

بررسی خواص و مقایسه خوردگی و سایش پوشش‌های Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE

مهشید تفرشی^۱، سعیدرضا اله‌کرم^{۱*} و سهیل مهدوی^۲

۱- دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

۲- مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۲/۲۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۳/۲۳)

چکیده- در این تحقیق پوشش‌های ساده Zn-Ni و کامپوزیتی Zn-Ni/PTFE از حمام‌های سولفات‌ی رسوب‌گذاری الکتریکی شدند. از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها استفاده شد. سختی و رفتار تریبولوژیکی پوشش‌ها به ترتیب با استفاده از دستگاه سختی‌سنجی ویکرز و روش پین روی دیسک مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور بررسی ترکیب و مورفولوژی پوشش‌ها و مسیر سایش از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌نگار پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. نتایج آزمون خوردگی حاکی از آن است که دانسیته جریان خوردگی پوشش Zn-Ni حدود ۳۰ درصد پوشش کامپوزیتی است. سختی پوشش ساده نیز با افزودن ذرات پلی تترافلوئوراتیلن کاهش یافته است. با وجود این کاهش سختی، مقدار تلفات سایشی و ضریب اصطکاک با ورود ذرات پلی تترافلوئوراتیلن حدوداً نصف می‌شود. همچنین مکانیزم سایش در پوشش کامپوزیتی از نوع خراشان خفیف بوده ولی در پوشش فاقد ذرات تغییر فرم پلاستیک و سایش چسبان مکانیزم اصلی سایش هستند. مقدار تلفات سایشی و ضریب اصطکاک در این پوشش به ترتیب حدود ۴۳ و ۵۷ درصد کمتر از پوشش ساده است.

واژه‌های کلیدی: آبکاری الکتریکی، Zn-Ni، Zn-Ni/PTFE، خوردگی، تریبولوژی، روانکار جامد.

A Comparative Investigation into Corrosion and Wear Properties of Zn-Ni and Zn-Ni/PTFE Coatings

M. Tafreshi¹, S. R. Allahkaram^{1*} and S. Mahdavi²

1. School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

2. Research Center for Advanced Materials, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Abstract: In this research, Zn-Ni and Zn-Ni/PTFE coatings were electrodeposited from sulfate-based electrolytes. Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were used to investigate the corrosion properties of the coatings. Hardness and tribological behavior of the coatings were examined by the Vickers microhardness testing machine and the pin-on-disc method, respectively. Chemical composition and morphology of the as-deposited and worn surfaces of the coatings were studied by a scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). According to the results, the corrosion current density of the Zn-Ni film was about 30% of that of the composite coating. Hardness of the alloy film was partially decreased by the incorporation of Polytetrafluoroethylene (PTFE) particles. However, the wear loss and coefficient of friction of the Zn-Ni/PTFE coating were, respectively, about 43% and 57% of those of the Zn-Ni film. Moreover, wear mechanism was changed from plastic deformation and adhesive wear to slight abrasion by the co-deposition of PTFE particles.

Keywords: Electrodeposition, Zn-Ni, Zn-Ni/PTFE, Corrosion, Tribology, Solid lubricant.

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: akaram@ut.ac.ir

اصطکاک در پوشش‌های آلیاژی و روی خالص بیانگر بالاترین مقاومت به سایش در پوشش آلیاژی به $\text{Ni } 14 \text{ wt.}\%$ Zn اختصاص دارد.

با وجود خواص مناسب پوشش‌های آلیاژی Zn-Ni، با پیشرفت سریع صنایع، تقاضا برای پوشش‌هایی با خواص تریبولوژیکی مناسب‌تر افزایش یافته است. از این‌رو در سال‌های اخیر تحقیقاتی در رابطه با آبکاری پوشش‌های کامپوزیتی زمینه Zn-Ni آغاز شده است که بتواند علاوه بر مقاومت به خوردگی بالا، مقاومت به سایش مناسبی را نیز از خود نشان دهد [۱۳]. چالش اصلی پیش رو در این تحقیقات تولید کامپوزیت و اغلب دست‌یابی به کسر حجمی بالای ذرات در پوشش و اجتناب از توده‌ای شدن ذرات به‌منظور رسیدن به خواص مطلوب است [۱۴]. ذراتی که در این پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، اغلب ذرات سرامیکی مانند SiC، الماس، WC، TiO_2 و Al_2O_3 هستند [۱۵]. بلجان و مورسان [۱۶] رفتار خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Zn-Ni- Al_2O_3 را مورد بررسی قرار داده و نشان دادند که در حضور مقدار بهینه‌ای از ذرات آلومینا (۵ گرم در لیتر در حمام آبکاری) مقاومت به خوردگی نسبت به پوشش‌های Zn-Ni افزایش قابل توجهی می‌یابد. کتامپور و همکاران [۱۷] با بررسی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Zn-Ni- TiO_2 دریافتند که با ورود نانوذرات TiO_2 به پوشش آلیاژی، یک سد فیزیکی در برابر عیوب سطحی به‌وجود آمده و به‌موجب آن دانسیته جریان خوردگی کاهش می‌یابد. فایومی و همکاران [۱۸] نشان دادند که افزودن ذرات Al_2O_3 به حمام آبکاری و ورود این ذرات به پوشش Zn-Ni باعث افزایش قابل توجه سختی می‌شود. همچنین حضور این ذرات عیوب پوشش را کاهش داده و منجر به بهبود رفتار خوردگی می‌شود.

با وجود تحقیقات صورت گرفته در رابطه با آبکاری پوشش‌های Zn-Ni و بررسی خواص مختلف این پوشش‌ها، مطالعات اندکی در زمینه آبکاری پوشش‌های کامپوزیتی حاوی ذرات روانکار جامد، صورت گرفته است. روانکارهای جامد بین

پوشش Zn خالص به‌دلیل عملکرد حفاظت از خوردگی مناسب به دو روش سدی^۱ و گالوانیکی^۲ به‌عنوان جایگزین پوشش‌های Cd در محیط‌های خورنده مطرح است [۱-۳]. اما بر اساس بررسی‌های انجام شده توسط محققین، پوشش Zn خالص به علت پتانسیل آندی‌تر و اختلاف پتانسیل زیاد با زیرلایه سرعت انحلال بالایی داشته و کارایی خود را در محیط‌های خورنده پس از مدت کوتاهی از دست می‌دهد. از این‌رو برای کاهش اختلاف پتانسیل و به‌دست آوردن مقاومت به خوردگی مناسب‌تر با عمر بیشتر، از آلیاژی کردن این پوشش با فلزاتی مانند نیکل، آهن، کبالت و قلع استفاده می‌شود [۴-۶]. در میان این پوشش‌های آلیاژی، پوشش‌های Zn-Ni به‌دلیل مقاومت به خوردگی بالاتر و خواص مکانیکی بهتر، توجه بسیاری را به‌خود جلب کرده است [۷ و ۸]. این پوشش‌ها به‌طور گسترده در صنایع خودروسازی به‌منظور پوشش‌دهی ورقه‌های فولادی در بدنه اتومبیل [۹]، هوافضا، کشتی‌رانی، ساختمانی و الکترونیک کاربرد دارند [۱۰]. پوشش آلیاژی الکترولیزی همچنین می‌تواند از آلیاژهای اورانیم که در صنایع نظامی کاربردهای خاصی دارد محافظت کند [۱۱]. گنانامودا و همکاران [۱۲] از روش آبکاری با جریان مستقیم و پالسی از حمام‌های مختلف پایه سولفاتی و کلریدی برای تولید پوشش‌های Zn-Ni روی فولاد AISI۳۴۷ استفاده کرده و ساختار، سختی و خواص خوردگی این پوشش‌ها را مورد بررسی قرار دادند. این محققین نشان دادند که پوشش $\text{Ni } 12 \text{ wt.}\%$ Zn بالاترین سختی و مقاومت به خوردگی را در میان تمامی پوشش‌های Zn-Ni با ترکیب‌های شیمیایی مختلف دارا است. تفرشی و همکاران [۷] پوشش‌های Zn خالص و آلیاژی Zn-Ni را رسوب داده و رفتار سایشی و خوردگی پوشش‌های را مورد بررسی قرار دادند. نتایج به‌دست آمده از آزمون پلاریزاسیون خطی و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی هر دو حاکی از آن است که پوشش $\text{Ni } 14 \text{ wt.}\%$ Zn بالاترین مقاومت به خوردگی را نسبت به دیگر پوشش آلیاژی و روی خالص دارد. همچنین بررسی‌های انجام شده بر مقادیر کاهش حجم و همچنین ضریب

سطوح در حال لغزش لایه‌ای ایجاد می‌کنند که استحکام برشی پایینی دارد و موجب کاهش ضریب می‌شود [۱۹]. پلی تترا فلئورواتیلن^۳، دی سولفید مولیبدن^۴ و گرافیت از مهم‌ترین روانکارهای جامدی هستند که همگی تحت شرایط مشخص، ضرائب اصطکاک پائینی را از خود نشان می‌دهند [۲۰]. در این میان، پلی تترا فلئورواتیلن به دلیل عدم حلالیت در اکثر حلال‌ها، پایداری در دماهای نسبتاً زیاد، ضریب اصطکاک کم نسبت به سایر پلیمرها به دلیل انرژی سطحی کم، مقاومت شیمیایی بسیار زیاد و خنثی بودن از نظر شیمیایی کاربرد گسترده‌تری دارد [۹ و ۲۲].

در این تحقیق از جریان DC برای آبکاری پوشش‌های Zn-Ni و کامپوزیتی Zn-Ni/PTFE روی زیر لایه فولادی St37 استفاده شد. هدف از این تحقیق بررسی سختی، رفتار خوردگی و سایشی پوشش کامپوزیتی Zn-Ni/PTFE و مقایسه آن با پوشش Zn-Ni است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از ورق فولادی St37 با ابعاد ۲۵×۲۵×۲ میلی‌متر به عنوان زیرلایه استفاده شد. فرایند آماده‌سازی سطح نمونه شامل: (۱) پرداخت نمونه با سنگ مغناطیسی، (۲) پولیش با سمباده از شماره ۱۲۰ تا ۲۰۰۰، (۳) چربی‌زدایی توسط دستگاه آلتراسونیک ۶۰ هرتز در دمای محیط به مدت پنج دقیقه، (۴) چربی‌زدایی با چربی‌گیر صنعتی در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه، (۵) اسیدشویی در محلول ۲۰ درصد وزنی اسید کلریدریک در دمای محیط به مدت یک دقیقه، (۶) شستشو با آب مقطر و (۷) خشک کردن انجام شد. برای انجام آبکاری مساحت ۱/۵×۱/۵ سانتی‌متر مربع از سطح انتخاب و مابقی با استفاده از وارنیش پوشانده شد تا توزیع جریان در تمام قسمت‌های نمونه یکسان و نسبت آند به کاتد یک به یک شود. آند مورد استفاده غیرمصرفی بوده و از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L انتخاب شد. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون سطح و افزایش چسبندگی، نمونه‌ها بلافاصله پس از آماده‌سازی

وارد حمام آبکاری شدند. برای پوشش‌دهی از یک دستگاه مولد جریان DC استفاده شد. رسوب‌دهی الکتریکی از طریق حمام سولفاتی و با استفاده از مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی انجام شد. جدول (۱) ترکیبات حمام و شرایط آبکاری پوشش Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE را نشان می‌دهد [۷]. همچنین حجم محلول ۱۰۰ میلی‌لیتر بوده است. لازم به ذکر است وجود فعال‌ساز سطحی سدیم دودسیل سولفات (SDS)^۵ در محلول الکترولیت کمک می‌کند تا خاصیت آگریزی ذرات پلی تترا فلئورواتیلن کاهش یافته، در نتیجه موجب جدا شدن مناسب ذرات از هم و توزیع یکنواخت آنها در محلول الکترولیت می‌شود. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک یا سود یک مولار استفاده شد. جهت ترسیب پوشش کامپوزیتی از ذرات پلی تترا فلئورواتیلن به صورت امولسیون با اندازه ذرات ۲۰۰-۱۵۰ نانومتر استفاده شد.

جهت اندازه‌گیری سختی پوشش‌ها از دستگاه میکرو سختی ویکرز^۶ مدل /AMSRLER D-۶۷۰۰/ استفاده شد. آزمایش میکرو سختی هم روی سطح پوشش و هم روی سطح مقطع آن انجام شد. نیروهای وارده به میزان ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ گرم به مدت ۱۵ ثانیه اعمال شد. جهت افزایش دقت، هر آزمایش حداقل سه بار تکرار و قطر اثر نیز با استفاده از میکروسکوپ نوری اندازه‌گیری شد.

به منظور بررسی ساختار کریستالی و نوع فازهای موجود در پوشش از دستگاه پراش پرتو ایکس^۷ مدل Philips X Pert Pro استفاده شد. آزمایش پراش پرتو ایکس با استفاده از پرتو Cu-K α (۱/۵۴۲ آنگستروم= λ) در بازه ۱۰-۱۱۰ درجه انجام شد. گام پراش ۰/۰۲ درجه و زمان هر گام ۰/۴ ثانیه انتخاب شد. نمودارهای به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار X-Pert High Score نسخه ۲/۲ تحلیل شد.

جهت بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها، آزمایش‌های پلاریزاسیون خطی و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)^۸ با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل A ۲۷۳، پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ wt% NaCl در

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و شرایط حمام آبکاری Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE

پوشش Zn-Ni/PTFE (گرم بر لیتر)	پوشش Zn-Ni [۱۵] (گرم بر لیتر)	ترکیب شیمیایی
۹۰	۹۰	ZnSO ₄ .7H ₂ O
۱۷۰	۱۷۰	NiSO ₄ .7H ₂ O
۸۰	۸۰	Na ₂ SO ₄
۳	-	PTFE
۰/۰۱	۰/۰۱	SDS

شرایط آبکاری		
۲	۲	pH
۵۰	۵۰	دانسیته جریان (میلی آمپر بر سانتی متر مربع)
۶۰	۶۰	دما (درجه سانتی گراد)

اختلاف وزن نمونه‌ها به‌عنوان معیاری از سایش در نظر گرفته شد. همچنین نیروهای افقی در حین لغزش اندازه‌گیری شده و ضریب اصطکاک نیز محاسبه شد. به‌منظور بررسی سطح سایش از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۰} مدل CAMSCAN MV۲۳۰۰ از مجهز به طیف‌نگار توزیع انرژی^{۱۱} مدل Rontec استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ترسیب پوشش ساده و کامپوزیتی

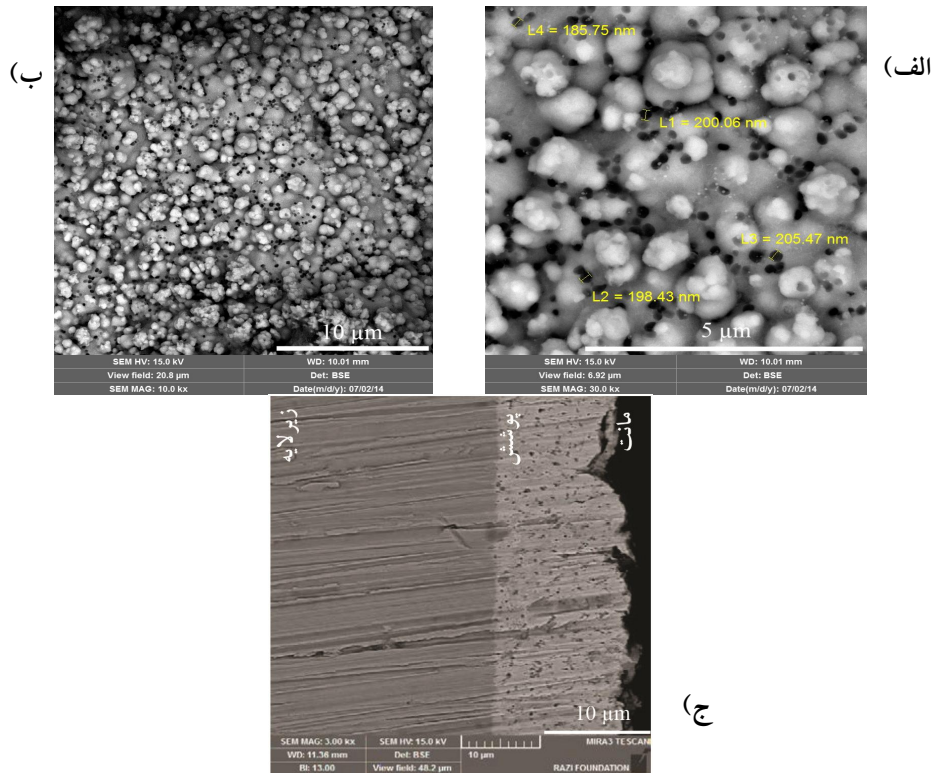
پوشش ساده و کامپوزیتی با استفاده از حمام ذکر شده در جدول (۱) روی زیر لایه ترسیب شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح و همچنین از مقطع پوشش کامپوزیتی ترسیب شده پلی تترا فلئوراتیلن در شکل (۱-الف) قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود توزیع ذرات در پوشش مناسب بوده و کلوخه شدن قابل توجه ذرات صورت نگرفته است. همچنین در شکل مشاهده می‌شود که اندازه ذرات بین ۱۸۰ تا ۲۰۰ نانومتر است. آنالیز عنصری از هر دو پوشش در شکل (۲) آورده شده است.

۳-۲- مورفولوژی پوشش‌ها

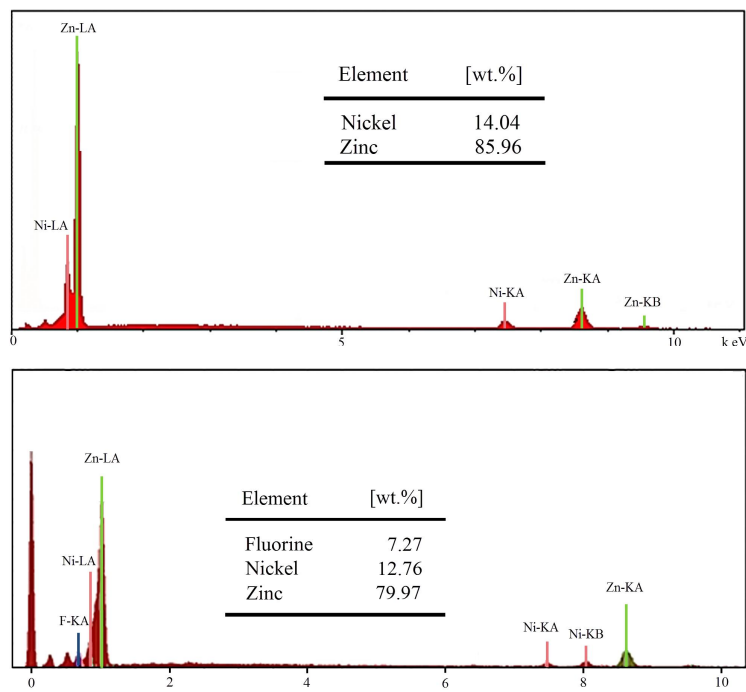
شکل (۳) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح

دمای محیط انجام شدند. کلیه آزمایش‌ها در سل خوردگی استاندارد با سیستم سه الکترودی متشکل از الکترود پلاتینی به‌عنوان الکترود کمکی و الکترود مرجع Ag/AgCl انجام شدند. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با سرعت روبش یک میلی‌ولت بر ثانیه و دامنه ولتاژ ± 400 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد. پتانسیل مدار باز پنج دقیقه پیش از شروع تست در دقیقه ۲۵ غوطه‌وری، اندازه‌گیری و ثبت شد تا از ثابت بودن پتانسیل اطمینان حاصل شود. آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۰/۰۱ هرتز انجام شد. از نرم‌افزار Z-View برای آنالیز داده‌های EIS استفاده شد.

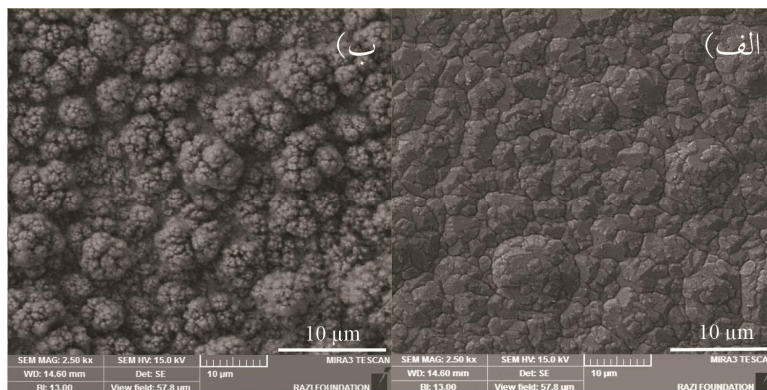
برای محاسبه مقاومت سایشی پوشش‌ها از آزمایش پین روی دیسک^۹ استفاده شد. پین مورد نظر از جنس فولاد بلبرینگ AISI۵۲۱۰۰ با سختی ۶۷-۶۰ راکول C و قطر پنج میلی‌متر انتخاب شد. آزمون سایش با سرعت لغزش ۰/۱ متر بر ثانیه، بار اعمالی دو نیوتن، مسافت لغزش ۲۰۰ متر و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. پیش از انجام آزمون سایش و همچنین پس از آن نمونه‌ها به‌مدت سه دقیقه در حمام آلتراسونیک با استفاده از استون شسته شده و وزن نمونه‌ها با ترازویی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه‌گیری و ثبت شد.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی مختلف از توزیع مناسب ذرات در پوشش کامپوزیتی Zn-Ni/PTFE با غلظت سه گرم بر لیتر ذرات پلی تترا فلئور اتیلن: الف و ب) سطح پوشش و ج) مقطع پوشش

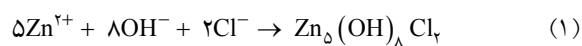


شکل ۲- آنالیز عنصری از پوشش Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های: الف) Zn-Ni و ب) Zn-Ni/PTFE

در شکل (۴) نشان داده شده است. پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از این منحنی‌ها در جدول (۲) آورده شده است. با توجه به جدول مشخص است که با وارد کردن ذرات پلی تترا فلئوراتیلن به پوشش Zn-Ni، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر فعال‌تر حرکت کرده و دانسیته جریان خوردگی $3/5$ برابر می‌شود. با توجه فعال‌تر بودن Zn نسبت به Ni و St^{37} می‌توان نتیجه گرفت که حفاظت خوردگی در آلیاژ Zn-Ni با مکانیزم فداشوندگی فلز Zn نسبت به Ni در داخل پوشش روی می‌دهد [۱]. بنابراین با قرار گرفتن پوشش Zn-Ni در معرض محلول NaCl، انحلال Zn بیشتر شده و طبق رابطه (۱)، از طریق واکنش با یون‌های کلریدی، کلرید هیدروکسید روی منوهیدراته (ZHC) تشکیل می‌شود. این محصول دارای ثابت انحلال بسیار پایینی است، که باعث خواص حفاظتی مناسبی می‌شود [۲، ۷ و ۲۴]:



از طرفی به دلیل ساختار تک فاز ($\gamma-Ni_5Zn_{21}$) پوشش Zn-Ni، پیل‌های گالوانیکی موضعی تشکیل نمی‌شود [۷ و ۲۵].

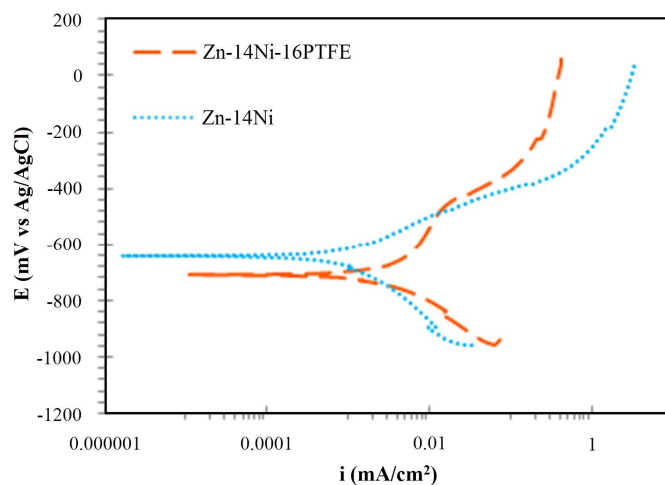
ساختار فاز در پوشش Zn-Ni با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود الگوی پراش به زوایای 45° و 64° و 82° درجه تغییر یافته که به ترتیب با زاویه پراش صفحه (300) ، (411) ، (600) و (552) مطابقت می‌کند. پیک‌های پراش یافته مربوط

پوشش‌های ساده و کامپوزیتی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود پوشش ساده دارای مورفولوژی گل کلمی است [۷ و ۹]. در پوشش کامپوزیتی نیز مورفولوژی به صورت گل کلمی است، با این تفاوت که در پوشش کامپوزیتی برآمدگی‌های بزرگ‌تر و فرورفتگی‌های عمیق‌تری وجود داشته و سطح ناهموارتر است. علت این امر را می‌توان به پیشی گرفتن سرعت جوانه‌زنی بر سرعت رشد نسبت داد. از آنجایی که ذرات پلی تترا فلئوراتیلن غیرفلز هستند، با افزایش این ذرات در پوشش سطح تحت اعمال جریان کم می‌شود. با توجه به اینکه جریان اعمال شده مقدار ثابتی است، انرژی پتانسیل در باقی‌مانده سطح بیشتر شده و در نتیجه اضافه پتانسیل جهت جوانه‌زنی یون‌های فلزی بالا می‌رود. در نتیجه سرعت جوانه‌زنی افزایش می‌یابد، درحالی که مواضع در دسترس برای جایگزینی جوانه‌های به وجود آمده کم بوده و جوانه‌های جدید فرصت کافی برای پیدا کردن محل مناسب را ندارند. این موضوع سبب می‌شود جوانه‌ها رشد یکسانی نداشته باشند، که موجب ایجاد پستی و بلندی شده و مورفولوژی به صورت گل کلمی در می‌آید. نتایج مشابه نیز از تحقیقات وان و همکاران به دست آمده است [۲۳].

۳-۳- رفتار خوردگی

۳-۳-۱- آزمون پلاریزاسیون

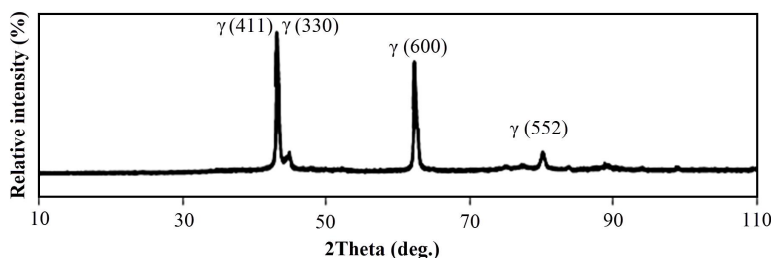
منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به پوشش‌های ساده و کامپوزیتی



شکل ۴- نمودارهای پلاریزاسیون پوشش Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE در محلول NaCl ۳/۵ درصد وزنی

جدول ۲- نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

پارامتر	چگالی جریان خوردگی	پتانسیل خوردگی
پوشش	(میکروآمپر بر سانتی متر مربع)	(میلی ولت)
Zn-Ni	۱	-۶۴۳
Zn-Ni-PTFE	۳/۵	-۷۱۸



شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش Zn-Ni

مقدار روی در سطح پوشش کاهش یافته بنابراین زمانی که پوشش در معرض محلول خورنده قرار می‌گیرد، تعداد یون روی کمتری جهت تشکیل محصول خوردگی ZHC موجود است و در نتیجه محصول خوردگی تشکیل شده در پوشش کامپوزیتی کمتر از پوشش ساده بوده و این موضوع نیز می‌تواند عامل کاهش مقاومت به خوردگی در این پوشش‌ها نیز باشد.

به تک فاز γ -Ni₅Zn₂₁ هستند که به صورت ساختار مکعبی مرکزدار است. [۹ و ۲۸-۲۶]

با توجه به شکل با افزودن ذرات پلی تترا فلئوئوراتیلن جریان خوردگی افزایش می‌یابد. علت آن را می‌توان به مورفولوژی ناهموارتر پوشش کامپوزیتی و بیشتر بودن سطح در دسترس و مؤثر برای انجام واکنش‌های خوردگی نسبت داد [۲۲]. همچنین با افزودن ذرات پلی تترا فلئوئوراتیلن به پوشش

۳-۳-۲- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

در شکل (۶) نمودارهای نایکوئیست پوشش‌های Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE در محلول NaCl ۳/۵ wt% نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، منحنی نایکوئیست این پوشش‌ها دارای دو نیم‌حلقه خازنی به‌صورت دو حلقه متداخل در فرکانس بالا و پایین است. حلقه موجود در فرکانس‌های بالا بسیار کوچک‌تر از حلقه موجود در فرکانس‌های پایین است.

علت به‌وجود آمدن دو حلقه خازنی در هر دو پوشش را می‌توان به تشکیل لایه اکسیدی متخلخل در اثر قرارگیری در معرض محلول خورنده نسبت داد [۷، ۲۹ و ۳۰]. این لایه اکسیدی محصول خوردگی است که در اثر قرارگیری پوشش در معرض محلول NaCl ۳/۵ wt% تشکیل می‌شود. ثابت زمانی با فرکانس بالا به لایه اکسیدی متخلخل و ثابت زمانی با فرکانس پایین به فرایند فعال‌سازی سطح پوشش نسبت داده می‌شود [۷ و ۲۷].

تابع امپدانس عنصر فاز ثابت با استفاده از رابطه (۲) محاسبه می‌شود:

$$Z_{CPE} = 1/Y_0(j\omega)^n \quad (2)$$

که ω فرکانس زاویه‌ای (رادیان بر ثانیه)، Y_0 ادمیتانس (زیمنس) و n ضریب غیر یکنواختی سطح است. هر دو پارامتر Y_0 و n مستقل از فرکانس هستند. پارامتر Y_0 نسبت مستقیم با سطح فعال پوشش دارد. به‌عبارتی دیگر هرچه مقدار این پارامتر کمتر باشد مکان‌های فعال خوردگی در سطح پوشش کمتر است و از این‌رو نرخ خوردگی پوشش کمتر خواهد بود [۳۲-۳۰]. مقدار n نیز نشان می‌دهد که فصل مشترک پوشش/الکترولیت به چه میزان از رفتار خازن ایده‌ال فاصله دارد و معیاری از میزان ناهمگنی سطح است [۲۹، ۳۳ و ۳۴]. در حالی که n برابر ۱، ۰ و -۱ باشد، CPE به‌ترتیب به‌صورت خازن ایده‌ال، مقاومت ایده‌ال و القاگر رفتار می‌کند. بنابراین هرچه فاصله n از یک بیشتر باشد، میزان ناهمگنی در سطح افزایش یافته و از خازن ایده‌ال فاصله می‌گیرد [۳۰ و ۳۱].

همچنین تحقیقات نشان می‌دهند مقدار n در سطح پوشش متخلخل برابر ۰/۵ است [۳۲ و ۳۳].

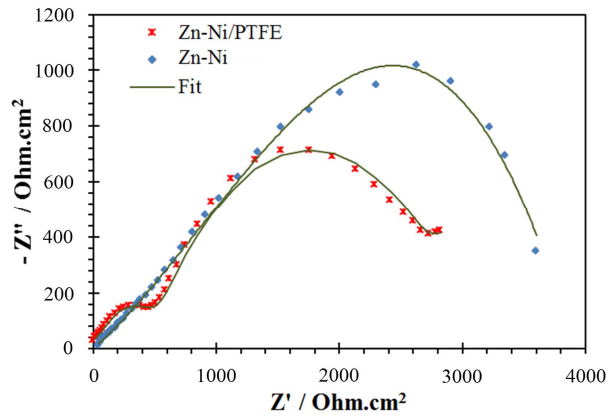
مدار معادل الکتریکی برای شبیه‌سازی واکنش‌های خوردگی در فصل مشترک با محلول خورنده در دو پوشش، با استفاده از نرم‌افزار Z-View تعیین شد (شکل ۷). در این شکل R_s نشان‌دهنده مقاومت جبران نشده محلول، R_{pore} مقاومت حفرات و تخلخل روی سطح پوشش، R_{ct} مقاومت انتقال بار واکنش خوردگی، CPE_C خازن مربوط به پوشش و CPE_{dl} خازن مربوط به تشکیل لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک پوشش/محلول هستند.

پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از منطبق کردن نمودار امپدانس مدار الکتریکی معادل روی نمودارهای تجربی (با استفاده از نرم‌افزار (Z-View)) در جدول (۳) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار R_{ct} و R_{pore} در پوشش کامپوزیتی کمتر از پوشش ساده است. بنابراین می‌توان گفت حضور ذرات پلی تترا فلئوراتیلن در پوشش به میزان کمی موجب کاهش مقاومت خوردگی شده است. علت آن را می‌توان کاهش مقدار روی در پوشش به دلیل وجود ذرات پلی تترا فلئوراتیلن موجود و در نتیجه ناپیوسته بودن لایه اکسیدی تشکیل شده دانست. همچنین مورفولوژی ناهموارتر در پوشش کامپوزیتی و بیشتر بودن سطح در دسترس و مؤثر برای انجام واکنش‌های خوردگی از عوامل دیگر افزایش دانسیته جریان خوردگی در پوشش‌های کامپوزیتی می‌تواند باشد [۲۲].

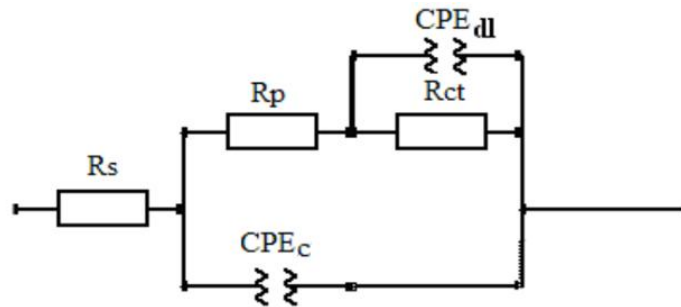
بالاتر بودن مقدار پارامترهای $Y_{0,c}$ و $Y_{0,dl}$ در پوشش کامپوزیتی در مقایسه با پوشش ساده نیز بیانگر بیشتر بودن مکان‌های فعال خوردگی در سطح این پوشش است. با توجه به جدول همچنین مشاهده می‌شود مقدار n تقریباً برابر با ۰/۵ است که دلالت بر متخلخل بودن لایه اکسیدی دارد.

۳-۴- سختی و رفتار تریبولوژیکی

نتایج سختی، مقدار کاهش حجم و ضریب اصطکاک متوسط برای پوشش‌های ساده و کامپوزیتی در جدول (۴) آورده شده



شکل ۶- نمودار نایکوئیست پوشش Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE در محلول ۳/۵ wt.% NaCl



شکل ۷- مدار الکتریکی معادل برای فیت کردن داده‌های تجربی

جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از انطباق نمودار امپدانس تنوری مدار الکتریکی معادل روی نمودار تجربی

پوشش	پارامتر	Rct (اهم بر سانتی متر مربع)	Y _{0,dl} (زیمنس بر سانتی متر مربع)	n _{dl}	Rp (اهم بر سانتی متر مربع)	Y _{0,c} (زیمنس بر سانتی متر مربع)	nc
Zn-Ni	۴۵۹۱	۲/۲۳E-۴	۰/۵۳۷۶	۵۱۴	۱/۶۴E-۴	۰/۵۱۱۶	
Zn-Ni/PTFE	۳۰۱۵	۳/۵۴E-۴	۰/۴۵۸۵	۴۱۶	۱۹/۸E-۴	۰/۵۰۰۷	

جدول ۴- نتایج به دست آمده از آزمون ساییش در دمای محیط بر پوشش Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE

پوشش	پارامتر	سختی (ویکرز)	کاهش حجم (میلی متر مکعب)	میانگین ضریب اصطکاک
Zn-Ni	۲۵۷±۳	۰/۰۸۱±۰/۰۰۳	۰/۵۳±۰/۰۰۲	
Zn-Ni/PTFE	۱۹۶±۴	۰/۰۴۶±۰/۰۰۵	۰/۲۳±۰/۰۰۳	

است. با توجه به جدول مشخص است که سختی پوشش ساده بیشتر از پوشش کامپوزیتی است. علت این امر را می توان به ماهیت نرم و روانکار ذرات پلی تترا فلئوراتیلن نسبت داد. با وجود این مقدار تلفات سایشی و ضریب اصطکاک در پوشش کامپوزیتی به ترتیب حدود ۴۳ و ۵۷ درصد کمتر از پوشش ساده هستند. بنابراین می توان گفت با افزودن ذرات پلی تترا فلئوراتیلن به پوشش Zn-Ni مقاومت به سایش بهبود یافته است و این در حالی است که سختی پوشش کم می شود. چنین نتیجه ای در تضاد با قانون آرچارد [۳۴] است و نسبت عکس میان سختی و میزان تلفات سایشی وجود دارد.

با توجه به رابطه (۳)، ضریب اصطکاک نسبت مستقیمی با دو پارامتر سطح واقعی تماس (A_r) و تنش برشی فصل مشترک (τ) دارد:

$$W/\mu = \tau A_r \quad (3)$$

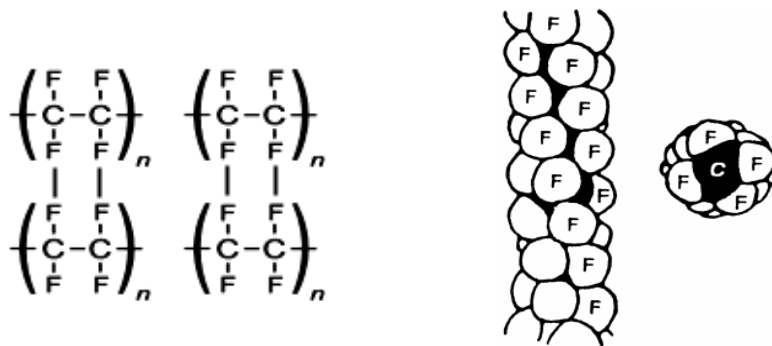
در این رابطه μ ضریب اصطکاک و W نیروی اعمالی است. با کاهش سختی پوشش با اضافه کردن ذرات پلی تترا فلئوراتیلن، سطح واقعی تماس تحت یک نیروی مشخص افزایش می یابد، که می تواند باعث افزایش ضریب اصطکاک و سایش شود. اما از طرف دیگر حضور ذرات روانکار پلی تترا فلئوراتیلن در سطح سایش باعث کاهش قابل ملاحظه مقدار τ ، و در نتیجه کاهش ضریب اصطکاک می شوند. این حالت روانکاری ناشی از ساختار ذرات پلی تترا فلئوراتیلن است، که در هنگام سایش، برش به صورت لایه ای و از محل پیوندهای ضعیف و اندروالسی بین F-F به جای پیوندهای قوی کووالانسی F-C اتفاق می افتد (شکل ۸). این موضوع توسط محققین دیگر نیز مطرح شده است [۳۵]. با توجه به نتایج به دست آمده، به نظر می رسد تأثیر روانکاری ذرات پلی تترا فلئوراتیلن در کاهش مقدار تلفات سایشی و ضریب اصطکاک قابل توجه تر از تأثیر این ذرات در کاهش سختی پوشش کامپوزیتی است.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در بزرگنمایی پایین از سطح سایش پوشش ساده و کامپوزیتی در شکل (۹) نشان داده شده است. مقایسه پهنای مسیر سایش در پوشش Zn-Ni/PTFE و Zn-Ni حاکی از پهنای کمتر مسیر سایش در پوشش کامپوزیتی است، که تأییدی بر مقاومت سایش بهتر پوشش کامپوزیتی و

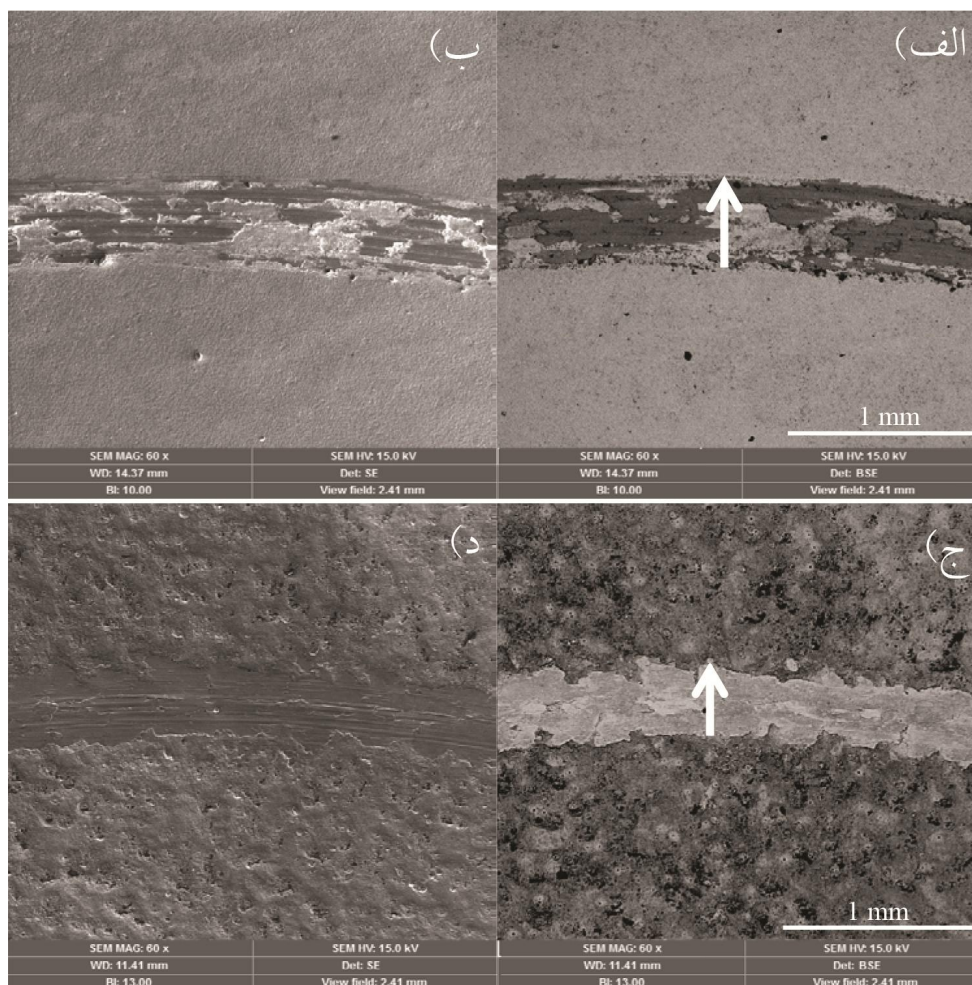
بهبود خواص سایشی با افزودن ذرات پلی تترا فلئوراتیلن است. مقایسه تصاویر الکترون های ثانویه (شکل (۹-الف) و (۹-ج)) نشان دهنده مسیر سایش نسبتاً یکنواخت با شیارهای پیوسته در پوشش Zn-Ni/PTFE و مسیر نسبتاً ناهموار همراه با کندگی در پوشش Zn-Ni است. همچنین مناطق تیره در مسیر سایش پوشش ساده کاملاً مشهود است، در حالی که در مورد پوشش کامپوزیتی چنین نیست.

به منظور بررسی بهتر مسیر سایش، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در بزرگنمایی بالاتر در شکل (۱۰) نشان داده شده است. خطوط موجی شکل در تصویر الکترون های ثانویه از سطح سایش پوشش ساده نشان می دهد که تغییر فرم پلاستیک و سایش چسبان مکانیزم اصلی سایش در این پوشش هستند (شکل (۱۰-الف))، در حالی که شیارهای پیوسته و کم عمق در مسیر سایش پوشش کامپوزیتی حاکی از غالب بودن سایش خراشان خفیف در این پوشش است (شکل (۱۰-ب)).

با مقایسه تصاویر الکترون های برگشتی از مسیر سایش پوشش های Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE، مناطق تیره در مسیر سایش پوشش ساده کاملاً مشخص هستند (شکل (۱۰-ب) و (۱۰-ج)). آنالیز طیف نگار توزیع انرژی از این مناطق نشان دهنده حضور مقادیر قابل توجه اکسیژن در این نواحی است. بنابراین می توان گفت لایه اکسیدی نازک و ناپیوسته ای سطح مسیر سایش در پوشش ساده را فراگرفته است، که در صورت چسبندگی مناسب می تواند به عنوان روانکار عمل کرده و باعث کاهش ضریب اصطکاک و تلفات سایشی شود [۳۶]. در هر صورت، با توجه به ضریب اصطکاک بالاتر در پوشش Zn-Ni در مقایسه با پوشش Zn-Ni/PTFE (جدول ۴)، افزایش دما در حین سایش در پوشش ساده بیشتر خواهد بود، که می تواند باعث اکسید شدن بخش هایی از سطح سایش شود. اما به نظر می رسد دلیل اصلی تشکیل جزایر اکسیدی، جدا شدن قسمت هایی از مسیر سایش در حین لغزش، قرارگیری این قسمت ها بین پین و مسیر سایش و اکسید شدن تدریجی آنها در اثر لغزش و افزایش دما باشد. عدم مشاهده مناطق تیره در مسیر سایش ساده به دلیل حضور ذرات روانکار پلی تترا فلئوراتیلن است که منجر

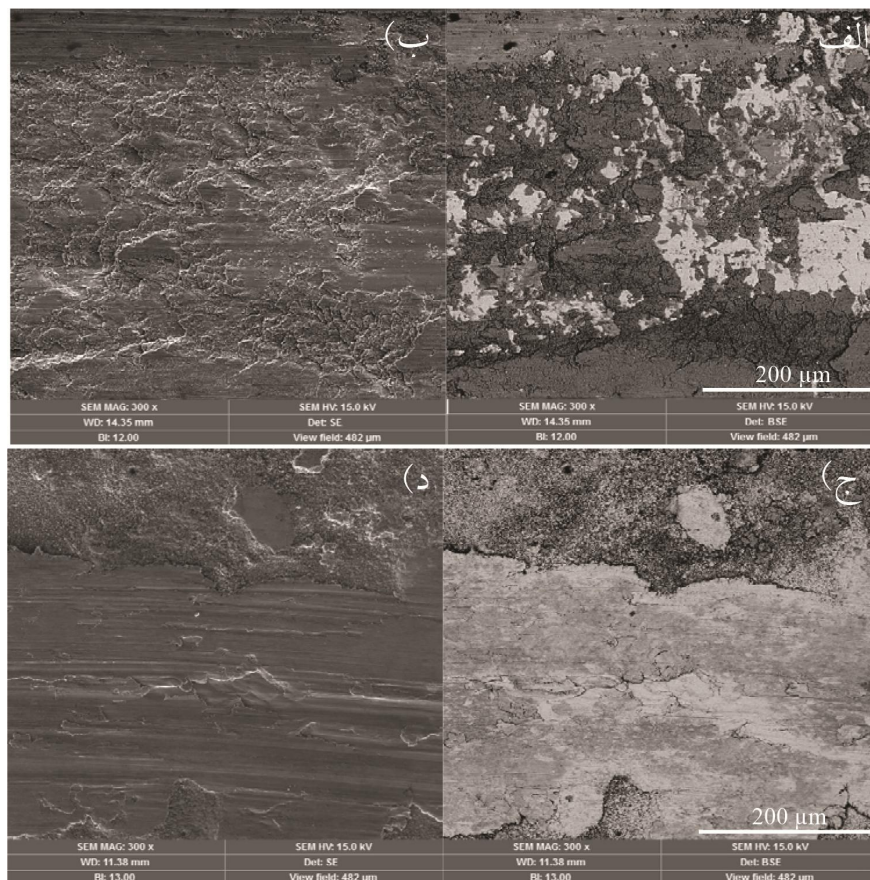


شکل ۸- نحوه قرارگیری اتم‌ها در پلی تترا فلئوئور اتیلن [۲۹]



شکل ۹- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (برگشتی و الکترون ثانویه) از سطح پوشش ساییده شده پوشش:

الف و ب) Zn-Ni، ج و د) Zn-Ni/PTFE



شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (برگشتی و الکترون ثانویه) از مسیر سایش پوشش: الف و ب) Zn-Ni، ج و د) Zn-Ni/PTFE

از پوشش کامپوزیتی داشته و دانسیته جریان خوردگی در آن حدود ۰/۳ پوشش کامپوزیتی است.

۳- نتایج آزمون امپدانس نیز نشان داد که افزودن ذرات پلی تترا فلورواتیلن به پوشش Zn-Ni مقاومت انتقال بار را به مقدار کمی کاهش می‌دهد.

۴- با وجود سختی پایین‌تر پوشش کامپوزیتی در مقایسه با پوشش ساده، مقدار تلفات سایشی و ضریب اصطکاک در این پوشش به ترتیب حدود ۴۳ و ۵۷ درصد کمتر از پوشش ساده است.

۵- بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد مکانیزم اصلی سایش در پوشش Zn-Ni تغییر فرم پلاستیک و سایش چسبان، و در پوشش Zn-Ni/PTFE سایش خراشان خفیف است. با افزودن ذرات پلی تترا فلورواتیلن به پوشش آلیاژی مقاومت به سایش حدوداً دو مرتبه بهبود یافته است.

به کاهش ضریب اصطکاک شده و در نتیجه میزان افزایش دما، چسبندگی و احتمال اکسید شدن سطح را کاهش می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق پوشش‌های Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE از حمام‌های پایه سولفاتی آبکاری شده و فرایند آبکاری، رفتار خوردگی و سایشی پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. خلاصه نتایج عبارتند از:

- ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش کامپوزیتی حاکی از آن است که ذرات در پوشش کلوخه نشده و توزیع مناسبی از ذرات در پوشش موجود است و همچنین اندازه ذرات بین ۱۸۰ تا ۲۰۰ نانومتر است.
- ۲- بررسی نتایج پلاریزاسیون پوشش‌های Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE نشان داد که پوشش فاقد ذرات رفتار نجیب‌تری

1. barrier protection
2. Galvanic protection
3. polytetrafluoroethylene (PTFE)
4. MoS₂
5. surfactant (Sodium dodecyl sulfate)
6. Vickers microhardness testing machine
7. X-ray diffraction apparatus
8. electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)
9. pin-On-Disc
10. scanning Electron Microscope (SEM)
11. energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

مراجع

1. Marder, A., "The Metallurgy of Zinc-coated Steel", *Progress in Materials Science*, Vol. 45, pp. 191-271, 2000.
2. Boshkov, N., "Influence of the Alloying Component on the Protective Ability of Some Zinc Galvanic Coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 77-84, 2005.
3. Crotty, D., "Zinc Alloy Plating for the Automotive Industry", *Metal Finishing*, Vol. 94, pp. 54-58, 1996.
4. Jensen, J. D., Gabe, D., and Wilcox, G., "The Practical Realisation of Zinc-Iron CMA Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 105, pp. 240-250, 1998.
5. Zhang, Z., "Study on the Behavior of Zn-Fe Alloy Electroplating", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 516, pp. 127-130, 2001.
6. Sorkhabi, H. A., Hahrah, A., Parvinin-Ahmadi, N., and Manzoori, J., "Zinc-Nickel Alloy Coatings Electrodeposited from a Chloride Bath using Direct and Pulse Current", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 140, pp. 278-283, 2001.
7. Tafreshi, M., Allahkaram, S. R., and Farhangi, H., "Comparative Study on Structure, Corrosion Properties and Tribological Behavior of Pure Zn and Different Zn-Ni Alloy Coatings", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 183, pp. 263-272, 2016.
8. Lee, L., Régis, É., Descartes, S., and Chromik, R. R., "Fretting Wear Behavior of Zn-Ni Alloy Coatings", *Wear*, Vol. 330-331, pp. 112-121, 2015.
9. Qiao, X., Li, H., Zhao, W., and Li, D., "Effects of Depositio S. Ghaziof N Temperature on Electrodeposition of Zinc-Nicle Alloy Coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 89, pp. 771-777, 2013.
10. Dini, J. W., "Corrosion Resistance of Zinc-Nickel Plated Uranium/0.75 Titanium Alloy", *Metal Finishing*, Vol. 78, pp. 45-48, 1980,
11. Steinbicker, R. N., and Fountoulakis, S. G., "Production of Zinc-Nickel Electroplated Coatings", *Iron and Steel Engineer*, Vol. 7, pp. 28-31, 1989.
12. Gnanamuthu, R. M., Mohan, S., and Saravanan, G., "Comparative Study on Structure, Corrosion and Hardness of Zn-Ni Alloy Deposition on AISI 347 Steel Aircraft Material", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 513, pp. 449-454, 2012.
13. Panagopoulos, C. N., Georgarakis, K. G., and Agathocleous, P. E., "Sliding Wear Behavior of Zinc-Nickel Alloy Electrodeposits", *Tribology International*, Vol. 36, pp. 619-623, 2003.
14. Kalantary, M. R., Wilcox, G. D., and Gabe, D. R., "The Production of Compositionally Mod-ulated Alloys by Simulated High Speed Electrodeposition from a Single Solution", *Electrochim Acta*, Vol. 40, pp. 1609-1616, 1995.
15. Dong, Y. S., Lin, P. H., and Wang, H. X., "Electroplating Preparation of Ni-Al₂O₃ Graded Composite Coatings using a Rotating Cathode", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 3633-3636, 2006.
16. Blejan, D., and Muresan, L. M., "Corrosion Behavior of Zn-Ni Al₂O₃ Nanocomposite Coatings Obtained by Electrodeposition from Alkaline Electrolytes", *Materials and Corrosion*, Vol. 64, pp. 433-438, 2013.
17. Katamipour, A., Farzam, M., and Danaee, I., "Effects of Sonication on Anticorrosive and Mechanical Properties of Electrodeposited Ni-Zn-TiO₂ Nanocomposite Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 254, pp.358-363, 2014.
18. Fayomi, O. S. I., Abdulwahab, M., and popoola, A. P. I., "propertiles Evaluation of Ternary Surfactant - induced Zn-Ni-Al₂O₃ Films on Mild Steel by Electrolytic Chemical Deposition", *Journal of Ovonic Research*, Vol. 9, No. 5, pp. 123-132, 2013.
19. Ger, M. D., and Hwang, B. J., "Effect of Surfactants on Codeposition of PTFE Particles with Electroless Ni-P Coating", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 76, pp. 38-45, 2002.
20. Ger, M. D., Hou, K. H., and Hwang, B. J., "Transient Phenomena of the Codeposition of PTFE with Electroless Ni-P Coating at the Early Stage", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 87, pp. 102-108, 2004.
21. Zhao, Q., Liu, Y., Mu`ller-Steinhagenb, H., and Liu, G., "Graded Ni-P-PTFE Coatings and Their Potential Applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 155, pp. 279-284, 2002.
22. Mafi, I. R., and Dehghanian, Ch., "Comparison of the Coating Properties and Corrosion Rates in

- Electroless Ni-P/PTFE Composites Prepared by Different Types of Surfactants”, *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 8653-8658, 2011.
23. Wan, Y., Yu, Y., Cao, L., Zhang, M., Gao, J., and Qi, C., “Corrosion and Tribological Performance of PTFE-Coated Electroless Nickel Boron Coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 307, pp. 316-323, 2016.
 24. Boshkov, N., “Composition of the Corrosion Products of Galvanic Alloys Zn-Co and Their Influence on the Protective Ability”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 157, pp. 171-178, 2002.
 25. Abdelrehim, S. S., Fouad, E. E., and Abdelwahab, S. M., “Electroplating of Zinc-Nickel Binary Alloys from Acetate Baths”, *Electrochimica Acta*, Vol. 41, pp. 1413-1418, 1996.
 26. Ghaziof, S., and Gao, W., “Electrodeposition of Single Gamma Phased Zn-Ni Alloy Coatings from Additive-free Acidic Bath”, *Applied Surface Science*, Vol. 311, pp. 635-642, 2014.
 27. Alfantazi, A. M., and Erb, U., “Pulse-plated Zinc-Nickel Alloy Coatings”, *Corrosion Engineering*, Vol. 52, pp. 880-888, 1996.
 28. Abou-Krishna, M. M., Assaf, F. H., and Toghan, A. A., “Electrodeposition of Zn-Ni Alloys from Sulfate Bath”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 6, No. 3, pp. 244-252, 2007.
 29. Eliaz, N., Venkatakrishna, K., and Chitharanjan Hegde, A., “Electroplating and Characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co Alloys”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 1969-1978, 2010.
 30. Wang, X., Nie, M., Wang, C. T., Wang, S. C., and Gao, N., “Microhardness and Corrosion Properties of Hypoeutectic Al-7Si Alloy Processed by High-pressure Torsion”, *Materials & Design*, Vol. 83, pp. 193-202, 2013.
 31. Liu, Z., Dong, Y., Chu, Z., Yang, Y., Li, Y., and Yan, D., “Corrosion Behavior of Plasma Sprayed Ceramic and Metallic Coatings on Carbon Steel in Simulated Seawater”, *Materials & Design*, Vol. 52, pp. 630-637, 2013.
 32. Wang, B., Zhang, L., Su, Y., Mou, X., Xiao, Y., and Liu, J., “Investigation on the Corrosion Behavior of Aluminum Alloys 3A21 and 7A09 in Chloride Aqueous Solution”, *Materials & Design*, Vol. 50, pp. 15-21, 2013.
 33. Sziraki, L., Kuzmann, E., Papp, K., Chisholm, C.U., El-Sharif, M. R., and Havancsak, K., “Electrochemical Behaviour of Amorphous Electrodeposited Chromium Coatings”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 133, pp. 1092-1100, 2012.
 34. Archard, J. F., “Contact and Rubbing of Flat Surfaces”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 24, pp. 981-988, 1953.
 35. Huang, J. H., and Haun Lee, Y., “Evaluation of Uniaxially Expanded PTFE as a Gasket material for Fluid Sealing Applications”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 70, pp. 197-207, 2001.
 36. Mahdavi, S., and Allahkaram, S. R., “Composition, Characteristics and Tribological Behavior of Cr, CoCr and CoCr/TiO₂ Nano-composite Coatings Electrodeposited from Trivalent Chromium Based Baths”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 635, pp. 150-157, 2015.