تولید نانوکامپوزیت Ni-TiC به روش الکتروشیمیایی

رضا ابراهیمی[1]، علی سعیدی[2]، سیدمحسن سیدالنگی[3]، اعظم اسدی[4]
۱- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد
۲- استاد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد
۳- کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد
۴- کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید باهنر کرمان
Rezaebrahimi@iaun.ac.ir

چکیده

در این تحقیق رسوب الکتریکی نانوکامپوزیت نیکل-کاربید تیتانیم از محلول واتس بررسی گردید. اثر پارامترهایی چون میزان دوران کاتد، اعمال امواج آلتراسونیک و همزدن مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر دانه‌بندی کاربید بر روی رسوب الکتروشیمیایی این نانوکامپوزیت مطالعه شد. کاربید تیتانیم با خلوص بالا با استفاده از روش سنتز احتراقی تولید و رسوب داده شد. مطالعه ترکیب و مورفولوژی کامپوزیت با استفاده از روش‌های تفرق اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت. همچنین اندازه دانه‌ها از رابطه شرر و با استفاده از نرم افزارXpert HighScore محاسبه شد. مشاهده شد که بهترین نتیجه از سوسپانسیون حاوی کاربیدهای تولید شده با سنتز احتراقی و روش همزدن مغناطیسی حاصل گردیده است.

واژه‌های کلیدی:

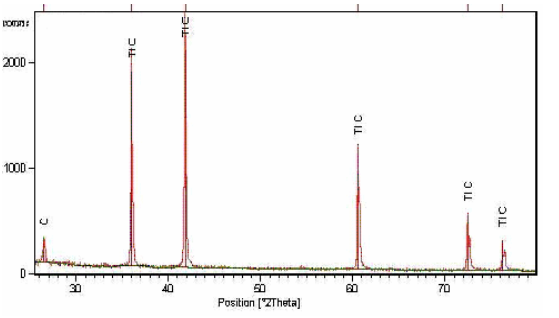
الکتروشیمیایی، کاربید تیتانیم، نانوکامپوزیت، نیکل.

۱- مقدمه

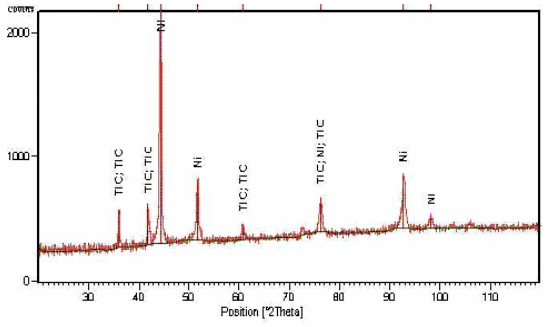
کاربید تیتانیم یک ترکیب سخت دارای دمای ذوب و هدایت الکتریکی بالا می‌باشد. کامپوزیت‌های پایه‌ی نیکل، خصوصاً آنهایی که شامل ذرات سخت سرامیکی می‌باشند جهت پوشش‌های مقاوم به سایش در دماهای بالا، موردتوجه قرارگرفته‌اند. کامپوزیت‌های نیکل شامل ذرات TiC به‌عنوان پوشش سخت برای غلتک‌های نورد فولادی و نیز پوشش‌های قالب‌های تزریقی توسعه یافته‌اند[۲ و ۱].

رسوب الکتریکی نیکل با استفاده از حمام‌های نیکلی بر پایه سولفات یا سولفامات انجام می‌شود که دارای مزایایی از قبیل: ۱- نگهداری آسان الکترولیت ۲- وجود سولفات نیکل با خلوص بالا و قیمت مناسب ۳-ایجاد لایه‌های با خاصیت شکنندگی کمتر وکشش درونی پایین‌تر می‌باشد.

البته باپو برای تولید کامپوزیت Ni-TiC از حمام فلوبرات استفاده کرده ولی در اندازه نانو نبوده است.



شکل (۱):. الگوی پراش کاربید تولید شده توسط سنتز احتراقی.



شکل (۲):. الگوی XRD از رسوب به وجود آمده.

اکثر گزارش‌های کامپوزیت‌های رسوب‌الکتریکی Ni-TiC دارای ثبت اختراع هستند و جزئیات کاری آنها در دسترس نمی‌باشد[۳ و ۲].

روش‌های مختلفی جهت تولید نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد که مهمترین آنها عبارتند از: آلیاژسازی مکانیکی[۶ و ۴] سنتز احتراقی[۷]، رسوب الکتروشیمیایی[۸]. تولید برخی از کامپوزیت‌ها به روش‌های متداول به لحاظ ترشوندگی بسیار کم فاز سخت توسط مذاب فاز زمینه با مشکلاتی همراه است. تولید الکتروشیمیایی این کامپوزیت می‌تواند تا حدی این مشکلات را برطرف کند. از سوی دیگر پوشش قطعات صنعتی با مواد کامپوزیتی عموماً از روش‌های اسپری حرارتی و PVD انجام می‌شود که طی آن اکسیداسیون شدیدی می‌تواند اتفاق بیفتد. استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی ضمن سادگی سیستم و عدم نیاز به دستگاه‌های پیچیده مشکل اکسیداسیون نیز نخواهد داشت.

عدم آلودگی محیط زیست و قابلیت کنترل از مزایا دیگر این روش می‌باشد. آلیاژسازی مکانیکی نیز به دلیل تنش پسماند زیاد دارای کیفیت مطلوب نمی‌باشد. لذا هدف از این پروژه تولید کامپوزیت Ni-TiC با استفاده از روش سادهٔ الکتروشیمیایی می‌باشد که از این نقص‌ها نیز جلوگیری می‌کند.

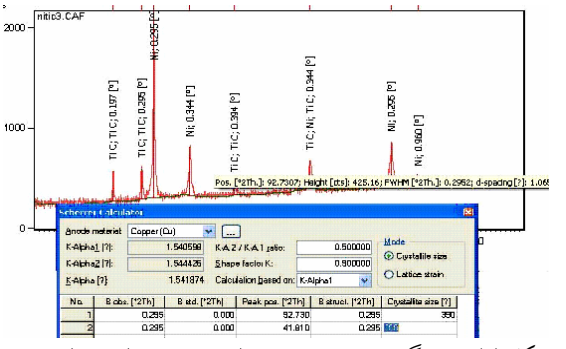
تولید مواد سرامیکی، کامپوزیتی و دیرگداز به‌روش سنتز احتراقی موضوع بسیاری از پژوهش‌های این دو دهه بوده‌است. در این روش پودرهای گوناگون مخلوط و فشرده، در هوا یا اتمسفر خنثی مشتعل‌شده و با انجام یک واکنش شیمیایی گرمازا جبهه‌ی احتراق ایجاد می‌شود. سپس با عبور این جبهه از واکنش‌دهنده‌ها محصولات ساخته می‌شوند[۹].

۲- روش تحقیق

در این تحقیق تمامی مواد مورد استفاده از نوع مرک (Merck) خریداری شده و دارای خلوص بالای ۹۹٪ بودند. ابتدا ۱۲ گرم پودر تیتانیم با دانه‌بندی ۵۰μ با ۳/۵۸ گرم کربن (کمتر از ۱ میکرون) به صورت دوده به مدت ۱۵ دقیقه به‌صورت دستی مخلوط گردید. سپس این مخلوط در ته قالبی با قطر حدود ۱۰ میلی‌متر ریخته شد و چاشنی بر روی آن قرار گرفت.

چاشنی مورد استفاده در این آزمایش از مخلوط‌سازی ۵ گرم $FeTi_2$ و ۱/۵ گرم کربن (کمتر از ۱ میکرون) دوده‌ای به دست آمد. قرص دولایهٔ به‌دست‌آمده پرس گردیده و در بوته قرار گرفت و روی پودر با Al_2O_3 پوشانده شد. جهت خارج ساختن مواد فرار ابتدا بوته به مدت ۵۰ دقیقه در کوره الکتریکی با دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد پیش‌گرم شده و سپس برای انجام واکنش وارد کوره الکتریکی با دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد گردید. پس از ۱۵ دقیقه بوته خارج شده و با جداسازی چاشنی کاربید تیتانیم خالص به‌دست آمد.

جهت رسوب الکتریکی نانوکامپوزیت ابتدا محلول واتس با ترکیب ۳۰۰ g/l سولفات نیکل، ۳۵ g/l کلرور نیکل، ۴۰ g/l اسید بوریک با PH ۴/۴ تهیه گردید. برای همزدن و بالا بردن دمای محلول از یک شیکر با سرعت ۱۰۰۰ rpm استفاده شد و پس از آنکه دما به ۵۰ درجه سانتی‌گراد رسید پودر TiC با



شکل (۳): اندازه‌گیری سایز دانه‌ها توسط نرم افزار بر طبق رابطه شرر.

اندازه متوسط ۵ میکرومتر اضافه گردید. سپس برای ایجاد یک سوسپانسیون یکنواخت محلول به مدت ۵۰ دقیقه با همزن شیشه‌ای و شیکر و همزن مغناطیسی همزده شد. برای برقراری جریان از فولاد زنگ‌نزن (۳۱۶) با ابعاد cm ۱×۱×۱ به عنوان کاتد و گرافیت به عنوان آند استفاده شد و ولتاژ V ۲/۵ توسط رکتی‌فایر اعمال شد. دانسیته جریان ثابت و به میزان $۰/۰۷A/cm^2$ در نظر گرفته شد. در ضمن رسوب، کاتد به صورت دستی حالت دورانی داشت تا از ته نشین شدن ذرات کاربید جلوگیری شود. پس از ۲۰ دقیقه جریان قطع و لایه رسوب کرده جهت آزمایش‌های XRD و SEM برداشته شد.

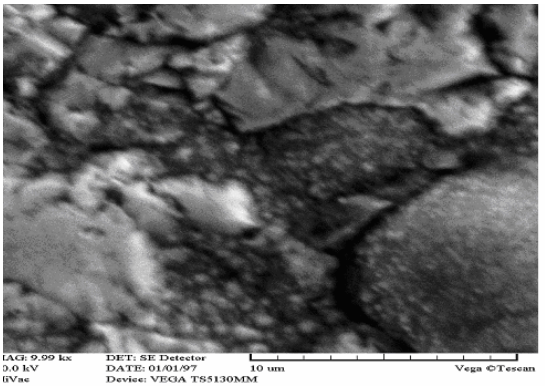
از آنجا که رسوب حاصله عاری از تنش پسماند می‌باشد، سایز دانه را به راحتی می‌توان از طریق رابطه شرر محاسبه کرد که عبارتست از:

$$D = 0.9\lambda/\beta.\cos\theta \qquad (۱)$$

λ طول موج برحسب انگستروم، θ زاویه پراش و β پهنای پیک (برحسب رادیان) در نصف ارتفاع ماکزیمم شدت است. در این تحقیق سایز دانه‌ها توسط نرم‌افزار Xpert HighScore و براساس رابطه شرر محاسبه شده‌است.

۳- نتایج و مباحث

در شکل (۱) الگوی تفرق اشعه ایکس کاربید تولید شده توسط سنتز احتراقی نشان داده شده‌است که می‌توان دریافت، کاربید تولید شده توسط سنتز احتراقی دارای خلوص بالایی می‌باشد.



شکل (۴):. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت تولید شده با بزرگنمایی ۱۱۰۰۰.

در شکل (۲) الگوی پراش رسوب حاصله آورده شده‌است که پیک‌های نیکل و کاربید تیتانیم در آن به وضوح نشان داده شده‌است. شدت زیاد پیک Ni نشان از فاز زمینه و کوتاه بودن پیک TiC نشان از فازدوم (تقویت کننده) دارد.

در شکل (۳) نحوه اندازه‌گیری قطر دانه‌ها توسط نرم‌افزار نشان داده شده‌است. در این روش زاویه تفرق و پهنای پیک در نصف ارتفاع (FWHM) وارد جدول شده، مقدار استاندارد نیز ۰/۰۰۱ در نظر گرفته شده و بقیه محاسبات توسط نرم‌افزار انجام می‌شود. قطر دانه همانطور که در شکل آمده‌است ۳۹ نانومتر می‌باشد

نتایج SEM به عمل آمده از رسوب نیز در شکل (۴) آورده شده‌است که در آن دو منطقه فازی (دو فاز روشن و تیره) به وجود آمده به وضوح نشان داده شده است. با آنالیز خطی در هر فاز نشان داد که منطقه روشن کاربید تیتانیم و منطقه تیره نیکل می‌باشد که خود دلیلی بر پایداری زیاد فاز کاربید می‌باشد.

سختی رسوب حاصله ۲۳۵ ویکرز بود. نتایج میکروهاردنس نیز که از نقاط مختلف به دست آمده همگی بین ۲۳۵ تا ۲۴۰ ویکرز بود. سختی در سرتاسر رسوب بطور یکنواخت دیده می‌شود که نشان از توزیع یکنواخت کاربید در زمینه و ایجاد ساختار نانو می‌باشد. مکانیزم حاکم در تولید کامپوزیت این است که همزمان با احیا یون‌های نیکل، ذرات کاربید بدون اینکه اکسایش یا کاهشی داشته‌باشند در بین فاز نیکل قرار می‌گیرند.

طبق تحقیقات انجام‌شده در ضمن رسوب الکتریکی جذب هیدروژن و اکسیژن سبب تشکیل کمپلکس‌هایی نظیر NiH^{+} و $NiOH^{+}$ می‌گردد که این ترکیبات در سایت‌های رشد قرار گرفته و از رشد نیکل جلوگیری می‌کند. در نتیجه زمینه نیکل با ساختار نانو حاصل خواهد شد[۱۰].

٤- نتیجه‌گیری

با توجه به آزمودن پارامترهای مختلف، بهترین نتیجه از محلول واتس حاوی سوسپانسیون کاربیدهای تولید شده با سنتز احتراقی حاصل گردیده است که شرایط دمایی و PH آن به ترتیب ۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۴/۴ می‌باشد. با استفاده از رابطه شرر اندازه دانه‌های Ni، ۳۹ نانومتر بدست آمد.

با استفاده از تست میکروسختی سنجی، سختی ۲۳۵ ویکرز در سرتاسر رسوب بدست آمد که نشان از یکنواختی ساختار نانو می‌باشد. همچنین با استفاده از SEM وEDX، اثبات دیگری برای تولید این کامپوزیت به‌دست آمد و در نهایت می‌توان خاطر نشان کرد که با استفاده از یک روش ساده نیز یک نانوکامپوزیت تولید کرد.

۵- مراجع

[1] Constantino, M., Campillo, B. and Staia, H., "Pulsed electrodedeposition of superhard coatings on steel substrates: microstructural and chemicalstudy", Surface engineeringvo, Vol l22, No. 3, pp. 212-21, 2006.

[2] Ramesh Bapu, G.N.K., "Electrodeposition & charactrization of nickel-titanium carbide composites", surface and coating technology,Vol 67, pp. 105-110, 1994.

[۳] مریم اسلاملو و فاطمه علوی نائینی،"آبکاری با مس و نیکل"، جهاد دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۶۳

[4] Karimzadeh, F., Enayati, M.H. and Tavoosi, M., "Synthesis and characterization of Zn/Al_2O_3 nanocomposite by mechanical alloying", Materials Science and Engineering: A, Vol. 486, Iss. 1-2, PP. 45-48, 15 July, 2008.

[5] Aqeeli, N.Al., Mendoza-Suarez, G., Suryanarayana, C., Drew, R.A.L., "Development of new Al-based nanocomposites by mechanical alloying Materials", Science and Engineering: A, Vol. 480, Iss. 1-, PP. 392-396, 215 May, 2008.

[6] Razavi, M., Rahimipour, M. R. and Mansoori, R., "Synthesis of $TiC–Al_2O_3$ nanocomposite powder from impure Ti chips, Al and carbon black by mechanical alloyin", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 450, Iss. 1-2, PP. 463-467, 14 February, 2008.

[7] Pallone, E.M.J., Trombini, V., Botta, W.J.F., and Tomasi, R., "Synthesis of $Al_2O_3–NbC$ by reactive milling and production of nanocomposites", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 143-144, PP. 185-190, 20 December, 2003.

[8] Fa-feng, X., Meng-hua, W., Fan, W., Zhen-yuan, J., Wang, A., "Nanocomposite Ni–TiN coatings prepared by ultrasonic electrodeposition", Current Applied Physics, Vol. 9, Iss. 1, PP. 44-47, January, 2009.

[۹] منصور براتی و سید محمدعلی جزایری "درآمدی بر فرآیند سنتز احتراقی"، دنیای مواد، سال سوم، شماره ۵، صص.۲۳-۲۶، ۱۳۸۰.

[10] Hassani, Sh., Raeissi, K., Golozar, M.A., "Effects of saccharin on the electrodeposition of Ni-Co nanocrystalline coatings", J 38, 689, AppleElectrochem 2008.