



تأثیر دانسیته جریان بر روی سختی، نشست و اندازه ذرات TiO_2

عیسی خوران^۱، مرتضی زندرحیمی^۲

^۱. کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد (کارشناس ارشد مهندسی مواد)

^۲. کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد (استاد)

چکیده

ایجاد پوششهای کامپوزیتی مهمترین فرآیندهای تکمیلی بر روی مواد مهندسی است که برای اهداف مختلفی مورد استفاده قرار میگیرند. در این تحقیق، پوشش کامپوزیتی $Ni-TiO_2$ با استفاده از تکنیک رسوب دهی الکتریکی به روش جریان مستقیم در دانسیته جریانهای مختلف بر روی فولاد ضد زنگ ۴۳۰ ایجاد شد. تأثیر از آنالیز تفرق اشعه و میکروسکوپ SEM برای تعیین فازها و مورفولوژی پوشش استفاده شد. نتایج نشان می دهد که مقدار بهینه‌ای دانسیته جریان $4 A/dm^2$ می باشد. افزایش دانسیته بیش از مقدار $4 A/dm^2$ سبب افزایش مقدار دانه‌های ذرات رسوبی شد. سختی حاصله از پوشش نیز با توجه به مقدار هم‌رسوبی ذرات در زمینه حد بهینه‌ای را از خود نشان می دهد.

واژه های کلیدی: پوشش دهی الکتریکی، دانسیته جریان، پوشش کامپوزیتی $Ni-TiO_2$ ، نشست ذرات، اندازه ذرات

مقدمه

سطح جز مهمی از اجزای مهندسی می باشد. مواردی چون خستگی، سایش، خوردگی، و شکست از سطح شروع می شود و منجر به انهدام قطعه می شوند [۱]. پوشش های زمینه کامپوزیتی TiO_2 به علت خواص مکانیکی مناسب مورد توجه خاصی قرار گرفته اند. بخصوص پوشش های $Ni-TiO_2$ که می توان آنرا بوسیله حمام سولفامات و یا واتس تولید نمود، مورد استقبال قرار گرفته اند [۲].

رسوب دهی نانوذرات بر روی سطح یک روش مناسب برای افزایش خواص ماده و افزایش کاربردهای تکنولوژیکی آن می باشد. از جمله موارد موثر بر روی خواص پوشش کامپوزیتی ترکیب حمام [۳]، حضور مواد افزودنی [۴-۷]، pH [۳، ۸]، دما [۹، ۱۰] غلظت ذرات [۱۱-۱۳] و دانسیته [۲، ۱۳-۱۵] می باشند. از آنجایی که موارد ذکر شده بر روی مقدار نشست ذرات، اندازه دانه، نحوه توزیع تاثیر گذار می باشند در نتیجه کنترل این موارد جهت دستیابی به خواص مورد نظر در پوشش کامپوزیتی امری ضروری و لازم می باشد.

تحقیقات زیادی بر روی خواص پوشش های $Ni-Al_2O_3$ ، $Ni-SiC$ ، $Ni-Fe_2O_3$ ، $Ni-ZrO_2$ توسط محققان صورت گرفته است [۱۶-۱۹]. Ming Der-ger اثر مقدار SiC حمام را بر روی مقدار نشست ذرات و سختی را مورد بررسی قرار داد [۲۰]. آقای لیدا و همکاران نیز تاثیر دانسیته بر روی مقدار نشست ذرات SiC را مورد بررسی قرار دادند و اعلام کردند افزایش بیش از حد دانسیته جریان سبب کاهش نشست ذرات خواهد شد [۲۱]. رفتار سختی ماتریس نیکل به همراه ذرات دوم توسط تعدادی از محققین دیگر نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۲۲-۲۴]. اما مطالعات انجام شده بر روی $Ni-TiO_2$ به مراتب کمتر از مطالعات صورت گرفته بر روی سایر ذرات سرامیکی می باشد، همچنین در این تحقیقات نشان داده شده است که کنترل مقدار همرسوبی ذرات $Ni-TiO_2$ به علت افزایش تمایل این ذرات به آگلومره شدن سخت می باشد [۲۵، ۲۶]. علاوه بر سخت بودن شرایط، باید ذکر کرد که مقدار نشست ذرات بر روی رسوب به میزان قابل توجهی در خواص آن تاثیر دارد [۲۷]. همچنین اندازه ذرات رسوبی نیز می تواند خواص را تحت تاثیر قرار دهد [۲۸]. آقای Bagheri مقدار همرسوبی ذرات TiO_2 در زمینه Ni را وابسته به مقدار دانسیته اعمال شده اعلام کردند. همچنین در ادامه مقدار میکروسختی بدست آمده را تابعی از مقدار دانسیته اعمالی عنوان کردند [۱۴]. در تحقیق صورت گرفته توسط Ranjith نیز مقدار میکروسختی به مقدار دانسیته اعمالی ربط داده شده است [۲۹]. با توجه به تمامی موارد موثر بر روی خواص پوشش $Ni-TiO_2$ ، در این مطالعه اثر دانسیته اعمالی بر روی مقدار همرسوبی ذرات TiO_2 و میکروسختی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

از صفحات فولادی زنگ نزن فریتی AISI ۴۳۰ به ابعاد $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$ به عنوان زیر لایه جهت انجام فرآیند پوشش دهی استفاده شد. عملیات آماده سازی قبل از آبکاری بدین صورت بود که صفحات فولادی تا سنباده ۳۰۰۰ پولیش و سپس عملیات چربی گیری با استفاده از استون به مدت ۱۰ دقیقه در دمای

محیط در دستگاه آلتراسونیک صورت گرفت. نمونه ها پس از خروج مجدداً با آب مقطر شسته و در مرحله آخر، جهت فعال سازی سطح در محلول اسید سولفوریک ۱۰ درصد به مدت ۶۰ ثانیه، اچ شده و با آب مقطر تمیز گردیدند. بعد از مراحل آماده سازی، به منظور جلوگیری از تشکیل لایه اکسیدی، بلافاصله در محلول الکترولیت قرار داده شدند. نمونه ها یکبار در دانسیته های مختلف در حمام وات که ترکیب آن در

جدول ۱ آمده است به مدت ۱۵ دقیقه آبرکاری شدند. ورق نیکل با خلوص بالا نیز به عنوان آند مورد استفاده قرار داده شد.

آزمایشات صورت گرفته تحت شرایطی که در جدول ۲ ذکر شده است، مورد بررسی قرار گرفتند. مقدار میکروسختی در بار ۱۰۰ گرم و زمان ۱۵ ثانیه انجام شد. مقدار سختی گزارش شده میانگین سه بار اندازه گیری می باشد.

مورفولوژی پوشش ها بوسیله دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی SEM مورد بررسی قرار داده شد. مقدار نشست ذرات TiO_2 در پوشش بصورت کمی از داده های XRD بوسیله نرم افزار Maud استخراج شد.

نتایج و بحث

۱- اثر دانسیته بر روی نشست ذرات TiO_2

شکل ۱ تصویر SEM از سطح پوشش $Ni-TiO_2$ را نشان می دهد که تحت دانسیته های مختلفی حاصل شده است. همانطوری که از شکل مشخص است پوشش حاصله در دانسیته $4 A/dm^2$ بهترین مورفولوژی را از خود نشان می دهد. در این دانسیته هیچگونه آگلومره ای دیده نمی شود (شکل ۲) و توزیع ذرات نیز یکنواخت می باشد. با افزایش دانسیته از این مقدار، آگلومره شدن ذرات را مشاهده می کنیم. شکل ۳. اثر دانسیته جریان را بر روی نشست نشان می دهد. دانسیته جریان در آزمایشات از $2-5 A/dm^2$ تغییر می کند. همانطور که دیده می شود با افزایش مقدار دانسیته جریان تا $4 A/dm^2$ ، مقدار نشست ذرات TiO_2 افزایش پیدا کرده و بعد از این مقدار کاهش پیدا می کند. طبق مدل ارائه شده توسط Guglielmi جذب به دو طریق صورت می گیرد در مرحله اول ذرات به آرامی جذب سطح می شوند و در مرحله بعد ذرات بصورت غیر قابل برگشت جذب سطح می شوند [۳۰]. با افزایش مقدار دانسیته جریان به علت بالا رفتن مقدار تحرک ذرات مقدار نشست آنها افزایش پیدا می کند ولی با افزایش بیش از این مقدار، به قدری جنبش ذرات افزایش پیدا می کند که به محض نشست، قبل از تکمیل مرحله دوم، به علت فعالیت بالا دوباره از سطح جدا خواهند شد. بنظر می رسد که در دانسیته های پایین تیتانیم حل شده، سپس یون های تیتانیم با سرعت کمی به سمت کاتد حرکت می کنند. در نتیجه به علت این سرعت پایین و همچنین پایین بودن مقدار نیروی الکتریکی برای جذب ذرات، رسوب آنها بر روی کاتد کم خواهد بود. با بالا رفتن دانسیته، نیروی محرکه برای حرکت ذرات نیز افزایش یافته و در نتیجه مقدار هم رسوبی

نیز به حداکثر مقدار خود خواهد رسید [۱۴]. در تئوری دیگری ذکر شده است، افزایش بیش از حد ر دانسیته سبب کاهش مقدار ذرات Ti^{2+} در لایه مضاعف شده، که در نتیجه این عمل واکنش Ti^{2+} کاهش و به دنبال آن مقدار همرسوبی نیز کاهش می‌یابد. همچنین افزایش بیش از اندازه مقدار دانسیته سبب می‌شود تا آزادسازی هیدروژن بر روی سطح کاتد به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا کند. این امر سبب تشکیل حباب‌های هیدروژن خواهد شد. حباب‌های بوجود آمده از رسوب ذرات بر روی کاتد جلوگیری کرده و سبب کاهش مقدار همرسوبی می‌شوند [۳۱].

۲- اثر دانسیته بر روی اندازه دانه

همانطور که، در شکل ۴ دیده می‌شود با افزایش دانسیته جریان از $2A/dm^2$ به $4A/dm^2$ اندازه دانه کوچکتر شده و با افزایش دانسیته جریان به $5A/dm^2$ اندازه دانه‌ها به تدریج افزایش یافته و رشد جوانه‌ها پلی هدرال مشاهده می‌شود.

می‌توان اینگونه تحلیل کرد که در مراحل اولیه با افزایش یافتن دانسیته جریان تا مقدار $4A/dm^2$ اندازه دانه‌ها به علت بالا رفتن پتانسیل اضافی، انرژی آزاد برای تشکیل شکل‌گیری هسته‌های جدید افزایش می‌یابد که منجر به سرعت جوانه‌زنی بالاتر و ایجاد پوشش با اندازه کوچکتر می‌شود. اما با افزایش مجدد دانسیته جریان از $4A/dm^2$ به $5A/dm^2$ منجر به ایجاد جوانه‌های پلی هدرال بزرگ و ناپیوسته می‌شود که باعث می‌شود اندازه دانه‌ها افزایش یابد [۳۲]. دلیل دیگر برای اصلاح اندازه دانه این است که با افزایش مقدار دانسیته تا $4A/dm^2$ در نزدیکی سطح کاتد مقدار pH افزایش پیدا خواهد کرد. این عمل سبب افزایش جذب و همرسوبی ذرات نامحلول مثل هیدرات نیکل بر روی سطح کاتد شده که این ذرات نامحلول هم به عنوان محل‌هایی برای جوانه‌زنی عمل کرده و هم این که از رشد کریستال جلوگیری خواهند کرد. [۲۹]

۳- اثر دانسیته بر روی میکروسختی

در شکل ۵ اثر دانسیته جریان بر روی مقدار سختی پوشش نشان داده شده است. مقدار سختی زیرلایه جهت مقایسه نشان داده شده است. همانطوری که از این شکل مشخص است با افزایش مقدار دانسیته تا مقدار $4A/dm^2$ مقدار سختی به مراتب افزایش پیدا می‌کند و با افزایش دانسیته بیشتر مقدار سختی کاهش پیدا می‌کند. همانطوری که در شکل ۳ و شکل ۴ دیده می‌شود با افزایش مقدار دانسیته تا مقدار $4A/dm^2$ مقدار نشست ذرات حداکثر و مقدار اندازه دانه کمترین مقدار را داراست.

با افزایش مقدار همرسوبی ذرات و کاهش مقدار اندازه کریستالی (تا دانسیته $4A/dm^2$) آنها با توجه به مکانیزم اروان و مکانیزم هال پیچ مقدار میکروسختی پوشش افزایش پیدا می‌کند ولی با افزایش مقدار دانسیته از این مقدار به علت اینکه هم اندازه کریستال و هم اینکه مقدار همرسوبی کاهش می‌یابد در نتیجه مقدار سختی نیز کاهش خواهد یافت [۱۴].

نتیجه‌گیری

- (۱) افزایش دانسیته تا مقدار $4A/dm^2$ سبب افزایش مقدار رسوب شده و بالا رفتن دانسیته از این مقدار رسوب کاهش پیدا خواهد کرد.
- (۲) افزایش دانسیته سبب بهبود جوانه‌زنی بر روی سطح کاتد شده در نتیجه دانه‌های ریزتری حاصل خواهد شد.
- (۳) با وارد شدن ذرات در پوشش مقدار سختی زیرلایه افزایش پیدا کرده، و در مقدار $4A/dm^2$ حداکثر سختی حاصل می‌شود.

مراجع

- [۱] C. Subramanian, G.C., G. Winkelman, *Wear maps for titanium nitride coatings deposited on copper and brass with electroless nickel interlayers*, *Wear*, ۲۰۰۰. ۲۴۱: p. ۲۲۸-۲۳۳.
- [۲] Spanou, S., E.A. Pavlatou, and N. Spyrellis, *Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: Textural and structural modifications*. *Electrochimica Acta*, ۲۰۰۹. ۵۴(۹): p. ۲۵۴۷-۲۵۵۵.
- [۳] Bund, A. and D. Thiemig, *Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel*. *Surface and Coatings Technology*: (۱۷-۱۶)۲۰۱. ۲۰۰۷, p. ۷۰۹۲-۷۰۹۹.
- [۴] Medeliene, V., "The influence of B₄C and SiC additions on the morphological, physical". *Surface and Coatings Technology*, ۲۰۰۲. ۱۵۴: p. ۱۰۴-۱۱۱.
- [۵] S.Shivakumara, U.M., Y.Arthohar naik and T.V.Venkatesha, "Influence of additives on electrodeposition of bright Zn-Ni alloy". *Bull. Mater. Sci.* ۳۰(۵): p. ۴۴۵-۴۶۲.
- [۶] A.M. Rashidi, A.A., "The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings". *Surface and Coatings Technology*, ۲۰۰۹. ۲۰۴. ۳۵۳-۳۵۸.
- [۷] Elansezhian R, R.B., Nair PK, "The influence of SDS and CTAB surfactants on the surface morphology and surface topography of electroless Ni-P deposits". *J Mater Process Technol*, ۲۰۰۹. ۲۰۹(۱): p. ۲۳۳-۲۴۰.
- [۸] Thanh, D.T., et al., "Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel". *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, ۲۰۱۳. ۳۳(۴): p. ۲۰۳۷-۴۵.
- [۹] Ranjan Sen, S.D., Karabi Das, "The effect of bath temperature on the crystallite size and microstructure of Ni-CeO₂ nanocomposite coating". *Material characterization*, ۲۰۱۱. ۶۲: p. ۲۵۷-۲۶۲.
- [۱۰] Wei Lu, P.H., Kaikai Li, Pengfei Yan, Yuxing Wang and Biao Yan, "Effect of Bath Temperature on the Microstructural Properties of Electrodeposited Nanocrystalline FeCo Films". *Int. J. Electrochem. Sci.*, ۲۰۱۳. ۸: p. ۲۳۵۴-۲۳۶۴.
- [۱۱] Hongtao Chu, J.Z., Maozhong An "Influences of SiC Concentration on Sn/SiC Nanocomposite Electrodeposition", *International Journal of electrochemical science*, ۲۰۱۳. ۸: p. ۱۸۷۱-۱۸۸۴.
- [۱۲] Low, C.T.J., R.G.A. Wills, and F.C. Walsh, "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit". *Surface and Coatings Technology*, ۲۰۰۶. ۲۰۱(۱-۲): p. ۳۷۱-۳۸۳.
- [۱۳] Galvan, D., Y.T. Pei, and J.T.M. De Hosson, "Influence of deposition parameters on the structure and mechanical properties of nanocomposite coatings". *Surface and Coatings Technology*, ۲۰۰۶. ۲۰۱(۳-۴): p. ۵۹۰-۵۹۸.

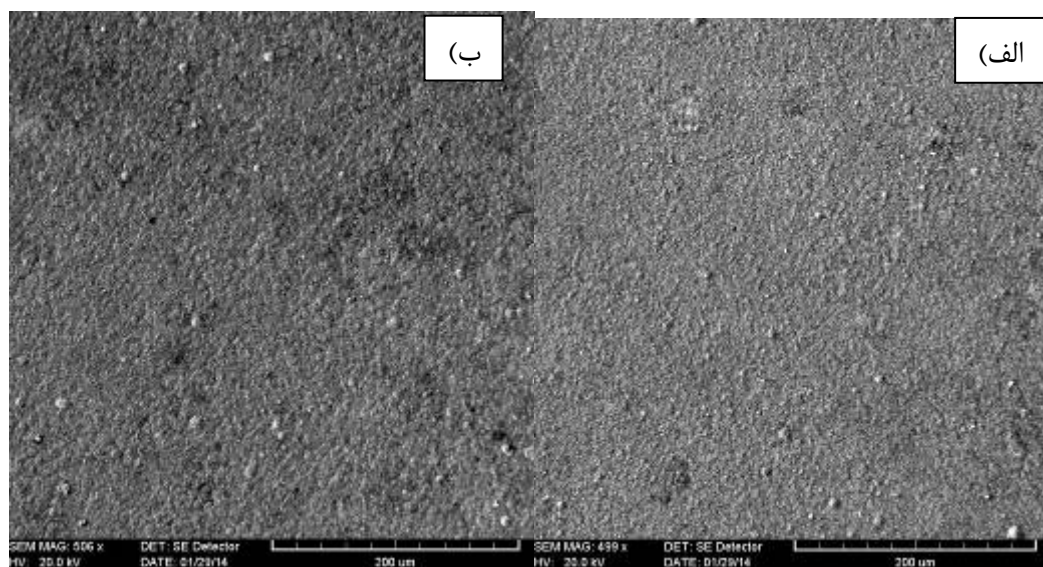
- [۱۴] Bagheri, P., et al., "*Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear*". Surface and Coatings Technology, ۲۰۱۰. ۲۰۴(۲۳): p. ۳۸۰۴-۳۸۱۰.
- [۱۵] Arunsunai Kumar, K., G. Paruthimal Kalaignan, and V.S. Muralidharan, "*Direct and pulse current electrodeposition of Ni-W-TiO₂ nanocomposite coatings*". Ceramics International, ۲۰۱۳. ۳۹(۳): p. ۲۸۲.۲۸۳۴-۷
- [۱۶] Gül, H., et al., "*Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings*". Wear, ۲۰۰۹. ۲۶۷(۵-۸): p. ۹۷۶-۹۹۰.
- [۱۷] Hou, F., W. Wang, and H. Guo, "*Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni-ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings*". Applied Surface Science, ۲۰۰۶. ۲۰۲(۱۰): p. ۳۸۱۲-۳۸۱۷.
- [۱۸] Haq, I.U., et al., "*Electrodeposition of Ni-Fe₂O₃ nanocomposite coating on steel*". Surface and Coatings Technology, ۲۰۱۳. ۲۳۵: p. ۶۹۱-۶۹۸.
- [۱۹] Zhou, Y., H. Zhang, and B. Qian, "*Friction and wear properties of the co-deposited Ni-SiC nanocomposite coating*". Applied Surface Science, ۲۰۰۷. ۲۰۳(۲۰): p. ۸۳۳۵-۸۳۳۹.
- [۲۰] Ger, M.-D., "*Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants*". Materials Chemistry and Physics, ۲۰۰۴. ۸۷(۱): p. ۶۷-۷۴.
- [۲۱] Burzyńska, L., et al., "*Electrodeposition and heat treatment of nickel/silicon carbide composites*". Surface and Coatings Technology : (۱۲)۲۰۲. ۲۰۰۸, p. ۲۵۴۵-۲۵۵۶.
- [۲۲] K.H. Hou, M.D.G., L.M. Wang, S.T. Ke, "*The wear behaviour of electro-codeposited Ni-SiC composites*". Wear, ۲۰۰۲. ۲۵۳ (p. ۹۹۴-۱۰۰۳.
- [۲۳] Haq, I.u. and T.I. Khan, "*Tribological behavior of electrodeposited Ni-SnO₂ nanocomposite coatings on steel*". Surface and Coatings Technology, ۲۰۱۱. ۲۰۵(۸-۹): p. ۲۸۷۱-۲۸۷۵.
- [۲۴] Du, L., et al., "*Study of tribological characteristics and wear mechanism of nano-particle strengthened nickel-based composite coatings under abrasive contaminant lubrication*". Wear, ۲۰۰۴. ۲۵۷(۹-۱۰): p. ۱۰۵۸-۱۰۶۳.
- [۲۵] Lampke, T., et al., "*Correlation between structure and corrosion behaviour of nickel dispersion coatings containing ceramic particles of different sizes*". Surface and Coatings Technology, ۲۰۰۶. ۲۰۱(۶): p. ۳۵۱۰.۳۵۱۷-
- [۲۶] Lin, C.S., et al., "*Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coatings*". Surface and Coatings Technology, ۲۰۰۶. ۲۰۰(۱۲-۱۳): p. ۳۶۹۰-۳۶۹۷.
- [۲۷] Huang, S., Y. Hu, and W. Pan, "*Relationship between the structure and hydrophobic performance of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings by electrodeposition*". Surface and Coatings Technology, ۲۰۱۱. ۲۰۵(۱۳-۱۴): p. ۳۸۷۲-۳۸۷۶.
- [۲۸] Xia, F.-f., et al., "*Nanocomposite Ni-TiN coatings prepared by ultrasonic electrodeposition*", Current Applied Physics, ۲۰۰۹. ۹(۱) : (p. ۴۴-۴۷.
- [۲۹] Ranjith, B. and G. Paruthimal Kalaignan, "*Ni-Co-TiO₂ nanocomposite coating prepared by pulse and pulse reversal methods using acetate bath*". Applied Surface Science, ۲۰۱۰. ۲۵۷(۱): p. ۴۲-۴۷.
- [۳۰] Guglielmi, N., "*Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths*", Journal of Electrochemistry Society, ۱۹۷۲. ۱۱۹: p. ۱۰۰۹.
- [۳۱] Napłoszek-Bilnik, I., et al., "*Electrodeposition of composite Ni-based coatings with the addition of Ti or/and Al particles*". Thin Solid Films, ۲۰۰۵. ۴۷ : (۲-۱) p. ۱۴۶-۱۵۳.
- [۳۲] R. Ramanauskas, a.R.J., "*Effect of pulse plating on the composition and corrosion properties of Zn-Co and Zn-Fe alloy coatings*". Electrochim. Acta, ۲۰۰۸. ۱۹: p. ۷-۱۳.

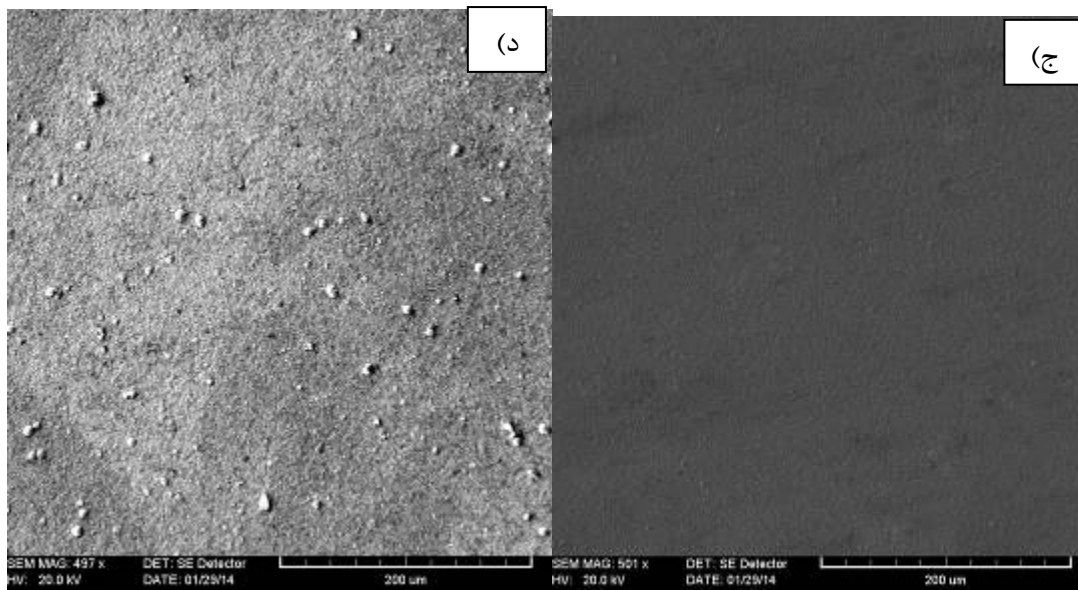
جدول ۱: ترکیب حمام واتس مورد استفاده شده در آزمایشات

ماده	مقدار
سولفات نیکل	۲۴۰ g/L
کلراید نیکل	۴۵ g/L
اسید بوریک	۳۰ g/L

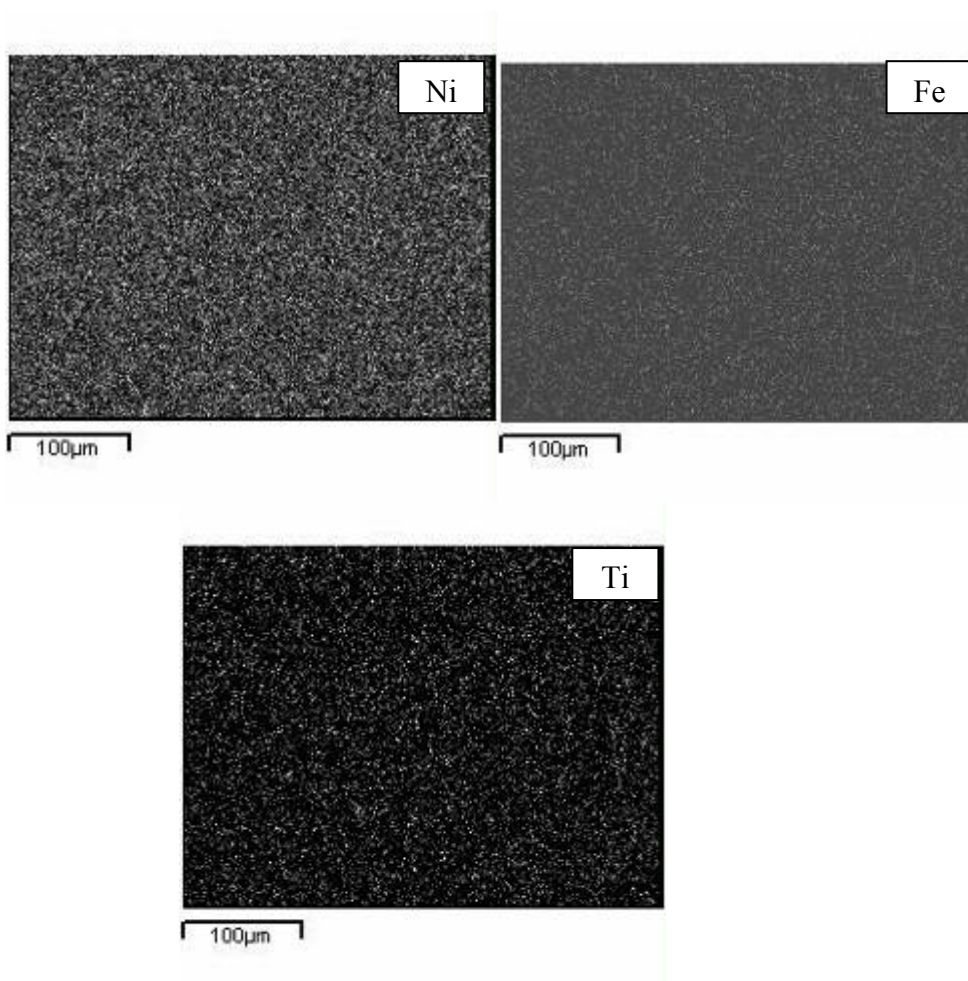
جدول ۲: پارامترهای آزمایش شده

پارامتر	مقدار
دانسیته جریان	۲-۵ A/dm ^۲
غلظت ذرات TiO _۲ در حمام	۴۰ g/L
pH	۵



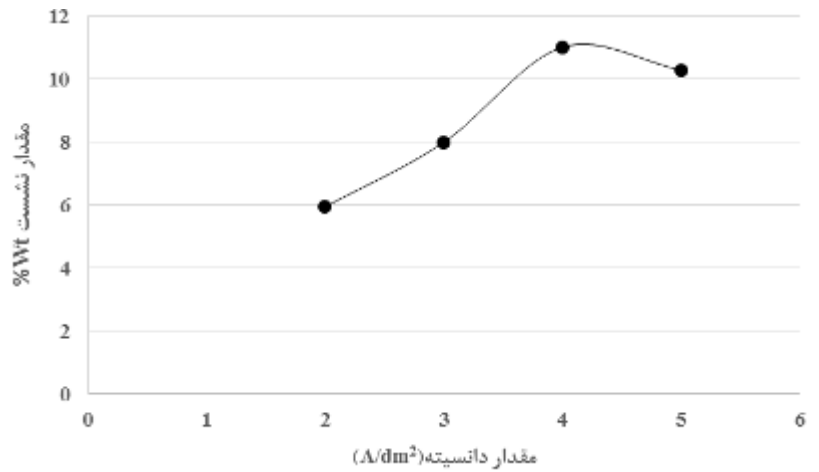


شکل ۱: تصویر SEM از سطح پوشش Ni-TiO_2 در الف) $d=2$ ، ب) $d=3$ ، ج) $d=4$ ، د) $d=5$ آمپر بر دسی متر مربع

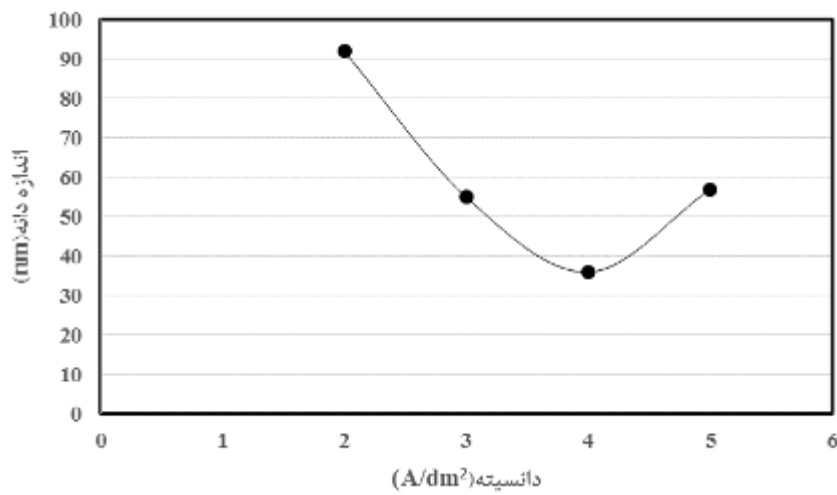


شکل ۲: نحوه توزیع عناصر در پوشش

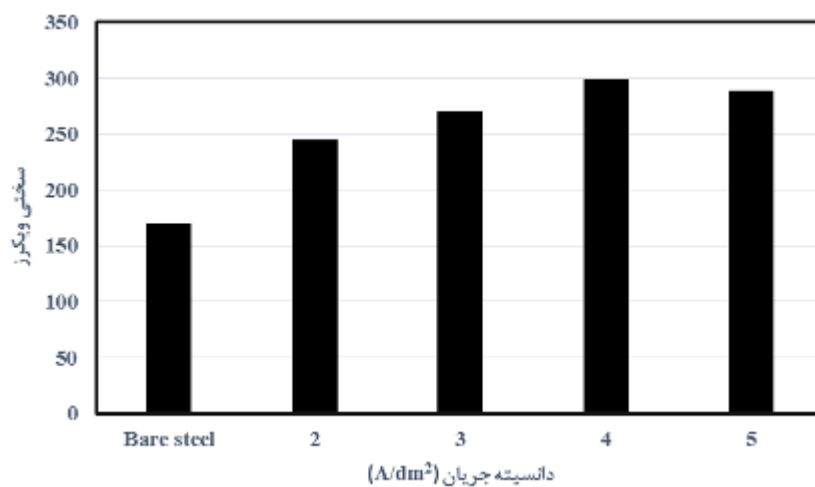
پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



شکل ۳: اثر مقدار دانسیته بر روی مقدار نشست، pH=5، Con=4 g/L



شکل ۴: اثر دانسیته بر روی اندازه دانه، pH=5، Con=40 g/L



شکل ۵: اثر دانسیته بر روی سختی، بار = 100 g، pH=5، Con=40 g/L