

تأثیر pH آبکاری بر میکروساختار و خواص مکانیکی پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂ ایجاد شده بر روی فولاد AISI 430

مینا افضلی گروه^۱، مرتضی زند رحیمی^{۲*}، هادی ابراهیمی فر^۳

۱- کارشناس ارشد بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

۲- استاد بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

۳- استادیار بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران.

*عهده دار مکاتبات: M.Zandrahimi@uk.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۰۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۰۲)

چکیده: یکی از بهترین روش‌های مؤثر برای بهبود مقاومت به سایش و سختی فولادهای زنگ نزن اعمال پوشش‌های سطحی است. از جمله این پوشش‌ها، پوشش‌های آلیاژی و کامپوزیتی پایه نیکل هستند. در این تحقیق، پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر-اکسیدتیتانیوم با استفاده از روش آبکاری الکتریکی بر روی فولاد زنگ نزن AISI 430 ایجاد شد. تأثیر pH آبکاری (۳، ۳/۵ و ۴) بر روی میکروساختار و میکروسختی و رفتار سایشی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین فازهای موجود و محاسبه اندازه دانه، از روش آنالیز پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. مشخصه‌یابی پوشش به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) صورت پذیرفت. میکروسختی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دار توسط دستگاه ریزسختی سنج ویکرز اندازه‌گیری شد. همچنین مقاومت سایشی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده با کامپوزیت نیکل-فسفر-اکسیدتیتانیوم با استفاده از آزمون پین بر روی دیسک بررسی شد. نتایج آنالیز پرتو ایکس نشان داد که افزایش pH باعث افزایش اندازه دانه‌ها می‌شود. همچنین نتایج آزمون میکروسختی و پین بر روی دیسک نشان داد افزایش pH موجب کاهش میکروسختی و مقاومت سایشی می‌شود. بیشترین سختی (۶۱۸/۱۸ ویکرز) مربوط به پوشش ایجاد شده در pH=۳، با غلظت TiO₂=۴۰ gr/L بود. همچنین بیشترین مقاومت به سایش و کمترین کاهش وزن (۰/۱۵ mg) نیز مربوط به همین پوشش بود.

واژه‌های کلیدی:

آبکاری الکتریکی، پوشش Ni-P-TiO₂، میکروسختی، مقاومت سایشی، pH.

۱- مقدمه

ساخته شده از این فولادها به عنوان تهدید اصلی طول عمر آن‌ها در نظر گرفته می‌شود. یکی از بهترین روش‌های مؤثر برای بهبود مقاومت به سایش و سختی بالا اعمال پوشش‌های سطحی است. از جمله این پوشش‌ها، پوشش‌های آلیاژی و کامپوزیتی پایه نیکل هستند. پوشش‌های نیکل به دلیل داشتن خواص

در میان آلیاژهای مقاوم به اکسیداسیون، آلیاژهای پایه کروم به‌ویژه فولادهای زنگ نزن فرتیتی مانند AISI 430 به علت هزینه پایین و قابلیت شکل‌پذیری بالا ترجیح داده می‌شوند [۱-۵]؛ اما مقاومت سایشی این فولادها پایین است و سایش قطعات

حد قابل قبولی بهبود می‌یابد. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که کوچک بودن اندازه دانه در ساختار، منجر به بهبود مقاومت به سایش پوشش می‌شود. نتایج تحقیقات حق و همکارانش [۵] نشان می‌دهد که افزودن ذرات F_2O_3 به پوشش نیکل موجب افزایش مقاومت به سایش می‌شود. حق و همکارانش [۵] پوشش‌های Ni و $Ni-Fe_2O_3$ را بر فولاد نرم رسوب دادند و دریافتند که مقاومت به سایش و میکروسختی و مقاومت به خوردگی پوشش $Ni-Fe_2O_3$ نسبت به پوشش Ni خالص افزایش یافته است.

در تحقیق حاضر پوشش کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2$ بر روی زیرلایه فولادی AISI 430 به روش آبرکاری الکتریکی، جهت بهبود مقاومت به سایش و میکروسختی رسوب داده شد. پس از آن تأثیر pH الکترولیت بر روی مقاومت سایشی و میکروسختی پوشش مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن فریتی AISI 430 با ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول ۱ استفاده شد.

جدول (۱): آنالیز عنصری فولاد AISI 430 (درصد وزنی)

عنصر	غلظت (درصد وزنی)
کربن	۰/۱۲
کروم	۱۷/۴
منگنز	۰/۹۲
سیلیسیم	۰/۸۵
گوگرد	۰/۰۲
فسفر	۰/۰۳
آهن	باقیمانده

نمونه‌هایی با ابعاد $2\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ به عنوان زیر لایه جهت پوشش دهی و ورق نیکل با خلوص بالا (۹۹٪) به عنوان آند، استفاده شد. سطح آند، ۲ برابر کاتد لحاظ گردید تا از بروز مشکلات پلاریزاسیون آندی، جلوگیری شود. سیم‌های مسی با روکش پلاستیکی به طول ۱۰cm بریده شد و توسط

منحصربه‌فردی نظیر چسبندگی بسیار خوب به زیرلایه، یکنواختی ضخامت، سختی و مقاومت به سایش بالا کاربرد وسیعی در صنعت دارند [۶-۱۱]؛ اما این پوشش‌ها ترد بوده و نیکل به تنهایی نمی‌تواند خواص مکانیکی مطلوبی ایجاد کند. به منظور ایجاد خواص مکانیکی بهتر، از پوشش‌های کامپوزیتی و آلیاژی زمینه نیکل استفاده می‌شود. پوشش آلیاژی با استفاده از یک عنصر دیگر در زمینه و پوشش کامپوزیتی با استفاده از ذرات اکسیدی به عنوان فاز دوم استفاده می‌شوند. در واقع با استفاده از فازهای ثانویه می‌توان به خواص مورد نظر رسید و نیز با افزایش یا کاهش درصد فازهای ثانویه خواص را به طور دلخواه تغییر داد [۵-۱۰]. آبرکاری الکتریکی ذرات سخت ثانویه در زمینه فلزی دارای مزایای دمای کاری پایین، هزینه پایین و ایجاد پوشش‌هایی با خواص مختلف با تغییر شرایط الکتروشیمیایی می‌باشد [۱۱-۱۴]. ذرات سخت ثانویه باعث تقویت در خواص مکانیکی، تریبولوژیکی، ضد خوردگی و ضد اکسیداسیون پوشش می‌شود. میکروساختار و خواص مکانیکی پوشش‌های کامپوزیتی تحت تأثیر اندازه دانه و توزیع ذرات تقویت کننده و pH آبرکاری و سایر پارامترهای آبرکاری قرار می‌گیرد که منجر به کاهش سیلان پلاستیک زمینه نیکل و در نتیجه سختی بالا می‌شود [۱۱]. مین - چی و همکارانش نشان دادند، افزودن ذرات ریز میکرونی SiC به حمام به‌طور قابل ملاحظه‌ای تنش پسماند در رسوب $Ni-P-SiC$ را کاهش می‌دهد [۱۵]. چانگ [۱۶] تأثیر pH بر روی تنش داخلی را بررسی کرد. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد با کاهش مقدار pH، تنش داخلی در پوشش نیکل به تدریج افزایش می‌یابد، در حالی که در پوشش‌های نیکل - فسفر، تنش داخلی با کاهش مقدار pH، روند نزولی دارد. رشیدی و همکارانش [۱۱] در تحقیقات خود تأثیر هم‌زمان سورفکتانت و مقدار TiO_2 را روی میکروسختی بررسی کردند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد با افزایش مقدار ذرات TiO_2 در پوشش، میکروسختی پوشش افزایش می‌یابد. هو و همکارانش [۱۷] نشان دادند، با نشست هم‌زمان فسفر در رسوب الکتریکی نیکل، مقاومت به سایش در

PROVA 8000 و برای تأمین حرارت مورد نیاز از هیتر و برای ثابت نگه داشتن دمای حمام، از دماسنج استفاده شد. تنظیم pH حمام، با استفاده از محلول ۳ مولار نمک طعام و یا اسیدسولفوریک ۱۰٪ استفاده شد و جهت کنترل آن، از دستگاه پی اچ متر مدل TEST بهره برده شد. پس از گذشت مدت زمان (۳۰ دقیقه) در نظر گرفته شده جهت آبکاری، منبع تأمین برق خاموش و نمونه با آب مقطر شسته شد.

جدول (۳): پارامترهای آبکاری جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی

Ni-P-TiO ₂	
مقدار/نوع	پارامتر/ مواد
۲۸۰ mA.cm ²	دانسیته جریان
۳۰ دقیقه	زمان آبکاری
۶۰ °C	دمای آبکاری
AISI 430 stainless steel	کاتد
Nickel plate	آند

۳-۲- بررسی ریز ساختار و آنالیز فاز

جهت بررسی و آنالیز میکروساختاری نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan MV2300 همراه با میکرو آنالیز (EDS) استفاده شد. به منظور دستیابی به ساختار کریستالی و تعیین اندازه فازهای کریستالی در پوشش‌های ایجاد شده از دستگاه پراش ایکس نوع Philips با تابش $\lambda=0.1542$ nm استفاده شد. الگوهای تفرق به دست آمده از نمونه‌های پوشش با استفاده از نرم افزار X-pert مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. اندازه دانه با استفاده از فرمول شرر در پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع محاسبه شد. فرمول شرر طبق رابطه (۱) است:

$$\beta \times \cos \theta = \frac{0.9 \lambda}{d} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن β پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع، θ زاویه پراش، λ طول موج اشعه ایکس و d اندازه دانه است.

لحیم به یک طرف سطح نمونه (فولاد زنگ نزن) متصل و توسط چسب، محکم شدند. عملیات آماده سازی قبل از آبکاری طبق استاندارد ASTM B254R، بدین صورت انجام شد که صفحات فولادی با سنباده‌های شماره ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۲۵۰۰ پولیش شده و عملیات چربی گیری با استفاده از آب و صابون انجام شد. نمونه‌ها پس از شستشو با آب مقطر در محلول متانول به مدت ۱۰ ثانیه در حمام التراسونیک گذاشته شدند. پس از خروج، مجدداً با آب مقطر شسته و در مرحله آخر، جهت فعال سازی سطح در محلول اسیدسولفوریک ۱۰٪ به مدت ۴۵ ثانیه و با آب مقطر تمیز شدند. بعد از طی مراحل آماده سازی، به منظور جلوگیری از تشکیل لایه اکسیدی، بلافاصله در محلول الکترولیت قرار داده شدند.

۲-۲- ترکیب شیمیایی حمام آبکاری

ترکیب اصلی حمام الکترولیت جهت ایجاد پوشش الکتریکی Ni-P-TiO₂، در جدول ۲ و ۳ ارائه شده است.

جدول (۲): ترکیب شیمیایی حمام جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی

Ni-P-TiO ₂	
غلظت (gr/L)	ترکیب شیمیایی
۲۸۰	NiSO ₄ .6H ₂ O
۴۰	NiCl ₂ .6H ₂ O
۴۰	اسید برومیک
۰/۳	سورفکتانت
۱ - ۲	ساخارین
۱۵	H ₂ NaO ₂ P.H ₂ O
۱۰ - ۴۰	اکسید تیتانیم

عملیات پوشش دهی، با توجه به ترکیب شیمیایی حمام که در جدول ۲ آمده است، انجام شد. در این عملیات، ابتدا اجزا حمام به تفکیک، توسط ترازوی دیجیتال مدل GF-300 با دقت gr ۰/۰۰۱ وزن و سپس با افزودن آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسید. به منظور حل شدن و مخلوط سازی بهتر مواد، از هم زدن و هیتر، استفاده شد. برای تولید جریان مستقیم، از منبع تغذیه مدل

شکل ۱ و شکل ۲ مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂ را در دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² و pH متفاوت و در دو غلظت ۴۰ و ۲۰ gr/L TiO₂ را نشان می‌دهد. نمونه پوشش داده شده در pH=۳ سطحی تقریباً یکنواخت و یکدست را نشان می‌دهد (شکل ۱-الف). پوشش ایجاد شده در pH=۳/۵ (شکل ۱-ب) و pH=۴ (شکل ۱-ج) در برخی از قسمت‌ها آگلومره شده است. همچنین در سطح نمونه پوشش داده شده در pH=۳/۵ (شکل ۱-ب) و pH=۴ (شکل ۱-ج) حفره‌هایی سیاه‌رنگ دیده می‌شود (شکل ۱-ج). در شکل (۲) ساختار پوشش در سه مقدار مختلف pH نشان داده شده است، ساختار پوشش در pH=۳ ریزدانه‌تر می‌باشد و ذرات در فواصل نزدیک‌تری نسبت به هم قرار گرفته‌اند؛ بنابراین ساختار متراکم‌تری ایجاد کرده‌اند و اندازه دانه کوچک‌تر و آگلومره کمتری دارند. با افزایش pH، ذرات آگلومره شده و اندازه دانه نیز بزرگ‌تر می‌شود [۱۸].

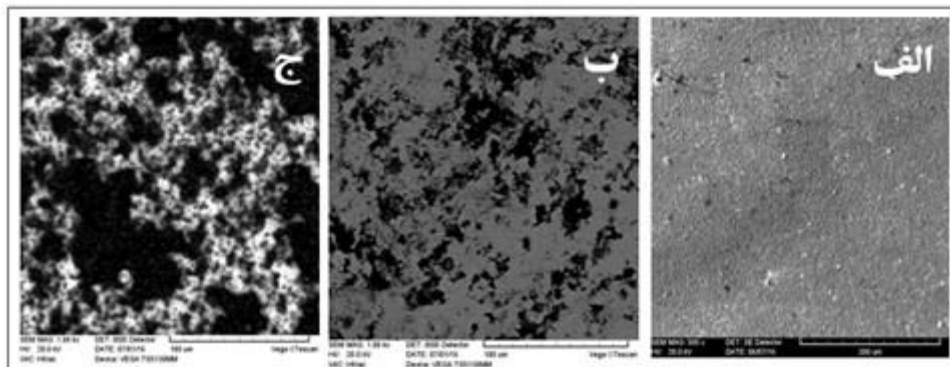
۲-۴-آزمون ریز سختی و سایش

میکروسختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ریز سختی سنج FUTURE-TECH CORP (Japan) مدل FM700 انجام شد. آزمایش ریز سختی سنجی از سطح مقطع کلیه نمونه‌ها در بار ۵۰ گرم و زمان توقف ۱۰ ثانیه انجام شد و نتایج میکروسختی، میانگین ۳ بار اندازه‌گیری است.

بعد از ایجاد پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂، نمونه‌ها با ترازویی با دقت چهار رقم اعشار وزن شدند و سپس نمونه‌ها مورد آزمون سایش قرار گرفتند. نمونه‌ها بعد از آزمون سایش مجدداً وزن شده و مقدار کاهش وزن نمونه‌ها محاسبه شد. آزمون سایش با مکانیزم پین بر روی دیسک انجام شد که مسافت طی شده ۲۰۰ متر و سرعت چرخش دیسک ۰/۳ متر بر ثانیه بود. نتایج ضریب اصطکاک نیز از آزمون سایش و نرم‌افزار CDT125 محاسبه شد.

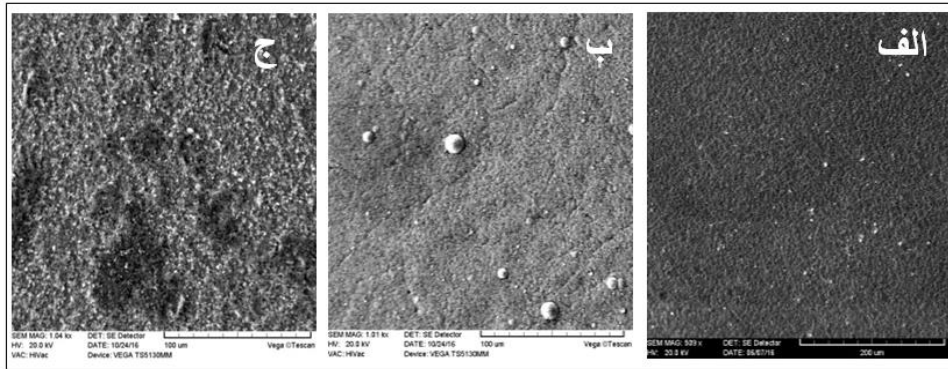
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر pH بر میکروساختار و مقدار نشست



شکل (۱): مورفولوژی سطح کامپوزیتی Ni-P-TiO₂ در دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² و pH های متفاوت:

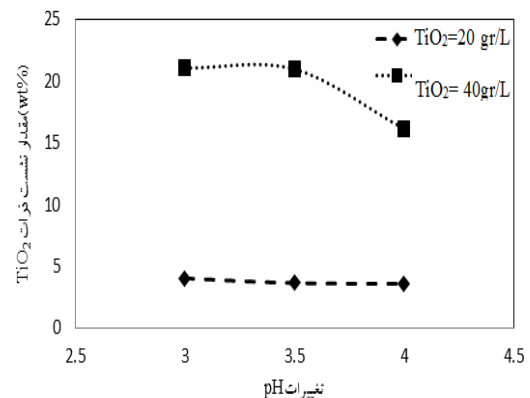
(الف) pH = ۳ (ب) pH = ۳/۵ (ج) pH = ۴ در pH=۲۰ gr/L TiO₂



شکل (۲): مورفولوژی سطح کامپوزیتی Ni-P-TiO₂ در دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² و pH های متفاوت (الف) pH=۳ (ب) pH=۳/۵ (ج) pH=۴ در TiO₂=۴۰ gr/L

از مهم ترین فاکتورهای تأثیرگذار بر پتانسیل زتا است. در صورتی که یک ذره دارای پتانسیل زتای منفی در محلول معلق باشد و مقداری قلیا به این محلول اضافه شود، تمایل ذرات برای به دست آوردن بار منفی بیشتر می شود. در صورتی که اسید اضافه شود، نقطه‌ای به دست خواهد آمد که در این نقطه محلول از نظر الکتریکی خنثی خواهد بود. با اضافه کردن اسید بیشتر، پتانسیل زتای محلول نیز مثبت تر خواهد شد. در نتیجه در صورتی که pH کم باشد پتانسیل زتا مثبت و در صورتی که زیاد باشد منفی خواهد بود. هم چنین ممکن است بر روی منحنی نقطه‌ای وجود داشته باشد که پتانسیل زتای آن صفر باشد (نقطه خنثی)؛ بنابراین می توان گفت با افزایش مقدار pH، پتانسیل زتا کاهش می یابد و به مقادیر منفی تر نزدیک می شود. همچنین افزایش بار سطحی ذرات باعث افزایش نیروی دافعه بین ذرات می شود و در نتیجه از کلوخه‌ای شدن ذرات در محلول جلوگیری می شود؛ بنابراین با کنترل pH نه تنها می توان از کلوخه‌ای شدن ذرات در محلول جلوگیری کرد بلکه می توان حرکت ذرات به سمت کاتد و یا آنود را نیز تحت کنترل قرار داد [۱۹]. با افزایش pH در حمام، پتانسیل ذرات به سمت مقادیر منفی تر انتقال می یابد. این تغییر موجب انسداد سطوح کاتد توسط اکسیدهای فلزی یا هیدرواکسیدها می شوند [۲۰].

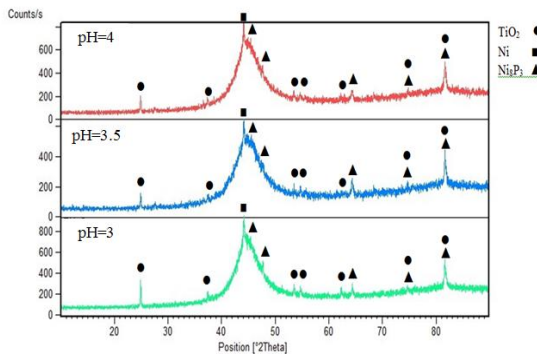
تأثیر تغییر pH الکترولیت بر مقدار نشست ذرات در پوشش، تحت دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² و دو غلظت ۲۰ و ۴۰ gr/L TiO₂ در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش pH ذرات در الکترولیت نشست ذرات روندی نزولی دارد. همان گونه که مشاهده می شود بیشترین مقدار نشست ذرات هنگامی رخ می دهد که pH=۳/۵ است.



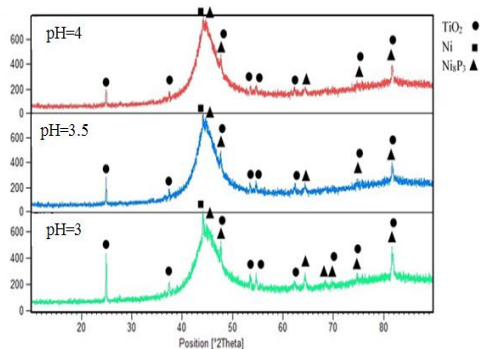
شکل (۳): تأثیر pH بر مقدار نشست ذرات TiO₂ در دو غلظت ۴۰/Lgr و TiO₂=۲۰ و دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻²

با افزایش pH، نشست ذرات کمتر شد (شکل ۳). افزایش pH سبب افزایش جذب و هم رسوبی ذرات نامحلول مثل هیدرات نیکل بر روی سطح کاتد می شود. این ذرات نامحلول هم به عنوان محل هایی برای جوانه زنی عمل کرده و هم این که از رشد کریستال جلوگیری خواهند کرد [۱۸]. با تغییر pH محلول، بار سطحی ذرات تغییر می کند در محیط آبی، pH محلول یکی

اکسیدهای فلزی توانایی دریافت یا اهدا پروتون یا یون H^+ را دارا هستند و بسیاری از اکسیدهای فلزی رفتار اسیدی و بازی از خود نشان می‌دهند [۲۱]. شکل‌های ۵ و ۶ نتایج XRD پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂ در pHهای مختلف در دو غلظت متفاوت TiO₂ و در دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² را نشان می‌دهد. آنالیز XRD حضور فازهای Ni, TiO₂, Ni₈P₃ را نشان می‌دهد.



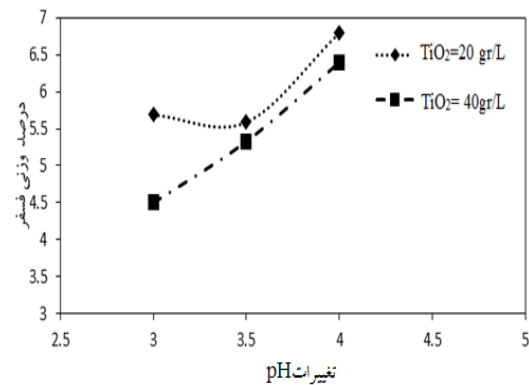
شکل (۵): نتایج XRD پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂ در pH های مختلف در TiO₂=۲۰ gr/L در الکترولیت



شکل (۶): نتایج XRD پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂ در pH های مختلف در TiO₂=۴۰ gr/L در الکترولیت

شکل ۷ تأثیر pH بر اندازه دانه پوشش در دو غلظت مختلف TiO₂ را نشان می‌دهد. در غلظت TiO₂=۲۰ gr/L اندازه دانه در pH=۴ به بیشترین مقدار خود (۳۹ نانومتر) نسبت به غلظت TiO₂=۴۰ gr/L رسیده است.

شکل ۴ تأثیر pH بر مقدار نشست فسفر در پوشش در دو غلظت TiO₂=۲۰ و ۴۰ gr/L را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود مقدار نشست فسفر در پوشش با افزایش pH در دو غلظت افزایش می‌یابد و بیشترین میزان نشست فسفر در pH=۴ و غلظت TiO₂=۲۰ gr/L است و میزان نشست فسفر در پوشش ۶/۸۰ درصد وزنی است.

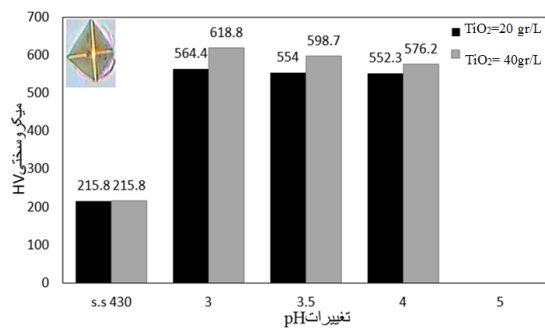


شکل (۴): تأثیر تغییرات pH بر مقدار نشست فسفر در پوشش در دو غلظت مختلف

میزان نشست فسفر با افزایش غلظت ذرات TiO₂ کاهش می‌یابد ولی با افزایش pH، مقدار نشست فسفر افزایش می‌یابد (شکل ۴). هر چه pH الکترولیت بیشتر باشد، غلظت H^+ کمتر شده و محیط قلیایی تر می‌شود و این موضوع مانع از نشستن ذرات TiO₂ می‌شود. از آنجا که نهایت میزان نشست فسفر با افزایش pH افزایش می‌یابد، در واقع با افزایش مقدار ذرات سرامیکی در محلول آبکاری، مقدار فسفر هم‌رسوب شده در پوشش کاهش می‌یابد. این رفتار به دلیل محدودیت تولید فسفر به دلیل جذب یون‌های H^+ روی سطح ذرات TiO₂ است که این ذرات یون‌های هیدروژن را روی سطح خود جذب می‌کنند و یون هیدروژن مورد نیاز برای تولید فسفر کم می‌شود و مقدار فسفر در پوشش کاهش می‌یابد. از طرفی ماهیت آمفوتریک ذرات TiO₂ می‌تواند حضور مقدار فسفر در رسوب را کاهش دهد. اکسیدهای آمفوتر مواد هستند که در واکنش‌های شیمیایی رفتار اسیدی و بازی مشابهی از خود نشان می‌دهند.

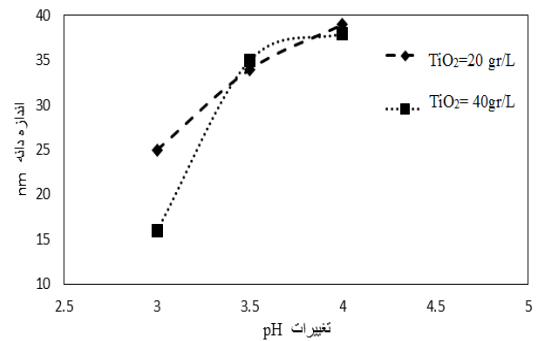
۳-۲- تأثیر pH حمام بر خواص مکانیکی

شکل ۸ تأثیر pH الکترولیت بر میکروسختی پوشش کامپوزیتی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش pH در هر دو غلظت TiO₂، مقدار میکروسختی کاهش یافته است و در pH=۳ بیشینه مقدار سختی به دست آمد. در pH=۴ مقدار نشست ذرات و سختی به کمترین مقدار رسیده است. در غلظت TiO₂=۴۰ gr/L و pH=۳ مقدار سختی به بیشترین مقدار رسیده است.



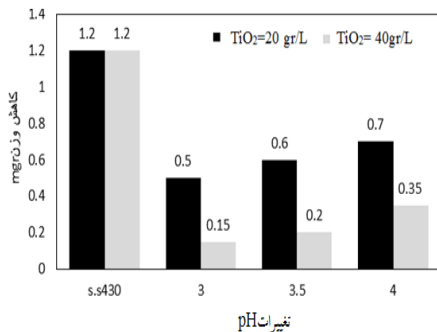
شکل (۸): تأثیر تغییرات pH در الکترولیت بر میکروسختی پوشش کامپوزیتی

با افزایش pH در هر دو غلظت TiO₂، مقدار نشست ذرات کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار سختی پوشش کاهش پیدا می‌کند. کاهش اندازه دانه در pH های کمتر باعث افزایش میزان مرزخانه‌ها و در نتیجه افزایش سختی شده است [۱۸]. همچنین اضافه شدن ذرات به پوشش باعث ایجاد موانع در برابر حرکت نابجایی‌ها و قفل شدن نابجایی‌ها شده و از تغییر شکل پلاستیک پوشش جلوگیری می‌کند. در معادله اوروان ($\tau = G \frac{Gb}{\lambda}$) هرچه فاصله بین ذرات پراکنده شده کمتر باشد مقدار استحکام افزایش پیدا خواهد کرد. λ به فاصله بین ذرات پراکنده بستگی دارد، G تنش برشی و b بردار برگرز می‌باشد. در نتیجه افزایش ذرات پراکنده سبب کاهش مقدار λ شده که افزایش مقدار τ را در پی خواهد داشت، و افزایش مقدار τ نیز سبب افزایش مقدار سختی می‌شود. در واقع معادله فوق بیان می‌کند که اگر نابجایی در حال حرکت به ذره سرامیکی



شکل (۷): تأثیر تغییرات pH بر اندازه دانه پوشش در دو غلظت مختلف TiO₂

با افزایش pH نشست ذرات به دلیل کاهش سرعت حرکت یون‌ها [۱۸] کاهش پیدا می‌کند و این کاهش بستگی به غلظت TiO₂ دارد (شکل ۳) بطوری که در نمونه با غلظت بالاتر (۴۰ گرم) TiO₂ نشست ذرات، کاهش بیشتری (نسبت به حالت ۲۰ گرم) می‌یابد. با کاهش نشست ذرات، از تعداد مکان‌های جوانه‌زنی کاسته شده و هسته‌های تشکیل شده قبلی رشد کرده و منجر به درشت‌تر شدن دانه‌ها می‌شود. این اثر در نمونه با غلظت بالاتر TiO₂ شدیدتر می‌باشد و نمونه رشد بیشتری نشان می‌دهد. همچنین افزایش pH باعث ترک در اطراف پوشش شد و چسبندگی پوشش نسبت به pH پایین، کمتر شد علاوه بر این با افزایش غلظت ذرات به ۴۰ گرم بر لیتر، ترک‌ها کمتر شد. نتایج مطالعه پوشش Ni-TiO₂ توسط لین نشان داد، TiO₂ رسوب داده شده در زمینه نیکل منجر به تشکیل دانه‌های نیکل نانو کریستالی در اطراف ذرات و افزایش نقص بلوری مانند دوقلویی، نابجایی و مرز دانه می‌شود [۲۲]. این نقص از یک سو منجر به افزایش سختی پوشش Ni-TiO₂ و از سوی دیگر کاهش دمای تبلور مجدد نیکل شد. با این وجود رسوب ذرات TiO₂ به‌طور مؤثر مانع رشد دانه‌های متبلور شده می‌شود. آن‌ها نشان دادند اندازه دانه و سختی پوشش‌های کامپوزیتی به شدت به مقدار ذرات TiO₂ رسوب کرده در پوشش بستگی دارد.



شکل (۹): تأثیر تغییرات pH بر کاهش وزن نمونه پوشش کامپوزیتی

TiO₂Ni-P در دو غلظت ۲۰ و ۴۰ gr/L

با افزایش pH محلول نشست ذرات TiO₂ کاهش می‌یابد و در نتیجه کاهش وزن نمونه‌ها افزایش می‌یابد. کمترین کاهش وزن در pH=۳، برای هر دو غلظت ذرات TiO₂ که مقادیر آنها ۰/۱۵mg و ۰/۳۵mg است اتفاق می‌افتد.

این روند از قانون آرچارد [۲۷] تبعیت می‌کند:

$$W = k \frac{P_n L}{H} \quad (2)$$

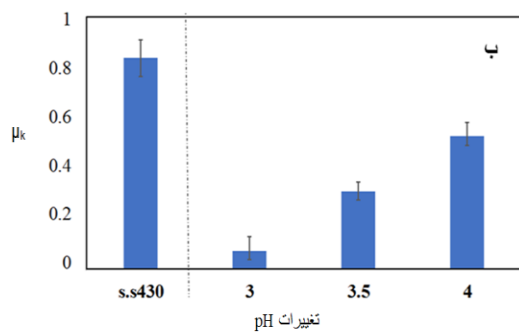
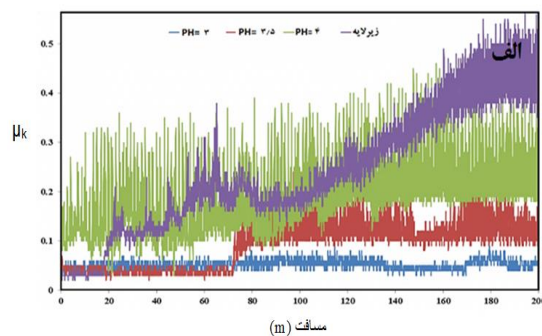
در رابطه (۲)، w کاهش وزن نمونه بعد از آزمون سایش، k ضریب سایش، P_n فشار نرمال در آزمون سایش، L میزان مسافت طی شده در آزمون سایش و H سختی نمونه است. بر اساس رابطه آرچارد میزان کاهش وزن نمونه تحت سایش، با فشار نرمال اعمال شده به نمونه و مسافت لغزش رابطه مستقیم و با سختی نمونه تحت سایش رابطه معکوس دارد. بنابراین با افزایش میکروسختی پوشش، کاهش وزن نمونه، کاهش یافته و با کاهش میکروسختی پوشش میزان کاهش وزن نمونه، افزایش می‌یابد. دلیل دیگر مکانیزم هال پیچ بر اساس اندازه دانه است. طبق این مکانیزم با کاهش اندازه دانه، میکروسختی افزایش یافته و کاهش وزن، کاهش می‌یابد. دلیل دیگری را که می‌توان ذکر کرد این است که طبق نظر اوروان خود ذرات در پوشش با قفل کردن نابجایی‌ها که ناشی از پراکنده شدن ذرات در پوشش است مانع از تغییر شکل پلاستیک پوشش شده است و بنابراین میکروسختی افزایش یافته و مقاومت به سایش افزایش می‌یابد [۱۵]. از طرفی افزایش pH با کاهش میزان نشست

برخورد کند، برای حرکت مجدد نیاز به حداقل تنش دارد که این تنش با فاصله ذرات نسبت عکس دارد [۲۰]. لذا هرچه تعداد ذرات سخت درون پوشش افزایش یافته و به صورت یکنواخت در زمینه توزیع شود، میانگین فاصله ذرات کاهش می‌یابد و میزان تنش لازم برای حرکت مجدد نابجایی افزایش می‌یابد. ذرات با حضور خود درون پوشش مکان‌های جوانه‌زنی جدیدی ایجاد کرده و از رشد دانه‌های قبلی نیز جلوگیری کرده و باعث ریز دانه شدن پوشش می‌شوند [۲۳].

ذرات سخت، خواص تریبولوژیکی و سختی لایه‌های کامپوزیتی نیکل را توسط مکانیزم سخت‌گردانی توزیعی بهبود می‌بخشند. ذرات سخت می‌توانند از تحرک مرزدانه‌های فلزی ممانعت کرده و از رشد دانه‌ها در حین عملیات حرارتی ممانعت کند. هرچه تعداد ذرات سخت بیشتر باشد تعداد بیشتری از نابجایی‌ها را قفل خواهد نمود و از سوی دیگر طبق اثر اوروان تنش لازم جهت نابجایی قفل شده بین دو ذره افزایش خواهد یافت؛ بنابراین هرچه این ذرات ریزتر باشند به دلیل افزایش مساحت سطح آن‌ها، فصل مشترک‌های بین فازی افزایش یافته و از تحرک مرزدانه‌ها می‌کاهد [۲۴]. کریشناوین [۲۵] و همکارانش گزارش کردند که با اضافه کردن عناصر آلیاژی مانند، فسفر و بور به رسوب الکتريکی نیکل می‌توان خواصی مانند خوردگی، سختی و سایش را در مواد بهبود بخشید. نتایج تحقیق گدهری نشان داد با افزایش غلظت ذرات در داخل الکترولیت، میزان درصد حجمی ذرات رسوب کرده در پوشش افزایش یافته که این امر موجب افزایش سختی این پوشش‌ها شده است. ولی در غلظت‌های بالای ذرات TiO₂، به دلیل آگلومره شدن، شیب افزایش سختی کاهش پیدا کرده است [۲۶]. شکل ۹ تغییرات کاهش وزن نمونه‌ها را بعد از آزمون سایش تحت مقادیر متفاوت pH، تحت دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² و دو غلظت TiO₂= ۲۰ و ۴۰ gr/L نشان می‌دهد. با افزایش pH ذرات در الکترولیت نشست ذرات روندی نزولی دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیش‌ترین مقدار نشست ذرات هنگامی رخ می‌دهد که pH=۳ است.

(برابر با ۳) دارای ظاهری صاف است و آثاری از کندگی یا ترک مربوط به سایش شدید روی آن مشاهده نمی‌شود. در این حالت سایشی آرام روی پوشش ایجاد شده است که به دلیل مقدار بیشتر ذرات TiO₂ در پوشش نسبت به پوشش‌های ایجاد شده در مقادیر بالاتر pH می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که پهنای مسیر سایش با افزایش مقدار pH افزایش یافته است و طبق شکل ۱۱-ب و ۱۱-ج آثار تغییر فرم پلاستیک و شیارهای وسیع در مسیر سایش قابل مشاهده است. وجود این شیارها و نیز ذرات ایجاد شده نشان‌دهنده سایش شدید با مکانیزم سایش چسبان در مقادیر بالای pH می‌باشد.

در واقع پوشش‌های ایجاد شده در مقادیر بالاتر pH به دلیل نشست کمتر ذرات TiO₂ دارای سختی کمتری بوده و حین سایش تحت تغییر فرم پلاستیک قرار می‌گیرند و لذا مسیر سایش عمیقی حین این تغییر فرم ایجاد می‌شود.



شکل (۱۰): الف- تغییرات ضریب اصطکاک برحسب مسافت و ب- منحنی

مقادیر متوسط ضریب اصطکاک پوشش برحسب تغییرات pH در

الکترولیت بعد از طی مسافت ۲۰۰

پوشش ایجاد شده در pH=3 به دلیل سختی بالاتر و ضریب

ذرات TiO₂ منجر به افزایش غلظت فسفر در پوشش شده که طبق تحقیقات انجام شده [۲۸] نشان داده شده است افزایش فسفر منجر به کاهش مقاومت به سایش می‌شود که در تطابق با نتایج تحقیق حاضر می‌باشد.

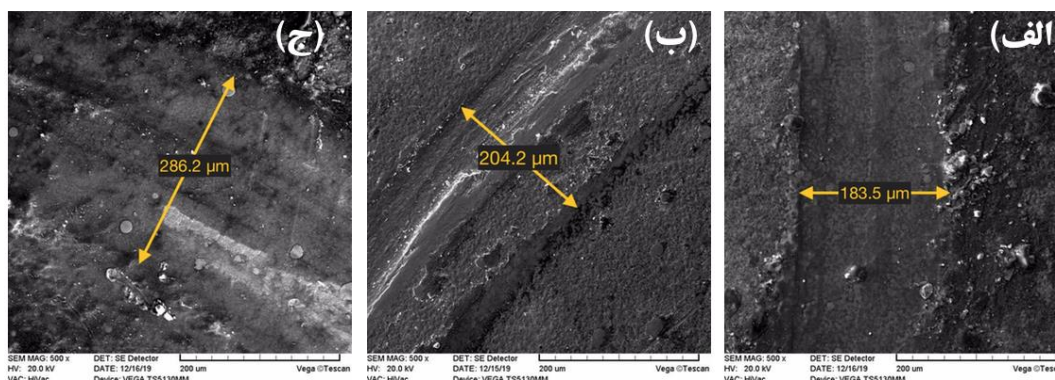
تغییرات ضریب اصطکاک در مسافت‌های مختلف سایش در شکل ۱۰-الف آورده شده است. همچنین شکل ۱۰-ب منحنی مقادیر متوسط ضریب اصطکاک پوشش برحسب میزان pH در الکترولیت بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر در بار اعمالی ۱۵۰ گرم و با سرعت ۰/۰۳ متر بر ثانیه بر اساس منحنی‌های ضریب اصطکاک آورده شده است. با افزایش میزان pH در الکترولیت ضریب اصطکاک افزایش می‌یابد. همان‌طور که مشاهده شده است. کمترین منحنی ضریب اصطکاک مربوط به pH=۳ است و بیشترین ضریب اصطکاک مربوط به زیر لایه فولادی ۴۳۰ است. از دلایل کاهش ضریب اصطکاک در اثر افزایش مقاومت سایشی می‌توان به نقش آن در کاهش میزان ذرات ساییده شده در بین سطوح سایش که منجر به قفل شدن و درگیری سطوح ساییده در یکدیگر می‌گردد و نیز افزایش دوام و پایداری پوشش اشاره نمود [۱۵]. با افزایش pH مقدار نشست ذرات روانکار TiO₂ در پوشش کاهش یافته با توجه به اینکه TiO₂ ماده‌ای روانکار بوده افزایش این ذرات تا مقادیر مشخص در پوشش باعث کاهش ضریب اصطکاک پوشش آن می‌گردند؛ بنابراین با توجه به افزایش سختی و نیز افزایش نشست ذرات روانکار TiO₂ در پوشش ضریب اصطکاک پوشش کاهش و با افزایش pH، افزایش می‌یابد.

گروسکا و همکاران [۲۹] در تحقیق خود نشان دادند وجود ذرات در پوشش کامپوزیتی منجر به کاهش تنش‌های باقیمانده نسبت به نیکل خالص می‌شود. آن‌ها گزارش کردند کاهش تنش‌های باقیمانده و کاهش اندازه دانه و حضور ذرات سرمایی TiO₂ منجر به افزایش مقاومت به سایش می‌شود.

شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح ساییده شده پوشش‌های کامپوزیتی در غلظت TiO₂=۴۰gr/L و در مقادیر مختلف pH را نشان می‌دهد. مسیر سایش در مقدار کم pH

و در غلظت $TiO_2=20\text{gr/L}$ مشاهده شد.

اصطکاک کمتر مقاومت به سایش بهتری نشان داد. روند مشابهی برای پوشش‌های کامپوزیتی ایجاد شده در شرایط مشابه



شکل (۱۱): تصاویر میکروسکوپ الکترونی مسیر سایش پوشش‌های کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2$ در غلظت $TiO_2=40\text{gr.L}^{-1}$ و دانسیته جریان 15mA.cm^{-2} و pH های متفاوت: (الف) ۳، (ب) ۳/۵ و (ج) ۴

اسپینل‌های منگنز"، فصلنامه علمی- پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، مقاله ۴، دوره ۶، شماره ۱، ص ۳۵-۴۲، ۱۳۹۱.

[3] L. Umoru, A. Afonja & B. Ademodi, "Corrosion study of AISI 304, AISI 321 and AISI 430 stainless steels in a tar sand digester", Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, vol. 7, pp, 291, 2008.

[4] G. Luo, H. Li, Y. Li & J. Mo, "Microstructures and Properties of a Low-Carbon-Chromium Ferritic Stainless Steel Treated by a Quenching and Partitioning Process", Materials, vol. 12, pp, 1704, 2019.

[۵] پ. لسانی، ع. بابائی و ا. عطائی "بررسی رفتار اسپینل منگنز کبالتیت به عنوان پوشش صفحات اتصال‌دهنده پیل سوختی اکسید جامد"، فصلنامه علمی- پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، مقاله ۹، دوره ۱۱، شماره ۴، ص ۱۰۷-۹۷، ۱۳۹۶.

[6] K. H. Hou & Y. C. Chen, "Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/Al₂O₃ composite coatings", Applied Surface Science, vol. 257, pp, 6340-6346, 2011.

[7] V. Tseluikin & Y. V. Gold, "Electrodeposition of nickel-based composite coatings from a sulfamate electrolyte", Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 90, pp, 492-495, 2017.

[8] S. Aruna, V. W. Grips & K. Rajam, "Ni-based electrodeposited composite coating exhibiting

۴- نتیجه گیری

رسوب الکتروشیمیایی $Ni-P-TiO_2$ بر روی زیر لایه AISI 430 ایجاد شد و تأثیر pH بر میکروساختار و خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

۱- با افزایش pH الکترولیت در هر دو غلظت 20gr.L^{-1} و 40gr.L^{-1} TiO_2 میزان نشست ذرات در پوشش کاهش یافت و بیشترین نشست ذرات در $pH=3$ بود.

۲- با افزایش pH، اندازه دانه افزایش و میکروسختی کاهش یافت و بیشترین میکروسختی در $pH=3$ و غلظت ذرات L^{-1} $TiO_2 = 40\text{gr}$ میزان به دست آمد.

۳- با افزایش pH در الکترولیت کمترین کاهش وزن نمونه بعد از آزمون سایش مربوط به $pH=3$ در غلظت L^{-1} $TiO_2 = 40\text{gr}$ است و مقاومت به سایش مربوط به pH ذکر شده بود.

۵- مراجع

[1] C. J. Novak, "Structure and constitution of wrought austenitic stainless steels", Handbook of stainless steels, pp, 4-1, 1977.

[۲] م. زند رحیمی و ه. ابراهیمی فر "بررسی رسانش الکتریکی صفحات اتصال‌دهنده مورد استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامد در حضور

- reversal methods using acetate bath, *Applied Surface Science*, vol. 257, pp, 42-47, 2010.
- [20] J. Winiarski, A. Leśniewicz, P. Pohl & B. Szczygieł, "The effect of pH of plating bath on electrodeposition and properties of protective ternary Zn-Fe-Mo alloy coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 299, pp, 81-89, 2016.
- [21] A. Bund & D. Thiemig, "Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp, 7092-7099, 2007.
- [22] C. Lin, C. Lee, C. Chang & C. Chang, "Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp, 3690-3697, 2006.
- [23] A. Gupta, S. Barkam, D. Lahiri, R. Balasubramaniam & K. Balani, "Effect of alumina dispersion on microstructural and nanomechanical properties of pulse electrodeposited nickel-alumina composite coatings", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 30, pp, 808-813, 2014.
- [24] H. Gül, F. Kılıç, S. Aslan, A. Alp & H. Akbulut, "Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings", *Wear*, vol. 267, 976-990, 2009.
- [25] K. Krishnaveni, T. S. Narayanan & S. Seshadri, "Electrodeposited Ni-B coatings: Formation and evaluation of hardness and wear resistance", *Materials chemistry and physics*, vol. 99, pp, 300-308, 2006.
- [26] P. Gadhari & P. Sahoo, "Optimization of coating process parameters to improve microhardness of Ni-P-TiO₂ composite coatings", *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, pp, 2367-2374, 2015.
- [27] D. Jeong, U. Erb, K. Aust & G. Palumbo, "The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-P coatings", *Scripta Materialia*, vol. 48, pp, 1067-1072, 2003.
- [28] S. Julka, M. I. Ansari, D. G. Thakur, "Effect of pH on mechanical, physical and tribological properties of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite deposits for marine applications", *Journal of Marine Science and Application*, vol. 15, pp, 484-492, 2016.
- [29] A. Gruszka & A. Budniok, "Production and structure of electrocoatings Ni-P-TiO₂-Al", *Advanced Performance Materials*, vol. 6, pp, 141-147, 1999.
- improved microhardness, corrosion and wear resistance properties", *Journal of Alloys and compounds*, vol. 468, pp, 546-552, 2009.
- [9] Y. E. Sknar, O. Savchuk & I. Sknar, "Characteristics of electrodeposition of Ni and Ni-P alloys from methanesulfonate electrolytes", *Applied Surface Science*, vol. 423, pp, 340-348, 2017.
- [10] S. Geng, S. Qi, Q. Zhao, S. Zhu & F. Wang, "Electroplated Ni-Fe₂O₃ composite coating for solid oxide fuel cell interconnect application", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp, 10850-10856, 2012.
- [11] A. Rashidi & A. Amadeh, "The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 353-358, 2009.
- [12] C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J. Zhao & J. Xiong, "Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp, 3385-3390, 2008.
- [13] B. Wielage, T. Lampke, M. Zacher & D. Dietrich, "Electroplated nickel composites with micron-to nano-sized particles, *Key Engineering Materials*", *Trans Tech Publ*, pp. 283-309, 2008.
- [14] S. C. Wang & W. C. J. Wei, "Characterization of electroplated Ni/SiC and Ni/Al₂O₃ composite coatings bearing nanoparticles", *Journal of materials research*, vol. 18, pp, 1566-1574, 2003.
- [15] M. C. Chou, M. D. Ger, S. T. Ke, Y. R. Huang & S. T. Wu, "The Ni-P-SiC composite produced by electro-codeposition", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 92, pp, 146-151, 2005.
- [16] L. Chang, C. H. Chen & H. Fang, "Electrodeposition of Ni-P alloys from a sulfamate electrolyte relationship between bath pH and structural characteristics", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, pp, D57-D61, 2008.
- [17] K. H. Hou, M. C. Jeng & M. D. Ger, "A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated", *Wear*, vol. 262, pp, 833-844, 2007.
- [18] K. M. Hyie, N. A. Resali, W. N. R. Abdullah, W. Chong, "Synthesis and characterization of nanocrystalline pure cobalt coating: effect of pH, *Procedia Engineering*, vol. 41, pp, 1627-1633, 2012.
- [19] B. Ranjith & G. P. Kalaigan, Ni-Co-TiO₂ nanocomposite coating prepared by pulse and pulse

Influence of pH of Electroplating on Microstructure and Mechanical Properties of Ni-P-TiO₂ Composite Coating Fabricated on AISI 430 Steel

Mina Afzali Grouh¹, Morteza Zandrahimi^{1*}, Hadi Ebrahimifar²

1-Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Jomhoori Eslami Blvd., 76169-133, Kerman, Iran.

2- Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, 7631133131, Kerman, Iran..

*Corresponding author: M.Zandrahimi@uk.ac.ir

Abstract

One of the best ways to improve the abrasion resistance and toughness of stainless steels is to apply surface coatings. Among these coatings are nickel base alloy and composite coatings. In this research, nickel-phosphorus-titanium oxide coatings were developed using electrical plating technique and the effect of pH (3, 3.5 and 4) on microstructure and their wear and tear behavior were studied. In this research, nickel phosphorus-titanium oxide coating was deposited onto the AISI 430 steel using electrical plating technique and the effect of TiO₂ particles concentration on microstructure and wear behavior was studied. X-ray analysis (XRD) was used to determine the available phases and calculate grain size. Characterization of the coating was performed using SEM (Scanning Electron Microscopy). The microhardness was measured by Vickers microhardness device. To test the abrasion resistance of the phosphorus-titanium oxide coated and uncoated samples, a pin on the disk test was used. The results of X-ray analysis showed that the increase of pH causes the increase of grain size. Also the results of microhardness and pin on disk tests showed the increase of pH causes decrease of microhardness and abrasion resistance. The highest hardness (618.18 Vickers) was related to the coating created at pH =3 and TiO₂ =40 gr / L. The highest wear resistance and lowest weight loss (0.15 mg) were also observed in the same coating.

Keywords: Electroplating, Ni-P-TiO₂ Coating, Microhardness, Abrasion resistance, pH.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Mina Afzali Grouh, Morteza Zandrahimi, Hadi Ebrahimifar, Influence of pH of Electroplating on Microstructure and Mechanical Properties of Ni-P-TiO₂ Composite Coating Fabricated on AISI 430 Steel, *New Process in Material Engineering*, 2020, 14(4), 65-76.