

وارد کردن نانوذرات کاربید زیرکونیوم در ساختار پوشش الکترولس نیکل - فسفر و تاثیر آن بر روی مقاومت خوردگی و میکروسختی

پیام شوقی، داود سیف‌زاده، میترا قلی‌زاده - قشلاقی

دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده علوم، گروه شیمی کاربردی، اردبیل - ایران

علی نعمت‌الله زاده

دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، اردبیل - ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۰۷/۳۰ - پذیرش مقاله: ۹۷/۱۲/۲۲)

چکیده

نانوذرات کاربید زیرکونیوم به روش سل-ژل/احیاء کربوترمال سنتز شده و با روش های میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس شناسایی شدند. سپس نانوذرات در غلظت ۰/۱ گرم بر لیتر به حمام آبکاری الکترولس نیکل-فسفر اضافه شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که اندازه دانه بندی پوشش بعد از اضافه کردن نانوذرات کاهش می یابد. تصاویر میکروسکوپی از برش عرضی نشان دادند که پوشش ها دارای ساختار ستونی بوده و همچنین ضخامت پوشش نانوکامپوزیتی بیشتر از پوشش معمولی می باشد. طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس برای اثبات حضور نانوذرات در پوشش استفاده شد. همچنین توزیع یکنواخت نانوذرات در داخل پوشش با نقشه برداری عنصری اثبات شد. پیک‌های نانوذرات کاربید زیرکونیوم در الگوی پراش اشعه ایکس پوشش نانوکامپوزیتی مشاهده نشد که علت آن پراکندگی زیاد نانوذرات در داخل ساختار پوشش می باشد. مطالعات اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی در محیط نمک طعام با غلظت ۳/۵ درصد وزنی حاکی از افزایش محسوس مقاومت خوردگی پوشش الکترولس بعد از وارد شدن نانوذرات کاربید زیرکونیوم بود به نحوی که مقدار مقاومت پلاریزاسیون از حدود ۲۷/۰۴ به ۴۳/۰۸ کیلو اهم در سانتیمتر مربع افزایش یافت. نتایج تستهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محیط مشابه نشان دهنده کاهش شدت جریان خوردگی پوشش از مقدار ۱/۷۰ به ۰/۸۷ میکروآمپر متر بر سانتی متر مربع بعد از افزوده شدن نانوذرات بود. همچنین میکروسختی پوشش نانوکامپوزیتی بر حسب واحد ویکرز (حدوداً ۷۲۰) خیلی بالاتر از میکروسختی پوشش معمولی (حدود ۴۶۸) بود. در نهایت با تعیین علامت بار سطحی فلز و نانوذرات، نقش جاذبه الکتروستاتیک در به دام افتادن نانوذرات در پوشش اثبات شد.

واژه‌های کلیدی: آبکاری الکترولس نیکل، نانوذرات، کاربید زیرکونیوم، خوردگی، میکروسختی، بار سطحی.

Incorporation of the ZrC Nanoparticles into the Electroless Ni-P Coating and its Effect on the Corrosion Resistance and Micro-Hardness

Payam Shoghi, Davod Seifzadeh, Mitra Gholizadeh-Geshlaghi

Applied Chemistry Department, Faculty of Science, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil-Iran

Ali Nematollahzadeh

Chemical Engineering Department, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil-Iran

(Received 22 October 2018, accepted 13 March 2019)

Abstract

The ZrC nanoparticles were synthesized by the sol-gel/carbothermal reduction method and then were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). Afterward, the nanoparticles were loaded into the electroless Ni-P plating bath at concentration of 0.1 g. L⁻¹. The SEM images showed that the nanoparticle incorporation causes to the decreasing of the coating nodule size. The cross-sectional SEM images showed the columnar structure of the coatings. Also, the nanocomposite coating showed higher thickness than the normal Ni-P coating. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) was used to confirm the incorporation of the nanoparticles into the coating. Also, the uniform distribution of the incorporated nanoparticles was confirmed by the EDS-mapping. The peaks corresponding to the ZrC nanoparticles were not seen in the XRD pattern of the nanocomposite due to high dispersion level of the nanoparticles in the coating. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) studies in 3.5 wt. % NaCl solution showed that the corrosion resistance of the electroless coating significantly improves by incorporating the ZrC nanoparticle so that the polarization resistance was increased from about 27.04 to 43.08 kΩ. cm². The results of the potentiodynamic polarization tests at the same corrosive media showed that the corrosion current density value was decreased from about 1.70 to 0.87 μA. cm⁻² after incorporation of the nanoparticles. Also, the Vickers micro-hardness of the nanocomposite coating was measured to be around 720 which was much higher than that of the normal electroless coating (468). Finally, the role of the electrostatic attraction in trapping of the ZrC nanoparticles into the matrix of the electroless coating was revealed by determination of charge type of the nanoparticles and alloy surface.

Keywords: Electroless nickel plating, Nanoparticles, Zirconium carbide, Corrosion, Micro-Hardness, Surface charge.

E-mail of Corresponding author: seifzadeh@uma.ac.ir.

مقدمه

آبکاری الکترولس یکی از روش‌های مهم عملیات سطحی است که طی آن پوششی فلزی برپایه احیاء کاتالیتیکی بر روی بسترهای فلزی یا حتی غیر فلزی اعمال می‌گردد. آبکاری الکترولس نیکل- فسفر به عنوان معروف‌ترین نوع از این فرایندها، کاربردهای فراوانی در حوزه‌های مختلف صنعتی پیدا کرده است. پوشش‌های نیکل- فسفر دارای ظاهر جذاب، مقاومت به خوردگی بالا، سختی بالا و مقاومت به سایش زیادی هستند که باعث افزایش روز افزون کاربردهای آنها در صنایع مختلف شده است. یکی از راهکارهای بهبود هرچه بیشتر خواص مقاومت خوردگی و مکانیکی پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر، وارد کردن نانوساختارها در داخل توده آن است که در این راستا کارهای متعددی توسط محققین مختلف انجام شده است. از جمله اثر افزودن نانوذراتی همچون WO_3 [۱]، rGO، ZrO_2 [۲]، ZnO [۴]، SiO_2 [۵]، TiO_2 [۶]، نانوالماس [۷]، نانولوله‌های کربنی [۸] و Si_3N_4 [۹] بر روی خواص مقاومت خوردگی و مکانیکی پوشش‌های نیکل- فسفر بررسی شده است. نانوذرات کاربردی از انواع مهم نانوساختارهای سرامیکی می‌باشند که استفاده از آنها در کاربردهای مختلف به صورت روز افزون در حال افزایش می‌باشد. این نانوذرات به عنوان پرکننده در داخل پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر نیز استفاده شده اند که از آن جمله می‌توان به استفاده از WC [۱۰]، TiC [۱۱] و SiC [۱۲] اشاره نمود. نانوذرات ZrC (کاربرد زیرکونیوم) نوع خاصی از نانوذرات کاربردی هستند که به دلیل سختی و پایداری شیمیایی بسیار زیاد مورد توجه می‌باشند. لذا در این کار پژوهشی ضمن سنتز و شناسایی نانوذرات کاربرد زیرکونیوم، اثر وارد کردن این نانوذرات در داخل پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر از نقطه نظر خواص مقاومت خوردگی و مکانیکی مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روشها

سنتز نانوذرات کاربرد زیرکونیوم

ابتدا به منظور سنتز پیش ماده نانوذرات کاربرد زیرکونیوم، ۳ گرم ساکارز (۶۷-۶۶/۳- Merck) جامد در ۲۰ میلی لیتر اسید استیک بی آب (Dr.mojallali) در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد حل شده و محلول حاصل تا دمای اتاق سرد شد. در ادامه، ۰/۰۲۸ مول از ماده آلکوکسیدی پروپوکساید زیرکونیوم (IV) (۷۰ درصد وزنی در ۱- پروپانول -ALDRICH) تحت هم زدن مداوم و بصورت قطره قطره به محلول تهیه شده اضافه شد که بلافاصله باعث تولید محلول قهوه‌ای رنگ ژله ای گردید. همچنان که با گذشت زمان ویسکوزیته محلول ژله ای تولید شده افزایش پیدا می‌کرد، تحت دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا اسید استیک باقی مانده تبخیر گردد. سپس، ژل حاصله در آن تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک شده و در هاون پودر گردید. در ادامه به منظور تجزیه پیش ماده و تهیه مخلوط اکسید زیرکونیوم و پودر آمورف کربن، نمونه به مدت ۲ ساعت در کوره تحت گاز آرگون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. برای این کار از کوره تحت گاز ساخت شرکت یاران به گزین پارسا مدل YTF-1250-30X8 استفاده شد. در نهایت جهت انجام احیای کربوترمال، مخلوط پیش ماده تهیه شده در کوره مجهز به تیوب پیرکس و تحت جریان گاز آرگون در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد بمدت ۳ ساعت قرار داده شد که منجر به سنتز نانوذرات کاربردی شد [۱۳].

نمونه‌های فلزی

نمونه‌های فلزی مورد استفاده در این کار پژوهشی میله‌های آلیاژ برنج ساخت شرکت صنایع مس شهید باهنر کرمان می‌باشند که به صورت دیسک‌هایی با قطر ۱/۶ سانتی متر و ضخامت ۰/۵ سانتی متر برش داده شدند. به منظور آماده سازی سطح قبل از فرایند آبکاری، مراحل زیر بر روی نمونه‌های برش داده شده انجام گردید:

| | | |
|-----------------------------------|-------|-----------------|
| نانوذرات کاربید زیرکونیوم | - | ۰/۱ گرم بر لیتر |
| تیواوره (Loba chemie- extra pure) | ۱ ppm | ۱ ppm |
| دمای حمام (درجه سانتی گراد) | ۹۰ | ۹۰ |
| زمان آبکاری (ساعت) | ۳ | ۳ |
| pH (تنظیم با هیدروکسید سدیم) | ۵ | ۵ |

آنالیزهای سطحی

به منظور مطالعه مورفولوژی سطح پوشش‌های الکترولس اعمال شده بر روی آلیاژ برنج، از تصویربرداری با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM، ساخت شرکت LEO مدل VP 1430 استفاده شد. با توجه به هدایت الکتریکی بالای نمونه های فلزی، از پوشش کاری طلای اولیه استفاده نشد. به منظور مطالعه مورفولوژی سطح پوشش‌ها، از ولتاژ ۱۵ کیلو الکترون ولت و بزرگ‌نمایی‌های مختلف استفاده شده است. هم‌چنین ضخامت پوشش‌های موردنظر به وسیله ثبت تصاویر برش عرضی تعیین شده است. به منظور تهیه تصاویر برش عرضی، ابتدا نمونه های فلزی آبکاری شده به صورت عرضی برش داده شده و سطح مقطع ایجاد شده بوسیله کاغذ سمباده شماره ۲۰۰۰ و به آرامی سمباده زده شد. در ادامه، نمونه های تهیه شده با آب و اتانول شستشو داده شده و با میکروسکوپ الکترونی روبشی تحت آنالیز قرار گرفتند.

نمونه های فلزی قبل و بعد از قرار گرفتن در داخل حمام آبکاری توسط ترازوی دیجیتال تا ۴ رقم اعشار توزین شده و سرعت آبکاری از طریق تقسیم کردن اختلاف وزن مشاهده شده به مقدار اندازه سطح نمونه فلزی و زمان آبکاری بر حسب واحد $\text{mg. h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ محاسبه شد. در ادامه با استفاده از مقدار دانسیته فلز نیکل، سرعت آبکاری بر حسب واحد $\mu\text{m. h}^{-1}$ محاسبه گردید. در مورد هر نمونه، ۱۰ آزمایش مختلف وزن سنجی انجام و نتیجه میانگین سرعت آبکاری بدست آمد.

به منظور آنالیز عنصری پوشش‌های اعمال شده، از طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) استفاده گردید. بدین منظور از دستگاه طیف‌سنجی پراش انرژی

- سمباده زنی قطعات به ترتیب با کاغذ سمباده کاربید سیلیسیم شماره‌های ۱۲۰، ۴۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰
- شستشو با آب مقطر
- شستشو در محلول استن (Atlas shimi- ۹۹٪) تحت امواج التراسوند بمدت ۱۵ دقیقه
- شستشو با آب مقطر
- اچینگ در محلول ۱۰٪ اسید سولفوریک (۹۸٪/Royalex-) به مدت ۲ دقیقه
- شستشو با آب مقطر
- فعال سازی در محلول ۵۰ میلی لیتر در لیتر اسید کلریدریک (۳۷٪/Royalex-) + ۰/۵ گرم در لیتر کلرید پالادیوم (Loba chemie- extra pure)
- بعد از انجام مراحل آماده سازی سطح، نمونه های فلزی به منظور اعمال پوشش معمولی و نانوکامپوزیتی نیکل- فسفر در داخل حمام‌های آبکاری الکترولس مربوطه قرار گرفتند که شرایط و ترکیب شیمیایی آنها در جدول ۱ آورده شده است. لازم به ذکر است برای تهیه پوشش نانوکامپوزیتی، حمام آبکاری قبل از شروع فرایند به مدت نیم ساعت توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۷۰۰ دور در دقیقه همزده شده و در ادامه به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک تحت تابش امواج التراسوند قرار گرفت. هم‌چنین در حین آبکاری، حمام آبکاری توسط همزن مکانیکی و به آرامی هم زده می‌شد تا از ته نشینی نانوذرات به دلیل دانسیته بالاتر ممانعت به عمل آید.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی و شرایط آبکاری پوشش‌های معمولی و

نانوکامپوزیتی الکترولس

| شرایط و ترکیب حمام | پوشش معمولی | پوشش نانوکامپوزیتی |
|--|-----------------|--------------------|
| سولفات نیکل شش آب (۹۷٪/Rankem-) | ۳۰ گرم بر لیتر | ۳۰ گرم بر لیتر |
| استات سدیم (۹۹/۵٪/Merck) | ۱۸ گرم بر لیتر | ۱۸ گرم بر لیتر |
| گلابسین (Merck-extra pure) | ۱۵ گرم بر لیتر | ۱۵ گرم بر لیتر |
| هیپوفسیت سدیم تک آب (۹۹٪/Loba chemie-) | ۲۵ گرم بر لیتر | ۲۵ گرم بر لیتر |
| ساخارین (Merck-extra pure) | ۰/۴ گرم بر لیتر | ۰/۴ گرم بر لیتر |
| سورفکتانت SDS (Merck-extrapure) | ۲۰۰ ppm | ۲۰۰ ppm |

اشباع و الکتروکاتالیز مخالف از نوع صفحه‌ای پلاتین بود. جهت آنالیز داده‌های حاصل از آنالیزهای اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی، از نرم‌افزار Zview2 استفاده شد. پس از اتمام تست‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی، بلافاصله آنالیز پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP) بر روی نمونه‌های غوطه‌ور شده انجام گرفت. بدین منظور، محدوده روبش پتانسیل از ۳۰۰ میلی‌ولت منفی‌تر نسبت به پتانسیل مدار باز تا ۳۰۰ میلی‌ولت مثبت‌تر از آن در نظر گرفته شد و سرعت روبش پتانسیل ۱ میلی‌ولت در ثانیه بود. همچنین جهت روبش از سمت پتانسیل‌های کاتدی به آندی انتخاب گردید. تمامی تست‌های خوردگی در دمای آزمایشگاه (تقریباً ۲۴ درجه سانتی‌گراد)، بدون هوازدایی یا هوادهی و تحت شرایط اتمسفر انجام شد. حجم محلول خورنده برای انجام تست خوردگی برای هر نمونه ۱۰۰ میلی‌لیتر انتخاب شد. تمام تست‌های خوردگی اعم از پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی در مورد هر نمونه سه بار تکرار و نتایج میانگین گزارش شدند.

تعیین نوع بار سطحی نانوذرات و سطح فلز

مطالعه برهمکنش بین نانوذرات و ماتریس پوشش‌های الکتروکاتالیز نیکل-فسفر اهمیت زیادی دارد. این برهمکنش‌ها تا حد زیادی به بار سطحی نانوذرات و سطح فلز تحت آبکاری بستگی دارد. در این کار امکان وقوع جذب فیزیکی نانوذرات کاربرد زیرکونیوم بر روی فلز تحت آبکاری از طریق اندازه‌گیری نوع بار سطحی نانوذرات و نمونه فلزی شده در محلول آبکاری بررسی شد. علامت بار نمونه آبکاری شده در محلول آبکاری الکتروکاتالیز نیکل-فسفر از طریق ارزیابی پتانسیل بار صفر (E_{pzc}) سطح فلز بستر و تفاوت آن با پتانسیل مدار باز (OCP) قابل تعیین است. در واقع E_{pzc} پتانسیلی است که در آن بار سطح فلز بستر نزدیک صفر است. در پتانسیل‌های مدار باز مثبت‌تر از E_{pzc} ، سطح فلز دارای بار مثبت است در حالیکه در پتانسیل‌های منفی‌تر از آن، سطح دارای بار منفی می‌باشد. در کار پژوهشی حاضر، آزمایشات EIS متعدد در

اشعه ایکس ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک مدل MIRA3-XMU استفاده شده است. همچنین به منظور بررسی توزیع نانوذرات در توده پوشش الکتروکاتالیز، از تکنیک نقشه برداری عنصری استفاده شد. پراش اشعه ایکس یکی از قدیمی‌ترین و پرکاربردترین روش‌ها در زمینه بررسی خصوصیات کریستال‌ها می‌باشد. بنابراین در این کار پژوهشی، به منظور مطالعه ریزساختار پوشش‌ها از روش XRD (با دستگاه ساخت شرکت Philips Xpert) در محدوده زاویه 2θ از ۲۰ تا ۹۰ درجه استفاده شده است. ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلوولت، سرعت اسکن ۰/۰۵ درجه بر ثانیه و زمان توقف در هر مرحله ۱ ثانیه بود. بدین منظور الگوی XRD پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی قبل و بعد از عملیات حرارتی ثبت گردید. به منظور عملیات حرارتی، نمونه‌های پوشش کاری شده به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت گاز آرگون قرار گرفتند.

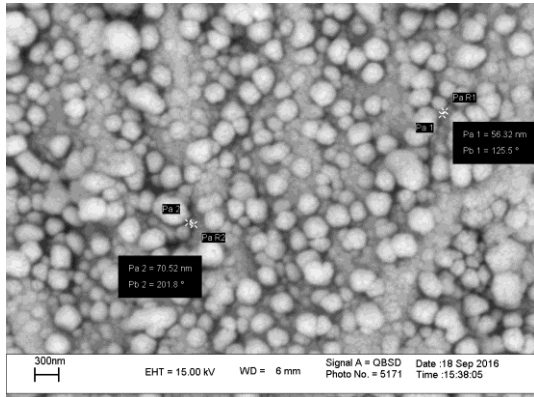
۴.۲. آنالیزهای الکتروشیمیایی

۱.۴.۲. آنالیزهای خوردگی

جهت انجام تمام تست‌های الکتروشیمیایی از دستگاه میکروآتولب ۳ ساخت شرکت اتولب هلند استفاده شد. قبل از انجام تست‌های خوردگی و به منظور تهیه الکترودهای کار با سطح معین، نمونه‌های آبکاری شده با رزین اپوکسی رنگ آمیزی شدند به طوری که سطحی معادل ۲ سانتی‌متر مربع در معرض محیط قرار گرفت. قبل از انجام تست‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌های آماده سازی شده با اتانول ۹۶ درصد شستشو داده شدند.

جهت انجام تست‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) از منبع ولتاژ متناوب با دامنه ۲۰ میلی‌ولت در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز استفاده شد. پاسخ امپدانس نمونه‌ها پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری اولیه در محلول خورنده ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم حول پتانسیل مدار باز الکتروکاتالیز (نمونه فلزی آبکاری شده) ثبت شد. الکتروکاتالیز از نوع Ag/AgCl

مشخص است، نانوذرات سنتز شده دارای ساختار نسبتاً کروی بوده و توزیع اندازه ذرات تقریباً یکنواخت است.



شکل ۱- تصویر مورفولوژی نانوذرات کاربید زیرکونیوم سنتز شده

الگوی XRD

همچنین الگوی XRD نانوذرات کاربید زیرکونیوم سنتز شده در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که در الگوی XRD مشخص شده است، پیک‌های موجود در زوایای 2θ برابر 33.53° ، 38.75° ، 55.58° و 66.35° و 69.98° مربوط به کاربید زیرکونیوم می‌باشند [۱۳ و ۱۴]. همچنین سایر پیک‌ها مربوط به فازهای مونوکلینیک و تتراگونال اکسی‌کاربید زیرکونیوم می‌باشند که فقط در دماهای بالاتر از $1800-1600$ درجه سانتی‌گراد قابل حذف اند. در واقع با افزایش دمای احیای کربوترمال میزان اکسیژن نانوذرات کاربید حاصله کاهش می‌یابد. از طرف دیگر پیش از این روشن شده است که با افزایش دما اندازه نانوذرات کاربیدی سنتز شده افزایش یافته و سطح موثر آن‌ها کاهش می‌یابد که این امر باعث عدم استفاده از راه کار افزایش دما به منظور کاهش محتوای اکسیژن نانوذرات کاربیدی سنتز شده می‌گردد. بنابراین در اغلب موارد که از روش ترکیبی سل-ژل/احیاء کربوترمال برای سنتز نانوذرات کاربیدی استفاده می‌شود، نانوذرات حاصله دارای مقادیری از اکسی‌کاربیدها هستند. برای نانوذرات کاربید زیرکونیوم سنتز شده در کار پژوهشی حاضر نیز همانطور که در الگوهای XRD مشاهده می‌گردد، مقادیری از اکسی‌کاربید

پتانسیلهای مختلف اعمالی بر روی نمونه های فلزی غوطه ور در محلول آبکاری انجام گردید. لازم به توضیح است که اندازه گیریهای امدانس بعد از گذشت یک ساعت از آبکاری نمونه های فلزی شروع شد که هدف از این کار پوشیده شدن سطح از نیکل قبل از انجام آزمایشات بود. سپس مقدار E_{pzc} سطح الکتروود با ترسیم داده های ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی (C_{dl}) نسبت به پتانسیل اعمالی (E_{app}) تعیین شد. همانطور که در کار پژوهشی اخیر مولفین گزارش شده است، نقطه مینیمم در نمودار C_{dl} نسبت به E_{app} مربوط به مقدار E_{pzc} می باشد که می توان با مقایسه آن با مقدار پتانسیل مدار باز نوع بار سطح فلز تعیین می گردد [۱].

میکروسختی سنجی

سختی یک جسم معیاری از مقاومت آن جسم در برابر تغییر شکل پلاستیک است. بسته به نوع فرورونده و شکل هندسی آن، آزمون‌های سختی متعددی وجود دارد. آزمون میکروسختی ویکرز^۱ یکی از متداول‌ترین آزمون‌های سختی سنجی است. در این آزمون، فرورونده معمولاً از جنس الماس و به شکل هرمی می‌باشد. در کار پژوهشی حاضر، به منظور ارزیابی میکروسختی پوشش‌های حاصل از استاندارد ASTM B578 و دستگاه ساخت شرکت SHIMADZU (مدل Hmv-g 20 st) استفاده شد. بدین منظور از بار 100 گرمی و زمان اعمال نیروی 10 ثانیه استفاده گردید. به منظور اطمینان از نتیجه، آزمون‌های ریزسنجی 5 بار در هر مورد تکرار و نتایج میانگین گزارش شدند.

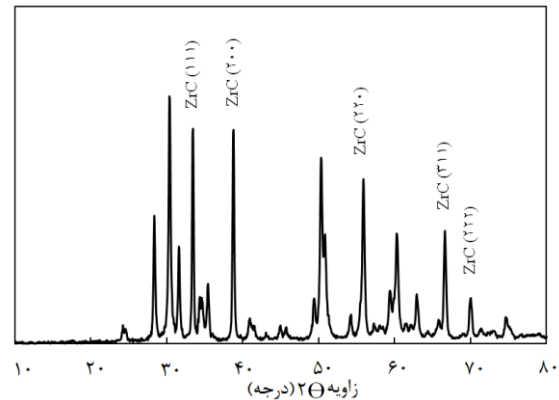
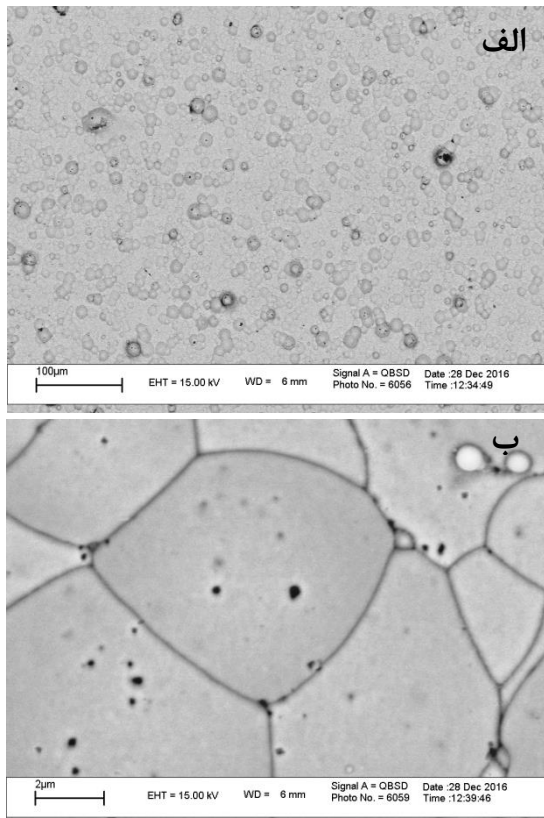
نتایج و بحث

شناسایی نانوذرات کاربید زیرکونیوم

تصاویر SEM

تصاویر مورفولوژی نانوذرات کاربید زیرکونیوم سنتز شده در شکل ۱ آورده شده است. همانگونه که در این تصاویر

زیرکونیوم ($ZrC_{1-x}O_x$) وجود دارد که این نتیجه کاملاً با یافته‌های پژوهشگران دیگر انطباق دارد [۱۳، ۱۵ و ۱۶].



شکل ۲. الگوی XRD نانوذرات کاربرد زیرکونیوم سنتز شده

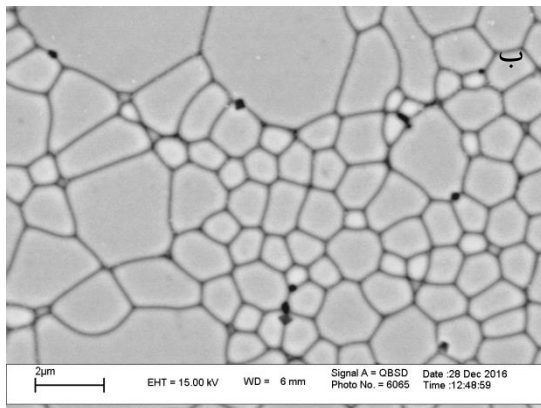
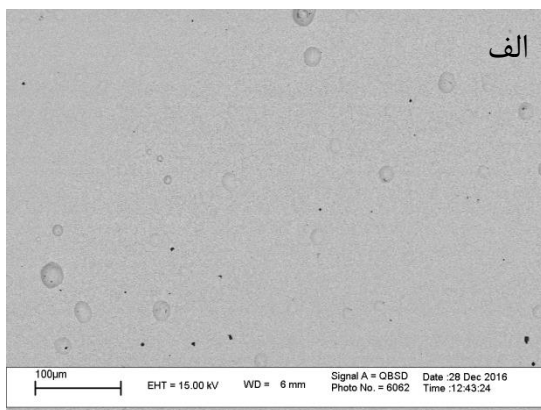
شناسایی پوشش الکترولس

مورفولوژی سطح پوشش‌ها نقش مهمی در خواص مکانیکی و مقاومت خوردگی آن‌ها ایفا می‌کند. تصاویر SEM از مورفولوژی پوشش الکترولس نیکل-فسفر معمولی با دو بزرگنمایی مختلف در شکل ۳ آورده شده است. همانطور که از تصاویر مورفولوژی مشهود است، سطح فلز بستر پس از ۳ ساعت آبکاری الکترولس به طور کامل توسط پوشش نیکل-فسفر پوشیده شده است. علیرغم این، پوشش دارای حفرات سیاه رنگی است که وجود این قبیل نقص‌ها می‌تواند خواص مقاومت خوردگی پوششها را تحت تاثیر قرار دهد. پوشش دارای ساختار دانه بندی شده با دانه های نسبتاً "کروی است که موید ریز ساختار از نوع مختلط آمورف-کریستالی است. از تصویر مورفولوژی با بزرگنمایی بالا مشخص است که اجزاء دانه بندی پوشش اندازه عموماً "چند میکرومتری دارند و توزیع اندازه آنها چندان یکنواخت نیست به نحوی که دانه های به مراتب کوچکتر و بزرگتر نیز بر روی سطح قابل تشخیص است.

شکل ۳. تصاویر SEM از مورفولوژی پوشش الکترولس نیکل-فسفر در دو بزرگنمایی ۵۰۰ (الف) و ۲۰۰۰۰ (ب) برابر همچنین تصاویر SEM از برش عرضی پوشش الکترولس نیکل-فسفر معمولی با دو بزرگنمایی مختلف در شکل ۴ آورده شده است. همانطور که در تصاویر برش عرضی مشخص است، هیچ گونه ترک، شکستگی و یا جدایش مابین پوشش نیکل-فسفر و فلز بستر وجود ندارد. اگر چه به دلیل نزدیک بودن عدد اتمی عناصر آلیاژی عمده فلز بستر (مس و روی) به عدد اتمی پوشش نیکل، مرز بین پوشش الکترولس و بستر برنجی از روی تصاویر SEM چندان مشخص نیست، ولی مشخص است که ضخامت پوشش در حدود ۱۴ میکرومتر است. از تصویر برش عرضی با بزرگنمایی بالا ساختار ستونی پوشش به وضوح قابل تشخیص است. مشخص است که هرکدام از اجزاء دانه بندی موجود در سطح پوشش به صورت ستونهایی با ابعاد چند میکرومتری از سمت فلز بستر به سمت سطح پوشش گسترش پیدا کرده اند.

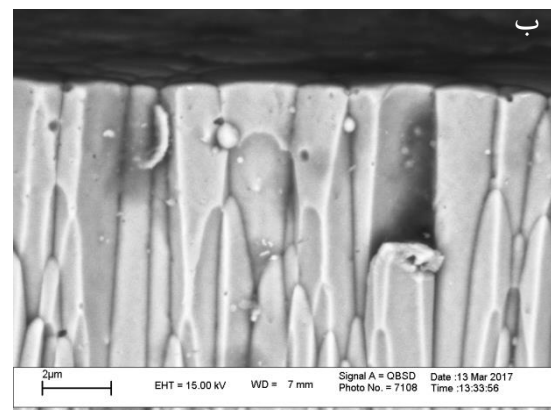
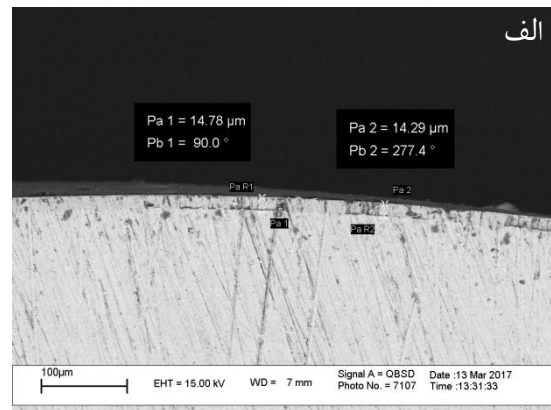
اندازه دانه‌بندی پوشش ریزتر شده است [۱۷ و ۱۸]. ریز تر شدن اندازه دانه‌ها به معنی تراکم بیشتر پوشش و کاهش فضای بین دانه‌ای است که می‌تواند مقاومت پوشش در مقابل نفوذ عوامل خوردنده را افزایش دهد.

تصاویر SEM از برش عرضی پوشش نانوکامپوزیتی در شکل ۶ آورده شده است. همانطور که در این تصاویر مشخص است، هیچگونه ترک و نقیصی در مرز مشترک بین سطح بستر و پوشش نیکل-فسفر نانوکامپوزیتی اعمال شده مشاهده نمی‌شود.



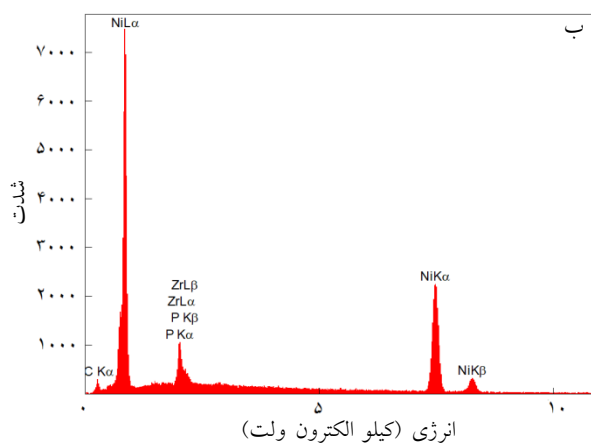
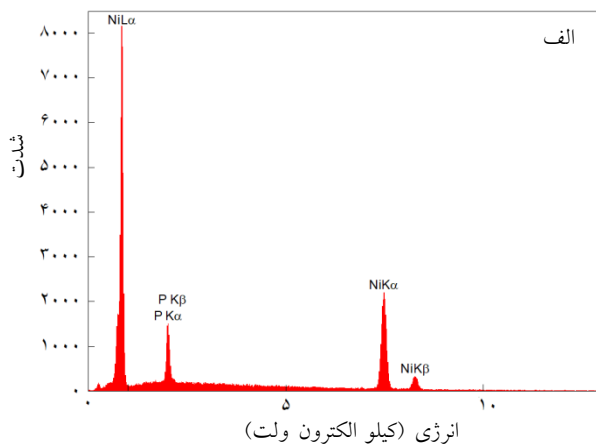
شکل ۵. تصاویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش نانوکامپوزیتی تهیه شده در دو بزرگنمایی متفاوت

از تصویر با بزرگنمایی بیشتر (شکل ۶-ب) مشخص است که پوشش نانوکامپوزیتی تهیه شده دارای میکروساختار ستونی کاملاً متراکم است. همچنین ضخامت تقریبی پوشش نانوکامپوزیتی در حدود ۱۸ میکرومتر می‌باشد. افزایش ضخامت پوشش نشان دهنده آن است که افزودن نانوذرات کاربید زیرکونیوم به داخل حمام آبکاری باعث افزایش سرعت فرایند الکترولس شده است. ممزوج کردن



شکل ۴. تصاویر SEM از برش عرضی پوشش نیکل-فسفر معمولی در بزرگنمایی (الف) ۵۰۰ و (ب) ۲۰۰۰۰ برابر

تصاویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش نانوکامپوزیتی تهیه شده در حمام آبکاری حاوی غلظت ۰/۱ گرم بر لیتر کاربید زیرکونیوم در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که مشخص است، پس از ممزوج کردن نانوذرات کاربید زیرکونیوم با ماتریس پوشش نیکل-فسفر، پوشش حاصله همچنان ساختار دانه‌بندی شده دارند با این تفاوت که نقاط سیاه رنگ متخلخل که در پوشش‌های معمولی وجود داشت، کمتر دیده می‌شود. هم چنین مشاهده می‌شود که استفاده از نانوذرات باعث کاهش محسوس اندازه اجزاء ساختار دانه بندی پوشش الکترولس شده است. اگر چه توزیع اندازه اجزاء ساختار دانه بندی شده کماکان یکنواخت نیست، ولی اغلب آنها اندازه ای کمتر از ۲ میکرومتر دارند. علت این مسئله احتمالاً آن است که نانوذرات اضافه شده به عنوان مراکز هسته زایی جدید عمل کرده و به دلیل ازدیاد هسته های نیکل ایجاد شده،



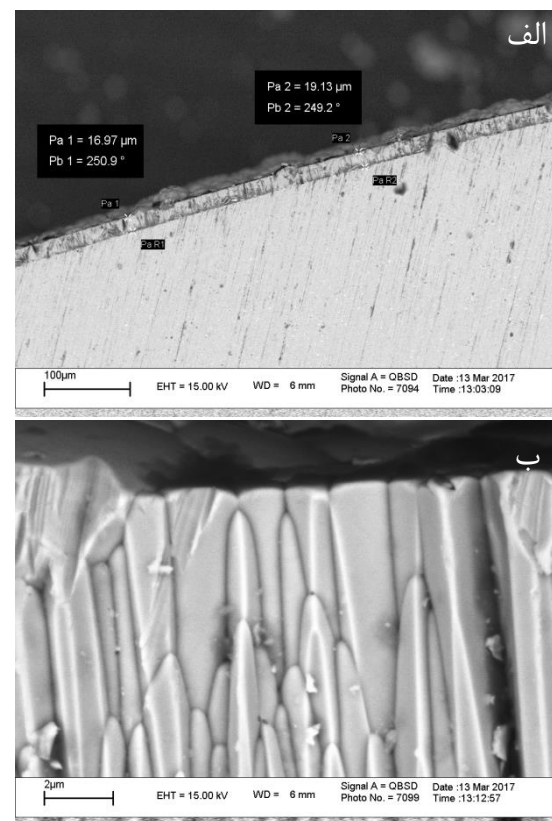
شکل ۷. طیف EDS پوشش های الکتروکترولس معمولی (الف) و نانوکامپوزیتی (ب)

نتایج کمی حاصل از آنالیز نقطه ای عنصری پوشش های معمولی و نانوکامپوزیتی در جدول ۲ خلاصه شده است. جدول ۲. آنالیز عنصری پوشش های اعمال شده با روش EDS

| پوشش | نیکل (درصد وزنی) | فسفر (درصد وزنی) | زیرکونیوم (درصد وزنی) |
|---------------|------------------|------------------|-----------------------|
| معمولی | ۹۳/۷۵ | ۶/۲۵ | - |
| نانوکامپوزیتی | ۸۲/۷۹ | ۹/۹۰ | ۷/۳۱ |

وجود عنصر زیرکونیوم ماید حضور نانوذرات کاربرد زیرکونیوم در ماتریس پوشش نیکل-فسفر می باشد. همچنین پس از ممزوج شدن نانوذرات کاربرد زیرکونیوم با ماتریس پوشش نیکل-فسفر، مقدار فسفر پوشش به طرز چشمگیری افزایش یافته است. پیش از این اثبات شده است که افزودن برخی از نانوذرات همانند SiO_2 به داخل

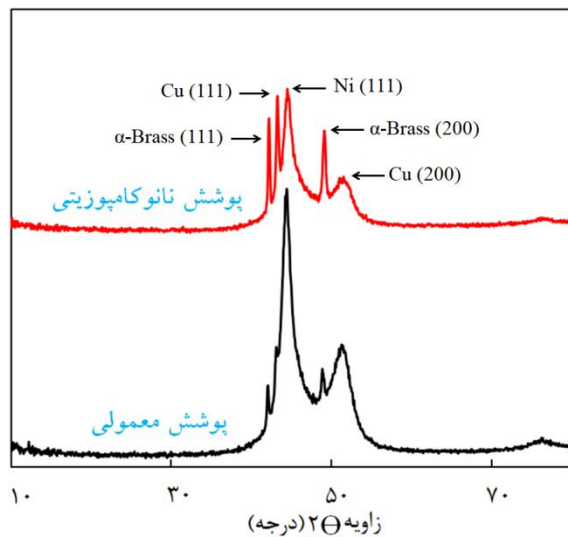
نانوذرات با ماتریس پوشش الکتروکترولس نیکل-فسفر هسته زایی بلورهای فلزی را تحت تاثیر قرار می دهد. در صورتی که در طی ترسیب الکتروکترولس، نانوذرات جذب سطح شوند، ممکن است به عنوان مراکز هسته زایی عمل کنند که در این حالت سرعت آبرکاری افزایش خواهد یافت [۱۹]. داده های وزن سنجی نشان داد که سرعت آبرکاری برای پوشش نیکل-فسفر معمولی ۷/۱۸ و برای پوشش تهیه شده در حمام حاوی غلظت ۰/۱ گرم بر لیتر نانوذرات به ترتیب ۹/۰۹ میکرومتر بر ساعت می باشد که مویده نتایج حاصل از مطالعات SEM می باشد.



شکل ۶. تصاویر SEM از برش عرضی پوشش نانوکامپوزیتی تهیه شده در دو بزرگنمایی متفاوت

به منظور اطمینان از حضور نانوذرات کاربرد زیرکونیوم در ماتریس پوشش نیکل-فسفر و همچنین تعیین میزان محتوای آن، از آنالیز عنصری نقطه ای EDS استفاده گردید که طیف های مربوطه در شکل ۷ آورده شده است.

همچنین پیک‌های دیگری نیز در زوایای 2θ برابر $42/03^\circ$ ، $48/87^\circ$ ، $50/85^\circ$ و $75/51^\circ$ مشاهده می‌شوند که مربوط به آلیاژ برنج می‌باشند [۲۱ و ۲۲]. در ناحیه $43/05^\circ$ پیک مربوط به مس دیده می‌شود. علت مشاهده چنین پیکی این است که چون عنصر روی بسیار فعال تر از عنصر مس است، در محلول اچینگ، عنصر روی موجود در سطح آلیاژ برنج تا حد زیادی حذف شده و سطح بستر از عنصر مس غنی می‌گردد [۲۳]. مشاهده پیک‌های سطح بستر به این دلیل است که عمق نفوذ اشعه ایکس بیشتر از ضخامت پوشش‌های اعمالی است. پیک‌های مربوط به نانوذرات کاربید زیرکونیوم در الگوهای مربوطه مشاهده نمی‌شود که یکی از دلایل آن کم بودن نسبی مقدار نانوذرات در ماتریس پوشش حاصل می‌باشد. نتایج مشابه در کارهای پژوهشی دیگر برای نانوذرات مختلف گزارش شده است [۲۴ و ۲۵]. دلیل بعدی را می‌توان به توزیع و پراکندگی زیاد نانوذرات در داخل ماتریس پوشش مرتبط دانست که با استناد به نتایج نقشه برداری عنصری تایید گردید [۲۶].

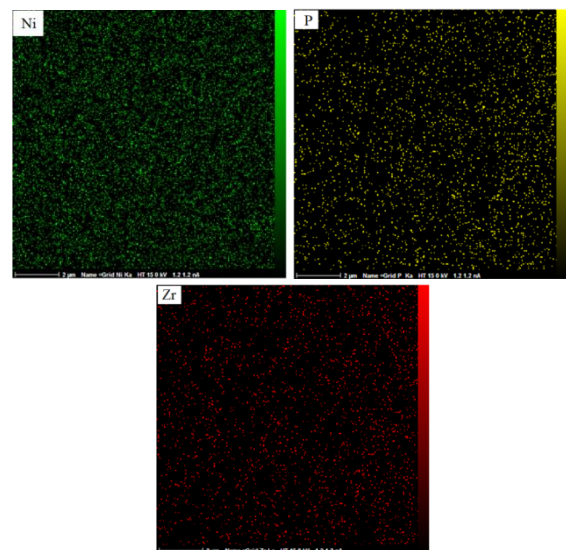


شکل ۹. الگوهای XRD پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی

عملیات حرارتی از طریق تبدیل فاز باعث بهبود خواص مکانیکی پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر را بهبود می‌شود. لذا تبدیل فاز پوشش‌های اعمالی پس از عملیات حرارتی به وسیله ثبت الگوهای XRD مورد بررسی قرار

پوشش الکترولس نیکل-فسفر مانع هسته زایی فاز f.c.c نیکل می‌شود که در نتیجه آن میزان محتوای فسفر پوشش افزایش یافته و ساختار پوشش آمورف‌تر می‌شود [۲۰]. به نظر می‌رسد که افزایش محتوای فسفر در حضور نانوذرات کاربید زیرکونیوم نیز علت مشابهی داشته باشد.

به منظور بررسی نحوه توزیع نانوذرات کاربید زیرکونیوم در پوشش نانوکامپوزیتی حاصل، از تکنیک نقشه برداری عنصری استفاده گردید. در این روش نقشه‌ای از توزیع عناصر مختلف موجود در نمونه تهیه می‌شود. شکل ۸ تصاویر نقشه برداری عنصری از برش عرضی پوشش نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است، عنصر زیرکونیوم به طور یکنواختی در داخل پوشش توزیع شده است که تایید کننده توزیع یکنواخت نانوذرات کاربید زیرکونیوم می‌باشد و این مسئله به ویژه از نقطه نظر مقاومت خوردگی حائز اهمیت است چرا که تجمع نانوذرات در بخش‌هایی از پوشش ممکن است باعث تسهیل ورود عوامل خوردنده گردد.

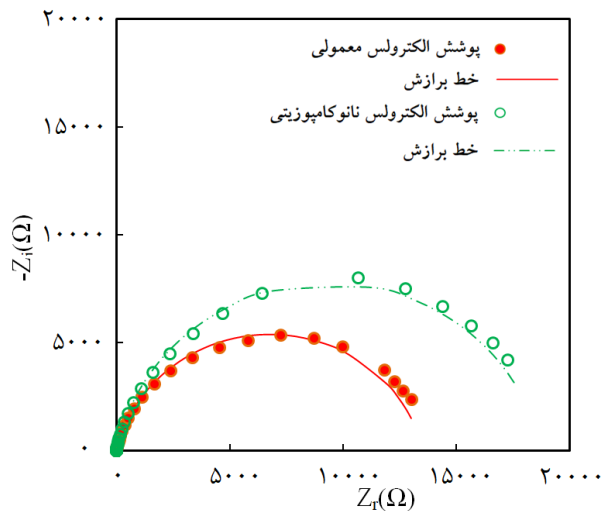


شکل ۸. تصاویر نقشه برداری عنصری از برش عرضی پوشش

نانوکامپوزیتی نیکل-فسفر

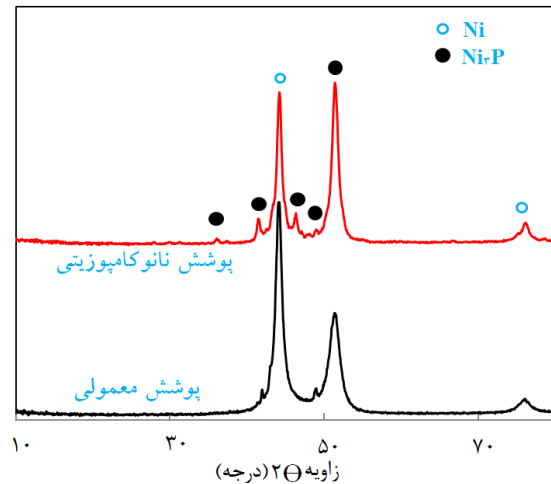
الگوهای XRD پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی در شکل ۹ آورده شده است. همانطور که از الگوهای XRD مشخص است، یک پیک در موقعیت $2\theta = 44/25^\circ$ وجود دارد که مربوط به صفحه بلوری (۱۱۱) نیکل است.

پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم نشان می‌دهد.



شکل ۱۱. نمودارهای نایکوئیست پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی همانطور که مشخص است، در اثر ممزوج کردن نانوذرات کاربید زیرکونیوم با ماتریس پوشش نیکل-فسفر مقاومت خوردگی بهبود یافته است چرا که قطر نیم دایره خازنی موجود در نمودارهای نایکوئیست افزایش پیدا کرده است. افزودن نانوذرات به داخل پوشش نیکل-فسفر می‌تواند از طریق کاهش واکنش پذیری شیمیایی در مرز مشترک پوشش نانوکامپوزیتی با محلول خورنده، کاهش حفرات و پر کردن نقص‌ها و ترک‌های پوشش، مقاومت خوردگی را بهبود بخشد. پر شدن خلل و فرج و نقص‌های پوشش با نانوذرات، رسیدن محلول خورنده به سطح فلز بستر را به تعویق می‌اندازد. همچنین افزودن نانوذرات کاربید زیرکونیوم با کاهش اندازه اجزاء دانه بندی پوشش و افزایش تراکم آن باعث افزایش مقاومت پوشش در مقابل نفوذ عوامل خورنده می‌گردد که پیش از این با استناد به تصاویر مورفولوژی نشان داده شد. تاثیر مثبت کاهش اندازه دانه بندی بر روی مقاومت خوردگی فلزات، پیش از نیز در منابع علمی مطرح شده است [۱۸ و ۲۷]. به نظر می‌رسد نانوذرات در مرز بین دانه‌ها و یا نواحی نزدیک به آن وارد شده و در نتیجه باعث ریزتر شدن دانه بندی پوشش می‌گردند چرا که به عنوان نقاط هسته‌زایی جدید عمل

گرفت. شکل ۱۰ الگوهای XRD پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی را پس از عملیات حرارتی نشان می‌دهد.



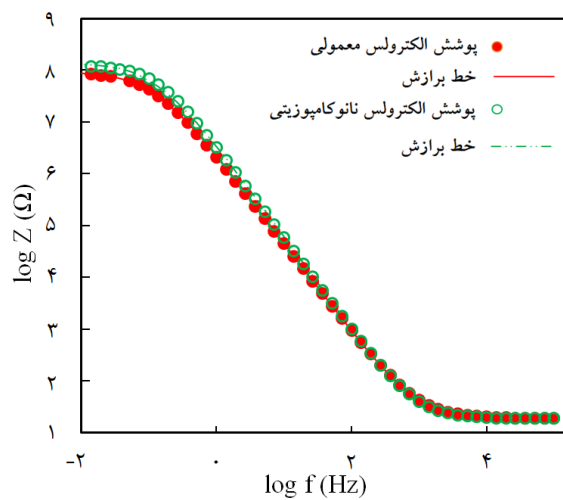
شکل ۱۰. الگوی XRD پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی بعد از عملیات حرارتی

پیک‌های موجود در زوایای 2θ برابر $44/5^\circ$ و $75/06^\circ$ مربوط به نیکل می‌باشند. همچنین پیک‌هایی در نواحی $41/31^\circ$ ، $47/91^\circ$ ، $51/27^\circ$ و $75/06^\circ$ مشاهده می‌گردند که مربوط به فاز Ni_3P می‌باشند. لازم به ذکر است که در این نواحی پیک‌های فاز Ni_3P تشکیل شده و پیک‌های مربوط به آلیاژ برنج تا حد زیادی با یکدیگر همپوشانی دارند. فاز Ni_3P در دمای بالاتر از 280° درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌شود. بنابراین در دمای 400° درجه سانتی‌گراد که دمای مدنظر برای عملیات حرارتی پوشش‌های حاضر است، تشکیل این فاز قطعی است. همانطور که انتظار می‌رفت، با عملیات حرارتی پوشش‌های حاصل، ساختار پوشش‌های از حالت آمورف-کریستالی به حالت کریستالی تغییر پیدا می‌کند که این امر مربوط به تشکیل فازهای Ni و Ni_3P است [۲۱ و ۲۲].

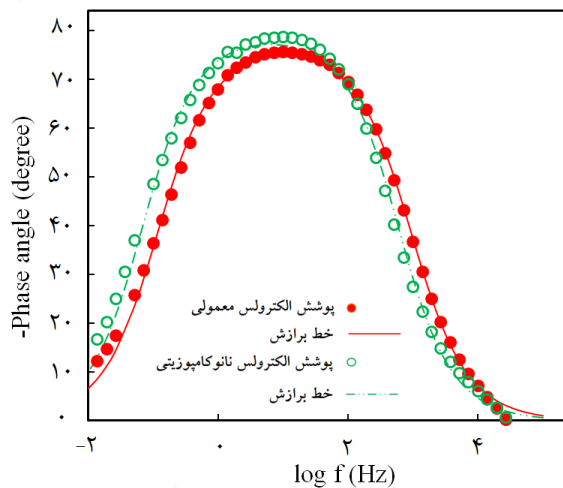
بررسی رفتار خوردگی

آزمایشات EIS

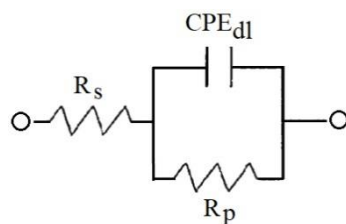
به منظور مطالعه رفتار خوردگی پوشش‌های اعمالی از تکنیک EIS استفاده گردید. شکل ۱۱ نمودارهای نایکوئیست برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی را



شکل ۱۲. منحنی مدول بد برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم



شکل ۱۳. منحنی بد فازی برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی



شکل ۱۴. مدار الکتریکی معادل برای پوشش‌های اعمالی

جدول ۳. پارامترهای امپدانس به‌دست‌آمده از برازش داده‌های تجربی

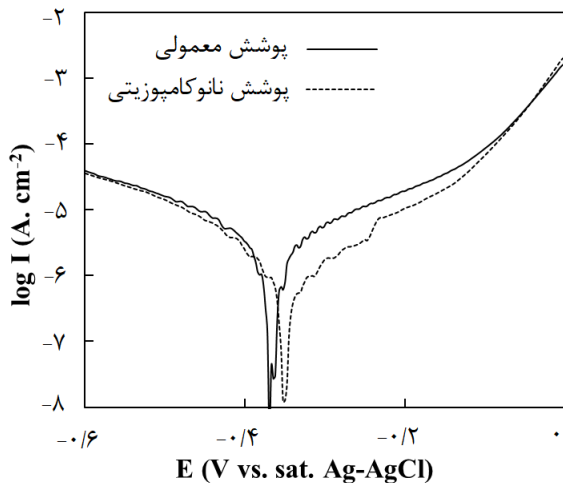
| پوشش | معمولی | نانوکامپوزیتی |
|--|--------|---------------|
| $Q_{dl} (\mu S^n \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-2})$ | ۴۸/۰۳ | ۳۷/۰۲ |
| n | ۰/۸۵۶۶ | ۰/۸۷۰۷ |
| $R_p (k\Omega \cdot cm^2)$ | ۲۷/۰۴ | ۴۳/۰۸ |

می‌نمایند [۱۷]. همچنین چنانچه پیش از این نشان داده شد، افزودن نانوذرات باعث افزایش محتوای فسفر پوشش و آمورف تر شدن آن و در نتیجه بهبود مقاومت خوردگی می‌گردد [۲۸ و ۲۹].

به‌منظور تشخیص بهتر مدار معادل سیستم الکتروشیمیایی مورد مطالعه، نمودارهای مدول بد و بد فازی نیز به ترتیب در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ آورده شده‌اند. همانطور که مشخص است، به دلیل وجود یک سکوی خازنی در نمودار مدول بد و همچنین وجود یک ماکزیمم در نمودار بد فازی، پاسخ امپدانس این پوشش‌ها شامل فقط یک ثابت زمانی خازنی می‌باشد که ناشی از وجود سطح مشترک ما بین سطح آبکاری شده با الکترولیت خورنده است. از این رو مدار معادل الکتریکی با یک ثابت زمانی خازنی برای برازش داده‌های تجربی استفاده شد که در شکل ۱۴ گزارش شده است. در این مدار R_p و R_s به ترتیب مربوط به مقاومت محلول و پلاریزاسیون می‌باشد. همچنین یک عنصر فاز ثابت (CPE) برای ارزیابی رفتار غیرایده‌آل ظرفیت خازنی دوگانه الکتریکی در مرز مشترک مذکور در نظر گرفته شده است [۲۹].

بعد از برازش داده‌ها با مدار الکتریکی اشاره شده، پارامترهای امپدانس بدست آمدند که در جدول ۳ گزارش شده‌اند. پیش از این در بخش مواد و روش‌ها قید شد که سطح الکترودهای کار مورد استفاده که در معرض محیط خورنده قرار داشت، ۲ سانتی متر مربع بود. لذا نتایج کمی قبل از گزارش در قالب جدول ۳ نسبت به سطح ۱ سانتی متر مربع نرمالیزه شدند.

داده‌های کمی مربوط به این منحنی‌ها در جدول ۴ آورده شده است.



شکل ۱۵. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم

جدول ۴. داده‌های حاصل از مطالعات پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محیط کلرید سدیم با غلظت ۳/۵ درصد وزنی

| پوشش | معمولی | نانوکامپوزیتی |
|--|--------|---------------|
| E_{corr} (V vs. sat. Ag-AgCl) | -۰.۳۶۲ | -۰.۳۵۱ |
| b_c (mV. dec ⁻¹) | ۱۰۰ | ۱۰۷ |
| b_a (mV. dec ⁻¹) | ۱۴۳ | ۲۲۷ |
| j_{corr} (μ A. cm ⁻²) | ۱/۷۰ | ۰/۸۷ |

همانطور که مشاهده می‌شود، منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های اعمالی در شرایط یکسان رفتار مشابهی از خود نشان می‌دهند با این تفاوت که پتانسیل خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پوشش‌های معمولی کمی نجیب تر شده است. همچنین جریان‌های حاصل از پلاریزاسیون به ویژه جریان آندی کاهش یافته است که این نتایج با داده‌های کمی گزارش شده نیز کاملاً مطابقت دارد. بنابراین ممزوج شدن نانوذرات با ماتریس پوشش الکتروکاتالیز نیکل-فسفر مقاومت خوردگی پوشش را ارتقاء می‌بخشد و این نتیجه با نتایج حاصل از آنالیزهای EIS مطابقت دارد.

همانگونه که مشهود است، مقاومت خوردگی پوشش‌ها با ممزوج کردن نانوذرات بهبود یافته است. پوشش به دست آمده در حضور غلظت ۰/۱ گرم بر لیتر نانوذرات کاربرد زیرکونیوم مقدار ظرفیت خازنی کمتری نسبت به پوشش معمولی نشان می‌دهد که حاکی از نفوذ کمتر آب به عنوان ماده ای با ثابت دی الکتریک بالا به داخل خلل و فرج و مرز بین دانه ای پوشش می‌باشد. این نتیجه با نتایج مطالعات مورفولوژی مبنی بر کاهش فضای بین اجزاء دانه بندی پوشش بعد از افزودن نانوذرات در توافق کامل است. کاهش مقدار ظرفیت خازنی پوشش‌های الکتروکاتالیز وارد کردن نانوذرات در داخل ساختار آن‌ها در منابع متعددی قید شده است [۳۰-۳۲].

همچنین چنانچه پیش از این نیز قید شد، افزودن نانوذرات باعث افزایش محسوس سرعت آبکاری و ضخامت پوشش الکتروکاتالیز شده است. این عامل نیز می‌تواند تاثیر مثبت بر روی مقاومت خوردگی پوشش داشته باشد چرا که افزایش ضخامت باعث افزایش زمان تاخیر برای نفوذ عوامل خوردنده از طریق منافذ (حفرات احتمالی و یا مرز بین دانه ای) موجود در پوشش می‌گردد و مقاومت خوردگی آن را بهبود می‌بخشد.

همچنین با افزایش درصد فسفر پوشش و ورود نانوذرات به درون ساختار پوشش، تنش فشاری درون پوشش افزایش یافته است که می‌تواند عامل کاهش خلل و فرج آن و افزایش مقاومت به خوردگی باشد [۳۳].

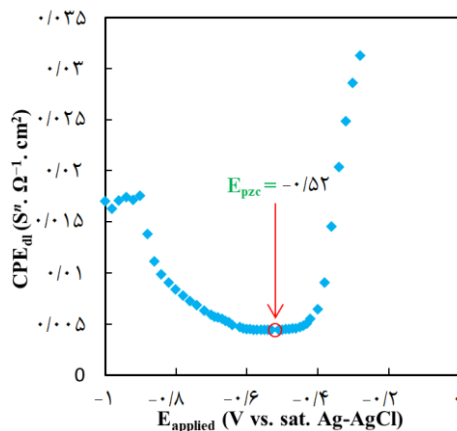
آزمایشات PDP

برای محاسبه پارامترهایی همچون شدت جریان (J_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و شیب‌های تافل آندی و کاتدی (به ترتیب b_c و b_a) در مورد پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی اعمال شده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده گردید. شکل ۱۵ منحنی‌های PDP نوعی پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی را در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم نشان می‌دهد. همچنین

اندازه‌گیری پتانسیل بار صفر (E_{pzc})

تمام نمودارهای نایکوئیست تنها یک نیم دایره خازنی را در محدوده فرکانس اندازه‌گیری شده نشان دادند. بنابراین یک مدار ساده راندلز که در شکل ۱۴ به آن اشاره شد، برای برازش داده‌های امپدانس مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۱۷ نمودار ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی نسبت به پتانسیل اعمالی به سطح الکتروود آورده شده است. همانطور که مشخص است، نقطه مینیمم در پتانسیل $-0/520$ واقع شده است که همان مقدار E_{pzc} است. این درحالی است که پتانسیل OCP نمونه در حدود $-0/351$ می‌باشد (جدول ۴). این نتیجه بر اساس توضیحات فوق الذکر نشان می‌دهد که علامت بار سطحی نمونه پس از غوطه‌وری در محلول آبکاری مثبت می‌باشد.

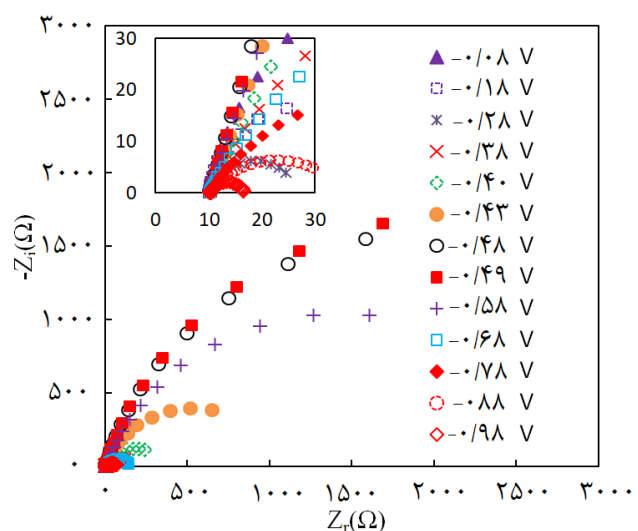
از طرف دیگر بار سطحی نانوذرات کاربید زیرکونیوم با اندازه‌گیری تغییرات pH در غلظت‌های مختلف نانوذرات تعیین شد. بدین منظور با افزودن غلظت‌های مختلف نانوذرات به حمام آبکاری تغییرات pH ثبت گردید. مشاهده شد که با افزایش غلظت نانوذرات در داخل حمام آبکاری pH محلول کاهش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده منفی بودن بار سطحی نانوذرات کاربید زیرکونیوم می‌باشد [۱]. بنابراین نظر به بار مخالف نانوذرات و سطح فلز آبکاری شده انتظار می‌رود علت حضور زیاد نانوذرات در ماتریس پوشش نیکل-فسفر مربوط به جذب الکتروستاتیک نانوذرات بر روی سطح در حال آبکاری باشد.



شکل ۱۷. نمودار ظرفیت لایه دوگانه نمونه غوطه‌ور در محلول

آبکاری نسبت به پتانسیل‌های اعمالی مختلف

مطالعه برهمکنش بین نانوذرات و ماتریس پوشش الکتروکترولس نیکل-فسفر اهمیت زیادی دارد. این برهمکنش‌ها به غلظت نانوذرات و بار سطحی آن‌ها، بار سطحی فلز بستر و همچنین به نوع و غلظت سورفکتانت مورد استفاده بستگی دارد. ترسیب مقادیر قابل توجهی از نانوذرات کاربید زیرکونیوم در ماتریس پوشش الکتروکترولس نیکل-فسفر علی‌رغم غلظت پایین آن در حمام آبکاری ($0/1$ گرم بر لیتر) احتمالاً مربوط به جذب فیزیکی نانوذرات به سطح بستر فلزی از طریق جذب الکتروستاتیک است. در این بخش برای بررسی این فرضیه، بار سطحی نانوذرات کاربید زیرکونیوم و نمونه آبکاری شده تعیین شدند. درکار پژوهشی حاضر چندین آزمایش EIS در پتانسیل‌های اعمالی مختلف و در داخل حمام آبکاری انجام گردید و سپس مقدار E_{pzc} سطح الکتروود با ترسیم داده‌های ظرفیت خازنی دوگانه (C_{dl}) نسبت به پتانسیل اعمالی (E_{app}) تعیین شد [۳۴]. شکل ۱۶ نمودارهای نایکوئیست نمونه آبکاری شده را در پتانسیل‌های اعمالی مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۱۶. نمودارهای نایکوئیست نمونه آبکاری شده، در پتانسیل‌های

اعمالی مختلف

5. A. Sadeghzadeh-Attar, G. AyubiKia and M. Ehteshamzadeh, *Improvement in tribological behavior of novel sol-enhanced electroless Ni-P-SiO₂ nanocomposite coatings*, Surface and Coatings Technology, 307 (2016) 837-848.
6. X. Wu, J. Mao, Z. Zhang and Y. Che, *Improving the properties of 211ZAl alloy by enhanced electroless Ni-P-TiO₂ nanocomposite coatings with TiO₂ sol*, Surface and Coatings Technology, 270 (2015) 170-174.
7. H. Ashassi-Sorkhabi and M. Eshaghi, *Corrosion resistance enhancement of electroless Ni-P coating by incorporation of ultrasonically dispersed diamond nanoparticles*, Corrosion Science, 77 (2013) 185-193.
8. M. Alishahi, S. M. Monirvaghefi, A. Saatchi and S. M. Hosseini, *The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni-P-CNT composite coating*, Applied Surface Science, 258 (2012) 2439-2446.
9. J. N. Balaraju, V. Ezhil Selvi and K. S. Rajam, *Electrochemical behavior of low phosphorus electroless Ni-P-Si₃N₄ composite coatings*, Materials Chemistry and Physics, 120 (2010) 546-551.
10. Z. Abdel Hamid, S. A. El Badry and A. Abdel Aal, *Electroless deposition and characterization of Ni-P-WC composite alloys*, Surface and Coatings Technology, 201 (2007) 5948-5953.
11. S. Afroukhteh, C. Dehghanian and M. Emamy, *Corrosion behavior of Ni-P/nano-TiC composite coating prepared in electroless baths containing different types of surfactant*, Progress in Natural Science: Materials International, 22 (2012) 480-487.
12. H. L. Wang, L. Y. Liu, Y. Dou, W. Z. Zhang and W. F. Jiang, *Preparation and corrosion resistance of electroless Ni-P/SiC functionally gradient coatings on AZ91D magnesium alloy*, Applied Surface Science, 286 (2013) 319-327.
13. M. Dolle, D. Gosset, C. Bogicevic, F. Karolak, D. Simeone and G. Baldinozzi, *Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route*, Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) 2061-2067.
14. L. Combemale, Y. Leconte, X. Portier, N. Herlin-Boime and C. Reynaud, *Synthesis of nanosized zirconium carbide by laser pyrolysis*

میکروسختی

پوشش‌های نانوکامپوزیتی معمولاً سختی بالاتری نسبت به پوشش‌های همتای معمولی (بدون نانوذره) از خود نشان می‌دهند. جدول ۵ نتایج آنالیز میکروسختی را برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد که حاصل میانگین‌گیری از نتایج پنج آنالیز متفاوت می‌باشد. همانگونه که مشخص است، پوشش تهیه شده در حمام آبکاری حاوی ۰/۱ گرم بر لیتر نانوذرات کاربرد زیرکونیوم، میکروسختی به مراتب بالاتری دارد که علت این امر حضور نانوذرات سخت کاربرد زیرکونیوم در ماتریس پوشش نیکل-فسفر می‌باشد. به نظر می‌رسد نانوذرات مذکور بعنوان مانعی برای تغییر شکل پوشش عمل کرده و سختی پوشش حاصل را بهبود می‌بخشد [۳۵ و ۳۶].

جدول ۵.

داده‌های میکروسختی پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی

| پوشش | معمولی | نانوکامپوزیتی |
|-------------------|--------|---------------|
| میکروسختی (ویکرز) | ۴۶۸±۹ | ۷۲۰±۴۲ |

مراجع

1. M. Gholizadeh-Gheshlaghi, D. Seifzadeh, P. Shoghi and A. Habibi-Yangjeh, *Electroless Ni-P/nano-WO₃ coating and its mechanical and corrosion protection properties*, Journal of Alloys and Compounds, 769 (2018) 149-160.
2. T. R. Tamilarasan, U. Sanjith, M. S. Shankar and G. Rajagopal, *Effect of reduced graphene oxide (rGO) on corrosion and erosion-corrosion behaviour of electroless Ni-P coatings*, Wear, 390-391 (2017) 385-391.
3. H. Luo, M. Leitch, H. Zeng and J. L. Luo, *Characterization of microstructure and properties of electroless duplex Ni-W-P/Ni-P nano-ZrO₂ composite coating*, Materials Today Physics, 4 (2018) 36-42.
4. Z. Sharifalhosseini and M. H. Entezari, *Enhancement of the corrosion protection of electroless Ni-P coating by deposition of sonosynthesized ZnO nanoparticles*, Applied Surface Science, 351 (2015) 1060-1068.

24. X. Shu, Y. Wang, C. Liu, A. Aljaafari and W. Gao, *Double-layered Ni-P/Ni-P-ZrO₂ electroless coatings on AZ31 magnesium alloy with improved corrosion resistance*, Surface and Coatings Technology, 261 (2015) 161-166.
25. Y. Goto, K. Taniguchi, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Ohashi, S. Ueda and K. Kobayashi, *Formation of Ni₃C nanocrystals by thermolysis of nickel acetylacetonate in oleylamine: characterization using hard X-ray photoelectron spectroscopy*, Chemistry of Materials, 20 (2008) 4156-4160.
26. W. Chen, W. Gao and Y. He, *A novel electroless plating of Ni-P-TiO₂ nanocomposite coatings*, Surface and Coatings Technology, 204 (2010) 2493-2498.
27. K. D. Ralston and N. Birbilis, *Effect of grain size on corrosion: A review*, Corrosion, 66 (2010) 075005- 075005-13.
28. K. G. Keong, W. Sha, and S. Malinov, *Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with high phosphorus content*, Journal of Alloys and Compounds, 334 (2002) 192-199.
29. Z. Rajabizadeh, D. Seifzadeh, *Strontium phosphate conversion coating as an economical and environmentally-friendly pretreatment for electroless plating on AM60B magnesium alloy*, Surface and Coatings Technology, 304 (2016) 450-458.
30. E. M. Fayyad, A. M. Abullah, M. K. Hassan, A. Mohamed, G. Jarjoura and Z. Farhat, *Effect of electroless bath composition on the mechanical, chemical, and electrochemical properties of new NiP-C₃N₄ nanocomposite coatings*, Surface and Coatings Technology, 362 (2019) 239-251.
31. S. Faraji, A. A. Rahim, N. Mohamed, C. S. Sipaut and B. Raja, *Corrosion resistance of electroless Cu-P and Cu-P-SiC composite coatings in 3.5% NaCl*, Arabian Journal of Chemistry, 6 (2013) 379-388.
32. M. Islam, M. R. Azhar, N. Fredj, T. D. Burleigh, O. R. Oloyede, A. Almajid and S. I. Shah, *Influence of SiO₂ nanoparticles on hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P coatings*, Surface and Coatings Technology, 261 (2015) 141-148.
33. K. Parker and H. Shah, *The stress of electroless nickel deposits on beryllium*, Journal of Alloys and Compounds, 483 (2009) 468-472.
15. G. Shen, D. Chen, Y. Liu, K. Tang and Y. Qian, *Synthesis of ZrC hollow nanospheres at low temperature*, Journal of Crystal Growth, 262 (2004) 277-280.
16. C. Ang, T. Williams, A. Seeber, H. Wang and Y. B. Cheng, *Synthesis and evolution of zirconium carbide via sol-gel route: features of nanoparticle oxide-carbon reactions*, Journal of the American Ceramic Society, 96 (2013) 1099-1106.
17. M. Islam, M. R. Azhar, Y. Khalid, R. Khan, H. S. Abdo, M. A. Dar, O. R. Oloyede and T. D. Burleigh, *Electroless Ni-P/SiC nanocomposite coatings with small amounts of SiC nanoparticles for superior corrosion resistance and hardness*, Journal of Materials Engineering and Performance, 24 (2015) 4835-4843.
18. J. K. Pancrecious, J. P. Deepa, V. Jayan, U. S. Bill, T. P. D. Rajan and B. C. Pai, *Nanoceria induced grain refinement in electroless Ni-B-CeO₂ composite coating for enhanced wear and corrosion resistance of aluminium alloy*, Surface and Coatings Technology, 356 (2018) 29-37.
19. J. Hu, L. Fang, P. W. Zhong, A. Q. Tang, B. Yin and Y. Li, *Preparation and properties of Ni-Co-P/nano-sized Si₃N₄ electroless composite coatings*, Surface and Interface Analysis, 44 (2012) 450-455.
20. A. Sadeghzadeh-Attar, G. Ayubi Kia and M. Ehteshamzadeh, *Improvement in tribological behavior of novel sol-enhanced electroless Ni-P-SiO₂ nanocomposite coatings*, Surface and Coatings Technology, 307 (2016) 837-848.
21. T. Kasai, X. Y. Fu, D. A. Rigney and A. L. Zharin, *Applications of a non-contacting Kelvin probe during sliding*, Wear, 225 (1999) 1186-1204.
22. F. Zhao, S. Franz, A. Vincenzo, P. L. Cavallotti, M. Sansotera and W. Navarrini, *Electrodeposition of nanostructured columnar cobalt for self-lubricant coatings*, Electrochimica Acta, 56 (2011) 9644-9651.
23. L. Quan, W. Li, L. Zhu, X. Chang and H. Liu, *Fabrication of Cu 1.8 S/CuS nanoplates counter electrode via alternating current etching for quantum dots-sensitized solar cells*, RSC Advances, 4 (2014) 32214-32220.

of The Electrochemical Society, 117 (1970) 1091-1094.

34. R. Solmaz, *Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0.5 M HCl solution*, Corrosion Science, 81 (2014) 75-84.

35. C. Gao, L. Dai, W. Meng, Z. He and L. Wang, *Electrochemically promoted electroless nickel-phosphorous plating on titanium substrate*, Applied Surface Science, 392 (2017) 912-919.

36. X. Jiang, R. Guo and S. Jiang, *Evaluation of self-healing ability of Ce-V conversion coating on AZ31 magnesium alloy*, Journal of Magnesium and Alloys, 4 (2016) 504-516.