بررسي شرايط بهينه اعمال پوشش آلومیناي γ بر روي اينكونل ۷۳۸ به روش رسوب گذاري الكتروفروتيک

مرتضي زند رحيمي و محمد ابيضي

بخش مهندسي متالورژي، دانشكده فني، دانشگاه شهيد باهنر كرمان

چكيده

در اين پژوهش سعي شده است با رسوب گذاري الكتروفروتيک و با استفاده از ايجاد ميدان الكتريكي در يك محلول معلق پايدار، سطحي كاملاً صاف و يكنواخت با خواصي قابل كنترل بدست آيد. در اين رابطه با باردار كردن تك كريستال هاي آلومیناي γ در محلول معلق از طريق ميدان الكتريكي، پوشش برروي زبر لايه ي اينكونل اعمال شد. سپس با استفاده از عمليات زينترينگ، پوشش كاملاً چگال بدست آمد. همچنين تاثير زمان، ولتاژ اعمالي فرآيند، دماي زينترينگ و pH محلول بر روي ضخامت لايه ي رسوبي بررسي شد. ضخامت و آناليز لايه يوششي بوسيله دستگاه SEM بدست آمد. با افزايش ولتاژ و جريان اعمالي، افزايش دماي زينترينگ، اعمال فرآيند بهينه ي زينترينگ و افزايش pH، ضخامت لايه ي رسوبي افزايش يافت. هر كدام از عوامل ذكر شده تأثير متفاوتي بر خواص لايه ي پوشش داشتند. با توجه به عوامل موثر بر ضخامت لايه ي رسوبي شرايط بهينه ي اعمال پوشش حاصل شد.

واژه هاي كليدي :پوشش آلومينا، الكتروفروتيك، اينكونل، رسوب گذاري، محلول معلق

Optimisotion of Alumina coating on inconol 738 substrates by electrophoretic deposition process

M. Zand Rahimi and M. Abiazi

Metallurgy Division, School of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

Abstract- Electrophoretic deposition has been used by establishing an electric field in a stable suspension, a perfectly smooth and uniform surface is obtained. In this study a coating is applied on a Inconel substrate by the ionizations of alumina single crystals in a suspension and in an electric field. Then, with sintering treatment, a dense coating is obtained. The effect of time, applied voltage, processing, sintering temperature, and the pH of the solution on the thickness of deposited layer are also investigated. To determine the thickness and analysis of coating layer, scanning electron microscopy was used.

It was found that by increasing voltage, applied current, sintering temperature and also applying optimum processing of sintering treatment and increasing pH, the thickness of deposited layer was increased. Each of the mentioned factors had different effects on the thickness of coating layer. With due attention to the effective factors on the thickness of the deposited layer, optimum conditions for applying coating was achieved.

Key words*: alumina Coating, Electrophoretic, Inconel, Deposition, Suspension*

مقدمه

اعمال پوشش هاي محافظ خاص بر روي قطعات ساخته شده از آلياژهاي آهني وغير آهني، امكان استفاده از اين قطعات را در محيطهاي مخرب وتحت شرايط حاد ميسر مي سازد. رسوب گذاري الكتروفروتيک يكي از روشهاي پيشرفته ي پوشش دهي با كاربردهاي مختلف مي باشد [۱].

اين پديده اولين بار در سال ۱۸۰۷ ميلادي مشاهده شد كه ذرات معلق موجود در محلول معلق آب و گل تحت ميدان الكتريكي به سمت كاتد حركت كردند، اما در سال ۱۹۲۲ ميلادي با اين روش ThO_2 و تنگستن بر روي كاتد پلاتيني پوشش داده شدند [۳،۲]. از اين روش براي اولين بار براي رنگ زني اتومبيل در سالنهاي رنگ زني اتومبيل استفاده كردند [۴]. با كاربرد وسيعتر فرآيند رسوب گذاري الكتروفروتيک (EPD) تحقيقات بسيار گسترده تري انجام گرفت. كنترل آسان فاكتورهاي مؤثر بر پوشش مانند غلظتهاي مختلف و تغيير pH محلول معلق، ولتاژ و جريان اعمالي و زمان انجام فرآيند، كاربرد اين روش را وسعت بخشيد [۷،۶،۵]. با توجه به سهولت تغيير عوامل ذكر شده، كنترل مؤثري را بر روي پوشش سراميكي خام و خواص نهايي محلول مي توان ايجاد كرد [۸، ۹]. ولتاژ اثر مهمي بر روي ضخامت فيلم تشكيل شده دارد. اثر ولتاژ اعمالي، زمان رسوب گذاري و غلظت پودر آلومينا در محلول بر روي ضخامت فيلم تشكيل شده در ولتاژهاي بين ۲۰ تا ۲۵۰ ولت در رسوب گذاري الكتروفروتيک آلومينا بر روي زير لايه فولادي توسط Simovic موردبررسي قرار گرفت. نتايج آزمايشات نشان داد كه افزايش ولتاژ اعمالي و زمان رسوب گذاري باعث افزايش ضخامت فيلم مي گردد. در ولتاژ بالا ضخامت فيلم براي تمام زمانهاي رسوب گذاري كاهش مي يابد. اين رفتار مي تواند با مكانيزم رسوب گذاري الكتروفروتيک كه در چند مرحله انجام مي شود توضيح داده شود. در حقيقت افزايش ولتاژ اعمالي باعث ساطع شدن هيدرژن و جمع شدن آن بر روي كاتد مي شود كه سدي را در برابر رسوب گذاري بيشتر ذرات آلومينا ايجاد مي كند [۱۰].

رسوب گذاري الكتروفروتيک يک روش بسيار قوي براي توليد فيلمهاي ضخيم و نازک مي باشد [۱۳،۱۲،۱۱]. از مزاياي ديگر اين روش مي توان به كنترل آسان ضخامت محصول، زمان كوتاه تشكيل پوشش و محدوديتهاي كم براي شكلهاي مختلف زيرلايه (برخلاف ديگر روشهاي پوشش دهي، مي توان زيرلايه هايي را با اشكال پيچيده را پوشش داد) اشاره كرد [۹].

فرآيند رسوب گذاري الكتروفروتيک (EPD) شامل دو فرآيند مجزا مي باشد:

۱- الكتروفروسيس

۲- رسوب گذاري الكتروفروسيس، كه در آن حركت ذرات باردار در يک محلول معلق تحت تأثير يک ميدان الكتريكي و رسوب گذاري انعقاد ذرات بر روي يک ماده چگال صورت مي گيرد (شكل ۱) [۶].

دوگروه از پارامترها ويژگيهاي اين فرآيند را تعيين مي‌كنند: گروه اول به محلول و گروه دوم به فرآيند وابسته هستند كه شامل پارامترهاي فيزيكي مانند طبيعت الكتريكي الكترودها و وضعيت الكتريكي، زمان رسوب گذاري هستند. براي رسوب گذاري الكتروفروتيک قسمتي از جريان بايستي بوسيله ذرات باردار و قسمت ديگر بوسيله يون هاي آزاد موجود در محلول حمل شود. بنابراين مقدار رسوب ذرات فقط به جريان وابسته نيست [۱۴].

در رسوب گذاري الكتروفروتيک، ايجاد محلول معلق و پايداري آن پيچيدگي خاصي دارد. براي ايجاد محلول معلق نمي توان از هرگونه حلال خاصي استفاده كرد. الكتروفروتيک بايد هم در محلول آبي و هم در محلول غيرآبي به دقت بازرسي شود [۱۰، ۱۳، ۱۵، ۱۶و۱۷]. بايد از محلول هايي استفاده كرد كه در ايجاد پوشش آلومينا، اختلالي وارد نكنند. با وجود تمام مزاياي عنوان شده،

ايجاد پوشش از اين طريق مشكلاتي نيز دارد. قبل از خشک كردن و عمليات حرارتي، پوشش رسوب يافته، به نوعي داراي چسبندگي ضعيف تر و آسيب ديدگي بيشتري است. با وجود تفاوت فاحش بين ضريب انبساط حرارتي پوشش و زيرلايه، احتمال ايجاد ترک وجود خواهد داشت [۱۹،۱۸و۲۰].

هدف از تحقيق حاضر تهيه محلول مناسب و تعيين شرايط بهينه (ولتاژ اعمالي، غلظت پودرآلومينا و تهيه محلول مناسب، زمان بهينه) براي رسوب فيلم آلومينا بر روي زير لايه اينكونل ۷۳۸ مي باشد.

مواد و روش آزمايش

در اين تحقيق از اينكونل ۷۳۸ بعنوان فلز زمينه استفاده شد.تركيب شيميايي فلز زمينه در جدول ۱ آورده شده‌است. نمو نه هاي تهيه شده از فلز زمينه بعد از سمباده‌زني و چربي زدايي به مدت ۱۵ دقيقه در مخلوط استن و متانول توسط روش التراسونيک تميز شدند. پودر آلومينايي به كار رفته داراي اندازه ي دانه ۰/۰۵ ميكرومتر مي باشد. درجه خلوص پودر آلومينايي استفاده شده حدود ۹۹/۹۹% مي باشد. از حلال ايزوپروپانول به عنوان عامل پخش ذرات آلومينا در محلول معلق استفاده شد. براي داشتن محلول معلق مناسب ازمقداري مونوكلرواستيک اسيد (MCAA) براي پايدارکردن استفاده شد.

همچنين پلي وينيل بايترال (Merck, PVB) براي چسبندگي ذرات به كار رفت. سل الكتروفروسيس شامل كاتد و آند مي‌باشد. كاتد و آند هر دو از جنس اينكونل ۷۳۸ مي باشد. سطح مؤثر كاتد و آند، يک سانتي متر مربع و فاصله بين كاتد وآند حدود ۲ سانتي متر مي باشد. از يک منبع تغذيه كه جريان AC را به DC تبديل مي‌كند استفاده شد. در اين بررسي ۲۰ نمونه اينكونل ۷۳۸پوشش داده شد كه شرايط آزمايش هر كدام از نمونه‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. حجم محلول مورد استفاده ۸۰ ميلي‌ليتر و جريان اعمالي μA ۵ مي‌باشد. بعد از عمليات پوشش دهي عمليات زينترينگ بر روي نمو نه ها صورت گرفت. عمليات زينترينگ قطعات ۱ تا ۱۵ به ترتيب زير انجام گرفت:

نمو نه ها ابتدادر اتمسفر معمولي به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند، سپس در دماي ۷۰ درجه سانتيگراد به مدت ۱ ساعت و در مرحله بعد در دماي °C ۸۰۰ به مدت ۱ ساعت ديگرحرارت داده شده و در نهايت در دماي °C۱۲۰۰ به مدت ۲ ساعت زينتر شدند. شرايط اعمال پوشش نمونه ها در جدول ۲ نشان داده شده است. نمونه ۱۶ تحت عمليات زينترينگ قرار نگرفت ولي نمونه هاي ۱۷ تا ۲۰ به مدت ۴ ساعت به ترتيب در ۱۰۰۰ ،۱۱۰۰، ۱۲۰۰و۱۳۰۰ درجه سانتيگراد زينترشدند.

نتايج وبحث

زمان رسوب گذاري

يكي از عوامل موثردر ايجاد پوشش بهينه، زمان رسوب گذاري است. ژانگ [۹] فرمولي را ارايه داده است كه با آن مي توان جرم رسوب ايجاد شده به روش الكتروفروتيك را محاسبه كرد.

(۱) جدول ۱- تركيب شيميايي آلياژ **IN738LC** (درصد وزني)

Ni	B	Zr	Fe	Ta	Nb	W	Mo	C	Ti	Al	Cr	Co
Rem	۰/۱	۰/۱	۰/۵	۱/۷۵	۰/۹	۲/۶	۱/۷۵	۰/۱۱	۳/۴	۳/۴	۱۶	۸/۵

جدول۲- شرايط وجزييات آزمايش پوشش دادن نمونه ها

شماره نمونه	ترکیب محلول				شرايط رسوب گذاري		
	AL_2O_3 (gr)	MCAA (gr)	PVB (gr)	pH محلولي	ولتاژ اعمالي (V)	جريان اعمالي (µA)	زمان رسوب گذاري (min)
۱	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳٥	٥	۲۰
۲	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳٥	٥	٤۰
۳	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳٥	٥	٦۰
٤	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳٥	٥	۸۰
٥	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳٥	٥	۱۰۰
٦	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳٥	٥	۱۲۰
۷	۱۰	٦	٤	٥/٤	۱٥	٥	٦۰
۸	۱۰	٦	٤	٥/٤	۲٥	٥	٦۰
۹	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳٥	٥	٦۰
۱۰	۱۰	٦	٤	٥/٤	٤٥	٥	٦۰
۱۱	۱۰	٦	٤	٥/٤	٦۰	٥	٦۰
۱۲	۱۰	۰	٤	۷/٥	٦۰	٥	٦۰
۱۳	۱۰	۳	٤	٦/۱	۳۰	٥	٦۰
۱٤	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳۰	٥	٦۰
۱٥	۱۰	۹	٤	٥/٤	۳۰	٥	٦۰
۱٦	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳۰	٥	۱۲۰
۱۷	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳٥	٥	۱۲۰
۱۸	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳٥	٥	۱۲۰
۱۹	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳٥	٥	۱۲۰
۲۰	۱۰	٦	٤	٥/٤	۳٥	٥	۱۲۰

$$m = m_0(1 - e^{-(\mu E/d)t})$$

در اين رابطه m وزن رسوب، t زمان رسوب گذاري، m_0 وزن اوليه رسوب در محلول معلق، d فاصله ي بين دو الكترود، μ موبيليته يونها و E شدت ميدان الكتريكي مي باشد .

با توجه به اين رابطه، با افزايش زمان، ضخامت پوشش اعمالي افزايش مي يابد. اين اصل در مورد قطعات آزمايش شده، نيز صدق مي كند. نرخ رسوب گذاري با يک ميدان اعمالي ثابت با افزايش زمان رسوب گذاري طولاني كاهش پيدا مي‌كند. رسوب گذاري بر حسب زمان در زمانهاي اوليه بصورت خطي بوده اما با افزايش زمان نرخ رسوب گذاري كاهش يافته و در زمانهاي طولاني به يک ثبات مي رسد [۲۱].

در ولتاژ بالا ضخامت رسوب بر حسب زمان از حالت خطي به منحني تبديل مي شود [۲۲]. اين انتقال در ولتاژ ثابت زماني كه اختلاف پتانسيل بين الكترودها ثابت است قابل انتظار است. دراين حالت ميدان الكتريكي الكتروفروسيس با زمان رسوب گذاري بدليل تشكيل يک

لايه عايق از ذرات سراميكي بر روي سطح الكترود كاهش پيدا مي كند، اما در زمان اوليه رسوب گذاري يک رابطه خطي بين جرم رسوب و زمان وجود دارد [۲۳]. معمولا فيلم هاي يكنواخت تري در ميدانهاي اعمالي معمولي تشكيل مي شود، در حاليكه در ولتاژهاي بالاتر يكنواختي فيلم از بين مي رود. در قطعات آزمايش شده ۱ تا ۶ كه زمان رسوب گذاري به ترتيب در هر نمونه ۲۰ دقيقه افزايش يافته است، ضخامت پوشش اعمالي با افزايش زمان افزايش مي يابد. مطابق شكل ۲ حداقل ضخامت ايجاد شده در سطح جلويي كاتد در مدت زمان ۲۰ دقيقه رسوب گذاري رخ مي دهد كه ضخامت پوشش در حدود ۳ ميكرومتر مي باشد و حداكثر ضخامت در پوشش‌دهي اين نمونه ها در مدت زمان۱۲۰ دقيقه رسوب گذاري ايجاد مي شود كه ضخامتي در حدود ۲۰ ميكرومتر دارد. اين پوشش داراي سه لايه مجزا از هم مي‌باشد. همان گونه كه در نمودار شماره ي۳ مشخص است، افزايش ضخامت در لحظات اول رسوب گذاري سرعت بالايي داشته و به تدريج سرعت آن كاهش مي‌يابد. چنانچه در نمودار۳ ديده مي شود، تفاوت ضخامت پوشش بين نمونه ي ۱و۲ (سطح جلوي كاتد) بسيار بيشتر از نمونه هاي ۵ و۶ است، اين امر به دليل تاثير افزايش زمان بر روي ضخامت است كه در رسوب گذاري هاي بيشتر از ۸۰ دقيقه رخ مي دهد. به عبارت ديگر درزمانهاي بالاي ۸۰ دقيقه، سرعت رسوب گذاري كاهش پيدا مي كند. افزايش زمان رسوب گذاري تأثير به سزايي در ايجاد پوشش يكنواخت و مناسب دارد. با مقايسه شكل ۲ الف وب تأثير زمان بر يكنواختي پوشش كاملاً مشخص مي شود.

البته اين توضيحات زماني صادق است كه سطح كاتد(A) رو بروي آند قرار گرفته باشد (شكل۱). در مورد سطح پشت كاتد (B) و سطح جانبي كاتد (C) اين امر متفاوت است، يعني افزايش زمان حتي تا ۱۲۰ دقيقه باعث افزايش ضخامت پوشش مي شود و نمي توان زمان بهينه‌اي را براي اين نقاط از كاتد اعلام نمود. سرعت كم رسوب گذاري را در اين نقاط را مي توان به علت وجود ميدان الكتريكي ضعيف تر در سطح جانبي پشت كاتد نسبت به سطح كاتد روبروي آند دانست. درضمن بطوري كه درنمودار۲ مشاهده مي شود، سطوح جانبي كاتد (C) و سطح پشتي كاتد (B) نسبت به سطح كاتدي روبروي آند (A) ضخامت كمتري دارند.

ولتاژ

با توجه به رابطه ي ۲ [۲۰]

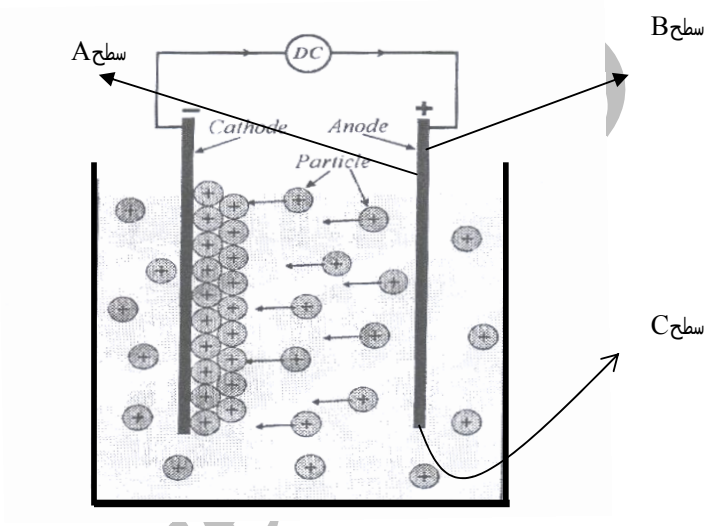
$$\nu = \mu \times E \qquad (۲)$$

كه در آن E شدت ميدان الكتريكي، μ موبيليته الكتروفروتيك، ν سرعت حركت ذرات مي باشد، افزايش ولتاژ، شدت ميدان الكتريكي را افزايش مي‌دهد، اين امر باعث افزايش سرعت حركت ذرات شده و در نتيجه آن ضخامت پوشش افزايش مي يابد. معمولا مقدار رسوب با افزايش پتانسيل اعمالي افزايش مي يابد و فيلم‌هاي يكنواختي در ميدانهاي اعمالي معمولي تشكيل مي شود، در حاليكه در ولتاژهاي بالاتر يكنواختي فيلم از بين مي رود. زيرا تشكيل فيلم بر روي الكترود يک پديده سينيتيكي است. نرخ جمع شدن ذرات بر روي رفتار انباشتگي آنها در پوشش اثر مي گذارد. در ميدانهاي اعمالي بالا كه ممكن است در محلول تلاطم ايجاد شود، در اين حالت اين جريانها باعث ايجاد اختلال در عمل رسوب گذاري مي شوند. علاوه براين حركت ذرات سريع بوده و زمان كافي براي رسوب آنها بر روي بهترين موقعيت براي ايجاد ساختار فشرده وجود ندارد [۲۴].

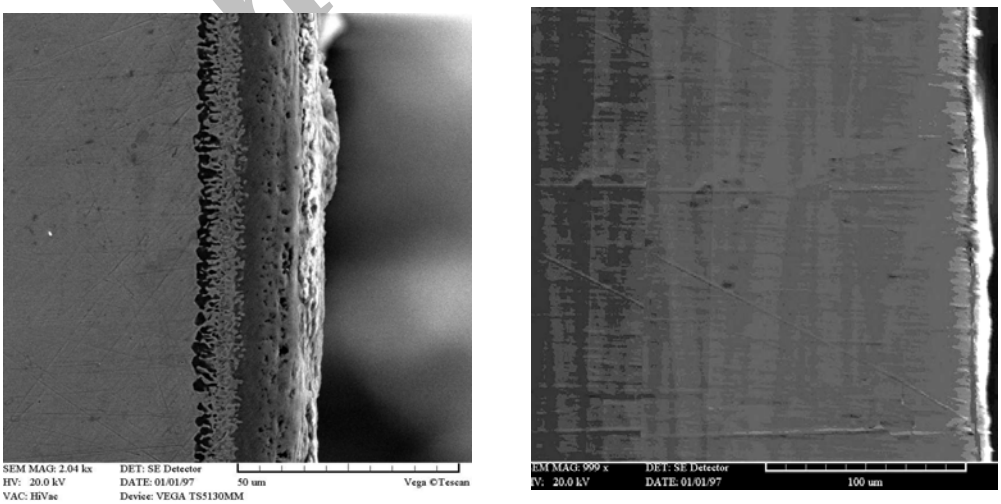
در شكل ۴ با افزايش ولتاژ، به ضخامت پوشش افزوده مي شود. با زياد شدن شدت ميدان الكتريكي، اعمال نيرو به ذرات ريز آلومينا هم افزايش مي يابد و ذرات بيشتري تحت تاثير اين ميدان الكتريكي قرارگرفته و حجم بيشتري از ذرات آلومينا در كاتد رسوب مي كنند. ضمن اينكه حركت ذرات به سمت كاتد بيشتر مي شود و در زمانهاي كمتر حداقل ضخامت پوشش در ولتاژ ۱۵ ولت

رخ مي دهد (شكل ۵- الف) و حداكثر ضخامت پوشش در ولتاژ ۶۰ ولت صورت مي پذيرد (شكل ۵- ج). بنا بر آنچه گفته شد، افزايش ولتاژ باعث افزايش ضخامت پوشش مي شود. با افزايش ولتاژ بيشتر از مقدار معيني، ذرات فرصت كافي براي رسوب گذاري بر روي كاتد را نداشته وبه صورت كاملاً تصادفي بر روي كاتد نشسته و بنابراين نمي توانند سطح صافي را ايجاد كنند.

در نمودار شماره ۴ تفاوت پوشش ايجاد شده در سطح جلويي كاتد(A)، سطح جانبي كاتد(C) و سطح پشت كاتد (B) ديده مي شود.

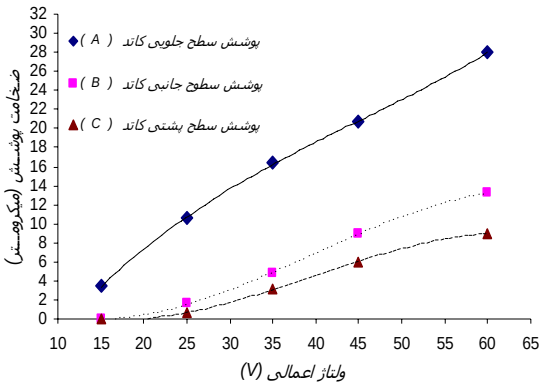


شكل ۱– شماتيک سل الكتروفروتيک نشان دهنده حركت ذرات مثبت آلومينا به سمت الكترود[۹]

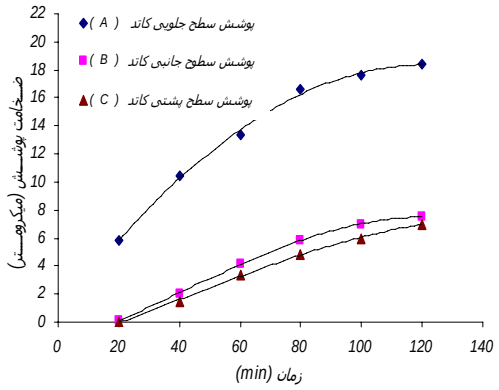


(ب) (الف)

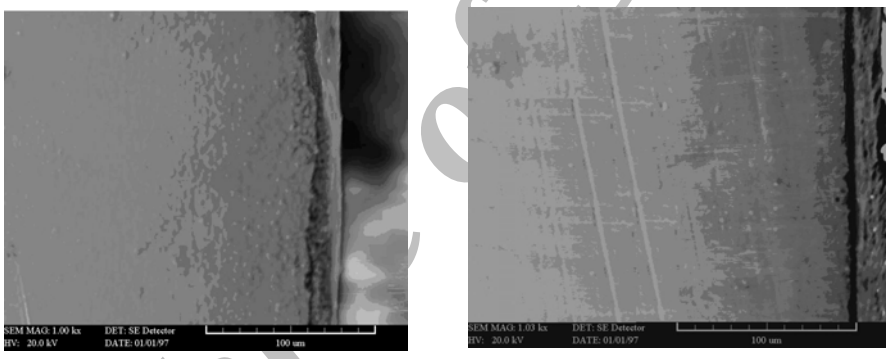
شكل ۲- تصويرميكرو سكوپ الكتروني پوشش آلومينايγ سطح جلويي كاتد(**A**)، (الف)زمان رسوب گذاري ۲۰ دقيقه، (ب) ۱۲۰ دقيقه



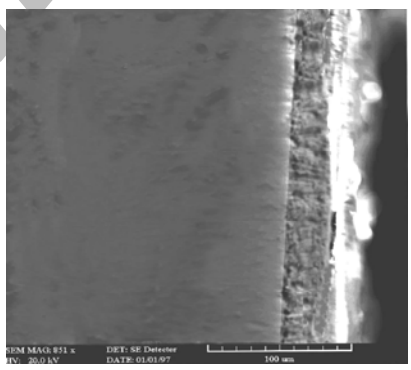
شکل ۳- نمودارتغییر ضخامت بر حسب زمان پوشش سطح جلويي کاتد، سطوح جانبي و سطح پشتي کاتد



شکل ۴- نمودار تغيير ضخامت بر حسب ولتاژ براي پوشش جلويي، سطح جانبي و سطح پشتي کاتد



(ب) (الف)



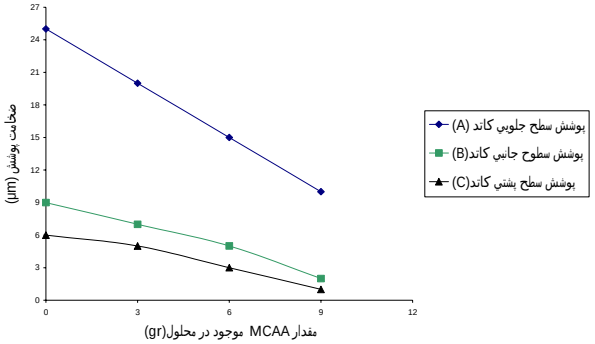
(ج)

شکل ۵ - تصوير ميکروسکوپ الکتروني پوشش آلومينايي سطح جلويي کاتد**(A)** الف- در ولتاژ ۱۵ ، ب- ولتاژ ۴۵ وج- ولتاژ ۶۰

اين تفاوت در ضخامت پوشش سطوح مختلف به علت وجود ميدان الکتروني غير همگن دراطراف نمونه مي باشد. مسلماً شدت ميدان الکتريکي سطح جلويي کاتد(A) بسيار بيشتر ازشدت ميدان الکتريکي سطح جانبي کاتد(C) و سطح پشت کاتد (B) است و همان طور که از رابطه ي۲ پيداست، ميدان الکتريکي قوي‌تر باعث ايجاد ضخامت پوشش بيشتري مي شود.

ترکیب شیمیایي

اسـيد مونـوکلرو اسـتيک(MCAA)، تـاثير زيـادي بـر ضـخامت پوشـش رسـوب گـذاري دارد. بـا افـزايش اسيدمونوکلرو استيک، pH محلول کـاهش مـي يابـد. بـا کاهش pH محلول، هدايت الکتريکـي محلـول بـه دليـل وجود يونهاي مثبت و منفي بيشترافزايش مي يابد. همـين عامل باعث کاهش ميدان الکتريکي بين کاتـد و آنـد مـي شود، زيرا وجود جريان، حالت دي الکتريك محلول را که باعث ايجاد ميدان الکتريکي مي شـود کـاهش مـي دهـد. ترکيب محلول بر روي صافي سطح، ضـخامت و دانـسيته رسوب اثر مي‌گذارد (مقدار اسيد مونوکلرو استيک). زماني که مقدار اسيد مونو کلرواستيک ۴ درصـد باشـد رسـوب داراي سطح صاف بوده. اين پديده دراثر غلظت MCAA بـر روي رفتـار رسـوب گـذاري الکتروفروتيـک محلـول مـي‌باشـد [۲۵]. همـانطوري کـه در شـکل ۶ مـشاهده مي شود، بـا افـزايش اسـيد مونـوکلرو اسـتيک ضـخامت پوشش کاهش مي پـذيرد. بـا مقايـسه شـکل ۷ الـف وب مشاهده مي شودکه با افزايش مقدار اسيد مونوکلرو استيک محلول با وجود کاهش ضخامت پوشـش، سـطح پوشـش کاملا" صافي پديد مي‌آيد. به عبارت ديگر برخلاف کاهش ضخامت پوشـش بـا افـزودن مقـدار ي اسـيد مونـوکلرو استيک، سطحي يکنواخـت، همگـن ايجـادمي شـود. ايـن يکنـواختي وهمگنـي در پوشـش بـه علـت وجـود اسـيد مونوکلرو استيک بيشتر در محلول معلق مـي باشـد. اسـيد مونو کلرواستيک نقش پايدار کننـده ويخـش کننـده را در محلـول معلـق بـه عهـده دارد ودر نتيجـه ذرات بهتـر وهمگن تري بر روي کاتد رسوب مي‌کننـد. بـراي نـشان دادن ايـن موضـوع قطعـات ۱۲ تـا ۱۵ در معـرض تغييـر ترکيب محلول معلق قرار گرفتند. ضخامت پوشش در اين قطعات به ترتيب از نمونه۱۲ تا ۱۵ کاهش پيدا مـي کنـد. البته در نمونه ۱۲، به جاي اينکه پوشـش در کاتـد ايجـاد شود، در آند صورت مي گيرد. اين امردر اثر pH بيشتر از ۷ مي باشد. ولي در بقيه موارد که pH کمتر از ۷ مي باشد پوشش در کاتد رخ مي دهد، بنابراين در pH کمتـر از ۷، پوشش کاتدي است و در pH بيشتر از ۷ پوشـش آنـدي مي باشد و ايـن پديـده يکـي از مزيتهـاي ديگـر رسـوب گذاري الکتروفروتيک مي‌باشد، که مي توان بـا تغييـر pH محلول رسوب گذاري را درآن به خوبي کنترل نمود.



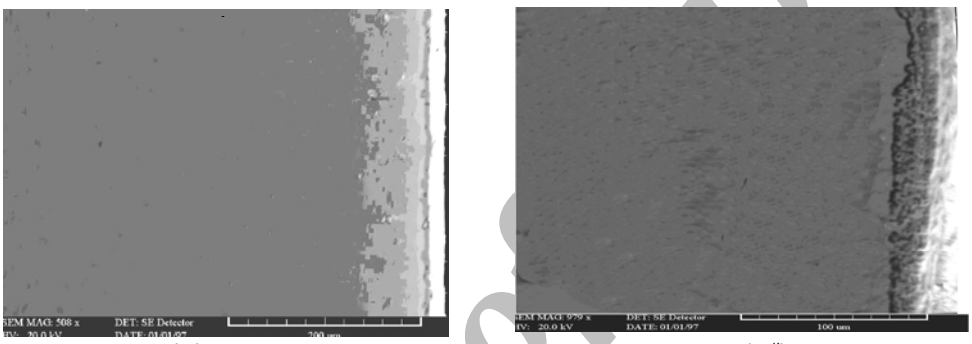
شکل ۶- تغيير ضخامت رسوب ايجاد شد بر حسب**MCAA** در سطح جلويي کاتد، سطوح جانبي و سطح پشتي کاتد

بررسي عمليات زينترينگ بر پوشش آلومينا

معمولا براي فشردگي و بهبود چسبندگي بين زيرلايه و پوشش نمونه در درجه حرارت بالا زينتر مي‌شود. اگر پوشش اوليه ايجاد شده مناسب نباشد، عمليات زينترينگ که در حقيقت آن را عمليات ثانويه و يا بهينه سازي مي نامند تأثيري بر ايجاد پوشش ندارد. به علاوه پيوند بين ذرات پوشش ضعيف است و بعد از رسوب گذاري، پوشش به راحتي شسته شده و از بين مي‌رود. در نمونه ۱۶ که عمليات زينترينگ بر روي آن انجام نگرفته، لايه اي پرتخلخل و کم ضخامت از پوشش آلومينا ايجاد شده است (شکل۸ الف).

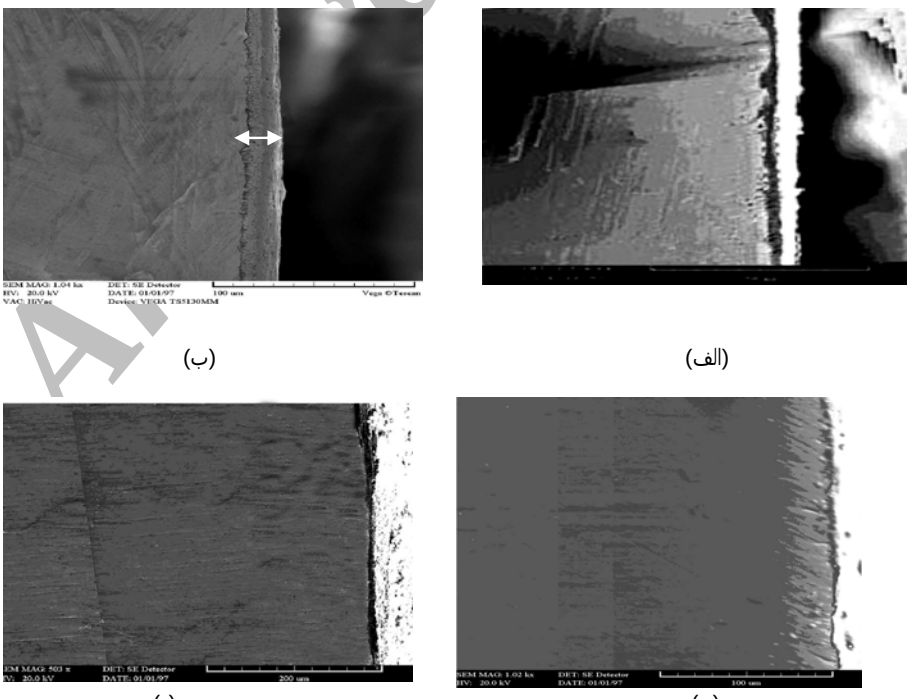
در نمونه بعدي که در دماي۱۰۰۰°C به مدت ۴ ساعت زينتر شده است، پوشش تا حدودي تشکيل شده است، اما قابل توجه نمي باشد. چنانچه در شکل (۸ ب) مشاهده مي شود، سطح ايجاد شده صاف، يکنواخت نيست. در نمونه ي۱۷ که دماي زينترينگ به ۱۱۰۰ °C افزايش يافته است، ضخامت و کيفيت پوشش بهبود يافته

وتخلخل هم كاهش يافته است (شكل۸ ج). آناليز خطي اين نمونه نشان مي دهد كه هيچ عنصري از اين لايه پوششي نفوذ نكرده بلكه فقط مقدار كمي كرم، آن هم به صورت محدود از اين لايه نفوذ كرده است. در نمونه بعدي كه دماي زينترينگ به ۱۲۰۰ °C مي رسد، ضخامت پوششي در حدود ۲۰ ميكرومتر دارد كه بسيار مناسب و با كمترين تخلخل مي باشد (شكل ۸-د). مطابق شكل ۹، افزايش دماي زينترينگ باعث افزايش ضخامت پوشش به صورت خطي مي شود. نمونه ي زينتر شده در دماي ۱۳۰۰°C نيز به علت دماي بالا خميري شده و براي آزمايشهاي بعدي مناسب نمي باشد. بنابراين دماي زينترينگ را نمي توان بيش تراز ۱۲۰۰ °C افزايش داد. در شكل ۱۰ تصوير BS به همراه تصوير SE



(ب) (الف)

شكل ۷- تصوير ميكروسكوپ الكتروني پوشش آلومينايي سطح جلويي كاتد الف) بدون **M.C.A.A.** ، ب) با نه گرم **M.C.A.A.** در محلول معلق



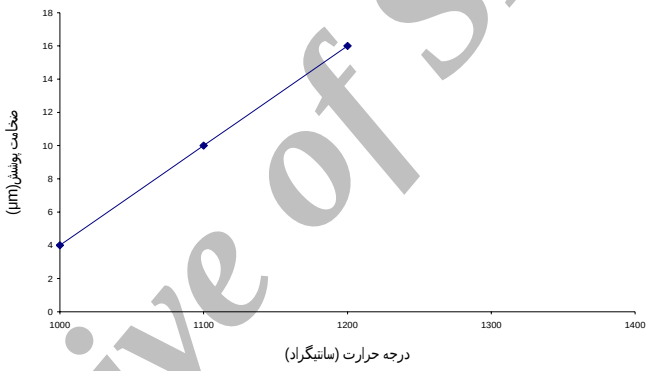
(ب) (الف)

(د) (ج)

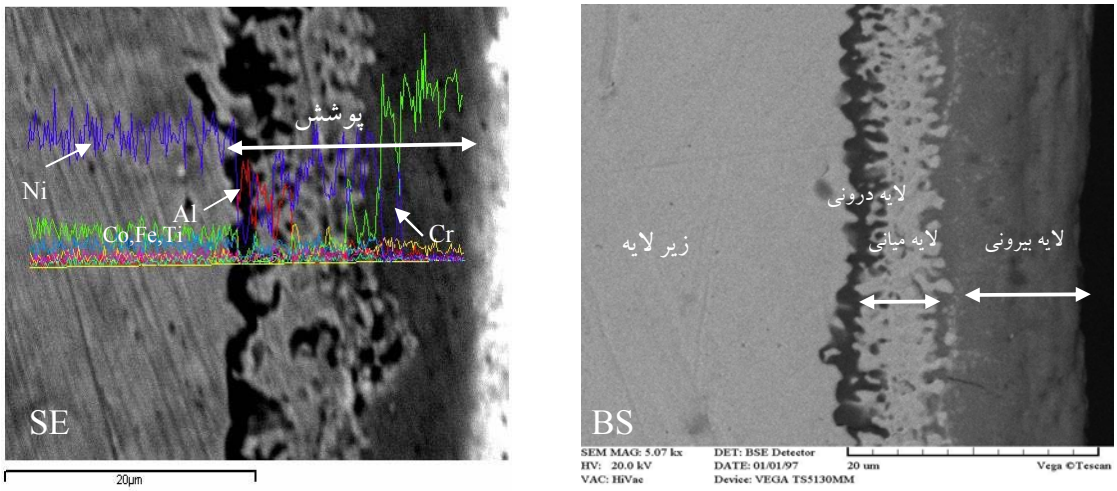
شكل ۸ – تصوير ميكروسكوپ الكتروني پوشش آلومينايي سطح جلويي كاتد الف) بدون زينترينگ ب) زينترينگ در دماي**C** ° ۱۰۰۰، ج) زينترينگ در **C**° ۱۱۰۰ و د) زينترينگ دردماي**C** ° ۱۲۰۰

ميكروسكوپ الكتروني و در شكل ۱۱ آنـاليز خطـي لايـه پوشش نمونه اي كه در درجـه حـرارت °C ۱۲۰۰ زينتـر شده، نشان داده شده است. همانطوري كه مشاهده مي‌شود ضخامت پوشش حدود ۲۰ ميكرو متـر بـوده و داراي سـه لايه كاملا مجزا از هم مي باشد، لايه خارجي، لايه مياني و لايه داخلي. آناليز خطيEDS براي عناصر Ni، O، Cr، Co، Ti و Al نشان مـي دهـد كـه مقـدار Al در لايـه پوشش بطرف زير لايه و لايه بيرونـي بـه شـدت كـاهش مي‌يابد. لايه خارجي و مياني پوشش توسط نفوذ خـارجي نيكل و كرم از زمينه و تشكيل تركيبات مياني بر روي اين سطوح تشكيل شده است.

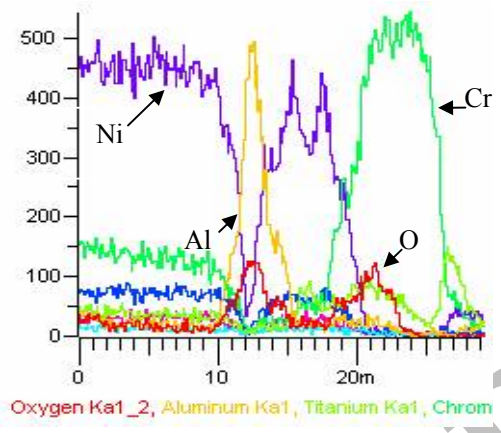
در مراحل اوليه عمليات زينترينگ در اثر اكسيداسيون موضعي لايه اي از Cr_2O_3 بر روي نمونه ايجاد مي شود. در حاليكه لايه محافظAl_2O_3 (داخلي) محصول اصلي تشكيل شده بر روي سطح نمو نه مي باشد. لايه Cr_2O_3 بعد از زمانهاي طولاني اكسيداسيون در صورتي كه درجه حرارت بالا باشد بخار شده و ازبين مي رود [۲۶]. لايه مياني شامل نيكل و آلومينيوم واكسيژن مي باشد. اين لايه عمدتاً شامل فازهاي Ni_2Al_3 و NiAl مي باشد.



شكل ۹- تغيير ضخامت رسوب ايجاد شده در سطح جلويي كاتد بر حسب دماي زينترينگ



شكل۱۰- تصوير **BS** و **SE** ميكروسكوپ الكتروني لايه پوشش و آناليز خطي پوشش وزير لايه



شكل ۱۱- آناليز خطی لايه پوشش

نتيجه گيري

۱- افزايش زمان، باعث افزايش ضخامت پوشش مي‌شود اما سرعت افزايش ضخامت با افزايش زمان كاهش مي يابد و بعد از يک مدت زمان مشخص ديگر افزايش بيشتري را نمي توان در ضخامت پوشش بدست آورد، هر چند افزايش زمان تأثير مطلوبي در كيفيت پوشش ايجاد شده دارد.

۲- افزايش ولتاژ باعث افزايش ضخامت پوشش مي‌شود. سرعت ايجاد پوشش با افزايش ولتاژ تقريباً يک روند خطي را طي ميكند. افزايش ولتاژ تا ۴۵ ولت، كيفيت پوشش را افزايش مي دهد، ولي ولتاژ بيشتر از ۴۵، كيفيت پوشش اعمالي كاهش مي يابد .

۳- دماي زينترينگ تأثير بسيار زيادي بر كيفيت پوشش دارد ولي تأثير آن بر ضخامت پوشش كمتر است. بهترين دماي زينترينگ ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتيگراد است. در اين دما، پوشش كمترين مقدارتخلخل را دارد و در همين دما ست كه كمترين اكسيداسيون نيز صورت مي‌گيرد. افزايش دما بيشتر از°C ۱۲۰۰ باعث خميري شدن و ذوب موضعي نمونه مي شود. افزايش دماي زينترينگ تا حدودي مي تواند باعث افزايش ضخامت پوشش شود.

۴- تأثير ولتاژ نسبت به تأثير زمان بر ضخامت پوشش بيشتر است.

۵- پوشش داراي ۳ لايه داخلي مياني و بيروني است. پوشش داخلي شامل آلومينا، مياني شامل Ni_2Al_3, NiAl و بيروني از Cr_2O_3 تشكيل شده است.

مراجع

1. S. Moriya, K. Simovic, B. Miskovic and D. Kicevic, *The influence of the deposition parameters on porosity of thin alumina film on steel*, J. Serb. Chem. Soc, 69(2004)239-249.
2. D. E. Clark, W. J. Danzell and D.C. Fol, *Electrophoretic alumina sol-gel coating on metallicsubstrate*, Ceram. Eng. Sci. Pra., 9(1998)1111-1117.
3. P. Sarkar and P. S. Nicholson, M*echanism and kinetics and application to cerams*, J. Am. Ceram. Soc,79(1996)1987-2002.
4. P. C. Ryder, *Low temperature curing electrophoretic coatings an alternative to plating-anodizing*, Materials. Australia, Lay, (1989)22-25.
5. K. Belaroui, G. Rappilard, D. Brawn, H. Hofman and V. Shaklory, *Nanocry stalline coating by electrophoresis*, Key Engineering, Material, 206(2002)519-522.
6. Y. Carso, B. Ferrari, A. Durgan and R. Moreno, *Effect of processing parameter in the EPD kinetics of particulat sol producted by basic catalysis*,

17. S. Put, J. Vleugels, G. Anne and O. Van der Briest, *Proceeding of Hard Metal Coating on Steel Substrate*, Scripta. Material, 45(2001)1139-1145.
18. 18. J. K. G. Pantiz and D. J. Sharp, *Electrophoretic coating for advanced material, Materials and Manufacturing Process*, 4(1989)539-559.
19. H. Hadraba, K. Maca and J. Chiar, *Electroohoretic deposition of alumia and zirconia*, Ceram. International, (2004)853-863.
20. F. Hossienbabaei and B. Raissidehkordi, *Electrophoretic deposition of mgo thick films from on acetone suspension*, Journal of the European ceramic. Society, 20(2000)2165-2108.
21. R. N. Basu, C. A. Randall and M. j. Mayor, *Fabrication of dense zirconia electrolyte films on tabular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition*, J. Am. Ceram. Soc., (2001)33-40.
22. C. Y. Chen, S. Y. Chen and D. M. Liu, *Electrophoretic deposition of forming porous alumina membranes*, Acta. Mater, 47(1999)2717-2726.
23. I. Zhitomirsky, *Electrophoretic deposition of hydroxyapatite*, J. Mater. Sci., 8(1997)213-219.
24. H. Negishi, H. Yanagishita and H. Yokokawa, *Electrophoretic deposition of solid oxide fuel cell powders,* Proceeding of Electrochemical Soc: vol. 2002-21, Pennington, USA, (2002)214-221.
25. K. Meca and H. Hadraba, *Electrophoretic deposition of alumina and zirconia*, Ceramic. Inter, 3(2004) 843-852.
26. C. H. Koo et al, *The structure and high temperature corrosion behavior of pack aluminized coatings on superalloy IN-738LC,* Materials chemistry and physics, 86(2004)258-268.

Electrochemical Society Proceeding, 21(2002)15-23.
7. E. Wang, P. Sarkar, and P. S. Nicholson, *The influence of pH on the electrostatic stability of alumina suspention in etanol*, J. Am.Ceram. Soc, 80(1996)1564-1601.
8. Y. Hirata, A. Nishimoto and Y. Ishihara, *Forming of alumina powder by electrophoretic deposition*, Journal of The Ceramic Society of Japan, 99(1990)108-113.
9. H. Hadraba, K. Maca and J. Chilar, *Electrophoretic deposition of alumina and zirconium*, Ceramics International, (2004)853-863.
10. K. Simovic, V. B. Miskovic, D. Kicevic and p. Jovanic, *Electrophoretic deposition of thin alumina,* Colloids and Surfaces, 209(2002)47-55.
11. J. Hyun and Y.Wei Gao, *Electrical properties of PZT micro tube fabricated by electrophoretic deposition*, Electrochemical Society Proceeding, 21(2002)146-151.
12. B. Ferrari, A. J. Sanchez-Herenci and R. Moreno*, Electrophoretic forming of Al_2o_3/Y-Tzp layered ceramics from aqueous suspensions,* Mat Research Bull, 33(1998)487-499.
13. B. Ferrari and R. Moreno, *Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips,* J. Eur. Ceram. Soc, 17(1997)549-556.
14. J. S. Laskowsk and R. J. Rough, *Development in mineral processing colloid chemistry in mineral processing*, New Elsevier; 12(1992)115-117.
15. J. Y. Choudhary, H. S. Ray and K. N. Rai, *Electrophoretic deposition of alumina from aqueas suspension*, rans. J. Br. Ceram. Soc, 81(1982)193-196
16. R. Fischer, E. Fischer , G. DePortu and E. Roncari, *Preperation of ceramic micro-laminate by electrophoresis in aqueous system*, J. Mater. Sci. Lett, 14(1995)25-27.