

مقایسه اثر ساخارین و نانو ذرات SiC بر خواص پوشش های آلیاژی Ni-Co

لایه نشانی الکتروشیمیایی شده بر روی کاتدهای افقی

بابک بخیت و علیرضا اکبری

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

(دریافت مقاله: ۹۱/۰۲/۰۹ - پذیرش مقاله: ۹۲/۰۸/۱۳)

چکیده

پوشش های آلیاژی Ni-Co در دو حمام اصلاح شده واتس، یکی حاوی ساخارین و دیگری حاوی نانو ذرات SiC با قطر متوسط ۲۰ nm، به روش لایه نشانی الکتروشیمیایی با استفاده از الکترودهای افقی تولید شدند. مورفولوژی سطحی، ترکیب شیمیایی، ساختار فازی، سختی و مقاومت به خوردگی پوشش ها با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی SEM، آنالیزگر EDX، تفرق سنجی اشعه ایکس XRD، ریزسختی سنجی و آزمونهای پلاریزاسیون مورد مطالعه قرار گرفت. لایه نشانی پوشش آلیاژی در الکترولیت حاوی ساخارین منجر به تغییر جهت گیری مرجح شد، در حالیکه نشست نانو ذرات SiC تغییری در جهت گیری مرجح پوشش آلیاژی Ni-Co ایجاد نکرد. مطالعه تغییرات سختی برحسب مقدار کبالت درون آلیاژهای Ni-Co نشان داد، با افزایش مقدار کبالت در پوشش ها سختی افزایش می یابد. از بین پوشش های مطالعه شده، پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC حاوی ۸/۱ Vol.% نانو ذرات SiC، سختی (۶۱۵ HV) و مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به سایر پوشش ها داشت. نتایج براساس جزئیات ساختاری مورد بررسی قرار گرفتند.

واژه های کلیدی: پوشش آلیاژی، پوشش نانوکامپوزیتی، ساخارین، سختی، مقاومت به خوردگی.

A comparison study between saccharin and nano-SiC particles influences on the properties of Ni-Co alloy coatings electrodeposited by sediment codeposition technique

B. Bakhit and A. Akbari

Advanced Materials Research Center, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology

(Received 28 April 2012, accepted 4 November 2013)

Abstract

Electrodeposition of Ni-Co alloy coatings was carried out in the modified Watts bath using different electrolytes by sediment co-deposition (SCD) technique in order to investigate the influence of saccharin and nano-SiC particles on the coatings. Surface morphology, chemical composition, phase composition, microhardness and corrosion resistance of coatings were studied using SEM, EDX, XRD, microhardness and polarization measurements. Results indicated that using different electrolytes led to changing the surface morphologies of coatings. Electrodeposition in the electrolyte containing saccharin led to varying the preferred orientation of coatings from (111) to (200) compared to Ni-45Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings. Moreover, Ni-Co/SiC nanocomposite coatings exhibited higher microhardness and corrosion resistance than pure Ni, Ni/Sa (Ni-Saccharin), Ni/SiC, Ni-45Co and Ni-Co/Sa (Ni-Co/Saccharin) coatings. Microhardness of Ni-Co alloy coatings was increased by increasing cobalt content in the coatings. The maximum microhardness value (615 HV) was obtained for nanocomposite coatings electrodeposited at current density of 3A/dm². The observed properties were discussed based on the structural details.

Key words: Ni-Co Alloy coatings, Nanocomposite coatings, Saccharin, Microhardness, Corrosion resistance.

E-mail of corresponding author: b_bakhit@sut.ac.ir

مقدمه

یکی از پر کاربردترین روش‌های بهبود خواص قطعات مهندسی، اعمال پوشش‌های محافظ بر روی آنها با روش لایه نشانی الکتروشیمیایی است که منجر به افزایش عمر و بهبود عملکرد این قطعات می‌شود [۱-۵]. پوشش‌های Ni جزء پوشش‌های فلزی مرسوم هستند که کاربرد وسیعی در صنایع مختلف دارند. در چند دهه اخیر، محققان بمنظور افزایش و بهبود خواص پوشش‌های Ni روش‌های گوناگونی را بکار گرفته‌اند. آلیاژسازی با عناصر آلیاژی مختلف [۶-۹]، استفاده از افزودنی‌های متفاوت بمنظور کاهش اندازه دانه‌ها [۱۰-۱۱] و هم‌رسوبی ذرات تقویت‌کننده حین فرایند لایه‌نشانی [۱۲-۱۴]، جزء روش‌های متداول بکارگرفته شده در بهبود خواص پوشش‌های Ni هستند.

مقایسه خواص پوشش‌های آلیاژی Ni-Co با پوشش‌های Ni خالص نشان می‌دهد، آلیاژسازی پوشش‌های Ni خالص با Co، منجر به افزایش سختی و مقاومت به سایش این پوشش‌ها می‌شود [۱۵]. همچنین، در یک ترکیب شیمیایی مشخص از آلیاژهای Ni-Co، مقاومت به خوردگی پوشش آلیاژی Ni-Co از پوشش Ni خالص بیشتر است [۱۶]. بنابراین، لایه‌نشانی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co منجر به حصول خواص مطلوبتری نسبت به پوشش‌های Ni خالص می‌شود. انتظار می‌رود استفاده از افزودنی‌هایی مانند ساخارین و یا ذرات تقویت‌کننده، منجر به تغییر چشم‌گیر در خواص پوشش‌های آلیاژی Ni-Co گردد.

ساخارین بعنوان یک افزودنی آلی به منظور کاهش میزان تنش‌های پسماند و نیز کاهش اندازه دانه پوشش‌های تولید شده به روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی، کاربرد وسیعی یافته است. مولکول‌های ساخارین در محل‌های فعال روی سطح کاتد جذب شده و بواسطه انسداد این نواحی، منجر به کاهش رشد کریستالی و در نتیجه کاهش اندازه دانه‌ها می‌شوند. بررسی‌های EIS انجام شده بر روی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co نشان می‌دهند، مولکول

های ساخارین با افزایش مقاومت در برابر انتقال بار، منجر به کاهش نفوذ سطحی اتم‌های جذب شده به طرف محل‌های فعال رشد شده و در نتیجه موجب کاهش رشد دانه‌ها می‌شوند [۱۷]. همچنین، وجود ساخارین در الکترولیت منجر به تغییر مورفولوژی سطحی پوشش‌ها می‌شود، بطوریکه گزارش شده مورفولوژی سطحی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co (غنی از Ni) لایه‌نشانی شده در الکترولیت حاوی ساخارین، از ساختار هرمی به ساختاری نسبتاً صاف تغییر می‌یابد [۱۷-۱۸]. ساخارین موجب براق شدن پوشش‌ها از نظر ظاهری می‌شود، بطوریکه با افزایش غلظت ساخارین درون الکترولیت، میزان براقیت پوشش افزایش می‌یابد [۱۹]. از سوی دیگر، مطالعه الگوهای اشعه ایکس پوشش‌ها نشان داده که ساخارین باعث تغییر بافت و جهت‌گیری ترجیحی می‌شود [۲۰]. گزارش شده، اگر چه افزایش ساخارین درون الکترولیت منجر به کاهش سرعت لایه‌نشانی می‌شود اما سختی افزایش می‌یابد [۲۱-۲۲].

از سوی دیگر، برای غلبه بر محدودیت‌های پوشش‌های فلزی و به منظور افزایش سختی، مقاومت به سایش و خوردگی آنها، تولید پوشش‌های کامپوزیتی حاوی ذرات سرامیکی در زمینه فلزی با روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی مورد توجه محققان قرار گرفته است [۲۳-۲۹]. برای اولین بار پوشش‌های کامپوزیتی زمینه نیکل حاوی ذرات ماسه، به منظور بهبود خواص تریبولوژیکی نردبان‌های کشتی تولید شدند [۲۳]. پوشش‌های کامپوزیتی Ni/SiC به دلیل دارا بودن تلفیقی از خواص مطلوب نظیر سختی بالا، مقاومت به اکسیداسیون داغ، خواص تریبولوژیکی مطلوب و مقاومت به خوردگی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳۰-۳۷]. پوشش‌های کامپوزیتی Ni/SiC هم‌اکنون بطور گسترده و به صورت تجاری بر روی سطوح قطعات تحت سایش، نظیر قالب‌های ریخته‌گری، اجزای موتورهای احتراق داخلی [۲۹، ۳۸]، سطوح داخلی سیلندرها [۳۹-۴۰] و قطعات مورد استفاده در صنایع اتومبیل‌سازی [۲۳] اعمال

مواد و روش تحقیق

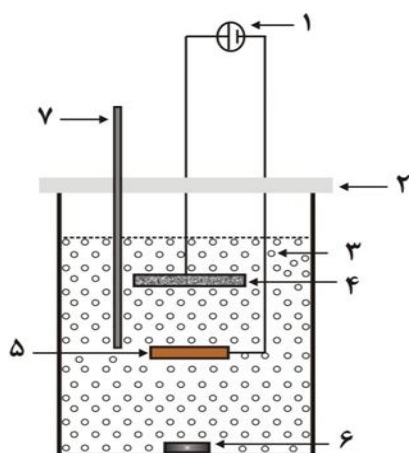
لایه نشانی الکتروشیمیایی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co درون حمام واتس اصلاح شده^۱ صورت گرفت. برای مقایسه اثر ساخارین و نانو ذرات تقویت کننده SiC بر خواص پوشش‌ها، لایه نشانی در دو الکترولیت با ترکیب شیمیایی مشابه، یکی حاوی ساخارین و دیگری حاوی نانو ذرات SiC (۲۰ nm) صورت گرفت. ترکیب الکترولیت‌های بکار گرفته شده در جدول ۱ لیست شده است. آماده سازی حمام به این صورت بود که ابتدا به ترتیب نمک‌های فلزی درون الکترولیت حل شدند، سپس اسید بوریک و سدیم دودسیل سولفات افزوده شد. در پایان الکترولیت درون بالن ژوژه به حجم ۲۰۰cc رسید. پس از ۲۴hr از تهیه الکترولیت، به یک الکترولیت ساخارین و به دیگری نانو ذرات SiC افزوده شد. سپس pH الکترولیت‌ها با افزودن سود در ۴/۳ تنظیم شد. فرایند لایه نشانی ۲۴hr پس از افزودن ساخارین و نانو ذرات صورت گرفت. دمای الکترولیت حین لایه نشانی حدود ۴۵ °C حفظ شد.

زیرلایه‌ها صفحات مسی با ابعاد ۲۵×۲۵×۱ mm^۳ انتخاب شدند. فرایند لایه نشانی با اعمال جریان مستقیم و با استفاده از الکترودهای افقی انجام شد. از یک قطعه نیکل خالص به عنوان آند که با فاصله ۳ Cm در بالای کاتد قرار داده شده بود، استفاده شد. در شکل ۱ شماتیک روش لایه نشانی پوشش‌های نانو کامپوزیتی بوسیله الکترودهای افقی نشان داده شده است. سرعت همزنی الکترولیت ۳۵۰ rpm انتخاب شد. یکی از مهمترین پارامترها در لایه نشانی پوشش‌های کامپوزیتی بر روی کاتد‌های افقی، زمان توقف همزنی الکترولیت است. از آنجا که در لایه نشانی بر روی کاتدهای افقی از نیروی جاذبه برای نشست ذرات استفاده می‌شود، همزنی الکترولیت باید به صورت منقطع و یا پالسی باشد تا در

می‌شوند. تحقیقات نشان داده، در پوشش‌های کامپوزیتی Ni/SiC با افزایش کسر حجمی ذرات تا یک مقدار بهینه، سختی و مقاومت به سایش پوشش افزایش می‌یابد [۲۳،۳۳]. با کنترل دقیق متغیرهای لایه نشانی الکتروشیمیایی و توزیع یکنواخت ذرات تقویت کننده در زمینه، خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی مطلوبی حاصل می‌شود.

در کار حاضر، پوشش‌های آلیاژی Ni-Co در دو حمام با ترکیب شیمیایی مشابه اما یکی حاوی ساخارین و دیگری حاوی نانو ذرات SiC تولید شدند. از آنجا که هدف تولید پوشش‌هایی با بیشترین سختی و مقاومت خوردگی بود، ابتدا پوشش‌های آلیاژی Ni-Co در الکترولیت‌هایی با ترکیب‌های شیمیایی مختلف تولید شدند و پس از مشخصه‌یابی پوششی با بیشینه سختی، ترکیب شیمیایی الکترولیت مربوطه به عنوان مرجع برای لایه نشانی سایر پوشش‌ها انتخاب شد. به منظور حصول بیشینه مقدار نشست نانو ذرات درون پوشش‌ها، از روش لایه نشانی بر روی کاتد‌های افقی استفاده شد. گزارش شده، کسر حجمی ذرات تقویت کننده درون پوشش‌های کامپوزیتی لایه نشانی شده بر روی کاتد‌های افقی نسبت به میزان این ذرات در شرایط لایه نشانی مشابه با الکترودهای عمودی، بیشتر است [۴۱-۴۳]. در لایه نشانی پوشش‌های کامپوزیتی بر روی کاتد افقی، علاوه بر نیروهای هیدرودینامیکی و الکتروفورتیک، نیروی جاذبه نیز موجب افزایش میزان نشست ذرات می‌شود. مشخصه‌یابی بیشینه میزان نشست نانو ذرات SiC برحسب دانسیته جریان لایه نشانی و غلظت نانو ذرات درون الکترولیت صورت گرفت. برای مقایسه پوشش‌ها، لایه نشانی پوشش‌های آلیاژی حاوی ساخارین نیز بر روی کاتد‌های افقی صورت گرفت. اثر نانو ذرات SiC و ساخارین بر مرفولوژی، ساختار، سختی و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها بررسی شد.

^۱ Modified Watts bath



شکل ۱. شماتیک فرایند لایه نشانی پوشش نانوکامپوزیتی بر روی کاتد افقی، (۱) منبع جریان، (۲) درب پوش اپکسی، (۳) ذرات تقویت کننده، (۴) آند، (۵) کاتد، (۶) بار مغناطیسی و (۷) پروب تعیین دما و pH.

زمان های عدم تلاطم، ذرات فرصت کافی برای نشست بر روی کاتد افقی را داشته باشند. در کار حاضر نسبت زمان همزنی به زمان توقف همزنی الکترولیت حاوی نانو ذرات، معادل ۳۰ در نظر گرفته شد ($t_{on}/t_{off} = 30 \cdot 0.5/1 \cdot 0.5$). قبل از لایه نشانی الکتروشیمیایی، کاتد با کاغذ سنباده حاوی ذرات ساینده SiC صیقل داده شد و سپس به ترتیب درون محلول های اتانول و استون، به مدت ۱۰ min تحت امواج فراصوتی، چربی زدایی و تمیز کاری شد. صفحات مسی در آخرین مرحله آماده سازی به مدت ۶۰ Sec در اسید سولفوریک ۱۰ Wt.% فعال سازی سطحی شدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی الکترولیت های بکار گرفته شده در لایه نشانی پوشش ها.

	Pure Ni	Ni/Sa	Ni/SiC	Ni-Co	Ni-Co/Sa	Ni-Co/SiC
Nickel sulphate (g/l)	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰
Nickel chloride (g/l)	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰
Cobalt sulphate (g/l)	-	-	-	۰-۵۰	۵۰	۵۰
Boric acid (g/l)	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰
SDS (g/l)	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵
Nano-SiC (g/l)	-	-	۵	-	-	۰-۲۰
Saccharin (g/l)	-	۴	-	-	۴	-

نشانی الکتروشیمیایی، نمونه ها به مدت ۵ min در آب مقطر تحت امواج فراصوت قرار گرفتند تا ذرات جذب ضعیف شده در سطح، کنده شوند. مورفولوژی سطحی پوشش ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی CamScan مدل MV2300 بررسی شد. ترکیب شیمیایی پوشش ها و درصد فاز SiC بوسیله آنالیز عنصری با استفاده از دستگاه EDX تعیین گردید. ساختار فازی و اندازه دانه پوشش ها با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه X، D8 ADVANCE-BRUKER، AXS با ثبت الگوهای تفرق اشعه X با تابش پرتو Cu-

پیش از لایه نشانی پوشش های نانوکامپوزیتی، الکترولیت جهت توزیع یکنواخت نانو ذرات در آن، به مدت ۲۴hr بطور متناوب تحت همزنی شدید توسط همزن مغناطیسی و مولد امواج فراصوت قرار گرفت. از آنجا که تمایل نانو ذرات SiC به کلوخه ایی شدن بنابر اندازه بسیار ریزی که داشتند ($\sim 20 \text{ nm}$) زیاد است، تمهیدات خاصی برای جلوگیری از کلوخه ای شدن و جدا سازی ذرات بهم چسبیده اتخاذ شد. پیش از لایه نشانی الکتروشیمیایی نیز الکترولیت ۳۰ min تحت همزنی با مولد امواج فراصوت قرار گرفت. در خاتمه فرایند لایه

داده شده است. مشاهده می شود، با افزایش غلظت یون های کبالت درون الکترولیت، مقدار کبالت در پوشش های آلیاژی Ni-Co افزایش یافته است. همچنین، به ازای تمام غلظت های کبالت مطالعه شده، مقدار کبالت وارد شده در پوشش آلیاژی بیشتر از غلظت یون های کبالت درون الکترولیت است. بنابر تقسیم بندی ارائه شده برای پوشش های آلیاژی، هم رسوبی عناصر نیکل و کبالت در پوشش های آلیاژی Ni-Co از نوع هم رسوبی غیر عادی است. هم رسوبی غیر عادی برای سیستم های آلیاژی Ni-Fe [۴۸]، [۴۹] Ni-W و [۵۰] Zn-Co نیز گزارش شده است. چندین مکانیزم برای تشریح هم رسوبی غیر عادی پوشش های آلیاژی Ni-Co ارائه شده است. Qiao و همکارانش [۵۱] رفتار هم رسوبی غیر عادی در پوشش های آلیاژی Ni-Co را کاهش نسبتاً شدید یون های کبالت در لایه نفوذی، به دلیل تمایل بیشتر این یون ها نسبت به یون های نیکل برای جذب در سطح کاتد، اعلام کردند. آنها با افزایش غلظت کبالت درون الکترولیت، به منظور جبران کاهش یون های کبالت در لایه نفوذی، شاهد افزایش بیشتر مقدار کبالت درون پوشش های آلیاژی بودند. Gomez و همکارانش [۵۲] با بررسی رفتار هم رسوبی غیر عادی در پوشش های Ni-Co لایه نشانی شده در حمام کلریدی، نشان دادند در آغاز فرایند لایه نشانی، ابتدا یون های نیکل رسوب می کنند و سپس یون های کبالت بر روی آنها راسب می شوند. جذب یون های کبالت بر روی لایه نیکل رسوب دهی شده مانع از ادامه رسوب یون های نیکل می شود. البته باید خاطر نشان کرد، احیاء یون های کبالت بطور کامل مانع از احیاء یون های نیکل نخواهد شد. Bai و Hu [۵۳] رفتار هم رسوبی غیر عادی در سیستم های آلیاژی Ni-Co را ناشی از تشکیل و جذب هیدروکسیدهای فلزی به علت افزایش pH الکترولیت در مجاورت کاتد حین رسوب دهی، دانستند. آنها نشان دادند به دلیل تمایل جذب بیشتر هیدروکسیدهای کبالت نسبت به هیدروکسیدهای نیکل، مقدار کبالت بیشتری وارد پوشش آلیاژی می گردد. نظریه

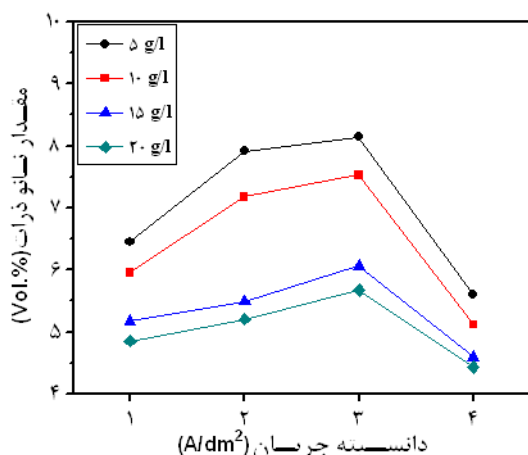
K_{α} در ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۴۰ mA در محدوده زاویه ای ۱۲۰-۲۰ درجه مطالعه شد. ریزسختی پوشش ها با دستگاه MDPEL-M400 GL، با اعمال بار ۵۰ gr به مدت ۱۵ Sec اندازه گیری شد. میانگین سختی سنجی از دوازده نقطه اثر متفاوت در سطح هر نمونه به عنوان مقدار سختی پوشش گزارش شد. رفتار خوردگی پوشش ها با بررسی منحنی های پلاریزاسیون بدست آمده توسط دستگاه پتانسیو استات EG&G-parstat2263 در محلول نمک ۳/۵ Wt.% مطالعه شد. به منظور تعیین پتانسیل مدار باز (E_{ocp})، نمونه ها به مدت ۳۰ min در دمای محیط درون محلول نمک ۳/۵ Wt.% قرار داده شدند. سپس بلافاصله تحت روبش پتانسیودینامیکی با سرعت روبش ۱ mV/s قرار گرفتند. محدود روبش برای نمونه های مختلف بجز نمونه نانوکامپوزیتی ± 600 mV و برای نمونه های نانوکامپوزیتی ± 250 mV نسبت به پتانسیل مدار باز، انتخاب شد. علت انتخاب محدوده وسیع روبش برای نمونه های غیر نانوکامپوزیتی، مشاهده تغییر رفتار احتمالی و ناحیه پسپو بود.

نتایج و بحث

لایه نشانی الکتروشیمیایی

براساس دیاگرام تعادل فازی آلیاژهای دوتایی Ni-Co، آلیاژهای این دو عنصر به ازای تمام مقادیر، تشکیل محلول جامد جانشینی می دهند. بنابر مقدار کبالت، پوشش های آلیاژی Ni-Co را می توان به دو دسته تقسیم کرد: (۱) پوشش های آلیاژی Ni-Co غنی از نیکل با خواص حفاظتی مطلوب [۴۴-۴۵] و (۲) پوشش های آلیاژی Ni-Co غنی از کبالت با خواص مغناطیسی مطلوب [۴۶-۴۷]. از آنجا که هدف از این مطالعه، تولید پوشش های محافظ با خواص خوردگی و سختی مطلوب است، بررسی های انجام شده تنها بر روی پوشش های آلیاژی غنی از Ni صورت گرفته است. در شکل ۲ تغییرات مقدار کبالت درون پوشش های آلیاژی Ni-Co برحسب غلظت یون های کبالت درون الکترولیت نشان

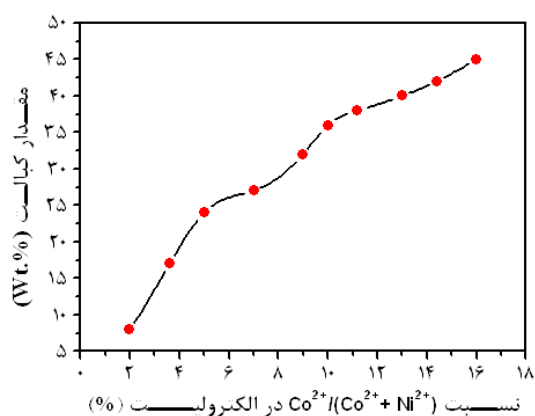
کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، در دانسیته جریان‌های ثابت با افزایش غلظت نانو ذرات، درصد حجمی ذرات در پوشش‌های نانوکامپوزیتی کاهش می‌یابد.



شکل ۳. اثر هم‌زمان دانسیته جریان لایه نشانی و غلظت نانو ذرات SiC در الکترولیت بر کسر حجمی ذرات درون پوشش‌های نانوکامپوزیتی.

انتقال جرم در سیستم‌های کامپوزیتی تابع نیروهای هیدرودینامیکی و الکتروفورزیس اعمالی به ذرات معلق درون الکترولیت است. بطورکلی در یک سرعت هم‌زدن ثابت، در دانسیته جریان‌های پایین رسوب دهی، تحرک و ورود ذرات به درون پوشش به دلیل نیروی الکتروفورزیس اندک وارده به ذرات، کم است. افزایش دانسیته جریان، نیروی لازم را تامین کرده و موجب افزایش کسر حجمی ذرات درون پوشش می‌شود. علت کاهش کسر حجمی نانو ذرات SiC در دانسیته جریان بالاتر از 3 A/dm^2 را می‌توان مربوط به افزایش سرعت رسوب یون‌های فلزی نسبت به سرعت نشست ذرات در دانسیته جریان‌های بالا دانست. بنابراین، هدایت الکتریکی الکترولیت اثر بسزایی بر این رفتار خواهد داشت. اگر سوسپانسیون بسیار رسانا باشد، حرکت ذرات بسیار کند خواهد بود زیرا تحرک یون‌ها به طرف کاتد بیشتر است و اگر سوسپانسیون مقاومت الکتریکی بالایی داشته باشد، پایداری سوسپانسیون از بین خواهد رفت. البته از اثر

اخیر به شرایط لایه نشانی آلیاژهای Ni-Co در کار حاضر نزدیکتر بود. در طول فرایند لایه نشانی الکتروشیمیایی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co، مقدار pH الکترولیت مجاور کاتد ثبت شد و مشاهده شد، همواره این مقدار از pH الکترولیت قبل از اعمال جریان ($\text{pH} = 4/3$) به اندازه $0/5$ واحد بیشتر است. بنابر نظریه Bai و Hu، این افزایش pH را می‌توان ناشی از تشکیل و جذب هیدروکسیدهای فلزی دانست.



شکل ۴. تغییرات مقدار کبات درون پوشش آلیاژی Ni-Co رسوب دهی شده بر روی کاتد افقی.

پارامترهای لایه نشانی جزء پارامترهای وابسته هستند که اثر آنها بر خواص پوشش‌ها، بخصوص پوشش‌های کامپوزیتی، مستقل از هم نیست. تنوع این پارامترها از یک سو و محدود بودن امکان بررسی هم‌زمان آنها از سوی دیگر موجب شد تا تنها دو پارامتر اساسی، دانسیته جریان لایه نشانی و غلظت نانو ذرات درون الکترولیت، به طور هم‌زمان بررسی شوند و سایر پارامترها بر پایه مقادیر بهینه این دو، مورد مطالعه قرار گیرند. شکل ۳ اثر هم‌زمان دانسیته جریان لایه نشانی و غلظت نانو ذرات SiC درون الکترولیت حاوی 50 g/l Co بر میزان نشست نانو ذرات درون پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC را نشان می‌دهد. براساس این شکل، در غلظت‌های ثابت نانو ذرات SiC درون الکترولیت، با افزایش دانسیته جریان درصد حجمی نانو ذرات ابتدا افزایش یافته و پس از رسیدن به یک مقدار بهینه در 3 A/dm^2 ، مجدداً

مورفولوژی کروی شکل پوشش آلیاژی Ni-45Co را می‌توان ناشی از نوع الکترولیت بکار گرفته شده دانست. گزارش شده، مورفولوژی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co لایه‌نشانی شده در الکترولیت کلریدی خاصیت انیزوتروپی داشته که عامل این خاصیت وجود دانه‌های ستونی و کروی در کنار هم است [۵۵]. بنظر می‌رسد این اختلاف ناشی از نحوه رشد کریستال‌ها در دو الکترولیت باشد. از سوی دیگر، مورفولوژی سطحی پوشش آلیاژی Ni-Co لایه‌نشانی شده در الکترولیت حاوی ساخارین، سطحی صاف با نقاط بسیار ریز و سوزنی شکل را نشان می‌دهد که با میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌های قابل دسترسی بالا هم قابل تشخیص نیستند.

مکانیزم رشد پوشش‌های آلیاژی Ni-Co احتمالاً به این صورت است که ابتدا در محل‌های پر انرژی سطحی، جوانه زنی بلوری به شکل توده‌ای کروی صورت می‌گیرد. با ادامه رشد این توده‌های کروی، ساختار حاصله کروی شکل خواهد بود. همین مکانیزم هم در الکترولیت حاوی ساخارین وجود دارد، با این تفاوت که سرعت رشد توده‌ها در حضور ساخارین به مراتب کمتر از سرعت تشکیل جوانه‌های جدید است [۱۹،۵۵]. با مقایسه مورفولوژی سطحی پوشش‌های آلیاژی Ni-45Co و نانو کامپوزیتی Ni-Co/SiC در بزرگنمایی مشابه، می‌توان نتیجه گرفت که نانو ذرات SiC باعث ایجاد مورفولوژی کروی و فشرده‌تری شده‌اند. اثر نانو ذرات بر رشد کریستالی و مورفولوژی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co مشابه همان اثر ساخارین است، سرعت جوانه زنی نسبت به سرعت رشد بیشتر است، با این تفاوت که مورفولوژی‌های حاصله با هم متفاوت هستند (شکل‌های ۴-پ، ت و ث).

اندازه ذرات معلق درون الکترولیت بر تحرک آن‌ها نیز نباید چشم پوشی کرد.

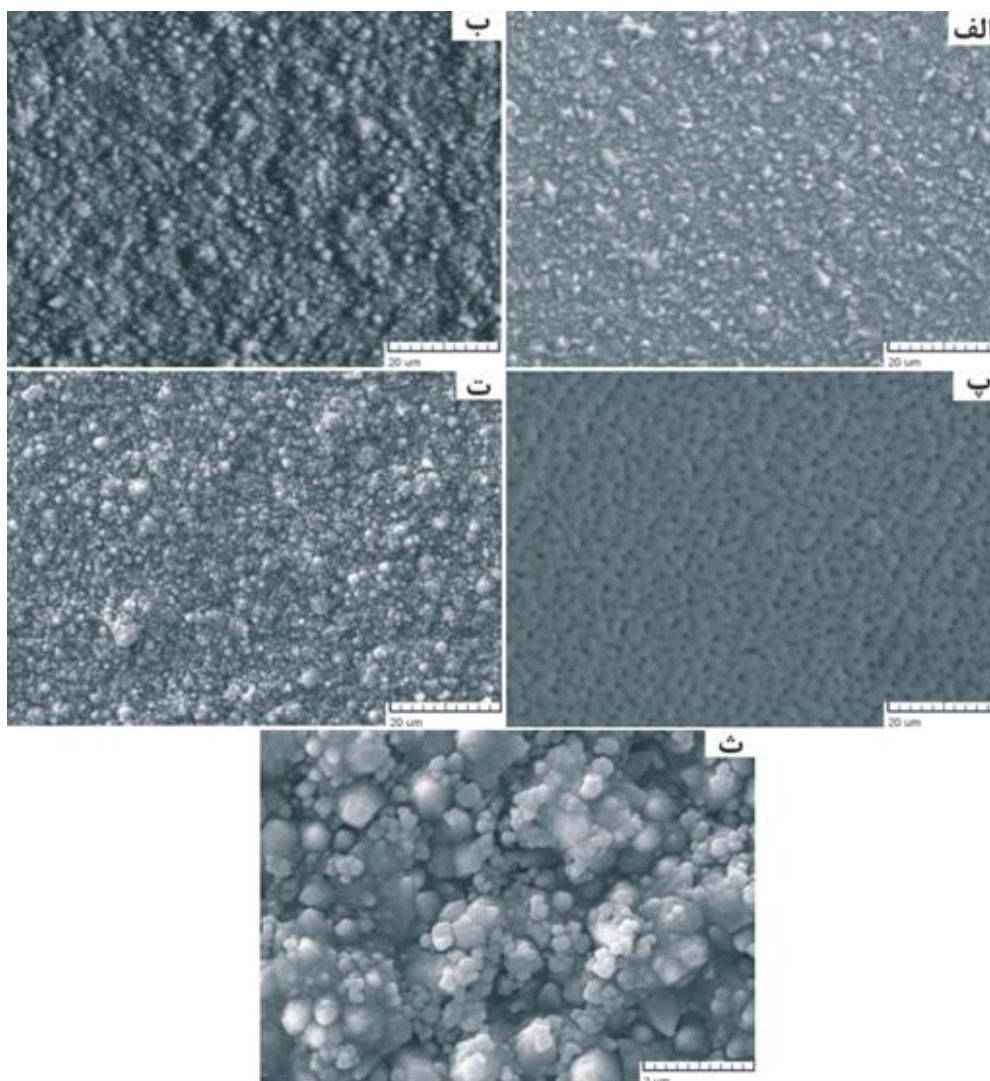
کاهش درصد حجمی نانو ذرات SiC در پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-Co/SiC با افزایش غلظت نانو ذرات در الکترولیت را می‌توان ناشی از کلوخه‌ایی شدن نانو ذرات درون الکترولیت دانست. کلوخه‌ایی شدن ذرات تابع اندازه ذرات و غلظت ذرات درون الکترولیت است. نسبت سطح به حجم ذرات با کاهش اندازه آنها افزایش یافته، منجر به افزایش انرژی سطحی و در نتیجه افزایش اکتیویته ذرات می‌شود. بنابر رابطه ۱ با افزایش اکتیویته، سطح انرژی سیستم (ΔG) افزایش می‌یابد [۵۴].

$$\Delta G = RT \cdot \ln(a) \quad (۱)$$

در این رابطه، ΔG انرژی آزاد گیبس سیستم و پارامترهای T ، R و a به ترتیب ثابت گازها، دما و اکتیویته سیستم هستند. در نتیجه، ذرات با به هم چسبیدن و کاهش نسبت سطح به حجم خود، سیستم را از نظر ترمودینامیکی پایدارتر می‌کنند. بنابراین، به ازای غلظت‌های ثابت ذرات درون الکترولیت، کاهش اندازه ذرات موجب افزایش احتمال کلوخه‌ایی شدن آنها می‌شود. Aal و همکارانش [۳۳] در مطالعه خواص سایشی پوشش‌های کامپوزیتی Ni/micro SiC بیان کردند، علت کاهش مقدار نشست ذرات در غلظت‌های بالا، تشکیل یک فیلم از ذرات کلوخه شده در سطح کاتد بوده که مانع از ادامه نشست ذرات می‌شود.

مورفولوژی و ساختار فازی

در شکل ۴ مورفولوژی سطحی پوشش‌های Ni خالص، Ni-45Co، Ni-Co/Sa و پوشش نانو کامپوزیتی Ni-Co/SiC نشان داده شده است. براساس شکل ۴-الف، سطح پوشش Ni خالص هر می شکل است، در حالیکه پوشش آلیاژی Ni-45Co حاوی ۴۵ Wt.% کبالت دارای مورفولوژی سطحی کروی است (۴-ب).



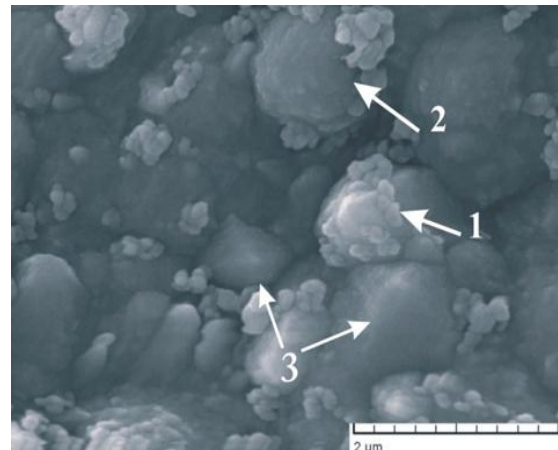
شکل ۴. تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش‌های (الف) Ni خالص، (ب) Ni-45Co، (پ) Ni-Co/Sa و (ت و ث) پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC در دو بزرگنمایی متفاوت.

محل رشد و یا انسداد جبهه رشد نامیده می‌شود. در این حالت، کاتیون‌های فلزی بر روی ذرات جذب شده راسب (احیا) می‌شوند و منجر به فرو رفتن ذرات و جذب قوی می‌گردند. حال محل جدیدی برای جوانه زنی بوجود آمده است (ناحیه ۲ در شکل ۵). این فرایند در طول نشست نانو ذرات و راسب شدن کاتیون‌های فلزی بارها تکرار می‌شود و در پایان منجر به تشکیل ریزساختاری با دانه‌های کروی می‌گردد. در شکل ۵ وجود ساختار هرمی شکل در مورفولوژی سطحی پوشش نانوکامپوزیتی در ناحیه ۳ نشان داده شده است.

شکل ۵ مورفولوژی سطحی پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC را در بزرگنمایی ۵۰ هزار برابر نشان می‌دهد. این تصویر بمنظور توصیف مکانیزم جوانه زنی در سیستم‌های لایه نشانی الکتروشیمیایی کامپوزیتی، از بخشی از نمونه که ریزساختار هرمی زمینه در آن قابل تشخیص بوده، گرفته شده است. در طول فرایند رشد هرم‌ها، نانو ذرات بواسطه نیروی الکتروفورزیس در محل‌های مناسب از سطح هرم، براساس تئوری Guglielmi [۵۶]، جذب ضعیف می‌شوند (ناحیه ۱ در شکل ۵). جذب نانو ذرات منجر به تغییر فرایند رشد هرم شده که در اصطلاح انسداد

کاتیون های Co^{2+} درون الکترولیت کاهش می یابد. از سوی دیگر، گزارش شده در لایه نشانی پوشش های آلیاژی Ni-Co با کاهش غلظت کبالت درون الکترولیت از یک حد مشخص (40 g/l)، ریزساختار کروی به هرمی تبدیل می شود [۱۶]. بنابراین، علت وجود ریزساختار هرمی در پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC را می توان ناشی از کاهش غلظت کبالت درون الکترولیت به زیر حد تغییر ریزساختار (از کروی به هرمی) دانست. همچنین، علت مقدار بیشتر کبالت مشخصه یابی شده با آنالیز EDX در پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC را می توان ناشی از نشست نانو ذراتی دانست که دارای ابر کاتیونی در اطراف خود هستند. از آنجا که جذب کاتیون های Co^{2+} نسبت به کاتیون های Ni^{2+} بر روی سطح ذرات بیشتر است، دانسیته کاتیون های Co^{2+} در ابر کاتیونی اطراف ذرات بیشتر بوده و در نتیجه کبالت بیشتری بواسطه نشست نانو ذرات به سطح کاتد منتقل شده و راسب می شود.

الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به پوشش های Ni خالص، Ni/Sa، Ni/SiC، Ni-45Co، Ni-45Co/Sa و پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC در شکل ۶ نشان داده شده است. مطابق الگوهای حاصله، ساختار کریستالی تمام پوشش های مطالعه شده مکعبی با وجوه مرکز دار (fcc) است. مقایسه این الگوها نشان می دهد شدت پیک های مربوط به سه پوشش آلیاژی Ni-Co (شکل ۶-ت، ث و ج) همواره کمتر از سه پوشش نیکلی (شکل ۶-الف، ب و پ) است. عامل کاهش شدت پیک ها در الگوی پوشش های آلیاژی نسبت به پوشش های نیکلی را می توان ناشی از تغییر ترکیب شیمیایی و تشکیل محلول جامد Ni-Co دانست. براساس فاکتور ساختاری، از آنجا که هر دو نوع پوشش دارای ساختار کریستالی fcc هستند، ضریب فاکتور ساختاری تقریباً یکسانی دارند اما به دلیل تغییر ترکیب شیمیایی ضریب جذب تغییر کرده و منجر به تغییر قابل تشخیص در شدت پیک ها می شود. از مقایسه الگوهای پوشش های آلیاژی با پوشش های

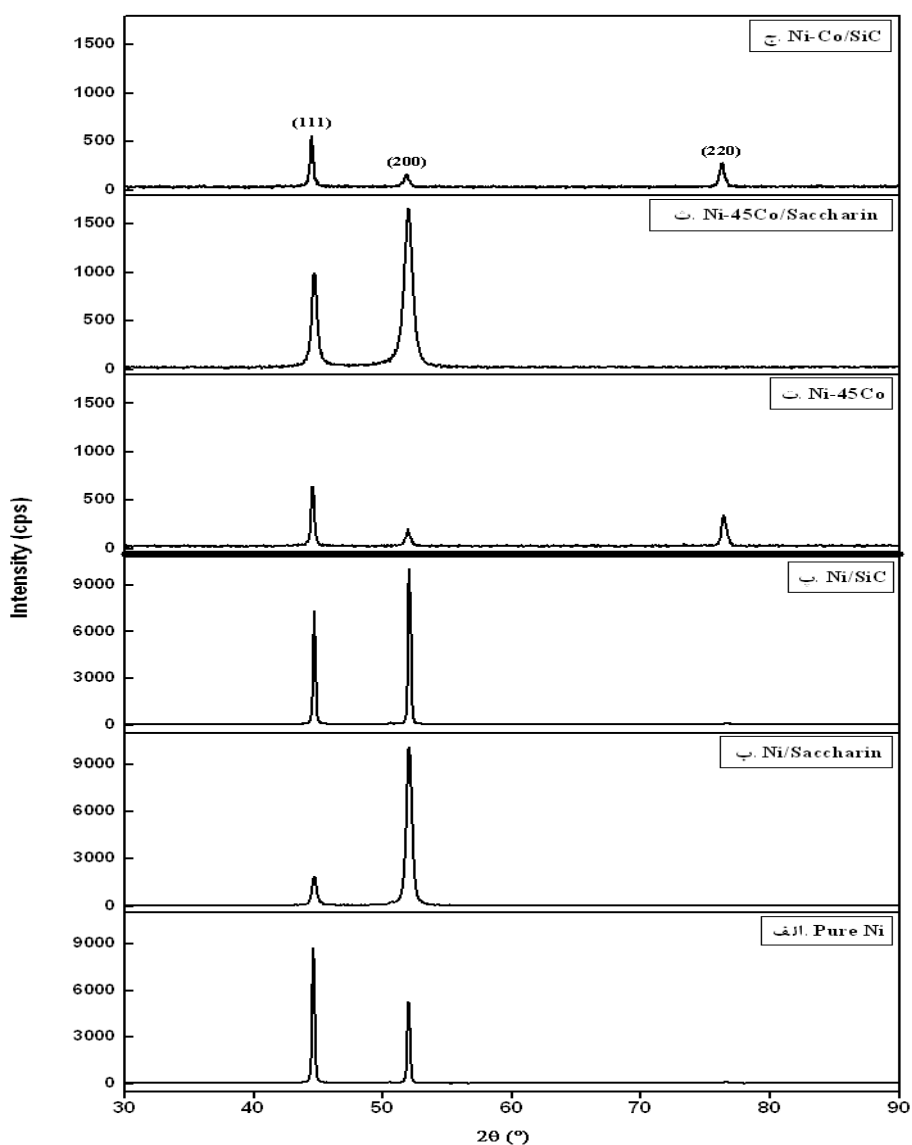


شکل ۵. تصویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC در بزرگنمایی ۵۰ kx.

از آنجا که الکترولیت بکار گرفته شده برای لایه نشانی پوشش های آلیاژی Ni-45Co و نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC دارای ترکیب شیمیایی مشابه است، بنابراین مورفولوژی پوشش آلیاژی Ni-45Co (شکل ۴-ب)، در مورفولوژی سطحی پوشش Ni-Co/SiC نباید شاهد ریزساختار هرمی باشیم. از سوی دیگر، آنالیز EDX انجام شده از نمونه نانوکامپوزیتی نشان داد مقدار کبالت در این پوشش ۵۵ Wt.% است، درحالیکه برای پوشش آلیاژی معادل ۴۵ Wt.% است. علت تشکیل ریزساختار هرمی در برخی نقاط پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC، با وجود مقدار کبالت بیشتر نسبت به پوشش آلیاژی Ni-45Co، را توان براساس تمایل راسب شدن کاتیون های Co^{2+} نسبت به کاتیون های Ni^{2+} توصیف کرد. تحقیقات بعمل آمده نشان می دهند، در لایه نشانی پوشش های کامپوزیتی افزودن کاتیون های Co^{2+} به الکترولیت، منجر به افزایش میزان نشست ذرات درون پوشش ها می شود. علت افزایش میزان نشست ذرات در حضور کاتیون های Co^{2+} ، تمایل بیشتر جذب آنها بر روی سطح ذرات نسبت به کاتیون های Ni^{2+} گزارش شده است [۵۷، ۱۴، ۵۸]. بنابراین، در لایه نشانی پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC با افزودن نانو ذرات SiC به درون الکترولیت، به دلیل جذب بیشتر کاتیون های Co^{2+} نسبت به کاتیون های Ni^{2+} بر روی سطح ذرات، غلظت

ساخارین منجر به تغییر شدت پیک‌ها شده (پوشش Ni-45Co/Sa)، شدت پیک (۲۰۰) را افزایش و (۱۱۱) را کاهش داده است. بررسی بافت پوشش‌ها نشان داد، نشست نانو ذرات در پوشش‌های Ni و Ni-Co تغییر چشم‌گیری در جهت‌گیری مرجح فاز زمینه وجود نیاورده است، در حالیکه لایه نشانی پوشش‌های آلیاژی Ni و Ni-Co در الکترولیت حاوی ساخارین منجر به تغییر جهت‌گیری مرجح فاز زمینه از (۱۱۱) به (۲۰۰) شده است.

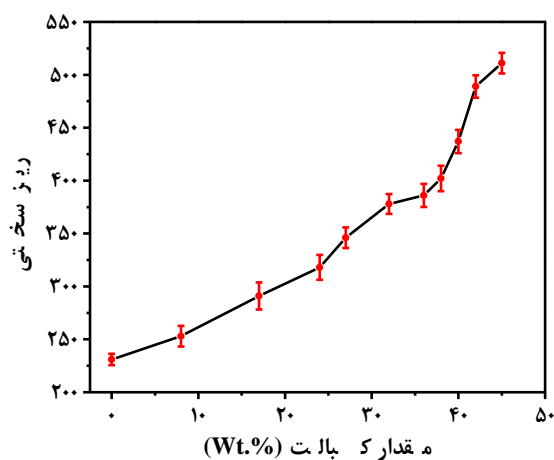
نیکی مشاهده می‌شود، در پوشش‌های آلیاژی یک پیک در ۷۶ درجه ظاهر شده است. پیک‌های موجود در الگوهای پوشش‌های آلیاژی نشانگر تشکیل محلول جامد Ni-Co با ساختار کریستالی fcc هستند. مقایسه الگوهای XRD سه پوشش نیکی (شکل ۶-الف، ب و پ) نشان می‌دهد، ساخارین و نانو ذرات SiC منجر به تغییر شدت پیک‌های (۲۰۰) و (۱۱۱) شده اند، بطوریکه شدت پیک (۲۰۰) افزایش و شدت پیک (۱۱۱) کاهش یافته است. این در حالیست که در الگوی پوشش‌های آلیاژی تنها



شکل ۶. الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) پوشش‌های (الف) Ni خالص، (ب) Ni/Sa، (پ) Ni/SiC، (ت) Ni-45Co، (ث) Ni-45Co/Sa و (ج) پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC.

ریزسختی

رابطه تجربی هال-پیچ عامل افزایش سختی این پوشش‌ها است [۱۶]. Tury و همکارانش [۵۵] در لایه نشانی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co با استفاده از جریان پالسی دلیل کاهش اندازه دانه‌ها را ناشی از جذب هیدروکسیدهای فلزی در محل‌های رشد گزارش کرده‌اند. جذب هیدروکسیدهای فلزی مانع از رشد دانه‌ها شده و در نتیجه منجر به کاهش اندازه دانه‌ها می‌شوند. از آنجا که افزایش غلظت یون‌های کبالت درون الکترولیت با افزایش تشکیل هیدروکسیدهای فلزی همراه است، بنابراین عامل کاهش اندازه دانه‌ها را می‌توان جذب هیدروکسیدهای فلزی، بخصوص هیدروکسید کبالت، دانست.



شکل ۷. تغییرات ریزسختی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co (برحسب ویکرز) نسبت به مقدار کبالت درون پوشش.

تغییرات ریزسختی پوشش‌های Ni خالص، Ni/Sa، Ni/SiC، Ni-45Co، Ni-45Co/Sa و پوشش نانو کامپوزیتی Ni-Co/SiC نسبت به زمینه مسی در شکل ۸ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، همواره سختی پوشش‌های لایه نشانی شده نسبت به زیر لایه مسی بیشتر است. همچنین، بیشترین سختی مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC حاوی ۸/۱ Vol.% نانو

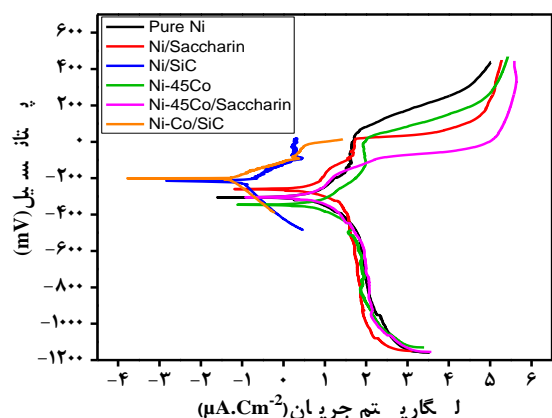
شکل ۷ ریزسختی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co را برحسب تغییرات مقدار کبالت درون پوشش‌ها نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار کبالت سختی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co نیز افزایش می‌یابد. افزایش سختی پوشش‌های آلیاژی عمدتاً تابع ساختار فازی، تشکیل محلول جامد و اندازه دانه‌ها است [۴۱، ۴۴-۴۵]. از آنجا که ساختار فازی تمام پوشش‌های آلیاژی Ni-Co مطالعه شده مشابه بود (fcc)، افزایش سختی را نمی‌توان ناشی از تغییر ساختار فازی دانست. از سوی دیگر، با افزایش درصد کبالت درون پوشش‌های آلیاژی، مقدار اتم‌های کبالت که به طور جانمایی وارد شبکه بلوری شده‌اند افزایش می‌یابد. اتم‌های جزء حل‌شونده (بنابر اختلاف شعاع اتمی با اتم‌های حلال) با ایجاد اعوجاج در شبکه بلوری، تحرک نابجایی‌ها را کاهش داده، منجر به افزایش مقاومت ماده در برابر تغییر شکل پلاستیک و در نتیجه افزایش سختی می‌شوند. بنابراین، تشکیل محلول جامد در افزایش سختی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co می‌تواند سهم باشد.

اما، عامل موثر بر افزایش سختی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co را می‌توان ناشی از کاهش اندازه دانه‌ها دانست و براساس رابطه تجربی هال-پیچ توصیف کرد [۴۱، ۵۹]. براساس این رابطه، با کاهش اندازه دانه‌ها تا یک مقدار مشخص سختی افزایش می‌یابد. مطالعه تغییرات عدد اندازه دانه پوشش‌های آلیاژی Ni-Co حاصل از الگوهای XRD این پوشش‌ها بوسیله رابطه شرر نشان داد، اندازه دانه‌های پوشش‌های آلیاژی Ni-Co با افزایش مقدار کبالت درون پوشش کاهش یافته و بنابر

تغییرات ریزسختی پوشش‌های Ni خالص، Ni/Sa، Ni/SiC، Ni-45Co، Ni-45Co/Sa و پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC نسبت به زمینه مسی در شکل ۸ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، همواره سختی پوشش‌های لایه نشانی شده نسبت به زیر لایه مسی بیشتر است. همچنین، بیشترین سختی مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC حاوی ۸/۱ Vol.% نانو ذرات SiC است. از مقایسه سه پوشش Ni-45Co، Ni-45Co/Sa و Ni-Co/SiC با سه پوشش Ni خالص، Ni/Sa و Ni/SiC می‌توان نتیجه گرفت، آلیاژسازی نیکل با کبالت منجر به افزایش سختی می‌شود، بطوریکه سختی پوشش آلیاژی Ni-45Co از پوشش Ni خالص، پوشش Ni-45Co/Sa از پوشش Ni/Sa و پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC از پوشش نانوکامپوزیتی Ni/SiC بیشتر است. مقایسه ریزسختی پوشش‌های Ni خالص، Ni/Sa و Ni/SiC با یکدیگر نشان می‌دهد، پوشش Ni/Sa دارای سختی بیشتری نسبت به پوشش Ni خالص و پوشش نانوکامپوزیتی Ni/SiC است. بنابراین، ساختارین اثر بیشتری بر افزایش سختی پوشش‌های نیکل نسبت به نانو ذرات SiC دارد. علت این اختلاف در ریزسختی را می‌توان عدد اندازه دانه کوچکتر پوشش Ni/Sa نسبت به پوشش Ni/SiC دانست. این در حالیست که مقایسه ریزسختی پوشش‌های Ni-45Co، Ni-45Co/Sa و Ni-Co/SiC با یکدیگر نشان می‌دهد، بیشترین سختی متعلق به پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC است. بنابراین، نانو ذرات SiC اثر بیشتری بر افزایش سختی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co نسبت به ساختارین دارند. باید اشاره کرد، پوشش‌های آلیاژی لایه نشانی شده در دو حمام با و بدون ساختارین، تحت شرایط لایه نشانی مشابه، تغییر قابل توجهی در میزان سختی نسبت به یکدیگر نشان ندادند. سختی بالای پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC عمدتاً ناشی از نانو ذرات است، چرا که اندازه دانه‌های پوشش‌های آلیاژی Ni-45Co (۱۷/۵ nm) و پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC (۱۹/۸ nm) تقریباً مشابه است. افزایش سختی پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC را می‌توان ناشی از پین شدن مرز دانه‌هایی دانست که نانو ذرات در آن نقاط قرار گرفته‌اند. نشست نانو ذرات در مرز دانه‌ها مانع از تحرک مرزها شده و از این طریق سختی را افزایش داده است.

ذرات SiC است. از مقایسه سه پوشش Ni-45Co، Ni-45Co/Sa و Ni-Co/SiC با سه پوشش Ni خالص، Ni/Sa و Ni/SiC می‌توان نتیجه گرفت، آلیاژسازی نیکل با کبالت منجر به افزایش سختی می‌شود، بطوریکه سختی پوشش آلیاژی Ni-45Co از پوشش Ni خالص، پوشش Ni-45Co/Sa از پوشش Ni/Sa و پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC از پوشش نانوکامپوزیتی Ni/SiC بیشتر است. مقایسه ریزسختی پوشش‌های Ni خالص، Ni/Sa و Ni/SiC با یکدیگر نشان می‌دهد، پوشش Ni/Sa دارای سختی بیشتری نسبت به پوشش Ni خالص و پوشش نانوکامپوزیتی Ni/SiC است. بنابراین، ساختارین اثر بیشتری بر افزایش سختی پوشش‌های نیکل نسبت به نانو ذرات SiC دارد. علت این اختلاف در ریزسختی را می‌توان عدد اندازه دانه کوچکتر پوشش Ni/Sa نسبت به پوشش Ni/SiC دانست. این در حالیست که مقایسه ریزسختی پوشش‌های Ni-45Co، Ni-45Co/Sa و Ni-Co/SiC با یکدیگر نشان می‌دهد، بیشترین سختی متعلق به پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC است. بنابراین، نانو ذرات SiC اثر بیشتری بر افزایش سختی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co نسبت به ساختارین دارند. باید اشاره کرد، پوشش‌های آلیاژی لایه نشانی شده در دو حمام با و بدون ساختارین، تحت شرایط لایه نشانی مشابه، تغییر قابل توجهی در میزان سختی نسبت به یکدیگر نشان ندادند. سختی بالای پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC عمدتاً ناشی از نانو ذرات است، چرا که اندازه دانه‌های پوشش‌های آلیاژی Ni-45Co (۱۷/۵ nm) و پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC (۱۹/۸ nm) تقریباً مشابه است. افزایش سختی پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC را می‌توان ناشی از پین شدن مرز دانه‌هایی دانست که نانو ذرات در آن نقاط قرار گرفته‌اند. نشست نانو ذرات در مرز دانه‌ها مانع از تحرک مرزها شده و از این طریق سختی را افزایش داده است.

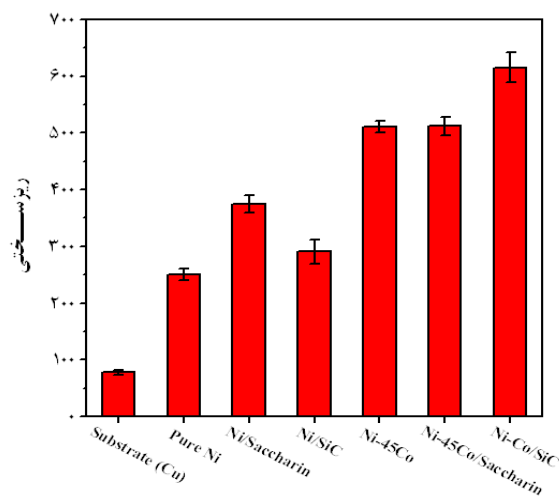
براساس شکل ۹ و نتایج ارائه شده در جدول ۲، پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC نسبت به سایر پوشش‌های مطالعه شده پتانسیل خوردگی مثبت تری داشته و رفتار نجیب تری از خود نشان می‌دهد. براساس داده‌های حاصله می‌توان نتیجه گرفت، پوشش‌های لایه‌نشانی الکتروشیمیایی شده در الکترولیت حاوی افزودنی ساخارین، مقاومت به خوردگی بسیار کمتری نسبت به پوشش‌های نانوکامپوزیتی دارند.



شکل ۹. منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های Ni خالص، Ni/Sa، Ni/SiC، Ni-45Co، Ni-45Co/Sa و پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC.

مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی را می‌توان ناشی از فعال شدن چندین مکانیزم موثر بر رفتار خوردگی، بواسطه نشست نانو ذرات SiC دانست. بنابر میزان رسانایی، ذرات تقویت کننده قادر به تغییر سطح موثر در معرض حملات خوردگی هستند [۴۴]. بطوریکه، ذرات نارسانا باعث کاهش سطح و ذرات رسانا باعث افزایش سطح مؤثر تحت حملات خوردگی می‌شوند. از آنجا که SiC یک ماده نیمه رسانا است، بنابر مقدار نانو ذرات SiC در پوشش‌های نانوکامپوزیتی، بخشی از سطح فلزی پوشش با رسانایی بالا با این فاز نیمه رسانا جایگزین (پوشیده) می‌شود. بنابراین، سطح مؤثر در معرض حملات خوردگی کاهش می‌یابد. همچنین، اختلاف رسانایی بین ذرات SiC و زمینه موجب تشکیل

است. افزایش سختی پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC را می‌توان ناشی از پین شدن مرز دانه‌هایی دانست که نانو ذرات در آن نقاط قرار گرفته‌اند. نشست نانو ذرات در مرز دانه‌ها مانع از تحرک مرزها شده و از این طریق سختی را افزایش داده است.



شکل ۸. ریزسختی زیر لایه مسی و پوشش‌های Ni خالص، Ni/Sa، Ni/SiC، Ni-45Co، Ni-45Co/Sa و پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC.

مقاومت به خوردگی

منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های Ni خالص، Ni/Sa، Ni/SiC، Ni-45Co، Ni-45Co/Sa و پوشش نانو کامپوزیتی Ni-Co/SiC در شکل ۹ نشان داده شده‌اند. همچنین، داده‌های الکتروشیمیایی استخراج شده از این منحنی‌ها در جدول ۲ لیست شده‌اند. دانسیته جریان خوردگی پوشش‌ها با استفاده از رابطه Stern-Geary و تلافی شیب‌های تافلی رسم شده بر شاخه‌های آندی و کاتدی منحنی‌های پلاریزاسیون تعیین شد. براساس نتایج حاصله، پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni/SiC و Ni-Co/SiC مقاومت به خوردگی قابل توجهی نسبت به سایر پوشش‌ها از خود نشان داده‌اند. کمترین دانسیته جریان خوردگی و بیشترین مقاومت به خوردگی در محلول نمک ۳/۵ Wt.% مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC است. از نقطه نظر پتانسیل خوردگی نیز

میکروپیل‌های گالوانیکی در سطح پوشش شده که باعث خوردگی موضعی زمینه در اطراف ذرات می‌شوند [۳۶]. اما با توجه به نشست زیاد نانو ذرات SiC، یک توزیع سطحی وسیع و یکنواخت از میکروپیل‌های گالوانیکی در سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی بوجود می‌آید. بنابراین، با تشکیل میکروپیل‌های گالوانیک در سراسر سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی، به دلیل اختلاف پتانسیل بین ذرات تقویت کننده و زمینه، خوردگی از حالت موضعی و حفره دار شدن به خوردگی یکنواخت تبدیل می‌شود.

اثر اندازه دانه بر رفتار خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی ناشی از عملکرد هم زمان چندین مکانیزم وابسته به هم است. مرز دانه‌ها محل برخورد چند دانه با جهت‌گیری کریستالی متفاوت هستند که بیشترین آشفتگی از نظر نظم اتمی را دارند. از آنجا که در دمای پایین ضریب نفوذ از طریق مرزدانه چندین برابر بیشتر از درون‌دانه است، مرز دانه‌ها محل‌های مناسبی برای انتقال فاز خورنده (مثلا در محیط حاوی یون‌های Cl⁻) به درون پوشش و نیز زیر لایه هستند. بنابراین، مرز دانه‌ها محل‌های مناسب برای

حملات خوردگی بوده، که در نتیجه کاهش اندازه دانه‌ها، منجر به کاهش مقاومت به خوردگی می‌شوند [۶۰]. از سوی دیگر، کاهش اندازه دانه‌ها و افزایش چگالی مرزها اثرات مفیدی نیز بر بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌ها دارد. با کاهش اندازه دانه‌ها، که محل‌های پر انرژی در ساختار فلزات هستند، حملات خوردگی تشدید شده و خوردگی افزایش می‌یابد. از آنجا که دانسیته مرز دانه‌ها در مواد نانو ساختار نسبت به کل ماده زیاد است، بنابراین بخش اعظمی از سطح تحت حملات خوردگی قرار خواهد گرفت. گویی کل سطح به طور یکنواخت خورده می‌شود و یک لایه از مواد خورنده سطح را فرا می‌گیرد. اگر این لایه مواد خورنده متخلخل نباشد می‌تواند نقش لایه محافظ و پسیو را در سطح بازی کرده و مقاومت به خوردگی را بهبود بخشد. بررسی این اثر مرزدانه‌ها بر رفتار خوردگی، نیازمند مطالعات بیشتری است.

جدول ۲. نتایج الکتروشیمیایی حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های Ni، Ni/Sa، Ni/SiC، Ni-45Co، Ni-45Co/Sa و پوشش Ni-Co/SiC نانوکامپوزیتی

Coatings	Co (Wt.%)	SiC (Vol.%)	E _{ocp} (mV)	β _a (mV/dec)	β _c (mV/dec)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA.Cm ⁻²)	R _p (kΩ.Cm ²)
Pure Ni	صفر	صفر	-۳۰۵	۱۷۴/۸	۱۴۰/۷	-۳۰۳	۴/۷۸	۷/۰۸
Ni/Sa	صفر	صفر	-۲۶۰	۲۴۶/۲	۹۳/۸	-۲۶۸	۴/۵	۶/۵۶
Ni/SiC	صفر	۲/۰	-۲۱۸	۱۱۶/۹	۲۱۸/۰	-۲۲۷	۰/۱۰۸	۳۰۵/۳۰
Ni-45Co	۴۵/۰	صفر	-۳۴۶	۱۱۷/۴	۱۲۰/۹	-۳۵۴	۶/۵۷	۴/۷۵
Ni-45Co/Sa	۴۴/۶	صفر	-۳۰۴	۲۳۱/۰	۱۶۳/۹	-۲۹۶	۵/۸۶	۷/۱۰
Ni-Co/SiC	۵۵/۰	۸/۱	-۲۰۱	۷۱/۲	۱۷۶/۵	-۱۹۹	۰/۰۵۰	۴۳۹/۴۶

نتیجه گیری

به منظور بررسی اثر افزودنی ساختارین و نانو ذرات SiC بر خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی، پوشش‌های Ni خالص و آلیاژی Ni-Co، پوشش‌های Ni/Sa، Ni/SiC، Ni-Co/Sa و Ni-Co/SiC به روش لایه نشانی

الکتروشیمیایی بر روی کاتدهای افقی تولید شدند. از مقایسه نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت:

(۱) افزایش غلظت کبالت درون الکترولیت لایه نشانی پوشش‌های آلیاژی Ni-Co منجر به افزایش مقدار کبالت

آلیاژی Ni-Co را می‌توان کاهش اندازه دانه‌ها دانست، و براساس رابطه تجربی هال-پیچ توصیف کرد.

(۷) مقایسه عدد سختی پوشش‌های مطالعه شده نشان داد، سختی پوشش‌های Ni خالص، Ni/Sa و Ni/SiC نسبت به پوشش‌های Ni-45Co، Ni-45Co/Sa و Ni-Co/SiC کمتر است.

(۸) در بین پوشش‌های مطالعه شده، بیشترین سختی مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC حاوی ۸/۱ Vol.% نانو ذرات SiC است (۶۱۵ HV). علت افزایش سختی در این پوشش بنابر اندازه دانه تقریباً مشابه با پوشش آلیاژی Ni-45Co را می‌توان ناشی از اثر ممانعت‌کننده نانو ذرات در برابر تحرک مرز دانه‌ها حین تغییر شکل پلاستیک دانست.

(۹) پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni/SiC و Ni-Co/SiC مقاومت به خوردگی قابل توجهی نسبت به سایر پوشش‌های مطالعه شده از خود نشان داده‌اند. مقاومت به خوردگی بالای پوشش‌های نانوکامپوزیتی را می‌توان عمدتاً ناشی از تغییر سطح مؤثر تحت حملات خوردگی، تشکیل میکروپیل‌های گالوانیک بین ذره و زمینه، و کاهش اندازه دانه‌ها دانست.

در این پوشش‌ها شد. افزایش مقدار کبالت در پوشش‌های آلیاژی Ni-Co رفتار هم رسوبی غیر عادی از خود نشان داد.

(۲) لایه نشانی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC در الکترولیت حاوی غلظت‌های مختلف نانو ذرات SiC و تحت دانسیته جریان‌های مختلف نشان داد، بیشترین میزان نشست نانو ذرات مربوط به الکترولیت حاوی ۵ g/l SiC و دانسیته جریان 3 A/dm^2 است.

(۳) تغییر ترکیب شیمیایی الکترولیت منجر به تغییر مورفولوژی سطحی پوشش‌های Ni خالص شد. بطوریکه، پوشش Ni خالص دارای مورفولوژی هرمی، پوشش آلیاژی Ni-45Co دارای مورفولوژی فشرده کروی، پوشش‌های Ni/Sa و Ni-45Co/Sa دارای مورفولوژی بسیار فشرده با ریزساختار سوزنی شکل و پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni/SiC و Ni-Co/SiC دارای مورفولوژی کروی بودند.

(۴) علت وجود ریزساختار هرمی در پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC، علی‌رغم مقدار کبالت بیشتر (۵۵ Wt.%) نسبت به پوشش آلیاژی Ni-45Co (۴۵ Wt.%) را می‌توان ناشی از کاهش غلظت کبالت درون الکترولیت به دلیل تمایل بیشتر جذب کاتیون‌های Co^{2+} در سطح نانو ذرات SiC نسبت به کاتیون‌های Ni^{2+} و در نتیجه تغییر ترکیب شیمیایی الکترولیت دانست.

(۵) افزودن ساخارین به الکترولیت لایه نشانی پوشش‌های Ni و Ni-Co منجر به تغییر جهت گیری مرجح پوشش‌ها از (۱۱۱) به (۲۰۰) شد، اما نشست نانو ذرات SiC تأثیری بر جهت گیری پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Co/SiC نداشت.

(۶) با افزایش مقدار کبالت در پوشش‌های آلیاژی Ni-Co، سختی افزایش یافت. علت افزایش سختی پوشش‌های

منابع

1. J. Mazia and D. S. Lashmore, *Electroplated Coatings*, Metals ASM Handbook, 9th Edition, Vol. 13, Metals Park, Ohio, (1992).
2. D. T. Gawne and T. G. P. Gudyanga, *Wear Behavior of Chromium Electrodeposits, Coatings and surface treatment for corrosion and wear resistance*, Chapter 2, Institute of Corrosion Science and Technology, (1984).
3. K. G. Budinski, *Wear Characteristics of Industrial Platings, Selection and use of wear tests for coatings*, ASTM STP 769, American Society for Testing and Materials, (1982) 118.
4. B. Jackson, R. Macary and G. Shawhan, *Low Phosphorus Electroless Nickel Coating Technology*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, (1990) 75.
5. D. T. Gawne and U. Ma, *Structure and Wear of Electroless Nickel Coatings*, Material Science Technology (1987) 228.
6. O. Hammami, L. Dhouibi and E. Triki, *Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution* Surface and Coatings Technology 203 (2009) 2863-2870.
7. N. Eliaz, T. M. Sridhar and E. Gileadi, *Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition*, Electrochimica Acta 50 (2005) 2893-2904.
8. A. Naor, N. Eliaz and E. Gileadi, *Electrodeposition of rhenium-nickel alloys from aqueous solutions*, Electrochimica Acta 54 (2009) 6028-6035.
9. E. B. Lehman, *Electrodeposition of protective Ni-Cu-Mo coatings from complex citrate Solutions*, Surface and Coatings Technology 151 (2002) 440-443.
10. R. Mishra, B. Basu, R. Balasubramaniam, *Effect of grain size on the tribological behavior of nanocrystalline nickel*, Materials Science and Engineering A 373 (2004) 370-373.
11. A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek and M. Baraniak, *Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte*, Surface and Coatings Technology 183 (2004) 127-133.
12. B. R. Tian and Y. F. Cheng, *Electrolytic deposition of Ni-Co-Al₂O₃ composite coating on pipe steel for corrosion/erosion resistance in oil sand slurry*, Electrochimica Acta 53 (2007) 511-517.
13. M. Srivastava, V. K. W. Grips, A. Jain and K. S. Rajam, *Influence of SiC particle size on the structure and tribological properties of Ni-Co composites*, Surface and Coatings Technology 202 (2007) 310-318.
14. M. Pushpavanam, H. Manikandan and K. Ramanathan, *Preparation and characterization of nickel-cobalt-diamond electro-composites by sediment co-deposition*, Surface and Coatings Technology, 201 (2007) 6372-6379.
15. M. Srivastava, V. K. W. Grips, A. Jain and K. S. Rajam, *Influence of Co on Si₃N₄ incorporation in electrodeposited Ni*, Journal of Alloys and Compounds 469 (2009) 362-365.
16. B. Bakhit, *Study on the production and corrosion behavior of electrodeposited Ni-M/SiC nanocomposite coatings*, M.Sc. Thesis, Advanced Materials Research Center, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran, summer 2010.
17. S. Hassani, K. Raeissi and M. A. Golozar, *Effects of saccharin on the electrodeposition of Ni-Co nanocrystalline coatings*, Journal of Applied Electrochemistry 38 (2008) 689-694.
18. Y. Li, H. Jiang, D. Wang and H. Ge, *Effects of saccharin and cobalt concentration in electrolytic solution on microhardness of nanocrystalline Ni-Co alloys*, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 4952-4956.

۱۹. تاکستانی مهدی و دهقانیان چنگیز، آبرکاری پوشش نیکل-کبالت نانو ساختار با استفاده از افزودنی ساخارین، دهمین سمینار ملی مهندسی سطح، اصفهان، ۱۳۸۸.

20. E. Moti, M. H. Shariat and M. E. Bahrololoom, *Electrodeposition of nanocrystalline nickel by using rotating cylindrical electrodes*, Materials Chemistry and Physics 111 (2008) 469-474.
21. J. Kang, W. Zhao and G. Zhang, *Influence of electrodeposition parameters on the deposition rate and microhardness of nanocrystalline Ni coatings*, Surface and Coatings Technology 203 (2009) 1815-1818.
22. Y. Ku, W. Ming, Li Qun, Y. Jun and L. Lian, *Effects of saccharin on microstructure and property of electro-deposited Ni-Fe alloys*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19 (2009) 805-809.
23. A. Hovestad, and L. J. J. Janssen, *Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix*, Journal of Applied electrochemistry, (1995) 519-527.
24. N. K. Shrestha, M. Masulo, and T. Saji, *Composite plating of Ni/SiC using azo-cationic surfactants and wear resistance of coatings*, Wear (2003) 555-564.
25. E. A. Pavlatou, M. Stroumbouli, P. Gyftou, and N. Spyrellis, *Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits*, Journal of Applied Electrochemistry 36 (2006) 385-394.
26. P. Gyftou, M. Stroumbouli, E. A. Pavlatou, P. Asimidis, and N. Spyrellis, *Tribological study of Ni matrix composite coatings containing nano and micro SiC particles*, Electrochimica Acta 50 (2005) 4544-4550.
27. M. D. Ger, *Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants*, Materials Chemistry and Physics 87 (2004) 67-74.
28. S. K. Kim and H. J. Yoo, *Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electrodeposition*, Surface and Coatings Technology, (1998), 564-569.
29. W. Metzger, R. Oft, G. Laux, and H. Harst, *Electrodeposition of dispersed layers*, Galvanoteknik 61 (1970) 998.
30. P. Gyftou, E. A. Pavlatou and N. Spyrellis, *Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites*, Applied Surface Science 254 (2008) 5910-5916.
31. K. H. Hou, M. D. Ger, L. M. Wang and S. T. Ke, *The wear behavior of electro-codeposited Ni-SiC composites*, Wear 253 (2002) 994.
32. Y. Zhou, H. Zhang and B. Qian, *Friction and wear properties of the co-deposited Ni-SiC nanocomposite coating*, Applied Surface Science 253 (2007) 8335-8339.
33. A. A. Aal, K. M. Ibrahim and Z. H. Hamid, *Enhancement of wear resistance of ductile cast iron by Ni-SiC composite coating*, Wear 260 (2006) 1070-1075.
34. T. Lampke, D. Dietrich, A. Leopold, G. Alisch, and B. Wielage, *Cavitation erosion of electroplated nickel composite coatings*, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 3967-3974.
35. I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransær and J. P. Celis, *Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by codepositing SiC-particles with electrolytic nickel*, Corrosion Science 45 (2003) 1173-1189.
36. Z. Y. Bo and D. Y. Zhu, *Oxidation resistance of co-deposited Ni-SiC nanocomposite coating*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 17 (2007) 925-928.
37. M. Lekka, N. Kouloumbi, M. Gajo, and P. L. Bonora, *Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings*, Electrochimica Acta 50 (2005) 4551-4556.
38. L. Benea, P. L. Bonora, A. Borello and S. Martelli, *Wear corrosion properties of nano-structured SiC-Ni composite*

- coatings obtained by electroplating, *Wear* (2001) 955-1003.
39. <http://ongmacmotorcycles.com.au/crf450r.htm>
 40. <http://www.og-tech.com/Ni-SiC-Plated-Cylinder.html>
 41. G. E. Dieter, *mechanical metallurgy*, McGraw-Hill Inc, 1988.
 42. M. A. Mayers, A. Mishra and D. J. Benson, *Mechanical properties of nanocrystalline materials*, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 427-556.
 43. X. H. Chen, C. S. Chen, H. N. Xiao, F. Q. Cheng, G. Zhang and G. J. Yi, *Corrosion behavior of carbon nanotubes-Ni composite coating*, *Surface and Coatings Technology* 191 (2005) 351-356.
 44. L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu and T. Xu, *Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits*, *Apply Surface Science* 242 (2005) 326-332.
 45. M. Srivastava, V. E. Selvi, V. K. W. Grips and K. S. Rajam, *Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel-cobalt alloy coatings* *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 3051-3060.
 46. E. Gómez, E. Pellicer and E. Valles, *Structural, magnetic and corrosion properties of electrodeposited cobalt-nickel-molybdenum alloys*, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 275-281.
 47. J. Edward, *Coating and Surface Treatment Systems for Metals; a Comprehensive Guide to Selection*. ASM International (1997).
 48. P. Fricoteaux and C. Rousse, *Influence of substrate, pH and magnetic field onto composition and current efficiency of electrodeposited Ni-Fe alloys*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 612 (2008) 9-14.
 49. O. Younes-Metzler, L. Zhu and E. Gileadi, *The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel*, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 2551-2562.
 50. R. Fratesi, G. Roventi, G. Giuliani and C. R. Tomachuk, *Zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths*, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 1088-1094.
 51. G. Qiao, T. Jing, N. Wang, Y. Gao, X. Zhao, J. Zhou and W. Wang, *High-speed jet electrodeposition and microstructure of nanocrystalline Ni-Co alloys*, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 85-92.
 52. E. Gómez, J. Ramirez and E. Valles, *Electrodeposition of Co-Ni alloys*, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 71-79.
 53. A. Bai and C. C. Hu, *Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel/cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry*, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3447-3456.
 54. D. R. Gaskell, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, 4th Edition, Taylor & Francis, 2003.
 55. B. Tury, G. Z. Radnóczy, G. Radnóczy and M. L. Varsányi, *Microstructure properties of pulse plated Ni-Co alloy*, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 331-335.
 56. N. Guglielmi, *Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths*, *Journal of the Electrochemical Society*, 119 (1972) 1009-1112.
 57. A. Afshar, M. Ghorbani and M. Mazaheri, *Electrodeposition of graphite-bronze composite coatings and study of electroplating characteristics*, *Surface and Coatings Technology* 187 (2004) 293-299.
 58. H. Liu and W. Chen, *Reactive oxide-dispersed Ni₃Al intermetallic coatings by sediment co-deposition*, *Intermetallics* 13 (2005) 805-817.
 59. C. S. Pande and K. P. Cooper, *Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials*, *Progress in Materials Science* 54 (2009) 689-706.
 60. J. W. Dini, *Electrodeposition, The Materials Science of Coatings and Substrates*, Noyes Publications, 1993.