

تأثیر پارامترهای ابکاری بر میکروساختار و مقدار نشست ذرات سرامیکی در

پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

نوع مقاله: علمی پژوهشی

فاطمه رحیمی اخوندزاده^۱، مرتضی زند رحیمی^۲، هادی ابراهیمی فر^{۳*}^۱ کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران^۲ استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران^۳ استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

* H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

چکیده:

فولادهای زنگ نزن آستنیتی از جمله فولادهای پر کاربردی هستند که کاربردهای مختلفی در پیل‌های سوختی اکسید جامد و لوله‌های دیگ بخار در شرایط کاری دمای بالا دارند. لا به اکسیدی Cr_2O_3 تشکیل شده روی سطح فولاد، در دماهای بالا ناپایدار شده و مقاومت به اکسیداسیون فولاد را کاهش می‌دهد. بنابراین محافظت از این فولادها در دماهای بالا امری ضروری می‌باشد. از این رو یکی از بهترین روش‌های مؤثر برای افزایش عمر این قطعات در مقابل اکسیداسیون اعمال پوشش‌های سطحی است. در این تحقیق پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ با روش ابکاری الکتریکی مستقیم بر روی سطح فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI 304 ایجاد شد. به منظور دستیابی به پوشش مناسب، تأثیر پارامترهای دانسیته جریان، pH و غلظت ذرات ZrO_2 در حمام مورد بررسی قرار گرفت. برای ایجاد رسوب بهینه، پارامترهای حمام ابکاری مورد بررسی قرار گرفتند. تأثیر مقدار ذرات ZrO_2 (۵، ۱۰ و 25g/L)، دانسیته جریان (۱۵، ۲۰، ۲۵ و 30mA/cm^2) و pH (۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵) بر روی مقدار نشست و میکروساختار پوشش ایجاد شده بررسی شد. جهت مشاهده مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) و جهت تعیین ترکیب شیمیایی از آنالیز EDX استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش ZrO_2 مقدار نشست ذرات ZrO_2 افزایش و مقدار نشست ذرات CeO_2 کاهش یافت. همچنین با افزایش دانسیته جریان و pH مقدار نشست ذرات CeO_2 و ZrO_2 کاهش یافت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۶ آبان ۱۳۹۸

پذیرش: ۷ اردیبهشت ۱۳۹۹

کلید واژه:

ابکاری الکتریکی، میکروساختار، CeO_2 ، ZrO_2

۱- مقدمه

سازی خواص سطوح که نقش بسیار مهمی در طراحی و ساخت قطعات دارند، می‌شوند. همانطور که هو^۱ و همکارانش هم تایید کرده‌اند، پوشش‌های کامپوزیتی هم

امروزه پوشش‌های سطوح نقش مهمی را در تکنولوژی و بهره‌برداری کارآمد از مواد مهندسی ایفا می‌کنند. پوشش‌ها به طور گسترده باعث بهبود خواص مواد از جمله بهینه

^۱ Hu



ذرات در حمام افزایش می‌یابد. در تحقیق یانگ^۳ و همکارانش [۵] نیز تأثیر غلظت ذرات سرامیکی موجود در حمام آبکاری بررسی شد. آنها پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ را با استفاده از روش آبکاری پالسی روی زیرلایه فولاد زنگ نزن ایجاد کردند. نتایج پژوهش آنها نشان داد با افزایش نانوذرات ZrO_2 در حمام، مقدار نانو ذرات در پوشش‌ها در ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

کیو^۴ و همکارانش [۶] نیز تأثیر دانسیته جریان را در پوشش نانو کامپوزیتی Ni-CeO_2 مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیق آنها نشان داد مقدار ذرات CeO_2 موجود در پوشش‌های کامپوزیتی با افزایش دانسیته جریان برای غلظت‌های ۱۰، ۳۰ و ۵۰ گرم بر لیتر از نانوذرات کاهش می‌یابد.

کومار^۵ و همکارانش [۷] پوشش نیکل-زیرکونیا را به روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم و جریان پالسی بر روی فولاد ساده کربنی ایجاد کردند. آنها تأثیر افزایش pH را بر ساختار و مورفولوژی پوشش نیکل-زیرکونیا بررسی کردند و نتایج حاکی از آن بود که علی‌رغم عدم تغییر ساختار پوشش نیکل، مورفولوژی تغییر کرد.

با توجه به مطالعات صورت گرفته و بررسی‌های انجام شده، تا کنون پوشش $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ تولید نشده است. انتظار می‌رود حضور اکسید سریم و اکسید زیرکونیوم، خواص پوشش‌های Ni-P را بهبود بخشد.

در تحقیق حاضر پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ بر روی زیرلایه فولاد زنگ نزن آستینیتی AISI304 به روش

خواص زمینه وهم خواص فاز ثانویه را باهم دارند، قدرت دمایی بالا، مقاومت به خستگی بالا، هدایت حرارتی بالا و ضریب انبساط حرارتی پایین از جمله خواص پوشش‌های کامپوزیتی است [۱].

مطابق با نظر بورکار^۱ پوشش‌های کامپوزیتی زمینه نیکلی که شامل ذرات ثانویه SiC و Al_2O_3 , Si_3N_4 , WC هستند به منظور بهبود ویژگی‌هایی مانند مقاومت به خوردگی، مقاومت سایشی و سایر خواص استفاده می‌شوند. ذرات ثانویه با جلوگیری کردن از حرکت نابجایی‌ها سبب بهبود در خواص مکانیکی پوشش‌های کامپوزیتی می‌شوند [۲].

پارامترهای زیادی در نشست ذرات ثانویه در زمینه پوشش‌های کامپوزیتی موثر هستند که مهمترین آنها شامل دانسیته جریان، غلظت ذرات سرامیکی و pH است.

دانسیته جریان یکی از پارامترهایی است که روی مورفولوژی و نحوه توزیع ذرات در پوشش اثر می‌گذارد. در پوشش‌های نانوکامپوزیتی مهمترین عامل در تعیین خواص، نحوه توزیع ذرات سرامیکی در زمینه کامپوزیت است. مشخص است که تجمع ذرات سرامیکی باعث کاهش پیوستگی فاز زمینه در آن مناطق می‌شود، که این باعث بروز خواص جهت دار و موضعی در آن مناطق خواهد شد و در نتیجه افت خواص مکانیکی نظیر میکروسختی، مقاومت به سایش و خوردگی را در اطراف این مناطق در بر خواهد داشت [۳].

زنگ^۲ و همکارانش [۴] تأثیر غلظت ذرات سرامیکی موجود در حمام آبکاری را در پوشش کامپوزیتی Ni-CeO_2 بررسی کرده‌اند. نتایج تحقیق آنها نشان داد که درصد وزنی نانوذرات CeO_2 به طور قابل توجهی با افزایش غلظت نانو

³ Yang

⁴ Qu

⁵ Kumar

¹ Borkar

² Zeng



آماده سازی، به منظور جلوگیری از تشکیل لایه اکسیدی بلافاصله در محلول الکترولیت قرار داده شدند.

جدول ۲ ترکیب شیمیایی حمام برای ایجاد پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ را نشان می‌دهد. همچنین جدول ۳ شرایط حمام ابکاری جهت ایجاد پوشش را نشان می‌دهد. در این عملیات ابکاری ابتدا اجزا حمام به تفکیک، توسط ترازوی دیجیتال مدل GF-300 وزن شد. همه مواد ذکر شده در جدول ۲ جامد بودند که مقدار این مواد در جدول ۲ بر حسب گرم بر لیتر ذکر شده است. در این تحقیق مواد وزن شدند و سپس با افزودن آنها به یک بشر و افزودن آب مقطر، حجم ظرف به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسید. در وزن کردن مواد و اضافه کردن مواد به بشر ترتیب خاصی رعایت نشد. به عنوان مثال برای وزن کردن سولفات نیکل که مقدار آن ۳۰۰ گرم در یک لیتر ذکر شده است، ۳۰ گرم سولفات نیکل وزن شد و در بشر ریخته شد و بقیه مواد هم به همین ترتیب وزن شده و به بشر افزوده شدند. زیرکونیم اکسید و سربیم اکسید نیز با استفاده از ترازو وزن شدند و به همراه بقیه مواد ذکر شده در جدول ۲ به داخل بشر افزوده شدند و با استفاده از یک همزن دستی مخلوط شدند. سپس به مواد موجود در بشر آب مقطر اضافه شد تا به حجم مواد به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسید و سپس با استفاده از یک همزن دستی مخلوط شدند. مخلوط حاصل را به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده شد تا مخلوط تولید شده همگن تر و یکنواخت تر شود. در ادامه محلول موجود در بشر به مدت ۴۵ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی مدل ALFA-HS860 همزده شد. لازم به ذکر است که در طول فرآیند ابکاری همواره حمام توسط همزن مغناطیسی همزده شد.

ابکاری الکتریکی رسوب داده شد. پس از آن تاثیر مقدار غلظت ذرات ZrO_2 ، دانسیته جریان اعمالی و مقدار pH محلول روی مقدار نشست ذرات در پوشش و مورفولوژی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. جهت مشاهده مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن AISI 304 تهیه شده از شرکت تکنو آلیاژ با ترکیب شیمیایی داده شده در جدول ۱ استفاده شد. برای تعیین ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیزور EDS استفاده شد. ابتدا نمونه‌های فولادی $3 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ با ابعاد (خلوص بالای ۹۹٪) به ابعاد $2 \times 2 \times 20 \text{ mm}$ به عنوان آند (تهیه شده از شرکت تکنو آلیاژ) برای فرآیند ابکاری تهیه شدند. سیم‌های مسی به طول ۱۰ cm بریده شدند و توسط لحیم به یک طرف زیرلایه متصل و توسط چسب محکم گردیدند. عملیات آماده سازی نمونه‌ها قبل از ابکاری با توجه به استاندارد ASTM B 254 به این صورت انجام شد که در ابتدا صفحات فولادی با سمباده‌های شماره ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۵۰۰ پولیش شده و عملیات چربی‌گیری با استفاده از آب و صابون صورت گرفت. نمونه‌ها پس از شستشو با آب مقطر در محلول استون به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده شدند. پس از خروج مجدداً با آب مقطر شسته شده و در مرحله آخر به منظور فعالسازی سطح در محلول اسید سولفوریک ۱۰٪ به مدت ۹۰ ثانیه اچ شده و با آب مقطر تمیز گردیدند. نمونه‌ها بعد از



جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ (Wt.%)

Element	C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	Fe
Concentration (wt. %)	0.11	18.58	8.44	1.25	0.45	0.02	0.03	Bal

جدول ۲- ترکیب حمام جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂

Powders	Concentration
NiSO ₄ .6H ₂ O (Merck, 99.99%)	300.00 g/L
NiCl ₂ .6H ₂ O (Merck, 99.99%)	40.00 g/L
H ₃ BO ₃ (Merck, 99.99%)	30.00 g/L
CoSO ₄ .7H ₂ O (Merck, 99.99%)	6 g/L
ZrO ₂ (Sigma-Aldrich, 99.99%)	5, 10, 25 g/L
CeO ₂ (Merck, 99.99%)	10.00 g/L

جدول ۳- شرایط حمام ابکاری جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂

Electrodeposition parameters/materials	
Current density	15, 20, 25, 30 mA.cm ⁻²
pH	3, 3.5, 4, 4.5
Plating time	20 min
Plating temperature	55±5 °C
Cathode	AISI 304 stainless steel
Anode	Nickel plate

و یا سدیم هیدروکسید صورت گرفت و جهت کنترل آن از pH متر مدل AZ 8686 استفاده شد. pH محلول در دمای 55±5°C اندازه گیری شد.

آبکاری نمونه‌ها در غلظت‌های مختلف ذرات سرامیکی ZrO₂ شامل ۵، ۱۰ و ۲۵ g/L، دانسیته جریان‌های ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ mA/cm² و pHهای ۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵ مطابق با شرایط جدول ۲ در حمام واتس صورت گرفت. انتخاب دامنه تغییرات پارامترهای ابکاری بر اساس نتایج سایر تحقیقات و بر اساس طراحی آزمایش انجام شد. با توجه به نتایج تحقیقات لی^۱ و

برای تهیه این پوشش از حمام وات استفاده شد که این حمام شامل اسید بوریک می‌باشد. اسید بوریک موجود در حمام‌های وات به منظور ثابت نگهداشتن pH در حدود ۴ و در نتیجه کاهش تمایل به هیدرولیز و کاهش ایجاد نمک‌های بازی استفاده می‌شود. همچنین اسید بوریک به عنوان پایدار کننده حمام جهت افزایش هدایت الکتریکی محلول و افزایش خواص تر کنندگی و فعال کنندگی سطح کاتد عمل می‌کند.

برای تولید جریان برق از منبع تغذیه مدل PROVA 8000 استفاده شد. تنظیم pH محلول با استفاده از اسید سولفوریک

¹ Li



۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت ذرات ZrO_2 بر نشست و میکروساختار

شکل ۱ تأثیر غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت را روی مقدار نشست ذرات ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی $Ni-Co-CeO_2$ در ZrO_2 در pH برابر ۳ و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} نشان می‌دهد. با توجه به شکل با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت، مقدار نشست ذرات در پوشش افزایش می‌یابد و در غلظت 25 g.L^{-1} درصد ذرات ZrO_2 موجود در پوشش به بیش‌ترین مقدار خود یعنی $5/45 \text{ wt.}\%$ می‌رسد.

شکل ۲ نمایانگر تغییرات غلظت ذرات CeO_2 موجود در پوشش کامپوزیتی $Ni-Co-CeO_2-ZrO_2$ در غلظت‌های متفاوت ذرات ZrO_2 در الکترولیت، pH برابر ۳ و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} است. با توجه به شکل با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت، درصد وزنی ذرات CeO_2 در پوشش به صورت پیوسته کاهش می‌یابد و بیش‌ترین مقدار ذرات CeO_2 موجود در پوشش در غلظت 5 g.L^{-1} از ذرات ZrO_2 ، روی می‌دهد که برابر $23/34 \text{ wt.}\%$ است.

جدول ۴ میزان نشست اجزای پوشش کامپوزیتی $Ni-Co-CeO_2-ZrO_2$ را در pH برابر ۳ و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و در غلظت‌های متفاوت ذرات ZrO_2 در الکترولیت نشان می‌دهد.

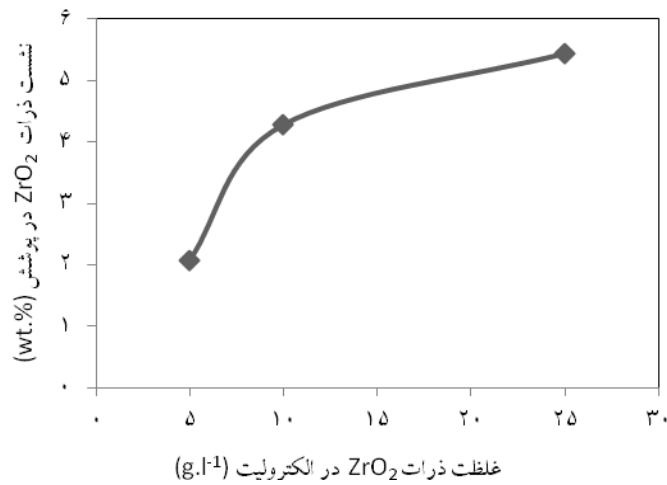
همکارانش [۸]، یانگ^۱ و همکارانش [۵] یک محدوده برای بررسی تأثیر غلظت ذرات ZrO_2 در نظر گرفته شد. برای تعیین محدوده pH از نتایج تحقیقات پژوهشگرانی مانند تیان^۲ و همکارانش [۹] و قاجاری و همکارانش [۱۰] استفاده شد. همچنین با توجه به نتایج تحقیقات پژوهشگرانی نظیر کیو^۳ و همکارانش [۶] یک محدوده برای بررسی تأثیر دانسیته جریان تعیین شد. سپس با استفاده از روش طراحی آزمایش یک سری آزمایش اولیه انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده از طراحی آزمایش، بهترین شرایط برای پوشش‌دهی بدست آمد. سپس برای تعیین تأثیر پارامترهای آبکاری بر میکروساختار و مقدار نشست، با در نظر گرفتن نقطه بهینه، مقادیر بالاتر و پایین‌تر از نقطه بهینه در نظر گرفته شد. پس از انجام آبکاری نمونه‌ها با آب مقطر شسته شدند. در پایان نمونه‌ها با استفاده از خشک‌کن خشک شدند. سپس با توجه به نتایج SEM و بررسی و ارزشیابی پوشش‌ها، بهترین پوشش تعیین شد.

به منظور بررسی و آنالیز میکروساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan MV 2300 مجهز به آنالیز EDX استفاده شد. در بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط دستگاه SEM از ولتاژ 20 KV استفاده شد.

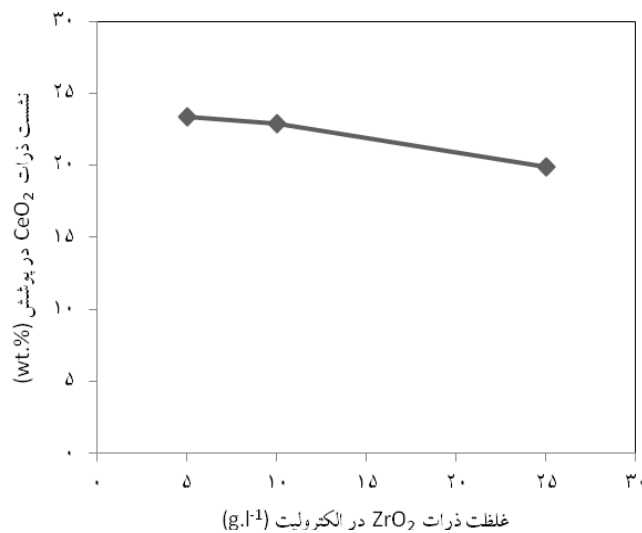
¹ Yang

² Tian

³ Qu



شکل ۱- تأثیر غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت بر مقدار نشست ذرات ZrO_2 در پوشش تحت دانسیته جریان $pH=3$ و $15 mA.cm^{-2}$.



شکل ۲- تأثیر غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت بر مقدار نشست ذرات CeO_2 در پوشش تحت دانسیته جریان $pH=3$ و $15 mA.cm^{-2}$.

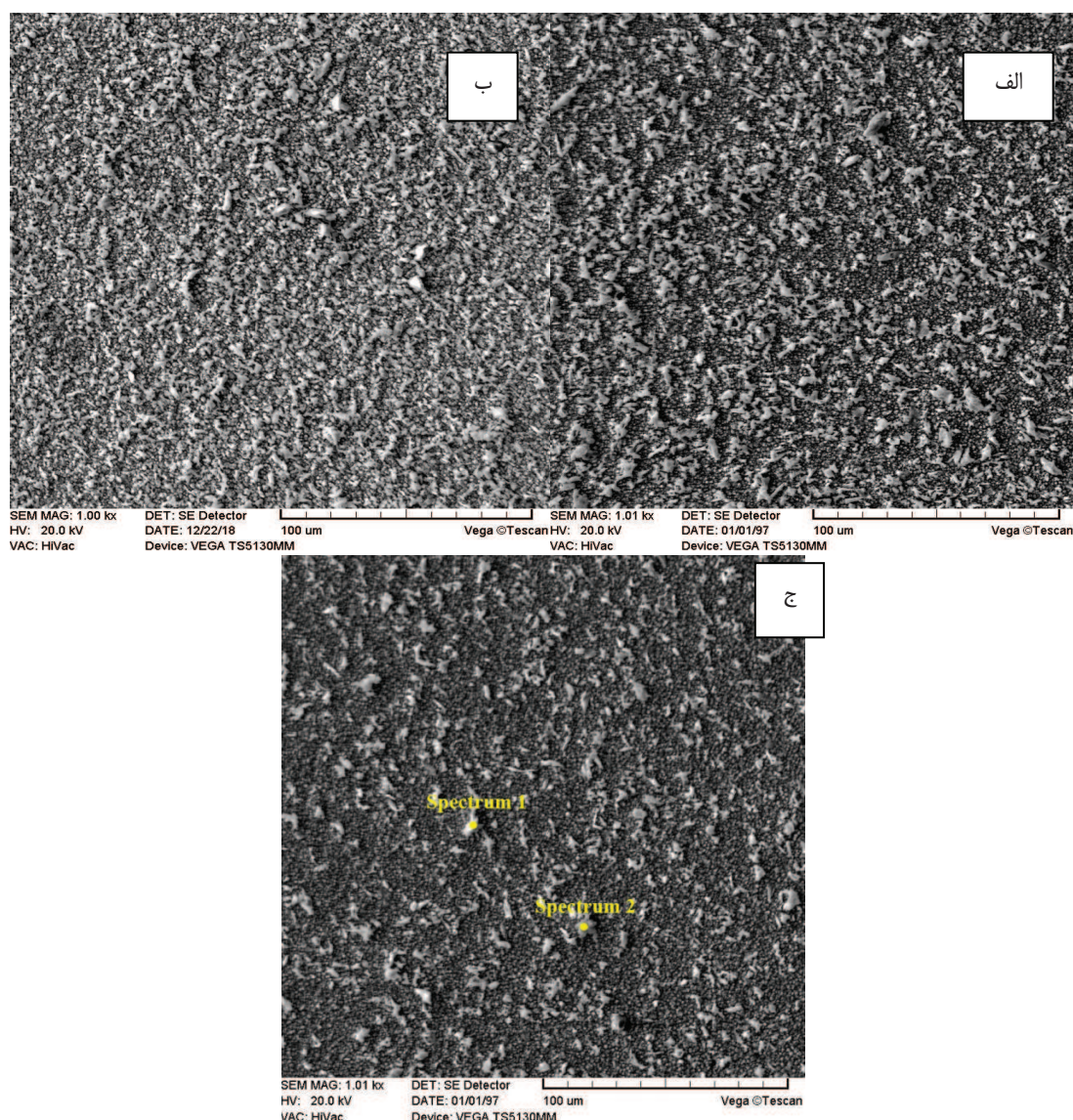
جدول ۴- میزان نشست اجزای پوشش کامپوزیتی $Ni-Co-CeO_2-ZrO_2$ در غلظت‌های متفاوت ذرات ZrO_2

ZrO_2 (wt.%)	CeO_2 (wt.%)	Co (wt.%)	Ni (wt.%)	غلظت ZrO_2 موجود در الکترولیت (g/L)
۲/۰۸	۲۳/۳۴	۱۵/۶۹	۵۵/۹۹	۵
۴/۲۹	۲۲/۹۲	۱۳/۹۹	۵۶/۵۳	۱۰
۵/۴۵	۱۹/۹۳	۱۳/۷۰	۵۸/۲۰	۲۵



یکنواخت بوده و هیچگونه عیبی از جمله ترک، تخلخل، آگومیراسیون مشاهده نمی‌شود و در غلظت 25 g.L^{-1} سطحی صاف و یکنواخت با بیش‌ترین میزان نشست ذرات ZrO_2 حاصل می‌شود. شکل ۴ آنالیز EDX از جزایر سفید رنگ از نقاط ۱ (spectrum1) و ۲ (spectrum2) از پوشش تشکیل شده در غلظت 25 g.L^{-1} (شکل ۳-ج) را نشان می‌دهد.

شکل ۳ مورفولوژی سطحی پوشش کامپوزیتی Ni-Co- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ رسوب داده شده در pH برابر ۳، دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} و غلظت‌های ذرات ZrO_2 برابر 5 g.L^{-1} (شکل ۳-الف)، 10 g.L^{-1} (شکل ۳-ب) و 25 g.L^{-1} (شکل ۳-ج) را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-Co- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ در تمامی غلظت‌ها

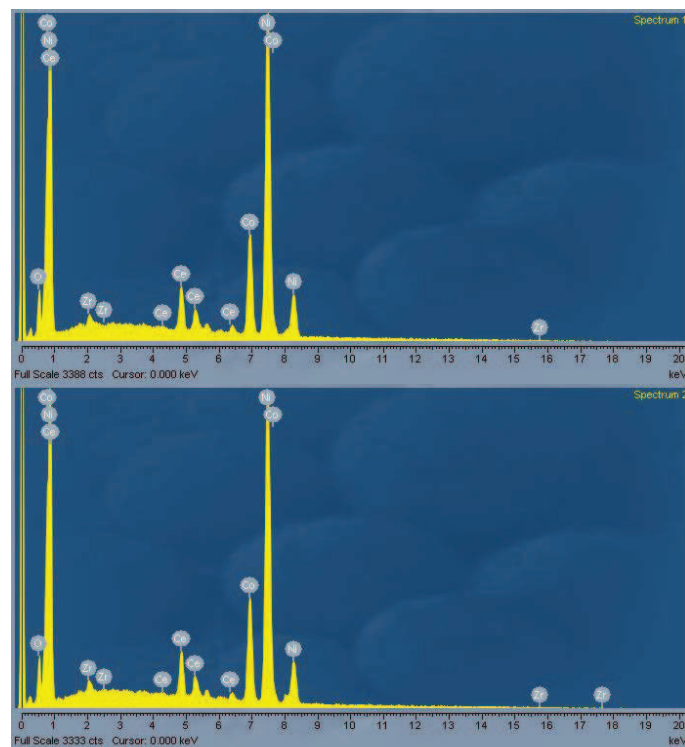


شکل ۳- مورفولوژی سطح پوشش Ni-Co- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ رسوب داده شده تحت غلظت‌های مختلف ذرات ZrO_2 (الف) 5 g.L^{-1} (ب) 10 g.L^{-1} (ج) 25 g.L^{-1} .



ذرات اکسیدی تمایل به آگلومره شدن در حمام را دارند و این تمایل به علت انرژی سطحی آزاد و غلظت بالای ذرات می باشد [۱۱]. به وسیله روش‌های فیزیکی و یا شیمیایی می توان فصل مشترک ذرات را تغییر داد و آگلومراسیون ذرات را کاهش داد. روش‌های شیمیایی شامل استفاده از افزودنی‌ها مانند سورفکتانت‌ها و روش فیزیکی شامل آلتراسونیک می باشد [۱۲]. در این تحقیق از روش فیزیکی استفاده شد و حمام در حین ابکاری همواره با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد که به کاهش آگلومره شدن کمک می کند. در واقع همزدن حمام اثر شایانی در رسوب ذرات بی اثر در رسوبگذاری الکتریکی فلز مشابه جذب یون دارد؛ به عبارت دیگر نرخ جذب یون با افزایش غلظت ذرات بی اثر در حمام بیشتر می شود؛ بدین ترتیب میزان نشست ذرات بیشتر می شود [۱۳].

همانگونه که مشاهده می شود در هر دو نقطه پیک‌های نیکل، کبالت، سریم و زیرکونیوم و اکسیژن مشاهده می شود. حضور این پیک‌ها نشست نیکل، کبالت، سریم و زیرکونیوم را تایید می کند. مقدار سریم و زیرکونیوم در spectrum1 (شکل ۴-الف) به ترتیب ۳۷/۳۱ و ۲۵/۳۴ درصد وزنی بود. همچنین مقدار سریم و زیرکونیوم در spectrum2 (شکل ۴-ب) به ترتیب ۴۱/۶۵ و ۲۷/۳۶ درصد وزنی بود. بیشتر سریم و زیرکونیوم در این جزایر سفید رنگ نشان دهنده این است که این جزایر اکسید سریم و اکسید زیرکونیوم می باشند. حضور بقیه عناصر در آنالیز ناشی از زمینه پوشش می باشد. به دلیل اینکه قدرت نفوذ اشعه ایکس زیاد است علاوه بر جزایر سفید رنگ مقداری از زمینه پوشش نیز تحت تاثیر آنالیز اشعه ایکس قرار می گیرد.



شکل ۴- آنالیز EDX از جزایر سفید رنگ در نقطه ۱ (شکل ۴-الف) و نقطه ۲ (شکل ۴-ب) بر روی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ ایجاد شده تحت غلظت ۰.۲۵ g.L⁻¹.



وقتی دو ذره در الکترولیت به هم نزدیک می‌شوند، انرژی‌هایی بین دو ذره وجود دارد که تعیین کننده جذب و یا جدا شدن آن‌ها از هم می‌باشد. وقتی که نیروی جاذبه بیشتر از دافعه باشد، آگلومراسیون رخ می‌دهد. نیروی خالص بین دو ذره وابسته به شرایط و طبیعت سیستم می‌باشد. به وسیله روش‌های فیزیکی و یا شیمیایی شامل استفاده از افزودنی‌ها و روش فیزیکی شامل همزدن مغناطیسی می‌باشد [۱۴]. پخش ذرات در اثر همزدن ناشی از ایجاد و از بین رفتن حباب‌های فشرده می‌باشد که به ویسکوزیته محلول و قابلیت فشرده شدن محلول و هدایت حرارتی حباب بستگی دارد. در حمام پوشش‌دهی الکترولیتی که آب جزء اصلی تشکیل دهنده می‌باشد و میدان فشاری صوتی در فرکانس‌های پایین دلیل اصلی تشکیل حفره می‌باشد و منجر به تشکیل میکرو جریان‌ها و امواج ضربه‌ای می‌شود. هرچه فرکانس پایین‌تر باشد، قطر این حباب‌ها بیشتر می‌شود و منجر به ایجاد تنش‌های برشی شده که می‌تواند ذرات موجود در محلول را از هم جدا کند [۱۵]. بکارگیری همزن مغناطیسی و التراسونیک در حین آبکاری منجر به کاهش آگلومراسیون ذرات شده که در این تحقیق نیز این موضوع مشاهده شد.

با افزایش سرعت تلاطم حمام آبکاری، میزان ذرات اکسید زیرکونیوم و اکسید سرب رسوب کرده در داخل پوشش به دلیل رسیدن ذرات بیشتر به سطح کاتد، افزایش پیدا می‌کند. ولی با افزایش بیشتر میزان تلاطم، به دلیل کاهش زمان تماس ذرات با کاتد همچنین جدا شدن ذرات دلیل نیروی هیدرودینامیکی از روی سطح، درصد حجمی ذرات کاهش

¹ Cavitation bubbles

می‌یابد. استفاده از امواج التراسونیک موجب کم شدن میزان آگلومره شدن ذرات رسوب کرده در داخل پوشش شده و سختی پوشش‌های کامپوزیتی را افزایش می‌دهد، هرچند این پوشش‌ها نسبت به پوشش‌های تهیه شده توسط همزن مغناطیسی، درصد حجمی کمتری از ذرات رسوب کرده دارند [۱۶].

ترکیب ذرات کامپوزیت در سطح پوشش به دو فاکتور برخورد ذرات کامپوزیت و زمان نفوذ ذرات در پوشش وابسته است [۱۷]. پایدار کننده‌ها و ترکننده‌ها اغلب برای کمک به جداسازی ذرات در حمام آبکاری استفاده می‌شود. پایدار کننده‌ها باعث افزایش ثبات و یکنواختی ذرات معلق می‌شود و همچنین آن‌ها جذب ذرات معلق را در کاتد با افزایش بار مثبت خالص خود بهبود می‌دهند. پایدار کننده بیش از حد توسط کاتد جذب خواهد شد و همواره نرخ رسوب ذرات Ni^{2+} و ZrO_2 و CeO_2 را تحت تأثیر قرار می‌دهد. پوشش رسوب داده شده در حضور پایدار کننده و ترکننده محکم‌تر و تخلخل کمتری دارد [۱۸]. همچنین به دلیل پراکندگی ذرات ZrO_2 و CeO_2 در زمینه نیکل باعث بهبود خواص مکانیکی از جمله مقاومت به سایش و میکروسختی، مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون در دمای بالا زیر لایه می‌گردد.

در طول دهه‌های گذشته تعدادی از مکانیزم‌های هم‌رسوبی ارائه شده است. سه مکانیزم کلی در این زمینه یعنی انتقال ذرات خنثی به سطح کاتد توسط عملیات الکتروفورتیک، به دام افتادن مکانیکی بوسیله به هم‌زدن یا نیروی هم‌زدن یا نیروی واندروالس و سپس دفن شدن ذرات در کاتد توسط رسوب‌دهی الکتریکی فلز بیان شده است [۱۹]. دو فرآیند



افزایش یکنواخت سازی سطحی ذرات منجر به افزایش مقدار نشست ذرات ZrO_2 در پوشش می‌شود [۲۰]. از طرفی رابطه بین مقدار ذرات در الکترولیت و مقدار ذرات در پوشش به رقابت بین دو پارامتر بستگی دارد. اولین پارامتر، احتمال دریافت ذرات در سطح نمونه است و پارامتر دوم احتمال تماس بین ذرات در الکترولیت و آگلومراسیون ذرات سرامیکی است. با افزایش مقدار ذرات ZrO_2 در الکترولیت تا 25 g.L^{-1} ، اولین پارامتر بر دومین پارامتر غلبه می‌کند و مقدار ذرات رسوبی در پوشش افزایش می‌یابد [۲۱].

اما این تأثیر در مورد نشست ذرات CeO_2 در پوشش به گونه دیگری است. حضور بیشتر ذرات ZrO_2 در الکترولیت کاهش تدریجی ذرات CeO_2 موجود در پوشش را در پی دارد، به طوری که در غلظت 25 g.L^{-1} از ذرات ZrO_2 مقدار ذرات CeO_2 در پوشش به کمترین مقدار خود یعنی $\text{wt.}\%$ $19/93$ می‌رسد (شکل ۲). تفاوت در میزان رسوب ذرات ZrO_2 و CeO_2 هم رسوب شده در پوشش می‌تواند به دلیل تفاوت در اکتیویته ذرات، خواص سطحی آنها و اثر متقابلشان با یونها در حمام اَبکاری باشد [۲۲]. همچنین تفاوت وزن و اندازه ذرات موجب می‌شود تا برای حرکت ذرات به سمت کاتد نیروی هیدرواستاتیکی متفاوتی لازم باشد که سبب متفاوت بودن احتمال رسیدن ذرات به سطح کاتد و نشست آنها می‌شود [۲۳].

تأثیر غلظت ذرات ZrO_2 روی مورفولوژی پوشش‌های کامپوزیتی $Ni-Co-CeO_2-ZrO_2$ بدین صورت است که با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت تا مقدار 25 g.L^{-1} میزان نشست ذرات ZrO_2 در پوشش افزایش می‌یابد و در

کلی در هم‌رسوبی ذرات در پوشش‌های فلزی یعنی توزیع فیزیکی ذرات در الکترولیت و مهاجرت الکتروفوریتیک ذرات را می‌توان تشخیص داد. مکانیزم‌های هم‌رسوبی مربوط به توزیع ذرات در پوشش‌های کامپوزیتی برگرفته از تحقیقات انجام گرفته شده قبلی روی ذرات میکرو می‌باشد. تئوری‌های زیادی پیشنهاد شده است که این تئوری‌ها براساس انتقال ذرات خنثی به دلیل: (۱) الکتروفورز، (۲) به دام افتادگی مکانیکی، (۳) جذب، (۴) نفوذ هم‌رفتی می‌باشد.

با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت، مقدار نشست ذرات ZrO_2 در پوشش افزایش یافت و به یک مقدار بیشینه در 25 g.L^{-1} رسید که برابر $5/45 \text{ wt.}\%$ بود (شکل ۱). در واقع با افزایش غلظت ذرات درون الکترولیت احتمال برخورد آنها با کاتد افزایش یافته و درصد آنها در پوشش بالا می‌رود. افزایش نشست ذرات درون پوشش با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت با مدل جذب دومرحله‌ای گاگیلمی^۱ قابل توضیح است که مرحله اول جذب یون‌های فلزی بر روی ذرات سخت است که این مرحله جذب ضعیف است و ذرات به‌صورت فیزیکی بر روی کاتد جذب می‌شوند. مرحله دوم مرحله جذب قوی است که با میدان الکتریکی همراه است که به وسیله واکنش الکتروشیمیایی، جذب قوی ذرات سرامیکی روی کاتد انجام می‌شود. در این مرحله یون‌های فلزی در کاتد تخلیه بار شده و در نتیجه ذرات در زمینه فلزی نشست می‌کنند. از این رو افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در الکترولیت می‌تواند کمیت ذرات ZrO_2 جذب شده ضعیف بر روی سطح کاتد را افزایش داده که منجر به افزایش یکنواخت‌سازی سطحی ذرات ZrO_2 می‌شود.

¹ Guglielmi



غلظت 25 g.L^{-1} سطحی صاف و یکنواخت با بیشترین میزان نشست ذرات ZrO_2 حاصل می‌شود (شکل ۳). غلظت ذرات و دانسیته جریان دو فاکتور اساسی در مقدار همرسوبی ذرات می‌باشد [۲۴]. با افزایش مقدار ذرات در محلول، مقدار ذراتی که به سطح کاتد می‌رسند بیشتر می‌شود. فقط ذراتی که برای مدت زمان کافی به سطح کاتد می‌چسبند احتمال همرسوبی آنها بیشتر می‌باشد. بنابراین به دام افتادگی ذرات ZrO_2 در زمینه نیکل در حال رشد وابسته به نرخ ذرات ZrO_2 که به سطح کاتد می‌رسند و نرخ رسوب نیکل دارد. با افزایش محتوای ذرات ZrO_2 مقدار همرسوبی به ماکزیمم مقدار خود یا در واقع حالت تعادلی خود می‌رسد. حالت تعادلی زمانی رخ می‌دهد که تعداد ذرات ZrO_2 که رسوب می‌کنند با مقدار ذراتی که به سطح کاتد می‌رسند برابر باشد. با افزایش مقدار ذرات بیشتر از حد بهینه احتمال آگلومره شدن ذرات بیشتر می‌شود. خود ذرات آگلومره شده در برابر همرسوبی از خود مقاومت نشان می‌دهند و مانعی بر سر راه شار ذرات ZrO_2 ورودی به کاتد می‌شوند. بنابراین مقدار همرسوبی ذرات در زمینه نیکل کمتر می‌شود. تحت شرایطی که ذرات آگلومره نشوند با توجه به اینکه ظرفیت به دام انداختن فلز در حال رشد، ثابت باقی می‌ماند ممکن است بعد از اینکه غلظت معینی مقدار همرسوبی به سختی افزایش پیدا کند یا اینکه به مقدار ثابت برسد [۲۵].

تأثیر غلظت ذرات سرامیکی CeO_2 و ZrO_2 در الکترولیت بر غلظت ذرات در فلز رسوب داده شده از پدیده جذب ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند [۲۶]. همرسوبی ذرات در ماتریکس نیکل کمتر می‌شود. تحت شرایطی که ذرات آگلومره نشوند با توجه به اینکه ظرفیت به دام انداختن فلز

در حال رشد، ثابت باقی می‌ماند ممکن است بعد از یک غلظت معینی مقدار همرسوبی به سختی افزایش پیدا کند یا اینکه به مقدار ثابت برسد [۲۵، ۲۷]. همچنین ممکن است مقدار همرسوبی ذرات سرامیکی CeO_2 و ZrO_2 بعد از گذشت مدتی به علت آگلومره شدن ذرات کاهش پیدا کند [۲۸].

نرخ رسوب دهی رفتار مشابه‌ای با مقدار همرسوبی ذرات سرامیکی CeO_2 و ZrO_2 از خود نشان می‌دهد ولی در ذرات با ابعاد مختلف متفاوت می‌باشد که عامل آن سرعت الکتروفوز متفاوت در آنها می‌باشد [۲۵]. مطابق با گزارشات موجود هر چه اندازه ذره کوچکتر باشد همرسوبی ذرات سرامیکی مشکل‌تر می‌شود و مرحله تعیین کننده نرخ همرسوبی بوسیله فرآیند انتقال از جذب ضعیف به قوی کنترل می‌شود [۲۵، ۲۹]. همچنین مقدار همرسوبی ذرات سرامیکی کمتر می‌شود ولی آنچه که اهمیت دارد توزیع ذرات یا در واقع دانسیته عددی ذرات می‌باشد که با کاهش اندازه ذرات بیشتر می‌شود [۳۰]. همچنین با افزایش مقدار ذرات ZrO_2 در حمام آبکاری ویسکوزیته حمام آبکاری بیشتر می‌شود [۲۵]. همچنین اندازه دانه‌ها نیز تحت تأثیر توزیع و کسر حجمی ذرات قرار می‌گیرد [۳۱].

کاهش در اندازه ذرات سرامیکی CeO_2 و ZrO_2 تأثیر مثبتی روی چسبندگی پوشش دارد و منجر به کاهش در همرسوبی ذرات در زمینه فلزی می‌شود [۲۸].

در صورت مشاهده توزیع ذرات حبس شده در پوشش، تعداد ذرات بزرگتر در پوشش کمتر می‌باشد که عامل آن مشکل‌تر بودن حبس ذرات بزرگتر می‌باشد. در صورت حبس شدن ذرات در پوشش، می‌بایستی ذره در مقابل

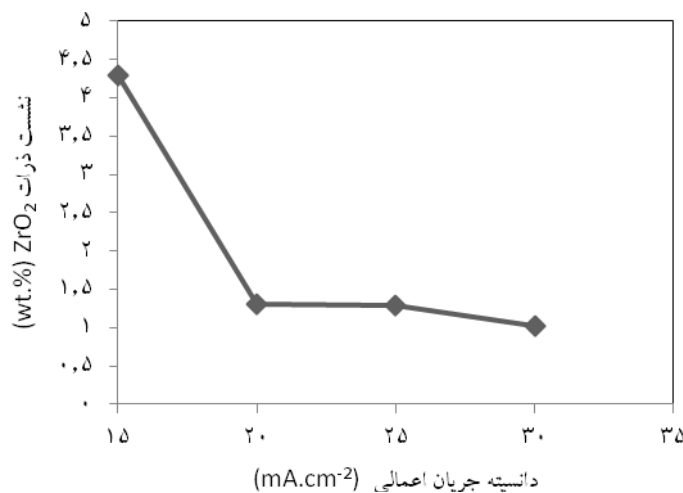


از ۱۵ تا 30 mA.cm^{-2} مقدار نشست ذرات کاهش می‌یابد و حداکثر مقدار نشست در دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} روی می‌دهد، که برابر $4/29 \text{ wt.}\%$ است و در دانسیته جریان 30 mA.cm^{-2} میزان نشست به کمترین مقدار خود می‌رسد. شکل ۶ تأثیر دانسیته جریان اعمالی را بر مقدار نشست ذرات CeO_2 در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم 10 g.L^{-1} و pH برابر ۳ نشان می‌دهد. طبق شکل مشاهده می‌شود که با افزایش دانسیته جریان از ۱۵ تا 30 mA.cm^{-2} مقدار نشست ذرات CeO_2 کاهش می‌یابد و حداکثر مقدار نشست در دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} بدست می‌آید، که برابر $22/92 \text{ wt.}\%$ است و در دانسیته جریان 30 mA.cm^{-2} میزان نشست به کمترین مقدار خود می‌رسد. جدول ۵ میزان نشست اجزای پوشش کامپوزیتی Ni-Co- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ را در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم 10 g.L^{-1} و pH برابر ۳ به صورت تابعی از دانسیته جریان اعمالی نشان می‌دهد.

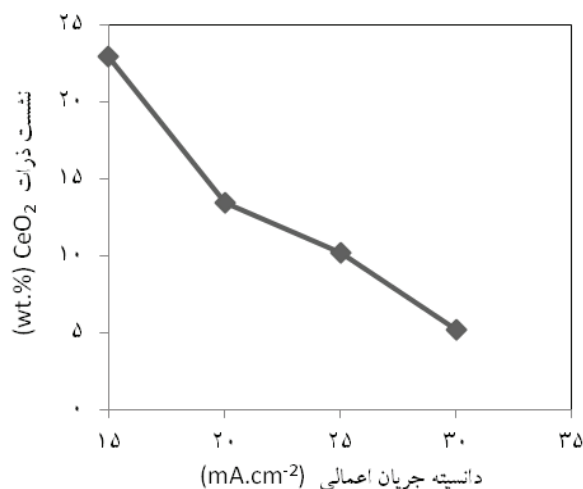
نیروهای جدا کننده از خود مقاومت نشان دهد. هر چه ذره کوچکتر باشد نیروی جدا کننده خارجی کمتر می‌باشد و بهتر حبس می‌شود و منجر به هم‌رسوبی بیشتر ذرات می‌شود که می‌تواند دلیلی بر این باشد که در صورت استفاده از مقدار ذرات بیشتر در حمام مقدار هم‌رسوبی کمتر می‌شود. اما با کوچکتر شدن بیشتر ذرات هم‌رسوبی آنها مشکل‌تر می‌شود که علت آن هنوز ناشناخته می‌باشد [۲۹]. بنابراین هرچه ذرات ZrO_2 بیشتر آگلومره شوند تعداد ذرات موثر کاهش می‌یابد و بنابراین تعداد ذرات هم‌رسوبی ZrO_2 و CeO_2 در لایه رسوب کاهش می‌یابد. هر چه ذرات موثر بیشتر باشند مقدار هم‌رسوبی بیشتر می‌باشد [۲۹].

۳-۲- تأثیر دانسیته جریان بر نشست و میکروساختار

شکل ۵ مقدار نشست ذرات ZrO_2 را به صورت تابعی از دانسیته جریان اعمالی در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم 10 g.L^{-1} و pH برابر ۳ را نشان می‌دهد. با افزایش دانسیته جریان



شکل ۵- مقدار نشست ذرات ZrO_2 تابعی از دانسیته جریان اعمالی در غلظت 10 g.L^{-1} از ذرات ZrO_2 و $\text{pH}=3$.



شکل ۶- مقدار نشست ذرات CeO₂ تابعی از دانشیته جریان اعمالی در غلظت ۱۰ g.L⁻¹ از ذرات ZrO₂ و pH=۳.

جدول ۵- میزان نشست اجزای پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ به صورت تابعی از دانشیته جریان اعمالی

دانشیته جریان (mA.cm ⁻²)	Ni (wt.%)	Co (wt.%)	CeO ₂ (wt.%)	ZrO ₂ (wt.%)
۱۵	۵۶/۵۳	۱۳/۹۹	۲۲/۹۲	۴/۲۹
۲۰	۶۷/۵۸	۱۵/۳۵	۱۳/۴۷	۱/۳۱
۲۵	۶۹/۶۲	۱۶/۲۶	۱۰/۱۹	۱/۲۹
۳۰	۷۴/۴۴	۱۷/۲۳	۵/۱۹	۱/۰۲

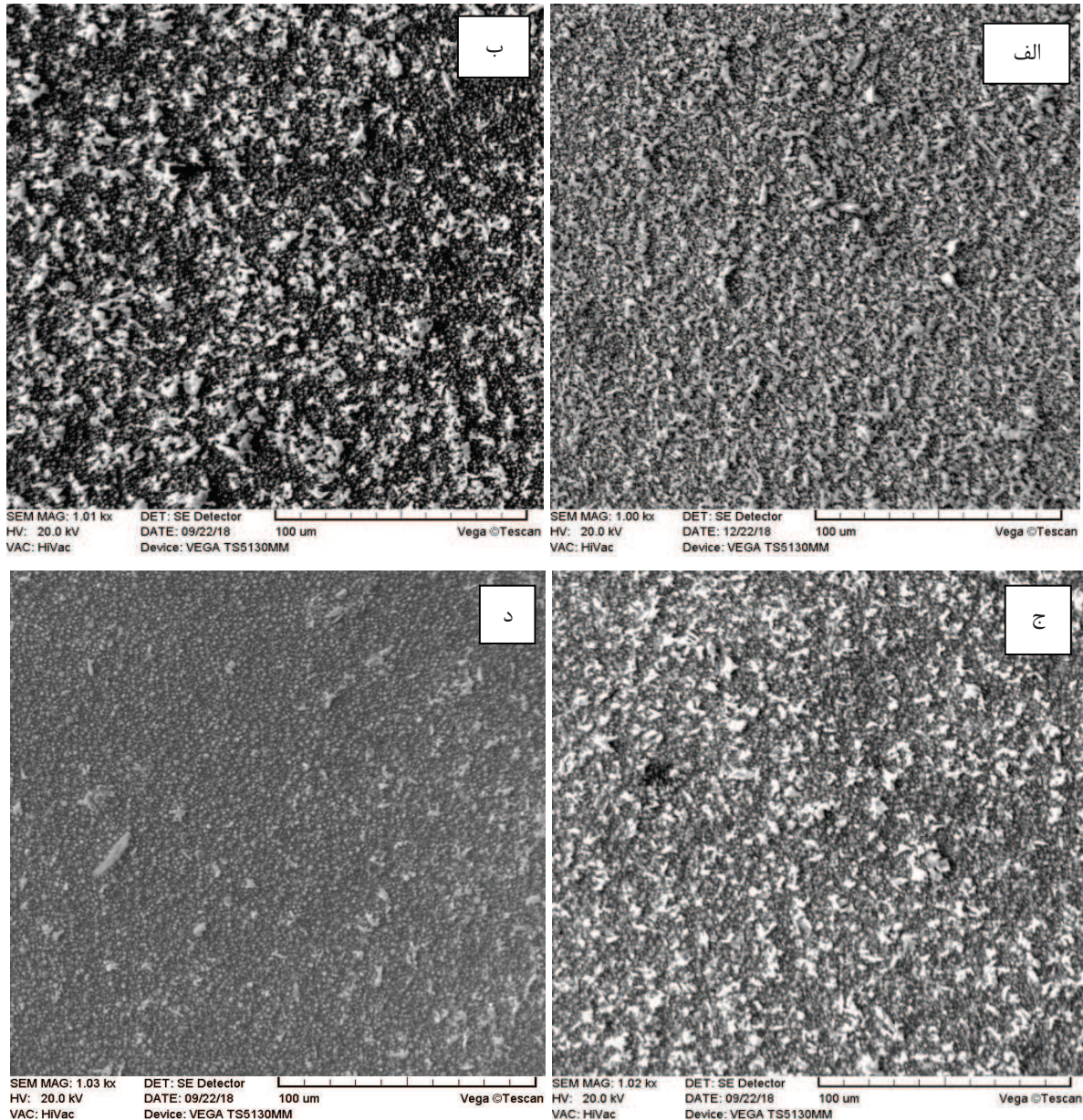
مقدار نشست ذرات ZrO₂ برابر ۴/۲۹ wt.% و بیشینه مقدار نشست ذرات CeO₂ برابر ۲۲/۹۲ wt.% است. بیشینه بودن مقدار نشست ذرات در دانشیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² ناشی از بیشتر بودن تمایل ذرات جذب شده برای رسیدن به سطح کاتد است. با افزایش دانشیته جریان و در دانشیته‌های بیشتر از ۱۵ mA.cm⁻² حرکت یون‌های فلزی به سطح کاتد سریع‌تر از ذرات جذب شده است و نشست ذرات افزایش پیدا نمی‌کند. از طرفی افزایش دانشیته جریان باعث می‌شود تا آزادسازی هیدروژن روی سطح کاتد به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا کند، که این امر سبب تشکیل حباب‌های هیدروژن خواهد شد. این حباب‌های ایجاد شده از رسوب

شکل ۷ مورفولوژی سطح پوشش Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ رسوب داده شده تحت دانشیته جریان‌های ۱۵ mA.cm⁻² (شکل ۷-الف)، ۲۰ mA.cm⁻² (شکل ۷-ب)، ۲۵ mA.cm⁻² (شکل ۷-ج) و ۳۰ mA.cm⁻² (شکل ۷-د) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۵ و ۶ با افزایش دانشیته جریان میزان نشست ذرات ZrO₂ و CeO₂ در پوشش کاهش می‌یابد. در دانشیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² مورفولوژی پوشش نسبت به سایر دانشیته جریان‌ها یکنواخت‌تر است. با افزایش دانشیته جریان اعمالی میزان نشست ذرات ZrO₂ و CeO₂ کاهش می‌یابد (شکل‌های ۵ و ۶). بیشینه مقدار نشست ذرات در دانشیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² رخ داده است که بیشینه



کاتیون‌های نیکل بدست می‌آید زیرا سرعت حرکت یون‌های نیکل از محلول به سطح کاتد بیشتر از سرعت حرکت ذرات سرامیکی است [۳۵].

ذرات روی سطح کاتد جلوگیری کرده و سبب کاهش مقدار هم‌رسوبی می‌شوند [۵،۳۲،۳۳،۳۴]. بنابراین با افزایش دانسیته جریان درصد وزنی ذرات سرامیکی CeO_2 و ZrO_2 در پوشش کاهش می‌یابد و نرخ رسوب بالایی برای



شکل ۷- مورفولوژی سطح پوشش $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ رسوب داده شده تحت دانسیته جریان‌های مختلف.

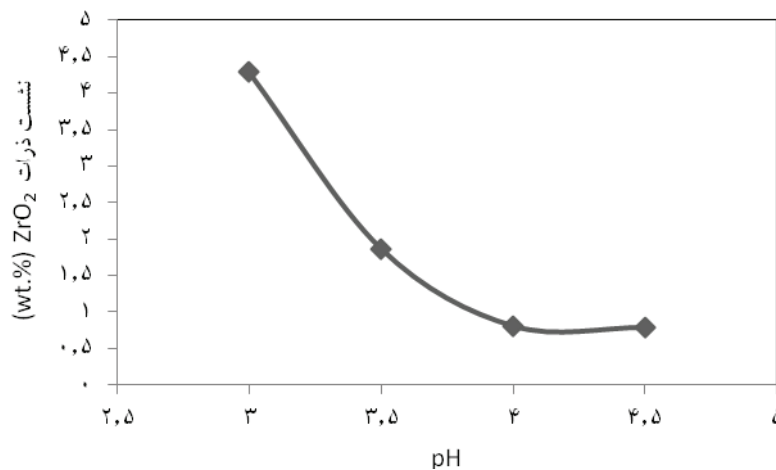
الف) $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ، ب) $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ، ج) $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ و د) $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.



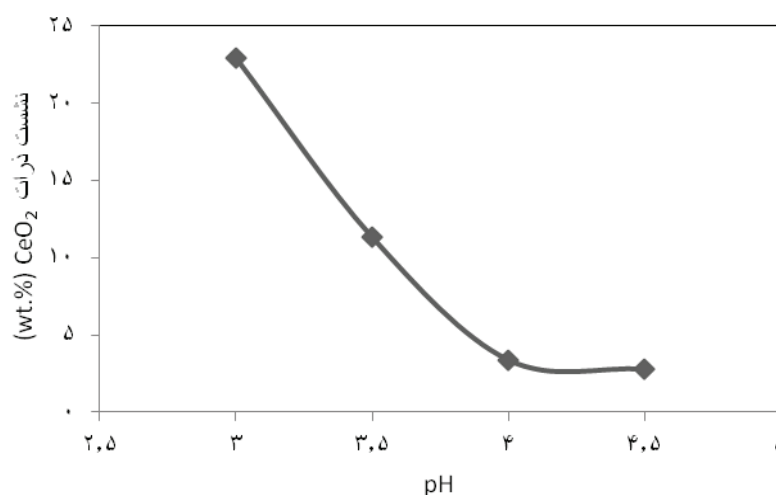
۳-۳- تأثیر pH بر روی نشست و میکروساختار

شکل ۸ تأثیر pH را روی مقدار نشست ذرات ZrO_2 در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم 10 g.L^{-1} و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار pH، مقدار نشست ذرات ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی کاهش می‌یابد. در pH برابر ۳، بیشترین مقدار نشست ذرات بدست می‌یابد. در این pH مقدار نشست

ذرات $4/29 \text{ wt.}\%$ است. شکل ۹ تأثیر pH را روی مقدار نشست ذرات CeO_2 در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم 10 g.L^{-1} و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، با افزایش مقدار pH، مقدار نشست ذرات CeO_2 در پوشش کامپوزیتی کاهش می‌یابد. در pH برابر ۳، بیشترین مقدار نشست ذرات CeO_2 روی می‌دهد. در این pH مقدار نشست ذرات $22/92 \text{ wt.}\%$ است.



شکل ۸- تأثیر pH روی مقدار نشست ذرات ZrO_2 در غلظت 10 g.L^{-1} از ذرات ZrO_2 و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} .



شکل ۹- تأثیر pH روی مقدار نشست ذرات CeO_2 در غلظت 10 g.L^{-1} از ذرات ZrO_2 و دانسیته جریان 15 mA.cm^{-2} .

جدول ۶- میزان نشست اجزای پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ به صورت تابعی از pH

pH	Ni (wt.%)	Co (wt.%)	CeO ₂ (wt.%)	ZrO ₂ (wt.%)
۳	۵۶/۵۳	۱۳/۹۹	۲۲/۹۲	۴/۲۹
۳/۵	۶۵/۸۰	۱۸/۷۶	۱۱/۳۲	۱/۸۷
۴	۷۱/۴۵	۲۱/۹۵	۳/۳۶	۰/۸۱
۴/۵	۷۳/۴۷	۲۱/۰۰	۲/۷۶	۰/۷۹

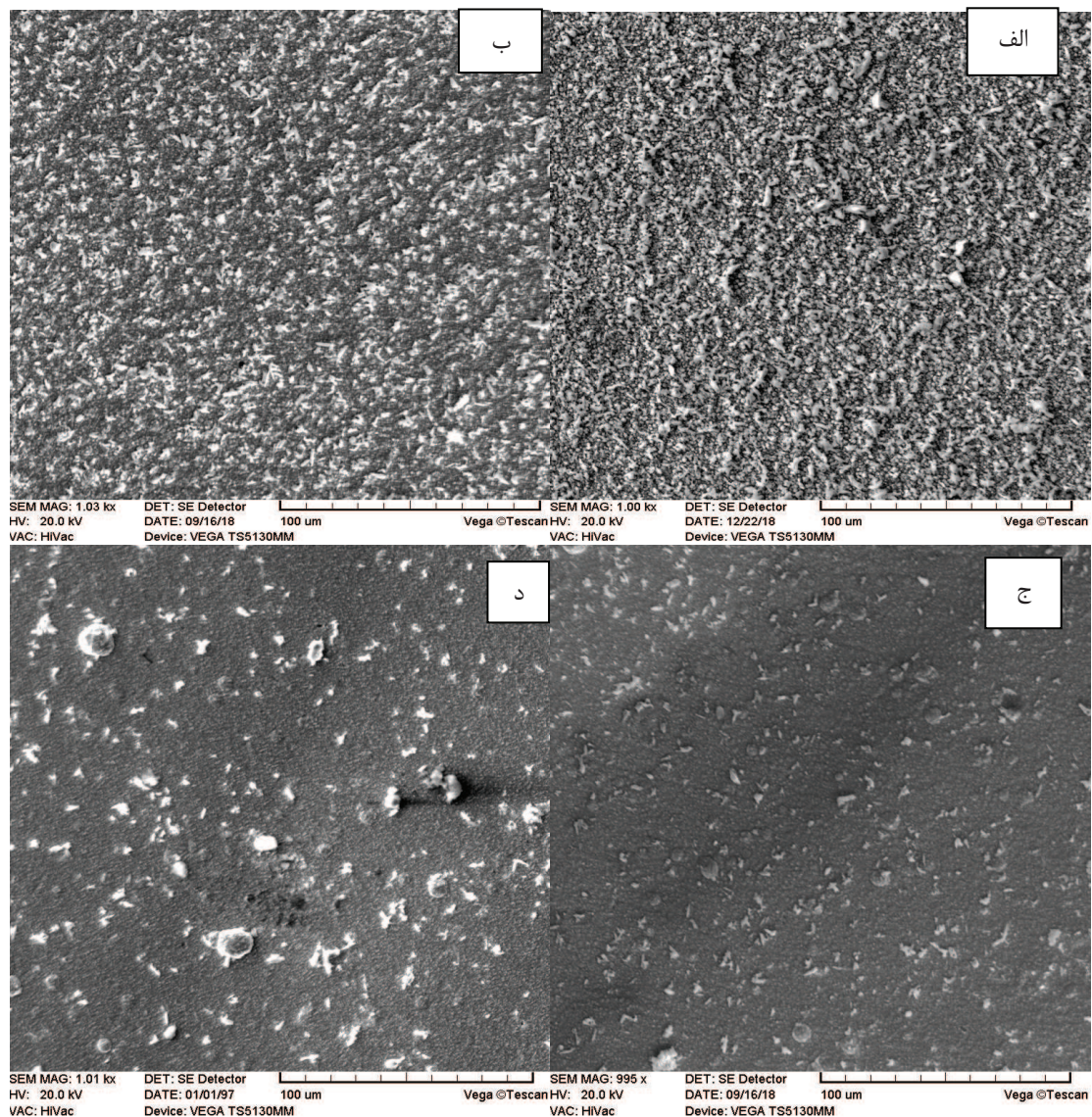
افزایش pH، میزان نشست ذرات CeO₂ و ZrO₂ در پوشش کاهش یافته و در برخی از نقاط ذرات آگلومره شده‌اند [۳۶]. پتانسیل زتا که پتانسیل الکتریکی بین سطح ذره جامد و محلول الکترولیت می‌باشد، بیانگر برخورد ذرات بوده و معیاری برای سوسپانسیون می‌باشد [۳۷]. اگر پتانسیل زتا خیلی منفی و یا مثبت باشد ذرات تمایل به دفع یکدیگر داشته و در مقابل آگلومره شدن مقاومت می‌کنند. اگر پتانسیل زتا کم باشد و نزدیک به صفر باشد هیچ عاملی مانع نزدیک شدن ذرات به یکدیگر یا آگلومره شده ذرات نمی‌شود. مرز پایداری و ناپایداری سوسپانسیون +30mv و -30mv می‌باشد. ذراتی که پتانسیل زتا آنها خیلی مثبت‌تر از +30mv یا خیلی منفی‌تر از -30mv می‌باشد پایدار در نظر گرفته می‌شوند. pH مهمترین پارامتری می‌باشد که پتانسیل زتا را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در یک pH خاصی پتانسیل زتا صفر می‌شود که نقطه ایزوالکتریک نامیده می‌شود [۳۸]. در واقع با تغییر pH محلول بار سطحی ذرات تغییر می‌کند و به طور کلی رابطه مستقیمی بین بار سطحی ذرات (پتانسیل زتا) و تحرک ذرات وجود دارد. بنابراین ذراتی که دارای بار سطحی زیاد هستند، می‌توانند در میدان الکتریکی اعمال شده در محلول با سرعت بیشتری به سمت کاتد حرکت کرده و در نتیجه بیشتر در پوشش قرار بگیرند. از طرفی

جدول ۶ میزان نشست اجزای پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ را در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم ۱۰ g.L⁻¹ و دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² به صورت تابعی از pH نشان می‌دهد. شکل ۱۰ مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ رسوب داده شده در شده تحت pHهای ۳ (شکل ۱۰-الف)، ۳/۵ (شکل ۱۰-ب)، ۴ (شکل ۱۰-ج) و ۴/۵ (شکل ۱۰-د) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۸ و ۹، با افزایش pH میزان نشست ذرات CeO₂ و ZrO₂ در پوشش کاهش می‌یابد. در pH برابر ۳ سطحی صاف و یکنواخت با بیشترین میزان نشست ذرات ایجاد می‌شود. با افزایش pH از ۳ تا ۴/۵ میزان نشست ذرات ZrO₂ و CeO₂ کاهش می‌یابد (شکل‌های ۸ و ۹). مقدار نشست ذرات در pH=۳ بیشینه است که بیشینه مقدار نشست ذرات ZrO₂ برابر ۴/۲۹ wt.% و بیشینه مقدار نشست ذرات CeO₂ برابر ۲۲/۹۲ wt.% است. کاهش میزان نشست ذرات با افزایش pH به این دلیل است که افزایش pH باعث افزایش جذب و هم‌رسوبی ذرات نا محلول مثل هیدرات نیکل بر روی سطح کاتد می‌شود. این ذرات نامحلول هم مکان‌های جوانه‌زنی را اشغال می‌کنند و هم از رشد کریستال جلوگیری خواهند کرد. به همین دلیل با



در بررسی مورفولوژی سطح پوشش‌های کامپوزیتی Ni-Co- CeO_2 - ZrO_2 مشاهده می‌شود که با افزایش pH میزان نشست ذرات در پوشش کاهش می‌یابد. بهترین پوشش در $\text{pH}=3$ بدست آمد و مورفولوژی پوشش یکنواخت است. مورفولوژی پوشش ایجاد شده در $\text{pH}=4/5$ نسبت به سایر پوشش‌ها از یکنواختی کمتری برخوردار است (شکل ۱۰).

افزایش بار سطحی ذرات باعث افزایش نیروی دافعه بین ذرات می‌شود و به این صورت از آگلومره شدن ذرات جلوگیری می‌شود [۳۹]. همان‌گونه که در تصاویر SEM دیده می‌شود محدوده انتخاب pH به گونه‌ای است که سبب می‌شود پتانسیل زتا مخالف صفر بوده و آگلومره شدن روی ندهد.



شکل ۱۰- مورفولوژی سطح پوشش Ni-Co- CeO_2 - ZrO_2 رسوب داده شده تحت pHهای مختلف (الف) ۳، (ب) ۳/۵، (ج) ۴ و (د) ۴/۵.



۴- نتیجه گیری

- composites under triangular wave form, Applied surface science, 2005, Vol.243, 251-258.
- [2] Borkar, T., electrodeposition of nickle composite coatings, Bachelor of Engineering in Mechanical Engineering, Mumbai University Mumbai, Maharashtra, India, 2007.
- [3] Jiang, Y., Xu, Y., Feng, G. and Yao, H., (2016)." High-frequency pulse electro-deposition and characterization of Ni-Co/ZrO₂ nanocomposite coatings" Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol 27, 8, 8169-8176.
- [4] Zeng, Y. B. , Qu, N. S., Hu, X. Y., Preparation and Characterization of Electrodeposited Ni-CeO₂ Nano-composite Coatings with High Current Density, International journal of electrochemical science ,2014, 9(12), 8145-8154 .
- [5] Yang, X. Y., Xue, Y. J., Yang, F., Liu, C.Y., Li, J. S., Preparation of Ni-ZrO₂-CeO₂ Nanocomposite Coatings by Pulse Electrodeposition, Applied Mechanics and Materials, 2013, Vols. 395-396, 174-178.

در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ با استفاده از روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم بر روی فولاد زنگ نزن AISI 304 ایجاد شد و نتایج زیر حاصل شد:

- با توجه به نتایج SEM بهترین پوشش در شرایط دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻²، pH برابر ۳ و غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم برابر ۲۵ g.L⁻¹ تشکیل شد.
- با افزایش غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم در الکترولیت، در pH برابر ۳ و تحت دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻²، مقدار نشست ذرات ZrO₂ افزایش و مقدار نشست ذرات CeO₂ در پوشش کامپوزیتی کاهش یافت که بیشترین مقدار نشست ذرات ZrO₂ در غلظت ذرات ۲۵ g.L⁻¹ و بیشینه مقدار نشست ذرات CeO₂ در غلظت ذرات ۵g.L⁻¹ بود.
- با افزایش دانسیته جریان در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم برابر ۱۰ g.L⁻¹ و pH برابر ۳، مقدار نشست ذرات CeO₂ و ZrO₂ در پوشش کامپوزیتی کاهش یافت و بیشترین مقدار نشست ذرات CeO₂ و ZrO₂ در دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻² بود.
- با افزایش مقدار pH در غلظت ذرات اکسید زیرکونیوم برابر ۱۰ g.L⁻¹ و دانسیته جریان ۱۵ mA.cm⁻²، مقدار نشست ذرات CeO₂ و ZrO₂ در پوشش کامپوزیتی کاهش یافت و بیشترین مقدار نشست ذرات ZrO₂ و CeO₂ در pH برابر ۳ بود.

مراجع

- [1] Hu, F., Chan, K. C., Deposition behavior and morphology of Ni-SiC electro-



روش آبکاری الکتریکی پالسی، دومین همایش
بین‌المللی و هفتمین همایش مشترک انجمن
مهندسی متالورژی ایران و انجمن ریخته‌گری ایران،
۱۳۹۲.

[11] Wang, Y., Tay, S.L., Wei, Sh., Xiong, Ch., Shakoor, R.A., Kahraman, R., Microstructure and properties of sol-enhanced Ni-Co-TiO₂ nano-composite coatings on mild steel, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 649, 222-228.

[12] Chen, L., Wqng, L., Zeng, Zh., Zhang, J., Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ composite coatings, *Materials Science and Engineering*, 2006, 434, 319-325.

[13] Wang, Y., Shu, X., Gao, W., Microstructure and properties of Ni Co TiO₂ composite coatings fabricated by electroplating, *International Journal of Modern Physics B*, 2015, 29, 7.

[14] Yu, H., Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Film Non-Uniformly Doped by Ni. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 97(1), 59-63.

[15] Shivakumara, S. Influence of Additives on Electrodeposition of Bright Zn-Ni

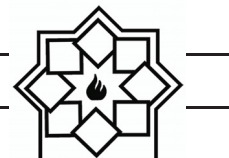
[6] Qu, N. S., Hu, X. Y., Qian, W. H., Zhu, Z. W., Enhancement of microhardness and wear resistance of Ni-CeO₂ nanocomposite, *Surface Engineering*, 2014, VOL 30, 159-164.

[7] Kumar, K. A., Mohan, P., Kalaignan, G. P., Muralidharan, V. S., Electrodeposition and characterization of Ni-ZrO₂ nanocomposites by direct and pulse current methods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, Vol. 12, 8364-8371.

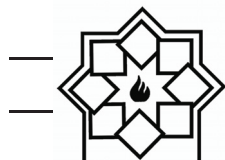
[8] Li, S., Ju, P., Zhang, Y., Zhang, X., Zhao, X., Tang, Y., Zuo, Y. and Pu, L., Effect of Bath ZrO₂ Concentration on the Properties of Ni-Co/ZrO₂ Coatings Obtained by Electrodeposition, *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13, 7688-7695.

[9] Tian, L., Xu, J., Xiao, S., The influence of pH and bath composition on the properties of Ni-Co coatings synthesized by electrodeposition, *Vacuum*, 2011, 86, 1, 27-33.

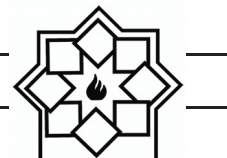
[۱۰] قاجاری، م. ا.، اله کرم، س. ر. و مهدوی، س.،
مشخصه‌یابی و مطالعه رفتار سایشی پوشش‌های
کبالت و نانو کامپوزیتی Co/ZrO₂ تولید شده به



- 1972, Vol.119, 1009-1012.
- [21] Arghavanian, R., Parvini Ahmadi, N., Electrodeposition of Ni-ZrO₂ composite coatings and evaluation of particle distribution and corrosion resistance, *Surface Engineering*, 2011, 27(9), 649-654.
- [22] Borkar, T., Harimkar, S. P., Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205, 4124-4134.
- [23] Alizadeh, M., Mirak, M., Salahinejad, E., Ghaffari, M., Amini, R., Roosta, A., Structural characterization of electrocodeposited Ni-Al₂O₃-SiC nanocomposite coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 611, 161-166.
- [24] SHIVAKUMARA, S., ARTHOBA NAIK, Y., MANOHAR, U. and VENKATESHA, T. V., Influence of additives on electrodeposition of bright Zn-Ni alloy on Bull, Mater. Sci. 30(5), 445-462.
- [25] Lee, H. K., Lee, H.-Y. and Jeon, J.-M., Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by Alloy on Mild Steel From Acid Sulphate Bath. *Bulletin of Materials Science*, 2007, 30, 455-462.
- [16] Chang, L., Chen, C. H. , Fang, H., Electrodeposition of Ni-P Alloys From a Sulfamate Electrolyte Relationship Between Bath pH and Structural Characteristics. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(1),.
- [17] Gadhari, P. and Sahoo, P., Optimization of Coating Process Parameters to Improve Microhardness of Ni-P-TiO₂ Composite. *Coatings Materials Today Proceedings*, 2015, Vol 2, 2367-2374.
- [18] Tamilarasan, T. ,Effect of Surfactants on The Coating Properties and Corrosion Behaviour of Ni-P-Nano-TiO₂ Coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2015, Vol 276, 320-326.
- [19] Lee, E. C., J Wch. ,Study on The Mechanism of Formation of Electrodeposited Ni-diamond Coatings, *Surface and Coating Technology*, 2001, 148(2-3), 234-240.
- [20] Guglielmi, N., Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths, *Journal of Electrochemical Society*,



2005. 243(1-4), 251-258.
- [32] Wonbaek, K., Rolf, W., Pulse plating effects in nickel electrodeposition, *Surface and Coatings Technology*, 1989, vol 38, 289-298.
- [33] Zheng, H.y., An, M.Z., Lu, J. F., Surface characterization of the Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coating fabricated under ultrasound condition, *Applied Surface Science*, 2008, Vol. 254, 1644-1650.
- [34] Shi, L., Sun, C., Gao, P., Zhou, F., Liu, W., Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating, *Applied Surface Science*, 2006, 252, 3591-3599.
- [35] Qu, N. S., Qian, W. H., Hu, X. Y., Zhu, Z. W., Fabrication of Ni-CeO₂ Nanocomposite Coatings Synthesised via a Modified Sediment Co-Deposition Process, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8, 11564 - 11577.
- [36] Monshi, A., Foroughi, M. R., Monshi, M. R., Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, 2012, Vol.2 (3), 154-160.
- electroplating, *Surface and Coatings Technology*, 2007. 201(8), 4711-4717.
- [26] Low, C.T.J., Wills, R.G.A., and Walsh F.C., Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit, *Surface and Coatings Technology*, 2006. 201(1-2), 371-383.
- [27] Haq, I.U., et al., Electrodeposition of Ni-Fe₂O₃ nanocomposite coating on steel, *Surface and Coatings Technology*, 2013. 235, 691-698.
- [28] Baghery, P., et al., Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear, *Surface and Coatings Technology*, 2010. 204(23), 3804-3810.
- [29] Ger, M. D., Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants, *Materials Chemistry and Physics*, 2004. 87(1), 67-74.
- [30] Zimmerman, A. F., Clark, D. G., Aust, K. T., Erb, U., Pulse electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite. *materials letters*, 2002, 52, 85-90.
- [31] Hu, F. and Chan K.C., Deposition behaviour and morphology of Ni-SiC electro-composites under triangular waveform, *Applied Surface Science*,



- [37] Chen, L., Wqng, L., Zeng, Zh., Zhang, J., Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ composite coatings, *Materials Science and Engineering*, 2006. 434, 319-325.
- [38] Lee, H. K., Lee, H. Y., Jeon, J. M., Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in thenickel matrix composite coatings obtained by electroplating, *Surface and Coatings Technology*, 2007. 201(8), 4711-4717.
- [39] Simović, K., Mis ˇkovic-Stankovic, V.B., Kic´evic, D., Jovanic, P., Electrophoretic deposition of thin alumina films from water suspension, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002. 209(1), 47-55.