



Original Research Article - Extended Abstract

Evaluation of Corrosion Resistance of Ni-Co/Gr Nanocomposite Coating Applied on Carbon Steel Substrate by Electro-Deposition Method under Pulse-Reverse Current

Mohammad Reza Akbarpour^{1*}, Farid Gharibi Asl², Hadi Rashedi³, Fatemeh Sadat Torknik⁴

¹ Associate Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, East Azerbaijan, Iran

² M. Sc. Student, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran

³ M. Sc. Student, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, East Azerbaijan, Iran

⁴ Ph. D., Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

*Corresponding Author's Email: akbarpour@maragheh.ac.ir (M. R. Akbarpour)

Paper History:

Received: 2021-08-12

Revised in revised form: 2021-09-15

Scientific Accepted: 2021-09-16

Keywords:

Coating,
Nanocomposite,
Electroplating,
Graphene

Abstract In this research, Ni-Co/Gr nanocomposite coating was applied on a low carbon steel substrate based on electrodeposition method under pulse-reverse current using watt plating solution in the presence of saccharin with 0.05 g/L graphene. For better graphene distribution, the plating solution was sonicated. The microstructure of the coating was examined by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and X-ray diffraction, and its corrosion resistance was assessed by polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analysis. The results showed that the coating included Ni-Co/Gr alloy with a smooth surface morphology and contained about 26 % by weight of cobalt. Graphene reinforcing particles were co-deposited on the surface. The average grain size of the Ni-Co/graphene composite coating was obtained as about 7 nm, indicating the formation of a very fine-grained structure. The hardness value of the sample increased from 220 HV (microhardness of the substrate) up to 496 HV followed by nanocomposite coating application. The results of the corrosion tests showed that the corrosion resistance of the coated sample was much higher than that of the uncoated steel. As a result of applying this coating, the corrosion rate decreased from 0.611 mm/y to 0.0029 mm/y.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.299055.1190>

URL: https://www.jamt.ir/article_149522.html

1. INTRODUCTION

Pulse current electrodeposition method is a new method for plating metals, alloys, and Metal Matrix Composites (MMC). This method can guarantee more advantages than its Direct Current (DC) counterpart. Pulse current (PC) and Reverse Pulse Current (PRC) methods increase the deposition rate and form a microstructure with more uniform and granular deposits that consequently, compared to the DC method, can notably improve the corrosion resistance and increase the mechanical properties. For this reason, in recent years, PRC and PC electrodeposition methods have received considerable academic attention [1]. For instance, Liu et al [2], through synthesis of Co/GO nanocomposite coating, concluded that addition of graphene nanosheets to the cobalt matrix could affect the morphology, phase structure, average grain size, and corrosion and wear properties. Kumar et al. [3] produced nickel-graphene coating by electroplating and showed that the presence of graphene in the nickel coating by electroplating increased the nucleation rate and decreased the growth rate of the coating, thus decreasing

the average grain size which in turn led to the improved performance of the coating against corrosion.

In this research, nickel-cobalt/graphene nanocomposite coating with constant graphene concentration was applied on a low carbon steel using reverse pulsed current, and the microstructure, corrosion properties and hardness of the coating were investigated as well.

2. MATERIALS AND METHODS

A 99.9 % pure nickel sheet with dimensions of 50 mm × 30 mm × 3 mm and a carbon steel with the cross-section dimensions of 2 × 2 cm² were used as the anode and cathode (substrate), respectively. Graphene powder with an average diameter of 5 microns and specific surface area of 300 m²/g (XG sciences, grade C) was used as the reinforcement.

The substrate was grinded before being placed in the electrolyte. Then, it was washed with distilled water and placed in 10 % hydrochloric acid for 20 seconds to be deoxidized. Next, the sample was placed in the Watts electrolyte solution, and electrodeposition was performed through the PRC method at the temperature

Please cite this article as: Akbarpour, M. R., Gharibi Asl, F., Rashedi, H., Torknik, F. S., "Evaluation of corrosion resistance of Ni-Co/Gr nanocomposite coating applied on carbon steel substrate by electro-deposition method under pulse-reverse current", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 3, (2022), 43-55. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.299055.1190>).



of 25 °C and pH = 3.5, current density of 7.5 A/dm², and speed of 400 rpm for 20 minutes on a hot plate.

For microstructural analysis, AFM test, the Field Emission Scanning Electron Microscope (VEGA XMU-TESCAN, FESEM), Atomic Force Microscope (ICON, Bruker, AFM), and X-ray diffraction ((D8) advanced Bruker) were used. To analyze the corrosion behavior, a potentiostat-galvanostat-impedance analyzer (VSP300 Potentiostat-Galvanostat) was used. Olympus micro-hardness tester FM-700 was also used to measure hardness under the load of 50 g based on the Vickers hardness testing method.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Microstructure analysis

In Figures 1 (a-c), Scanning Electron Microscope (SEM) images of the nickel-cobalt/graphene composite coating are depicted at three different magnifications. Given the morphology depicted in these images, the Ni-Co coating has a uniform surface. As shown in Figure 1 (d), the graphene reinforcing particles are placed in the matrix of the coating, thus confirming the presence of graphene sheets in the nickel-cobalt matrix.

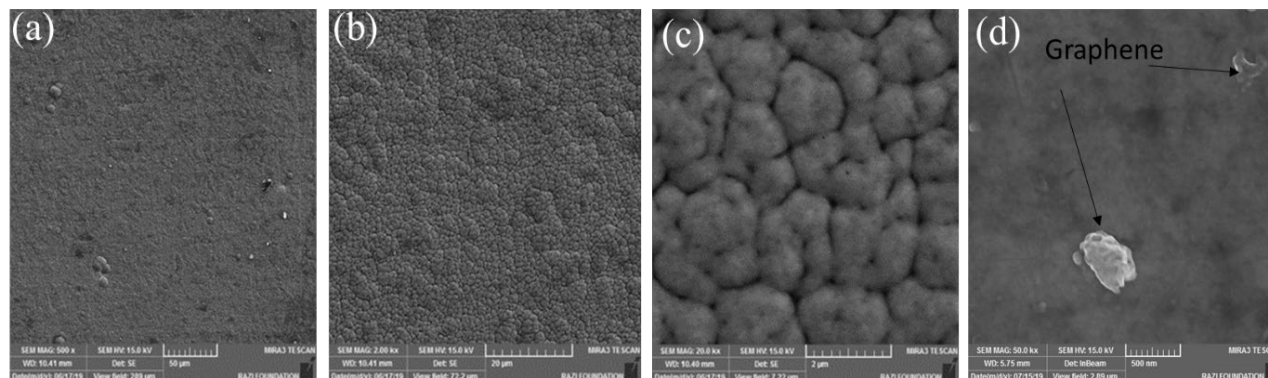


Figure 1. SEM images, (a to c): nickel-cobalt/graphene composite coating at three different magnifications and (d) high-magnification SEM image of graphene sheets on the coating surface

3.2. Corrosion behavior of nanocomposite coating

Figure 2 shows the polarization potentiodynamic curve of the uncoated and coated steel samples in the 3.5% NaCl solution. The corrosion data of the corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}), corrosion rate, and polarization resistance were extracted from the polarization diagrams using Nova software, the results of which are listed in Table 1. According to this table, the coated steel sample enjoys a nobler corrosion potential than the uncoated steel while the corrosion current density of the coating decreased from 1.2×10^{-5} to 1.12×10^{-6} . The decrease in the corrosion current density is indicative of the increase in the corrosion resistance of the coated sample, compared to that of the steel [4]. In addition, the corrosion rate decreased from 0.611 to 0.0029 mm/year, which is a very significant amount.

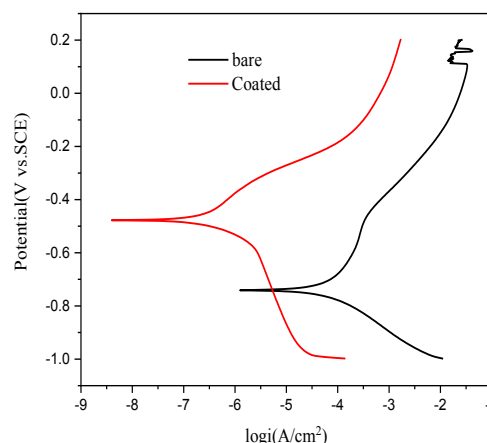


Figure 2. Potentiodynamic curves of the steel polarization without and with nickel-cobalt composite coating

Table 1. Corrosion data obtained from polarization diagrams

Sample	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (v)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance (Ω .cm ²)
Steel	2.1×10^{-5}	-0.74	4.3×10^{-2}	1.48×10^3
Coating	1.1×10^{-6}	-0.47	2.9×10^{-3}	2.62×10^4

4. CONCLUSION

In this research, Ni-Co/Gr nanocomposite coating was successfully applied on the carbon steel substrate based on electrodeposition method, under reverse pulsed current, using Watts plating solution. The sample hardness increased from 220 Hv (hardness of steel) up to 496 Hv by creating a nanocomposite coating. The corrosion resistance of the steel sample greatly increased by applying Ni-Co/Gr nanocomposite coating.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank the financial support of University of Maragheh for this research.

REFERENCES

- Borkar, T., Harimkar, S., "Microstructure and wear behaviour of pulse electrodeposited Ni-CNT composite coatings", *Surface Engineering*, Vol. 27, No. 7, (2011), 524-530. <https://doi.org/10.1179/1743294410Y.0000000001>

-
2. Liu, C., Su, F., Liang, J., "Producing cobalt-graphene composite coating by pulse electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance", *Applied Surface Science*, Vol. 351, (2015), 889-896. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.018>
 3. Kumar, C. M. P., Venkatesha, T. V., Shabadi, R., "Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni-graphene composite coatings", *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, No. 4, (2013), 1477-1483. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.064>
 4. Khorsand, S., Raeissi, K., Ashrafizadeh, F., Arenas, M. A., "Relationship between the structure and water repellency of nickel-cobalt alloy coatings prepared by electrodeposition process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 276, (2015), 296-304. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.010>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی میزان مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیت Ni-Co/Gr تهیه شده به روش رسوب دهی الکتریکی تحت جریان پالسی معکوس روی زیرلایه فولاد کربنی

محمدرضا اکبرپور^{۱*}، فرید غریبی اصل^۲، هادی راشدی^۳، فاطمه سادات ترک نیک^۴

^۱دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، آذربایجان شرقی، ایران

^۲دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران، تهران، تهران، ایران

^۳دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، آذربایجان شرقی، ایران

^۴دکتری تخصصی، پژوهشگاه نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۵/۲۱

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۶/۲۴

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۶/۲۵

کلیدواژه‌ها:

پوشش دهی،

نانوکامپوزیت،

آبکاری الکتریکی،

گرافن

چکیده در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیت Ni-Co/Gr روی زیرلایه فولاد کم کربن به روش آبکاری الکتریکی تحت جریان پالسی معکوس با استفاده از محلول آبکاری وات و در حضور ساחרین همراه با ۰/۰۵ گرم بر لیتر گرافن اعمال شد. به منظور توزیع بهتر گرافن، محلول آبکاری، در حین پوشش دهی، تحت اولتراسونیک قرار گرفت. ریزساختار پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نیروی اتمی و پراش پرتو ایکس و مقاومت به خوردگی آن به وسیله آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. نتایج نشان دادند پوشش تشکیل شده از آلیاژ نیکل - کبالت دارای سطحی صاف و هموار و حاوی حدود ۲۶ درصد وزنی کبالت است که ذرات تقویت کننده گرافن در زمینه پوشش جایگذاری شده‌اند. متوسط اندازه دانه‌های پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن، حدود ۷ نانومتر بود که تشکیل پوشش با ساختار بسیار ریزدانه را نشان می‌داد. سختی نمونه، با ایجاد پوشش نانوکامپوزیت، از ۲۲۰ HV (سختی فولاد) به ۴۹۶ HV افزایش یافت. نتایج آزمون‌های خوردگی نشان داد که مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده، از فولاد بدون پوشش بسیار بیشتر است و در اثر اعمال این پوشش، نرخ خوردگی از ۰/۶۱۱ mm/year به ۰/۰۲۹ mm/year کاهش یافته است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.299055.1190> URL: https://www.jamt.ir/article_149522.html

۱- مقدمه

مانند Ni، Cu، Zn و پوشش‌های آلیاژی مانند Ni-Co و Ni-Zn است [۲]. پوشش دهی فلزات از روش‌هایی است که برای افزایش عمر فلز در برابر سایش و خوردگی، لایه‌ای فلزی روی فلز زیرلایه رسوب داده می‌شود. فلزات، آلیاژها و لایه‌های کامپوزیت می‌توانند به صورت تک لایه و چندلایه رسوب گذاری شوند. در سال‌های اخیر، فلزات گروه آهنی (نیکل، کبالت و آهن)، به دلیل خواص مغناطیسی خوب [۳] و مقاومت بالا در مقابل خوردگی [۴]، توجه فراوانی را به خود جلب کرده‌اند. در میان فرایندهای مختلف پوشش دهی، فرایند آبکاری الکتریکی،

فولادها، به دلیل مقاومت مکانیکی بالا، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع دارند. اما به دلیل ناپایداری ترمودینامیکی، هنگام قرار گرفتن در محیط‌های مرطوب یا محیط‌هایی با pH اسیدی یا بازی و دمای بالا، دچار خوردگی می‌شوند [۱]. بنابراین، نیاز به محافظت فولاد در برابر خوردگی احساس می‌شود. برای محافظت از سطوح فولادی، روش‌های مختلفی وجود دارد. از جمله مهم‌ترین آن‌ها، استفاده از پوشش‌های فلزی

*عهده دار مکاتبات: محمدرضا اکبرپور

نشانی: ایران، آذربایجان شرقی، مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۴۱-۳۷۲۷۶۱۶۱، دورنگار: ۰۴۱-۳۷۲۷۶۱۶۱

پیام‌نگار: akbarpour@maragheh.ac.ir

موادی است که تاکنون آزمایش شده است. استحکام شکست گرافن، دویست برابر بیشتر از فولاد است [۲۳].

رسوب دهی الکتریکی، به روش جریان دهی پالسی، روشی جدید در آبکاری فلزات، آلیاژها و کامپوزیت های زمینه فلزی^۲ (MMC) است. این روش، در مقایسه با روش جریان مستقیم^۳ (DC)، دسترسی بیشتری به پارامترهای آبکاری الکتریکی دارد. جریان دهی به روش پالسی^۴ (PC) و پالسی معکوس^۵ (PRC) می تواند نرخ رسوب گذاری را افزایش و ریزساختاری با رسوبات یکنواخت تر و دانه ریزتر تشکیل دهد و در نتیجه، در مقایسه با روش جریان مستقیم (DC)، مقاومت به خوردگی و افزایش خواص مکانیکی را بهبود بخشد. به همین دلیل، در سال های اخیر، جریان دهی به روش پالسی و پالسی معکوس (PRC, PC) توجه فراوانی را به خود جلب کرده است [۲۴].

لیو^۶ و همکاران [۲۵]، با ساخت پوشش نانوکامپوزیت Co/GO، نتیجه گرفتند که افزودن نانورقه های گرافن به زمینه کبالت، در ریخت شناسی، ساختار فازی، متوسط اندازه دانه و خواص خوردگی و سایشی تأثیر می گذارد.

کومار^۷ و همکاران [۲۶]، پوشش نیکل - گرافن را به روش رسوب دهی الکتریکی تولید کردند و نشان دادند که وجود گرافن در پوشش دهی نیکل به روش آبکاری الکتریکی، سرعت هسته زایی را افزایش و سرعت رشد پوشش را کاهش می دهد. بنابراین، باعث می شود اندازه متوسط دانه ها کاهش یابد. این کاهش اندازه دانه به بهبود عملکرد پوشش در برابر خوردگی می انجامد.

در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن روی فولاد کم کربن با استفاده از جریان پالسی معکوس اعمال و ریزساختار و خواص خوردگی و سختی پوشش بررسی شد.

۲- مواد و روش ها

در جدول ۱، ساخته شدن پوشش نانوکامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن در حمام وات و با ترکیب الکترولیت نشان

به دلیل صرفه اقتصادی، راندمان بالا و سادگی فرایند تولید، در مقایسه با سایر فرایندهای پوشش دهی مانند رسوب دهی شیمیایی بخار (CVD) و اسپری، روش مطلوب تری به شمار می رود [۵]. به طور کلی، نیکل می تواند از طریق دو نوع الکترولیت سولفات (سولفامات) و حمام نوع وات، که حاوی سولفات نیکل، کلرید نیکل و بوریک اسید است، رسوب گذاری شود. حمام الکترولیت، افزون بر این که حاوی یون های فلزی است، حاوی عوامل افزودنی دیگری است که در حین آبکاری می توانند به محلول افزوده شوند [۶]. گزارش های متعددی در خصوص پوشش نیکل رسوب گذاری شده به روش آبکاری الکتریکی در سطح فولاد وجود دارد و این پوشش، کاربرد گسترده ای در محافظت فلز در برابر خوردگی دارد [۷]. گلدنسکی^۱ و همکاران [۸] مطالعاتی انجام دادند که نشان داد افزودن کبالت به نیکل، طی فرایند آبکاری الکتریکی، باعث افزایش استحکام، خواص مغناطیسی، سختی، چسبندگی، پایداری حرارتی و مقاومت در برابر سایش و خوردگی می شود. به همین دلیل، پوشش های نیکل - کبالت جایگزین مناسبی برای پوشش های کروم سخت هستند [۹-۱۱]. به منظور بهبود و ارتقای خواص فوق می توان با افزودن نانوذرات در پوشش های فلزی خالص و آلیاژی، پوشش های کامپوزیتی ایجاد کرد [۱۲-۱۷].

کامپوزیت های زمینه فلزی تولید شده به روش آبکاری الکتریکی می توانند با رسوب گذاری هم زمان ذرات ریزسرامیکی یا پلیمری درون زمینه فلزی، توسط حمام الکترولیت تهیه شوند [۱۸]. توزیع یکنواخت و مقادیر بهینه ذرات شرکت کننده در زمینه برای بهبود خواص پوشش ضروری است. افزودن ذرات فاز دوم با اندازه و غلظت های مختلف می تواند در خواص نهایی پوشش تأثیر بگذارد [۱۹].

کشف نانومواد کربنی، به دلیل کارایی و ویژگی های مناسبی که در زمینه های گوناگون داشتند، توجه بسیاری را به خود جلب کرد. از انواع آلوتروپ های کربن می توان به نانولوله های کربنی [۲۰]، گرافیت [۲۱] و گرافن [۲۲] اشاره کرد. در سال ۲۰۰۴، گرافن از لایه برداری گرافیت به دست آمد. گرافن، لایه ای دویعدی از اتم های کربن است و از قدرتمندترین

^۵ Reverse Pulse Current (RPC)

^۶ Liu

^۷ Kumar

^۱ Golodnitsky

^۲ Metal Matrix Composite (MMC)

^۳ Direct Current (DC)

^۴ Pulse Current (PC)

۱۰g/L Na_2SiO_3 ، در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۲۰ دقیقه شست و شو داده شد. در نهایت، نمونه فولادی، با استفاده از اسید کلریک با غلظت ۱۰ درصد حجمی، به مدت ۲۰ ثانیه، برای زدودن اکسیدهای سطحی و فعال کردن سطح نمونه ها، اسیدشویی شد. سپس، زیرلایه خشک و بلافاصله در داخل الکترولیت قرار داده شد.

پس از افزودن گرافن درون حمام، محلول الکترولیت، به منظور توزیع یکنواخت و جلوگیری از کلوخه شدن گرافن، به مدت یک ساعت، تحت اولتراسونیک قرار گرفت. سپس، نمونه درون محلول الکترولیت قرار داده شد و جریان دهی به روش پالسی معکوس (PRC)، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و $\text{pH} = 3.5$ ، با دانسیته جریان $7/5 \text{ A/dm}^2$ ، به مدت ۲۰ دقیقه، روی اجاق بشقابی^۱ با سرعت ۴۰۰ rpm انجام شد.

داده شده است. نمک های فلزی، به نسبت معین (جدول ۱)، به آب مقطر اضافه شدند و توسط همزن مغناطیسی، در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و به مدت ۳۰ دقیقه، مخلوط شدند. از یک ورق نیکل با خلوص ۹۹/۹ درصد و ابعاد $3 \times 30 \times 50$ میلی متر، به عنوان آند و یک فولاد کم کربن با سطح مقطع 1×1 سانتی متر مربع، به عنوان کاتد (زیرلایه) استفاده شد. همچنین، از پودر گرافن، با متوسط قطر ۲ میکرون و سطح ویژه $750 \text{ m}^2/\text{g}$ (XG sciences, grade C)، به عنوان تقویت کننده استفاده شد.

برای آماده سازی زیرلایه، ابتدا نمونه مورد نظر، با استفاده از کاغذ سنباده، تا شماره ۵۰۰۰ سنباده زنی شد. سپس، به مدت ۵ دقیقه، برای تمیزکاری سطح، داخل استون تحت اولتراسونیک قرار گرفت و سپس زیرلایه، به منظور چربی زدایی، توسط محلول $\text{NaOH } 30\text{g/L}$ ، $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 50 \text{ g/L}$ ، $\text{NaPO}_4.12\text{H}_2\text{O } 50\text{g/L}$

جدول ۱. ترکیب حمام آبرکاری کامپوزیت Ni-Co/Gr

Composition	Content (g/L)	شرکت سازنده
$\text{NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$	۳۰۰	Merck, Germany
$\text{NiCl}_2.7\text{H}_2\text{O}$	۴۰	Merck, Germany
$\text{CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$	۳۰	Merck, Germany
H_3BO_3	۴۰	LOBA Chemie, India
SDS	۰/۵	LOBA Chemie, India
Saccharin	۱	LOBA Chemie, India
Graphene	۰/۰۵	XGSciences, USA

میکروسختی سنج (micro-hardness tester FM-700)، تحت بار ۵۰ گرم و به روش سختی سنجی ویکرز^۶ استفاده شد. برای محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه، از معادله شرر به صورت رابطه (۱) و (۲) استفاده شد [۲۷].

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \beta \cos(\theta_B) / 4 \sin(\theta_B) \quad (2)$$

برای آنالیز ریزساختاری، از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۲ (VEGA XMU-TESCAN, FESEM)، برای آزمون AFM، از میکروسکوپ نیروی اتمی^۳ (ICON, Bruker, AFM) و برای آنالیز فازی و بررسی بافت پوشش، از پراش پرتو ایکس^۴ (D8 advanced Bruker) استفاده شد. برای آنالیز رفتار خوردگی، از دستگاه پتانسیواستات-گالوانو استات-امپدانس آنالایزر^۵ (VSP300 Potentiostat-Galvanostat) استفاده شد. برای اندازه گیری میزان سختی از دستگاه Olympus

^۴ X-Ray Diffraction (XRD)

^۵ Potentiostat-Galvanostat-Impedance Analyzer

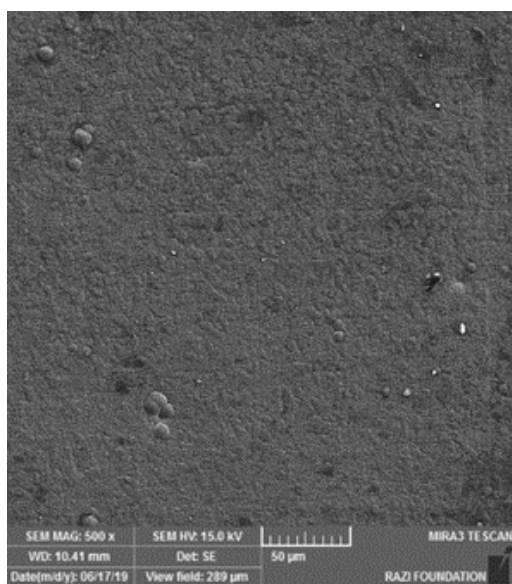
^۶ Vickers Hardness

^۱ Hotplate

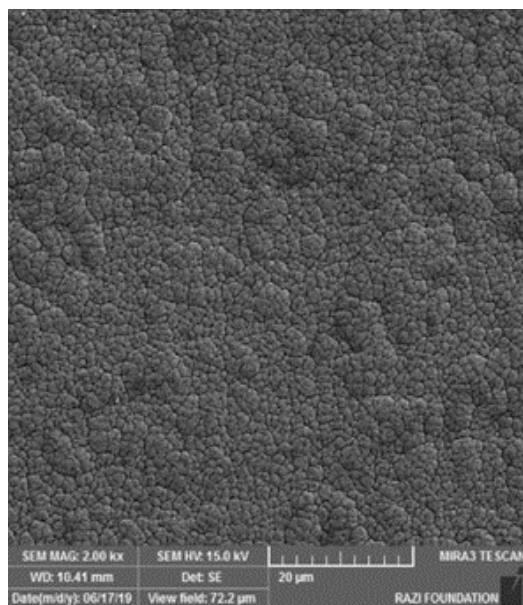
^۲ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

^۳ Atomic Force Microscope (AFM)

در مرحله اول، ذرات به صورت سست روی سطح کاتد جذب می شوند که مقدار ذرات جذب شده در پوشش، متناسب با غلظت ذرات در محلول است. در مرحله دوم، ذرات به صورت برگشت ناپذیر جذب می شوند. گزارش ها نشان می دهد که جذب نانوذرات روی سطح کاتد، پلاریزاسیون کاتدی را افزایش می دهد و همزمان از رشد بلورهای فلزی نیکل - کبالت، جلوگیری می کند [۲۹]. در نهایت، پوشش، روی فولاد تشکیل می شود.



(الف)



(ب)

در این رابطه، D ، اندازه دانه، λ ، طول موج پرتو ایکس ($\lambda_{CuK\alpha1} = 1.54059 \text{ \AA}$)، K ، ثابت شرر ($k=0.9$)، θ ، زاویه پراش، β ، پهنای پیک ($FWHM$) و ε ، میکرو کرنش شبکه را نشان می دهند.

برای تعیین مقادیر نسبی بافت بلورنگاری مرتبط با پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن، ضرایب بافت قله های غالب (hkl)، در الگوی XRD، طبق رابطه (۳) محاسبه شد [۲۸].

$$TC(h_i k_i l_i) = \frac{N \times \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)}}{\sum_{i=1}^N \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)}} \times 100 \quad (3)$$

در این رابطه، $I(hkl)$ ، شدت پراش های نمونه مورد مطالعه (hkl) است، $I_0(hkl)$ ، استاندارد شدت پراش نمونه پودری نیکل و n ، تعداد بازتاب های استفاده شده در محاسبات را نشان می دهند.

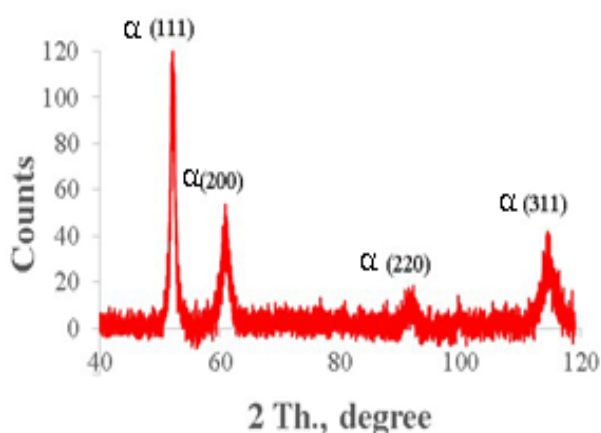
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز ریزساختار

در شکل ۱ (الف-ج)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن در سه بزرگنمایی مختلف، به منظور مشاهده و بررسی منافذ سطحی پوشش، نشان داده شده است. می توان مشاهده کرد پوشش تشکیل شده از آلیاژ نیکل - کبالت، از نظر ریخت شناسی، دارای سطحی یکنواخت است و همان طور که در تصویر شکل ۱ (د) مشخص شده، ذرات تقویت کننده گرافن در بافت زمینه پوشش جایگذاری شده اند. تصویر شکل ۱ (د)، حضور ورقه های گرافن را در زمینه نیکل - کبالت تصدیق می کند. شکل ۲، آنالیز پراش پرتو ایکس^۱ (EDX) و ترکیب شیمیایی پوشش نانوکامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن را نشان می دهد. مشاهده می شود که عناصر نیکل، کبالت و کربن در ترکیب شیمیایی پوشش حضور دارند. گوگلیلمی^۲ و همکاران [۳۰]، درباره آبکاری به روش سنتی، بیان کردند که ذرات معلق در حمام الکترولیت، درون پوشش کامپوزیت، در دو مرحله رسوب گذاری می شوند.

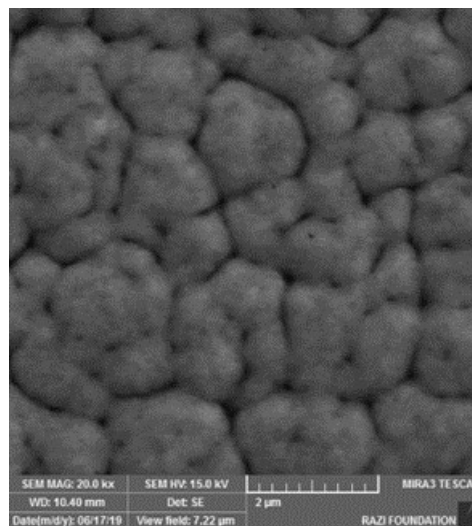
² Guglielmi¹ Energy Dispersive X-Ray (EDX)

در شکل ۳، آنالیز پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن تحت جریان دهی PRC ارائه شده است. قله های پراش XRD در 2θ برابر ۵۲/۱، ۶۰/۰، ۹۱/۷ و ۱۲۳/۱، به ترتیب، مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) است. محلول جامد سنتز شده دارای ساختار تک فاز α با ساختار بلوری^۱ (FCC) است (JCPDS 96-901-2965). به دلیل مقدار کم گرافن افزوده شده در حمام (۰/۰۵ گرم بر لیتر) و پخش مناسب صفحات گرافنی، قله مربوط به گرافن در طرح XRD مشاهده نمی شود [۳۱ و ۳۲].

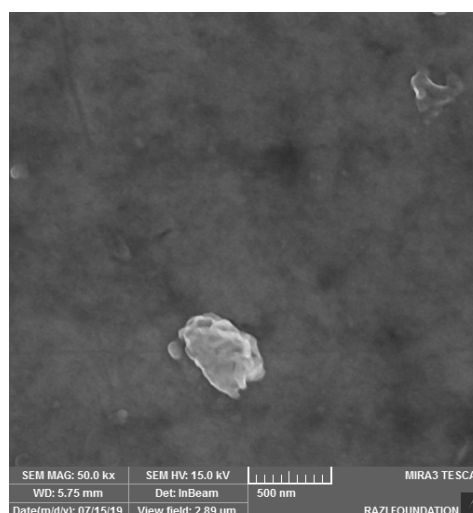


شکل ۳. الگوی XRD پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن

در جدول ۲، اندازه دانه و میکرو کرنش شبکه نشان داده شده اند. میکرو کرنش شبکه می تواند در پهنای قله تأثیر بگذارد. اندازه دانه پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن، ۷ نانومتر به دست آمد که پوششی با ساختار بسیار ریزدانه را نشان می دهد. مطالعاتی مشابه در این خصوص انجام شده که نشان می دهند افزودن ساخارین در حمام الکترولیت، اندازه دانه رسوب نیکل - کبالت را کاهش می دهد [۳۳]. بخشی از این اندازه ریزدانه به دلیل حضور ساخارین در ترکیب حمام است [۳۴]. سختی نمونه فولاد، با ایجاد پوشش نانوکامپوزیت، از ۲۲۰HV به ۴۹۶HV افزایش یافته است. ضریب بافت پوشش کامپوزیت تحت جریان پالسی معکوس (PRC) محاسبه شده است (جدول ۳). با توجه به آنالیز XRD، قله تیز، مربوط به صفحه (۱۱۱) است. با توجه به جدول ۳، مشخص است جهت گیری مرجع در صفحات (۱۱۱) و (۳۱۱) ایجاد شده است.



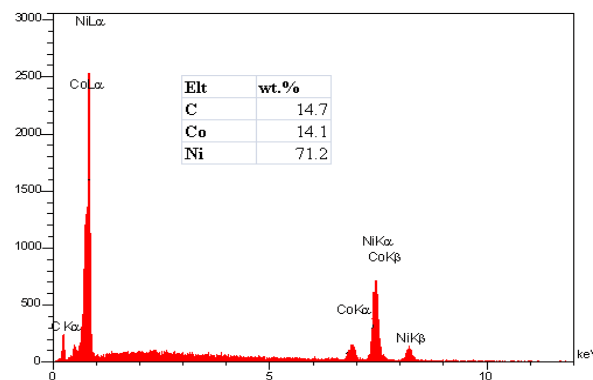
(ج)



(د)

شکل ۱. (الف-ج): تصاویر SEM پوشش کامپوزیت

نیکل - کبالت/گرافن در سه بزرگنمایی مختلف و (د) تصویر SEM با بزرگنمایی بالا از ورقه های گرافن در سطح پوشش



شکل ۲. آنالیز EDX و میزان اجزای موجود در پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن

^۱ Face-Centered Cubic (FCC)

در شکل ۴، توپوگرافی و زبری سطح پوشش نانوکامپوزیت Ni-Co/Gr تهیه شده به روش PRC در ابعاد $50 \times 50 \mu\text{m}$ نشان داده شده است. آزمون میکروسکوپی نیروی اتمی^۱ (AFM) از سه نقطه از سطح نمونه، به صورت تصادفی، انجام شد. مقادیر متوسط زبری در جدول ۴ ارائه شده است. این نمونه، از نظر زبری میانگین^۲ (Ra) و ریشه دوم میانگین حسابی توان های دوم همه مقادیر ممکن یک تابع^۳ (RMS)، دارای زبری حدود ۵۴ نانومتر است که مقادیر زبری پایین را نشان می دهد؛ یعنی سطح نسبتاً صاف و هموار است. زبری پایین در AFM، به معنای کاهش عیوبی مانند ریز ترک ها و حفره ها است. بنابراین، زبری پایین میزان مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می دهد [۳۵].

۳-۲- رفتار خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی

در شکل ۵، منحنی پتانسیودینامیک پلاریزاسیون نمونه های فولاد بدون پوشش و با پوشش در محلول ۳/۵ درصد NaCl نشان داده شده است. داده های خوردگی پتانسیل خوردگی (Ecorr)، دانسیته جریان خوردگی (icorr)، نرخ خوردگی و مقاومت به پلاریزاسیون از نمودارهای پلاریزاسیون توسط نرم افزار نوا استخراج و در جدول ۵ ذکر شده است. مشاهده می شود که نمونه فولادی پوشش داده شده، در مقایسه با فولاد بدون پوشش، پتانسیل خوردگی بسیار نوبل تر (نجیب تری) دارد و همچنین، دانسیته جریان خوردگی پوشش نیز از $10^{-5} \times 2/1$ به $10^{-6} \times 1/12$ کاهش یافته است. کاهش دانسیته جریان خوردگی، به معنای افزایش مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده نسبت به فولاد است [۳۶]. همچنین، نرخ خوردگی از ۰/۶۱۱ به ۰/۰۰۲۹ میلی متر بر سال کاهش یافته است که مقدار بسیار قابل توجهی است. یعنی پوشش تشکیل شده روی فولاد، به عنوان لایه ای محافظ، از واکنش و تماس سطح زیر لایه با محیط خوردنده جلوگیری می کند یا به عبارتی، در برابر محیط خوردنده و سطح فلز مانند سد عمل می کند. نتایج نشان می دهد استفاده از پوشش نانوکامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن، مقاومت در برابر پلاریزاسیون فولاد را به طور چشمگیری افزایش داده است.

جدول ۲. ویژگی های ریزساختاری پوشش نیکل - کبالت

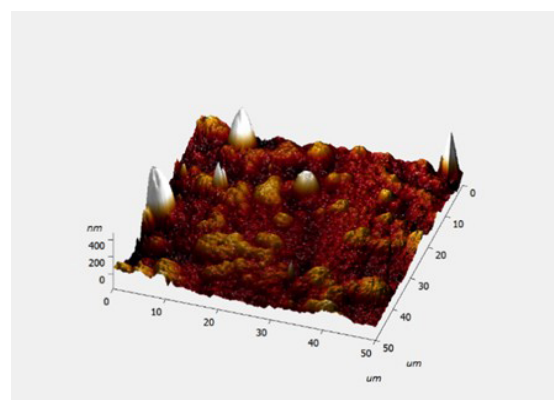
فازها	میکرو کرنش شبکه (%)	اندازه دانه (نانومتر)	-
α	۰/۷۸	۷	پوشش

جدول ۳. ضریب بافت پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن

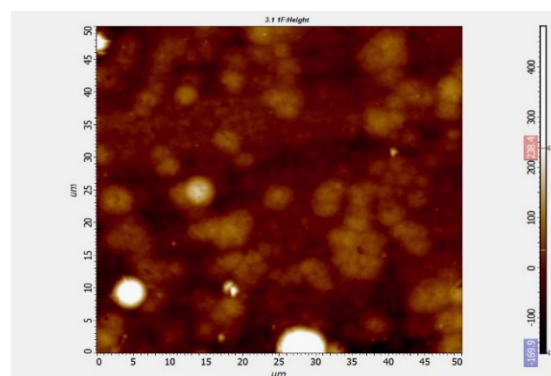
-	صفحات بلوری			
	۱۱۱	۲۰۰	۲۲۰	۳۱۱
پوشش	۱/۱۶	۰/۹۹	۰/۳۸	۱/۳۷

جدول ۴. اعداد زبری پوشش نیکل - کبالت/گرافن

-	Ra (nm)	RMS (nm)
پوشش	۵۴	۷۷



(الف)



(ب)

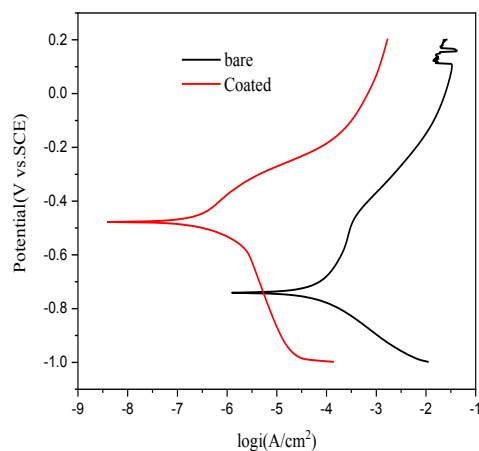
شکل ۴. تصاویر AFM (الف) سه بعدی و (ب) دوبعدی از سطح پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن

³ Root Mean Square (RMS)

¹ Atomic Force Microscopy (AFM)

² Roughness Average (Ra)

در این رابطه، k ، ثابت است (3270 mol/A) و M و n و ρ ، به ترتیب، جرم مولی، تعداد شارژ و دانسیته زیرلایه هستند.



شکل ۵. منحنی های پتانسیودینامیک پلاریزاسیون فولاد بدون

پوشش دهی و با پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت / گرافن

خوردگی در طی دو سازوکار رخ می دهد. اول این که نانوذرات به صورت حامل های فیزیکی خنثی عمل می کنند و عیوب خوردگی را می پوشانند و در نتیجه، مقاومت به خوردگی نیز بهبود می یابد. دوم این که توزیع نانورقه ها در لایه های نیکل، میکروسول ها بسیاری را تشکیل می دهند، به طوری که نانوذرات به صورت آند و نیکل به صورت کاتد عمل می کند و در نتیجه، پلاریزاسیون آندی را تسهیل می کنند. بنابراین، حضور نانورقه های گرافن، مانع خوردگی های موضعی می شود.

پتانسیل خوردگی پارامتری ترمودینامیکی است، درحالی که جریان خوردگی پارامتری سینتیکی^۱ است [۳۷]. براساس رابطه (۴)، با استفاده از جریان خوردگی، نرخ خوردگی را می توان محاسبه کرد [۳۸]:

$$i_{\text{corr}} = \frac{KM}{n\rho} \times i_{\text{corr}} \quad (4)$$

جدول ۵. داده های خوردگی حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون

نمونه	$i_{\text{corr}} (\text{A/cm}^2)$	$E_{\text{corr}} (\text{V})$	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Steel	$2/1 \times 10^{-5}$	-۰/۷۴	$4/3 \times 10^{-2}$	$1/48 \times 10^3$
Coating	$1/12 \times 10^{-6}$	-۰/۴۷	$2/9 \times 10^{-3}$	$2/6250 \times 10^4$

خازن و R_{ct} ، مقاومت انتقال بار را نشان می دهند. پارامترهای خوردگی، توسط نرم افزار ZView، از منحنی های نایکوئیست استخراج شده و در جدول ۶ فهرست شده اند. مقاومت انتقال بار (R_{ct}) می تواند میزان خوردگی الکتروشیمیایی را نشان دهد. مقدار R_s (مقاومت محلول)، برای هر دو نمونه، تقریباً یکسان است، چون آزمون در یک محلول انجام شده است. هرچه مقاومت انتقال بار (R_{ct}) کمتر باشد، نرخ خوردگی بیشتر خواهد بود [۳۹]. مقدار R_{ct} نمونه پوشش داده شده، از $1763 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ به $2830 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ افزایش یافته است. این مسئله نشان می دهد مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده بیشتر از فولاد بدون پوشش است. در شکل ۷، این پدیده، با منحنی $\log Z$ و بر حسب $\log f$ تأیید شده است. مقدار Z نمونه پوشش دار، در تمامی بسامدها، بیشترین مقدار است. CPEDl، کاهش چشمگیری، از $10^{-3} \times 1/1$ به $10^{-5} \times 7/06$ ، داشته است. با کاهش CPEDl،

به منظور بررسی بیشتر رفتار خوردگی پوشش، از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۲ (EIS) استفاده شد. خواص الکتروشیمیایی نمونه فولادی و نمونه پوشش داده شده، بعد از غوطه وری به مدت یک ساعت درون محلول ۳/۵ درصد NaCl، با نمودارهای نایکوئیست و بُد، تخمین زده شد. در شکل ۶، منحنی های نایکوئیست فولاد و پوشش نشان داده شده است. نمونه پوشش داده شده به صورت قوس نیم دایره است. در شکل ۷، نمودارهای بُد حاصل از داده های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داده شده اند. منحنی های فاز مربوط به هر دو نمونه، نشان دهنده تابع اکسپوننسیال هستند که به معنای وجود ثابتی زمانی در مدار معادل (شکل ۸) است و منحنی نمونه پوشش دار، بلندتر و گسترده تر (حدوداً ۵۵ درجه) از نمونه فولادی است. این مسئله به رفتار خازنی خالص نسبت داده می شود. در شکل ۸، مدار معادل فولاد و پوشش نشان داده شده است. در شکل ۸، R_s ، مقاومت محلول، CPEDl، ظرفیت دولایه

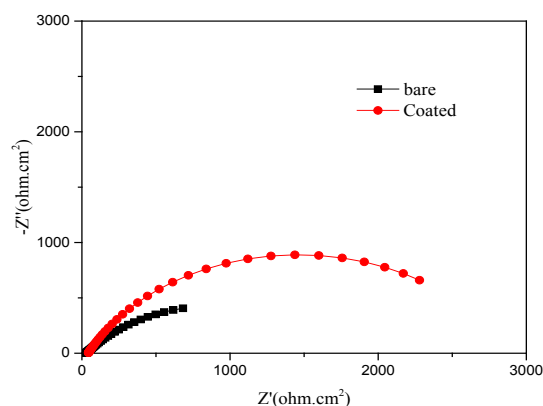
² Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

¹ Kinetics

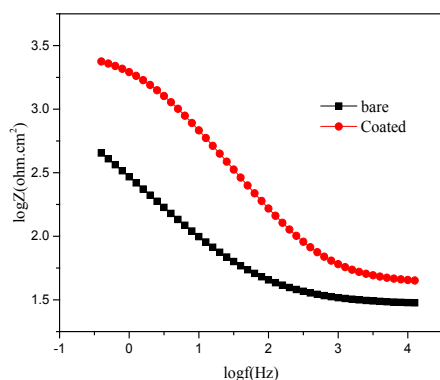
یکنواخت ورقه‌های گرافن در زمینه نیکل، ریزحفره‌ها، درزها و شکاف‌ها را پر می‌کند و مقاومت به خوردگی و سختی را بهبود می‌بخشد.

مقاومت به خوردگی افزایش یافته است [۴۰]. نتایج حاصل از EIS، کاملاً با داده‌های پلاریزاسیون مطابقت دارد.

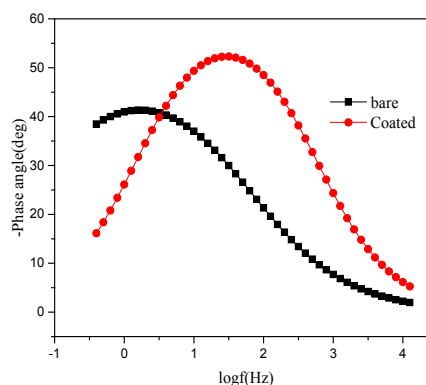
بر این اساس، عبدالجبار^۱ و همکاران [۴۱]، با بررسی ساخت پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت، نتیجه گرفتند که توزیع



شکل ۶. نمودارهای نایکوئیست فولاد بدون پوشش و فولاد پوشش داده‌شده

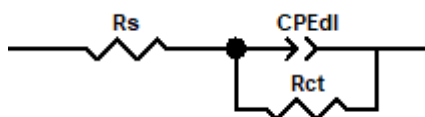


(ب)



(الف)

شکل ۷. نمودارهای بُد (Bode) حاصل از داده‌های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)



شکل ۸. مدار معادل الکتریکی مورد استفاده برای آنالیز داده‌های EIS

جدول ۶. داده‌های به‌دست‌آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

نمونه	R_s (ohm.cm ²)	R_{ct} (ohm.cm ²)	CPEdl
Steel	۳۰/۱۶	۱۷۶۳	$۱/۱ \times ۱۰^{-۳}$
Coating	۴۲/۶۸	۲۸۳۰	$۷/۰۶ \times ۱۰^{-۵}$

^۱ Abdul Jabbar

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیت Ni-Co/Gr، روی زیرلایه فولاد کربنی، به روش الکتروکودپوزیشن^۱، تحت جریان پالسی معکوس، با استفاده از محلول آبکاری وات با موفقیت اعمال شد. ریزساختار پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نیروی اتمی و پراش پرتو ایکس و مقاومت به خوردگی آن توسط آزمون های تافل و امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. نتایج حاصل به شرح زیر است:

۱- پوشش تشکیل شده از آلیاژ Ni-Co، از نظر ریخت شناسی، دارای سطحی صاف و هموار و حاوی حدود ۲۶ درصد وزنی کبالت است، به طوری که ذرات تقویت کننده گرافن در زمینه پوشش جایگذاری شده اند.

۲- متوسط اندازه دانه های پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن، حدوداً ۷ نانومتر است که نشان می دهد این پوشش، ساختار بسیار ریزدانه ای دارد.

۳- سختی نمونه، با ایجاد پوشش نانوکامپوزیت، از ۲۲۰ Hv (سختی فولاد) به ۴۹۶ Hv، افزایش یافت.

۴- مقاومت به خوردگی نمونه فولادی، با اعمال پوشش نانوکامپوزیت Ni-Co/Gr، به شدت افزایش یافت. در اثر اعمال این پوشش، نرخ خوردگی از $6/11 \times 10^{-1}$ به $2/9 \times 10^{-3}$ میلی متر بر سال کاهش یافت.

۵- سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت های مالی و معنوی دانشگاه مراغه تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

1. Musa, A. Y., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriff, M. S., Daud, A. R., Kamarudin, S. K., "On the inhibition of mild steel corrosion by 4-amino-5-phenyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol", *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 2, (2010), 526-533. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.009>
2. Venkatesha, T. V., Chandrappa, K. G., "Effect of surfactants on co-deposition of B 4C nanoparticles in Zn matrix by electrodeposition and its corrosion behavior", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, No. (8-9), (2012), 2249-2257. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.075>
3. Wang, Y., Wang, W., Ding, X., Yu, D., "Multilayer-structured Ni-Co-Fe-P/polyaniline/polyimide composite fabric for robust electromagnetic shielding with low reflection characteristic", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 380, (2020), 122553. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122553>
4. Bakht, B., Akbari, A., "Nanocrystalline Ni-Co alloy coatings: Electrodeposition using horizontal electrodes and corrosion resistance", *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 10, No. 2, (2013), 285-295. <https://doi.org/10.1007/s11998-012-9437-3>
5. Karimzadeh, A., Aliofkhazraei, M., Walsh, F. C., "A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 372, (2019), 463-498. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.079>
6. Raja, M., Ramesh Babu, G. N. K., Maharaja, J., Sekar, R., "Electrodeposition and characterisation of Ni-TiC nanocomposite using Watts bath", *Surface Engineering*, Vol. 30, No. 10, (2014), 697-701. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000265>
7. Qin, L. Y., Lian, J. S., Jiang, Q., "Effect of grain size on corrosion behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni", *Transactions of Nonferrous Metals Society China*, Vol. 20, No. 1, (2010), 82-89. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60101-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60101-1)
8. Golodnitsky, D., Rosenberg, Y., Ulus, A., "The role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte", *Electrochimica Acta*, Vol. 47, No. 17, (2002), 2707-2714. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00135-4)
9. Wang, Y., Tay, S. L., Wei, S., Xiong, C., Gao, W., Shakoar, R. A., Kahraman, R., "Microstructure and properties of sol-enhanced Ni-Co-TiO₂ nano-composite coatings on mild steel", *Journal of Alloys Compounds*, Vol. 649, (2015), 222-228. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.147>
10. Lupi, C., Dell'Era, A., Pasquali, M., Imperatori, P., "Composition, morphology, structural aspects and electrochemical properties of Ni-Co alloy coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 23-24, (2011), 5394-5399. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.002>
11. Sheng, M., Lv, C., Hong, L., Shao, M., Wan, K., Lv, F., "The influence of ultrasonic frequency on the properties of Ni-Co coatings prepared by ultrasound-assisted electrodeposition", *Acta Metallurgica Sinica. (English Lett.)*, Vol. 26, No. 6, (2013), 735-741. <https://doi.org/10.1007/s40195-013-0162-4>
12. Xu, M., Zhu, S., Ding, H., Qi, X., "Influence of electric contact strengthening on the microstructure and properties of electro brush plating Ni-P/nano-WC composite coatings", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 62, (2017), 70-77. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.10.017>
13. Li, H., He, Y., He, T., Qing, D., Luo, F., Fan, Y., Chen, X., "Ni-W/BN(h) electrodeposited nanocomposite coating with functionally graded microstructure", *Journal of Alloys Compounds*, Vol. 704, (2017), 32-43. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.037>
14. Özkan, S., Hapçı, G., Orhan, G., Kazmanlı, K., "Electrodeposited Ni/SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion properties", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 232, (2013), 734-741. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.089.15>
15. Wang, Y., Shen, L., Qiu, M., Tian, Z., Liu, X., Zhuo, W., "Jet electrodeposition of Ni-SiO₂ nanocomposite coatings with online friction and its performance", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 163, No. 10, (2016), D579-D584. <https://doi.org/10.1149/2.0241610jes>
16. Akbarpour, M. R., Leisi Azar, F., Alipour, S., "Fabrication of nanostructured Cu matrix nanocomposites by high energy mechanical milling and spark plasma sintering", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 1, No. 3, (2015), 39-43.
17. Alizadeh, M., Soltani, M., Kazemzadeh, A., Faeghinia, A., Ebadzadeh, T., "Investigation of addition of CNT and sintering process on microstructure and mechanical properties of Al-Si₃N₄-CNT nano composite", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 1, (2020), 39-48. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/jamt.2019.99427>
18. Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Szczerba, M. J., Kot, M., "Ni-W/ZrO₂ nanocomposites obtained by ultrasonic DC Electrode Position

¹ Electrode Position

31. Algul, H., Tokur, M., Ozcan, S., Uysal, M., Çetinkaya, T., Akbulut, H., Alp, A., "The effect of graphene content and sliding speed on the wear mechanism of nickel-graphene nanocomposites", *Applied Surface Science*, Vol. 359, (2015), 340-348. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.139>
32. Zhang, H., Zhang, N., Fang, F., "Fabrication of high-performance nickel/graphene oxide composite coatings using ultrasonic-assisted electrodeposition", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 62, (2020), 104858. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104858>
33. Zhang, H., Zhang, N., Fang, F., "Synergistic effect of surfactant and saccharin on dispersion and crystal refinement for electrodeposition of nanocrystalline nickel/graphene oxide composite", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 402, (2020), 126292. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126292>
34. Góral, A., "Nanoscale structural defects in electrodeposited Ni/Al₂O₃ composite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 319, (2017), 23-32. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.061>
35. Li, R., Hou, Y., Dong, Q., Su, P., Ju, P., Liang, J., "Wear and corrosion resistance of Co-P coatings: The effects of current modes", *Royal Society of Chemistry*, Vol. 8, No. 2, (2018), 895-903. <https://doi.org/10.1039/c7ra10830c>
36. Khorsand, S., Raeissi, K., Ashrafizadeh, F., Arenas, M. A., "Relationship between the structure and water repellency of nickel-cobalt alloy coatings prepared by electrodeposition process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 276, (2015), 296-304. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.010>
37. Wang, W., Yuan, T., Li, R., Zhu, X., Li, H., Lin, W., Zheng, D., "Electrochemical corrosion behaviors of Pb-Ag anodes by electric current pulse assisted casting", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 847, No. 4, (2019), 113250. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113250>
38. Xu, H., Zang, J., Yuan, Y., Tian, P., Wang, Y., "In situ preparation of graphene coating bonded to stainless steel substrate via Cr-C bonding for excellent anticorrosion and wear resistant", *Applied Surface Science*, Vol. 492, No. 2, (2019), 199-208. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.197>
39. Ranjith, B., Paruthimal Kalaigian, G., "Ni-Co-TiO₂ nanocomposite coating prepared by pulse and pulse reversal methods using acetate bath", *Applied Surface Science*, Vol. 257, No. 1, (2010), 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.06.029>
40. Imaz, N., Ostra, M., Vidal, M., Díez, J. A., Sarret, M., García-Lecina, E., "Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution", *Corrosion Science*, Vol. 78, (2014), 251-259. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.005>
41. Jabbar, A., Yasin, G., Khan, W. Q., Anwar, M. Y., Korai, R. M., Nizam, M. N., Muhyodin, G., "Electrochemical deposition of nickel graphene composite coatings effect of deposition temperature on its surface morphology and corrosion resistance", *Royal Society of Chemistry*, Vol. 7, No. 49, (2017), 31100-31109. <https://doi.org/10.1039/c6ra28755g>
19. Mahidashti, Z., Aliofkhaezrai, M., Lotfi, N., "Review of nickel-based electrodeposited tribo-coatings", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, Vol. 71, No. 2, (2018), 257-295. <https://doi.org/10.1007/s12666-017-1175-x>
20. Akhtar, M. S., An, Z., Toda, M., Ono, T., "Electrodeposition and characterization of nickel-carbon nanotube composite thin films with high carbon nanotube content", *Proceedings of 2016 IEEE. 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, Sendai, Japan, (2016), 904-906. <https://doi.org/10.1109/NANO.2016.7751464>
21. Lapinski, J., Pletcher, D., Walsh, F. C., "The electrodeposition of nickel-graphite composite layers", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 21-22, (2011), 5205-5209. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.030>
22. Liu, T., Shao, G., Ji, M., "Electrodeposition of Ni(OH)₂/Ni/graphene composites under supergravity field for supercapacitor application", *Materials Letters*, Vol. 122, (2014), 273-276. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.035>
23. Chen, L., Tang, Y., Wang, K., Liu, C., Luo, S., "Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application", *Electrochemistry Communications*, Vol. 13, No. 2, (2011), 133-137. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.11.033>
24. Borkar, T., Harimkar, S., "Microstructure and wear behaviour of pulse electrodeposited Ni-CNT composite coatings", *Surface Engineering*, Vol. 27, No. 7, (2011), 524-530. <https://doi.org/10.1179/1743294410Y.0000000001>
25. Liu, C., Su, F., Liang, J., "Producing cobalt-graphene composite coating by pulse electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance", *Applied Surface Science*, Vol. 351, (2015), 889-896. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.018>
26. Kumar, C. M. P., Venkatesha, T. V., Shabadi, R., "Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni-graphene composite coatings", *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, No. 4, (2013), 1477-1483. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.064>
27. Borkar, T., Harimkar, S. P., "Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 17-18, (2011), 4124-4134. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.02.057>
28. Bahrami, F., Amini, R., Taghvaei, A. H., "Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited Ni-based nanocomposite coatings reinforced with Ni₆₀Cr₁₀Ta₁₀P₁₆B₄ metallic glass particles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 714, (2017), 530-536. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.069>
29. Hefhaw, A., Elkhoshkhany, N., Essam, A., "Ni-TiN and Ni-Co-TiN composite coatings for corrosion protection: fabrication and electrochemical characterization", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 735, (2018), 600-606. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.169>
30. Guglielmi, N., "Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 119, No. 8, (1971), 1009-1012.