

تأثیر غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 بر میکروساختار و خواص مکانیکی پوشش کامپوزیتی Ni-P- TiO_2

نوع مقاله: علمی پژوهشی

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

^۱ بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران

^۲ بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

* M.Zandrahimi@uk.ac.ir

چکیده:

فولادهای زنگ‌نزن فریتی بطور گسترده‌ای در تجهیزاتی مانند توربین‌ها، صنایع الکتریکی، صنایع هوا و فضا، اتومبیل‌سازی و تزئینات داخلی اتومبیل به کار می‌روند. یکی از مشکلات این نوع فولادها مقاومت به سایش پایین آنها است. یکی از راه‌های رفع این مشکل، اعمال یک پوشش مقاوم در برابر سایش بر روی این نوع از فولادها است. در این تحقیق، پوشش سرامیکی نیکل-فسفر-اکسیدتیتانیوم با استفاده از روش آبکاری الکتریکی بر روی فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI 430 ایجاد شد و تأثیر غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 بر روی میکروساختار و رفتار سایشی و میکروسختی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی مقاومت به سایش نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش از آزمون پین بر روی دیسک استفاده شد. همچنین میکروسختی نمونه توسط دستگاه ریزسختی سنج ویکرز اندازه‌گیری شد. 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. نتایج آزمون‌ها نشان داد که افزودن ذرات اکسید تیتانیوم باعث ریز شدن دانه‌ها و افزایش میکروسختی و مقاومت سایشی می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ اردیبهشت ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۰ خرداد ۱۳۹۹

کلید واژه:

آبکاری الکتریکی؛ پوشش Ni-P- TiO_2 ؛ میکروسختی؛ مقاومت سایشی؛ غلظت ذرات.

۱- مقدمه

مناسب صورت می‌گیرد [۱]. کروم به دلیل تشکیل لایه اکسیدی محافظ سبب افزایش مقاومت به خوردگی شده و نیز مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا را افزایش می‌دهد. وجود عنصر کروم همچنین سختی‌پذیری فولاد در هوا و روغن را سبب می‌شود. لذا به عنوان بهترین عنصر آلیاژی در فولادهای زنگ نزن محسوب می‌شود. دومین عنصر پس از کروم که بیشترین اثر را بر خواص

فولاد زنگ نزن فولادی است که حاوی حداقل ۱۲٪ کروم است. فولادهای زنگ نزن عموماً علاوه بر داشتن حداقل ۱۲٪ کروم، شامل عناصر آلیاژی دیگر از قبیل نیکل، مولیبدن، مس، نیوبیوم و غیره هستند. افزودن این عناصر آلیاژی برای ایجاد خواص مکانیکی مطلوب و ساختار



فولاد زنگ نزن دارد، نیکل است [۲]. به علت قیمت بالای نیکل، گرایش از انواع فولادهای آستنیتی به فریتی سوق پیدا کرده است. از آنجایی که فولادهای زنگ‌نزن فریتی در مقایسه با فولادهای زنگ نزن آستنیتی خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی ضعیفی به دلیل زمینه فریتی از خود نشان می‌دهند، کاربردهای آن‌ها اندکی محدود است. با اصلاح سطح و رسوب‌دهی یک لایه روی این دسته از فولادها، می‌توان خواص مورد نیاز و در نتیجه کاربردهای آن‌ها را گسترش داد [۳].

فرآیند آبکاری الکتریکی اساساً برای رسوب دادن مثلاً نیکل و نقره و غیره روی قطعات به عنوان پوششی محافظ بکار می‌رود. با استفاده از آبکاری الکتریکی می‌توان پوششی با ساختار نانو تولید کرد. کریستالیزاسیون در حین آبکاری الکتریکی از دو فرآیند رشد کریستال‌های موجود و جوانه‌زنی کریستال‌های جدید است. تشکیل کریستال‌های جدید تحت تأثیر دو مرحله اساسی یعنی تبادل بار در سطح الکتروود و نفوذ یون‌های روی سطح کریستال است. در اختلاف پتانسیل پایین و نرخ نفوذ سطحی زیاد رشد دانه غالب است در حالی که در اختلاف پتانسیل بالا و نرخ نفوذ سطحی پایین جوانه‌زنی کریستال غالب است [۴].

آبکاری نیکل برای کاربردهای تزئینی، مهندسی و شکل‌دهی الکتریکی بکار می‌رود. در این فرآیند از طریق کنترل ترکیب و پارامترهای عملیاتی محلول می‌توان خواص رسوب الکتریکی را در دامنه‌ی وسیعی تغییر داد.

پوشش‌های آلیاژ Ni-P به دلیل خواص مکانیکی و شیمیایی خوب مانند سختی بالا، استحکام بالا، مقاومت به خوردگی بالا و مقاومت به سایش خوب مورد توجه قرار

گرفته‌اند [۵، ۶]. سختی این پوشش‌ها با افزایش میزان فسفر تا ۸٪ افزایش می‌یابد اما با بالا رفتن میزان فسفر بیشتر از این حد، سختی کاهش می‌یابد [۷، ۸]. تنش پس ماند موجود در پوشش‌های بدست آمده توسط آبکاری الکتریکی فلزات سخت مانند کروم و نیکل - فسفر مانع از استفاده آن‌ها در مواردی که نیاز به استحکام بالا باشد می‌شود [۹].

گزارش شده است که افزودن ذرات سرامیکی در مقیاس میکرون به داخل زمینه فلزی سختی و مقاومت به سایش آن را افزایش می‌دهد [۱۰]. این روند به دلیل پراکندگی بسیار خوب ذرات سرامیکی در زمینه فلزی است. ذرات موجود در زمینه فلزی موجب بهبود خواص سایشی شده و همچنین مانع از رشد دانه‌ی زمینه در دماهای بالا می‌شود؛ بنابراین خواص مکانیکی خوبی را ارائه می‌دهد.

رسوب‌دهی همزمان بعضی ذرات سخت مانند Al_2O_3 ، C، B_4C ، SiO_2 ، WC، SiC و TiO_2 می‌توانند باعث افزایش سختی و مقاومت به سایش پوشش Ni-P شود [۱۱-۱۳]. فاکتورهایی که بر خواص پوشش مانند زبری، سختی و مقاومت به سایش تأثیر می‌گذارند شامل اندازه، شکل و نوع ذرات است [۱۴]. در این میان، TiO_2 به دلیل کاربرد گسترده آن در مهندسی مواد دارد توجه محققین را به خود جلب کرده است [۱۵، ۱۶]. ذرات TiO_2 به دلیل سختی بالا، دانسیته کم، نقطه ذوب بالا، مقاومت به سایش بالا و پایداری شیمیایی خوب می‌توانند تقویت‌کننده مناسبی برای کامپوزیت‌های Ni-P باشند. تاکنون پوشش‌های کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2$ به روش‌های الکترولس [۱۷] و سل-ژل [۱۸] ایجاد شده‌اند. همچنین مقاومت به خوردگی این پوشش



به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌های فولادی در ابعاد $10 \times 10 \times 3$ میلی‌متر تهیه شدند. به منظور آماده سازی سطحی جهت فرآیند آبکاری از سنباده کاغذی کاربرد سیلیسیم (SiC) تا مش ۲۵۰۰ استفاده شد. پس از آن به منظور چربی زدایی، نمونه‌ها در اتانول در آلتراسونیک به مدت دو دقیقه قرار داده شدند. نمونه‌ها در نهایت تحت عملیات الکتروپولیش در محلول اسید فسفریک در دانسیته جریان 500 mA.cm^{-2} به مدت دو دقیقه جهت آماده سازی قرار گرفتند. برای بالا بردن فعالیت سطح و بالا بردن چسبندگی، نمونه‌ها قبل از عملیات پوشش دهی به مدت یک دقیقه در محلول شامل ۵ درصد حجمی اسید نیتریک و ۲۵ درصد حجمی اسید کلریدریک قرار گرفتند.

جدول ۱- آنالیز عنصری فولاد AISI430 (%wt)

| عنصر | غلظت (درصد وزنی) |
|---------|------------------|
| کربن | ۰/۱۲ |
| کروم | ۱۷/۴ |
| منگنز | ۰/۹۲ |
| سیلیسیم | ۰/۸۵ |
| گوگرد | ۰/۰۲ |
| فسفر | ۰/۰۳ |
| آهن | ۸۰/۶۶ |

از ورق نیکلی با خلوص ۹۹/۹۹٪ با اندازه $10 \times 10 \times 5$ میلی‌متر به عنوان آند استفاده گردید و در فاصله دو سانتی متری از کاتد قرار گرفت.

حمام آبکاری مورد استفاده در این پژوهش شامل ۱۰ تا ۴۰ گرم TiO_2 ، ۲۸ گرم $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، ۴ گرم بوریک اسید، ۴ گرم $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، ۱/۵ گرم فسفینات سدیم

مورد بررسی قرار گرفته شده است و نشان داده شده است که ذرات TiO_2 با غلظت‌های مختلف اثر متفاوتی روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-P دارد [۱۹]. همچنین در تحقیقی که توسط خوران و همکارانش انجام شد مشخص شد افزودن ذرات سرامیکی TiO_2 به رسوب الکتروشیمیایی نیکل باعث افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون فولاد زنگ نزن فریتی ۴۳۰ می‌شود [۲۰].

در مقایسه با پوشش‌های Ni-P تولید شده با روش الکترولس که فرآیند نسبتاً پیچیده‌ای است و معمولاً نیاز به دمای کاری بالاتری دارد، آبکاری الکتریکی Ni-P فرآیندی نسبتاً ساده است که می‌توان با تنظیم پارامترهای فرآیند می‌توان نرخ رسوب را به دقت کنترل کرد. در آبکاری الکتریکی عوامل متعددی بر روی پوشش ایجاد شده تأثیر گذار هستند. از جمله این عوامل میزان غلظت ذرات در حمام آبکاری است که بر روی غلظت ذرات رسوب کرده در پوشش، اندازه کریستالی و خواص مکانیکی پوشش تأثیر می‌گذارند. طبق مطالعات انجام شده توسط نویسندگان مقاله، تا کنون گزارشی از اثر غلظت TiO_2 بر ریزساختار و مقاومت به سایش پوشش‌های Ni-P-TiO_2 تولید شده به روش آبکاری الکتریکی ارائه نشده است. به همین دلیل در این پژوهش تأثیر غلظت اکسید تیتانیوم بر روی میکروساختار و خواص مکانیکی پوشش Ni-P-TiO_2 به روش رسوب‌دهی همزمان در جریان ثابت بررسی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از فولاد AISI 430 با آنالیز عنصری ارائه شده در جدول ۱ (که با روش کوانتومتری تعیین شده است)



(H_2NaO_2P, H_2O)، ۰/۰۳ گرم SDS و ۰/۱ گرم ساخارین بود. به منظور پراکنده شدن ذرات TiO_2 در داخل حمام، محلول حمام تحتอัลتراسونیک به مدت ۲ ساعت قرار گرفته است. دمای انجام آزمون ۶۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد و مدت زمان حضور زیرلایه در حمام ۱۵ و ۳۰ دقیقه انتخاب شد. دانسیته جریان آبکاری 15 mA.cm^{-2} انتخاب شد. برای سادگی شرح نتایج نمونه‌ها با درصدهای مختلف TiO_2 شامل ۱۰ تا ۴۰ گرم به ترتیب C1 تا C4 و زیرلایه بصورت A1 نامگذاری گردید.

ساختار و ترکیب شیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan MV2300 مجهز به آنالیزگر عنصری EDS مورد بررسی قرار گرفت. برای شناسایی فازهای موجود و نیز محاسبه اندازه دانه از آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) نیز استفاده شد که این آزمایش با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل EQuniox 3000 تحت ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر انجام شد. در تمام آزمایش‌ها از پرتو ایکس Cu ka با طول موج ۱/۵۴ انگستروم و محدوده روبش بین ۱۰ تا ۹۰ درجه استفاده شد. به منظور تحلیل نتایج آنالیز XRD و برای محاسبه درصد وزنی ذرات در پوشش از نرم‌افزار X'pert HighScore Plus و برای تعیین اندازه دانه در پوشش از رابطه شرر استفاده شد.

میکروسختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ریز سختی سنج FM700 FUTHER-TECH CORP (Japan) مدل 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 گزارش شده در این تحقیق میانگین ۳

بار اندازه‌گیری است. به منظور بررسی مقامت سایشی پوشش‌های ایجاد شده آزمایش سایش به روش پین روی دیسک طبق استاندارد ASTM G99 استفاده شد. پین استفاده شده از جنس فولاد کربنی ۵۲۱۰۰ با سختی ۶۴ راکول C و شعاع عرقچین ۵ میلی متر استفاده شد. قبل از انجام آزمایش سایش، آزمایش بارپذیری با نیروی اعمالی ۲ نیوتن آغاز و در طی هر ۵۰ متر، ۲ نیوتن افزایش داده شد. این آزمایش تا مرحله‌ای ادامه یافت که کاهش جرم شدید در نمونه‌ها مشاهده شود. آزمایش سایش تحت بار اعمالی ۵ نیوتن و سرعت ۰/۰۳ متر بر ثانیه و مسافت ۲۰۰ متر در شرایط خشک و توسط دستگاه سایش WAZAU TRIBO مدل TRM250 مجهز به نرم افزار ثبت اصطکاک انجام شد. مقدار کاهش وزن نمونه‌ها با ترازویی با دقت چهار رقم اعشار وزن شدند و نتایج ضریب اصطکاک نیز با استفاده از نرم افزار CDT125 محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

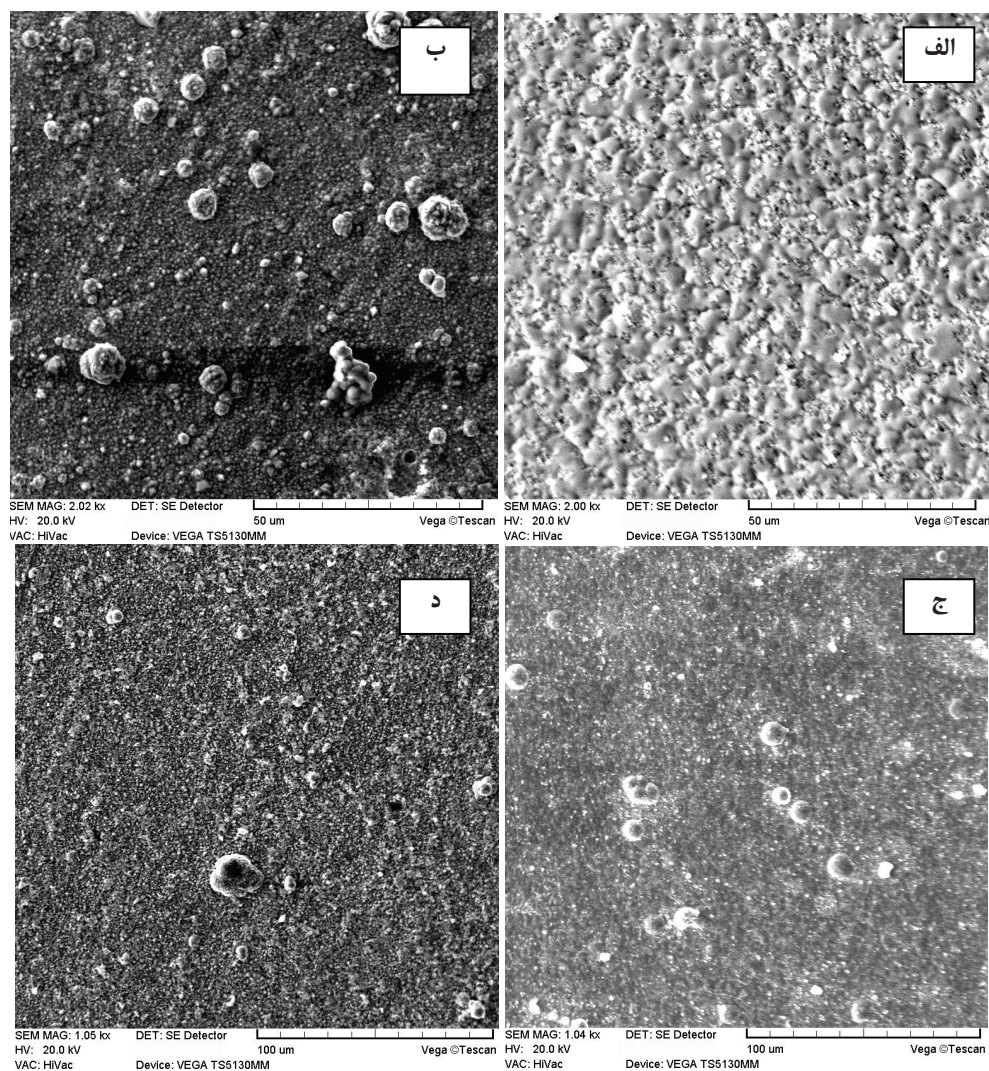
۳-۱- تأثیر غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 بر میکروساختار و مقدار نشست

در تصاویر SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) در شکل ۱ مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2$ در غلظت‌های مختلف ذرات TiO_2 (نمونه‌های C1 تا C4) در $pH = 3/5$ و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} نشان داده شده است. نمونه C1 (پوشش داده شده در غلظت $TiO_2=10 \text{ gr.L}^{-1}$) سطحی تقریباً یکنواخت را نشان می‌دهد (شکل ۱-الف). پوشش ایجاد شده در نمونه‌های C2 با

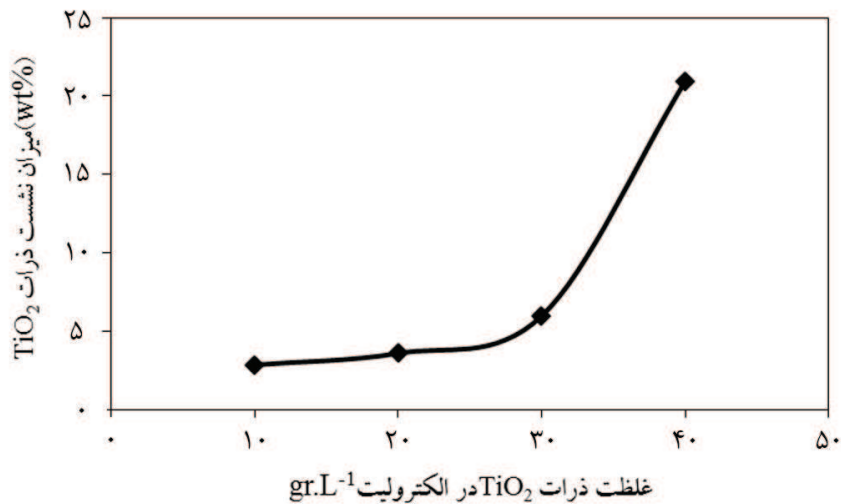
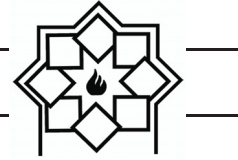


شکل ۲ تاثیر غلظت ذرات TiO_2 در الکترولیت بر مقدار نشست ذرات در پوشش (که بر اساس نتایج آنالیز EDS محاسبه گردید)، تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=3/5$ نشان داده شده است. با افزایش غلظت ذرات در الکترولیت نشست ذرات روندی صعودی دارد. همان طور که مشاهده شد بیشترین مقدار نشست ذرات هنگامی رخ می دهد که غلظت ذرات در الکترولیت 40 gr.L^{-1} است.

غلظت $\text{TiO}_2=20 \text{ gr.L}^{-1}$ (شکل ۱-ب) و C3 با غلظت $\text{TiO}_2=30 \text{ gr.L}^{-1}$ (شکل ۱-ج) نیز یکنواخت بوده و ذراتی سفید رنگ در سطح این پوشش ها مشاهده می شود. بر اساس آنالیز عنصری EDS این نقاط سفید ذرات سرامیکی TiO_2 هستند. پوشش ایجاد شده در نمونه C4 با غلظت $\text{TiO}_2=40 \text{ gr.L}^{-1}$ سطحی تقریباً ناهموار را نشان می دهد (شکل ۱-د).



شکل ۱- مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO_2 در $\text{pH}=3/5$ و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و غلظت های مختلف $\text{TiO}_2=40 \text{ gr.L}^{-1}$ (د) $\text{TiO}_2=30 \text{ gr.L}^{-1}$ (ج) $\text{TiO}_2=20 \text{ gr.L}^{-1}$ (ب) $\text{TiO}_2=10 \text{ gr.L}^{-1}$ (الف)



شکل ۲- تأثیر غلظت حمام بر نشست ذرات TiO_2 در $pH=3/5$ و جریان $15 mA.cm^{-2}$

سطح ذرات احیا شده و ذرات به صورت قوی روی سطح کاتد جذب شده و به زمینه فلزی در حال رشد متصل می‌شود [۲۱]. با افزایش غلظت ذرات درون حمام آبکاری احتمال برخورد آنها با کاتد افزایش یافته و درصد آن در پوشش بالا می‌رود. در حمام حاوی مقدار کم ذرات تعداد یون‌های نیکل که بر روی ذرات جذب می‌شوند اندک بوده، که منجر به هم‌رسوبی کم ذرات می‌شود. در صورتی که مقدار ذرات درون حمام آبکاری بیش از حد شود، نیکل موجود در محلول نمی‌تواند تمامی ذرات را پوشش دهد که منجر به هم‌رسوبی کم ذرات می‌شود [۱۱]. نانو ذرات تمایل دارند که آگلومره‌های کروی تشکیل داده و به طور یکنواخت در سطح پوشش توزیع شوند. در واقع ذرات در محلول آگلومره می‌شوند زیرا که انرژی سطحی ذرات کوچکتر زیاد است و برای اینکه انرژی آزاد کل کاهش می‌یابد ذرات به صورت آگلومره در می‌آیند. اگر مقدار ذرات درون حمام آبکاری بیش از حد افزایش پیدا کند تمایل ذرات برای آگلومره شدن افزایش می‌یابد.

بیشترین مقدار ذرات TiO_2 درون پوشش مربوط به نمونه C4 است که غلظت ذرات TiO_2 درون حمام آبکاری ۴۰ گرم بر لیتر است و این مقدار بیشینه ۲۰/۹۵ درصد وزنی است (شکل ۲). افزایش ذرات TiO_2 درون حمام آبکاری سرعت جذبشان را افزایش می‌دهد و بنابراین درصد بالاتری از ذرات هم‌رسوب شده و درون پوشش قرار می‌گیرد. افزایش مقدار نشست ذرات درون پوشش با افزایش غلظت ذرات درون حمام آبکاری با مدل جذب دو مرحله‌ای گاگیلمی^۱ قابل توجیح است. براساس این مدل در ابتدا ذرات با توده‌ای از یون‌های مثبت فلزی احاطه شده‌اند. در مرحله اول وقتی که ذرات به سطح کاتد نزدیک می‌شوند، توسط پیوندهای ضعیف واندروالس در سطح کاتد جذب می‌شوند در این مرحله هنوز سطح ذرات با لایه نازکی از یون‌های فلزی احاطه شده است. افزایش غلظت نانو ذرات درون حمام آبکاری باعث افزایش نرخ جذب ذرات روی سطح کاتد می‌شود. در مرحله دوم لایه یون‌های فلزی جذب شده روی

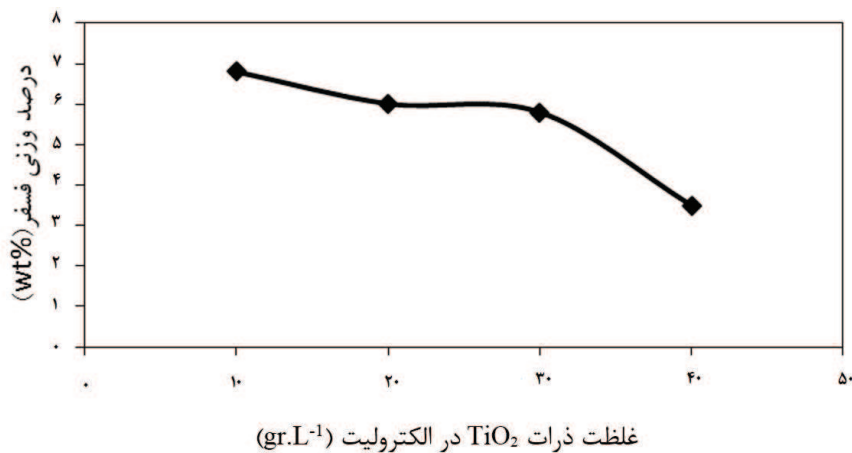
¹ Guglielmi



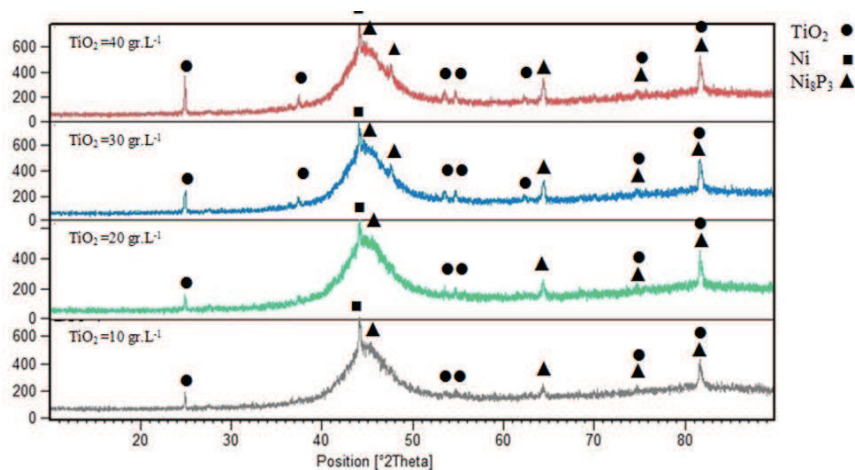
دلیل این امر با توجه به واکنش $H_3PO_3 + 6H \rightarrow PH_3(g) + 3H_2O$ است که با افزایش میزان غلظت TiO_2 در الکترولیت، ذرات TiO_2 یون‌های هیدروژن را به خود جذب می‌کند و یون هیدروژن برای تولید فسفر کم می‌شود و مانع از تولید فسفر و نشست آن در پوشش را می‌شود [۶]. شکل ۴ نتایج XRD پوشش کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2$ در غلظت‌های مختلف ذرات TiO_2 را نشان می‌دهد. الگوی پراش حضور فازهای Ni , TiO_2 , Ni_8P_3 را نشان می‌دهد.

با افزایش غلظت ذرات TiO_2 درون حمام آبکاری، مقدار کمی از ذرات درون پوشش آگلومره شدند ولی در غلظت TiO_2 برابر ۴۰ گرم بر لیتر از آگلومره شدن ذرات اثری نیست و به همین دلیل نشست ذرات بیشتر است.

شکل ۳ نشان دهنده تغییرات درصد فسفر موجود در پوشش بر حسب افزایش میزان غلظت TiO_2 در حمام است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش میزان غلظت TiO_2 در داخل حمام میزان فسفر رسوب کرده در پوشش کاهش می‌یابد.



شکل ۳- تاثیر غلظت TiO_2 در الکترولیت بر میزان نشست فسفر در پوشش



شکل ۴- نتایج XRD در غلظت‌های مختلف ذرات TiO_2 در الکترولیت



۲-۲- تاثیر غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 بر خواص مکانیکی

تاثیر غلظت ذرات TiO_2 در الکترولیت تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و $pH=3/5$ بر میکروسختی پوشش در شکل ۶ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت ذرات در الکترولیت، میکروسختی پوشش افزایش یافته است. در نمونه C4 با غلظت ذرات $TiO_2=40 \text{ gr.L}^{-1}$ میکروسختی به بیشترین مقدار خود (۵۹۸/۷ ویکرز) رسید.

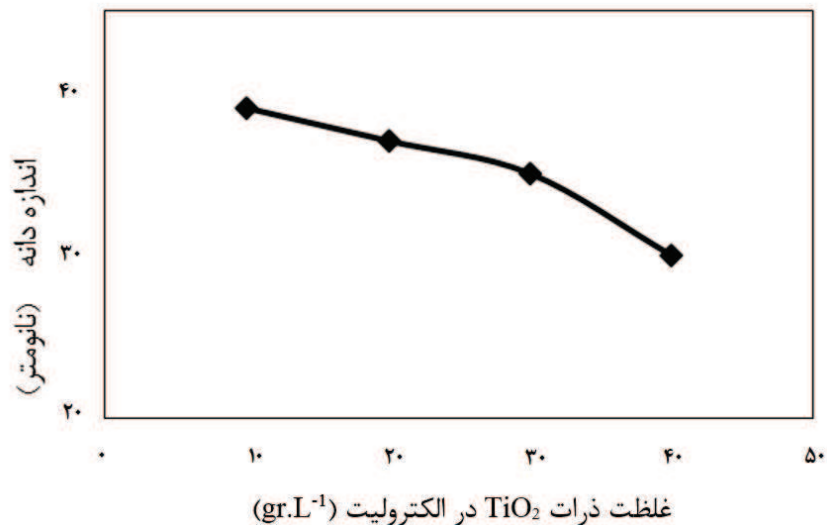
دلیل این امر را می‌توان اینگونه توضیح داد که با افزایش غلظت ذرات درون حمام آبکاری مقدار نشست ذرات درون پوشش افزایش یافته است. سختی پوشش‌ها تحت تاثیر اندازه دانه‌های نیکل و توزیع ذرات درون آن است. حضور ذرات درون پوشش از دو طریق سختی را افزایش می‌دهند [۲۳].

۱- ذرات از طریق فرآیند پراکنده سختی (مکانیزم اوراوان) سختی را افزایش می‌دهند.

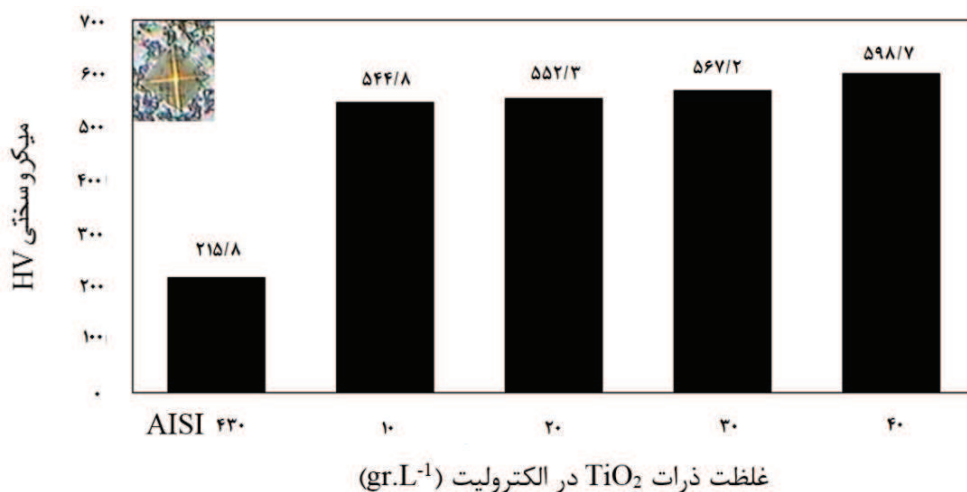
۲- ذرات پراکنده شده در پوشش می‌توانند از طریق کاهش میانگین اندازه دانه پوشش، باعث اصلاح اندازه دانه شده و براساس رابطه هال - پیچ باعث سختی پوشش شوند. افزایش ذرات درون پوشش باعث افزایش هسته‌گذاری، کاهش رشد دانه‌ها و در نتیجه کوچک شدن دانه‌های نیکل شده و بنابراین سختی پوشش‌ها افزایش می‌یابد. از طرف دیگر حضور ذرات در زمینه نیکل به عنوان مانعی در برابر تغییر فرم پلاستیکی زمینه تحت بارگذاری و مانعی در برابر حرکت نابجایی‌ها بوده و از این طریق سبب افزایش سختی پوشش می‌شوند [۲۴].

طبق الگوی XRD پهنای پیک نیکل تاثیر چندانی ندارد. از طرفی مقایسه الگوها نشان می‌دهد که افزایش غلظت TiO_2 در کامپوزیت منجر به افزایش شدت پیک TiO_2 می‌شود. همچنین با افزایش غلظت TiO_2 موقعیت پیک Ni در نانوکامپوزیت به دلیل تغییر پارامتر شبکه تغییر می‌کند. شکل ۵ رابطه اندازه دانه (که با استفاده از رابطه شرر بدست آمد) با غلظت ذرات TiO_2 را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه دانه با افزایش غلظت TiO_2 در الکترولیت کاهش پیدا می‌کند و مقدار اندازه دانه در نمونه C4 با غلظت 40 gr.L^{-1} به کمترین میزان خود می‌رسد که حدود ۳۰ نانومتر است.

در حالتی که نیکل خالص پوشش داده می‌شود، یون‌های نیکل بر روی زیرلایه جوانه‌زنی و رشد می‌کنند ولی در حضور ذرات TiO_2 ، با نشست ذرات در پوشش، مکان‌های جوانه‌زنی زیاد شده و جوانه‌ها شروع به رشد می‌کنند و مانع رشد و بزرگتر شدن دانه‌های اطراف می‌شود. در واقع این ذرات با افزایش سرعت تشکیل هسته و جلوگیری کردن از رشد این دانه‌ها باعث ریز ساختار شدن پوشش کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2$ شده است. دو پارامتر مهم، یکی سرعت تشکیل مکان‌های جوانه‌زنی و دیگری رشد هسته‌ها بر روی اندازه دانه‌ها تاثیر می‌گذارد. کنترل هر پارامتر روی پارامتر دیگر اثر می‌گذارد به طوری که اگر شرایط طوری باشد که هسته‌های بیشتری تشکیل شود، رسوبی دانه ریز، سخت و صاف تولید خواهد شد و برعکس اگر شرایط به گونه‌ای باشد که رشد هسته‌های فلزی روی کاتد تسریع شود رسوبی دانه درشت، زبر و نرم تولید خواهد شد [۲۲].



شکل ۵- تاثیر غلظت ذرات TiO₂ در الکترولیت بر اندازه دانه پوشش کامپوزیتی



شکل ۶- تاثیر غلظت ذرات TiO₂ در الکترولیت بر میکروسختی پوشش کامپوزیتی

کمترین کاهش وزن در نمونه C4 غلظت 40 g.L^{-1} و بیشترین کاهش وزن مربوط به زیر لایه فولادی AISI 430 است (شکل ۷). با افزایش غلظت ذرات از 10 g.L^{-1} (نمونه C1) به 40 g.L^{-1} (نمونه C4)، وزن نمونه بعد از آزمون سایش کاهش یافت و به کمترین مقدار خود رسید که بر اساس قانون آرچارد^۱ هر چه میکروسختی نمونه‌ای

شکل ۷ تاثیر مقدار کاهش وزن نمونه را بعد از آزمون سایش بین روی دیسک در شرایط خشک تحت بار اعمالی ۵ نیوتن و سرعت $0.3/0$ متر بر ثانیه و مسافت ۲۰۰ متر انجام شد. با تغییر غلظت ذرات TiO₂ در الکترولیت، تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=3/5$ نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان غلظت ذرات TiO₂ در محلول، مقدار وزن از دست رفته نمونه، کاهش می‌یابد.

¹ Archard

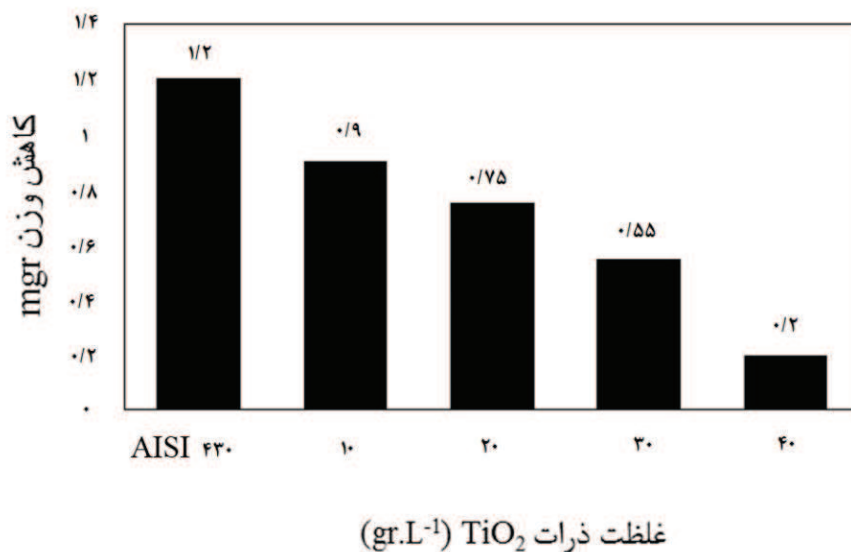


نرم افزار CDT125 محاسبه شد. همانطور که مشاهده می شود کمترین منحنی ضریب اصطکاک مربوط به نمونه های پوشش داده شده تحت غلظت 40 g.L^{-1} است و بیشترین ضریب اصطکاک مربوط به زیر لایه فولادی AISI 430 است.

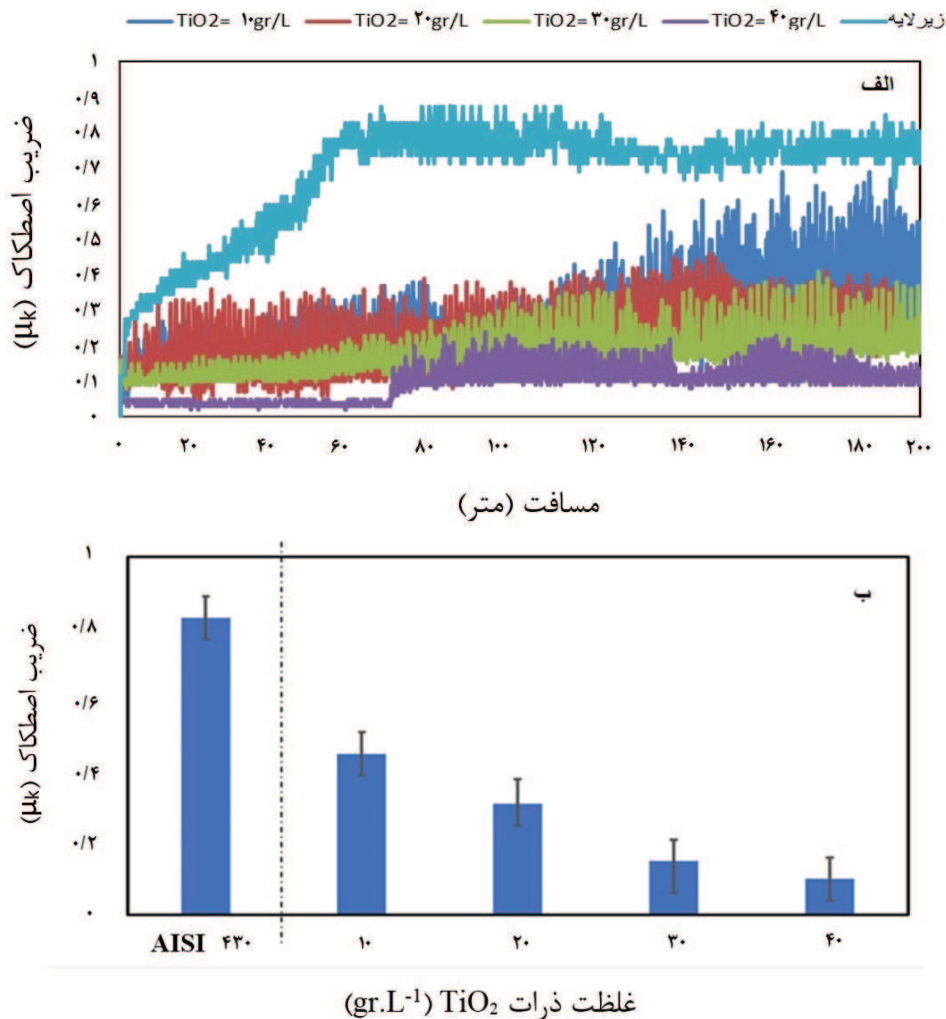
با افزایش غلظت ذرات TiO_2 سختی افزایش می یابد. این موضوع باعث افزایش مقاومت سایشی پوشش می گردد. همچنین کاهش شدید ضریب اصطکاک با افزایش غلظت TiO_2 به علت خاصیت روانکاری ذرات افزوده شده به پوشش نیز است. از آنجا که ذرات سرامیکی TiO_2 حین سایش از سطح جدا می شوند این ذرات با قرار گرفتن بین سطح پین و سطح نمونه باعث کاهش تماس پین و سطح نمونه می گردد و مانند یک روانکار عمل می کند [۲۷ و ۲۸].

کاهش یابد، نمونه کاهش وزن بیشتری خواهد داشت [۲۵]. پوشش ایجاد شده در غلظت ذرات 40 g.L^{-1} بیشینه میکروسختی را دارد و در غلظت های دیگر میکروسختی کمتر است. بر اساس قانون آرچارد با کاهش میکروسختی، کاهش وزن نمونه بعد از آزمون سایش افزایش می یابد و مقاومت به سایش کاهش می یابد [۲۶]. کمترین کاهش وزن مربوط به نمونه های پوشش داده شده در غلظت ذرات 40 g.L^{-1} مقدار 0.2 mg است که دارای بیشترین مقاومت به سایش هستند.

شکل ۸ تأثیر غلظت ذرات TiO_2 در الکترولیت را بر مقدار ضریب اصطکاک پوشش کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2$ تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=3/5$ نشان می دهد. حین انجام آزمون سایش، ضریب اصطکاک با استفاده از



شکل ۷- تأثیر مقدار کاهش وزن نمونه ها را با تغییر غلظت ذرات TiO_2 در الکترولیت، تحت دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و $\text{pH}=3/5$.



شکل ۸- الف- تغییرات ضریب اصطکاک بر حسب مسافت، ب- منحنی مقادیر متوسط ضریب اصطکاک پوشش بر حسب تغییرات غلظت در الکترولیت بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر

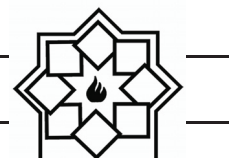
است و ذرات بیشتر آگلومره شدند و میزان نشست فسفر در پوشش کاهش یافته است.

۲- با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO₂ تا ۴۰ g.L⁻¹ در الکترولیت اندازه دانه کاهش یافته است و کمترین اندازه دانه مربوط به غلظت ذرات ذکر شده است همچنین میکروسختی افزایش یافته است و بیشترین میکروسختی در غلظت ذرات TiO₂ ۴۰ g.L⁻¹ بدست آمد.

۴- نتیجه گیری

رسوب الکتروشیمیایی Ni-P-TiO₂ بر روی زیر لایه AISI 430 ایجاد شد و تاثیر غلظت ذرات سرامیکی TiO₂ بر میکروساختار و خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

۱- با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO₂ تا ۴۰ g.L⁻¹ در الکترولیت میزان نشست ذرات در پوشش افزایش یافته



- [9] H. Yua, X. J. Li, S. J. Zheng, W. Xu, "Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Film Non-Uniformly Doped by Ni", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 97, pp. 59-63, 2006.
- [10] P. Peeters, G. v. d. Hoorn, T. Daenen, A. Kurowski, G. Staikov, "Properties of Electroless and Electroplated Ni-P and its Application in Microgalvanics", *Electrochimica Acta*, Vol. 47, pp. 161-169, 2001.
- [11] K. H. Hou, Y. C. Chen, "Preparation and Wear Resistance of Pulse Electrodeposited Ni-W/ Al_2O_3 Composite Coating", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 6340-6346, 2011.
- [12] L. Li, Y. Zhang, S. Deng, Y. Chen, "Effect of Ammonium on Low-Temperature Electrodeposition of Ni-P Alloys", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 3444-3448, 2003.
- [13] M. G. Fontana, "Corrosion engineering", 3rd edition, McGraw-Hill, pp. 304, 1985.
- [14] A. Kurowski, J.W. Schultze, G. Staikov, "Initial Stages of Ni-P Electrodeposition Growth Morphology and Composition of Deposits", *Electrochemistry Communications*, Vol. 4, pp. 565-569, 2002.
- [15] M. Srivastav, V. E. Selvi, V. K. W. Grips, K.S. Rajam, "Corrosion Resistance and Microstructure of Electrodeposited Nickel-Cobalt Alloy Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 3051-3060, 2006.
- [16] L. Chang, P. W. Kao, C. Chen, "Strengthening Mechanisms in Electrodeposited Ni-P Alloys With Nano Crystalline Groins", *Scripta Materialia*, Vol. 56, pp. 713-716, 2007.
- [17] C. K. Lee, "Comparative Corrosion Resistance of Electroless Ni-P/nano- TiO_2 and Ni-P/nano-CNT Composite Coatings on 5083 Aluminum Alloy", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, pp. 12941-12954, 2012.
- [18] W. Chen, W. Gao, Y. He, "A Novel

۳- با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 تا $40 g.L^{-1}$ کمترین کاهش وزن نمونه بعد از تست سایش در این غلظت مشاهده شد و مقاومت به سایش افزایش یافت.

مراجع

- [1] C. J. Novak, "Structure and constitution of wrought austenitic stainless steels, Handbook of stainless steels", New York: McGraw-Hill, pp. 4-1, 1977.
- [2] S. Avner, "Introduction to physical metallurgy", 2nd edition, New York: McGraw-Hill, pp. 362, 1974.
- [3] C. H. Hsu, C. K. Lin, K. H. Huang, K. L. Ou, "Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti,Cr) N coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 231, pp. 380-384, 2013.
- [4] I. U. Haq, Kh. Akhtar, T. I. Khan, A. A. Shah, "Electrodeposition of Ni- Fe_2O_3 nanocomposite coating on steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 235, pp. 691-698, 2013.
- [5] S. Geng, S. Qi, Q. Zhao, S. Zhu, F. Wang, "Electroplated Ni- Fe_2O_3 Composite Coating for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Application" *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 10850-10856, 2012.
- [6] M. Chou, M. Ger, S. Ke, Y. Huang, S. Wu. "The Ni-P-SiC Composite Produced by Electro Code Position." *Materials chemistry and physics*, Vol. 92, pp. 146-151, 2005.
- [7] B. G. Mellor, "Surface coating for protection against wear", 1st edition, Cambridge Eng: CRC Press, pp. 184, 2006.
- [8] M. H. Staia, E. J. Castillo, E. S. Puchi, B.Lewis, H. E. Hintermann, "Wear Performance and Mechanism of Electroless Ni-P Coating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 86, pp. 598-602, 1996.



- [23] Y. C. Lin, J. G. Duh, "Effect of Surfactant on Electrodeposited Ni-P Layer as an Under Bump Metallization", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 439, pp.74-80, 2007.
- [24] J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens, "A Mathematical Model for The Electrolytic Codeposition of Particle With a Metallic Matrix", *Journal of Electrochemistry Society*, Vol. 134, pp. 1402-1408, 1987.
- [25] J. F. Archard, "Contact and Rubbing of Flat Surfaces", *Journal of Applied Physics*, Vol. 24, pp. 981-988, 1953.
- [26] D. H. Jeong, U. Erb, K. T. Aust, G. Palumbo, "The Relationship Between Hardness and Abrasive Wear Resistance", Vol. 48, pp.1067-1072, 2003.
- [27] M. Neale, M. Gee, "A Guide to Wear Problems and Testing for Industry", 1st edition, New York: William Andrew, pp. 30, 2002.
- [28] P. Baghery, M. Farzam, A. B. Mousavi, M. Hosseini, "Ni-TiO₂ Nanocomposite Coating with High Resistance to Corrosion and Wear", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, pp.3804-3810, 2010.
- Electroless Plating of Ni-P-TiO₂ Nanocomposite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 2493-2498, 2010.
- [19] L. Yongfeng, Z. Limin, W. Zhankui, M. Lijie, S. Jianxiu, L. Chang, J. MingChao, "Ni-P TiO₂ Nanoparticle Composite Formed by Chemical Plating: Deposition Rate and Corrosion Resistance", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 12, pp. 3385-3397, 2017.
- [20] E. Khoran, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifar, "Microstructure and Oxidation Behavior of Ni-TiO₂ Composite Coating at High Temperature", *Oxidation of Metals*, Vol. 91, pp. 177-189, 2019.
- [21] N. Guglielmi, "Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths", *Journal of Electrochemistry Society*, Vol. 119, pp.1009-1012, 1972.
- [22] C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J.-M. Zhao, J. Xiong, "Effects of Surfactants on Electrodeposition of Nickel-Carbon Nanotubes Composite Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 3385-3390, 2008.