

تاثیر غلظت ذرات Fe_2O_3 بر خواص حفاظتی پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ اعمال شده بر سطح فولاد ۳۰۴

محسن عبایی^۱، کاظم ثابت بکتی^{۲*}، مرتضی زندرحیمی^۳

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد؛ دانشگاه شهید باهنر کرمان.

^۲ کارشناس ارشد مهندسی مواد؛ دانشگاه تهران.

^۳ استاد بخش مهندسی متالورژی و مواد؛ دانشگاه شهید باهنر کرمان.

* نویسنده مسئول: kk_sabetb@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۷/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۳۰

چکیده

در این پژوهش تاثیر غلظت ذرات Fe_2O_3 بر خواص حفاظتی پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ اعمال شده بر فولاد ۳۰۴ مورد ارزیابی قرار گرفت. پوشش دهی با روش آبکاری الکتریکی در حمام بدون افزودنی و حمام حاوی غلظت های مختلف ذرات Fe_2O_3 انجام شد. مورفولوژی و ساختار سطحی با تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز خطی عنصری (EDS) و آنالیز الگوی پراش (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. رفتار خوردگی با اندازه گیری تغییرات پتانسیل خوردگی بر حسب زمان غوطه وری و آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. نتایج نشان داد که در $\text{pH}=4/8$ و دانسیته جریان اعمالی 20 mA.cm^{-2} بیشترین مقدار رسوب ذرات در غلظت ذرات ۲۰ گرم بر لیتر حاصل شد. هم چنین نتایج میکروسختی و رفتار خوردگی پوشش های اعمال شده نشان داد که توزیع یکنواخت ذرات فاز دوم در زمینه تاثیر بسزایی در بهبود خواص سطحی و حفاظتی پوشش دارد. اعمال پوشش نیکل مقاومت به خوردگی فولاد را بیش از دو برابر افزایش داد. افزودن ذرات Fe_2O_3 به ترکیب حمام آبکاری افزایش مقاومت به خوردگی پوشش نیکل را افزایش داد و بیشترین مقاومت به خوردگی را پوشش ایجاد شده در حمام حاوی 15 g.lit^{-1} اکسید آهن ارائه داد که تقریباً ۵ برابر مقاومت به خوردگی فولاد بدون پوشش است.

کلمات کلیدی: فولاد ۳۰۴؛ آبکاری الکتریکی؛ پوشش کامپوزیتی؛ $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ ؛ Fe_2O_3 ؛ خواص حفاظتی؛

The Effect of Fe_2O_3 Concentration on The Protective Properties of Electrodeposited $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ Composite Coating on The Surface of AISI304 Steel

M. Abaee¹, K. Sabet Bokati ^{2*}, Morteza Zand Rahimi ³

¹ M.Sc., Metallurgy and Materials Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

² M.Sc., Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran.

³ Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

* Corresponding Author: kk_sabetb@ut.ac.ir

Submission: 2016, 09, 28 Acceptance: 2017, 02, 18

Abstract

In this study, the effect of Fe_2O_3 particle concentration on the protective properties of the $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ composite coating formed on AISI304 substrate was evaluated. The electrodeposition process was conducted in a plating bath without and with different concentration of Fe_2O_3 particles. The surface morphology and structure was characterized using scanning electron microscope (SEM), Electronic diffraction line scans (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The corrosion behavior of the coating was evaluated by measuring the variation of corrosion potential during the immersion time and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method. The results revealed that in pH=4 and a current density of 20 mA/cm^2 , The precipitation of Fe_2O_3 particles in nickel matrix reached to its maximum value when the concentration of the particles in the electrolyte was 20 g/lit. However, the microhardness results and corrosion behavior of coated samples was revealed that the homogeneous dispersion of second phase particles in matrix plays a dominant role in the promotion of surface and protective properties of the coating. Nickel coating increased the corrosion resistance of AISI304 more than double. The addition of Fe_2O_3 particles into the electroplating bath caused an increase in corrosion resistance of Nickel coating and the coating fabricated in the bath containing 15g/lit Fe_2O_3 provided the highest corrosion resistant which was almost 5 times higher than corrosion resistance of the steel substrate.

Keywords: AISI304 Steel; Electrodeposition; Composite coating; $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$; Fe_2O_3 ; Protective properties;

مقدمه

اعمال پوشش‌های آلی یکی از روش‌های موثر برای کاهش خوردگی فولاد است که با ایجاد یک مانع از تماس مستقیم محیط خورنده با سطح فلز جلوگیری به عمل می‌آورد. یکی از مشکلات پوشش‌های آلی، نفوذ آب، اکسیژن و دیگر یون‌های خورنده به داخل پوشش است. نفوذ یون‌های خورنده به فصل مشترک فلز - پوشش می‌تواند منجر به شروع واکنش‌های الکتروشیمیایی در مناطق آندی و کاتدی فعال سطح فلز شود و خواص حفاظتی پوشش را تضعیف کند [۱ و ۲].

از لحاظ اقتصادی روش آبکاری یکی از روش‌های مقرون به صرفه برای اعمال پوشش‌های فلزی، آلیاژی و کامپوزیتی روی سطوح فلزات است. آبکاری الکتریکی به علت مزایایی از قبیل توانایی کنترل ضخامت فیلم که بر جهت گیری و اندازه دانه‌های رسوب موثر است به دیگر روش‌های پوشش دهی ترجیح داده می‌شود [۳]. ساختار و خواص نهایی پوشش اعمال شده بر سطح زیرلایه به پارامترهای زیادی وابسته است. غلظت ذرات در حمام آبکاری، دانسیته جریان اعمالی و pH محلول آبکاری از جمله عواملی هستند که مقدار نشست ذرات در پوشش، اندازه کریستالی و خواص سطحی پوشش از جمله میکرو سختی را تحت تاثیر قرار می‌دهند [۴-۱۱]. پوشش‌های الکترولیتی شامل یک زمینه فلزی یا آلیاژی هستند که ذرات فاز دوم در آن‌ها پراکنده شده‌اند. این ذرات می‌توانند اکسیدهای سخت یا ذرات کاربیدی همانند Al_2O_3 ، TiO_2 ، SiO_2 ، SiC ، WC یا روانکارهای جامد همانند گرافیت، MoS_2 و PTFE باشند که برای اهداف مختلف مانند مقاومت در برابر سایش، مقاومت در برابر خوردگی و کاهش ضریب اصطکاک مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵]. در فرآیند تولید پوشش‌های کامپوزیتی به روش آبکاری الکتریکی، ذراتی با ابعاد میکرومتری یا نانومتری در الکترولیت معلق می‌شوند و در حین فرآیند پوشش‌دهی به درون پوشش وارد می‌شوند. کیفیت و خواص پوشش‌های اعمالی بر روی یک سطح به پارامترهای انتخاب شده در حین فرآیند بستگی دارد. در صورتی که پوشش اعمال شده بر روی فلز نقص‌های سطحی و شکاف‌های زیادی داشته باشد نه تنها از تماس عوامل خورنده با سطح فلز جلوگیری نمی‌کند، بلکه با ایجاد مسیرهایی برای هدایت آن‌ها، خوردگی موضعی در سطح را نیز افزایش می‌دهد. به همین دلیل ایجاد یک پوشش با کمترین

میزان نقص و حفرات سطحی مطلوب خواهد بود.

پوشش‌های محافظ می‌توانند به مقدار زیادی مقاومت به خوردگی و سایش را افزایش دهند. آلیاژهای پایه نیکل در صنعت هوافضا، تبدیل انرژی و حفاظت از خوردگی کاربردهای گسترده‌ای دارند. به منظور بهبود خواص حفاظتی و مقاومت به خوردگی نیکل و آلیاژهای پایه نیکل، پوشش‌های حاوی نیکل به همراه ذرات فاز دوم که عمدتاً سرامیکی یا ترکیب بین فلزی هستند اعمال می‌شوند. در این زمینه، تاثیر افزودن ZrO_2 [۱۶]، Al_2O_3 [۱۷]، Al [۱۸] و Cr [۱۹] بر خواص پوشش‌های نیکلی مورد ارزیابی قرار گرفته است. ذرات Fe_2O_3 یکی از ذرات غیرسمی و مقاوم به خوردگی است که برای افزایش خواص حفاظتی پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. اکسید آهن که بطور گسترده در زمینه‌های مختلف علم و تکنولوژی از قبیل، رنگدانه‌ها، کاتالیزورها و مواد ضبط مغناطیسی استفاده شده است، مورد توجه تعداد زیادی از دانشمندان قرار گرفته است. استفاده از این ذرات علاوه بر جنبه زیباسازی پوشش‌ها باعث محافظت از پوشش در برابر نور خورشید، رطوبت اتمسفر، آب، اسید و باز می‌شود [۲۰، ۲۱ و ۲۲]. اعمال پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$ بر روی فولاد فریتی ۴۳۰ بهبود مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا و همچنین بهبود خواص مکانیکی از جمله سختی سطحی را به دنبال داشته است [۲۳]. اعمال پوشش‌های کامپوزیتی $Ni-Zn$ افزایش مقاومت به خوردگی فولاد را به دنبال داشته است [۲۴]. افزودن ذرات Fe_2O_3 نیز به ترکیب $Ni-Zn$ افزایش پایداری و کاهش حلالیت کامپوزیت تشکیل شده را سبب شده است [۲۵]. افزودن ذرات Fe_2O_3 به پوشش نیکلی اعمال شده بر سطح فولاد باعث بهبود مقاومت به خوردگی و سایش پوشش شده است [۱۱]. در تحقیق حاضر، پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$ بر روی زیر لایه فولادی آستنیتی ۳۰۴ اعمال شده و تاثیر پارامتر میزان غلظت ذرات در حمام آبکاری بروی مقدار نشست ذرات در پوشش، مورفولوژی و میکروسختی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$ ارزیابی شد.

روش تحقیق

فلز پایه مورد استفاده، فولاد ضدزنگ ۳۰۴ که ترکیب شیمیایی آن با استفاده از روش آنالیز عنصری EDS بررسی و در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد ضدزنگ ۳۰۴ (درصد وزنی)

نیکل	کروم	منگنز	سیلیسیم	آهن
۷/۸	۱۷/۳	۱/۶	۰/۶	هابقی

pH برابر با ۴/۸ به عنوان شرایط بهینه حمام انتخاب شد. با انتخاب پارامترهای بهینه برای حمام آبکاری که در جدول ۳ گزارش شده است، غلظت‌های مختلفی از اکسید آهن در حمام آبکاری برای ایجاد پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$ مورد استفاده قرار گرفت. در حین عملیات آبکاری، الکترولیت توسط همزن مغناطیسی با سرعت چرخش ۱۵۰ rpm در حال چرخش بود تا از ته نشینی ذرات جلوگیری شود. پس از آبکاری منبع تامین برق خاموش شده، نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و در پایان با استفاده از خشک کن نمونه‌ها خشک شدند. سپس مرفولوژی و ساختار فازی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۳- شرایط آبکاری پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$

pH	۴/۸
دانشیه جریان	$20 (mA.cm^{-2})$
دما	$60 ^\circ C$
زمان آبکاری	۱۵ (min)

جهت بررسی مورفولوژی و آنالیز عنصری پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, VEGA TESCAN) پراش اشعه ایکس (TS5130MM) مجهز به EDS و جهت تعیین فازها از دستگاه استفاده شد. میکروسختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سختی‌سنجی ساخت شرکت Shimadzu انجام شد. آزمایش سختی‌سنجی از سطح مقطع کلیه نمونه‌ها تحت بار ۱۰۰ گرم و زمان توقف ۳۰ ثانیه انجام شد و نتایج میکروسختی میانگین ۳ بار اندازه‌گیری می‌باشد. رفتار خوردگی با اندازه‌گیری تغییرات پتانسیل خوردگی و امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه EG&G 263A در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید انجام شد. بدین‌منظور سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی به کار گرفته شد که از کالومل به عنوان الکتروود مرجع و از پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و از نمونه‌هایی آماده شده با سطح فعال $1 cm^2$ به عنوان الکتروود کاری استفاده شد. برای انجام آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی محدوده‌ی فرکانسی ۱۰۰ KHz تا ۱۰ mHz با دامنه‌ی اغتشاش $10 mV$ پارامترهای دستگاهی بودند و نتایج حاصل با استفاده از نرم افزار ZView2 ارزیابی شد.

از نمونه‌هایی با ابعاد $10 mm \times 10 mm \times 2 mm$ به عنوان زیرلایه جهت پوشش‌دهی و ورق نیکل با خلوص بالا (۹۹٪) به عنوان آند استفاده شده است. عملیات آماده سازی نمونه‌ها قبل از آبکاری به این صورت انجام شد که صفحات فولادی با سمباده‌های شماره ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۵۰۰ پولیش شده و عملیات چربی‌گیری با استفاده از آب و صابون صورت گرفت. نمونه‌ها پس از شستشو با آب مقطر در محلول استون به مدت زمان ۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار داده شدند. پس از خروج مجدداً با آب مقطر شسته شده و در مرحله آخر به منظور فعال‌سازی سطح در محلول اسید سولفوریک ۱۰٪ به مدت ۴۵ ثانیه اچ شده و با آب مقطر تمیز گردیدند. نمونه‌ها بلافاصله بعد از آماده سازی، در محلول الکترولیت قرار داده شدند. ترکیب حمام الکترولیت جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$

در جدول ۲ ارائه شده است. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده برای تهیه حمام آبکاری از محصولات مرک آلمان بود. اندازه ذرات اکسید آهن در حدود ۲۰ تا ۴۰ میکرومتر بود.

جدول ۲- ترکیب حمام الکترولیت جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$

ترکیب محلول آبکاری ($g.lit^{-1}$)	
سولفات نیکل ۶ آبه	۲۴۰
کلراید نیکل ۶ آبه	۴۵
اسید بوریک	۳۰
ذرات Fe_2O_3	۵-۳۰
SDS	۰/۰۱

در این عملیات ابتدا اجزاء حمام به تفکیک، توسط ترازوی دیجیتالی با مدل GF-300 وزن شد و سپس با افزودن آب مقطر به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر رسید. به منظور هم‌زدن و مخلوط شدن بهتر مواد از همزن مغناطیسی مدل ALFA-HS860 استفاده گردید. برای تولید جریان برق از منبع تغذیه مدل PROVA 8000 استفاده شد. تنظیم pH محلول با استفاده از اسید سولفوریک ۱۰٪ و سدیم هیدروکسید صورت گرفت.

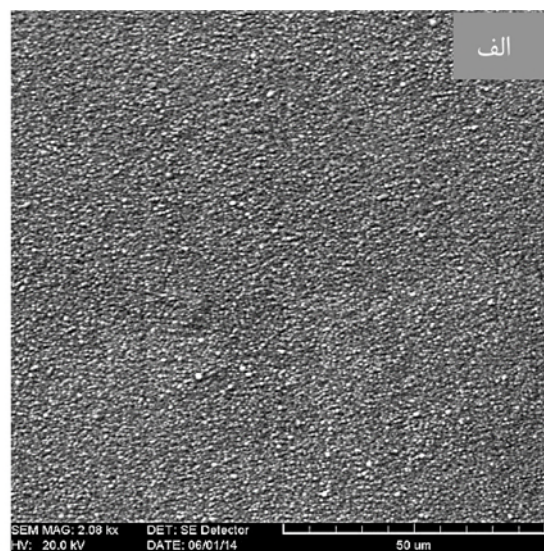
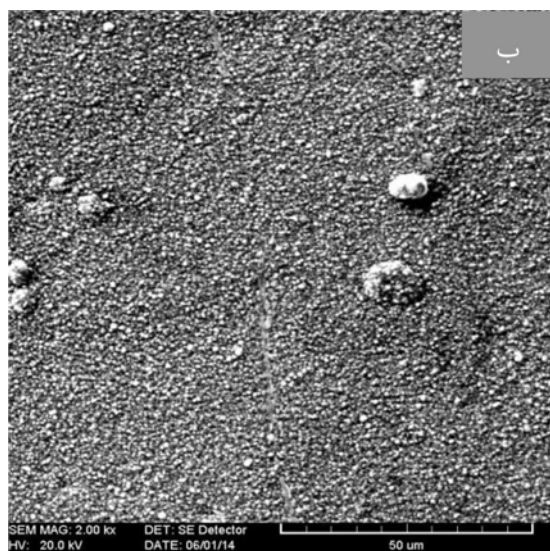
به منظور ایجاد پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$ بر روی زیرلایه ۳۰۴ در ابتدا نمونه‌ها در دانشیه جریان و pH‌های مختلف مطابق با تست‌های پیشنهاد شده توسط طراحی آزمایش تاگوشی در حمام واتس آبکاری شدند. بر اساس نتایج حاصل، از بین دانشیه جریان‌های اعمالی (۵، ۱۰، ۱۵ و $20 mA.cm^{-2}$) و مقادیر pH برابر با ۴/۸، ۴/۲، ۳/۸، ۴/۵ و ۴/۸، دانشیه جریان ۲۰ mA.cm⁻² و

نتایج و بحث:

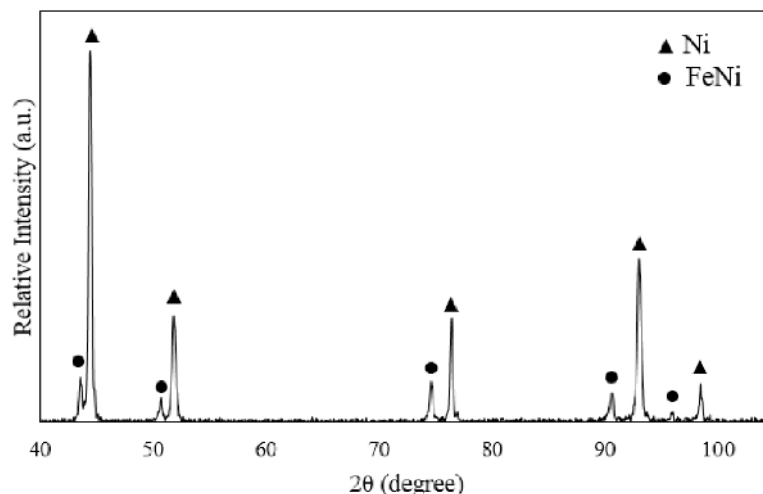
شکل ۱- (الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی سطح پوشش $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ رسوب داده شده در غلظت ذرات ۱۵ گرم بر لیتر و pH برابر ۴/۸ تحت دانسیته جریان 20 mA.cm^{-2} را نشان می دهد. هم چنین پوشش اعمال شده در حمام حاوی غلظت های ۵، ۱۰ و ۱۵ گرم Fe_2O_3 سطحی یکنواخت و صاف داشته و تجمع ذرات در پوشش مشاهده نشد. با توجه به اینکه مورفولوژی پوشش های ایجاد شده در غلظت ذرات ۵ تا ۱۵ گرم تقریباً مشابه بوده و آگلومره شدن ذرات در آن ها مشاهده نمی شود، در شکل ۳ تصویر مربوط به غلظت ذرات برابر با ۱۵ گرم بر لیتر آورده شده است. در شرایطی که غلظت ذرات اکسید آهن به ۲۰، ۲۵ و ۳۰ گرم بر لیتر افزایش

یافت، در قسمت هایی از پوشش ایجاد شده، تجمع ذرات مشاهده شد که با توجه به مورفولوژی مشابه این پوشش ها، تنها مورفولوژی پوشش $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ اعمال شده در غلظت ذرات ۲۰ گرم بر لیتر در شکل ۱- (ب) نشان داده شده است. تجمع ذرات در پوشش، علاوه بر کاهش یکنواختی پوشش ممکن است که خواص سطحی پوشش را نیز تحت تاثیر قرار دهد.

برای مطالعه ی ساختار و ضخامت پوشش ایجاد شده از الگوی پراش X، مورفولوژی مقطع عرضی و آنالیز خطی عنصری استفاده شد. شکل ۲ الگوی پراش X و شکل ۳ مورفولوژی مقطع عرضی پوشش و آنالیز خطی عنصری پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ رسوب داده شده با غلظت ذرات ۱۵ گرم بر لیتر در الکترولیت



شکل ۱- مورفولوژی سطحی پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ رسوب داده شده در غلظت ذرات (الف) 15 g.lit^{-1} و (ب) 20 g.lit^{-1} تحت دانسیته جریان 20 mA.cm^{-2} و pH=۴/۸ با بزرگنمایی ۲۰۰۰ (دمای حمام ۶۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان آبکاری ۱۵ دقیقه است).

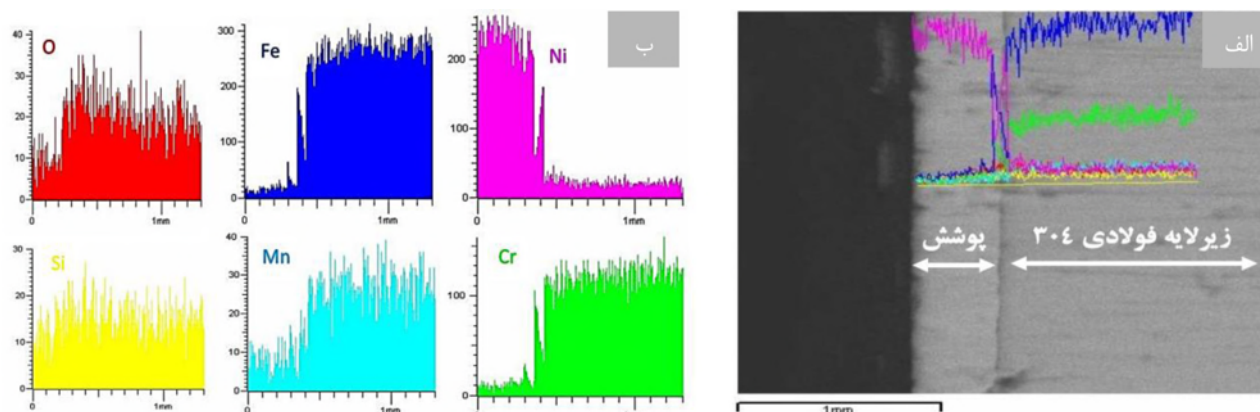


شکل ۲- آنالیز XRD پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$.

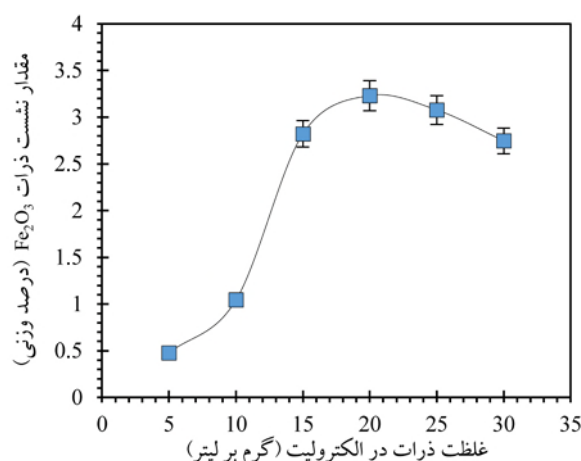
آمد. بدین منظور از سطح پوشش یک آنالیز عنصری و از سطح مقطع آن سه آنالیز خطی عنصری گرفته شد و بر اساس درصد اتمی بدست آمده برای Fe، مقدار میانگین رسوبات در پوشش اندازه گیری شد. همچنین برای به حداقل رساندن خطا، از پوشش نیکلی بدون ذرات اکسید آهن نیز آنالیز عنصری گرفته شد تا درصد اتمی Fe مربوط به زیرلایه که توسط آنالیز مشخص می شود، بدست آید و مقدار آن از درصد اتمی Fe پوشش های کامپوزیتی کسر گردید. هنگامی که غلظت ذرات در الکترولیت ۵ گرم بر لیتر است، مقدار میانگین نشست ذرات در پوشش به ۰/۴۷ درصد وزنی رسیده است. با افزایش غلظت ذرات در الکترولیت، مقدار نشست ذرات روندی صعودی دارد. با افزایش غلظت ذرات از ۵ به ۱۰، ۱۵ و ۲۰ گرم بر لیتر، مقدار نشست ذرات به ترتیب به ۱/۰۴، ۲/۸۲ و ۳/۲۳ درصد وزنی رسیده است. با افزایش غلظت ذرات در الکترولیت، ذرات بیشتری به سمت زمینه نیکل در حال رشد مهاجرت می کنند که منجر به مقدار نشست بیش تری از ذرات در

را تحت دانسیته جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع را نشان می دهد. در الگوی پراش X، پیک Fe_2O_3 قابل مشاهده نیست که احتمالاً به دلیل کم بودن مقدار ذرات Fe_2O_3 است [۲۳]. همچنین پیک FeNi موجود احتمالاً مربوط به محلول جامد تشکیل شده در زیرلایه (AISI304) است. با این وجود، با توجه به نتایج آنالیز خطی عنصری پوشش، حضور عناصر نیکل و آهن و اکسیژن در پوشش را می توان به رسوب دهی پوشش $Ni-Fe_2O_3$ بر روی زیرلایه فولادی نسبت داد [۱۱]. شکل ۳ نشان می دهد که پوشش اعمال شده در این شرایط پیوستگی خوبی به زیرلایه دارد و بین پوشش و زیرلایه، یک فصل مشترک پیوسته مشاهده می شود.

شکل ۴ تاثیر غلظت ذرات Fe_2O_3 در الکترولیت بر مقدار نشست ذرات در پوشش، تحت دانسیته جریان 20 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=4/8$ را نشان می دهد. مقدار میانگین نشست ذرات در پوشش با آنالیز عنصری پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$ رسوب داده شده بدست



شکل ۳- (الف) تصویر میکروسکوپی مقطعی عرضی و (ب) آنالیز خطی پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$ در غلظت ذرات ۱۵ گرم بر لیتر تحت دانسیته جریان 20 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=4/8$ (دمای حمام ۶۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان آبکاری ۱۵ دقیقه است).

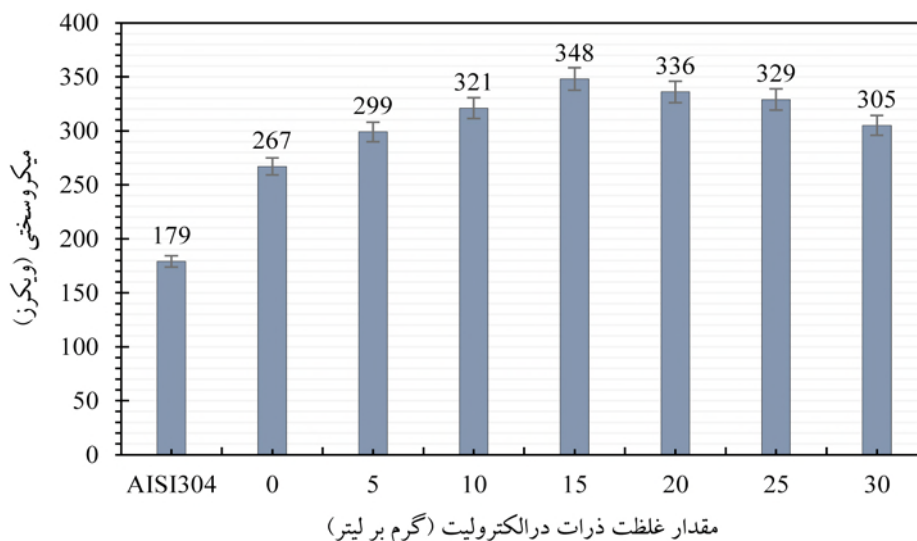


شکل ۴- تاثیر غلظت ذرات Fe_2O_3 در الکترولیت بر مقدار نشست ذرات Fe_2O_3 در پوشش تحت دانسیته جریان 20 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=4/8$ (دمای حمام ۶۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان آبکاری ۱۵ دقیقه است).

محلول رخ می دهد که این امر کاهش مشارکت ذرات در پوشش را به دنبال دارد. از طرفی ذرات آگلومره شده به صورت یک مانع عمل کرده و مانع رسیدن ذرات موجود در حمام به سطح می شود که نتیجه آن کاهش مقدار نشست ذرات در پوشش است [۲۸].

شکل ۵ تاثیر غلظت ذرات Fe_2O_3 در الکترولیت بر میکروسختی پوشش را نشان می دهد. با افزایش غلظت ذرات در الکترولیت، میکروسختی پوشش در ابتدا افزایش یافته، این افزایش تا مقدار غلظت ذرات ۱۵ گرم بر لیتر ادامه دارد. که در این حالت بیشترین مقدار میکروسختی (۳۴۸ ویکرز) حاصل شده است. هنگامی که غلظت ذرات در الکترولیت تا ۲۰ گرم بر لیتر افزایش پیدا می کند، میکروسختی از مقدار بیشینه کمتر شده و روند نزولی طی کرده است. با افزایش غلظت ذرات به دلیل اینکه مقدار نشست ذرات در پوشش افزایش یافته، میکروسختی افزایش می یابد. افزایش نشست ذرات باعث ایجاد پوشش با تراکم بیشتر می شود. ذرات فاز دوم (Fe_2O_3) در این پوشش با ایجاد مانع بر سر راه نابجایی ها، از حرکت آن ها جلوگیری کرده که نتیجه ی آن افزایش میکروسختی پوشش است [۱۱]. در غلظت ذرات ۱۵ و ۲۰ گرم بر لیتر مقادیر میکروسختی ۳۴۸ و ۳۳۶ ویکرز است. با افزایش غلظت ذرات در الکترولیت، ذرات به دلیل انرژی سطحی زیاد آگلومره می شوند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و همچنین بررسی تاثیر غلظت ذرات بر مقدار نشست در پوشش نیز آگلومره شدن ذرات در غلظت های بالا را تایید کردند. کاهش میکروسختی نیز احتمالاً ناشی از آگلومره شدن ذرات و توزیع غیریکنواخت ذرات فاز دوم در زمینه است. بنابراین مقدار بیش از حد ذرات در الکترولیت تاثیری منفی بر روی خواص پوشش دارد.

پوشش می شود [۲۶]. به طور کلی مشاهده می شود که با افزایش غلظت ذرات تا ۲۰ گرم بر لیتر، مقدار نشست ذرات روند صعودی از خود نشان می دهد. با افزایش غلظت ذرات در محلول، مقدار ذراتی که به سطح کاتد می رسند زیادتر می شود. با این وجود، فقط ذراتی که برای مدت زمان کافی به سطح کاتد چسبیده اند احتمال هم رسوبی آن ها بیش تر است. بنابراین، هم رسوبی ذرات Fe_2O_3 در زمینه نیکل به نرخ رسوب نیکل و هم چنین به مقدار ذراتی از Fe_2O_3 که به سطح کاتد می رسند، بستگی دارد. بر طبق مکانیزم گاکلیلمی^۱ [۲۷] هم رسوبی ذرات شامل دو مرحله است که مرحله اول جذب یون های فلزی بر روی ذرات سخت است که این مرحله جذب ضعیف است و ذرات به صورت فیزیکی بر روی کاتد جذب می شوند. مرحله دوم مرحله جذب قوی است که با میدان الکتریکی همراه است که بوسیله واکنش الکتروشیمیایی، جذب قوی بر روی کاتد انجام می شود. در این مرحله یون های فلزی در کاتد تخلیه بار شده و در نتیجه ذرات در زمینه فلزی نشست می کنند. از این رو افزایش غلظت ذرات Fe_2O_3 در حمام می تواند کمیت ذرات Fe_2O_3 جذب شده ضعیف بروی سطح کاتد را افزایش داده که منجر به افزایش یکنواخت سازی سطحی ذرات Fe_2O_3 می شود. افزایش یکنواخت سازی سطحی ذرات منجر به افزایش مقدار نشست ذرات Fe_2O_3 در پوشش می شود. با افزایش غلظت ذرات Fe_2O_3 تا ۲۰ گرم بر لیتر مقدار هم رسوبی به بیشینه مقدار خود می رسد. این بیشینه مقدار نشست حالت پایدار تعادلی است. حالت تعادلی زمانی رخ می دهد که تعداد ذرات Fe_2O_3 که رسوب می کنند با مقدار ذراتی که به سطح کاتد می رسند برابر باشد [۲۸]. در صورتی که غلظت ذرات Fe_2O_3 بیش از ۲۰ گرم بر لیتر شود، آگلومره شدن ذرات در



شکل ۵- تغییرات میکروسختی فولاد AISI304 با اعمال پوشش نیکلی و پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$ ایجاد شده در حمام حاوی غلظت های مختلفی از ذرات Fe_2O_3 .

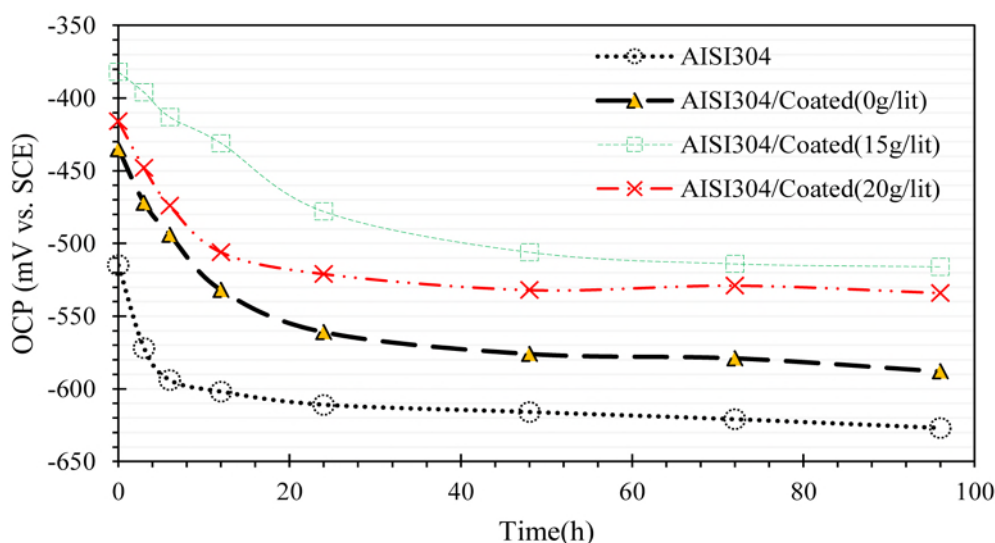
به سطح فلز جلوگیری می‌کند، با آزاد کردن یون‌های Fe^{2+} یک خاصیت ممانعت‌کنندگی ایجاد می‌کند [۱]. واکنش بین یون‌های OH^- و Fe^{2+} کاهش غلظت یون‌های هیدروکسیل و در نتیجه کاهش pH موضعی را به دنبال دارد. بنابراین حضور Fe_2O_3 در پوشش کامپوزیتی از افزایش موضعی pH در مناطق کاتدی فعال سطح فولاد جلوگیری کرده و بدین ترتیب تخریب و انهدام پوشش را به تأخیر می‌اندازد.

شکل ۷ نمودارهای امپدانس زیرلایه فولادی و نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. شکل ۷-الف نمودارهای نایکوئیست فولاد بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد که با توجه به نمودارها، اعمال پوشش نیکل و پوشش کامپوزیتی بر سطح نمونه فولادی افزایش مقاومت به خوردگی آن را به دنبال داشته است. اعمال پوشش میزان دسترسی یون‌های خورنده به سطح فولاد را کاهش می‌دهد و بدین ترتیب سطح فعال برای انجام واکنش‌های خوردگی را کاهش می‌دهد. علاوه بر منحنی‌های نایکوئیست پوشش‌های کامپوزیتی نسبت به پوشش نیکلی قطر بزرگتری دارند که این رفتار تأثیر مثبت ذرات اکسید آهن بر رفتار حفاظتی پوشش را نشان می‌دهد. اما باید بدین نکته نیز توجه داشت که مقدار و توزیع ذرات Fe_2O_3 در زمینه نیکلی نیز نقشی تعیین‌کننده در بهبود مقاومت به خوردگی دارد. با توجه به اینکه یک سیستم الکتروشیمیایی شبیه یک مدار الکتریکی رفتار می‌کند، می‌توان برای شبیه‌سازی و محاسبه پارامترهای سینتیکی حاصل از نمودارهای امپدانس، از یک مدار معادل استفاده کرد. برای تفسیر نمودارهای امپدانس از مدارهای نشان داده شده در شکل ۸ استفاده شد. مدار معادلی که یک ثابت زمانی دارد (شکل ۷-الف) مربوط به نمونه‌های بدون پوشش و با پوشش نیکلی است و مدار حاوی دو ثابت زمانی مربوط به نمونه‌های با پوشش کامپوزیتی است.

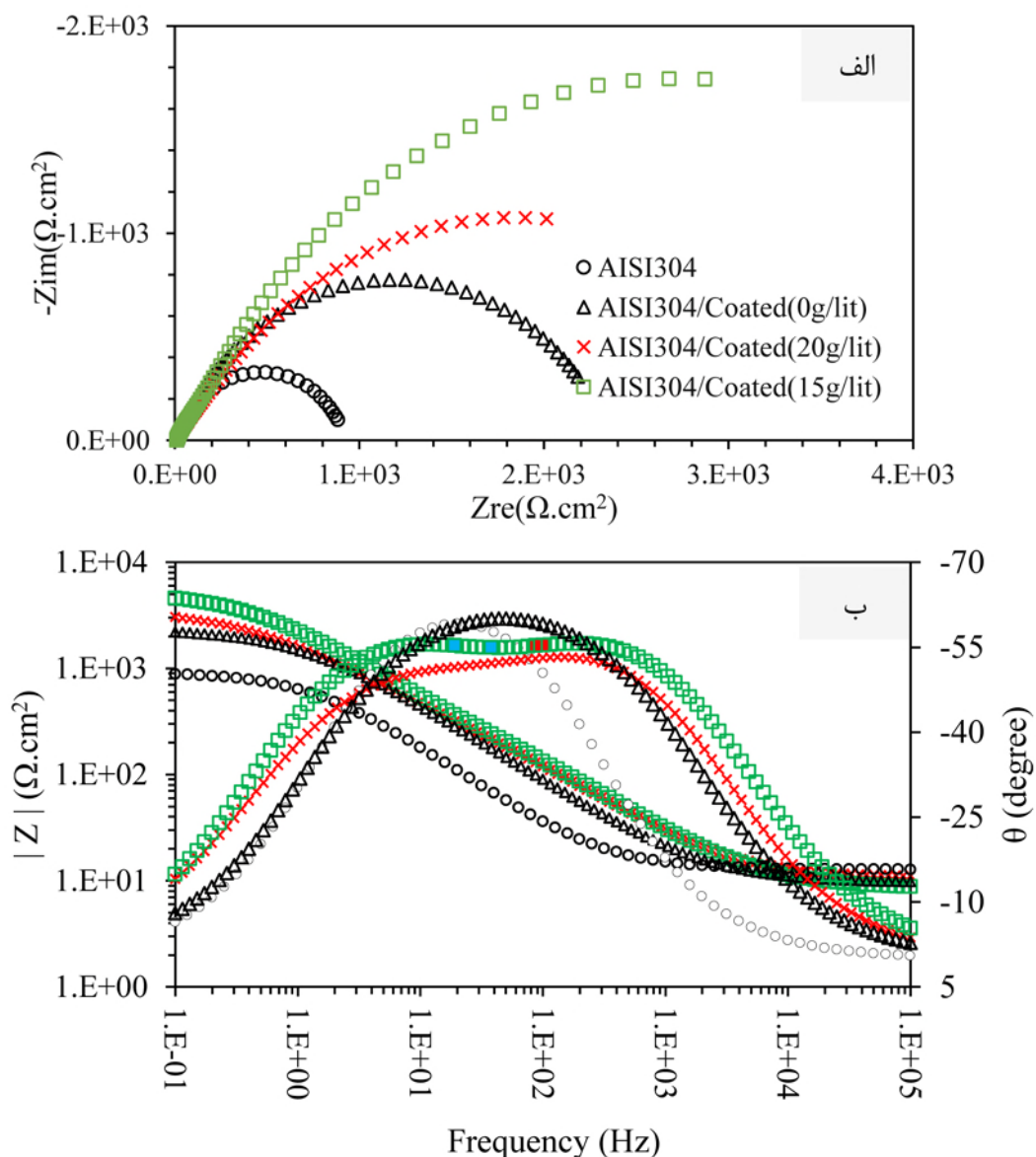
شکل ۶ تغییرات پتانسیل خوردگی فولاد را قبل و بعد از اعمال پوشش نشان می‌دهد. اعمال پوشش نیکل و پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ بر سطح فولاد باعث نجیب تر شدن پتانسیل خوردگی فولاد شده است. از نقطه نظر ترمودینامیکی، این رفتار نشان می‌دهد که اعمال پوشش احتمال وقوع پدیده‌های خوردگی بر سطح فولاد را کاهش می‌دهد. پوشش اعمال شده بر روی سطح فولاد از تماس مستقیم محلول الکترولیت با سطح فلز جلوگیری می‌کند. افزایش زمان غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید پتانسیل خوردگی نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده را به سمت مقادیر منفی‌تر جابجا کرده است. پتانسیل خوردگی نمونه بدون پوشش نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده طی مدت زمان کمتری دچار افت می‌شود. هم‌چنین مدت زمان بیشتری طول می‌کشد تا پتانسیل خوردگی نمونه پوشش داده شده در غلظت ذرات ۱۵ گرم بر لیتر دچار افت شود. این رفتار را می‌توان به وجود منافذ و حفرات کمتر در پوشش نسبت داد که دسترسی الکترولیت به سطح فلز را به تأخیر انداخته است [۱]. رسیدن الکترولیت به سطح فولاد شروع واکنش‌های الکتروشیمیایی روی سطح را به دنبال خواهد داشت. انجام واکنش زیر در مناطق کاتدی فعال سطح فولاد در حضور اکسیژن و آب باعث تولید یون‌های هیدروکسیل می‌شود.



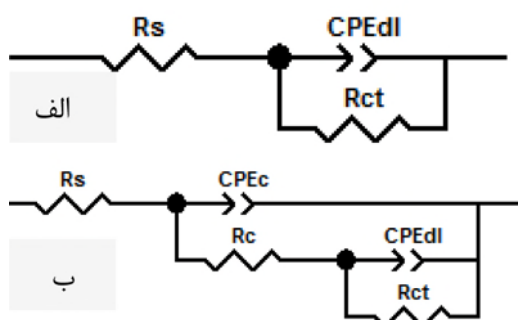
انجام واکنش فوق باعث افزایش مقدار pH می‌شود. با افزایش موضعی pH بر روی مناطق کاتدی، چسبندگی پوشش به زیرلایه در این مناطق کم شده و در نتیجه پوشش از سطح جدا می‌شود. ایجاد محصولات خوردگی در فصل مشترک نیز می‌تواند باعث تسریع جدایش پوشش از سطح فلز شود. پوشش کامپوزیتی اعمال شده روی سطح فلز علاوه بر اینکه از دسترسی یون‌های خورنده



شکل ۶- تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده با غلظت ذرات ۱۵ و ۲۰ گرم بر لیتر بر حسب زمان غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی.



شکل ۷- نمودارهای (الف) نایکوئیست و (ب) بد - زاویه فاز نمونه های بدون پوشش و پوشش داده شده با غلظت ذرات اکسید آهن صفر، ۱۵ و ۲۰ گرم بر لیتر در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی پس از یک ساعت غوطه وری.



شکل ۸- مدارهای مورد استفاده برای تفسیر نمودارهای امپدانس نمونه های (الف) فولاد ۳۰۴ و فولاد ۳۰۴ با پوشش نیکل (ب) فولاد پوشش داده شده در حمام حاوی ذرات اکسید آهن با غلظت ۱۵ و ۲۰ گرم بر لیتر.

محلول خورنده قرار دارد [۲۹]. این رفتار احتمالاً به دلیل وجود نقایص کم در ساختار پوشش است که راه‌های نفوذ کمی در اختیار آب، اکسیژن و یون‌های خورنده‌ی کلرید قرار می‌دهد. توزیع یکنواخت‌تر و مشارکت ذرات Fe_2O_3 بیشتر در پوشش در حالتی که غلظت ذرات در حمام ۱۵ گرم بر لیتر است مقاومت به خوردگی بهتر این پوشش را سبب شده است. ایجاد پوشش آلی بر سطح فولاد با ایجاد مانع فیزیکی باعث می‌شود تا اکسیژن، آب و یون‌های خورنده با سطح فلز تماس مستقیم نداشته باشند. شکل ۷- ب نمودارهای بد - زاویه فاز^۱ مربوط به نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. در نمودارهای بد، بیشترین مقدار $|Z_{0.1}|$ در بین نمونه‌ها مربوط به نمونه‌ی پوشش داده شده در غلظت ۱۵ گرم بر لیتر است که نشان دهنده‌ی خواص حفاظتی بهتر این پوشش است. هم‌چنین بیشتر بودن زاویه تاخیر فاز نمونه پوشش داده شده در غلظت ۱۵ گرم بر لیتر در بیشتر بازه‌ی فرکانسی ۱۰۵ تا ۰/۱ Hz تاییدی بر بهتر بودن خواص حفاظتی این پوشش است. یکی از اهداف فرآیندهای پوشش‌دهی جلوگیری یا کند کردن سرعت واکنش‌های خوردگی زیرلایه است. در این حالت هرچه میزان ترک‌ها و شکاف‌های پوشش کمتر باشد میزان دسترسی الکترولیت به زیرلایه کاهش یافته و در نتیجه مقاومت به خوردگی بهتری حاصل می‌شود. در مورد پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$ مشاهده می‌شود که پوشش حاصل از اعمال دانسته جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع و استفاده از غلظت ذرات ۱۵ گرم بر لیتر، ساختاری با نقص کمتر دارد که نتیجه‌ی آن بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه فولادی است.

در این مدارها، R_s مقاومت محلول، R_c مقاومت پوشش و R_{ct} مقاومت انتقال بار را نشان می‌دهد و پارامترهای CPE_{dl} و CPE_c به ترتیب رفتارخازنی مربوط به پوشش و لایه دوگانه الکتریکی را نشان می‌دهد. در مدار معادل مورد استفاده برای شبیه سازی نمودارهای امپدانس، به جای خازن ایده آل عنصر فاز ثابت^۱ (CPE) مورد استفاده قرار گرفته است. این رفتار را می‌توان به لهدگی در نمودارهای امپدانس نسبت داد که احتمالاً ناشی از زبری سطح یا غیرهمگنی ثابت دی الکتریک پوشش یا سطح فلز است [۲۹]. عنصر فاز ثابت (CPE) دارای دو پارامتر Y و n است که Y رابطه‌ی مستقیمی با سطح فعال خوردگی داشته و n نیز به زبری سطح نسبت داده می‌شود. مقدار پارامتر n می‌تواند بین صفر و یک تغییر کند و هرچه این مقدار به یک نزدیک‌تر باشد، رفتار عنصر فاز ثابت به رفتار یک خازن ایده آل نزدیک‌تر می‌شود. هم‌چنین افزایش پارامتر n می‌تواند به کاهش زبری سطح نسبت داده شود [۳۰]. پارامترهای حاصل از آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی در جدول ۴ آورده شده است. مقایسه‌ی این پارامترها نشان می‌دهد که پوشش‌های کامپوزیتی نسبت به پوشش نیکلی رفتار حفاظتی بهتری ارائه می‌دهند که نشان‌دهنده‌ی تأثیر مثبت ذرات اکسید آهن بر بهبود مقاومت به خوردگی پوشش است. هم‌چنین مشاهده می‌شود که پوشش ایجاد شده در غلظت ذرات ۱۵ گرم بر لیتر نسبت به پوشش ایجاد شده در غلظت ذرات ۲۰ گرم بر لیتر مقاومت بیشتری دارد که احتمالاً ناشی از نحوه توزیع ذرات در پوشش و مقدار ذرات موجود در پوشش است. با توجه به مقادیر پارامتر Y_{dl} که رابطه مستقیمی با سطح فعال خوردگی دارد، نمونه پوشش داده شده در غلظت ذرات ۱۵ گرم بر لیتر کمتر در معرض

جدول ۴- پارامترهای حاصل از شبیه‌سازی نمودارهای شکل ۷ با مدارهای شکل ۸

$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	CPE_{dl}		$R_c(\Omega.cm^2)$	CPE_c		$R_s(\Omega.cm^2)$	نمونه
	n_{dl}	$Y_{dl}(\mu F.cm^{-2}.s^{n-1})$		n_c	$Y_c(\mu F.cm^{-2}.s^{n-1})$		
۹۱۵/۶	۰/۷۹	۱۹۸	-	-	-	۱۲/۷۷	AISI304
۲۳۶۱	۰/۷۵	۱۰۳	-	-	-	۹/۶۵	AISI304/Coated(0g/lit)
۴۸۰۰	۰/۷۴	۳۶	۵۷۴/۸	۰/۷۴	۵۷	۸/۴۱	AISI304/Coated(15g/lit)
۳۱۸۰	۰/۶۵	۸۱	۴۳۴/۸	۰/۷۴	۶۳	۱۰/۸۱	AISI304/Coated(20g/lit)

نتیجه گیری

در این پژوهش تاثیر غلظت ذرات Fe_2O_3 بر مورفولوژی و خواص حفاظتی پوشش کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$ اعمال شده بر سطح فولاد ۳۰۴ مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

۱- افزایش غلظت ذرات Fe_2O_3 تا ۲۰ گرم بر لیتر مقدار نشت ذرات Fe_2O_3 در پوشش را به بیشترین مقدار (۳/۲۳ درصد وزنی) رسانید. افزایش غلظت به بیش از این مقدار باعث کاهش نشست ذرات شد که این رفتار به آگلومره شدن ذرات در محلول و کاهش مشارکت آن‌ها در پوشش نسبت داده شد.

۲- بیشترین مقدار میکروسختی در غلظت ۱۵ گرم بر لیتر حاصل شد. افزایش غلظت ذرات به بیش از ۱۵ گرم بر لیتر باعث آگلومره شدن ذرات و کاهش یکنواختی توزیع ذرات در پوشش شد.

۳- اعمال پوشش نیکلی بر بر زیرلایه فولادی AISI304 کامپوزیتی $Ni-Fe_2O_3$ بر زیرلایه فولادی AISI304 با ایجاد مانع بر سر راه نفوذ محلول خورنده به سطح زیرلایه، مقاومت به خوردگی آن را تا ۵ برابر افزایش داده است.

۴- پخش یکنواخت ذرات Fe_2O_3 در پوشش کامپوزیتی تاثیر بسزایی در بهبود خواص سطحی و حفاظتی پوشش ایفا کرده است.

مراجع

- [1] M.J. Palimi, M. Rostami, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, A study on the corrosion inhibition properties of silane-modified Fe_2O_3 nanoparticle on mild steel and its effect on the anticorrosion properties of the polyurethane coating, J. Coatings Technol. Res. Vol. 12, 2015, Pp. 277–292.
- [2] M.J. Palimi, M. Rostami, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, The corrosion protection performance of the polyurethane coatings containing surface modified Fe_2O_3 nanoparticles, Corrosion. Vol. 71, 2015, Pp. 1012–1026.
- [3] A.A. Aal, K.M. Ibrahim, Z.A. Hamid, Enhancement of wear resistance of ductile cast iron by Ni–SiC composite coating, Wear. Vol. 260, 2006, Pp. 1070–1075.
- [4] R.S. Bajwa, Z. Khan, V. Bakolas, W. Braun, Effect of bath ionic strength on adhesion and tribological properties of pure nickel and Ni-based nanocomposite coatings, J. Adhes. Sci. Technol. 30, 2016, Pp. 653–665.
- [5] V. Torabinejad, A.S. Rouhaghdam, M. Aliofkhazraei, M.H. Allahyarzadeh, Electrodeposition of Ni–Fe and Ni–Fe-(nano Al_2O_3) multilayer coatings, J. Alloys Compd. 657, 2016, Pp. 526–536.
- [6] S. Spanou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Ni/nano- TiO_2 composite electrodeposits: Textural and structural modifications, Electrochim. Acta. Vol. 54, 2009, Pp. 2547–2555.
- [7] S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni– TiO_2 nanocomposite coatings, Appl. Surf. Sci. Vol. 256, 2010, Pp. 6775–6781.
- [8] S.I. Ghazanlou, A. Shokuhfar, S. Navazani, R. Yavari, Influence of pulse electrodeposition parameters on microhardness, Grain size and surface morphology of Ni–Co/ SiO_2 nanocomposite coating, Bull. Mater. Sci. Vol. 39, 2016, Pp. 1185–1195.
- [9] H. Nakano, K. Nakahara, S. Kawano, S. Oue, T. Akiyama, H. Fukushima, Effect of electrolysis factors on crystal orientation and morphology of electrodeposited cobalt, J. Appl. Electrochem. Vol. 32, 2002, Pp. 43–48.
- [10] H. Gül, F. Kılıç, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, Characteristics of electro-co-deposited Ni- Al_2O_3 nanoparticle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings, Wear. Vol. 267, 2009, Pp. 976–990.
- [11] I.U. Haq, K. Akhtar, T.I. Khan, A.A. Shah, Electrodeposition of Ni– Fe_2O_3 nanocomposite coating on steel, Surf. Coatings Technol. Vol. 235, 2013, Pp. 691–698.

- [12] S. Dehgahi, R. Amini, M. Alizadeh, Microstructure and corrosion resistance of $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ nanocomposite coatings produced by electrodeposition technique, *J. Alloys Compd.* Vol. 692, 2017, Pp. 622–628.
- [13] P. Bagheri, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini, Ni-TiO_2 nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear, *Surf. Coatings Technol.* Vol. 204, 2010, Pp. 3804–3810.
- [14] W. Shao, D. Nabb, N. Renevier, I. Sherrington, Y. Fu, J. Luo, Mechanical and anti-corrosion properties of TiO_2 nanoparticle reinforced Ni coating by electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 159, 2012, Pp. 671–676.
- [15] H. Gül, F. Kılıç, M. Uysal, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 258, 2012, Pp. 4260–4267.
- [16] Benea, Lidia., Electrodeposition and tribocorrosion behaviour of $\text{ZrO}_2\text{-Ni}$ composite coatings." *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 39, 2009, Pp. 1671-1681.
- [17] G. Wu, N. Li, D.R. Zhou, K. MITSUO, Microstructure and properties of $\text{Co-Ni-Al}_2\text{O}_3$ composite coatings at the high temperature [J], *Acta Mater. Compos. Sin.* Vol. 21, 2004, Pp. 8–13.
- [18] Y. Zhou, X. Peng, F. Wang, Oxidation of a novel electrodeposited Ni-Al nanocomposite film at 1050°C , *Scr. Mater.* Vol. 50, 2004, Pp. 1429–1433.
- [19] Y. Zhang, X. Peng, F. Wang, Development and oxidation at 800°C of a novel electrodeposited Ni-Cr nanocomposite film, *Mater. Lett.* Vol. 58, 2004, Pp. 1134–1138.
- [20] S.K. Dhoke, A.S. Khanna, Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings, *Mater. Chem. Phys.* Vol. 117, 2009, Pp. 550–556.
- [21] P.A. Lewis, *Pigment handbook: Properties and economics*, Wiley-Interscience, 1988.
- [22] A. Shaaban, S. Hayashi, K. Azumi, Promotion of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formation on an Ni-Al alloy using a $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ nano-composite seeding layer, *Surf. Coatings Technol.* Vol. 266, 2015, Pp.113–121.
- [23] S. Geng, S. Qi, Q. Zhao, S. Zhu, F. Wang, Electroplated $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ composite coating for solid oxide fuel cell interconnect application, *Int. J. Hydrogen Energy.* Vol. 37, 2012, Pp. 10850–10856.
- [24] J. FEI, G. Liang, W. Xin, W. Wang, Surface modification with zinc and Zn-Ni alloy compositionally modulated multilayer coatings, *J. Iron Steel Res. Int.* Vol. 13, 2006, Pp. 61–67.
- [25] C.M. PraveenKumar, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, K.O. Nayana, Electrodeposition and corrosion behavior of Zn-Ni and $\text{Zn-Ni-Fe}_2\text{O}_3$ coatings, *J. Coatings Technol. Res.* Vol. 9, 2012, Pp. 71–77.
- [26] M. Alizadeh, M. Mirak, E. Salahinejad, M. Ghaffari, R. Amini, A. Roosta, Structural characterization of electro-codeposited $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ nanocomposite coatings, *J. Alloys Compd.* Vol. 611, 2014, Pp. 161–166.
- [27] N. Guglielmi, Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 119, 1972, Pp. 1009–1012.
- [28] H.-K. Lee, H.-Y. Lee, J.-M. Jeon, Codeposition of micro-and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating, *Surf. Coatings Technol.* Vol. 201, 2007, Pp. 4711–4717.
- [29] U. Rammelt, C.A. Schiller, Impedance studies of layers with a vertical decay of conductivity or permittivity, *ACH-Models Chem.* Vol. 137, 2000, Pp. 199–212.
- [30] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corros. Sci.* Vol. 52, 2010, Pp. 933–942.