

# کاربرد همزن آلتراسونیک در حین پوشش دهی بر خواص پوشش نانو کامپوزیت نیکل - نانو آلومینا حاصل از آبکاری الکتریکی منقطع

سید جواد دانشی

شرکت ذوب آهن اصفهان

علیرضا نصر اصفهانی

دانشکده مهندسی مواد- دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان

عبدالحمید جعفری

دانشکده مهندسی مواد- دانشگاه شهید باهنر کرمان

( دریافت مقاله : ۸۸/۱۱/۱۳ - پذیرش مقاله : ۸۹/۲/۱۱ )

## چکیده

در این پژوهش پوشش دهی نانوکامپوزیتی زمینه نیکلی با حضور ذرات نانو آلومینا و در حضور همزن آلتراسونیک در حین پوشش دهی به روش آبکاری الکتریکی منقطع انجام شد. سپس مورفولوژی پوشش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. رفتار سایشی پوشش به روش Pin on Plate و سپس رفتار خوردگی آن با استفاده از روش امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین درصد وزنی ذرات خنثی پوشش را در موقع استفاده از همزن آلتراسونیک بطور متصل و با شدت  $63 \text{ w/cm}^2$  حاصل می گردد. همچنین استفاده از همزن آلتراسونیک در حین پوشش دهی از ایجاد آگلومره در پوشش جلوگیری خواهد کرد و مکانیزم سایش از نوع خراشان است. نتیجه آنکه پوشش نانو کامپوزیتی با کیفیت بهتر از لحاظ مورفولوژی و خواص مکانیکی و سایشی در حالتی بهینه از شدت همزدن آلتراسونیک در مقایسه با شدت های دیگری از همزدن آلتراسونیک و نیز همزن مگنتیت دست یافت.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت نیکل آلومینا، آبکاری الکتریکی منقطع، خوردگی، سایش.

## The use of ultrasound for Electrodeposition of Ni-nano Al $2\text{O}_3$ Nanocomposite coating

J. Daneshi

Esfahan Steel Company

A. R. Nasr\_Esfahany

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology

A. H. Jafari

Department of Materials Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

### Abstract

In this research a nanocomposite coating with a Nickel background at the presence of nano alumina and at the presence of ultrasonic stirrer during coating were carried out by pulse electroplating. The coating morphology was then examined by a scanning electron microscope (SEM). The wear behavior of the coating was first evaluated by Pin on Plate method and then its corrosion behavior was evaluated by electrochemical impedance (EIS). Results showed that the highest weight neutral particles in the coating when using ultrasonic mixer and fully connected with the intensity  $63 \text{ w/cm}^2$  by using ultrasonic mixer during the development of coated lump would will prevented wearing and mechanism type is scratched. The results showed that it was possible to attain a nano composite coating with a better quality with regard to its morphology, wear, and mechanical properties in an optimal state with better severity of the ultrasonic stirring as compared with the severity of other ultrasonic stirrers as well as a magnetic stirrer.

**Keywords:** nano composite; Corrosion; Mechanical properties;;ultrasonic.

E-mail of corresponding author: g\_danesh\_6501@yahoo.com

مقدمه

$50 \text{ w/cm}^2$  تا  $100 \text{ w/cm}^2$  بهم زده شد و برای کاهش تلاطم اضافی در وان نیز از یک همزن مگنتیک استفاده شد.

جدول ۱. فرایند آماده سازی نمونه ها جهت پوشش دهی

مشخصات	فرایند
سنباده های ۲۸۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و پولیش با نمک	پولیش
محلول ۲۰٪ وزنی هیدروکسید سدیم و پتاسیم	چربی زدایی
محلول ۱۰٪ اسید سولفوریک	اسید شویی
شستشو با آب مقطر، الکل و خشک کردن	مرحله نهایی

جدول ۲. شرایط پوشش دهی به روش آبکاری الکتریکی

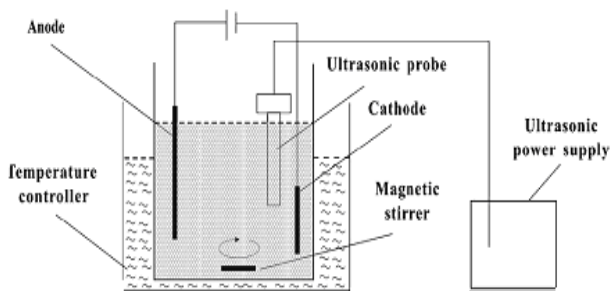
غلظت	ترکیب
300 gr/lit	سولفات نیکل $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
50 gr/lit	کلرید نیکل $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
40 gr/lit	اسید بوریک $\text{H}_3\text{BO}_4$
نیکل خالص تجاری	آند از نوع مصرفی
۴/۵	pH
۶۰ درجه سانتیگراد	دمای آزمایش
۸۰ گرم در لیتر	درصد آلومینا در محلول (۱۰۰nm)
۳	چگالی جریان ( $\text{A/dm}^2$ )
۱۰	سیکل کاری (%)
۵۰	فرکانس Hz

وجود نانو ذرات کامپوزیت در پوشش ها در نقش ذرات مقاوم به سایش، سختی و خوردگی امروزه بطور چشمگیری مورد توجه قرار گرفته اند [۴-۱]. بدیهی است که در چنین حالتی پراکندگی ذرات از پارامترهای مهم در ایفای بهتر نقش های یاد شده این ذرات است، لذا برای رسیدن به میزان پراکندگی مناسب در آزمایشهای انجام شده تاکنون، از سرعت های مختلف همزن مگنتیک استفاده شده است [۷-۵]. [۲]. برخی پژوهشگران نیز در بعضی از آزمایشها، برای بالا بردن ضریب اطمینان جهت خوب بهم خوردن محلول قبل از شروع آزمایش با استفاده از همزن آلتراسونیک، محتویات درون وان آبکاری را چند ساعتی خوب بهم زده اند [۱۳-۸]. در این بین پژوهشگران اندکی به بررسی اثر همزن آلتراسونیک در حین آبکاری پرداختند و آثار مثبت آن را ثبت نمودند که در آن آزمایشها تنها از حالت ممتد همزدن دستگاه با توانهای مختلف استفاده شده است در حالی که حالت منفصل همزدن آنرا نیز می توان مورد پژوهش قرار داد که در این پژوهش بدان پرداخته شده است. همچنین تنها به اثر یکنواختی ذرات در پوشش پرداخته شده و اثر این روش بر میزان درصد وزنی ذرات در پوشش را مورد بررسی قرار نگرفته است [۱۴]. با توجه به آنچه گفته شد پرداختن به نقش و اثر همزن آلتراسونیک در حین آبکاری در این پژوهش بصورت کاملتر، مورد توجه قرار گرفت که شرح آن در زیر آمده است.

موارد و روش آزمایش ها

تولید پوشش

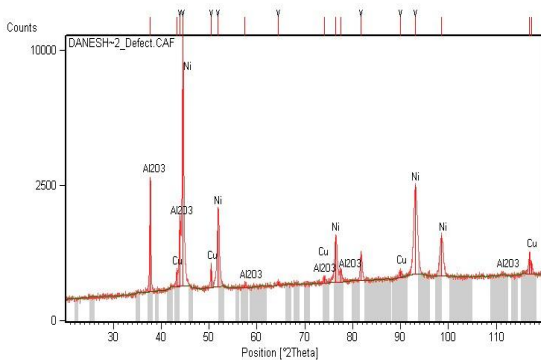
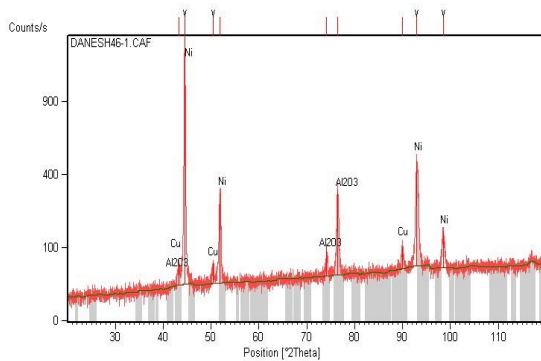
ابتدا ورقه هایی از جنس مس خالص تجاری با ابعاد  $10 \times 3 \times 0.1 \text{ cm}$  تهیه و فرآیندهای آماده سازی طبق جدول ۱ بر روی آنها انجام شده، سپس شرایط آبکاری با توجه به تحقیقات انجام شده در این زمینه [۱۶-۱۵]، مطابق جدول ۲ تهیه شد. محلول قبل و در طول آزمایش با همزن آلتراسونیک مدل: (UP400S و H22(mm) Horn ; hielscher) مطابق شکل ۱ بصورت منقطع و متصل و از توانهای



شکل ۱. نمایش شماتیک از سیستم آبکاری الکتریکی منقطع در حضور همزن آلتراسونیک منقطع

### بررسی مورفولوژی و آنالیز کمی

با استفاده از روشهای EDX و XRD با پرتو تکفام  $\text{Cu K}\alpha$ ، آنالیز فازی و عنصری گردید و توسط میکروسکوپ الکترونی SEM مدل Philips مورد ارزیابی ساختاری و توپوگرافی قرار گرفت.



شکل ۲. آنالیز XRD از دو پوشش مختلف با شدت همزدن  $۵۱$  و  $۶۳$  ( $\text{w}/\text{cm}^2$ )

### آزمون خوردگی

رفتار خوردگی پوشش با روش امیدانس توسط دستگاه پتانسیوستات مدل EG & G در محلول ۳ درصد نمک طعام، دمای محیط و با سرعت یک میلی ولت در ثانیه بررسی شد. لازم به ذکر است که نمونه قبل از انجام آزمایش با سطحی جدا شده به میزان  $1 \text{ cm}^2$  به مدت ۱۵ دقیقه در محلول ثابت نگاه داشته شد.

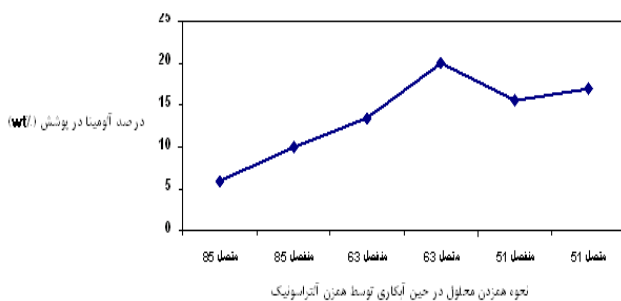
### آزمون سایش

رفتار سایشی با روش Pin-on-Plate با وزنه ۶۰۰ گرمی و به روش رفت و برگشتی و با سرعت ۲۰ سانتی متر بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفت.

### نتایج و بحث

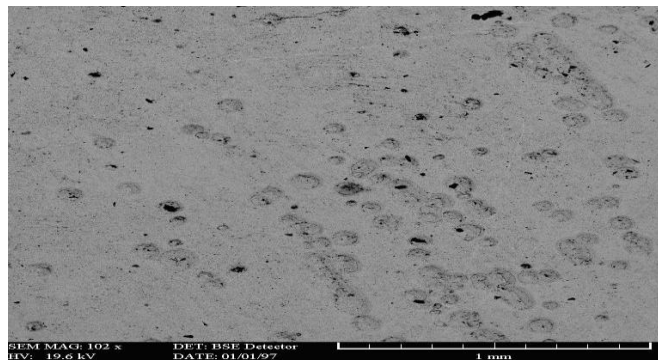
#### ترکیب و مورفولوژی سطح

وجود نانو ذرات آلومینا در درون پوشش توسط آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت و وجود این ذرات در درون پوشش اثبات گردید شکل ۲. همچنین برای بررسی دقیق تر وجود این ذرات، پوشش مذکور از روی سطح جدا شده و توسط چسب که ساختاری آمورف داشت بر روی سطحی قرار گرفت نتیجه حاصله باز هم حضور نانو ذرات در پوشش را تایید مینماید. با آنالیز درصد عناصر درون پوشش نتیجه گردید در بکار گیری همزن آلتراسونیک به یک مقدار بهینه باید دست یافت که میزان آن در شکل ۳ قابل مشاهده است. به علت حضور همزن آلتراسونیک در حین آبرکاری، حبابهایی در وان به سرعت تشکیل شده و بر سطح کاتد می ترکند که اصطلاحاً به آن کاویتاسیون می گویند در این حالت، در

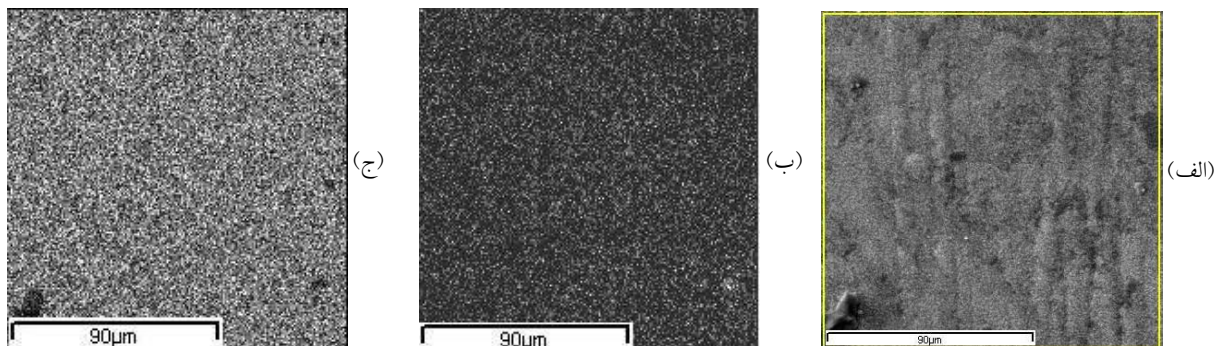


شکل ۳. نسبت تغییر شدت همزن آلتراسونیک بر حسب  $(\text{w}/\text{cm}^2)$  با میزان درصد وزنی آلومینا موجود در پوشش

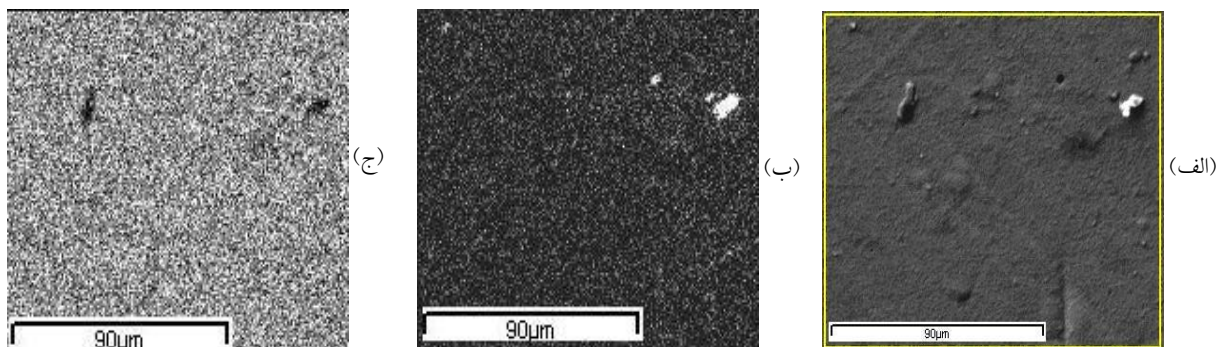
کافی نداشتند باشد بر روی سطح پوشش، شاهد حفرات متعددی خواهیم بود شکل ۴ مورفولوژی پوشش نیز توسط میکروسکوپ SEM و چگونگی پخش ذرات توسط آنالیز EDX مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ پخش یکنواخت ذرات درون پوشش را نشان می دهد. در مقام مقایسه بین استفاده از همزن آلتراسونیک و همزن مغنتیک مشاهده گردید که پوشش ایجاد شده در حضور همزن مغنتیک پدیده آگلومره شدن ذرات را همانگونه که در شکل ۶ مشخص است، به همراه خواهد داشت.



شکل ۴. استفاده از همزن آلتراسونیک در فاصله بسیار نزدیک به سطح کاتد، پدیده کاویتاسیون را موجب خواهد شد.



شکل ۵. آنالیز پخش عنصری و مورفولوژی سطح پوشش ایجاد شده در حضور همزن آلتراسونیک با شدت  $63 \text{ w/cm}^2$  (الف) مورفولوژی سطح (ب) نقاط روشن ذرات نیکل (ج) نقاط روشن ذرات نانو آلومینا را نشان می دهد.



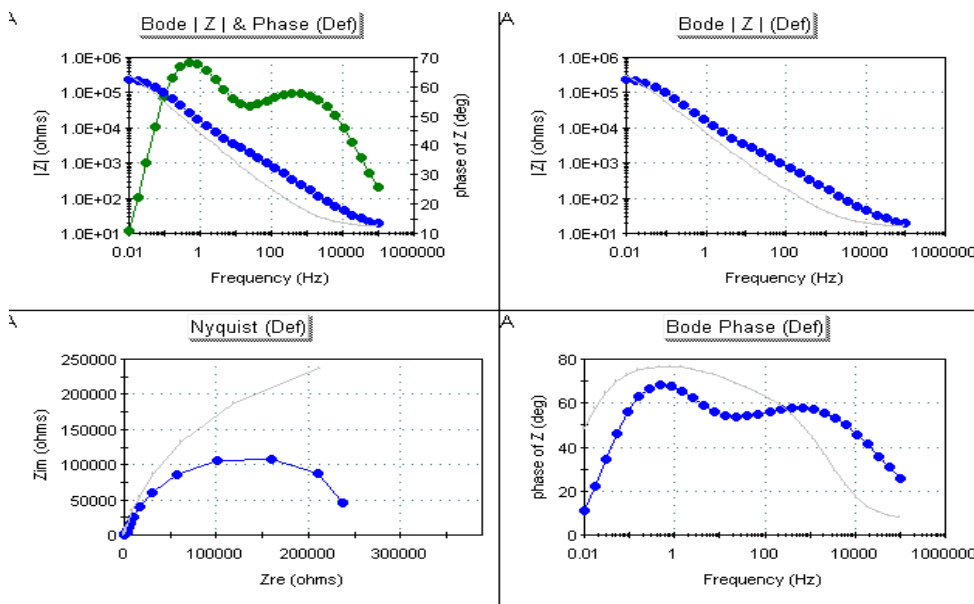
شکل ۶. آنالیز پخش عنصری و مورفولوژی سطح پوشش ایجاد شده در حضور همزن مگنتیک (الف) مورفولوژی سطح (ب) نقاط روشن ذرات نیکل (ج) نقاط روشن ذرات نانو آلومینا را نشان می دهد.

### بررسی مکانیزم واکنش خوردگی توسط آزمون های

#### امپدانس الکتروشیمیایی

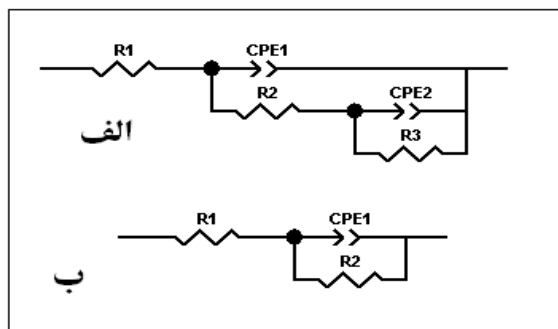
دلیل این امر شاید بعلت وجود میکرو ترکهای موجود در پوشش های نیکلی باشد. بنابر این مدار معادل شکل ۸ برای واکنش خوردگی در نظر گرفته شد که مدار معادلی مشابه پوشش های معیوب (حاوی ترک) برای نیکل می باشد. از طرف دیگر با توجه به شکل ۶ منحنی های بُد برای پوشش های کامپوزیتی یک نقطه عطف داشته و منحنی های

شکل های ۷ و ۸ به ترتیب منحنی های نایکوئیست، بُد و بُد- فاز و مدار معادل پوششهای کامپوزیتی و نیکل خالص را نشان می دهد. همانگونه که در شکل ۷ ملاحظه می شود، منحنی های بُد برای پوشش های نیکلی دو نقطه عطف و منحنی های بُد - فاز دو ماکزیمم زاویه فاز را نشان می دهد. بنابراین در این پوشش ها واکنش دارای دو ثابت زمانی است.



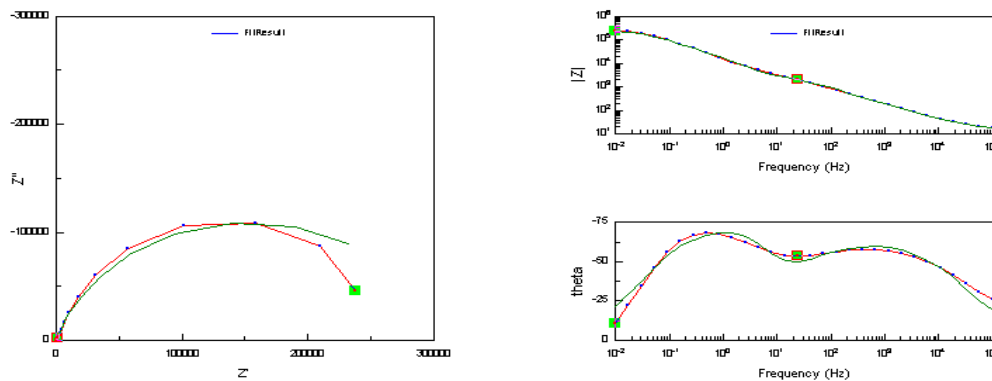
شکل ۷. منحنی EIS پوشش کامپوزیتی و نیکل خالص (منحنی پیوسته مربوط به نمونه نانو کامپوزیت با شرایط بهینه و منحنی نقطه چین مربوط به نیکل خالص است)

شکل ۹ نمونه ای از منحنی های امپدانس شبیه سازی شده توسط نرم افزار Zview را برای پوشش های نیکلی نشان می دهد. این شکل به خوبی داده های تجربی را نشان داده است. با توجه به آنچه که گفته شد میتوان نتیجه گرفت که نانو ذرات سرامیکی نقش ممانعت کننده از اشاعه ترک را در پوشش بازی می کنند و پخش یکنواخت ذرات در پوشش همراه با حجم مناسبی از این ذرات در بهبود کیفیت مقاومت به خوردگی پوشش موثر است. همانگونه که در شکل ۱۰ دیده می شود پوشش های مختلف در شدت های همزدن متفاوت رفتارهای گوناگونی را از خود بروز می دهند و این بدان علت است که نحوه همزدن وان در کیفیت پوشش تاثیر می گذارد به گونه ای که همزدن منفصل باعث ضعیف تر شدن پوشش به سبب واردن شدن شک مکانیکی بر آن می شود و نیز همزدن متصل اگر از مقدار معینی کمتر باشد باعث کمتر شدن در صد وزنی ذرات درون پوشش و نیز همزدن شدید وان بطور کلی از نشست ذرات جلوگیری می کند. از اینرو با بررسی های انجام شده نتیجه شد که در شدت همزدن متصل ( $60 \text{ w/cm}^2$ ) بهترین حالت از پوشش را داشته و هر گونه تغییر از میزان اپتیمم به کاهش کیفیت خوردگی پوشش می انجامد.

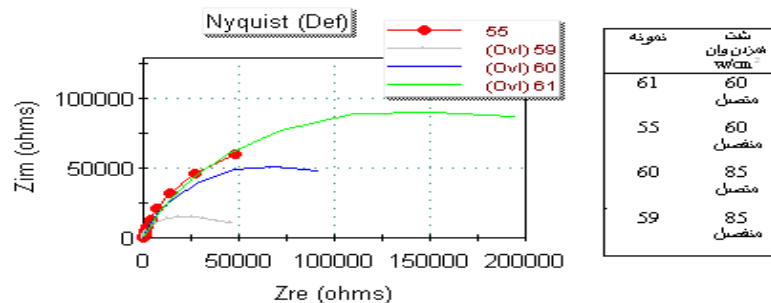


شکل ۸. مدار معادل به دست آمده برای (الف) پوشش نیکلی ترک دار (ب) پوشش های نانو کامپوزیت نیکل-آلومینا

بُد- فاز یک ماکزیمم زاویه فاز دارد بنابراین واکنش دارای یک ثابت زمانی خواهد بود. در نتیجه این پوشش ها فاقد میکرو ترکها و عیوب موجود در پوشش های نیکلی می باشند. همچنین مقادیر ماکزیمم زاویه فاز در پوشش های کامپوزیتی نزدیک به  $(80)$  درجه میباشد و نشان دهنده خوردگی یکنواخت در این پوشش ها نسبت به پوشش های نیکل است. مقادیر مقاومت انتقال بار در پوشش های کامپوزیتی  $899 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  است که بالاتر از مقدار مقاومت انتقال بار به دست آمده برای پوشش نیکلی  $308 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  می باشد. به این ترتیب می توان نتیجه گرفت که پوشش های کامپوزیتی دارای مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به پوشش های نیکلی هستند.



شکل ۹. نمونه ای از منحنی های امپدانس شبیه سازی شده برای پوشش نیکل توسط نرم افزار Zview



شکل ۱۰. مقایسه کیفیتهای مختلف شدت هم زدن وان در رفتار خوردگی پوششها

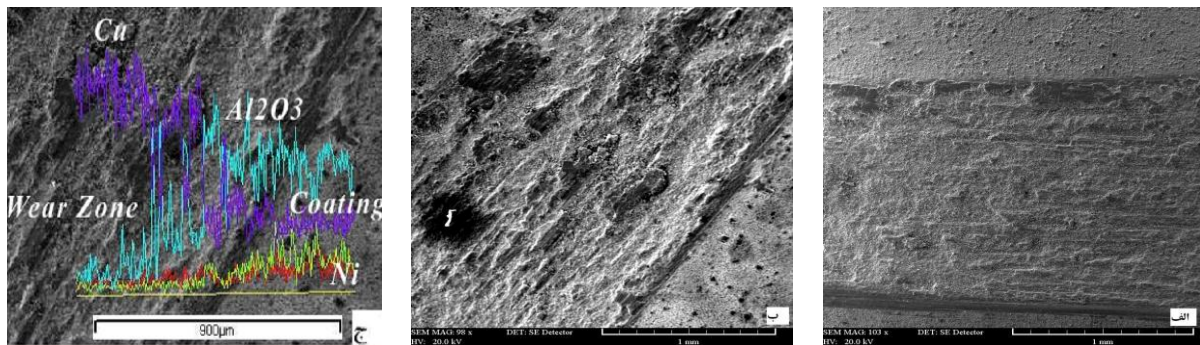
### ۳-۳ بررسی رفتار سایشی و مکانیزم آن

موقع سایش به راحتی تخریب خواهد شد. بنابراین مکانیزم سایش در این مورد نیز (با توجه به خراشهای لبه های تخریب) از نوع خراشان خواهد بود.

#### نتیجه گیری

۱- میزان درصد وزنی نانو ذرات آلومینا در پوشش به شدت و نحوه همزدن وان مربوط است به گونه ای که در موقع استفاده از همزن آلتراسونیک بطور متصل و با شدت  $63 \text{ w/cm}^2$  بدلیل نازک شدن لایه نفوذی و تلاطم مناسب وان بیشترین درصد وزنی ذرات در پوشش را شاهد هستیم.  
 ۲- استفاده از همزن آلتراسونیک در آبکاری الکتریکی در مقایسه با همزن مگنتیک به لحاظ پخش بهتر ذرات و جلوگیری از آگلومره شدن آنها مفید تر است، لذا باید شدت همزدن و نوع متصل و منفصل بودن آن را در نظر داشت. همچنین باید دانست که در صورت نزدیک بودن بیش از حد پروب همزن آلتراسونیک به سطح کاتد، پدیده کاپیتاسیون را خواهیم داشت.

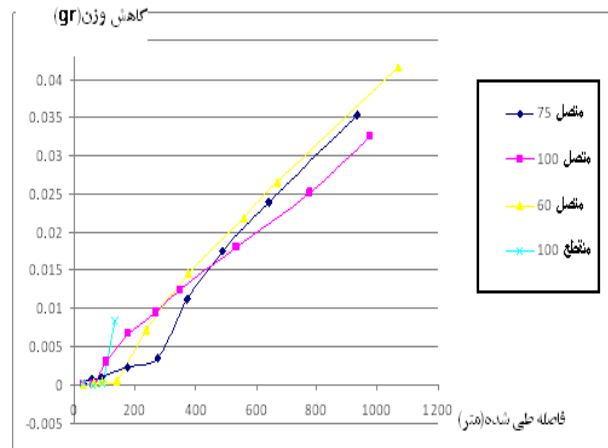
شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی از مسیر سایش و شکل ۱۲ نتایج کاهش وزن پوشش بر حسب مسافت طی شده در آزمون سایش را بر روی پوشش حاصل از آبکاری منقطع نیکل با هم نشست ذرات نانو آلومینا را نشان می دهد. همانگونه که در شکل ۱۱ مشاهده می شود براده برداری در یک جهت انجام شده است. شکل ۱۲ نیز نشان دهنده آن است که در ۲۰۰ متر اول، میزان سایش به خاطر حضور ذرات آلومینا در پوشش، بسیار کم بوده ولی در ادامه آزمایش ذرات ناشی از سایش که به نوک پین چسبیده است موجب خراش سطح و کاهش وزن بیشتری گردیده است، لذا می توان نتیجه گرفت که مکانیزم سایش خراشان حاکم است. اما با توجه به اینکه جرم حجمی نیکل حدود چهار برابر جرم حجمی آلومینا می باشد، لذا افزایش درصد وزنی ذرات آلومینا موجب افزایش حجم آن به میزان چهار برابر حجم نیکل در پوشش خواهد شد. بنابراین در صورتی که میزان نشست نانو ذرات آلومینا بیش از حد انجام شود، میزان نیکل به اندازه ای نخواهد بود که بتواند نانو ذرات آلومینا را در خود نگهدارد، لذا پوشش سست و در



شکل ۱۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مسیر سایش حاصله از آزمون سایش (الف) نیکل خالص (ب) نانوکامپوزیت نیکل آلومینا (ج) آنالیز خطی (EDX) از سطح پوشش تا منطقه ساینده شده

### منابع

1. M. R. Vaezi, S. K. Sadrnezhad and L. Nikzad, *Electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 315 (2008) 176-182.
2. M. E. Bahrololoom and R. Sani, *The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel-alumina composite coatings*, Surface & Coatings Technology, 192 (2005) 154-163.
3. L. Shi a,b, C. Sun a,b, P. Gao a and F. Z. a, Weimin, *Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating*, Applied Surface Science, 252 (2006) 3591-3599.
4. Y. Wang, S. Lim and J. L. Luo, *Tribological and corrosion behaviors of Al2O3/polymer nanocomposite coatings*, Wear, 260 (2006) 976-983.
5. C. Muller, M. Sarret and M. Benballa, *ZnNiySiC composites obtained from an alkaline bath*, Surface and Coatings Technology, 162 (2002) 49-53.
6. L. Wang, Y. Gao, H. Liu, Q. Xue and T. Xu, *Effects of bivalent Co ion on the co-deposition of nickel and nano-diamond particles*, Surface & Coatings Technology, 191 (2005) 1-6.
7. I. Napłoszek-Bilnik, A. Budniok and E. Łagiewka, *Electrolytic production and heat-treatment of Ni-based composite layers containing intermetallic phases*,



شکل ۱۲. نمودار کاهش وزن تحت شرایط مختلف همزدن محلول

۳- مقاومت به خوردگی پوشش نانو کامپوزیتی بهتر از پوشش نیکل خالص است و این بخاطر وجود نانو ذرات آلومینا در پوشش، در نقش ذرات جلوگیری کننده از اشاعه ترک می باشد، لذا پخش مناسب این ذرات در کیفیت پوشش بسیار موثر است.

۴- میزان سایش به خاطر حضور ذرات آلومینا در پوشش، بسیار کم بوده ولی در ادامه آزمایش ذرات ناشی از سایش که به نوک پین چسبیده است موجب خراش سطح و کاهش وزن بیشتری گردیده است، لذا می توان نتیجه گرفت که مکانیزم سایش خراشان حاکم است.

- Journal of Alloys and Compounds 382 (2004) 54–60.
8. K. H. Hou and W. H. Hwu, *Ni-P-SiC composite produced by pulse and direct current plating*, Materials Chemistry and Physics, 100 (2006) 54–59.
  9. Q. Feng and T. Li, *Preparation of nanostructured Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings in high magnetic field*, Surface & Coatings Technology, 201 (2007) 6247–6252.
  10. L. Shi, C. F. Sun and F. Zho, *Electrodeposited nickel-cobalt composite coating containing nano-sized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*, Materials Science and Engineering, A 397 (2005) 190–194.
  11. C. Muller, M. Sarret and M. Benballa, *ZnNi<sub>2</sub>SiC composites obtained from an alkaline bath*, Surface and Coatings Technology, 162 (2002) 49–53.
  12. L. Wang and Y. Gao, *Effects of nano-diamond particles on the structure and tribological property of Ni-matrix nanocomposite coatings*, Materials Science and Engineering A, 390 (2005) 313–318.
  13. Y. Zhou, X. Peng and F. Wang, *Oxidation of a novel electrodeposited Ni-Al nanocomposite*, film at 1050 °C Scripta Materialia, 50 (2004) 1429–1433.
  14. H. Y. Zheng and M. Z. An, *Electrodeposition of Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings under ultrasound conditions*, Journal of Alloys and Compounds, (2007).
۱۵. سید جواد دانشی، عبدالحمید جعفری و علیرضا نصر اصفهانی، پوشش دهی نانو کامپوزیتی Ni-nanO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به روش آبکاری منقطع، نهمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی ایران ۱۳۸۷
۱۶. علیرضا نصر اصفهانی و سید جواد دانشی، بررسی پارامترهای موثر در آبکاری الکتریکی منقطع بر خواص پوششهای کامپوزیتی نیکل - آلومینا، نهمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی ایران ۱۳۸۷