

بررسی شرایط بهینه اعمال پوشش آلومینای γ بر روی اینکونل ۷۳۸ به روش رسوب گذاری الکتروفروتیک

مرتضی زند رحیمی - محمد ایضی

بخش مهندسی متالورژی دانشکده فنی دانشگاه شهید باهنر کرمان

چکیده

در این پژوهش سعی شده است با رسوب گذاری الکتروفروتیک و با استفاده از ایجاد میدان الکتریکی در یک محلول معلق پایدار، سطحی کاملاً صاف و یکنواخت با خواصی قابل کنترل بدست آید. در این رابطه با باردار کردن تک کریستال های آلومینای γ در محلول معلق از طریق میدان الکتریکی، پوشش بر روی زیر لایه ی اینکونل اعمال شد. سپس با استفاده از عملیات زیتترینگ، پوشش کاملاً چگال بدست آمد. همچنین تاثیر زمان، ولتاژ اعمالی فرآیند، دمای زیتترینگ و pH محلول بر روی ضخامت لایه ی رسوبی بررسی شد. ضخامت و آنالیز لایه پوششی بوسیله دستگاه SEM بدست آمد. با افزایش ولتاژ و جریان اعمالی، افزایش دمای زیتترینگ، اعمال فرآیند بهینه ی زیتترینگ و افزایش pH، ضخامت لایه ی رسوبی افزایش یافت. هر کدام از عوامل ذکر شده تأثیر متفاوتی بر خواص لایه ی پوشش داشتند. با توجه به عوامل موثر بر ضخامت لایه ی رسوبی شرایط بهینه ی اعمال پوشش حاصل شد.

واژه های کلیدی: پوشش آلومینا، الکتروفروتیک، اینکونل، رسوب گذاری، محلول معلق.

Optimisation of Alumina coating on inconol 738 substrates by electrolhoretic deposition process

M. Zand Rahimi and M. Abiazi

Metallurgy Division, School of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

Abstract_ Electrophoretic deposition has been used by establishing an electric field in a stable suspension, a perfectly smooth and uniform surface is obtained. In this study a coating is applied on a Inconel substrate by the ionizations of alumina single crystals in a suspension and in an electric field. Then, with sintering treatment, a dense coating is obtained. The effect of time, applied voltage, processing, sintering temperature, and the pH of the solution on the thickness of deposited layer are also investigated. To determine the thickness and analysis of coating layer, scanning electron microscopy was used.

It was found that by increasing voltage, applied current, sintering temperature and also applying optimum processing of sintering treatment and increasing pH, the thickness of deposited layer was increased. Each of the mentioned factors had different effects on the thickness of coating layer. With due attention to the effective factors on the thickness of the deposited layer, optimum conditions for applying coating was achieved.

Key words: alumina Coating, Electrophoretic, Inconel, Deposition, Suspension.

مقدمه

اعمال پوشش های محافظ خاص بر روی قطعات ساخته شده از آلیاژهای آهنی و غیر آهنی، امکان استفاده از این قطعات را در محیطهای مخرب و تحت شرایط حاد میسر می سازد. رسوب گذاری الکتروفوروتیک یکی از روشهای پیشرفته ی پوشش دهی با کاربردهای مختلف می باشد [۱].

این پدیده اولین بار در سال ۱۸۰۷ میلادی مشاهده شد که ذرات معلق موجود در محلول معلق آب و گل تحت میدان الکتریکی به سمت کاتد حرکت کردند، اما در سال ۱۹۲۲ میلادی با این روش ThO_2 و تنگستن بر روی کاتد پلاتینی پوشش داده شدند [۲،۳]. از این روش برای اولین بار برای رنگ زنی اتومبیل در سالنهای رنگ-زنی اتومبیل استفاده کردند [۴]. با کاربرد وسیعتر فرآیند رسوب گذاری الکتروفوروتیک (EPD) تحقیقات بسیار گسترده تری انجام گرفت. کنترل آسان فاکتورهای مؤثر بر پوشش مانند غلظتهای مختلف و تغییر pH محلول معلق، ولتاژ و جریان اعمالی و زمان انجام فرآیند، کاربرد این روش را وسعت بخشید [۵،۶،۷]. با توجه به سهولت تغییر عوامل ذکر شده، کنترل مؤثری را بر روی پوشش سرمایی خام و خواص نهایی محلول می توان ایجاد کرد [۹،۸]. ولتاژ اثر مهمی بر روی ضخامت فیلم تشکیل شده دارد. اثر ولتاژ اعمالی، زمان رسوب گذاری و غلظت پودر آلومینا در محلول بر روی ضخامت فیلم تشکیل شده در ولتاژهای بین ۲۰ تا ۲۵۰ ولت در رسوب گذاری الکتروفوروتیک آلومینا بر روی زیر لایه فولادی توسط Simovic مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که افزایش ولتاژ اعمالی و زمان رسوب گذاری باعث افزایش ضخامت فیلم می گردد. در ولتاژ بالا ضخامت فیلم برای تمام زمانهای رسوب گذاری کاهش می یابد. این رفتار می تواند با مکانیزم رسوب گذاری الکتروفوروتیک که در چند مرحله انجام می شود توضیح داده شود. در حقیقت افزایش ولتاژ اعمالی باعث ساطع

شدن هیدرژن و جمع شدن آن بر روی کاتد می شود که سدی را در برابر رسوب گذاری بیشتر ذرات آلومینا ایجاد می کند [۱۰].

رسوب گذاری الکتروفوروتیک یک روش بسیار قوی برای تولید فیلمهای ضخیم و نازک می باشد [۱۱،۱۲،۱۳]. از مزایای دیگر این روش می توان به کنترل آسان ضخامت محصول، زمان کوتاه تشکیل پوشش و محدودیتهای کم برای شکلهای مختلف زیرلایه (برخلاف دیگر روشهای پوشش دهی، می توان زیرلایه هایی را با اشکال پیچیده را پوشش داد) اشاره کرد [۹].

فرآیند رسوب گذاری الکتروفوروتیک (EPD) شامل دو فرآیند مجزا می باشد:

۱- الکتروفروسیس.

۲- رسوب گذاری الکتروفروسیس، که در آن حرکت ذرات باردار در یک محلول معلق تحت تأثیر یک میدان الکتریکی و رسوب گذاری انعقاد ذرات بر روی یک ماده چگال صورت می گیرد (شکل ۱) [۶].

دو گروه از پارامترها ویژگیهای این فرآیند را تعیین می کنند: گروه اول به محلول و گروه دوم به فرآیند وابسته هستند که شامل پارامترهای فیزیکی مانند طبیعت الکتریکی الکترودها و وضعیت الکتریکی، زمان رسوب گذاری هستند. برای رسوب گذاری الکتروفوروتیک قسمتی از جریان بایستی بوسیله ذرات باردار و قسمت دیگر بوسیله یون های آزاد موجود در محلول حمل شود. بنابراین مقدار رسوب ذرات فقط به جریان وابسته نیست [۱۴].

در رسوب گذاری الکتروفوروتیک، ایجاد محلول معلق و پایداری آن پیچیدگی خاصی دارد. برای ایجاد محلول معلق نمی توان از هرگونه حلال خاصی استفاده کرد. الکتروفوروتیک باید هم در محلول آبی و هم در محلول غیرآبی به دقت بازرسی شود [۱۰،۱۳،۱۵،۱۶،۱۷]. باید از محلول هایی استفاده کرد که در ایجاد پوشش آلومینا، اختلالی وارد نکنند. با وجود تمام مزایای عنوان شده، ایجاد پوشش از این طریق مشکلاتی نیز دارد. قبل از

شده است. نمونه های تمیز شده از فلز زمینه بعد از سمباده زنی و چربی زدایی به مدت ۱۵ دقیقه در مخلوط استن و متانول توسط روش التراسونیک تمیز شدند. پودر آلومینای به کار رفته دارای اندازه ی دانه ۰/۰۵ میکرومتر می باشد. درجه خلوص پودر آلومینای استفاده شده حدود ۹۹/۹۹٪ می باشد. از حلال ایزوپروپانول به عنوان عامل پخش ذرات آلومینا در محلول معلق استفاده شد. برای داشتن محلول معلق مناسب از مقدار ی مونوکلرواستیک اسید (MCAA) برای پایدار کردن استفاده شد.

خشک کردن و عملیات حرارتی، پوشش رسوب یافته، به نوعی دارای چسبندگی ضعیف تر و آسیب دیدگی بیشتری است. با وجود تفاوت فاحش بین ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه، احتمال ایجاد ترک وجود خواهد داشت [۲۰، ۱۹، ۱۸].

هدف از تحقیق حاضر تهیه محلول مناسب و تعیین شرایط بهینه (ولتاژ اعمالی، غلظت پودر آلومینا و تهیه محلول مناسب، زمان بهینه) برای رسوب فیلم آلومینا بر روی زیر لایه اینکونل ۷۳۸ می باشد.

مواد و روش آزمایش

در این تحقیق از اینکونل ۷۳۸ بعنوان فلز زمینه استفاده شد. ترکیب شیمیایی فلز زمینه در جدول ۱ آورده

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ IN738LC (درصد وزنی)

Ni	B	Zr	Fe	Ta	Nb	W	Mo	C	Ti	Al	Cr	Co
Rem	.۱	.۱	.۵	۱/۷۵	.۹	۲/۶	۱/۷۵	.۱۱	۳/۴	۳/۴	۱۶	۸/۵

نمونه ها ابتدا در اتمسفر معمولی به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند، سپس در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت و در مرحله بعد در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۱ ساعت دیگر حرارت داده شده و در نهایت در دمای ۱۲۰۰ °C به مدت ۲ ساعت پخته شدند. شرایط اعمال پوشش نمونه ها در جدول ۲ نشان داده شده است. نمونه ۱۶ تحت عملیات زینترینگ قرار نگرفت ولی نمونه های ۱۷ تا ۲۰ به مدت ۴ ساعت به ترتیب در ۱۰۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد زینتر شدند.

نتایج و بحث

زمان رسوب گذاری

یکی از عوامل موثر در ایجاد پوشش بهینه، زمان رسوب گذاری است. ژانگ [۹] فرمولی را ارائه داده است

همچنین پلی وینیل باایترال (Merck, PVB) برای چسبندگی ذرات به کار رفت. سل الکتروفورسیس شامل کاتد و آند می باشد. کاتد و آند هر دو از جنس اینکونل ۷۳۸ می باشد. سطح مؤثر کاتد و آند، یک سانتی متر مربع و فاصله بین کاتد و آند حدود ۲ سانتی متر می باشد. از یک منبع تغذیه که جریان AC را به DC تبدیل می کند استفاده شد. در این بررسی ۲۰ نمونه اینکونل ۷۳۸ پوشش داده شد که شرایط آزمایش هر کدام از نمونه ها در جدول ۲ نشان داده شده است. حجم محلول مورد استفاده ۸۰ میلی لیتر و جریان اعمالی ۵ μA می باشد. بعد از عملیات پوشش دهی عملیات زینترینگ بر روی نمونه ها صورت گرفت. عملیات زینترینگ قطعات ۱ تا ۱۵ به ترتیب زیر انجام گرفت:

با توجه به این رابطه، با افزایش زمان، ضخامت پوشش اعمالی افزایش می یابد. این اصل در مورد قطعات آزمایش شده، نیز صدق می کند. نرخ رسوب گذاری با یک میدان اعمالی ثابت با افزایش زمان رسوب گذاری طولانی کاهش پیدا می کند. رسوب گذاری بر حسب زمان در زمانهای اولیه بصورت خطی بوده اما با افزایش زمان نرخ رسوب گذاری کاهش یافته و در زمانهای طولانی به یک ثبات می رسد [۲۱].

که با آن می توان جرم رسوب ایجاد شده به روش الکتروفوتیک را محاسبه کرد.

$$m = m_0(1 - e^{-(\mu E/d)t}) \quad (1)$$

در این رابطه

m وزن رسوب، t زمان رسوب گذاری، m_0 وزن اولیه رسوب در محلول معلق، d فاصله ی بین دو الکترود، μ موصلیت یونها و E شدت میدان الکتریکی می باشد.

جدول ۲- شرایط و جزئیات آزمایش پوشش دادن نمونه ها

شرایط رسوب گذاری		ترکیب محلول					شماره نمونه
زمان رسوب گذاری (min)	جریان اعمالی (μA)	ولتاژ اعمالی (V)	pH محلولی	PVB (gr)	MCAA (gr)	AL ₂ O ₃ (gr)	
۲۰	۵	۳۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۱
۴۰	۵	۳۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۲
۶۰	۵	۳۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۳
۸۰	۵	۳۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۴
۱۰۰	۵	۳۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۵
۱۲۰	۵	۳۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۶
۶۰	۵	۱۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۷
۶۰	۵	۲۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۸
۶۰	۵	۳۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۹
۶۰	۵	۴۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۱۰
۶۰	۵	۶۰	۵/۴	۴	۶	۱۰	۱۱
۶۰	۵	۶۰	۷/۵	۴	۰	۱۰	۱۲
۶۰	۵	۳۰	۶/۱	۴	۳	۱۰	۱۳
۶۰	۵	۳۰	۵/۴	۴	۶	۱۰	۱۴
۶۰	۵	۳۰	۵/۴	۴	۹	۱۰	۱۵
۱۲۰	۵	۳۰	۵/۴	۴	۶	۱۰	۱۶
۱۲۰	۵	۳۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۱۷
۱۲۰	۵	۳۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۱۸
۱۲۰	۵	۳۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۱۹
۱۲۰	۵	۳۵	۵/۴	۴	۶	۱۰	۲۰

است قابل انتظار است. در این حالت میدان الکتریکی الکتروفروسیس با زمان رسوب گذاری بدلیل تشکیل یک لایه عایق از ذرات سرامیکی بر روی سطح الکترود کاهش

در ولتاژ بالا منحنی ضخامت رسوب بر حسب زمان از حالت خطی به منحنی تبدیل می شود [۲۲]. این انتقال در ولتاژ ثابت زمانی که اختلاف پتانسیل بین الکترودها ثابت

الکتریکی ضعیف تر در سطح جانبی پشت کاتد نسبت به سطح کاتد روبروی آند دانست. در ضمن بطوری که در نمودار ۲ مشاهده می شود، سطوح جانبی کاتد (C) و سطح پشتی کاتد (B) نسبت به سطح کاتدی روبروی آند (A) ضخامت کمتری دارند.

ولتاژ

با توجه به رابطه ی ۲ [۲۰]

$$v = \mu \times E \quad (2)$$

که در آن E شدت میدان الکتریکی، μ موبیلیته الکتروفرونتیک، v سرعت حرکت ذرات می باشد، افزایش ولتاژ، شدت میدان الکتریکی را افزایش می دهد، این امر باعث افزایش سرعت حرکت ذرات شده و در نتیجه آن ضخامت پوشش افزایش می یابد. معمولاً مقدار رسوب با افزایش پتانسیل اعمالی افزایش می یابد و فیلم های یکنواختی در میدانهای اعمالی معمولی تشکیل می شود، در حالیکه در ولتاژهای بالاتر یکنواختی فیلم از بین می رود. زیرا تشکیل فیلم بر روی الکتروود یک پدیده سینتیکی است. نرخ جمع شدن ذرات بر روی رفتار انباشتی آنها در پوشش اثر می گذارد. در میدانهای اعمالی بالا که ممکن است در محلول تلاطم ایجاد شود، در این حالت این جریانها باعث ایجاد اختلال در عمل رسوب گذاری می شوند. علاوه بر این حرکت ذرات سریع بوده و زمان کافی برای رسوب آنها بر روی بهترین موقعیت برای ایجاد ساختار فشرده وجود ندارد [۲۴].

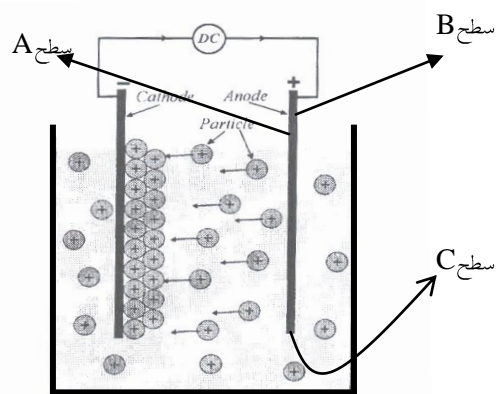
در شکل ۴ با افزایش ولتاژ، به ضخامت پوشش افزوده می شود. با زیاد شدن شدت میدان الکتریکی، اعمال نیرو به ذرات ریز آلومینا هم افزایش می یابد و ذرات بیشتری تحت تاثیر این میدان الکتریکی قرار گرفته و حجم بیشتری از ذرات آلومینا در کاتد رسوب می کنند. ضمن اینکه حرکت ذرات به سمت کاتد بیشتر می شود و در زمانهای کمتر حداقل ضخامت پوشش در ولتاژ ۱۵ ولت رخ می دهد (شکل ۵-الف) و حداکثر ضخامت پوشش در

پیدا می کند، اما در زمان اولیه رسوب گذاری یک رابطه خطی بین جرم رسوب و زمان وجود دارد [۲۳]. معمولاً فیلم های یکنواخت تری در میدانهای اعمالی معمولی تشکیل می شود، در حالیکه در ولتاژهای بالاتر یکنواختی فیلم از بین می رود. در قطعات آزمایش شده ۱ تا ۶ که زمان رسوب گذاری به ترتیب در هر نمونه ۲۰ دقیقه افزایش یافته است، ضخامت پوشش اعمالی با افزایش زمان افزایش می یابد. مطابق شکل ۲ حداقل ضخامت ایجاد شده در سطح جلویی کاتد در مدت زمان ۲۰ دقیقه رسوب گذاری رخ می دهد که ضخامت پوشش در حدود ۳ میکرومتر می باشد و حداکثر ضخامت در پوشش -دهی این نمونه ها در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه رسوب گذاری ایجاد می شود که ضخامتی در حدود ۲۰ میکرومتر دارد. این پوشش دارای سه لایه مجزا از هم می باشد. همان گونه که در نمودار شماره ۳ مشخص است، افزایش ضخامت در لحظات اول رسوب گذاری سرعت بالایی داشته و به تدریج سرعت آن کاهش می یابد. چنانچه در نمودار ۳ دیده می شود، تفاوت ضخامت پوشش بین نمونه ی ۱ و ۲ (سطح جلوی کاتد) بسیار بیشتر از نمونه های ۵ و ۶ است، این امر به دلیل تاثیر افزایش زمان بر روی ضخامت است که در رسوب گذاری های بیشتر از ۸۰ دقیقه رخ می دهد. به عبارت دیگر در زمانهای بالای ۸۰ دقیقه، سرعت رسوب -گذاری کاهش پیدا می کند. افزایش زمان رسوب گذاری تأثیر به سزایی در ایجاد پوشش یکنواخت و مناسب دارد. با مقایسه شکل ۲ الف و ب تأثیر زمان بر یکنواختی پوشش کاملاً مشخص می شود.

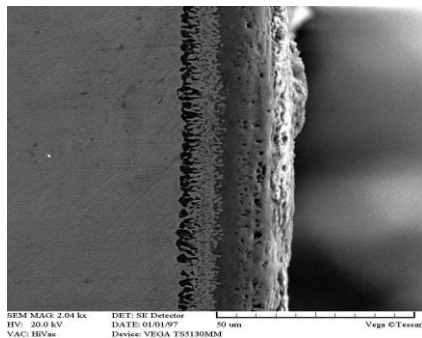
البته این توضیحات زمانی صادق است که سطح کاتد (A) رو بروی آند قرار گرفته باشد (شکل ۱). در مورد سطح پشت کاتد (B) و سطح جانبی کاتد (C) این امر متفاوت است، یعنی افزایش زمان حتی تا ۱۲۰ دقیقه باعث افزایش ضخامت پوشش می شود و نمی توان زمان بهینه ای را برای این نقاط از کاتد اعلام نمود. سرعت کم رسوب -گذاری را در این نقاط را می توان به علت وجود میدان

نمی توانند سطح صافی را ایجاد کنند. در نمودار شماره ۴ تفاوت پوشش ایجاد شده در سطح جلویی کاتد (A)، سطح جانبی کاتد (C) و پشت کاتد (B) دیده می شود.

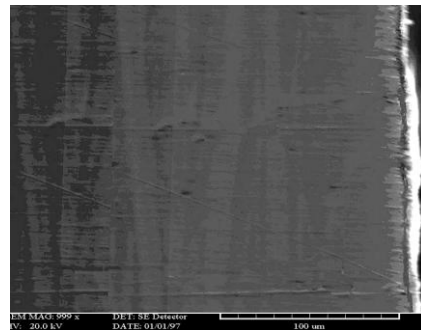
ولتاژ ۶۰ ولت صورت می پذیرد (شکل ۵-ج). بنا بر آنچه گفته شد، افزایش ولتاژ باعث افزایش ضخامت پوشش می شود. با افزایش ولتاژ بیشتر از مقدار معینی، ذرات فرصت کافی برای رسوب گذاری بر روی کاتد را نداشته و به صورت کاملاً تصادفی بر روی کاتد نشستند و بنابراین



شکل ۱- شماتیک سل الکتروفوریتیک نشان دهنده حرکت ذرات مثبت آلومینا به سمت الکتروکاتود [۹]

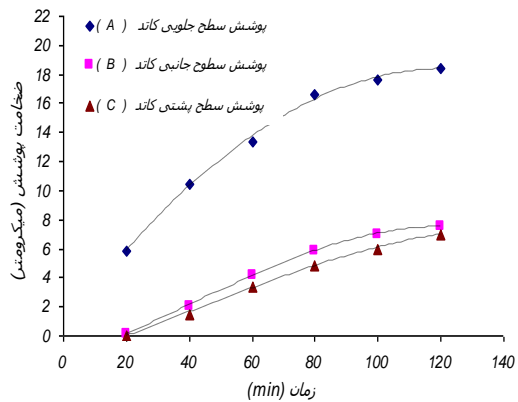


(ب)

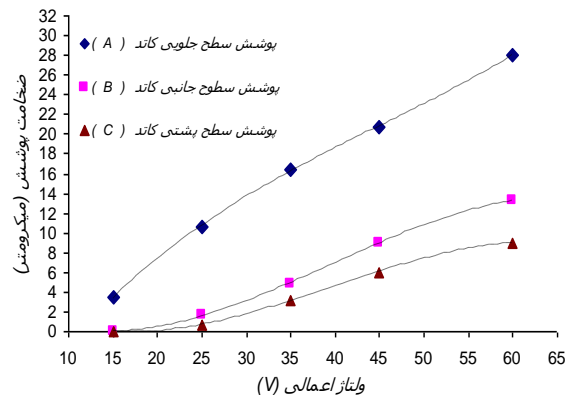


(الف)

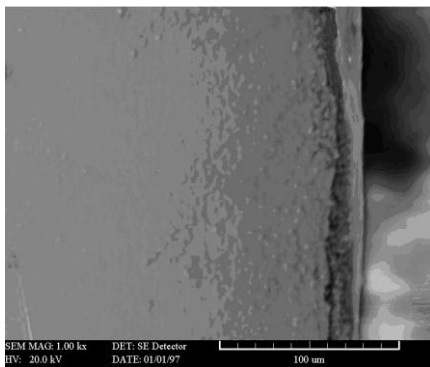
شکل ۲- تصویر میکرو سکوپ الکترونی پوشش آلومینای سطح جلویی کاتد (A)، (الف) زمان رسوب گذاری ۲۰ دقیقه، (ب) ۱۲۰ دقیقه



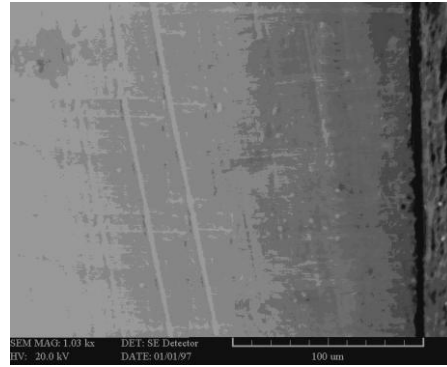
شکل ۴- نمودار تغییر ضخامت بر حسب ولتاژ برای پوشش جلویی، سطح جانبی و سطح پشتی کاتد



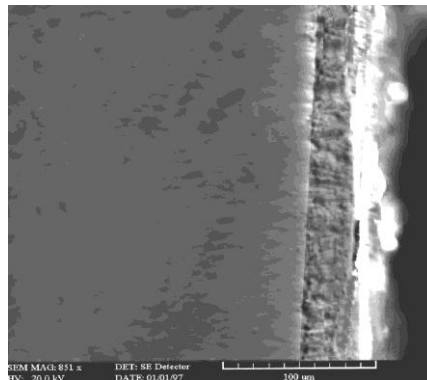
شکل ۳- نمودار تغییر ضخامت بر حسب زمان پوشش سطح جلویی کاتد، سطوح جانبی و سطح پشتی کاتد



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشش آلومینای سطح جلویی کاتد (A) الف- در ولتاژ ۱۵، ب- ولتاژ ۴۵ و ج- ولتاژ ۶۰

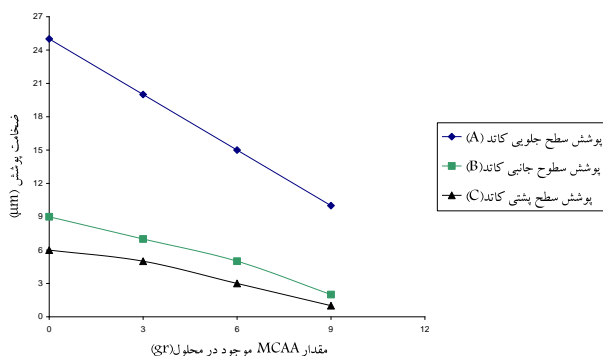
کاتد (A) بسیار بیشتر از شدت میدان الکتریکی سطح جانبی کاتد (C) و سطح پشت کاتد (B) است و همان طور که در رابطه ی ۲ پیداست، میدان الکتریکی قوی- تر باعث ایجاد ضخامت پوشش بیشتری می شود.

این تفاوت در ضخامت پوشش سطوح مختلف به علت وجود میدان الکترونی غیر همگن در اطراف نمونه می- باشد. مسلماً شدت میدان الکتریکی سطح جلویی

ترکیب شیمیایی

اسید مونوکلرو استیک (MCAA)، تاثیر زیادی بر ضخامت پوشش رسوب گذاری دارد. با افزایش اسید مونوکلرو استیک pH محلول کاهش می یابد. با کاهش pH محلول، هدایت الکتریکی محلول به دلیل وجود یونهای مثبت و منفی بیشتر افزایش می یابد. همین عامل باعث کاهش میدان الکتریکی بین کاتد و آند می شود، زیرا وجود جریان، حالت دی الکتریک محلول را که باعث ایجاد میدان الکتریکی می شود کاهش می دهد. ترکیب محلول بر روی صافی سطح، ضخامت و دانسیته رسوب اثر می گذارد (مقدار اسید مونوکلرو استیک). زمانی که مقدار اسید مونوکلرو استیک ۴ درصد باشد رسوب دارای سطح صاف بوده. این پدیده در اثر غلظت MCAA بر روی رفتار رسوب گذاری الکتروفوریتیک محلول می باشد [۲۵]. همانطوری که در شکل ۶ مشاهده می شود، با افزایش اسید مونوکلرو استیک ضخامت پوشش کاهش می پذیرد. با مقایسه شکل ۷ الف و ب مشاهده می شود که با افزایش مقدار اسید مونوکلرو استیک محلول با وجود کاهش ضخامت پوشش، سطح پوشش کاملاً صافی پدید می آید. به عبارت دیگر برخلاف کاهش ضخامت پوشش با افزودن مقدار ی اسید مونوکلرو استیک، سطحی یکنواخت، همگن ایجاد می شود. این یکنواختی و همگنی در پوشش به علت وجود اسید مونوکلرو استیک بیشتر در محلول معلق می باشد. اسید مونوکلرو استیک نقش پایدار کننده و پخش کننده را در محلول معلق به عهده دارد و در نتیجه ذرات بهتر و همگن تری بر روی کاتد رسوب می کنند. برای نشان دادن این موضوع قطعات ۱۲ تا ۱۵ در معرض تغییر ترکیب محلول معلق قرار گرفتند. ضخامت پوشش در این قطعات به ترتیب از نمونه ۱۲ تا ۱۵ کاهش پیدا می کند. البته در نمونه ۱۲، به جای اینکه پوشش در کاتد ایجاد شود، در آند صورت می گیرد. این امر در اثر pH بیشتر از ۷ می باشد. ولی در بقیه موارد که pH کمتر از ۷ می باشد پوشش در کاتد رخ می دهد، بنابراین در pH کمتر از ۷، پوشش

کاتدی است و در pH بیشتر از ۷ پوشش آندی می باشد و این پدیده یکی از مزیت‌های دیگر رسوب گذاری الکتروفوریتیک می باشد، که می توان با تغییر pH محلول رسوب گذاری را در آن به خوبی کنترل نمود.



شکل ۶- تغییر ضخامت رسوب ایجاد شد بر حسب MCAA در سطح جلویی کاتد، سطوح جانبی و سطح پشتی کاتد

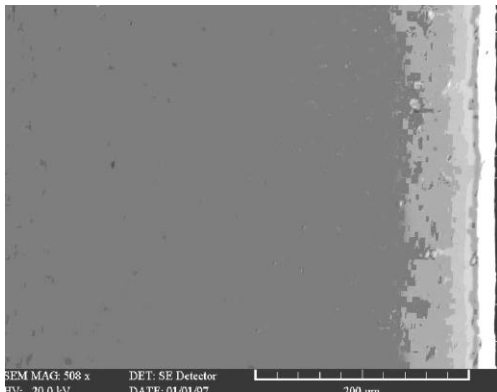
بررسی عملیات زینترینگ بر پوشش آلومینا

معمولاً برای فشردگی و بهبود چسبندگی بین زیرلایه و پوشش نمونه در درجه حرارت بالا زینتر می شود. اگر پوشش اولیه ایجاد شده مناسب نباشد، عملیات زینترینگ که در حقیقت آن را عملیات ثانویه و یا بهینه سازی می نامند تأثیری بر ایجاد پوشش ندارد. به علاوه پیوند بین ذرات پوشش ضعیف است و بعد از رسوب گذاری، پوشش به راحتی شسته شده و از بین می رود. در نمونه ۱۶ که عملیات زینترینگ بر روی آن انجام نگرفته، لایه ای پرتخلخل و کم ضخامت از پوشش آلومینا ایجاد شده است (شکل ۸ الف).

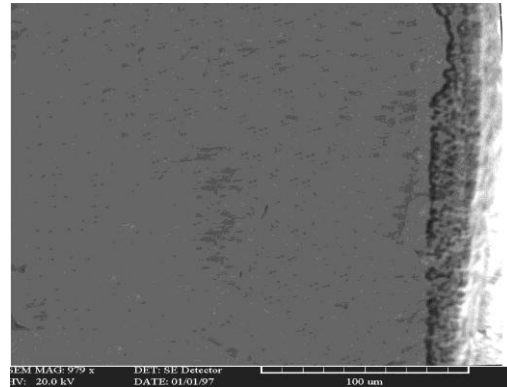
در نمونه بعدی که در دمای 1000°C به مدت ۴ ساعت زینتر شده است، پوشش تا حدودی تشکیل شده است، اما قابل توجه نمی باشد. چنانچه در شکل (۸ ب) مشاهده می شود، سطح ایجاد شده صاف، یکنواخت نیست. در نمونه ی ۱۷ که دمای زینترینگ به 1100°C افزایش یافته است، ضخامت و کیفیت پوشش بهبود یافته و تخلخل هم کاهش یافته است (شکل ۸ ج). آنالیز خطی این

زیتترینگ باعث افزایش ضخامت پوشش به صورت خطی می شود. نمونه ی زیتتر شده در دمای 1300°C نیز به علت دمای بالا خمیری شده و برای آزمایشهای بعدی مناسب نمی باشد. بنابراین دمای زیتترینگ را نمی توان بیش تر از 1200°C افزایش داد. در شکل ۱۰ تصویر BS به همراه تصویر SE

نمونه نشان می دهد که هیچ عنصری از این لایه پوششی نفوذ نکرده بلکه فقط مقدار کمی کرم، آن هم به صورت محدود از این لایه نفوذ کرده است. در نمونه بعدی که دمای زیتترینگ به 1200°C می رسد، ضخامت پوششی در حدود ۲۰ میکرومتر دارد که بسیار مناسب و با کمترین تخلخل می باشد (شکل ۸-د). مطابق شکل ۹، افزایش دمای

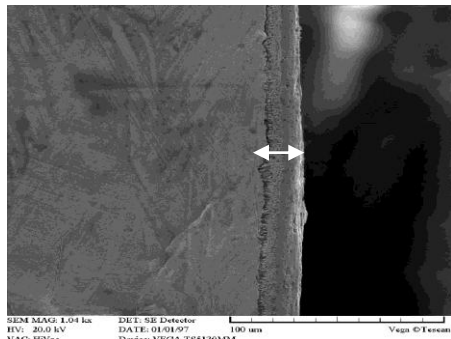


(ب)

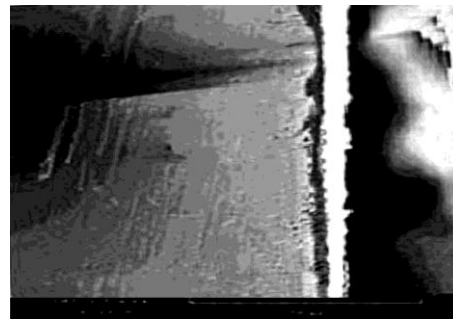


(الف)

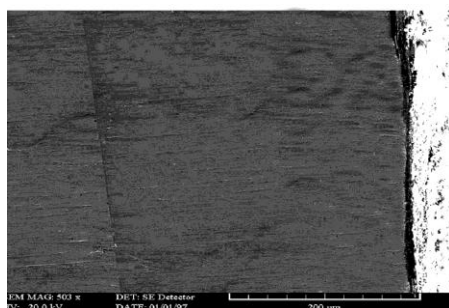
شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشش آلومینای سطح جلویی کاتد (الف) بدون M.C.A.A. ، (ب) با نه گرم M.C.A.A. در محلول معلق



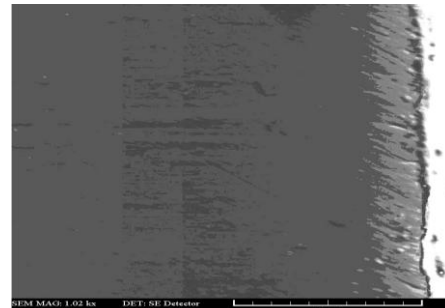
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

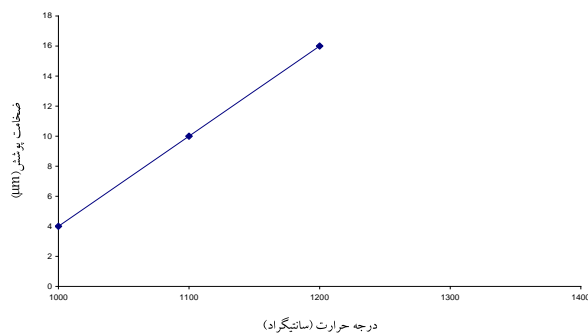
شکل ۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشش آلومینای سطح جلویی کاتد (الف) بدون زیتترینگ (ب) زیتترینگ در دمای 1000°C ، (ج) زیتترینگ در 1100°C

و (د) زیتترینگ در دمای 1200°C

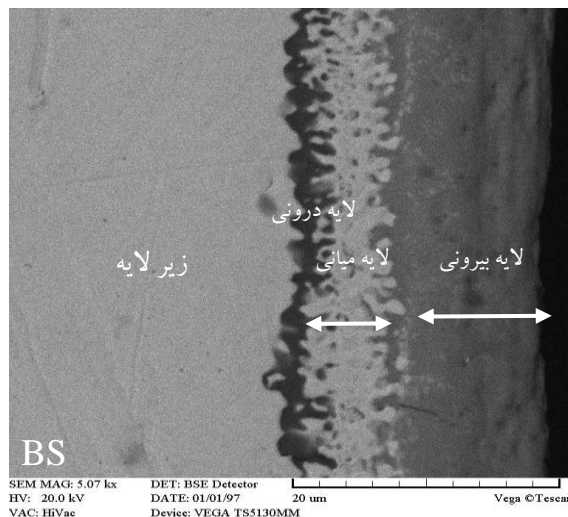
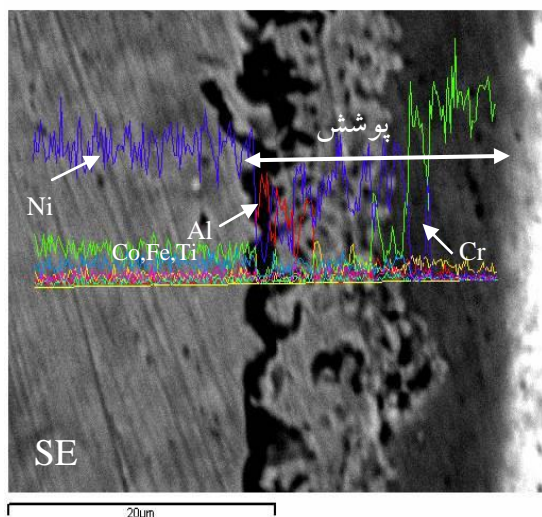
نیکل و کرم از زمینه و تشکیل ترکیبات میانی بر روی این سطوح تشکیل شده است.

در مراحل اولیه عملیات زینترینگ در اثر اکسیداسیون موضعی لایه ای از Cr_2O_3 بر روی نمونه ایجاد می شود. در حالیکه لایه محافظ Al_2O_3 (داخلی) محصول اصلی تشکیل شده بر روی سطح نمونه می باشد. لایه Cr_2O_3 بعد از زمانهای طولانی اکسیداسیون در صورتی که درجه حرارت بالا باشد بخار شده و از بین می رود [۲۷،۲۶]. لایه میانی شامل نیکل و آلومینیوم و اکسیژن می باشد. این لایه عمدتاً شامل فازهای Ni_2Al_3 , $NiAl$ می باشد.

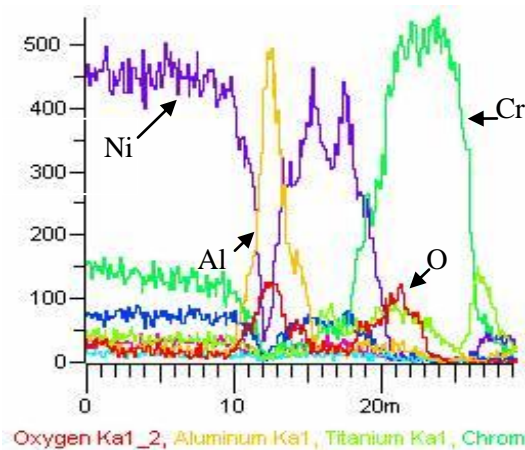
میکروسکوپ الکترونی و در شکل ۱۱ آنالیز خطی لایه پوشش نمونه ای که در درجه حرارت $1200^\circ C$ زینتر شده، نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می شود ضخامت پوشش حدود ۲۰ میکرو متر بوده و دارای سه لایه کاملاً مجزا از هم می باشد، لایه خارجی، لایه میانی و لایه داخلی. آنالیز خطی EDS برای عناصر O, Ni, Cr, Co, Ti, Al نشان می دهد که مقدار Al در لایه پوشش بطرف زیر لایه و لایه بیرونی به شدت کاهش می یابد. لایه خارجی و میانی پوشش توسط نفوذ خارجی



شکل ۹- تغییر ضخامت رسوب ایجاد شده در سطح جلویی کاتد بر حسب دمای زینترینگ



شکل ۱۰- تصویر SE و BS میکروسکوپ الکترونی لایه پوشش و آنالیز خطی پوشش وزیر لایه



شکل ۱۱- آنالیز خطی لایه پوشش

نتیجه گیری

NiAl و بیرونی از Cr_2O_3 تشکیل شده است.

۱- افزایش زمان، باعث افزایش ضخامت پوشش می‌شود اما سرعت افزایش ضخامت با افزایش زمان کاهش می‌یابد و بعد از یک مدت زمان مشخص دیگر افزایش بیشتری را نمی‌توان در ضخامت پوشش بدست آورد، هر چند افزایش زمان تأثیر مطلوبی در کیفیت پوشش ایجاد شده دارد.

۲- افزایش ولتاژ باعث افزایش ضخامت پوشش می‌شود. سرعت ایجاد پوشش با افزایش ولتاژ تقریباً یک روند خطی را طی می‌کند. افزایش ولتاژ تا ۴۵ ولت، کیفیت پوشش را افزایش می‌دهد، ولی ولتاژ بیشتر از ۴۵، کیفیت پوشش اعمالی کاهش می‌یابد.

۳- دمای زینترینگ تأثیر بسیار زیادی بر کیفیت پوشش دارد ولی تأثیر آن بر ضخامت پوشش کمتر است. بهترین دمای زینترینگ ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد است. در این دما، پوشش کمترین مقدار تخلخل را دارد و در همین دما است که کمترین اکسیداسیون نیز صورت می‌گیرد. افزایش دما بیشتر از $1200^{\circ}C$ باعث خمیری شدن و ذوب موضعی نمونه می‌شود. افزایش دمای زینترینگ تا حدودی می‌تواند باعث افزایش ضخامت پوشش شود.

۴- تأثیر ولتاژ نسبت به تأثیر زمان بر ضخامت پوشش بیشتر است.

۵- پوشش دارای ۳ لایه داخلی میانی و بیرونی است. پوشش داخلی شامل آلومینا، میانی شامل Ni_2Al_3

مراجع

1. S. Moriya, K. Simovic, B. Miskovic & D. Kicevic, *The influence of the deposition parameters on porosity of thin alumina film on steel*, J. Serb. Chem. Soc, 69 (2004) 239-249.
2. D. E. Clark, W. J. Danzell & D.C. Fol, *Electrophoretic alumina sol-gel coating on metallic substrate*, Ceram. Eng. Sci. Pra., 9 (1998) 1111-1117.
3. P. Sarkar & P. S. Nicholson, *Mechanism and kinetics and application to cerams*, J. Am. Ceram. Soc, 79(1996)1987-2002.
4. P. C. Ryder, *Low temperature curing electrophoretic coatings an alternative to plating-anodizing*, Materials. Australia, Lay, (1989) 22-25.

- deposition*,
Electrochemical Society Proceeding, 21
(2002)146-151.
12. B. Ferrari, A.J.Sanchez-Herenci & R. Moreno, *Electrophoretic forming of $Al_2O_3/Y-Tzp$ layered ceramics from aqueous suspensions*, Mat Research Bull, 33(1998) 487-499.
13. B. Ferrari & R. Moreno, *Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips*, J. Eur.Ceram. Soc, 17 (1997) 549-556.
14. J. S. Laskowsk & R. J. Rough, *Development in mineral processing colloid chemistry in mineral processing*, New Elsevier; 12 (1992)115-117.
15. J.Y. Choudhary, H. S. Ray & K.N. Rai, *Electrophoretic deposition of alumina from aqueas suspension*, rans. J. Br. Ceram. Soc, 81 (1982)193-196
16. R. Fischer, E. Fischer , G. DePortu & E. Roncari, *Preperation of ceramic micro-laminate by electrophoresis in aqueous system*, J. Mater. Sci. Lett , 14 (1995) 25-27.
17. S. Put, J. Vleugels, G. Anne & O. Van der Briest, *Proceeding of Hard Metal Coating on Steel Substrate*, Scripta. Material, 45 (2001)1139-1145.
5. K. Belaroui, G. Rappilard, D. Brawn, H. Hofman & V. Shaklory, *Nanocry stalline coating by electrophoresis*, Key Engineering, Material, 206(2002) 519-522.
6. Y. Carso, B. Ferrari, A. Durgan & R. Moreno, *Effect of processing parameter in the EPD kinetics of particulat sol producted by basic catalysis*, Electrochemical Society Proceeding, 21 (2002) 15-23.
7. E. Wang, P. Sarkar, & P. S. Nicholson, *The influence of PH on the electrostatic stability of alumina suspention in etanol*, J. Am.Ceram. Soc, 80 (1996)1564-1601.
8. Y. Hirata, A. Nishimoto & Y. Ishihara, *Forming of alumina powder by electrophoretic deposition*, Journal of The Ceramic Society of Japan, 99 (1990)108-113.
9. H. Hadraba, K. Maca & J. Chilar, *Electrophoretic deposition of alumina and zirconium*, Ceramics International, (2004)853-863.
10. K. Simovic, V.B. Miskovic, D. Kicevic & p. Jovanic, *Electrophoretic deposition of thin alumina*, Colloids and Surfaces, 209 (2002) 47-55.
11. J. Hyun & Y. Wei Gao, *Electrical properties of PZT micro tube fabricated by electrophoretic*

(2000) 2165-2108

21. R. N. Basu, C. A. Randall & M. j. Mayor, *Fabrication of dense zirconia electrolyte films on tabular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition*, J. Am. Ceram. Soc, (2001)33-40

22. C. y. Chen, S. Y. Chen & D. M. Liu, *Electrophoretic deposition of forming porous alumina membranes*, Acta. Mater, 47 (1999) 2717-2726

26. C. H. Koo et al, *Materials chemistry and physics*, 86(2004) 258-268.

27. J. Stringer, N. Kossowosky & S. Singhal, *Surface Engineering Series E: Applied Science*, 85 (1984) 561-568.

18. J. K.G. Pantiz & D. J. Sharp, *Electrophoretic coating for advanced material*, *Materials & Manufacturing Prozesse*,4(1989)539-559.

19. H. Hadraba, K. Maca & J. Chiar, *Electroohoretic deposition of alumia and zirconia*, Ceram. International, (2004)853-863.

20. F. Hossienbabaei & B. Raissidehkordi, *Electrophoretic deposition of mgo thick films from on acetone suspension*, Journal of the European ceramic. Society, 20

23. I. Zhitomirsky, *Electrophoretic deposition of hydroxyapatite*, J. Mater.Sci, 8 (1997) 213-219

24. H. Negishi, H. yanagishita & H. Yokokawa, *Electrophoretic deposition of solid oxide fuel cell powders*, Proceeding of Electrochemical Soc: vol. 2002-21, Pennington, USA, (2002) 214-221.

25. K. Meca & H. Hadraba, *Electrophoretic deposition of alumina and zirconia*, Ceramic. Inter, 3(2004) 843-852.

