 60%, and the morphology of the coatings changed from smooth to needle-shaped with raising the peak current density from 100 to 200 mA.cm⁻². According to XRD patterns, the hexagonal close-packed (hcp) crystal structure of the cobalt coatings was not changed by increasing the current density. However, the obtained coatings had different preferred orientations. Hardness and corrosion results represented higher hardness and corrosion resistance of the cobalt coating with smooth morphology as compared to the coating with needle-shaped morphology and the steel substrate. The hardness decreased from about 400 to 215 Hv with variation of the surface morphology from smooth to needle-shaped. The polarization resistance of the smooth film was about 23 and 2.3 times higher than the steel substrate and the coating with needle-shaped morphology, respectively.

Keywords: Pulse electrodeposition; Cobalt; Current density; Morphology, Corrosion.

۱- مقدمه

پوشش دهی بطور گسترده در صنایع مختلف برای بهبود خواص سطحی قطعات مورد استفاده قرار می گیرد [۱]. یکی از روش های ساده و اقتصادی برای تولید پوشش های گوناگون، روش ترسیب الکتروشیمیایی است [۱-۸]. در میان پوشش های مختلفی که به این روش تولید می شوند، پوشش های کبالت به دلیل خواص مغناطیسی مناسب [۴-۹، ۱۰]، سختی [۱، ۲، ۹-۷ و ۱۱]، مقاومت به سایش [۱، ۷، ۸، ۱۱] و خوردگی [۴-۲ و ۹-۷] بالا، و پایداری حرارتی [۳، ۴ و ۹] مورد توجه قرار گرفته اند. به همین دلیل از این پوشش ها در کاتالیزورهای غیرهمگن [۳، ۵، ۶، ۹، ۱۱ و ۱۲]، پیل های سوختی [۹ و ۱۱]، سیستم های ذخیره انرژی [۵-۳، ۹، ۱۱ و ۱۲]، حافظه های مغناطیسی [۲، ۵-۷، ۹، ۱۱ و ۱۲]، سنسورهای شیمیایی [۱۱] و آهنرباهای دائمی [۱۲] استفاده می شود. با این وجود، مورفولوژی و ساختار پوشش های کبالت، و در نتیجه خواص نهایی این پوشش ها به میزان قابل توجهی به ترکیب حمام و پارامترهای پوشش دهی الکتروشیمیایی بستگی دارد [۳-۱، ۶، ۹، ۱۱ و ۱۳].

یکی از مشکلاتی که در ترسیب الکتروشیمیایی کبالت دارای اهمیت است، آزاد شدن همزمان هیدروژن در کنار احیای pH کبالت است [۳، ۹، ۱۰ و ۱۲]، که باعث تغییرات موضعی کاهش راندمان جریان کاتدی، ایجاد تنش های داخلی، و ورود ناخالصی ها (مانند هیدروکسیدها) به داخل پوشش می شود. در این حالت تغییرات ساختاری و مورفولوژیکی در پوشش های کبالت رخ می دهد [۹، ۱۰ و ۱۲]. به همین دلیل، در شرایط ترسیب مختلف امکان ایجاد پوشش های متراکم یا پودری شکل با مورفولوژی های دندردیتی، ورقه ای، سوزنی، فیبری یا اسفنجی، گل-کلمی و غیره وجود دارد [۳ و ۱۳]. سکار [۲] تاثیر اضافه کردن افزودنی هایی نظیر ساخارین و تیواوره به حمام ترسیب الکتروشیمیایی کبالت را مورد بررسی قرار داد. او نشان داد که در صورت حضور این مواد در حمام، پوشش هایی براق تر با

ساختاری متراکم تر، سختی بالاتر، و مقاومت به خوردگی بهتر از پوشش های حاصل از حمام های فاقد افزودنی بدست می آید. پاتنایک^۲ و همکارانش [۵] نشان دادند که اضافه کردن مقدار ۱۰ ترا پروپیل آمونیم بروماید به حمام سولفات 1 mg.L^{-1} بهینه پوشش دهی کبالت باعث افزایش قابل توجه راندمان جریان کاتدی، و ایجاد پوشش هایی متراکم و صاف می شود. اضافه کردن مقادیر بالاتر افزودنی باعث تغییر در جهت گیری ترجیحی کریستالی و تخریب کیفیت پوشش شد. پن^۳ و همکارانش [۶] تاثیر افزودن سدیم ساخارین و ترا متیل آمونیم بروماید بر ساختار، مورفولوژی، و سختی پوشش های کبالت را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن ها نشان داد که افزودن سدیم ساخارین باعث تغییر قابل توجهی در جهت گیری کریستالی، کاهش اندازه کریستالیت ها، از بین رفتن مورفولوژی سوزنی شکل، و افزایش سختی پوشش های کبالت می شود، درحالی که ترا متیل آمونیم بروماید تاثیر چندانی بر این موارد ندارد. تاثیر حضور گلايسين^۴ در حمام پوشش دهی سولفاتی کبالت توسط ابراهیم^۵ و همکارانش [۷] مورد بررسی قرار گرفت. آن ها نشان دادند که حضور گلايسين باعث ریزتر شدن مورفولوژی گره-دار پوشش های کبالت، افزایش قابل توجه سختی، ایجاد ترک در پوشش، و کاهش مقاومت به خوردگی می شود. سابرامانیان^۶ و همکارانش [۱۴] نشان دادند که با افزایش غلظت سولفات کبالت در حمام، ضخامت پوشش، راندمان جریان کاتدی، و سختی افزایش می یابد. گومز^۷ و همکارش [۱۵] تاثیر ترکیب بر ساختار و مورفولوژی پوشش pH-حمام، چگالی جریان، و های کبالت را مورد بررسی قرار دادند. طبق نتایج این محققین، ۴ با تغییر چگالی جریان جهت گیری pH در حمام کلریدی با از (۱۱۰)+(۱۰۰) به hcp ترجیحی پوشش کبالت با ساختار (۱۱۰) تغییر کرده و باعث تغییر مورفولوژی از سوزنی به هرمی شکل می شود. استفاده از حمام سولفاتی باعث ریزتر شدن مورفولوژی پوشش ها شده بود.

^۵Ibrahim^۶Nodular^۷Subramanian^۸Gomez^۱Secar^۲Patnaik^۳Pan^۴Glycine

علی‌رغم مطالعات صورت گرفته در رابطه با تاثیر افزودنی‌ها به حمام ترسیب کبالت بر مورفولوژی و ساختار پوشش‌های بدست آمده، تحقیقات در زمینه تاثیر پارامترهای ترسیب الکتروشیمیایی محدودتر است. همچنین در اغلب مقالات از ترسیب الکتروشیمیایی با جریان مستقیم برای ایجاد پوشش کبالت استفاده شده است، درحالی‌که با استفاده از جریان پالسی، و تغییر و کنترل پارامترهای متعدد آن امکان ایجاد بازه گسترده‌تری از پوشش‌های نانو کریستالی با مورفولوژی‌ها و خواص گوناگون وجود دارد. در این تحقیق پوشش‌های کبالت با دو مورفولوژی مختلف با تغییر چگالی جریان ترسیب الکتروشیمیایی پالسی تولید شدند. با توجه به اینکه در اغلب مقالات به بررسی‌های مورفولوژیکی و ساختاری اکتفا شده و خواص نهایی پوشش مورد بررسی قرار نگرفته است، و با توجه به اهمیت مورفولوژی و ساختار بر خواص نهایی پوشش، هدف از این تحقیق بررسی تاثیر مورفولوژی بر میکروسختی و رفتار خوردگی پوشش‌های کبالت، و مقایسه آن‌ها با زیرلایه فولادی است.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق پوشش‌های کبالت بر روی زیرلایه فولادی St37 به روش ترسیب الکتروشیمیایی با جریان پالسی اعمال شدند. پیش از پوشش‌دهی، سطح زیرلایه‌های فولادی با استفاده از سنباده‌های مش ۱۲۰ تا ۲۰۰۰ ساییده شد. پس از شستشو با آب

مقطر، نمونه‌ها در حمام آلتراسونیک استون در دمای محیط به مدت ۵ دقیقه، و سپس در محلول چربی گیر (حاوی NaOH، $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ و Na_2CO_3) در دمای 80°C به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفتند. به منظور حذف لایه‌های اکسید سطحی، از غوطه‌ور سازی در محلول اسید هیدرو کلریک ۲۰٪ به مدت ۶۰ ثانیه استفاده شد. پس از آبکشی با آب مقطر نمونه‌ها بلافاصله به حمام پوشش‌دهی منتقل شدند.

حمام مورد استفاده برای پوشش‌دهی بر پایه سولفات کبالت قرار داشت. ترکیب حمام و شرایط ترسیب پوشش‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده است. تمامی مواد به کار رفته برای تهیه حمام پوشش‌دهی از خلوص آزمایشگاهی برخوردار بودند. برای تهیه حمام، سولفات کبالت، اسید بوریک، سدیم ساخارین، و سدیم دودسیل سولفات به ترتیب (پس از انحلال کامل در هر مرحله) به بشری با حجم ۲۰۰ mL که حاوی ۱۰۰ mL آب مقطر درحال همزده شده با دمای 40°C بود، اضافه شدند. پس از انحلال کامل مواد، حجم کلی حمام به ۱۲۵ mL رسانده شده و pH با استفاده از اسید سولفوریک یا هیدروکسید سدیم ۱ N تنظیم شد. سدیم ساخارین و سدیم دودسیل سولفات به عنوان ریزدانه ساز و عامل تر کننده به حمام اضافه می‌شوند [۱].

جدول ۱. ترکیب حمام و شرایط ترسیب الکتروشیمیایی پوشش‌های کبالت

مقدار	ترکیب حمام
200 g.L^{-1}	سولفات کبالت - $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
50 g.L^{-1}	اسید بوریک - H_3BO_3
0.5 g.L^{-1}	سدیم ساخارین - $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0.2 g.L^{-1}	سدیم دودسیل سولفات (SDS) - $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$
	شرایط ترسیب الکتروشیمیایی
پالس مربعی	نوع جریان
100 و 200 mA.cm^{-2}	چگالی جریان پیک
۲۰٪	سیکل کاری
۱۰ Hz	فرکانس
۴	pH
40°C	دما
۵۰ و ۷۰ min	زمان
۲۵۰ rpm	سرعت همزدن

میکروسختی سنج MDPEL-M400GL اندازه گیری شد. سختی سنجی از سطح پوشش ها و با استفاده از بار ۲۰ g انجام شد. زمان اعمال نیرو ۱۵ s بوده و آزمون میکروسختی حداقل سه مرتبه برای هر نمونه تکرار شد. در نهایت میانگین سختی اندازه گیری شده برای هر نمونه در نظر گرفته شد.

برای بررسی رفتار خوردگی پوشش ها آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول ۳/۵٪ NaCl انجام شد. برای انجام این آزمون ها از یک سل سه الکترودی و دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات WonATech Zive SP2 استفاده شد. در این آزمون ها، پوشش های حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی با سطح تماس ۱ cm² به عنوان الکترود کاری، ورق پلاتین با سطح ۱ cm² به عنوان الکترود کمکی، و الکترود Ag/AgCl (3M KCl) به عنوان الکترود مرجع به کار گرفته شد. پیش از انجام آزمون های خوردگی نمونه ها به مدت ۱ h در محلول قرار گرفتند. نرخ روبش در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ۱ mV.s⁻¹ بوده، و محدوده روبش پتانسیل از -۲۵۰ تا ۵۰۰ mV نسبت به پتانسیل مدار باز قرار داشت. آزمون های EIS نیز در پتانسیل مدار باز در محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz با سیگنال سینوسی AC با دامنه ۱۰ mV انجام شدند. اطلاعات بدست آمده از آزمون های EIS با استفاده از نرم افزار ZMAN 2.3.2 تحلیل شدند. برای محاسبه سرعت خوردگی از رابطه (۳) استفاده شد [۲۱].

$$CR = 315360 \times M \times i_{corr} / (n \times F \times \rho) \quad (3)$$

در این رابطه، CR نرخ خوردگی (μm.year⁻¹)، M جرم اتمی (g.mol⁻¹)، i_{corr} چگالی جریان خوردگی (μA.cm⁻²)، n تعداد الکترون های مبادله شده، F ثابت فارادی (۹۶۵۰۰ C.mol⁻¹)، و ρ چگالی (g.cm⁻³) است. خوردگی زیرلایه فولادی نیز برای مقایسه مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- راندمان جریان کاتدی و ترکیب شیمیایی

تاثیر چگالی جریان ترسیب الکتروشیمیایی بر راندمان جریان کاتدی و ترکیب پوشش های کبالت در جدول ۲ نشان داده شده است. با افزایش چگالی جریان از ۱۰۰ به ۲۰۰ mA.cm⁻²،

به منظور دستیابی به مورفولوژی های مختلف از تغییر چگالی جریان استفاده شد. برای ایجاد پوشش هایی با ضخامت های تقریباً برابر (حدود ۲۵ μm) در چگالی جریان ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع، پوشش دهی به ترتیب به مدت ۷۰ و ۵۰ دقیقه انجام شد. ورق کبالت با ابعاد یکسان با کاند (۲×۲ cm) بعنوان آند به کار گرفته شد. آند و کاند بصورت عمودی و روبه روی یکدیگر در حمام قرار گرفته، و فاصله آن ها ۳ cm بود. برای بدست آوردن راندمان جریان کاتدی، نمونه ها قبل و بعد از ترسیب الکتروشیمیایی با استفاده از ترازوی سارتریوس مدل کوپینتیکس^۹ 224-1s با قدرت تفکیک ۰/۰۰۰۱ g وزن شدند. راندمان جریان با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد [۱۶ و ۱۷].

$$CE = (\Delta W \times n \times F) / (M \times I \times t) \quad (1)$$

در این رابطه، CE راندمان جریان کاتدی (%)، ΔW تغییرات وزن بعد از ترسیب الکتروشیمیایی (g)، n تعداد الکترون های مبادله شده، F ثابت فارادی (۹۶۵۰۰ C.mol⁻¹)، M جرم اتمی (g.mol⁻¹)، I جریان (A)، و t زمان ترسیب الکتروشیمیایی (s) است. مورفولوژی و ترکیب پوشش ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (CAMSCAN MV2300) مجهز به اسپکترومتر توزیع انرژی (EDS) بررسی شد. بررسی های ساختاری با استفاده از دستگاه پراش اشعه X مدل Bruker AXS-A18-A1 صورت گرفت. برای این منظور از پرتو Cu-Kα با طول موج ۱/۵۴ Å و نرخ روبش ۰/۰۵ درجه در ثانیه استفاده شد. جهت گیری ترجیحی به کمک ضریب بافت نسبی (RTC_{hkl}) و با بکارگیری رابطه (۲) مطالعه شد [۱، ۸ و ۲۰-۱۸].

$$RTC_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{\sum_1^5 I_{hkl}/I_{hkl}^0} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه، I_{hkl} و I_{hkl}^0 به ترتیب شدت پیک های پراش صفحات (hkl) پوشش و نمونه پودری کبالت (JCPDS no. 5-0727) هستند. در این تحقیق از چهار پیک پراش (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، و (۱۱۰) برای بدست آوردن ضریب بافت نسبی استفاده شد.

میکرو سختی نمونه ها به روش ویکرز و با استفاده از دستگاه

^۹Sartorius Quintix 224-1s

راندمان جریان کاتدی ۲۷٪ کاهش یافته است. در چگالی جریان های بالا انرژی الکتریکی لازم برای احیای آب و تصاعد هیدروژن فراهم شده و مقدار زیادی از انرژی صرف تصاعد هیدروژن می شود [۲۲]. همچنین با احیای هیدروژن غلظت OH^- ، و به تبع آن pH محلول، در اطراف کاتد افزایش می یابد. افزایش pH منجر به تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی می شود، که به عنوان مانعی در برابر احیای کبالت در سطح کاتد عمل کرده و باعث کاهش راندمان جریان کاتدی می شوند [۲۳].

از اسپکترومتر توزیع انرژی (EDS) برای تعیین ترکیب پوشش ها استفاده شد. این روش دقت مناسبی برای تعیین درصد دقیق عناصر سبک مانند اکسیژن را ندارد. با این وجود، با توجه به اختلاف قابل ملاحظه مقدار اکسیژن در پوشش های تولید شده در چگالی جریان های مختلف، مقدار اکسیژن نیز در جدول ۲ آورده شده است. حضور مقدار زیاد اکسیژن در پوشش حاصل از ترسیب در چگالی جریان 200 mA.cm^{-2} در مقایسه با 100 mA.cm^{-2} می تواند نشان دهنده تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی در این پوشش باشد.

۲-۳- مورفولوژی و ساختار

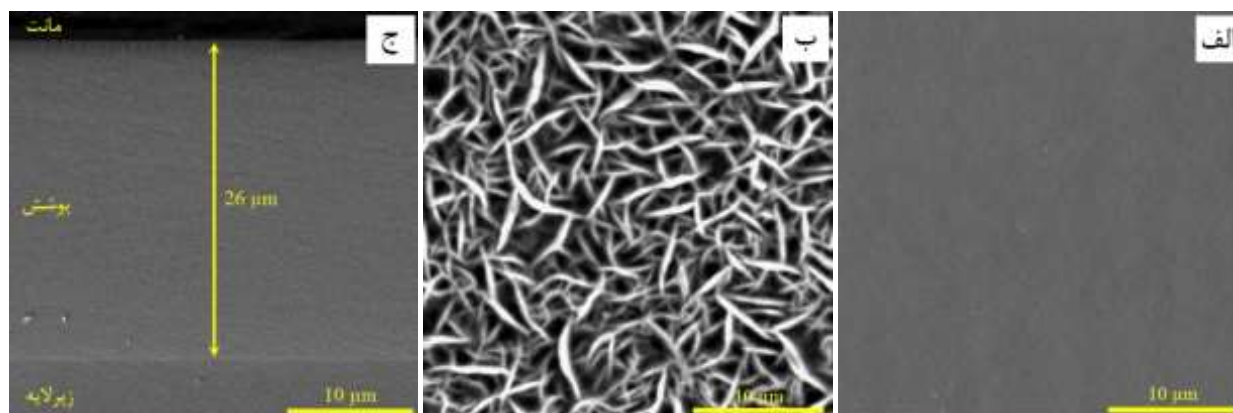
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح و سطح مقطع

پوشش های کبالت ترسیب شده در چگالی جریان های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. سطح پوشش بدست آمده در چگالی جریان پایین کاملاً صاف بوده و در چگالی جریان بالا مورفولوژی حالت سوزنی پیدا کرده است. تغییرات مورفولوژیکی بوجود آمده باعث تغییر ظاهر پوشش ها از نقره ای براق به تیره ی مات می شود. با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش تولید شده در چگالی جریان 100 mA.cm^{-2} ، ضخامت پوشش در حدود $26 \mu\text{m}$ بوده، حفره یا جدایشی در فصل مشترک پوشش با زیرلایه مشاهده نمی شود.

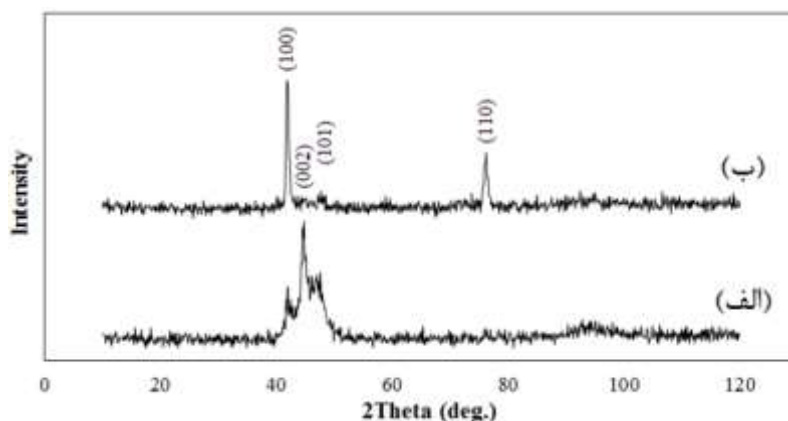
تغییر مورفولوژی با افزایش چگالی جریان می تواند ناشی از تغییرات ساختاری باشد. الگوهای پراش اشعه X از نمونه ها در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل، ساختار هر دو پوشش از نوع هگزاگونال متراکم (hcp) بوده، و تغییر چگالی جریان تاثیری بر ساختار پوشش کبالت نداشته است. با این وجود نسبت شدت پیک ها در دو پوشش به میزان قابل توجهی با یکدیگر متفاوت است. به همین دلیل ضرایب بافت نسبی مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، و (۱۱۰) برای هر دو پوشش محاسبه شد، که نتایج آن در شکل ۳ آورده شده است.

جدول ۲. تاثیر چگالی جریان بر راندمان جریان کاتدی و ترکیب شیمیایی پوشش های کبالت

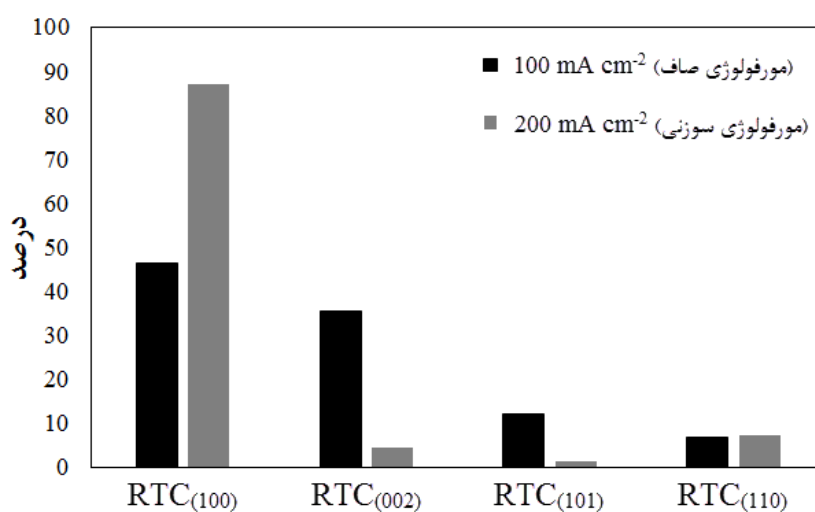
چگالی جریان (mA.cm^{-2})	CE (%)	مقدار کبالت (at.%)	مقدار اکسیژن (at.%)
۱۰۰	2 ± 87	99.0 ± 0.3	1.0 ± 0.3
۲۰۰	2 ± 60	85.0 ± 9.5	14.0 ± 1.5



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) و (ب) سطح، و (ج) سطح مقطع پوشش های کبالت حاصل از ترسیب در چگالی جریان های (الف) و (ج) ۱۰۰، و (ب) 200 mA.cm^{-2} .



شکل ۲. الگوی XRD پوشش های کبالت ترسیب شده در (الف) ۱۰۰ و (ب) ۲۰۰ mA.cm⁻².



شکل ۳. ضرایب بافت نسبی برای پوشش های بدست آمده در دانسیته جریان های ۱۰۰ و ۲۰۰ mA.cm⁻² با مورفولوژی های به ترتیب صاف و سوزنی.

۳-۳- میکروسختی

میکروسختی پوشش های کبالت با مورفولوژی های صاف و سوزنی حاصل از ترسیب در چگالی جریان های ۱۰۰ و ۲۰۰ mA.cm⁻² در شکل ۴ نشان داده شده است. به منظور مقایسه، میکروسختی زیرلایه فولادی St37 نیز در این شکل آورده شده است. میکروسختی هر دو پوشش بیشتر از میکروسختی زیرلایه فولادی بوده، و پوشش کبالت با مورفولوژی صاف بیشترین میکروسختی را در میان نمونه ها دارا است. میکروسختی این پوشش به ترتیب ۲/۹ و ۱/۹ برابر زیرلایه فولادی و پوشش با مورفولوژی سوزنی است. دلیل اصلی کاهش قابل توجه میکروسختی با افزایش چگالی جریان را می توان به تغییر مورفولوژی پوشش ها از صاف به سوزنی نسبت داد.

همانطور که مشخص است با افزایش چگالی جریان RTC₍₀₀₂₎ به شدت کاهش یافته و به جای آن RTC₍₁₀₀₎ افزایش یافته است، که به معنی غالب بودن بافت [۱۰۰] در چگالی جریان بالا می باشد. در این حالت جهت گیری ترجیحی صفحات قاعده در کریستالیت ها عمود بر سطح پوشش بوده، و مورفولوژی بصورت سوزنی خواهد بود. تصاعد گاز هیدروژن باعث افزایش موضعی pH در اطراف کاتد شده و باعث تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی می شود. تشکیل هیدروکسیدها و جذب آن ها در سطح کاتد در چگالی جریان های بالا می تواند مانع از رشد پوشش در برخی جهات شده، در نتیجه عامل تغییر در نحوه رشد کریستالیت ها، جهت گیری ترجیحی، و تغییرات مورفولوژیکی باشد [۱ و ۱۳].

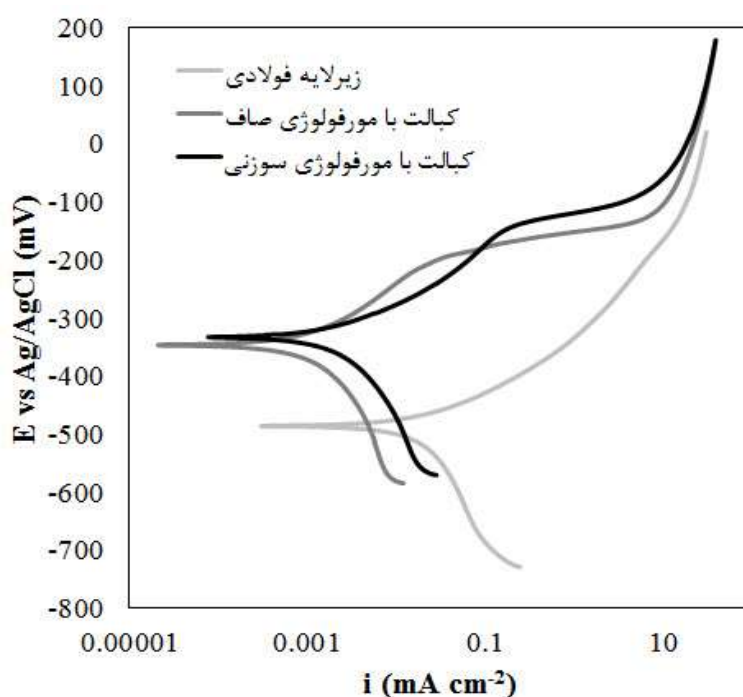


شکل ۴. میکروسختی زیرلایه و پوشش های کبالت با مورفولوژی صاف و سوزنی حاصل از ترسیب در چگالی جریان های ۱۰۰ و mA.cm^{-2} ۲۰۰.

۳-۴- بررسی رفتار خوردگی

پوشش ها در مقایسه با زیرلایه فولادی است. مقایسه پتانسیل خوردگی پوشش ها نشان می دهد که پتانسیل خوردگی پوشش با مورفولوژی سوزنی تا حدودی مثبت تر از پتانسیل خوردگی پوشش کبالت با مورفولوژی صاف است. با توجه به جدول ۳ همچنین مشخص است که چگالی جریان و نرخ خوردگی زیرلایه فولادی با اعمال پوشش کبالت به میزان قابل توجهی کاهش یافته است.

منحنی های پلاریزاسیون برای پوشش های کبالت در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم در شکل ۵ نشان داده شده است. منحنی پلاریزاسیون زیرلایه فولادی St37 نیز به منظور مقایسه در این شکل آورده شده است. نتایج بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون در جدول ۳ خلاصه شده است. با اعمال پوشش کبالت در سطح زیرلایه فولادی پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت تر حرکت کرده است، که به معنی نجیب تر بودن



شکل ۵. منحنی های پلاریزاسیون زیرلایه فولادی و پوشش های کبالت در محلول ۳/۵٪ NaCl.

جدول ۳. پتانسیل خوردگی، چگالی جریان خوردگی، و نرخ خوردگی بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون نمونه های مختلف

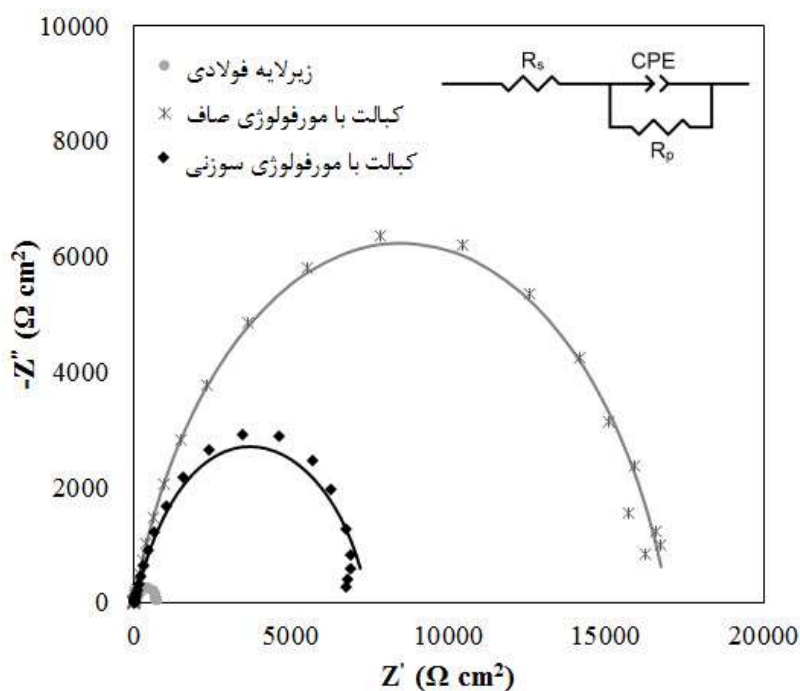
نمونه	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	نرخ خوردگی ($\mu\text{m.year}^{-1}$)
زیرلایه St37	-5 ± 490	2 ± 15	3 ± 178
کبالت با مورفولوژی صاف	-5 ± 345	0.08 ± 0.01	1 ± 9
کبالت با مورفولوژی سوزنی	-5 ± 330	0.2 ± 0.2	2 ± 21

الکتروشیمیایی در چگالی جریان های مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است. منحنی مربوط به زیرلایه فولادی St37 نیز در این شکل نشان داده شده است. وجود یک حلقه نیمدایره ای بیانگر وجود یک ثابت زمانی است.

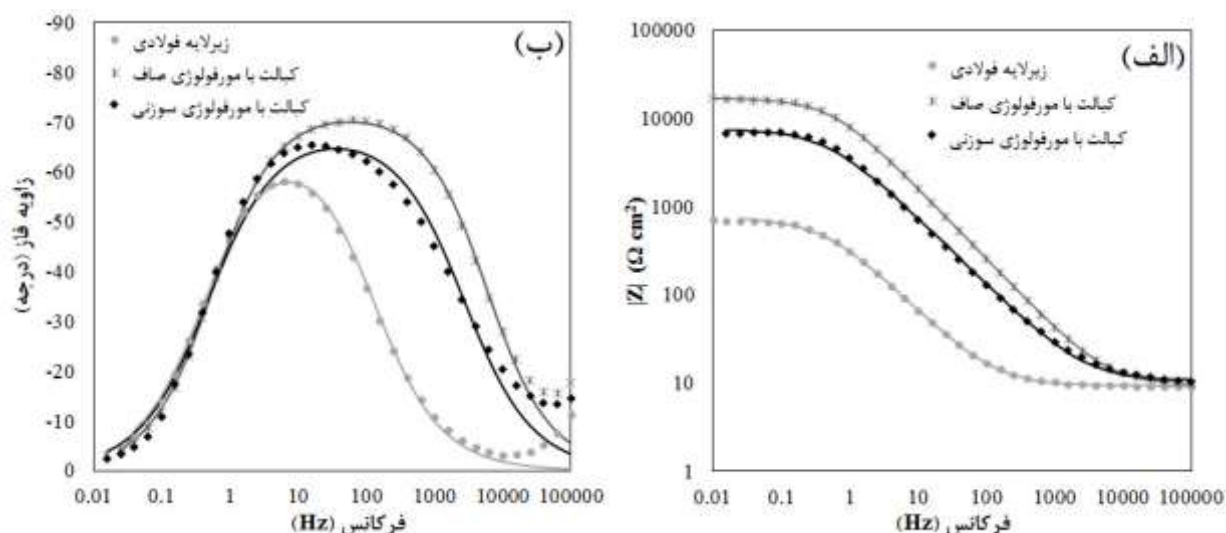
منحنی های بد و زاویه فاز بدست آمده از نمونه ها نیز وجود یک ثابت زمانی را اثبات می کند (شکل ۷). به همین دلیل از مدار معادل ساده راندلز، که در شکل ۶ نشان داده شده است، برای فیت کردن داده های تجربی استفاده شد. در این مدار R_s مقاومت جبران نشده بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، R_p مقاومت به پلاریزاسیون، و CPE (عنصر فاز ثابت) ظرفیت نمونه است. استفاده از CPE به جای خازن ایده آل در این مدار معادل به دلیل انحراف از رفتار دی الکتریک ایده آل است که می تواند ناشی از

در میان تمامی نمونه ها، پوشش کبالت با مورفولوژی صاف بیشترین مقاومت به خوردگی را دارا است. نرخ خوردگی این پوشش به ترتیب حدود ۲۰ مرتبه کمتر از زیرلایه فولادی و ۲/۳ مرتبه کمتر از پوشش کبالت با مورفولوژی سوزنی است.

با توجه به اینکه پوشش با مورفولوژی سوزنی دارای سطحی ناهموارتر، و حاوی خلل و فرج بیشتر در مقایسه با پوشش با مورفولوژی صاف است (شکل ۱)، سطح واقعی در تماس با محلول در این نمونه بیشتر خواهد بود. بنابراین، چگالی جریان خوردگی، و در نتیجه نرخ خوردگی، در پوشش کبالت با مورفولوژی سوزنی بیشتر از پوشش با مورفولوژی صاف است. منحنی های نایکوئیست پوشش کبالت با مورفولوژی صاف و پوشش کبالت با مورفولوژی سوزنی حاصل از ترسیب



شکل ۶. منحنی های نایکوئیست زیرلایه فولادی، و پوشش های کبالت با مورفولوژی های صاف و سوزنی. خطوط پیوسته منحنی های فیت شده هستند.



شکل ۷. منحنی های (الف) بد، و (ب) زاویه فاز نمونه های مختلف. خطوط پیوسته منحنی های فیت شده هستند.

تطابق با نتایج پلاریزاسیون هستند. بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به پوشش کبالت با مورفولوژی صاف است. مقاومت به پلاریزاسیون این پوشش به ترتیب حدود ۲۳ و ۲/۲ برابر زیرلایه فولادی و پوشش کبالت با مورفولوژی سوزنی است.

با مقایسه مقادیر Y_0 مشخص است که مقدار این پارامتر برای زیرلایه فولادی بیشتر از پوشش های کبالت است. مقدار Y_0 متناسب با سطحی است که واکنش های الکتروشیمیایی در آن رخ می دهد. تفاوت در مقادیر Y_0 زیرلایه و پوشش های کبالت می تواند ناشی از حضور ترکیبات هیدروکسیدی و تشکیل ترکیبات اکسیدی در سطح پوشش - ها در تماس با محلول خورنده باشد، که سطح فلزی در تماس با محلول را در مقایسه

ناهمگنی های سطحی (تغییر ترکیب شیمیایی، ناهمواری، ترک یا تخلخل در سطح) باشد [۳۱-۲۴].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (۴)$$

در این رابطه ω فرکانس زاویه ای، Y_0 ثابت ادمیتانس، و n توان CPE است. پارامتر Y_0 نسبت مستقیم با سطح فعال پوشش دارد. مقدار n نشان دهنده میزان انحراف فصل مشترک پوشش/الکترولیت از رفتار خازن ایده آل است. در حالتی که n برابر با ۱، ۰، و -۱ باشد، CPE به ترتیب بصورت خازن ایده آل، مقاومت ایده آل و القاگر موثر رفتار می کند. برخی از مراجع n را به مورفولوژی پوشش نیز ربط می دهند [۲۷-۲۹، ۳۲ و ۳۳]. پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از منطبق کردن مدار الکتریکی معادل بر روی داده های امپدانس در جدول ۴ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمون امپدانس در

جدول ۴. پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از فیت کردن داده های EIS

نمونه		زیرلایه فولادی St37		کبالت با مورفولوژی صاف		کبالت با مورفولوژی سوزنی	
پارامتر		مقدار		درصد خطا		مقدار	
$R_s (\Omega.cm^2)$		۹/۲	۱/۴	درصد خطا		۱۰/۵	۲/۵
$R_p (\Omega.cm^2)$		۷۳۶	۱/۲	درصد خطا		۷۶۲۱	۲/۸
$Y_0 (\mu\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2})$		۶۳۱/۹	۲/۰	درصد خطا		۵۶/۶	۳/۳
n		۰/۷۷	۰/۶	درصد خطا		۰/۷۶	۰/۷

محلول کاهش می یابد. به همین دلیل مقدار Y_0 برای پوشش کبالت با مورفولوژی صاف کمتر از پوشش کبالت با مورفولوژی سوزنی است.

با زیرلایه فولادی St37 کاهش می دهد. اختلاف مقدار Y_0 برای پوشش های کبالت غالباً ناشی از تفاوت های مورفولوژیکی است. با صاف تر شدن مورفولوژی، سطح واقعی در تماس با

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق پوشش های کبالت به روش ترسیب الکتروشیمیایی با استفاده از جریان پالسی در یک حمام پایه سولفاتی تهیه شدند. از تغییر چگالی جریان پیک برای تولید پوشش هایی با مورفولوژی های مختلف استفاده شد، و راندمان جریان کاتدی، ترکیب شیمیایی، مورفولوژی، ساختار، میکروسختی، و رفتار خوردگی این پوشش ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که با افزایش چگالی جریان ترسیب الکتروشیمیایی از ۱۰۰ به 200 mA.cm^{-2} ، راندمان جریان کاتدی حدود ۲۷٪ کاهش یافته و مقدار اکسیژن در پوشش ها به میزان قابل توجهی افزایش می یابد. مقایسه الگوهای XRD و تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی نشان داد که با افزایش چگالی جریان ساختار hcp کبالت تغییر نکرده است، اما کاهش $\text{RTC}_{(002)}$ و افزایش $\text{RTC}_{(100)}$ باعث تغییر مورفولوژی پوشش ها از صاف به سوزنی شده است. میکروسختی پوشش ها نیز با افزایش چگالی جریان و تغییر مورفولوژی از صاف به سوزنی حدود ۴۶٪ کاهش یافته است. با این وجود میکروسختی پوشش های کبالت بیشتر از میکروسختی زیرلایه فولادی St37 بود. بر اساس نتایج پلاریزاسیون، نرخ خوردگی زیرلایه فولادی در محلول NaCl ۳/۵٪ با اعمال پوشش های کبالت با مورفولوژی های سوزنی و صاف به ترتیب حدود ۸ و ۲۰ مرتبه بهبود می یابد. نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نیز حاکی از بالاتر بودن مقاومت به پلاریزاسیون و پایین تر بودن سطح فعال پوشش کبالت با مورفولوژی صاف در مقایسه با زیرلایه فولادی و پوشش با مورفولوژی سوزنی هستند.

مراجع

- [1] S. Mahdavi, S.R. Allahkaram, Characteristics of electrodeposited cobalt and titania nano-reinforced cobalt composite coatings, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 232, 2013, Pp. 198-203.
- [2] R. Sekar, Effect of saccharin and thiourea on electrodeposition of cobalt and characteristics of deposits, *Trans. IMF.* Vol. 93, No. 1, 2015, Pp. 44-52.
- [3] X. Cao, L. Xu, Y. Shi, Y. Wang, X. Xue, Electrochemical behavior and electrodeposition of cobalt from choline chloride-urea deep eutectic solvent, *Electrochim. Acta.* Vol. 295, 2019, Pp. 550-557.
- [4] Y. Yu, Z. Song, H. Ge, G. Wei, L. Jiang, Electrochemical mechanism of cobalt film electrodeposition process, *Mater. Res. Innov.* Vol. 20, No.4, 2016, Pp. 280-284.
- [5] P. Patnaik, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, R.K. Paramguru, B.K. Mishra, Effect of tetra propyl ammonium bromide during cobalt electrodeposition from acidic sulfate solutions, *Metall. Mater. Trans. B.* Vol. 46B, 2015, Pp. 1252-1256.
- [6] B. Pana, Y. Yang, Y. Zhang, Q. Zhang, Effects of saccharin and tetramethylammonium bromide on the microstructure and microhardness of thick cobalt electrodeposits, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 329, 2017, Pp. 49-54.
- [7] M.A.M. Ibrahim, R.M. Al Radadi, Noncrystalline cobalt coatings on copper substrates by electrodeposition from complexing acidic glycine baths, *Mater. Chem. Phys.* Vol. 151, 2015, Pp. 222-232.
- [8] M. Ebrahim-Ghajari, S.R. Allahkaram, S. Mahdavi, Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Co and Co/ZrO₂ nanocomposite coatings, *Surf. Eng.* Vol. 31, No. 3, 2015, Pp. 251-257.
- [9] S. Banbur-Pawlowska, K. Mech, R. Kowalik, P. Zabinski, Analysis of electrodeposition parameters influence on cobalt deposit roughness, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 388, 2016, Pp. 805-808.
- [10] R.A.J. Critelli, P.T.A. Sumodjo, M. Bertotti, R.M. Torresi, Influence of glycine on Co electrodeposition: IR spectroscopy and near-surface pH investigations, *Electrochim. Acta.* Vol. 260, 2018, Pp. 762-771.
- [11] S. Mahdavi, S.R. Allahkaram, Effect of bath composition and pulse electrodeposition condition on characteristics and microhardness of cobalt coatings, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* Vol. 28, 2018, Pp. 2017-2027.
- [12] A.V. Krasikov, V.L. Krasikov, Effect of the composition of pyrophosphate electrolyte on the kinetics of cobalt electrodeposition, *Russ. J. Appl. Chem.* Vol. 82, No. 5, 2009, Pp. 846-850.

- [13] A. Vicenzo, P.L. Cavallotti, Growth modes of electrodeposited cobalt, *Electrochim. Acta*. Vol. 49, No. 24, 2004, Pp. 4079-4089.
- [14] M. Subramanian, N. Dhanikaivelu, R. Rama Prabha, Pulsed electrodeposition of cobalt and nickel alloy, *Trans. IMF*. Vol. 85, No. 5, 2007, Pp. 274-280.
- [15] E. Gomez, E. Valles, Thick cobalt coatings obtained by electrodeposition, *J. Appl. Electrochem*. Vol. 32, 2002, Pp. 693-700.
- [16] T.J. Tuaweri, E.M. Adigio, P.P. Jombo, A study of process parameters for zinc electrodeposition from a sulphate Bath, *Int. J. Eng. Sci. Invent*. Vol. 2, 2013, Pp. 17-24.
- [17] Y.D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and practice of metal electrodeposition*, Springer, New York, 2011.
- [18] W.C. Lin, C. Chen, Characteristics of thin surface layers of cobalt-based alloys deposited by laser cladding, *Surf. Coat. Technol*. Vol. 200, No. 14-15, 2006, Pp. 4557-4563.
- [19] B. Aksakal, M. Gavgali, B. Dikici, The effect of coating thickness on corrosion resistance of hydroxyapatite coated Ti6Al4V and 316L SS implants, *J. Mater. Eng. Perform*. Vol. 19, No. 6, 2010, Pp. 894-899.
- [20] S. Mahdavi, S.R. Allahkaram, M. Adabi, Effect of TiO₂ nano-particles on corrosion behavior of Co-Cr alloy coatings in simulated body fluid, *Nanomed. Res. J*. Vol. 3, No. 3, 2018, Pp. 154-160.
- [21] S. Karimi, T. Nickchi, A. Alfantazi, Effects of bovine serum albumin on the corrosion behaviour of AISI 316L, Co-28Cr-6Mo, and Ti-6Al-4V alloys in phosphate buffered saline solutions, *Corros. Sci*. Vol. 53, 2011, Pp. 3262-3272.
- [22] K.W. Cho, H.S. Kwon, Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *Catal. Today*. Vol. 120, 2007, Pp. 298-304.
- [23] S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings, *Appl. Surf. Sci*. Vol. 256, 2010, Pp. 6775-6781.
- [24] S.T. Aruna, V. Ezhil Selvi, V.K. William Grips, K.S. Rajam, Corrosion- and wear-resistant properties of Ni-Al₂O₃ composite coatings containing various forms of alumina, *J. Appl. Electrochem*. Vol. 41, 2011, Pp. 461-468.
- [25] B. Ranjith, G. Paruthimal Kalaignan, Ni-Co-TiO₂ nanocomposite coating prepared by pulse and pulse reversal methods using acetate bath, *Appl. Surf. Sci*. Vol. 257, 2010, 42-47.
- [26] M. Lakatos-Varšányi, M. Furko, T. Pozman, Electrochemical impedance spectroscopy study on silver coated metallic implants, *Electrochim. Acta*. Vol. 56, 2011, Pp. 7787-7795.
- [27] M. Metikoš-Huković, Z. Pilić, R. Babić, D. Omanović, Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution, *Acta Biomater*. Vol. 2, 2006, Pp. 693-700.
- [28] M. Azzi, M. Paquette, J.A. Szpunar, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel, *Wear*. Vol. 267, 2009, Pp. 860-866.
- [29] C.V. Vidal, A.I. Muñoz, Effect of thermal treatment and applied potential on the electrochemical behaviour of CoCrMo biomedical alloy, *Electrochim. Acta*. Vol. 54, 2009, Pp. 1798-1809.
- [30] C.R. Tomachuk, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, O.B. Ferraz, Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel, *J. Coat. Technol. Res*. Vol. 7, 2010, Pp. 493-502.
- [31] F. Rosalbino, G. Scavino, G. Mortarino, E. Angelini, G. Lunazzi, EIS study on the corrosion performance of a Cr(III)-based conversion coating on zinc galvanized steel for the automotive industry, *J. Solid State Electrochem*. Vol. 15, 2011, Pp. 703-709.
- [32] L. Sziráki, E. Kuzmann, K. Papp, C.U. Chisholm, M.R. El-Sharif, K. Havancsák, Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings, *Mater. Chem. Phys*. Vol. 133, 2012, Pp. 1092-1100.
- [33] S. Survilienė, A. Lisowska-Oleksiak, A. Čėsuniene, Effect of ZrO₂ on corrosion behaviour of chromium coatings, *Corros. Sci*. Vol. 50, 2008, Pp. 338-344.