

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

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مینا افضلی گروه<sup>۱</sup>، مرتضی زند رحیمی<sup>۱\*</sup>، هادی ابراهیمی فر<sup>۲</sup><sup>۱</sup>بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران<sup>۲</sup>بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

\* M.Zandrahimi@uk.ac.ir

## چکیده:

فولادهای زنگ نزن فریتی بطور گستردگی در تجهیزاتی مانند توربین‌ها، صنایع الکتریکی، صنایع هوا و فضا، اتموبیل‌سازی 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 زنگ نزن فریتی AISI 430 ایجاد شد و تأثیر غلظت ذرات سرامیکی  $TiO_2$  بر روی میکروساختار و رفتار سایشی و میکروساختی 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 میکروساختی نمونه توسط دستگاه ریزخستی 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 رویشی (SEM) صورت پذیرفت. نتایج آزمون‌ها نشان داد که افزودن ذرات اکسید تیتانیوم باعث رین شدن دانه‌ها و افزایش میکروساختی و مقاومت سایشی می‌شود.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ اردیبهشت ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۰ خرداد ۱۳۹۹

## کلید واژه:

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

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

## ۱- مقدمه

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



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,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , WC,  $SiC$ ,  $B_4C$  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 تقویت کننده مناسبی برای کامپوزیت‌های Ni-P باشند. تاکنون پوشش‌های کامپوزیتی  $Ni-P-TiO_2$  به روش‌های الکتروولس [۱۷] و سل-ژل [۱۸] ایجاد شده‌اند. همچنین مقاومت به خوردگی این پوشش

فولاد زنگ نزن دارد، نیکل است [۲]. به علت قیمت بالای نیکل، گرایش از انواع فولادهای آستینیتی به فریتی سوق پیدا کرده است. از آنجایی که فولادهای زنگ‌زن آستینیتی 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 وغیره روی قطعات به عنوان پوششی محافظت 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 الکترود 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



به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌های فولادی در ابعاد  $3 \times 10 \times 10$  میلی‌متر تهیه شدند. به منظور آماده سازی سطحی جهت فرآیند آبکاری از سنباده کاغذی کاربید سیلیسیم (SiC) تا مش ۲۵۰۰ استفاده شد. پس از آن به منظور چربی زدایی، نمونه‌ها در اتانول در آتراسونیک به مدت دو دقیقه قرار داده شدند. نمونه‌ها در نهایت تحت عملیات الکتروپولیش در محلول اسید فسفوکریک در دانسیته جریان  $500 \text{ mA.cm}^{-2}$  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 ساعتی متري از کاتد قرار گرفت.

حمام آبکاری مورد استفاده در این پژوهش شامل ۱۰ تا ۴۰ گرم  $\text{TiO}_2$ , ۲۸ گرم  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ۴ گرم بوریک اسید، ۴ گرم  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $1/5$  گرم فسفینات سدیم

مورد بررسی قرار گرفته شده است و نشان داده شده است که ذرات  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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 الکترولیس که فرآیند نسبتاً پیچیده‌ای است و معمولاً نیاز به دمای کاری بالاتری دارد، آبکاری الکتریکی Ni-P فرآیند 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 تاثیر می‌گذارند. طبق مطالعات انجام شده توسط نویسنده‌گان مقاله، تا کنون گزارشی از اثر غلظت  $\text{TiO}_2$  بر ریزساختار و مقاومت به سایش پوشش‌های Ni-P- $\text{TiO}_2$  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  $\text{Ni-P-TiO}_2$  به روشنی 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 کواتومتری تعیین شده است)



بار اندازه‌گیری است. به منظور بررسی مقاومت 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 باربیزیری 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 Dستگاه سایش TRM250 WAZAU TRIBO مدل مجهز به نرم افزار ثبت اصطکاک انجام شد. مقدار کاهش وزن نمونه‌ها با ترازویی با دقت چهار رقم اعشار وزن شدن و نتایج ضریب اصطکاک نیز با استفاده از نرم افزار CDT125 محاسبه شد.

### ۳- نتایج و بحث

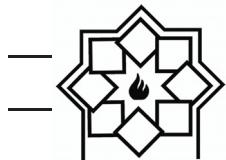
#### ۱-۳- تاثیر غلظت ذرات سرامیکی $TiO_2$ بر میکروساختار و مقدار نشت

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  $pH = ۳/۵$  و دانسیته جریان  $15 \text{ mA.cm}^{-2}$  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

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

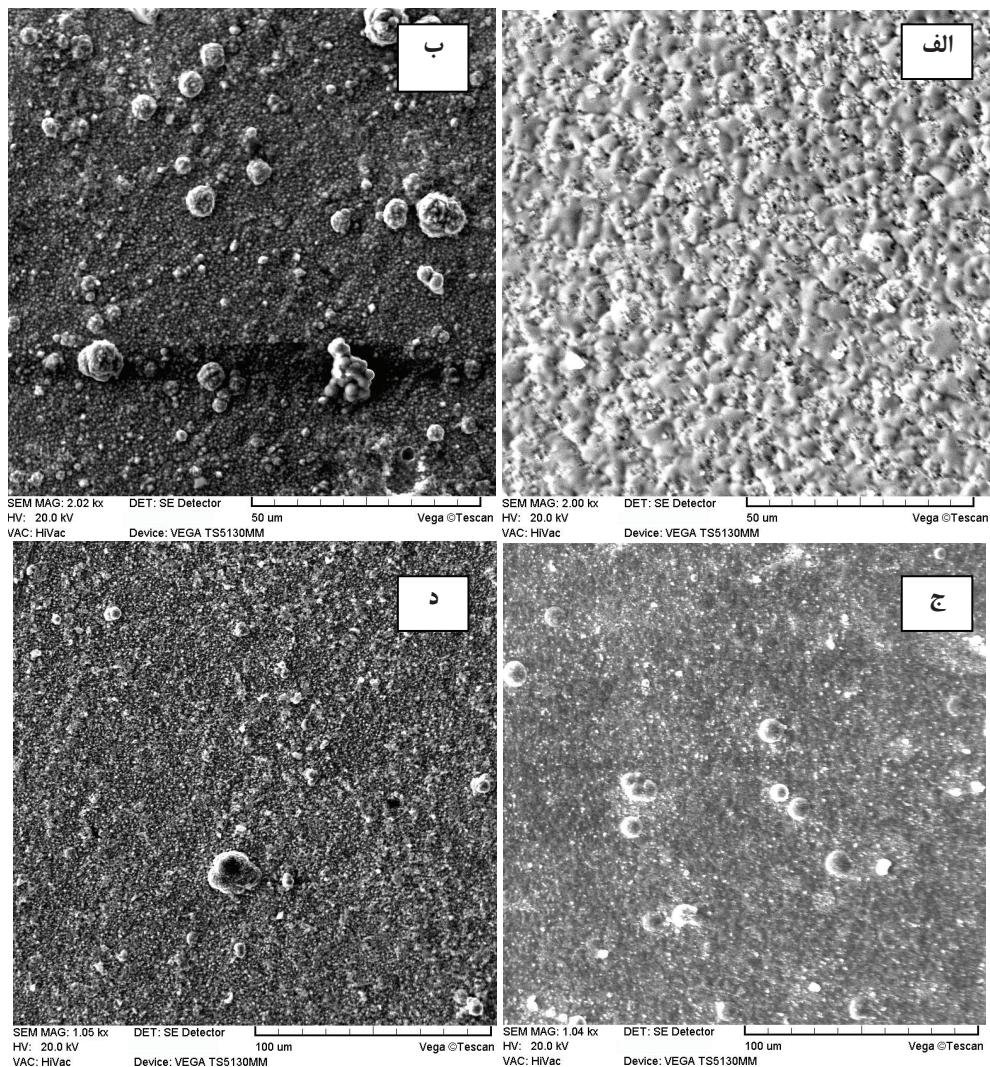
ساختار و ترکیب شیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan مجهز به آنالیزگر عنصری MV2300 قرار گرفت. برای شناسایی فازهای موجود و نیز محاسبه اندازه دانه از آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) نیز استفاده شد که این آزمایش با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل EQuinox 3000 تحت ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر انجام شد. در تمام آزمایش‌ها از پرتو ایکس Cu  $\kappa\alpha$  با طول موج  $1/54$  انگستروم و محدوده روش بین ۱۰ تا ۹۰ درجه استفاده شد. به منظور تحلیل نتایج آنالیز XRD و برای محاسبه درصد وزنی ذرات در پوشش از X'pert HighScore Plus نرمافزار در پوشش از رابطه شرر استفاده شد.

میکروسختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ریز سختی سنج FM700 FUTHER-TECH CORP (Japan) 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

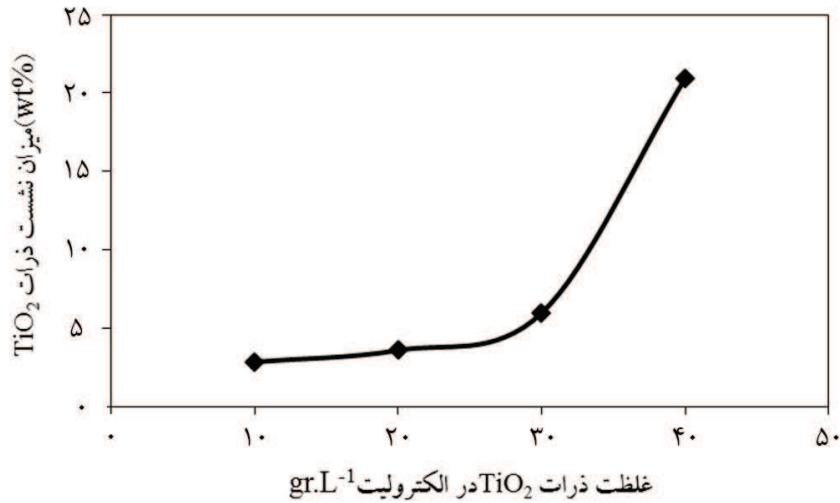


شکل ۲ تأثیر غلظت ذرات  $\text{TiO}_2$  در الکتروولیت بر مقدار نشست ذرات در پوشش (که بر اساس نتایج آنالیز EDS محاسبه گردید)، تحت دانسیته جریان  $15 \text{ mA.cm}^{-2}$  و  $\text{pH}=3/5$  نشان داده شده است. با افزایش غلظت ذرات در الکتروولیت نشست ذرات روندی صعودی دارد. همان‌طور که مشاهده شد بیشترین مقدار نشست ذرات هنگامی رخ می‌دهد که غلظت ذرات در الکتروولیت  $40 \text{ gr.L}^{-1}$  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 پوشش‌ها مشاهده می‌شود. بر اساس آنالیز عنصری EDS این نقاط سفید ذرات سرامیکی H استند. پوشش ایجاد شده در نمونه C4 با غلظت  $\text{TiO}_2=40 \text{ gr.L}^{-1}$  سطحی تقریباً ناهموار را نشان می‌دهد (شکل ۱-د).



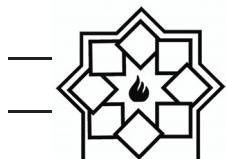
شکل ۱ - مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-TiO}_2$  در  $\text{pH}=3/5$  و دانسیته جریان  $15 \text{ mA.cm}^{-2}$  و غلظت‌های مختلف  $\text{TiO}_2=40 \text{ gr.L}^{-1}$  (ج)  $\text{TiO}_2=30 \text{ gr.L}^{-1}$  (د)  $\text{TiO}_2=20 \text{ gr.L}^{-1}$  (ب)  $\text{TiO}_2=10 \text{ gr.L}^{-1}$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

شکل ۲- تاثیر غلظت حمام بر نشست ذرات  $TiO_2$  در  $pH=۳/۵$  و جریان  $۱۵\text{ mA.cm}^{-2}$ 

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<sup>۱</sup> 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

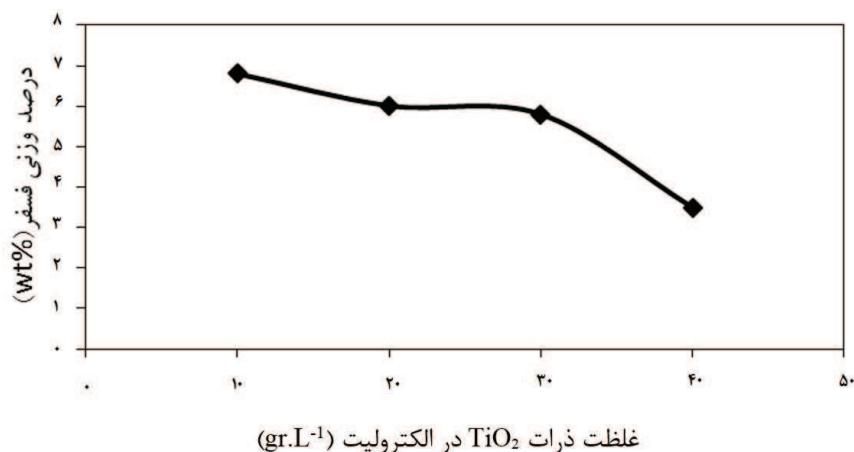
<sup>1</sup> Guglielmi



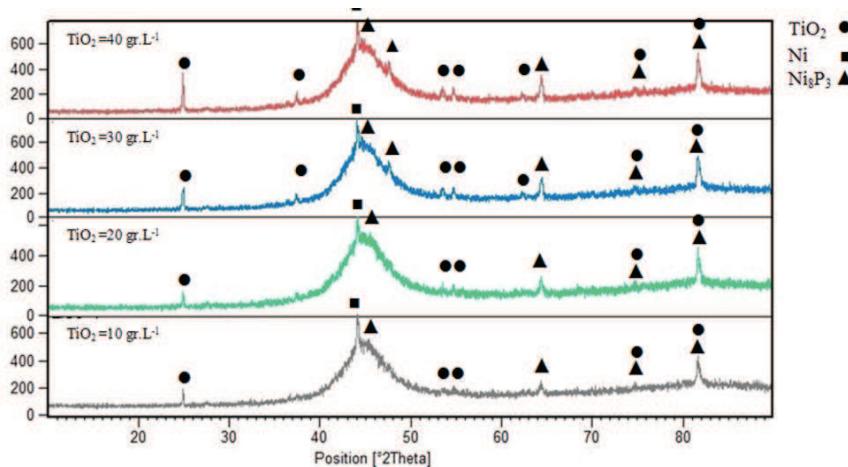
دلیل این امر با توجه به واکنش  $H_3PO_3 + 6H \rightarrow PH_3(g) + 3H_2O$  این است که با افزایش میزان غلظت  $TiO_2$  در الکتروولیت، ذرات  $TiO_2$  یون‌های هیدروژن را به خود جذب می‌کند و یون هیدروژن برای تولید فسفر کم می‌شود و مانع از تولید فسفر و نشست آن در پوشش را می‌شود [۶]. شکل ۴ نتایج XRD پوشش کامپوزیت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



شکل ۴- نتایج XRD در غلظت‌های مختلف ذرات  $TiO_2$  در الکتروولیت



## ۲-۳- تاثیر غلظت ذرات سرامیکی $TiO_2$ بر خواص مکانیکی

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

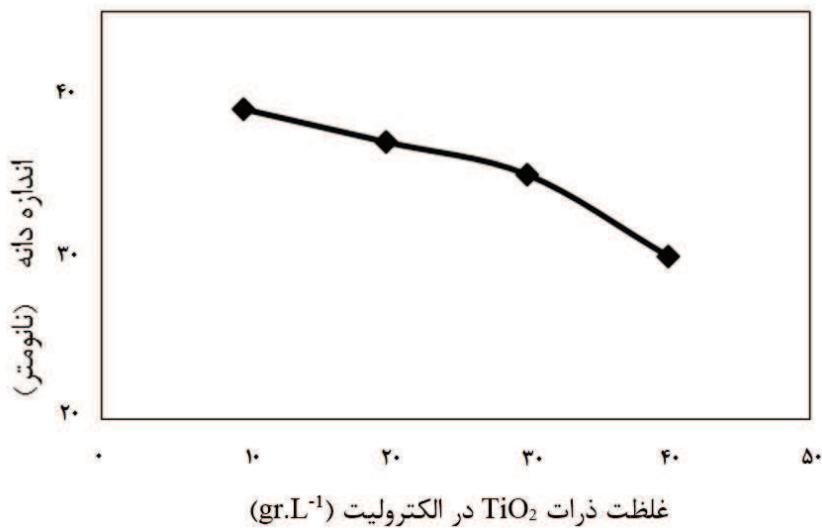
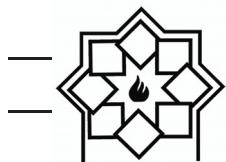
دلیل این امر را می‌توان اینگونه توضیح داد که با افزایش غلظت ذرات درون حمام آبکاری مقدار نشست ذرات درون پوشش افزایش یافته است. سختی پوشش‌ها تحت تاثیر اندازه دانه‌های نیکل و توزیع ذرات درون آن است. حضور ذرات درون پوشش از دو طریق سختی را افزایش می‌دهند [۲۳].

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

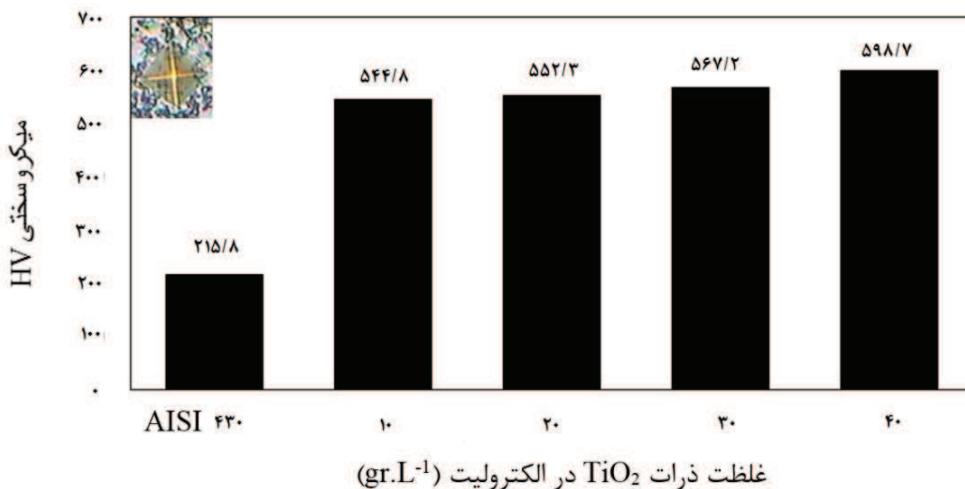
۲- ذرات پراکنده شده در پوشش می‌توانند از طریق کاهش میانگین اندازه دانه پوشش، باعث اصلاح اندازه دانه شده و براساس رابطه هال - پچ باعث سختی پوشش شوند. افزایش ذرات درون پوشش باعث افزایش هسته‌گذاری، کاهش رشد دانه‌ها و در نتیجه کوچک شدن دانه‌های نیکل شده و بنابراین سختی پوشش‌ها افزایش می‌یابد. از طرف دیگر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

طبق الگوی XRD پهنهای 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 الکتروولیت کاهش پیدا می‌کند و مقدار اندازه دانه در نمونه C4 با غلظت  $40\text{ gr.L}^{-1}$  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 بر عکس اگر شرایط به گونه‌ای باشد که رشد هسته‌های فلزی روی کاتد تسريع شود رسوبی دانه درشت، زبر و نرم تولید خواهد شد [۲۵].



شکل ۵- تاثیر غلظت ذرات  $\text{TiO}_2$  در الکتروولیت بر اندازه دانه پوشش کامپوزیتی



شکل ۶- تاثیر غلظت ذرات  $\text{TiO}_2$  در الکتروولیت بر میکروسختی پوشش کامپوزیتی

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

شکل ۷ تاثیر مقدار کاهش وزن نمونه را بعد از آزمون سایش پین روی دیسک در شرایط خشک تحت بار اعمالی ۵ نیوتن و سرعت  $0.03\text{ m/s}$  بر ثانیه و مسافت  $200\text{ mm}$  انجام شد. با تعییر غلظت ذرات  $\text{TiO}_2$  در الکتروولیت، تحت دانسیته جریان  $15\text{ mA.cm}^{-2}$  و  $\text{pH}=3/5$  مشاهده می‌شود با افزایش میزان غلظت ذرات  $\text{TiO}_2$  در محلول، مقدار وزن از دست رفته نمونه، کاهش می‌یابد.

<sup>1</sup> Archard

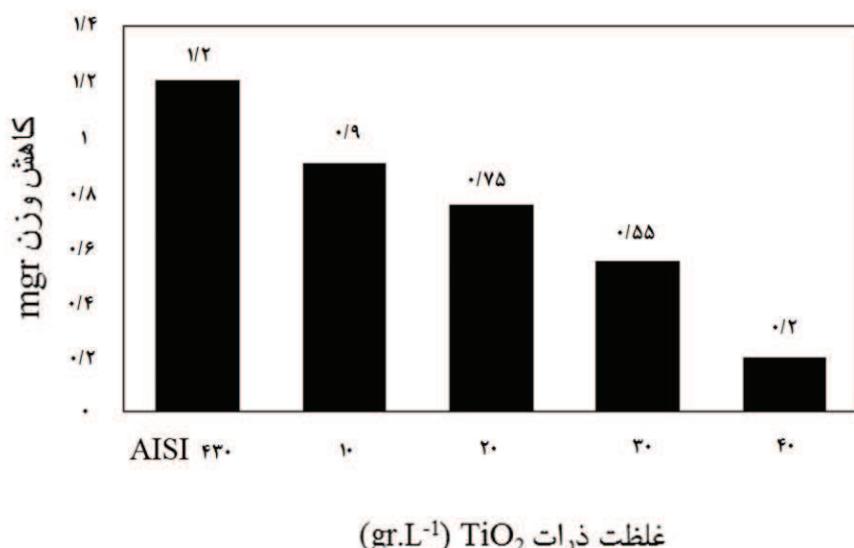


نرم افزار CDT125 محاسبه شد. همانطور که مشاهده می شود کمترین منحنی ضریب اصطکاک مربوط به نمونه های پوشش داده شده تحت غلظت  $40\text{ g.L}^{-1}$  است و بیشترین ضریب اصطکاک مربوط به زیر لایه فولادی AISI 430 است.

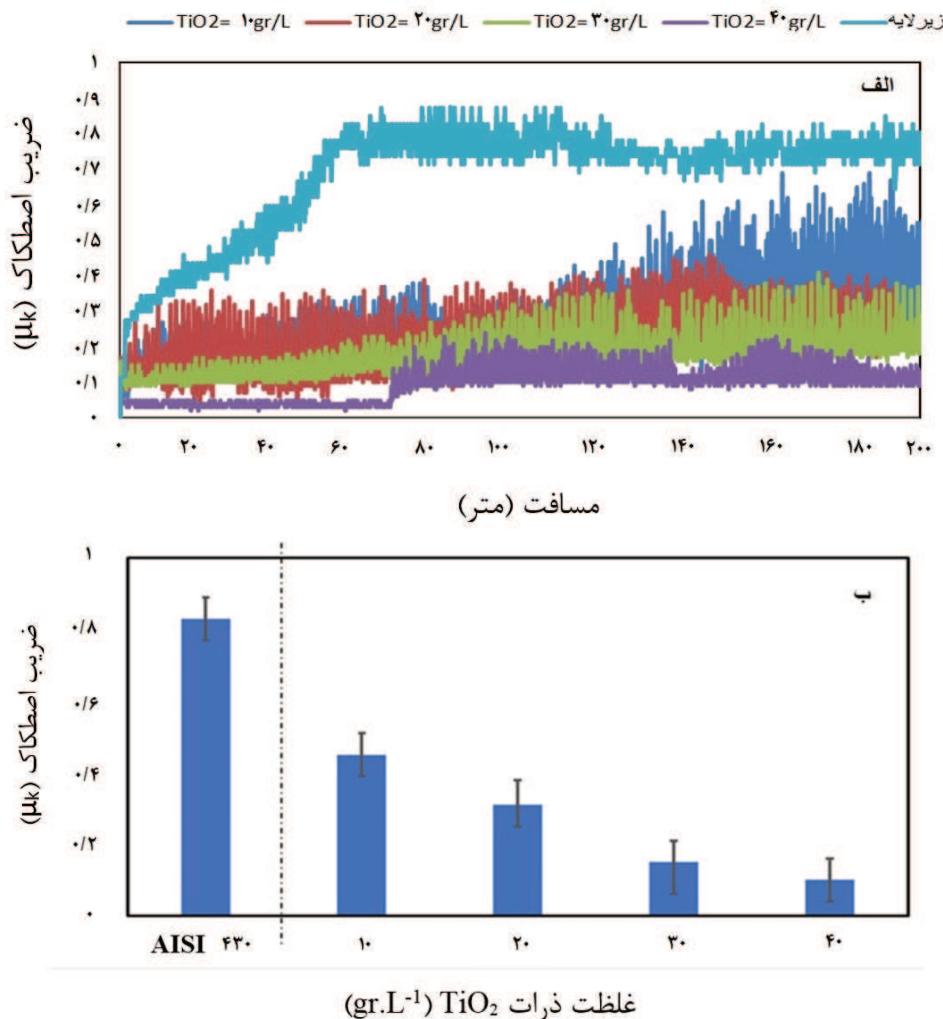
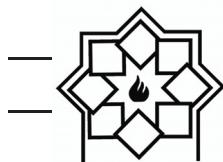
با افزایش غلظت ذرات  $TiO_2$  سختی افزایش می یابد. این موضوع باعث افزایش مقاومت سایشی پوشش می گردد. همچنین کاهش شدید ضریب اصطکاک با افزایش غلظت  $TiO_2$  به علت خاصیت روانکاری ذرات افزوده شده به پوشش نیز است. از آنجا که ذرات سرامیکی  $TiO_2$  حین سایش از سطح جدا می شوند این ذرات با قرار گرفتن بین سطح 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  $40\text{ g.L}^{-1}$  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  $40\text{ g.L}^{-1}$  مقدار  $0.2\text{ mg}$  است که دارای بیشترین مقاومت به سایش هستند.

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



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



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

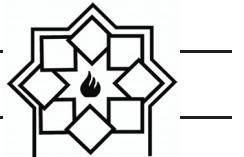
است و ذرات بیشتر آگلومره شدند و میزان نشست فسفر در پوشش کاهش یافته است.

-۲- با افزایش غلظت ذرات سرامیکی  $\text{TiO}_2$  تا  $40\text{g.L}^{-1}$  در الکتروولیت اندازه دانه کاهش یافته است و کمترین اندازه دانه مربوط به غلظت ذرات ذکر شده است همچنین میکروساختی افزایش یافته است و بیشترین میکروساختی در غلظت ذرات  $\text{TiO}_2$   $40\text{g.L}^{-1}$  بدست آمد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

رسوب الکتروشیمیایی  $\text{Ni-P-TiO}_2$  بر روی زیر لایه AISI 430 ایجاد شد و تاثیر غلظت ذرات سرامیکی  $\text{TiO}_2$  بر میکروساختار و خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

۱- با افزایش غلظت ذرات سرامیکی  $\text{TiO}_2$  تا  $40\text{g.L}^{-1}$  در الکتروولیت میزان نشست ذرات در پوشش افزایش یافته

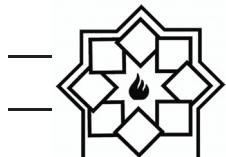


- [9] H. Yua, X. J. Li, S. J. Zheng, W. Xu, "Photocatalytic Activity of  $TiO_2$  Thin Film Non-Uniformly Doped by Ni", Materials Chemistry and Physics, Vol. 97, pp. 59-63, 2006.
- [10] P. Peeters, G. v. d. Hoorn, T. Daenen, A. Kurowski, G. Staikov, "Properties of Electroless and Electroplated Ni-P and 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  $4.0 \text{ g.L}^{-1}$  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-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coating with High Resistance to Corrosion and Wear", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, pp.3804-3810, 2010.
- [19] L. Yongfeng, Z. Limin, W. Zhankui, M. Lijie, S. Jianxiu, L. Chang, J. MingChao, "Ni-P TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub> 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.