

## ایجاد پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-B<sub>4</sub>C بر روی مس به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی و بررسی رفتار خوردگی آن‌ها

عادله فامیلی‌فرد<sup>\*۱</sup>، حسین یوزباشی‌زاده<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

<sup>۲</sup>دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۹۳/۳/۱۰. تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۳/۶/۲۲. تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۶/۳۰

**چکیده:** پوشش‌های نانو کامپوزیتی امروزه با توجه به خواص منحصر به فردی مانند سختی، مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی بالا کاربرد فراوانی در صنایع مختلف ایجاد کرده‌اند. ذرات کاربید بور (B<sub>4</sub>C) از مواد سخت می‌باشد که به عنوان ذرات تقویت‌کننده در رسوب‌دهی الکتروشیمیایی به کار رفته است. هدف از این پژوهش، بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر مورفولوژی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-B<sub>4</sub>C می‌باشد. در این تحقیق، پوشش نانو کامپوزیتی Ni-B<sub>4</sub>C بر روی زیرلایه مسی توسط جریان مستقیم (DC) در حمام وات حاوی سولفات نیکل (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)، کلرید نیکل (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)، اسیدبوریک (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)، همراه با افزودنی‌های پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) و سدیم‌دودسیل‌سولفات (SDS) تشکیل شد. مورفولوژی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی انتشار میدانی (FESEM) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همچنین مقاومت به خوردگی توسط آزمون پلاریزاسیون اندازه‌گیری شد. با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق، شرایط بهینه تشکیل پوشش در غلظت ۱۰ g/l از نانوذرات کاربید بور در ترکیب حمام، در چگالی جریان ۵ A/dm<sup>2</sup> و در مدت زمان رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، ۳۰ دقیقه به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** نانو کامپوزیت، نیکل، کاربید بور، حمام وات.

## The Creation of Nanocomposite Ni-B<sub>4</sub>C Coatings on Cu by Electrocodeposition and Investigation of Corrosion Behavior

Adele Familifard<sup>\*1</sup> and Hossein Yoozbashizadeh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Islamic Azad University of Science and Research, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Sharif University of Technology, Tehran, Iran

**Abstract:** Nowadays, nano composite coatings have created many applications in different industries with due to unique properties such as hardness, good wear resistance and high corrosion resistance. B<sub>4</sub>C particles are hard substance that they are used as a reinforced particle in electrodeposition process. The aim of this research is, investigation of various parameters on morphology, and corrosion resistance of Ni-B<sub>4</sub>C nano composite coatings. In this study, Ni-B<sub>4</sub>C nanocomposite coating was formed on copper substrate by direct current (DC) at Watts bath contained nickel sulfate (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O), Nickel Chloride (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), Boric Acid (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) with Poly Vinyl Pyrrolidone (PVP) and Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) surfactants. The morphology of nanocomposite coatings were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and field emission scanning electron microscope (FESEM). Also, corrosion resistance was measured by polarization test. The hardness of coatings were measured by micro hardness test. According to the results obtaining in this study, beyond of optimum condition, the concentration of B<sub>4</sub>C is 10 g/l, current density is 5 A/dm<sup>2</sup> and the electrodeposition time is 30 minute.

**Keywords:** Nanocomposite, Nickel, B<sub>4</sub>C, Watts Bath.

## ۱- مقدمه

وسيله نیروهای کلمبی به شدت جذب سطح کاتد می‌شود و در نتیجه منطبق با رشد زمینه فلزی می‌باشد [۶].

مهم‌ترین پارامترهای فرآیند که بر روی ترکیب رسوب شناسایی شده‌اند، شامل جهت‌گیری الکتروود، ویژگی‌های ذرات (مانند اندازه، شکل و نوع)، چگالی جریان و مدولاسیون جریان، ترکیب، دما و pH الکتروولیت و بار ذرات درون الکتروولیت است. تاثیر عوامل متغیر در فرآیند رسوب‌دهی الکتروشیمیایی با تغییر در مقدار ترکیب ذرات ارزیابی می‌شود. این موضوع که تاثیر پارامترهای خاص فرآیند، اغلب به هم وابسته بوده و ممکن است برای ترکیبات مختلف فلز - ذره تغییر کند، تایید شده است [۷].

ذرات تقویت‌کننده مختلفی مانند اکسیدها، کاربیدها، نیتريد‌ها، سولفیدها، پلیمرها، گرافیت و نانوفیبرها و نانولوله‌های کربنی، ذرات فلزی و الماس هریک با توجه به خواص ویژه آن‌ها، به زمینه فلزی افزوده می‌شوند [۸]. کاربیدها از دیگر گروه‌های با اهمیت و پرکاربرد سرامیک‌ها هستند [۹]. در بین سرامیک‌های غیراکسیدی، کاربید بور و کاربید سیلکون به دلیل پایداری و خواص مکانیکی، هدایت حرارتی و مقاومت در برابر شوک حرارتی و اکسیداسیون و مقاومت به خوردگی دارای اهمیت می‌باشند. رسوب‌دهی ذرات B<sub>4</sub>C با دیگر سرامیک‌ها تفاوت دارد. مهم‌ترین وجه تمایز B<sub>4</sub>C با دیگر سرامیک‌ها، هدایت الکتریکی و خاصیت آب‌گریزی این ذره است. به همین دلیل امکان رسوب B<sub>4</sub>C از حمام‌های با غلظت اندک نیز وجود داشته و ذرات درون پوشش با استحکام بیشتری قرار می‌گیرند و خواص سطحی بهتری فراهم می‌کنند [۱۰]. سومین ماده سخت شناخته شده B<sub>4</sub>C می‌باشد که از نظر درجه‌بندی بعد از الماس با سختی  $8500-8000 \text{ Kg/mm}^2$  و نیتريد بور مکعبی با سختی  $4600-4500 \text{ Kg/mm}^2$  می‌باشد. سختی و نقطه ذوب بالای B<sub>4</sub>C به دلیل پیوندهای کووالانت در ساختار این ماده است [۱۱و۱۲].

روش‌های مختلفی جهت تولید پوشش‌های کامپوزیتی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به رسوب‌دهی فیزیکی فاز بخار (PVD)<sup>۱</sup>، رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار (CVD)<sup>۲</sup>، پوشش‌های اسپری حرارتی، پوشش‌های تبدیلی نیتريدی/فلزی، رسوب‌دهی تیخیری به کمک پلاسما<sup>۳</sup>، روش‌های رسوب‌دهی به کمک لیزر<sup>۴</sup> و رسوب‌دهی الکتروشیمیایی اشاره نمود. یکی از نوآوری‌هایی که منجر به تولید پوشش‌هایی با خواص و کارایی بسیار مناسب‌تری شده، پوشش‌دهی کامپوزیتی و به خصوص پوشش‌دهی الکتروشیمیایی از طریق رسوب‌دهی هم‌زمان زمینه و فاز تقویت‌کننده است [۱]. دارای مزایایی مانند ضخامت مناسب، یکنواختی رسوب در زیر لایه‌هایی با شکل پیچیده، توزیع همگن ذرات و پیوستگی فرآیند می‌باشد [۲]. همچنین این روش به دلیل قیمت پایین و کاربرد صنعتی، سرعت تولید بالا و انجام فرآیند در دما و فشار محیط، مقاومت به خوردگی، سختی و مقاومت به سایش در مقایسه با شیوه‌های دیگر دارای مزیت است. اگرچه مشکلاتی مانند توزیع ذرات در حمام‌های آبکاری و آگلومره شدن می‌تواند وجود داشته باشد. به منظور جلوگیری از آگلومره شدن از هم‌زمان استفاده می‌شود که باعث یکنواخت شدن پوشش می‌گردد [۳]. واکنش ذرات موجود در الکتروولیت به خواص سطحی ذره بستگی دارد که با نوع ذره، ترکیب حمام، pH تعیین می‌شود [۵و۴].

چندین مدل تئوری به منظور تشریح مکانیزم فرآیند رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پیشنهاد شده است. از مهم‌ترین این مدل‌ها، مدل گاگلیلمی<sup>۶</sup> می‌باشد که در سال ۱۹۷۲ پیشنهاد شد. بر طبق این مکانیزم، فرآیند شامل دو مرحله می‌باشد. ذرات جامد با ابری از یون‌های جذب شده در الکتروولیت در محلول احاطه شده و در اولین مرحله، جذب فیزیکی در سطح الکتروود رخ می‌دهد زمانی که ذرات به سطح کاتد می‌رسند جذب آن‌ها توسط نیروهای واندروالس می‌باشد. در دومین مرحله، ذرات به

- 1- Physical Vapor Deposition
- 2- Chemical Vapor Deposition
- 3- Plasma-assisted vapor deposition
- 4- Laser Cladding
- 5- Electrocodeposition (ECD)
- 6- Guglielmi

## ۲- روش تحقیق

در این تحقیق از نمونه‌های مسی با خلوص ۹۹/۹۸٪، به ابعاد ۲cm×۴cm و ضخامت ۳mm به عنوان زیرلایه استفاده شد. برای آماده‌سازی، ابتدا نمونه‌ها توسط سنباده کاربید سیلیسیمی تا شماره ۲۰۰۰ پرداخت، پولیش و سپس تحت عملیات چربی‌گیری و اکسیدزدایی قرار گرفتند. چربی‌گیری در استون به مدت ۱۰ دقیقه به روش آلتراسونیک، اکسیدزدایی در محلول اسید سولفوریک ۰/۰۱ مولار در مدت زمان ۱ دقیقه انجام شد. بعد از انجام هر مرحله نمونه‌ها با آب و الکل شسته شدند. حمام مورد استفاده در این پژوهش از نوع حمام وات بوده و ترکیب شیمیایی و میزان آن در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی (حمام وات) مورد استفاده در این پژوهش.

نوع ماده (فرمول شیمیایی)	مقدار (g/l)
سولفات نیکل ۶ آبه (NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O)	۲۷۵
کلرید نیکل ۶ آبه (NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	۴۰
اسید بوریک (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	۴۰
سدیم دودسیل سولفات (SDS)	۰/۵
پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)	۰/۵

لازم به ذکر است مواد به کار برده شده در تهیه محلول آبکاری ساخت شرکت Merck آلمان بوده است. همچنین از نانوذرات کاربید بور (تولید شده در چین، در ابعاد حدود ۹۰nm، و دارای خلوص ۹۹/۹۹ درصد) و ورق نیکلی با خلوص ۹۹/۹۵ درصد، جهت پوشش‌دهی استفاده شد. در این تحقیق، دمای حمام، دور هم‌زن و pH و چگالی جریان اعمالی از عوامل ثابت و غلظت نانوذرات و مدت زمان پوشش‌دهی از عوامل متغیر می‌باشند که شرایط آن در جدول (۲) آمده است.

جدول ۲. شرایط رسوب‌دهی الکتروشیمیایی تشکیل پوشش.

ویژگی	مقدار
دمای حمام	۴۵±۳(°C)
دور هم‌زن	۵۰۰ (rpm)
pH	~۴/۵
غلظت نانو ذرات کاربید بور	۵ و ۱۵ و ۲۰ و ۳۰ و ۴۰ (g/l)
چگالی جریان اعمالی	۵ (A/dm <sup>2</sup> )
مدت زمان پوشش‌دهی	۳۰ و ۶۰ و ۱۵ (min)

به منظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شد. در این آزمون دستگاه پتانسیواستات مدل EG&G نوع ۲۷۳A استفاده شد. برای این منظور از فلز پلاتین به عنوان الکترود کمکی و از الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع و محلول کلرید سدیم (NaCl) ۳/۵ درصد وزنی استفاده گردید. محدوده پتانسیل بین ۸۰۰ mV- تا ۸۰۰mV نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) و همچنین سرعت روبش پتانسیل در این پژوهش ۱mv/sec بوده است. سطح آزاد نمونه‌ها نیز توسط لاک پلیمری پوشانده شد.

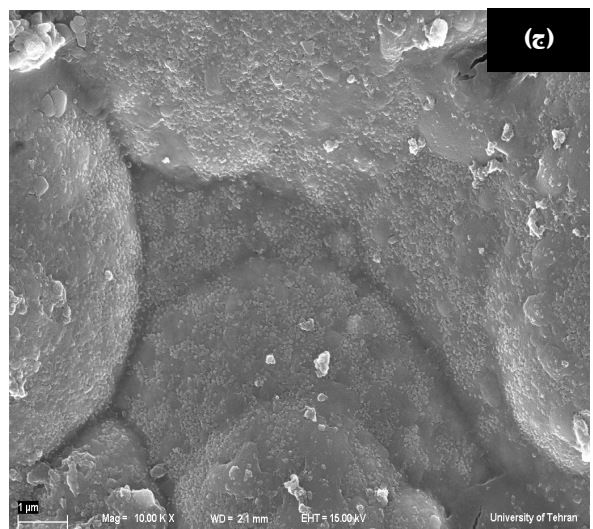
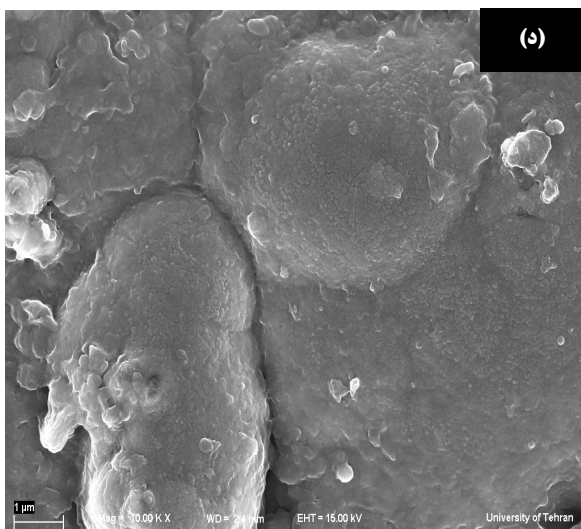
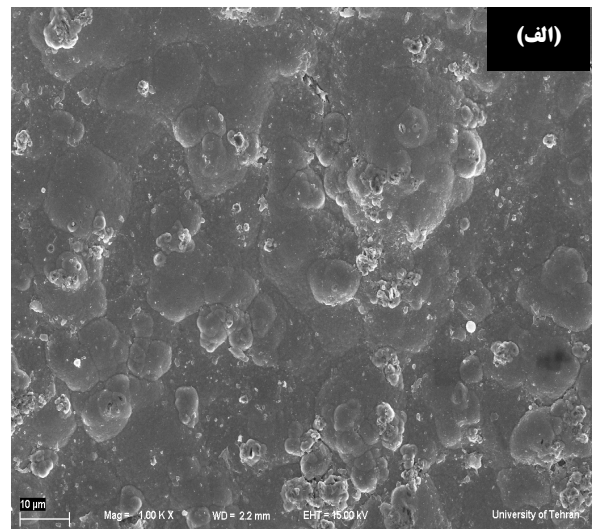
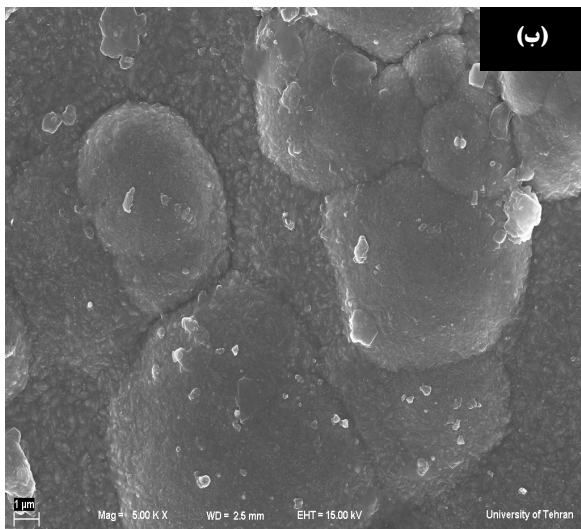
در بررسی مورفولوژی پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیکل- کاربید بور، بر روی نمونه‌ها با جریان ۴ mA و به مدت ۶ دقیقه پوشش طلا اعمال شد و سپس مورفولوژی آن در بزرگنمایی‌های مختلف با استفاده از دستگاه SEM مدل Hitachi S-4160 و FESEM XL30ESEM مورد ارزیابی قرار گرفت.

سختی پوشش‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از دستگاه میکروسختی‌سنج مدل Struers Duramin با نیروی ۰/۰۵HV (۵۰g) مورد آزمایش قرار گرفت. روش آزمون ویکرز بوده که شکل فرو رونده آن به صورت هرمی است و مدت زمان بارگذاری ۱۵ ثانیه بوده است. سختی‌سنجی از سطح مقطع هر نمونه انجام شد و از سه نقطه سختی گرفته و میانگین آن به عنوان سختی نهایی گزارش شده است.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- بررسی اثر زمان بر مورفولوژی پوشش

پوشش‌دهی در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ دقیقه صورت گرفت. نتایج نشان داده که در زمان ۵ دقیقه احتمال جذب ذرات کم بوده و با افزایش زمان تا ۳۰ دقیقه جذب ذرات افزایش یافته و تاثیر آن نیز در خواص پوشش نشان داده شده است. افزایش بیشتر زمان تا ۶۰ دقیقه باعث افزایش ضخامت پوشش‌های نانوکامپوزیتی می‌شود. همچنین افزایش ضخامت بر روی خواص پوشش تاثیرگذار بوده است.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) از سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-B<sub>4</sub>C بدست آمده در زمان‌های الف) ۵ دقیقه، ب) ۱۵ دقیقه، ج) ۳۰ دقیقه، د) ۶۰ دقیقه (حمام آبکاری حاوی ۱۰ g/l از نانوذرات B<sub>4</sub>C). تصاویر ریزساختار به ترتیب در بزرگنمایی‌های ۱۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ برابر می‌باشد.

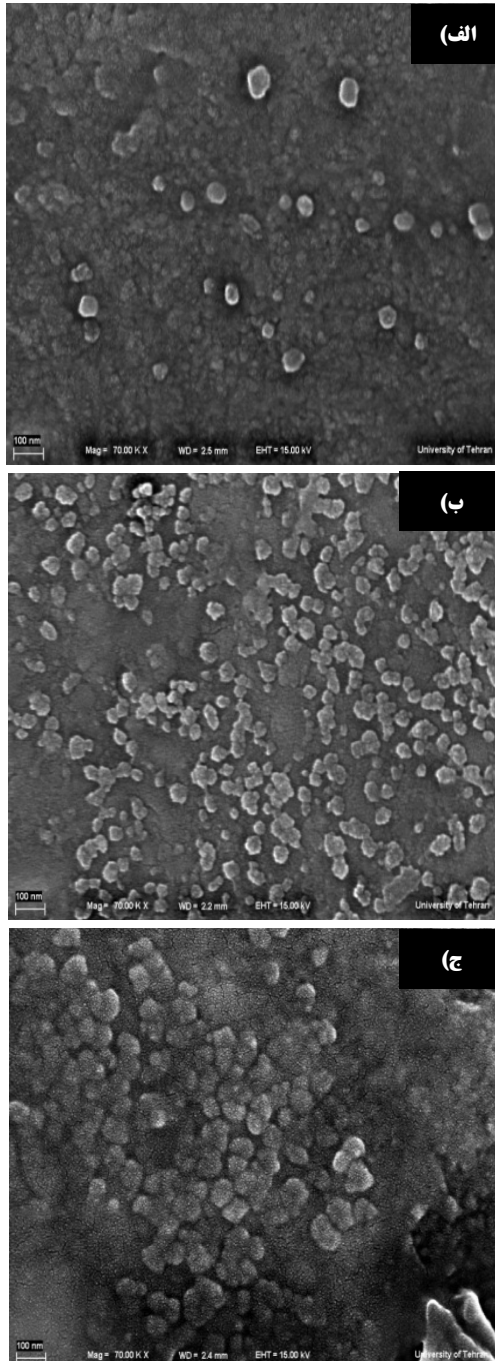
داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات تا ۵۰ g/l در سطح نمونه ترک‌هایی ایجاد شده است. دلیل وجود این ترک‌ها احتمالاً افزایش غلظت نانوذرات B<sub>4</sub>C بوده که باعث تردتر شدن سطح پوشش و در نتیجه ایجاد ترک بر روی سطح پوشش می‌شود. وجود ترک‌ها در سطح پوشش بر روی خواص سختی، مقاومت به خوردگی، ساییش و غیره تاثیرگذار بوده و باعث کاهش خواص با افزایش غلظت نانوذرات گردیده است. در

با توجه به تصاویر بدست آمده از مورفولوژی سطح پوشش‌ها، مشاهده می‌شود که در زمان ۳۰ دقیقه تعداد زیادی از نانوذرات به سطح پوشش وارد شده، بنابراین بهترین زمان در نظر گرفته می‌باشد و بررسی‌های بعدی طبق این زمان انجام شده است.

### ۳-۲- بررسی اثر غلظت نانوذرات بر مورفولوژی

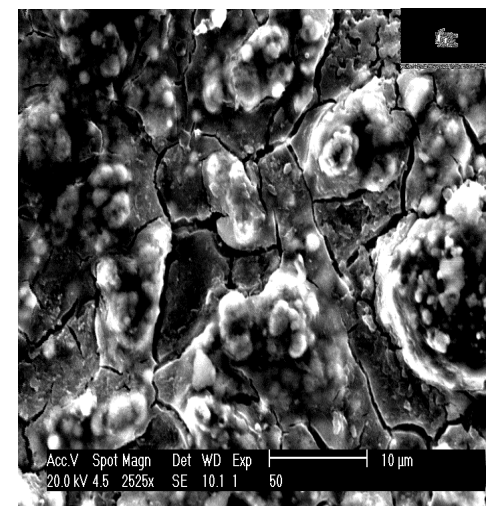
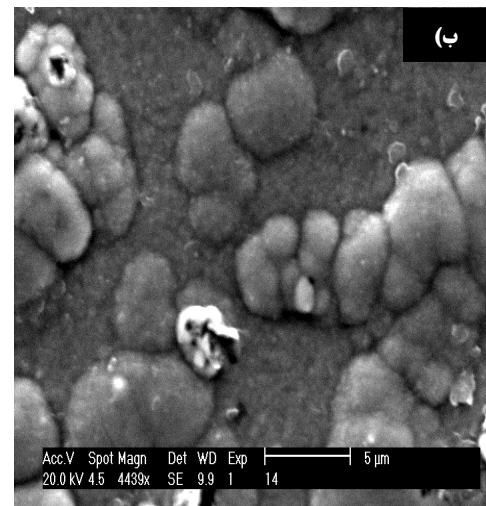
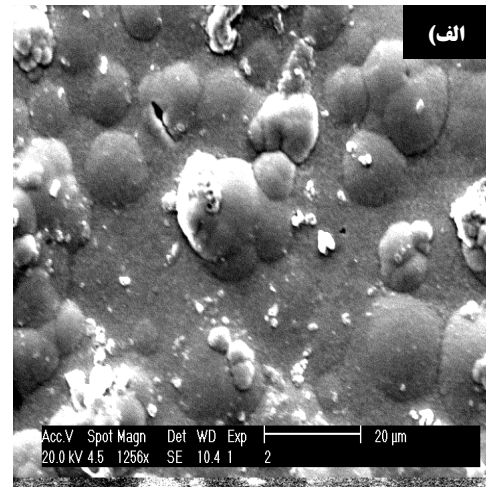
در بررسی اثر غلظت، ابتدا در سه غلظت ۱۰، ۲۰، ۵۰ g/l از نانوذرات کاربرد بور در حمام آبکاری، از سطح پوشش‌ها تصاویر SEM گرفته شد که در شکل (۲) نشان

به منظور مشاهده بهتر نانوذرات کاربرد بور از سطح پوشش نمونه‌ها تصاویر FESEM گرفته شد. شکل (۳) تصاویر FESEM از سطح پوشش نمونه های نانوکامپوزیتی را در غلظت های  $20, 10, 5 \text{ g/l}$  از نانوذرات کاربرد بور نشان می دهد.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) از ریزساختار سطح پوشش های نانوکامپوزیتی  $\text{Ni-B}_4\text{C}$  بدست آمده از محلول آبکاری در غلظت های الف)  $5 \text{ g/l}$ ، ب)  $10 \text{ g/l}$ ، ج)  $20 \text{ g/l}$  از نانوذرات  $\text{B}_4\text{C}$  (در چگالی جریان  $5 \text{ A/dm}^2$ ، در مدت زمان پوشش دهی ۳۰ دقیقه).

این تصاویر، به دلیل بزرگنمایی پایین و کوچک بودن نانوذرات، امکان دیده شدن آن‌ها وجود ندارد.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح پوشش نانوکامپوزیتی  $\text{Ni-B}_4\text{C}$  بدست آمده از محلول آبکاری محتوی الف)  $10 \text{ g/l}$ ، ب)  $20 \text{ g/l}$ ، ج)  $50 \text{ g/l}$  از نانو ذرات  $\text{B}_4\text{C}$  (چگالی جریان  $5 \text{ A/dm}^2$  و مدت زمان پوشش دهی ۳۰ دقیقه).

نتایج بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول ۳. نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (چگالی جریان  $5 \text{ A/dm}^2$ ، و مدت زمان پوشش دهی ۳۰ دقیقه).

$R_p$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ (V vs. SCE)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	غلظت $B_4C$ (g/l)
۲۶۴۳	-۰/۵۰۸	۶/۰۲۸	-
۴۴۵۵/۲	-۰/۴۶۲	۵/۱۱	۵
۶۱۷۸/۴	-۰/۳۴۴	۲/۱۸	۱۰
۴۴۰۳/۹	-۰/۴۲۳	۳/۹۳	۱۵
۳۴۷۸	-۰/۵۶۶	۴/۴۷	۲۰

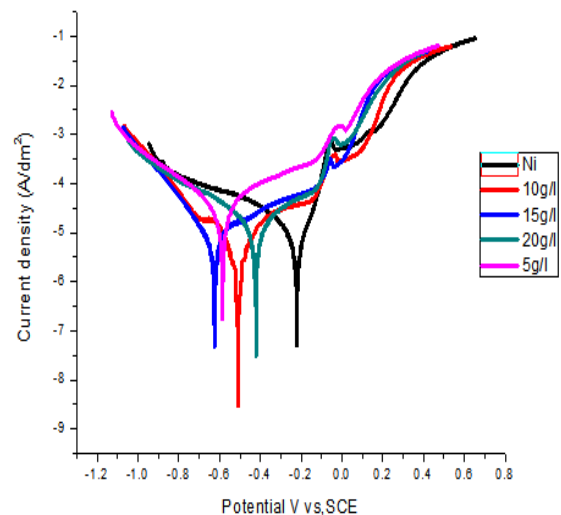
در شکل (۴) تغییرات چگالی جریان خوردگی نمونه‌های مس با پوشش نیکل آبکاری شده در غلظت‌های مختلف کاربیدبور در محلول نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانوذرات تا  $10 \text{ g/l}$  چگالی جریان خوردگی کاهش و مقاومت پلاریزاسیون افزایش یافته است. نانوذرات موجود در زمینه نیکل، می‌توانند مانع از رشد حفرات خورنده شوند، به طوری که با قرارگیری درون پوشش نیکل با تغییر مورفولوژی سطح و تبدیل آن به یک پوشش با ساختار مقاوم، مقاومت به خوردگی پوشش را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر نانوذرات درون پوشش با محیط خورنده واکنش داده لایه غیرفعال (پسیو) و محافظ تشکیل می‌دهد. با تشکیل چنین لایه محافظی سطح از خورده شدن در امان خواهد بود. منحنی تغییر جریان خوردگی با غلظت نانوذرات در شکل (۵) نشان داده شده است [۱۳].

بهبود مقاومت به خوردگی در طی دو مکانیزم صورت می‌گیرد. اول نانوذرات به صورت حامل‌های فیزیکی خنثی عمل کرده و عیوب خوردگی را پوشانده و در نتیجه مقاومت به خوردگی نیز بهبود می‌یابد. دوم این‌که توزیع نانوذرات در لایه‌های نیکل، تشکیل بسیاری از میکروسول‌ها را می‌دهند به طوری که نانوذرات به صورت کاتد و نیکل به صورت آند عمل کرده و در این حالت، پلاریزاسیون آندی را تسهیل کرده است. بنابراین حضور نانوذرات، مانع مکان‌های

همان‌طور که تصاویر شکل (۳) مشاهده می‌شود، در غلظت  $5 \text{ g/l}$ ، تعداد کمی از ذرات در سطح پوشش وارد شده‌اند. با افزایش غلظت ذرات تا  $10 \text{ g/l}$ ، تعداد ذرات در پوشش افزایش یافته و ذرات به صورت پراکنده با توزیع یکنواخت در سطح پوشش قرار گرفتند. در غلظت  $20 \text{ g/l}$ ، بعضی ذرات به یکدیگر پیوسته‌اند. با افزایش غلظت  $B_4C$ ، کسر ذرات به هم پیوسته افزایش می‌یابد. این نتایج می‌تواند توسط مدل جذب گابلیلمی توضیح داده شود که شامل دو مرحله مکانیزم است. بر طبق این مدل، ذرات جامد با ابری از یون‌های جذب شده احاطه می‌شوند و در اولین مرحله، زمانی که ذرات به کاتد می‌رسند، جذب ضعیفی توسط نیروهای واندروالس در سطح صورت می‌گیرد. در مرحله دوم، جذب قوی‌تری از ذرات در سطح کاتد توسط نیروهای کولمبی صورت می‌گیرد و در نتیجه، با رشد زمینه فلزی همراه می‌باشد.

### ۳-۳- تاثیر غلظت نانوذرات $B_4C$ بر خواص خوردگی

شکل (۴) منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش نانوکامپوزیتی  $Ni-B_4C$  را در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد.

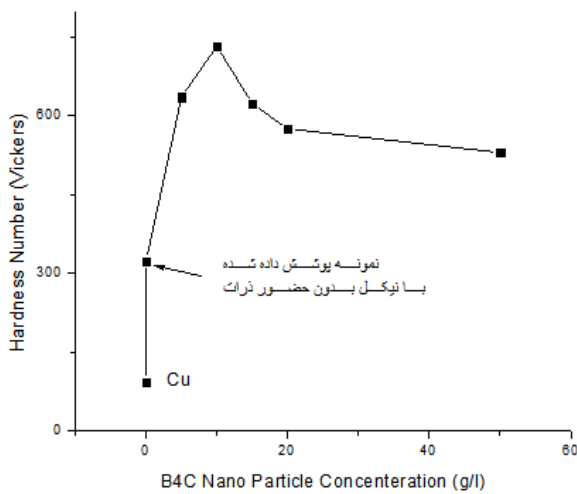


شکل ۴. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از سطح نمونه‌های مسی پوشش داده شده با پوشش نانوکامپوزیتی  $Ni-B_4C$  در محلول وات در غلظت‌های  $5, 10, 15, 20 \text{ g/l}$  از نانوذرات  $B_4C$  (در چگالی جریان  $5 \text{ A/dm}^2$ ، و مدت زمان پوشش دهی ۳۰ دقیقه).

جدول ۴. نتایج حاصل از میکروسختی (در چگالی جریان  $5A/dm^2$  و مدت زمان پوشش دهی ۳۰ دقیقه).

سختی (ویکرز) Hv	غلظت نانو ذرات $B_4C$ (g/l)
۸۲	نمونه مس
۳۲۲	نمونه پوشش داده شده با نیکل بدون ذرات
۶۳۶	۵
۷۳۲	۱۰
۶۲۳	۱۵
۵۷۵	۲۰
۵۳۰	۵۰

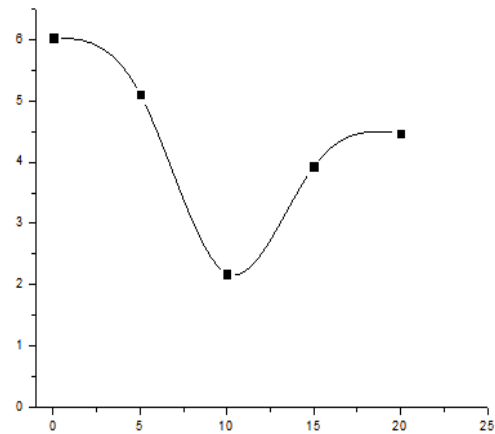
در شکل (۶) نتایج حاصل از تغییرات میکروسختی با تغییر غلظت ذرات کاربیدبور در محلول آبکاری نشان داده شده است.



شکل ۶. منحنی تغییرات میکروسختی بر حسب غلظت‌های مختلف از نانو ذرات  $B_4C$  در حمام آبکاری، در چگالی جریان  $5A/dm^2$ ، و مدت زمان پوشش دهی ۳۰ دقیقه.

همان‌طور که شکل (۶) نشان می‌دهد، با افزایش غلظت نانو ذرات تا  $10g/l$  در حمام آبکاری، سختی افزایش یافته ناشی از حضور نانو ذرات سخت پراکنده شده در سطح می‌باشد که مانع از حرکت نابجایی‌ها در زمینه‌ی فلزی شده است. اما با افزایش بیشتر غلظت تا  $50g/l$ ، باعث کاهش سختی شده به طوری که وقتی غلظت نانو ذرات افزایش یابد

خوردگی موضعی می‌شود [۱۳]. با افزایش غلظت نانو ذرات تا  $20g/l$ ، جریان خوردگی افزایش و مقاومت پلاریزاسیون نیز کاهش یافته است. علت این است که با افزایش غلظت کاربید بور در محلول، درصد حجمی ذرات و به تبع آن تعداد نانو ذرات  $B_4C$  در پوشش افزایش یافته، و منجر به آگلومره شدن ذرات و ایجاد سطوح بلوکه شده می‌شود که مانعی برای رسوب نیکل موجود خواهد بود و در نتیجه باعث کاهش اتصالات آن با فلز زمینه و افزایش خوردگی می‌شود. با توجه به تصاویر میکروسکوپی در شکل‌های (۱) و (۲) وجود ترک و آگلومره شدن ذرات کاربید بور نیز تایید شده است.



شکل ۵. منحنی تغییر جریان خوردگی بر حسب غلظت نانو ذرات کاربید بور در حمام آبکاری (در چگالی جریان  $5A/dm^2$  و مدت زمان پوشش دهی ۳۰ دقیقه).

### ۳-۴- تاثیر نانو ذرات $B_4C$ در سختی

نتایج به دست آمده از میکروسختی پوشش‌های نیکل در جدول (۴) گزارش شده است.

علت افزایش سختی در پوشش‌های کامپوزیتی به دلیل حضور ذرات سخت پراکنده شده در سطح می‌باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهند که افزایش این ذرات به عنوان نقاط رشد جدید، منجر به ریزدانه شدن ساختار شود. بنابراین، با افزایش نانو ذرات در پوشش، سختی پوشش‌های کامپوزیتی افزایش می‌یابد و خواص مکانیکی آن ارتقاء می‌یابد.

جریان خوردگی افزایش یافته و مقاومت به پلاریزاسیون کاهش یافته است.

#### ۵- تقدیر و تشکر

در اینجا لازم است از مسئولین محترم آزمایشگاه‌های متالوگرافی، فرآوری مواد، خوردگی و سرامیک دانشگاه علوم و تحقیقات تهران، شرکت کیمیزی و پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران برای آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی که در طول انجام این پروژه همکاری داشتند، تشکر و قدردانی نمایم.

#### مراجع

1. M. Ebrahimian-Hosseinabadi, K. Azari Dorcheh, S.M. Moonir Vaghefi, "Wear Behavior of Electroless Ni-P-B<sub>4</sub>C Composite Coatings", *Wear*, 2006, 152, pp 213-214.
2. Denny Thiemiga, Andreas Bunda, Jan B. Talbot, "Influence of Hydrodynamics and Pulse Plating Parameters on the Electrocodeposition of Nickel-Alumina Nanocomposite Films", *Electrochimica Acta*, 54, 2009, pp 2491-2498.
3. Marco Musiani, "Electrodeposition of Composites: an Expanding Subject in Electrochemical Materials Science", *Electrochimica Acta*, 2000, 45, pp 3397-3402.
4. V.N. Tseluikin, "Composite Electrochemical Coatings: Preparation, Structure, Properties", *Materials and Coatings*, 2009.
5. C.T.J.; Willis, R.G.A. & Walsh, F.C. "Electrodeposition of Composite Coatings Containing Nanoparticles in a Metal Deposit". *Surf Coat Tech*, 2006, 201, pp 371-383.
6. Ashok Akarapu, "Surface Property Modification of Copper By Nanocomposite Coating", Department of Metallurgical & Materials Engineering National Institute of Technology Rourkela, 2010-2011.
7. Rerum. Naturalim, "Investigation on the Mechanism of Electrocodeposition and the Structure-Properties Correlation of Nickel Nanocomposites", Ph.D. thesis, Dresden University of Technology, 2008.
8. A. Monfared, "Electrodeposition and Characterization of Nanocomposite Ni-SiC coating", Ms.C Thesis, Sharif University of Thechnology, 2007.
9. J.Lamovec, "Analysis of the Composite and Film Hardness of Electrodeposited Nickel Coatings on Different Substrates", *Thin Solid Films*, 2008, 516, pp 8646-8654.
10. Xiaojing Zhu, "Processability of Nickel-Boron Nanolayer Coated Boron Carbide", Ph.D Thesis in Material Science and Engineering, Polytechnic Institute and State University, 2008.
11. Ming-Ju Chao, Xin Niu, Bin Yuan, Er-Jun Liang, Dong-Sheng Wang, "Preparation and Characterization of in Synthesized B<sub>4</sub>C Particulate Reinforced Nickel Composite Coatings by Laser Cladding", *Surface & Coating Technology*, 2006, 201, pp 1102-1108.

و به یک مقدار خاصی برسد نانوذرات تمایل به آگلومره شدن پیدا می‌کنند، در نتیجه وجود آگلومره‌ها به عنوان مناطق ضعیفی محسوب شده که قادر به تحمل نیرو نیستند و به راحتی خرد شده و مناطق تمرکز تنش را ایجاد می‌کنند. بنابراین، هنگامی که میزان نانوذرات در حمام بیش از اندازه بالا رود، سختی پوشش نانوکامپوزیتی کاهش می‌یابد [۱۳].

افزایش سختی پوشش‌ها با افزایش میزان نانوذرات را می‌توان ناشی از اثر پراکنده سختی دانست، زیرا با افزایش مقدار ذرات رسوبی فواصل میان ذرات نیز کاهش می‌یابد در نتیجه با کاهش فاصله نانوذرات سختی پوشش افزایش می‌یابد. طبق مکانیزم اوروان در صورت وجود ذرات پراکنده سخت<sup>۱</sup> در زمینه، به هنگام تغییر شکل پلاستیک این ذرات به عنوان موانع حرکت نابجایی‌ها وارد عمل می‌شوند. تنش وارد بر هر نابجایی منجر به خم شدن نابجایی در اطراف ذره و در نهایت عبور نابجایی ضمن جاگذاشتن یک حلقه نابجایی دور ذره خواهد شد. این حلقه به منابع نابجایی تنش متقابلی اعمال خواهند کرد، در نتیجه برای وقوع لغزش بر این تنش نیز بایستی غلبه شود. با این مکانیزم و در حضور ذرات پراکنده سخت، ساختار تحت تنش به سرعت کار سخت شده، زمینه فلزی به سرعت سخت می‌گردد. همچنین نانوذرات به عنوان ناخالصی، مناطق جوانه‌زنی جدید در پوشش ایجاد می‌کنند و جوانه‌زنی به صورت ناهمگن صورت می‌گیرد. افزایش جوانه‌زنی باعث کاهش رشد دانه‌ها و به تبع آن باعث کاهش اندازه دانه‌ها شده و سختی افزایش می‌یابد [۱۴].

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده در این تحقیق نشان می‌دهد که مقدار بهینه نانوذرات B<sub>4</sub>C در پوشش در غلظت ۱۰g/l در ترکیب حمام و در مدت زمان ۳۰ دقیقه به دست آمده است به طوری که با افزایش غلظت نانوذرات تا این میزان، مقاومت به خوردگی بهبود یافته است و جریان خوردگی تا بالاترین مقاومت به پلاریزاسیون می‌باشد. بعد از این مقدار



14. Huiying Zhu, Yaran Niu, Chucheng Lin, Liping Huang, Heng Ji, Xuebin Zheng, "Microstructures and Tribological Properties of Vacuum Plasma Sprayed B<sub>4</sub>C-Ni Composite Coatings", Ceramic International, 2012.
12. Ayfer Kilicarslan, Fatih Toptan, Isil Kerti, "Electroless Nickel-Phosphorus Coating on Boron Carbide Particles", Materials Letters, 2012, 76, pp 11-14.
13. P. Baghery, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini, "Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear", Surface & Coatings Technology, 204, 2010, pp 3804-3810.