

ساخت و بررسی پوشش نانوکامپوزیتی Zn-Ni-Al₂O₃ بر روی فولاد به روش رسوب دهی الکتریکی

نرگس فتاحی^۱، شهلا مظفری^۲، زهرا صادقیان^{۳*}،
ژولیت اردوخانیان^۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۳/۱۹

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۲۴

چکیده

این مقاله در ارتباط با ساخت و بررسی پوشش کامپوزیتی زمینه نیکل- روی همراه با نانو ذرات آلومینا، به روش رسوب دهی الکتریکی ارائه شده است. تاثیر پارامترهای مختلف نظیر میزان جریان اعمالی، زمان پوشش دهی، غلظت نانو ذرات اکسید آلومینیوم، روی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش بررسی شد. ساختار پوشش توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی پویشی مورد مطالعه قرار گرفت. از ساختارین به عنوان ماده افزودنی جهت کاهش اندازه دانه و کاهنده ترک استفاده شد. با توجه به مورفولوژی سطح پوشش‌ها مشخص گردید که با افزودن ساخارین، ظاهر پوشش براق تر، فشرده تر و صاف تر شده است. در غلظت بهینه ۱ گرم بر لیتر ساخارین ترک‌های کمتری نسبت به سایر غلظت‌ها مشاهده شده و ساختار نمونه حاوی ۱۵ درصد آلومینا با چگالی جریان ۴ آمپر بر دسی متر مربع به عنوان نمونه بهینه تعیین گردید. در این حالت توزیع اندازه دانه‌ها باریک و در محدوده ۳۰ تا ۵۰ نانومتر بود.

واژه‌های کلیدی: پوشش نانو کامپوزیتی Zn-Ni-Al₂O₃، فولاد، رسوب دهی الکتریکی

^۱. کارشناس ارشد شیمی، دانشگاه پیام نور (واحد شرق)، تهران

^۲. استادیار شیمی، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور (واحد شرق)، تهران

^{۳*}. نویسنده ی مسئول: دانشیار شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران; Email: sadeghianz@ripi.ir

^۴. مربی، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور (واحد شرق)، تهران

۱- مقدمه

رسوب‌دهی الکتریکی فرآیندی است که در آن جریان الکتریکی به کار برده می‌شود تا کاتیون‌های مواد مورد نظر از یک محلول را کاهش داده و آن ماده را به عنوان لایه‌ای نازک روی یک سطح رسانا پوشش دهیم. یکی از مهم‌ترین مزایای رسوب‌دهی الکتریکی، توانایی آن در تولید پوشش‌های نانوساختار است. از دیگر مزایای آن می‌توان به سرعت تولید بالا، گستردگی تجهیزات صنعتی، انتقال تکنولوژی از آزمایشگاه به صنعت، قابلیت ایجاد فلزات، آلیاژها و کامپوزیت‌های پایه فلزی در طول یک مرحله از رسوب‌دهی، سرمایه‌گذاری کم و دمای پایین فرآیند نام برد (کاپمن و اندرسون^۱، ۱۹۷۴؛ جی دارنی^۲، ۱۹۸۴، اسمیت و اخلاقی^۳، ۲۰۰۴).

پوشش‌های اعمال شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی به عنوان یک روش مناسب برای محافظت از خوردگی فولاد در نظر گرفته می‌شوند. استفاده از روی و آلیاژهای آن برای بهبود مقاومت به خوردگی فولاد پوشش داده شده در حال افزایش است و به عنوان یک جایگزین برای پوشش‌های گران و سمی کادمیوم مطرح شده است. به عنوان مثال در صنعت اتومبیل‌سازی، این پوشش‌ها برای افزایش مقاومت به خوردگی بدنه اتومبیل توسعه پیدا کرده‌اند. اخیراً علاقه به پوشش‌های آلیاژی نیکل-روی به علت خواص مکانیکی و خوردگی بهترشان در مقایسه با پوشش‌های روی و نیکل خالص افزایش پیدا کرده است. آلیاژهای نیکل-روی که به وسیله فرآیندهای رسوب‌دهی الکتریکی به دست آمده‌اند، با مقدار نیکل متفاوت بین ۸ تا ۱۴ درصد وزنی، نسبت به پوشش‌های روی خالص، مقاومت به خوردگی در حدود ۵ تا ۶ برابر دارند (واسیلاچ^۴ و همکاران، ۲۰۰۹؛ می ژوئل^۵ و همکاران، ۲۰۰۲).

به طور کلی در تهیه پوشش‌های آلیاژی معمولاً از مواد افزودنی نظیر ساخارین، دکستروز، لاکتوز، فرمالین، سترات‌ها و تارتارات‌ها در محلول آبرکاری استفاده می‌شود. این مواد به عنوان یک عامل خارجی روی لایه می‌نشینند و علاوه بر برآقیت پوشش، موجب کاهش ترک‌ها یا فرورفتگی‌ها نیز می‌شوند، اما استفاده بیش از حد این مواد افزودنی می‌تواند موجب تیره

1. Chapman & Anderson

2. J. Durney

3. Smith & Akhlaghi

4. Vasilache & et al

5. Miguel & et al

شدن، ترک خوردگی و پوسته پوسته شدن لایه شود (کاپمن و اندرسون، ۱۹۷۴؛ جی دارنی، ۱۹۸۴، اسمیت و اخلاقی، ۲۰۰۴؛ شریک و ارب^۱، ۱۹۹۵).

فرآیند سل-ژل یک روش شیمیایی تر برای سنتز انواع نانو ساختارها به ویژه نانو ذرات اکسید فلزی می باشد. در این روش پیش ماده مولکولی (معمولاً آلکوکسید فلزی) در آب یا الکل حل شده و با حرارت و هم زدن در اثر هیدرولیز/الکلیز به ژل تبدیل می شود. روش سل-ژل روش ارزانی است و به دلیل دمای پایین واکنش می توان کنترل مناسبی بر ترکیب شیمیایی محصولات داشت. از دلایل محبوبیت روش سل-ژل می توان به سنتز در دمای پائین، تهیه محصولاتی با خلوص بالا، راندمان تولید بسیار بالا، تولید قطعات با اشکال پیچیده، سنتز ترکیبات یکنواخت به صورت اکسیدهای کامپوزیتی، امکان طراحی ترکیب شیمیایی و به دست آوردن ترکیب همگن، و تهیه پوشش سطوح اشاره نمود. اعمال پوشش های کامپوزیتی با رسوب همزمان ذرات سرامیکی در زمینه فلزی در سال های اخیر مورد توجه محققین زیادی قرار گرفته است. این پوشش ها اغلب دارای زمینه ای از یک فلز یا چند نوع فلز به صورت آلیاژی هستند و ذرات فاز ثانویه در آن پراکنده می شوند. این ذرات می توانند اکسیدهای سخت مثل Al₂O₃، SiO₂ و یا ذرات کاربیدی مثل SiC، WC، الماس یا گرافیت باشند که مقاومت به خوردگی و سایش را بهبود می بخشد. آبرکاری الکتریکی یکی از روش های مناسب برای تولید این پوشش های نانوکامپوزیتی است (ژنگ و ژانگ^۲، ۲۰۰۸؛ ژنگ و همکاران^۳، ۲۰۰۸).

در این تحقیق نانو ذرات آلومینا توسط روش سل ژل در حمام آبرکاری در حین فرآیند ترسیب به داخل پوشش وارد شده و ترکیبی از آلیاژ نیکل-روی به عنوان زمینه و ذرات نانو آلومینا به عنوان فاز ثانویه بر روی پایه فلزی به روش رسوب دهی الکتریکی پوشش داده شده و ساختار آنها با توجه به تغییر پارامترهای رسوب دهی و میزان نانو ذرات آلومینا بررسی گردیده و همچنین از مواد افزودنی از جمله ساخارین برای بهبود ساختار پوشش استفاده شده است.

¹. Sherek & Erb

². Zheng & Zhong

³. Zheng & et al

۲- مواد و روش‌ها

در این تحقیق از ورق فولاد St37 با ضخامت ۰/۲ سانتی‌متر به عنوان کاتد و از ورق روی با درصد خلوص ۹۹/۹ درصد و ضخامت ۰/۱ سانتی‌متر به عنوان آند استفاده گردید. به منظور جلوگیری از کاهش بازده کاتدی در چگالی جریان‌های بالا، مساحت آند دو برابر مساحت کاتد در نظر گرفته شد. جهت آماده سازی نمونه‌ها، ابتدا نمونه های فولادی توسط سمباده های ۶۰۰ و ۱۲۰۰ سمباده زنی شدند. سپس چربی گیری آنها به وسیله استن و اتانول انجام گردید. بعد از پوشاندن سطح نمونه‌ها با چسب PVC، نمونه‌ها به مدت یک دقیقه با محلول اسید کلریدریک ۲۰ درصد شستشو داده شده سپس با آب مقطر شسته و پس از خشک شدن مورد استفاده قرار گرفتند. ترکیب شیمیایی حمام استفاده شده در جدول ۱ آورده شده است. تمام مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق ساخت شرکت مرک بوده‌اند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی حمام استفاده شده برای رسوب‌دهی الکتریکی

غلظت (مول بر لیتر)	مقدار (گرم بر لیتر)	اجزاء
۵/۴	۱۲۰	NiCl ₂ .6H ₂ O
۰/۴۴	۶۰	ZnCl ₂
۱/۶۱	۱۲۰	KCl
۱/۸۷	۱۰۰	NH ₄ Cl
۰/۳۷	۳۰	CH ₃ COONa

جهت تهیه حمام آبکاری آلیاژی، به ترتیب کلرید نیکل شش آبه، کلرید روی، کلرید پتاسیم (جهت افزایش هدایت الکتریکی)، کلرید آمونیوم (جهت افزایش بازده کاتدی) و استات سدیم اضافه شدند. از ساخارین با غلظت ۲ گرم بر لیتر جهت کاهش ترک و یکنواختی سطح استفاده شد (شریک و ایرب^۱، ۱۹۹۵).

پس از حل شدن کامل تمام مواد، حجم محلول را به ۱۲۰ میلی‌لیتر رسانده و محلول به مدت ۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی جهت رسیدن به پایداری کامل هم زده شد. pH حمام

^۱. Sherik & Erb

با استفاده از محلول اسید کلریدریک ۱۰ درصد و سود یک مولار در میزان ۵ ثابت نگه داشته شد. در همه آزمایش‌ها دمای حمام آبکاری روی ۳۵ درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شد. بعد از هر رسوب‌دهی، الکترولیت تازه جایگزین شد تا خطای مربوط به تغییر غلظت یون‌های فلزی در اثر رسوب‌دهی از بین برود.

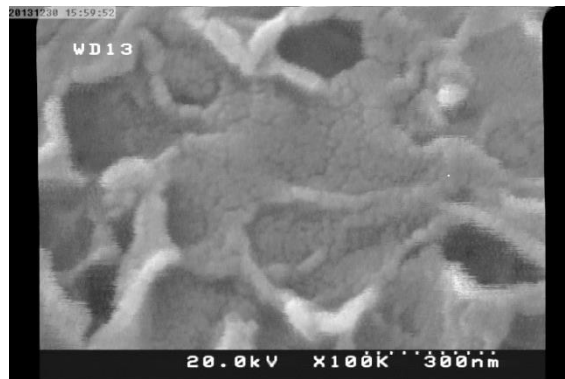
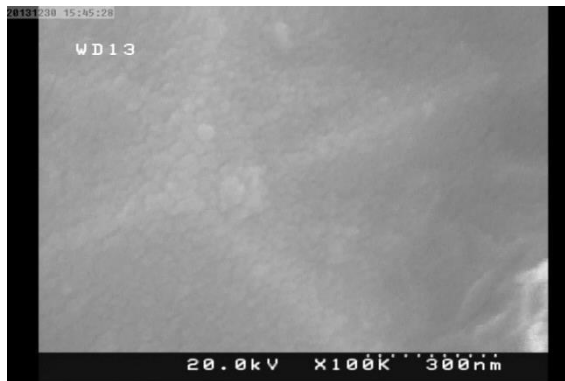
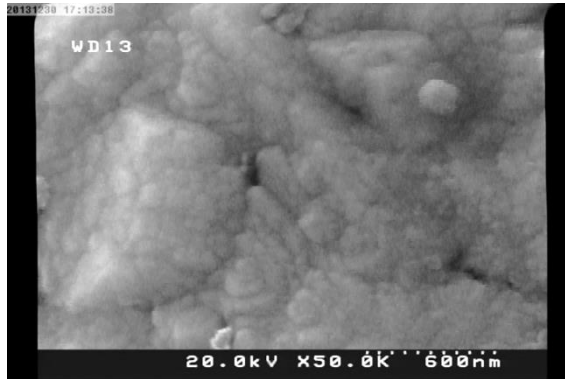
برای تهیه‌ی نانو ذرات آلومینا از ماده‌ی آلومینیوم تری سک بوتیلات (C₁₂H₂₂AlO₃) با جرم مولکولی ۲۴۶/۳۳ گرم بر مول به روش سل-ژل استفاده شد. بدین ترتیب که درصد‌های مشخص از این ماده آلی را در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به نسبت ۱ به ۱۰۰ با آب دیونیزه مخلوط نموده و با استفاده از نیتریک اسید ۱/۵ مولار pH آن به ۴ رسانده شد. سپس سل حاصل به مدت یک ساعت به شدت هم‌زده شد. سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان ماده‌ای برای کاهش حفرات موجود در پوشش و همچنین فعال‌کننده سطح ذرات با غلظت ۰/۲۵ گرم بر لیتر قبل از به حجم رساندن محلول به حمام آبکاری اضافه گردید. برای تهیه حمام آبکاری نانوکامپوزیتی، سل تهیه شده به حمام آبکاری اضافه و به مدت دو ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. نمونه‌ها بعد از هر رسوب‌نشانی، با آب مقطر شستشو داده و سپس آنها را در آون خشک نموده و در محلی که از هرگونه آلودگی دور باشند نگهداری شدند. در این تحقیق، حمام آبکاری به طور پیوسته با استفاده از هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد.

۳- نتایج و بحث

جهت بررسی تاثیر افزایش غلظت آلومینا، محلول‌های نانوکامپوزیتی با ترکیب ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد آلومینا نسبت به محلول حاوی نیکل- روی تهیه و با چگالی جریان‌های ۲، ۴ و ۷ آمپر بر دسی‌متر مربع مورد رسوب‌دهی الکتریکی قرار گرفتند.

همانطور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی^۱ (SEM) شکل ۱ مشاهده می‌شود در نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد آلومینا با افزایش چگالی جریان از ۲ به ۴ آمپر بر دسی‌متر مربع اندازه ذرات از محدوده ۶۰ تا ۱۰۰ نانومتر به محدوده ۴۰ تا ۷۰ نانومتر کاهش یافته و دارای ساختاری هم‌وزن‌تر می‌باشند در حالی که با افزایش چگالی به میزان ۷ آمپر بر دسی‌متر مربع ساختار از حالت هم‌وزنی خارج شده و اندازه ذرات از رنج ۵۰ تا ۲۵۰ نانومتر می‌باشد.

^۱. Scanning Electron Microscope (SEM)

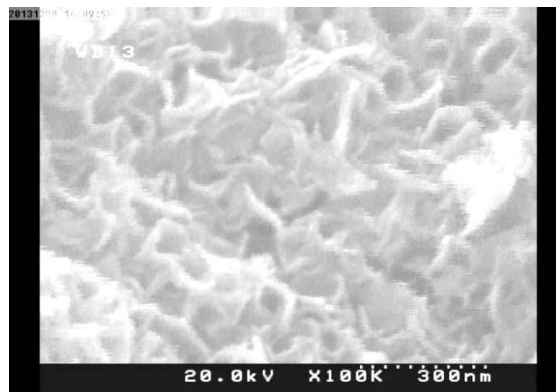
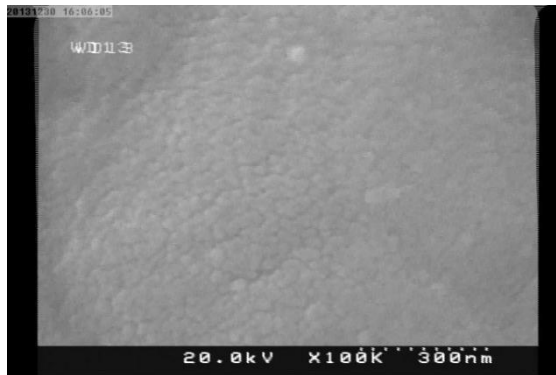
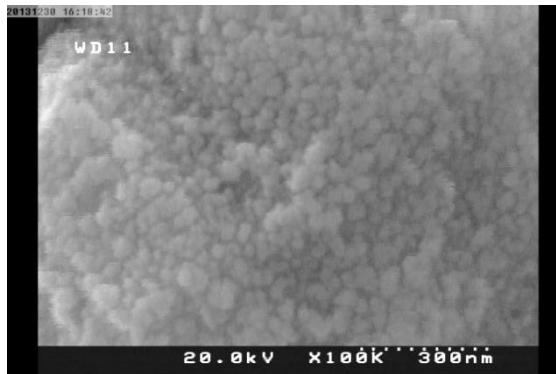


شکل ۱. تصاویر SEM برای غلظت آلومینا ۱۰ درصد اضافه شده به حمام نیکل-روی برای رسوب‌دهی الکتریکی برای دانسیته جریان به ترتیب ۲، ۴ و ۷ آمپر بر دسی متر مربع.

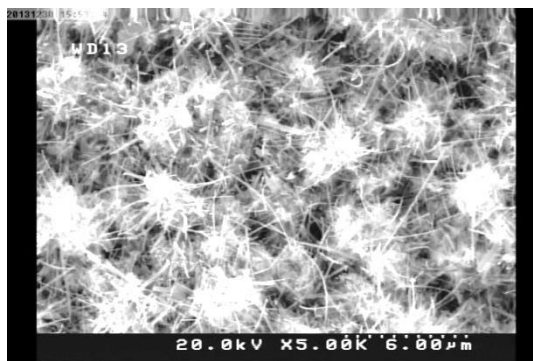
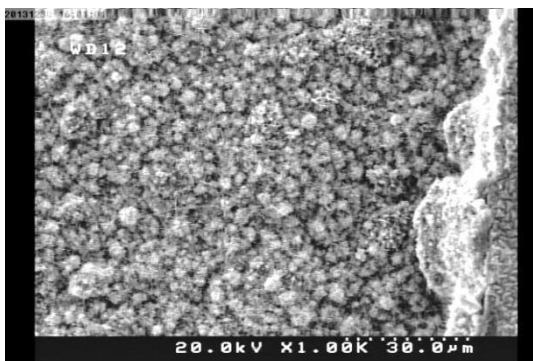
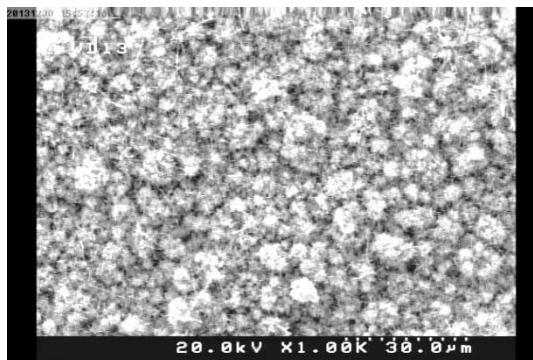
همچنین همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار آلومینا از ۱۰ درصد به ۱۵ درصد، در ساختار روند ریزدانه شدن زمینه ادامه یافته و در چگالی جریان ۲ آمپر بر دسی-متر مربع اندازه دانه‌ها در محدوده ۵۰ تا ۷۰ نانومتر و در چگالی جریان ۴ آمپر بر دسی-متر مربع اندازه ذرات به محدوده ۳۰ تا ۵۰ نانومتر می‌رسد اما در چگالی جریان ۷ آمپر بر دسی-متر مربع اندازه ذرات تا ۲۰۰ نانومتر افزایش یافته و هموزنیته ساختار نیز کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش میزان آلومینا به اندازه ۲۰ درصد همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود برای دانسیته‌های جریان ۲، ۴ و ۷ آمپر بر دسی-متر مربع اندازه دانه ذرات تا حدود ۱۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر به ترتیب می‌باشند.

۴- نتیجه‌گیری

در نمونه‌های نانوکامپوزیت نیکل-روی حاوی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد آلومینا با افزایش دانسیته جریان از ۲ به ۴ آمپر بر دسی-متر مربع ساختار دانه‌ها ریزتر و با افزایش دانسیته جریان به ۷ اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد. در این میان نمونه حاوی ۱۵ درصد آلومینا با چگالی جریان ۴ آمپر بر دسی-متر مربع دارای ساختار ریزدانه تر (در محدوده ۳۰ تا ۵۰ نانومتر) و هموزن تر می‌باشد. بنابراین این ساختار می‌تواند با توجه به یکنواختی و محدوده باریک اندازه دانه مورد توجه جهت ساخت پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیکل-روی، آلومینا قرار گیرد.



شکل ۲. تصاویر SEM برای غلظت آلومینا ۱۵ درصد اضافه شده به حمام نیکل- روی برای رسوبدهی الکتریکی برای دانسیته جریان بترتیب ۲، ۴ و ۷ آمپر بر دسی متر مربع.



شکل ۳. تصاویر SEM برای غلظت آلومینا ۲۰ درصد اضافه شده به حمام نیکل-روی برای رسوبدهی الکتریکی برای دانسیته جریان بترتیب ۲، ۴ و ۷ آمپر بر دسی متر مربع.

منابع

- Chapman, B. and Anderson, J.C. (1974). *Science and Technology of Surface Coating*; Academic Press Inc: London, 69.
- J.Durney, L. (1984). *Electroplating Engineering Handbook*, 4th edition, Van Nostrand Reinhold Company, 364.
- Miguel, I.M., Silva, C.E.A., Peres, M.P. and Voorwald, H.J.C. (2002). Study of influence of Zn-Ni and Cd electroplated coatings on fatigue strength of aeronautical steels, *fatigue*, 15-23.
- Sherik, A.M.El. and Erb, U. (1995). Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition, *Journal of Materials Science*, 30:5743-574.
- Smith, B. and Akhlaghi, S., *Alloy Electroplating: The best solution for Au-Sn solder?*, [Online], <<http://www.flipchips.com/tutorial46.html>>, [November 2004].
- Vasilache, V., Gutt, S., Gutt, G., Vasilache, T., filote, C. and Sandu, I. (2009). Studies of hardness for the electrodeposited nickel from Watts baths with addition of Polyvinylpyrrolidone (PVP). *Rev Roum Chim Buch*, 54: 243-247.
- Zheng, H. and Zhong, M. (2008). Electrodeposition of Zn-Ni- Al₂O₃ nanocomposite coating under ultrasound conditions, *Journal of Alloys and compounds*, 459548:552.
- Zheng, H., Zhong, M. and J.Feng, L. (2008). Surface characterization of the Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite fabricated under ultrasound condition, *Applied Surface Science*, 254: 1644-1650.