تأثیر پتانسیل زتا بر نحوه رسوب نانوذرات خنثی در پوششهای نانوکامپوزیتی حاصل از آبکاری الکتریکی منقطع

علیرضا نصراصفهانی^۱، سید جواد دانشی^۲ و خسرو فرمنش^۳ ۱- عضو هیأت علمی دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان ۲- کارشناس ارشد خوردگی، ذوب آهن اصفهان ۳- عضو هیأت علمی دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان nasr_alireza@mut-es.ac.ir

چکیدہ

در فرآیند آبکاری الکتریکی به خوبی می توان با استفاده از اضافه شونده های کمپلکس ساز درصد عناصر آلیاژی را در پوشش های آلیاژی کنترل نمود و این در حالی است که برای ایجاد پوششهای کامپوزیتی دارای ذرات خنثی به راحتی نمی توان نوع و درصد ذرات رسوبی را کنترل نمود. در این تحقیق جهت کنترل درصد ذرات خنثی در پوششهای کامپوزیتی از خاصیت پتانسیل زتا و عوامل مؤثر بر آن استفاده شده است. به این تر تیب با استفاده از حمام واتز و ذرات نانو آلومینا پوشش کامپوزیتی زمینه نیکلی بر روی ورقه های مسی به روش آبکاری الکتریکی منقطع تهیه و ضمن تغییر پارامترهای آبکاری، پوشش به دست آمده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی MES همراه با روشهای آنالیزی EDX و ARD مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نشان می دهد با توجه به اینکه افزایش HP محلول عموماً، کاهش پتانسیل زتا را به دنبال دارد، پس می توان نتیجه گرفت که HP محلول و چگالی جریان از مهمترین پارامترهای مؤثر بر میزان رسوب نانوذرات خنثی در پوشش خواهد بود. لذا با تغییر این دو پارامتر می توان به طور نسبی درصد ذرات نانو را در پوشش تحت کنترل قرار

واژههای کلیدی:

پتانسیل زتا، نانوذرات آلومینا، نیکل آلومینا، آبکاری الکتریکی منقطع، پوشش های نانو کامپوزیتی.

۱- مقدمه

آبکاری الکتریکی منقطع است [۱۱– ۹]. تاکنون تحقیقات فراوانی در خصوص پوشش دهی کامپوزیتها و نانو کامپوزیتهای زمینه نیکلی بهروش آبکاری الکتریکی انجام شده است [۱۹–۱۲]. با توجه به اینکه در آبکاری الکتریکی از بار الکتریکی یون ها جهت حرکتشان به سمت کاتد و احیاء در سطح آن

پوششهای کامپوزیتی زمینه فلزی از جمله پوششهایی هستند که دارای خواص مکانیکی مناسبی از جمله ضریب اصطکاک کم، مقاومت سایشی بالا و چقرمگی خوبی در برابر عوامل مخرب میباشند [۸ – ۱]. یکی از روشهای ایجاد این پوششها استفاده از



1-۲- مکانیزم پتانسیل زتا

پتانسیل زتا یک خاصیت فیزیکی ذرات خنثی است که در فصل مشترک (با جدایش فازی) فاز جامد با محلولهای الکترولیتی بروز می کند. در شکل (۱) یک ذره خنثی به طور شماتیک درون محلول نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می شود وجود این پدیده موجب ایجاد یک لایه دوبل در اطراف ذره می گردد. لایه دوبل اطراف ذره شامل دو قسمت است: ۱- لایه غیر مشترک (لایه استرن^۳) که شامل بار الکتریکی ثابت و غیر متحرک در مرز جامد- مایع می باشد. ۲- لایه نفوذی که متأثر از حرکتهای گرمایی خواهد بود. پتانسیل الکتریکی حاصل از این لایه را پتانسیل الکتروسینتیک یا نوع ذرات، Hq و سایر عوامل مؤثر بر لایه دوبل خواهد بود نوع ذرات، Hq و سایر عوامل مؤثر بر لایه دوبل خواهد بود نشان می دهد.

این شکل نشاندهنده آن است که عموماً افزایش pH موجب کاهش پتانسیل زتا خواهد شد. نکته قابل تأمل اینکه هر ذره در Hqهای گوناگون رفتار منحصر بهفردی از خود نشان میدهد. بهطوری که نه تنها مقدار پتانسیل آن تغییر خواهد کرد، بلکه مثبت و منفی بودن آن نیز بهراحتی قابل تغییر خواهد بود (شکل ۳). بهاین ترتیب می توان با انتخاب درست pH رفتار و عکس العمل ذره را در محیطهای گوناگون تحت کنترل قرار داد.



شكل (۱): شماتيك حضور يك ذره خنثي در الكتروليت [۱۸].

استفاده می شود، لذا حرکت دادن ذرات بدون بار به طرف کاتد و رسوب آنها در پوشش و نیز کنترل درصد آنها به راحتی امکان پذیر نخواهد بود. تاکنون، این سؤال مطرح بوده است که نانوذرات خنثی در فر آیند آبکاری الکتریکی با چه مکانیزمی به سمت کاتد حرکت کرده و درون زمینه فلزی رسوب می کنند. نظریه های ارائه شده در رابطه با مکانیزم حضور ذرات در پوشش عموماً مسیرهای احتمالی را مورد بررسی قرار داده است. بولنز [۱۷]، در مورد هم نشست ذرات خنثی سه نوع مکانیزم را ارائه داده است که عبار تند از:

۱- ذرات خنثی درون الکترولیت توسط تعدادی از یونها احاطه
 شده و مجموعه به صورت یک ذره باردار به سمت کاتـد حرکت
 می کند.

۲- ذرات خنثی به واسطه تلاطمی که در الکترولیت وجود دارد به طور اتفاقی به سطح کاتد رسیده و در اثر احیاء یونهای فلزی در همانجا به دام می افتند.

۳- کاتد میتواند ذرات را با استفاده از نیروی جذبی والس^۲ جذب نماید.

مکانیزمهای فوق همگی حرکت نانوذرات خنثی بهسمت پوشش را توجیه میکنند. در صورتیکه بحثی از نحوه قرارگیری آنها

جدول (۱): فر آیند آمادهسازی نمونهها جهت پوشش دهی.

مشخصات	فرآيند
سنبادههای ۲۸۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و پولیش با نمد	پوليش
محلول ۲۰٪ وزنی هیدروکسید سدیم و پتاسیم	چربىزدايى
محلول ١٠٪ اسيد سولفوريك	اسید شویی
شستشو با آب مقطر، الکل و خشک کردن	مرحله نهايي

غلظت	تر کيب	
۳۰۰ gr/lit	سولفات نيكل 6H ₂ O. NiSO4	
۵۰ gr/lit	کلرید نیکل 6H ₂ O. NiC ₁₂	
۴۰ gr/lit	اسيد بوريک H ₃ BO ₄	
نيكل خالص تجارى	آند از نوع مصرفی	
۴/۵	pH	
۶۰ درجه سانتی گراد	دمای آزمایش	
۸۰ گرم در لیتر	درصد آلومينا در محلول	

دهي.	وششر	وان پ	کيب	تر	:(٢)	جدول
------	------	-------	-----	----	------	------

جدول (۲): شرایط پوشش دهی بهروش آبگاری الکتریکی منفطع.				
nU	فركانس	سیکل کاری	چگالی جریان	شماره
рп	Hz	(%)	$\begin{pmatrix} A \\ dm \end{pmatrix}^2$	نمونه
۴/۵	۵۰	۱.	۲	P1
6	۵۰	۱.	۲	P2
V/۵	۵۰	١٠	۲	P3
۴/۵	۵۰	١٠	١	P4
۴/۵	۵۰	۱.	٣	P5
۴/۵	۵۰	۱.	۴	P6

1 1 5 (1) 1

1 11

17

(۳) انجام شد. همانگونه که در جدول (۳) آمده است، در فرآیند پوشش دهی بجز دو پارامتر pH و چگالی جریان، سایر پارامترها ثابت نگه داشته شد تا بهتر بتوان تأثیر این دو عامل را در میزان رسوب ذرات در پوشش مورد بررسی قرار داد. پوشش های بدست آمده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل فیلیپس² مورد ارزیابی ساختاری و توپو گرافی قرار گرفته و سپس با روشهای EDX و XRD (موج تکفام ردس در این قرار گرفت.



شكل (٢): تأثير pH بر پتانسيل زتا براى ذرات مختلف [١٨].



۲- مواد و روش تحقيق

ابت دا ورق ه ایی از ج نس م س خ الص تج اری ب ا بع اد ۲۰ × ۳ × ۱/۰ تهیه و فر آیندهای آماده سازی طبق جدول (۱) بر روی آنها انجام شد. محلول آبکاری با ترکیب جدول (۲) تهیه و پس از ۲۴ ساعت به میزان ۲۰ k پودر نانو آلومینا (ساخت شرکت اینفرامات آمریکا) با اندازه ذرهٔ متوسط ۱۰۰ سا ۲۰ اضافه و محلول به مدت یک ساعت ب استفاده از همزن آلتر اسونیک (ساخت شرکت هیلشر⁶ آلمان) هم زده شد. آنگاه بدون آنکه همزدن قطع شود، پوشش دهی ب ا شرایط جدول



شکل (۴): آنالیز XRD از سطح پوشش P2.

جدول (۴): درصد وزنی آلومینا و اندازه دانه های نیکل در پوشش.

درصد وزني آلومينا	اندازه دانههای نیکل (نانومتر)	شماره نمونه
۵/۹۹	١٠٥	P1
4/04	1 • Y/V	P2
۲/۵۸	۱۲۰/۵	P3
۴/۲۷	111	P4
۱۰/۴۸	٩٨	P5
19/07	٧٦	P6

۳- نتایج و مباحث

شکل (۴) یک نمونه از نتایج حاصل از XRD مربوط به پوشش P2 را نشان میدهد. همانگونه که در این شکل ملاحظه می شود، پیک مربوط بهفاز آلومینا (Al₂O3) بوضوح مشاهده می شود. لذا می توان نتیجه گرفت که ذرات نانو آلومینا به خوبی در پوشش جای گرفته است.

همچنین با استفاده از نمودارهای XRD و میانگین پهنای پیک نیکل اندازه کریستالهای نیکل به صورت تقریبی محاسبه شد که عموماً در محدوده ۱۰۰ نانومتر بود (جدول ۴). همانگونه که ملاحظه می شود افزایش چگالی جریان و کاهش pH موجب ریز شدن دانهبندی شده است که این می تواند ناشی از افزایش سرعت جوانهزنی باشد.

شکلهای (۵) و (۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز نقطهای آلومینیوم و نیکل را در سطح نمونههای P1 و P2 نشان میدهد. شکل (۷) نیز آنالیز EDX از عناصر موجود در پوشش را بهصورت خطی در مقطع و بهصورت نقطهای از سطح آن نشان میدهد. همانگونه که ملاحظه میشود در این آنالیزها عناصر آلومینیوم، نیکل (زمینه کامپوزیتی)، اکسیژن و مس (فلز

پایه) مشاهده می شود. در نتیجه می توان درصدهای اکسیژن و آلومینیوم را بهطور تقریب بهذرات نانو آلومینا نسبت داد. به این ترتیب می توان بهطور نسبی تأثیر تغییر چگالی جریان و pH را در میزان رسوب ذرات نانو آلومینا ملاحظه نمود. جدول (۴) نتایج حاصل از اندازه گیری تقریبی درصد آلومینا در

پوشش بهروش EDX و اندازه تقریبی دانههای نیکل با استفاده از پهنای پیک XRD را نشان میدهد.

شکلهای (۸ و ۹) نیز تأثیر چگالی جریان و pH را بر درصد آلومینا نشان میدهد. این نتایج نشان میدهد که افزایش pH موجب كاهش ذرات آلومينا در پوشش شدهاست، ولي اين موضوع برای چگالی جریان برعکس است. به گونهای که افزایش آن موجب افزایش درصد آلومینا در پوشش شدهاست. از طرفی با اندازه گیری پتانسیل زتا مشخص شدهاست که اگر pH محلول از ۴ به ۷/۵ افزایش یابد، یتانسیل زتا به طور ناگهانی كاهش خواهد يافت (شكل ٣) [٢٥-٢٣]. يكي از علل اين رفتار را مي توان در پديده الكتروفورتيك توده هاي يوني در محلول دانست. بهاین صورت که در اطراف ذرات معلق در محلول یک ابر الكتروني بهوجود خواهد آمد كه تا حدودي متمايل بهجذب سایر یونها خواهد بود [۲۵]. همچنین با افزایش pH تشکیل یونهای کمپلکس در محلول افزایش یافته و ذرات آلومینا در دام یونهایی از قبیل ² SO گرفتار می شوند و لذا کمتر وارد پوشش خواهند شد [۱۸ و ۲۸-۲۳]. بهاین تر تیب درصد نانو ذرات آلو مینا در يوشش كاهش خواهد يافت.

حال اگر شرایط به گونه ای باشد که مقاومت محلول ثابت در نظر گرفته شود، افزایش چگالی جریان با افزایش پتانسیل کاتد همراه است. در نتیجه می توان پیش بینی نمود که اگر پتانسیل زتا دارای بیشترین مقدار مثبت خود باشد و PH نیز کمترین مقدار ممکن را داشته باشد، در نتیجه پوشش حاصله درصد بیشتری از نانوذرات آلومینا را در خود جای خواهد داد و این موضوع به وضوح در شکل (۹) ملاحظه می شود.



شكل (۵): الف) تصویر SEM از سطح نمونه P1، ب) نقاط روشن نشاندهنده عنصر آلومینیوم و

ج) نقاط روشن نشاندهنده عنصر نيكل.



شکل (۶): الف) تصویر SEM از سطح نمونه P2، ب) نقاط روشن نشاندهنده عنصر آلومینیوم و

ج) نقاط روشن نشاندهنده عنصر نيكل.



شکل (۷): الف) آنالیز خطی EDX از مقطع پوشش و فلز پایه و ب) آنالیز نقطهای EDX از سطح پوشش (نمونه P2).

۳- در PH ثابت اگر پتانسیل زتای یک ذره مثبت باشد، افزایش چگالی جریان موجب افزایش ذرات نانو آلومینا در پوشش میشود و این در حالی است که اگر پتانسیل زتا منفی باشد، همین افزایش چگالی جریان موجب کاهش ذرات فوق در پوشش خواهد شد. ۴- با بررسی تأثیر پتانسیل زتا و عوامل مؤثر بر آن به این جمع بندی می توان رسید که با مشخص نمودن شرایط بهینه از نظر درصد وزنی عناصر خنثی درون پوشش و شرایط آبکاری امکان ایجاد یک پوشش نانو کامپوزیت بدون استفاده از اضافه شونده ها و با کیفیت مطلوب امکان پذیر می گردد.

٥- مراجع

- J. Li, Y. Sun, X. Sun and J. Qiao, "Mechanical and Corrosion-Resistance Performance of Electrodeposited Titania-Nickel Nanocomposite Coatings", Surface & Coatings Technology 192, pp. 331-335, 2005.
- [2] N. Zhao-Xia, C. Fa-He, W. Wei, Z. Zhao, Z. Jian-Qing and C. Chu-Nanf, "Electrodeposition of Ni-SiC Nanocomposite Film", Trans. Nonferrous Met. SOC. China 17, pp. 9-15, 2007.
- [3] F. Hou, W. Wang and H. Guo, "Effect of the Dispersibility of ZrO₂ Nanoparticles in Ni–ZrO₂ Electroplated Nanocomposite Coatings on the Mechanical Properties of Nanocomposite Coatings", Applied Surface Science 252, pp. 3812-3817, 2006.
- [4] M. E. Bahrololoom, R. Sani, "The Influence of Pulse Plating Parameters on the Hardness and Wear Resistance of Nickel-Alumina Composite Coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 192, pp. 154-163, 2005.
- [5] T. Lampke, B. Wielage, D. Dietrich and A. Leopold, "Details of Crystalline Growth in Co-Deposited Electroplated Nickel Films With Hard (Nano)Particles", Applied Surface Science 253, pp. 2399-2408, 2006.
- [6] C. Sun, P. Gao, F. Zhou and W. Liu, "Mechanical Properties and Wear and Corrosion Resistance of Electrodeposited Ni-Co/SiC Nanocomposite Coating", Lei Shi, Applied Surface Science 252, pp. 3591-3599, 2006.
- [7] S. C. Wang and Wen-Cheng J. Wei, "Characterization of Electroplated Ni/SiC and Ni/Al₂O₃ Composite Coatings Bearing Nanoparticles", Materials Research Society, Vol. 18, No. 7, pp. 1566-1574, 2003.
- [8] Y. Wang, S. Lim, J. L., Z. H. X., "Tribological and Corrosion Behaviors of Al₂O₃/Polymer", Wear 260, pp. 976-983, 2006.
- [9] Fv. Zimerman, "The Production and Determination of Mechanical Properties of Nanocomposite Nickel Silicon Carbide", Canada, pp. 40-47, 60-65, 1999.







شکل (۹): تأثیر pH بر درصد ذرات نانوآلومینا در پوشش (چگالی جریان ثابت و برابر ۲ A/dm2).

البته باید این نکته را مد نظر داشت که علی رغم آنکه افزایش چگالی جریان موجب افزایش درصد نانو ذرات خنثی در پوشش کامپوزیتی می شود، ولی در عمل موجب ایجاد تر کهایی در پوشش می شود که کیفیت آن را تحت الشعاع قرار خواهد داد.

٤- نتیجه گیری
۱- پتانسیل زتا یک کمیت فیزیکی ذرات خنثی است که با pH
محیط قابل تغییر میباشد. بهعنوان مثال ذرات نانو آلومینا در
PHهای ۴ و ۷/۵ بهترتیب دارای بیشترین و کمترین پتانسیل زتا

۲- درصد ذرات خنثی در درون پوشش علاوه بر پارامترهای مؤثر در آبکاری، تابع عوامل مؤثر بر میزان مثبت یا منفی بودن پتانسیل زتا نیز هستند.

- [22] Malven Instruments Report, "Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes", Enigma Business Park, pp. 1-3, 2007.
- [23] I. R. de Oliveira, P-Sepulveda and V. C. Pandoif, "Heterodeflocculation in the Al2O3_SiC System", Cerâmica, Vol. 44, No. 290, Nov. 1998.
- [24] H. K. Lee, H. Y. Lee and J. M. Jeon, "Codeposition of Micro-and Nano-Sized SiC Particles in the Nickel Matrix Composite Coatings Obtained by Electroplating", Surface & Coatings Technology 201, pp. 4711-4717, 2007.
- [25] Y. de Hazana, "Homogeneous Ni-P/Al₂O₃ Nanocomposite Coatings from Stable Dispersions in Electroless Nickel Baths", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 328, Issue 1, pp. 103-109, 1 December 2008.
- [26] B. G. Mellor, "Surface Coatings for Protection Against Wear", Woodhead Publishing Limited, ISBN-13: 978-1-85573-767-9, 2006.
- [27] N. Kanani, "Electroplating-Basic Principles Processes and Practice", Atotech Deutschland GmbH, Berlin, Germany, British Library Cataloguing in Publication Data, ISBN 1856174514, 2006.
- [28] Y. F. Tang, "Preparation of Composite Coating Particles of α-Al2O3–SiO2 by Heterogeneous Nucleation-and-Growth Processing", Materials Letters, Vol. 56, Issue 4, pp. 446 - 449, October 2002.

٦- پىنوشت

- 1- Buelens
- 2-Waals
- 3- Stern
- 4- Inframat
- 5- Hielscher
- 6- Philips

- [10] W. Wang, F. Y. Hou, H. Wang and H. T. Guo, "Fabrication and Characterization of Ni-ZrO₂ Composite Nano-Coatings by Pulse Electrodeposition", Scripta Materialia 53, pp. 613-618, 2005.
- [11] K. H. Hou, W. H. Hwu, S. T. Ke and M. D. Ger, "Ni-P-SiC Composite Produced by Pulse and Direct Current Plating", Materials Chemistry and Physics 100, pp. 54-59, 2006.

[۱۲] ع. ر. نصراصفهانی، س. ج. دانشی، "ایجاد پوشش های کامپوزیتی میکروآلومینا و بررسی خواص آن"، نهمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی، دانشگاه علم و صنعت ایران، اردیبهشت

.177

- [13] L. M. Chang, M. Z. An, H. F. Guo and S. Y. Shi, "Microstructure and Properties of Ni–Co/Nano-Al₂O₃ Composite Coatings by Pulse Reversal Current Electrodeposition", Applied Surface Science 253, pp. 2132-2137, 2006.
- [14] L. M. Changa, M. Z. Ana and S. Y. Shi, "Microstructure and Characterization of Ni-Co/Al₂O₃ Composite Coatings by Pulse Reversal Electrodeposit", Materials Chemistry and Physics 100, pp. 395-399, 2006.
- [15] L. M. Chang, H. F. Guo and M. Z. An, "Effect of Ce₂(SO₄)₃ on Structure and Properties of Ni-Co/Al₂O₃ Composite Coating Deposited by Pulse Reverse Current Method", Applied Surface Science 253, pp. 6085-6089, 2007.
- [16] H. Y. Zheng and M. Zhong An, "Electrodeposition of Zn-Ni-Al₂O₃ Nanocomposite Coatings Under Ultrasound Conditions", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 459, Issues 1-2, pp. 548-552, 14 July 2008.
- [17] Buelens and H. Deng, "Electrochemical Deposition of Nanocrystalline Copper and Copper Based Composite Films", NCSN Labraries, URN. 20020103-173702, pp. 19, January 2002.
- [18] H. Bouzid and M. Rabiller-Baudry, "Impact of Zeta Potential and Size of Caseins as Precursors of Fouling Deposit on Limiting and Critical Fluxes in Spiral Ultrafiltration of Modified Skim Milks", Journal of Membrane Science 314, pp. 67-75, 2008.
- [19] O. Burgos-Montes and R. Moreno, "Stability of Concentrated Suspensions of Al₂O₃–SiO₂ Measured by Multiple Light Scattering", Journal of the European Ceramic Society 29, pp. 603-610, 2009.
- [20] Y. P. Zenga and A. Zimmermann, "Effect of Organic Additives on the Zeta Potential of PLZST and Rheological Properties of PLZST Slurries", Journal of the European Ceramic Society 28, pp. 2597-2604, 2008.
- [21] D. C. Koopman, "Factors Potentially Influencing the Tackiness of DWPF Streams", Westinghouse Savannah River Company Report No. Aiken, SC 29808, WSRC-TR-2000.