

## بررسی تأثیر دانسیته جریان و غلظت مواد افزودنی بر خواص پوشش نانو ساختار روی تولید شده به روش آبکاری الکتریکی

صفورا کفاش یزدی<sup>۱\*</sup> و محمد ابراهیم بحر العلوم<sup>۲</sup>

### چکیده

آبکاری الکتریکی روشی مقرون به صرفه جهت تولید پوشش‌های فلزات، آلیاژها و کامپوزیت‌های زمینه فلزی نانو کریستال (با اندازه دانه در بازه ۱۰۰-۱۰ nm) به صورت کاملاً چگال می‌باشد. پوشش‌های روی نانو ساختار در حمام اسیدی سولفات روی تهیه شد. سپس با استفاده از تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تأثیر دانسیته جریان، سورفکتانت SDS (Sodium Dodecyl Sulphate) و ماده ریزکننده ساخارین در مورد خواص ساختاری و ریخت شناسی پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که ساختار پوشش‌های نانو ساختار به دست آمده در حضور SDS با افزایش غلظت ساخارین در حمام آبکاری، یکنواخت، ریز و کروی می‌باشد و با افزایش دانسیته جریان آبکاری، ساختار پوشش ریزتر و شکل آن به سمت کروی شدن پیش می‌رود.

**واژه‌های کلیدی:** آبکاری الکتریکی، پوشش نانو ساختار روی، ریخت شناسی، زبری.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شیراز.

\*- نویسنده مسئول مقاله: safura.kaffash@gmail.com

## پیشگفتار

مشخص شده است که ریز کردن اندازه دانه یک ماده پلی کریستال معمولی تا بازه نانومتری (زیر ۱۰۰ نانو متر) باعث می شود آن دسته از خواص ماده که به ساختار بستگی دارد، به شدت تقویت شوند [۱]. پوشش های نانو ساختار خواصی بسیار مهم و جالب را که وابسته به سطح بیش ترشان است، نشان می دهند. با استفاده از پوشش های نانو ساختار پیشرفته می توان به خواص عالی مرتبط به سطح، نظیر خواص نوری، مغناطیسی، الکترونیکی، کاتالیستی، مکانیکی، شیمیایی و تریبولوژیکی دست یافت [۲-۴]. سالیان متمادی است که فلز روی به گونه ای گسترده به عنوان پوشش مقاوم به خوردگی برای فولاد و دیگر آلیاژهای آهنی استفاده می شود که این استفاده ناشی از توانایی این پوشش در ایجاد مقاومت به خوردگی کارآمد و قابل اعتماد با هزینه پایین است. با توسعه یافتن کاربردهای مبتنی بر پوشش دهی فلزات، روش های گوناگونی جهت تولید پوشش های فلزی بوجود آمده است [۵]. آبکاری الکتریکی به عنوان یک روش اقتصادی و عملی برای تولید پوشش های نانوکریستالی شناخته شده است [۶]. آبکاری الکتریکی فرایندی است که در آن از جریان یا پتانسیل، برای ساخت فیلم فلزی یا آلیاژی به وسیله احیای یون فلزی روی زمینه استفاده می شود. برای برخی فرایندهای ساخت، آبکاری الکتریکی به علت مزایای بیشتر در مقایسه با فناوری های نظیر پوشش دهی فیزیکی و شیمیایی بخار پیشنهاد می شود در حالی که این روش به تجهیزات راه اندازی ساده تری نیازمند است [۷]. به گونه ویژه، آبکاری الکتریکی یکی از رایج ترین روش های صنعتی تولید پوشش روی می باشد [۸]. در سال های اخیر، پژوهش های مهمی در مورد آبکاری الکتریکی پوشش روی از الکترولیت های اسیدی غیر سمی تمرکز داشته است. در این رابطه، افزودنی های گوناگونی جهت بهبود خواص پوشش و ریخت شناسی آن معرفی شده است [۹]. به منظور دست یابی به پوشش نانو ساختاری لازم است که پارامترهای گوناگون آبکاری الکتریکی از جمله ترکیب حمام، pH، دما، اورپتانسیل، ماده افزودنی و نوع و دانسیته جریان به گونه ای تغییر کند که نرخ جوانه زنی خیلی بیش تر از نرخ رشد شود [۱۰] که در این پژوهش،

تمرکز بر نقش دو پارامتر اخیر، یعنی ماده افزودنی و تغییر چگالی جریان مستقیم و بررسی تاثیر آن بر خواص پوشش می باشد.

آزمایش ها نشان می دهند که استفاده از مقادیر کمی افزودنی های ارگانیک در حمام آبکاری الکتریکی، باعث کیفیت بهتر و ایجاد تغییر در پوشش، بویژه در همگنی آن می شود [۱۱]. برای مثال، مخلوطی از پلی اکریل آمید و اوره به عنوان مواد افزودنی در الکترولیت کلرید روی برای آبکاری پوشش های نانو کریستالی روی استفاده شده است [۱۲]. افزودنی هایی که به محلول آبی آبکاری الکتریکی روی افزوده می شوند، به عنوان کنترل کننده ریخت شناسی و ریز کردن اندازه دانه های پوشش روی شناخته شده اند [۱۳-۱۵] که مطالعه آنها شامل گلیسین، دکستروزین [۱۶]، گلیسرول [۱۷]، توریا [۱۸] و ژلاتین [۱۹] می باشد. همچنین، مطالعات انجام شده در مورد نقش ساخارین در آبکاری الکتریکی مواد نانوکریستال نشان می دهد که این ماده دارای دو نقش متفاوت است: (۱) افزایش قدرمطلق ولتاژ اضافی کاندی از راه تغییر در ساختار لایه دوگانه که این پدیده باعث افزایش شدید نرخ جوانه زنی می گردد، (۲) ساخارین می تواند جذب مکان های رشد فعال بر سطح کاتد شود و با ساخت لایه های فیزیکی و شیمیایی گذرا، مانع از جذب سطحی اتم ها و یون ها روی کاتد شود و به این صورت مانع از رشد دانه ها گردد [۲۱] و [۲۰].

در این پژوهش، هدف ساخت پوشش نانو ساختار روی، به روش آبکاری الکتریکی بوده است. در ادامه، تاثیر چگالی جریان و غلظت ساخارین در حمام آبکاری الکتریکی بر اندازه دانه بلور، ریخت شناسی و زبری پوشش مورد مطالعه قرار گرفت.

## مواد و روش پژوهش

در این پژوهش حمام آبکاری الکتریکی به حجم ۲۵۰ ml که حاوی سولفات روی ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) و اسید بوریک ( $H_3BO_3$ ) بود، تهیه گردید. آبکاری الکتریکی با آند روی و کاتد مسی انجام شد که باید بر اساس استاندارد ASTM B۲۸۱ آماده سازی سطحی آنها صورت می گرفت. ترکیب SDS

جریان  $4 \text{ A/dm}^2$  نشان داده شده است. در الگوی پراش، پیک‌های فاز Zn (روی) به روشنی دیده می‌شوند. پهن شدن پیک‌ها (broadening)، بیانگر نانو بلور شدن ماده است. میانگین اندازه دانه به وسیله معادله شرر [۹] بدست آمد و برای پوشش ساخته شده از حمام حاوی  $10 \text{ g/l}$  ساخارین  $43 \text{ nm}$  محاسبه گردید.

### اثر مواد افزودنی به حمام آبکاری

شکل ۲، تصویر SEM پوشش روی بدست آمده از حمام بدون افزودنی‌های SDS و ساخارین می‌باشد. مشاهده می‌شود که نقاط گوناگون پوشش همگن نیست و به احتمال زیاد، حباب‌های هیدروژنی با گیر کردن روی سطح و نداشتن امکان دور شدن از سطح، باعث ایجاد هیدروکسید فلزی و تیره شدن رنگ پوشش شده باشند. لذا، با افزودن ترکیب SDS به حمام، مشاهده شد که پوشش به گونه یکنواخت روشن و براق می‌شود زیرا SDS با کاهش انرژی سطحی باعث جدا شدن حباب‌های هیدروژن از سطح کاتد می‌گردد. شکل ۳، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پوشش بدست آمده از حمام حاوی SDS، بدون ریز کننده ساخارین می‌باشد. مشاهده می‌شود که در پوشش بدست آمده از این حمام، ساختار یکنواختی ایجاد شده است، هم‌چنین، رنگ پوشش روشن و براق بود. در تصویر SEM این پوشش، ریخت شناسی زیر میکرونی، اما به صورت کشیده مشاهده می‌شود. شکل ۴، تصویر SEM نمونه پوشش بدست آمده از حمام حاوی  $5 \text{ g/l}$  ساخارین می‌باشد. مشاهده می‌شود که با افزودن ساخارین به حمام، ریخت شناسی به سمت ساختار گروی و هم محور میل می‌کند. مقایسه تصاویر ۴ و ۵ با تصویر پوشش بدست آمده از حمام بدون ساخارین نشان دهنده یکنواختی ریخت شناسی پوشش با افزودن ساخارین به حمام آبکاری الکتریکی است. هم‌چنین، با افزایش غلظت ساخارین در حمام آبکاری، کلونی‌ها ابتدا کروی و درشت شده سپس اندازه آن‌ها کاهش می‌یابد.

افزودن ساخارین به حمام آبکاری، تأثیری چشمگیر بر میکروساختار پوشش و بهبود سختی پوشش روی دارد. شکل ۶a میکروسختی ویکرز پوشش‌های روی را بر حسب غلظت ساخارین در حمام آبکاری نشان می‌دهد.

(Sodiumdodecyle sulfate) به مقدار  $10 \text{ mM}$  به حمام افزوده شد زیرا این ترکیب با کاهش انرژی سطحی باعث می‌شود که حباب‌های هیدروژن با یک هم‌زدن ملایم حمام در حین عملیات آبکاری، از سطح کاتد جدا شوند و لذا، احتمال ایجاد حفره روی سطح پوشش کاهش یابد. به منظور کاهش اندازه دانه و رسیدن به ابعاد نانومتری از یک ماده افزودنی، ساخارین ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ ) استفاده شد که غلظت آن در حمام آبکاری با دانسیته جریان  $4 \text{ A/dm}^2$ ، از مقادیر گوناگون  $0.5$  و  $10 \text{ g/l}$  انتخاب شد. هم‌چنین، جهت تولید پوشش‌هایی با دانسیته جریان‌های گوناگون  $2-6 \text{ A/dm}^2$  از حمام حاوی SDS و ساخارین با مقدار  $10 \text{ g/l}$  استفاده شد. برای تامین جریان مستقیم از یک منبع تغذیه جریان مستقیم استفاده شد. آبکاری الکتریکی در شرایط دمای  $45^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=3$  صورت گرفت. ریخت شناسی پوشش‌های نانو ساختار تولید شده در غلظت‌های گوناگون ساخارین و جریان‌های متفاوت، به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی گردید و آنالیز الگوی پراش اشعه X برای نمونه تهیه شده از حمام  $10 \text{ g/l}$  ساخارین، انجام گرفت. میانگین مقدار زبری سطح پوشش‌ها به وسیله دستگاه زبری سنج مدل Mitutoyo Surf test 201 تعیین شد. پروب الماسی دستگاه روی سطح نمونه قرار می‌گیرد. طول مسیری که پروب روی نمونه حرکت می‌کند، تنظیم‌پذیر است که در آزمون‌های زبری برای همه پوشش‌ها، روی  $5 \text{ mm}$  تنظیم شد. در این پژوهش  $\text{Ra}(\mu\text{m})$  به عنوان زبری سطح، برای هر نمونه در طول پنج مسیر اندازه‌گیری شد. پس از حذف بیشینه و کمینه، میانگین سه عدد دیگر به عنوان میانگین حسابی زبری سطح گزارش شد. در آزمایش میکروسختی جهت ایجاد شرایط یکسان، برای همه پوشش‌ها بار  $500$  به مدت  $15$  ثانیه اعمال گردید. میکروسختی برای هر نمونه  $5$  بار اندازه‌گیری شد و پس از حذف بیشینه و کمینه، میانگین سه عدد دیگر به عنوان عدد میکروسختی گزارش شد.

### نتایج و بحث

در شکل ۱، تصویر الگوی پراش اشعه X نمونه بدست آمده از حمام حاوی  $10 \text{ g/l}$  ساخارین در دانسیته

جریان، بیش تر نیز می شود. در دانسیته جریان  $3 \text{ A/dm}^2$  و بالاتر ذرات حالت توده ای پیدا می کنند که این عامل سبب کاهش سختی می شود، اما با افزایش دانسیته جریان از ۲ به ۳ ( $\text{A/dm}^2$ )، با وجود این که ساختار حالت توده ای پیدا می کند، اندازه ذرات کوچک تر می شود و به احتمال زیاد، همین عامل سبب افزایش سختی در این دانسیته جریان شده است.

شکل ۷b زبری سطح پوشش نانو ساختار روی را به عنوان تابعی از دانسیته جریان نشان می دهد. بر اساس نمودار، با افزایش دانسیته جریان از  $2 \text{ A/dm}^2$  به ۶، زبری سطح پوشش نانو ساختار روی به صورت نامنظم کاهش یافته است. با مقایسه این روند و تصاویر میکروسکوپ الکترونی می توان نتیجه گرفت که میانگین زبری سطح با ریز شدن ساختار و کروی شدن آن به صورت همزمان، کاهش یافته است و این با نتایج آزمون زبری سطح در نمونه هایی با غلظت های متفاوت ساختارین در حمام آبکاری و ارتباط آن با اندازه دانه پوشش ها در توافق است.

### نتیجه گیری

- پوشش نانو کریستالی روی (Zn)، به گونه ای موفقیت آمیز با روش رسوب دهی الکتریکی ساخته شد. افزودن SDS به ترکیب حمام باعث ایجاد پوشش یکنواخت براق با رنگ روشن می شود که حاکی از توقف تشکیل ترکیب هیدروکسیدی روی، بر سطح کاتد می باشد. تصاویر SEM پوشش های بدست آمده نشان دهنده تولید ریخت شناسی زیر میکرونی طی فرآیند آبکاری الکتریکی می باشد.

- مشاهده شد که با افزودن مقادیر ساختارین، ریخت شناسی پوشش نانو ساختار ابتدا به سمت ساختار هم محور و درشت میل کرده است، سپس ساختار به صورت تیغه ای و ریز درآمده است. با افزایش اندازه کلونی ها و تیغه ای شدن آن ها در چگالی ثابت جریان، میانگین زبری سطح افزایش یافته و میکروسختی پوشش با افزایش غلظت ساختارین، افزایش می یابد.

- با افزایش دانسیته جریان و افزایش مکان های مستعد جوانه زنی، دانه بندی پوشش ها به صورت کروی و ریز تر درآمده و ساختار حالت توده ای پیدا کرده است و در

میکروسختی پوشش با افزایش غلظت ساختارین از صفر به  $10 \text{ g/l}$ ، افزایش می یابد. روی به دلیل ساختار بلوری هگزاگونال خود، خواص مکانیکی آنیزوتروپی از خود نشان می دهد. نتایج حاکی از تغییر جهت های بلوری پوشش روی می باشد. جهت های بلوری تأثیری مشخص بر خواص مکانیکی پوشش ها دارند. رابطه بین سختی پوشش روی و ساختار آن، در سال ۱۹۹۵ به وسیله Grincevichene و همکارانش [۲۲] و در سال ۲۰۰۶ به وسیله Sekar و همکاران استوار گردید [۲۳].

شکل ۷a تاثیر غلظت ساختارین را در حمام آبکاری بر زبری پوشش نانو ساختار روی نشان می دهد. مشاهده می شود که با افزایش غلظت ساختارین در حمام، زبری سطح پوشش های نانو ساختار روی افزایش یافته است. به نظر می رسد در ابتدا با افزودن ساختارین به حمام و درشت شدن کلونی ها، مقدار زبری سطح افزایش یافته و در ادامه با افزایش غلظت ساختارین به  $10 \text{ g/l}$  در حمام آبکاری، اندازه کلونی ها کاهش می یابد و ساختار به سمت ناهم محور میل می کند. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که با درشت و تیغه ای شدن ساختار پوشش ها در چگالی جریان ثابت، میانگین زبری سطح نیز افزایش می یابد.

### اثر دانسیته جریان بر ریخت شناسی و زبری پوشش

در شکل ۸ اثر دانسیته جریان بر ریخت شناسی پوشش نانو ساختار روی نشان داده شده است. در دانسیته جریان  $2 \text{ A/dm}^2$  ذرات حالت سوزنی شکل دارند. با افزایش دانسیته جریان ذرات کوچک تر و گرد تر شده اند، با این حال، حالت توده ای پیدا کرده است. در دانسیته جریان های بالاتر، مکان های مستعد جوانه زنی افزایش یافته و ساختار پوشش کوچک تر شده است و با کاهش اندازه ذرات، شکل ذرات به سمت کروی شدن پیش رفته است.

تغییرات دانسیته جریان با تغییر ریز ساختار می تواند بر سختی اثر بگذارد. شکل ۶b تأثیر دانسیته جریان را بر میکروسختی پوشش های نانو ساختار روی نشان می دهد. مشاهده می شود که با افزایش دانسیته جریان از ۲ به ۳ ( $\text{A/dm}^2$ )، میکروسختی افزایش می یابد و با اعمال دانسیته جریان  $3 \text{ A/dm}^2$  و بالاتر، میکروسختی کاهش می یابد که این مقدار کاهش سختی با افزایش دانسیته

۳A/dm<sup>2</sup> و بالاتر و توده ای شدن ساختار، میکروسختی پوشش، کاهش یافته است.

- الگوی پراش اشعه X نمونه پوشش ناشی از حمام حاوی ۱۰g/l ساخارین، پیکهای روی (Zn) را نشان می دهد و پهن شدگی پیکها حاکی از نانوبلور شدن نمونه است. مشخص شد که ساخارین می تواند یک عامل ریز کننده مناسب برای تولید پوشش نانو ساختار روی باشد که در این میان غلظت ۱۰g/l در حمام آبکاری الکتریکی، مقدار مناسب تری جهت تولید پوشش نانو ساختار روی با اندازه ذرات ریزتر می باشد.

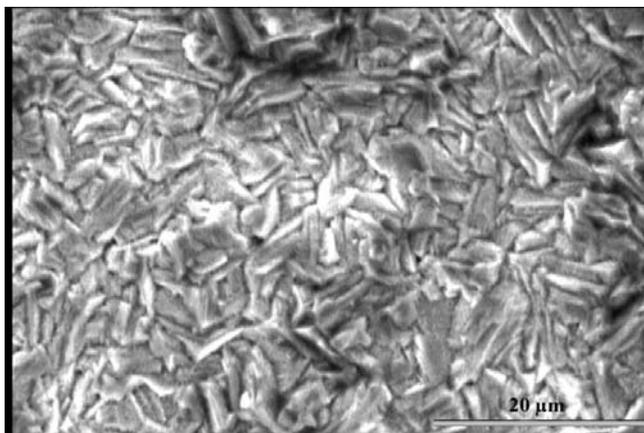
### References

- 1- U. Erb, G. Plaumbo, R. Zugic, K.T. Aust, "Structure-Property Relationships for Electrodeposited Nanocrystals", in "Processing and Properties of Nanocrystalline Materials", eds. C. Suryanarayana, C.J. Singh and F.H. Froes, The Minerals, Metals and Materials Society, pp. 93-110, 1996.
- 2- J.E.Gray, et al., "Protective coating on magnesium and its alloys", critical review, J. Alloys and Compounds, V. 336, 2002.
- 3- L.Leon, et al., "The dependency of microstructure and properties of nano-structured coating on plasmaspray condition", J. Surface and Coating Technology, V. 130, 2000.
- 4- Y.Wang, et al., "nanostructured Ni-WC-Co composite coatings fabricated by electrophoretic deposition", J. Surface and Coating Technology, V.200, pp. 3896-3902, 2006.
- 5- Metals handbook, vol.5, p:804, American Society of Metals, Metals Park, OH (1994).
- 6- U. Erb, "Electrodeposited Nanocrystals: Synthesis, Structure, Properties and Industrial Applications", Nanostructured Materials, Vol. 6. pp. 533-538, 1995.
- 7- M.Datta, et al., "Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication", J.Electrochimica Acta, V. 45, 2000.
- 8- C.N. Panagopoulos, et al, "Sliding wear behavior of Zinc-cobalt alloy electrodeposits", J. Mater. Process. Technol, V. 160, pp. 234-244 2006.
- 9- A.M. Alfantazi, et al, "The role of Zinc and Sulfuric acid concentrations on Zinc

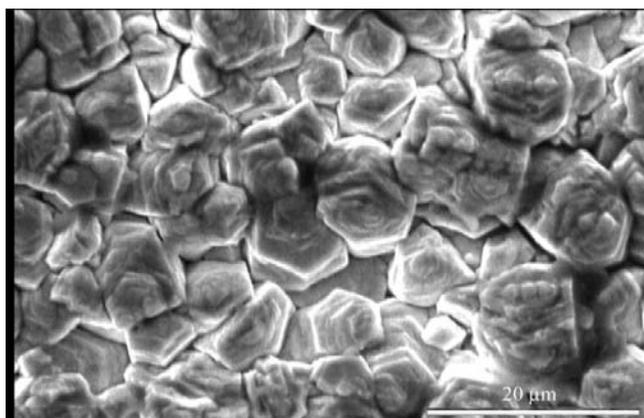
نهایت، نتایج آزمون زبری سطح، بیانگر کاهش میانگین زبری در غلظت های یکسان ساخارین است که از مقایسه آن با نتایج زبری سنجی سطحی برای نمونه های با غلظت های متفاوت ساخارین، نتایجی هم سو با هم یافت شد. هم چنین، با افزایش دانسیته جریان از ۲ به ۳ (A/dm<sup>2</sup>) و ریز شدن ساختار، میکروسختی افزایش یافته، اما این مقدار افزایش مقدار بهینه ای دارد که بیشترین متوسط میکروسختی و زبری سطح برای این نوع پوشش نانوکامپوزیتی در دانسیته جریان بین ۲ تا ۳ A/dm<sup>2</sup> رخ می دهد. با اعمال دانسیته جریان

- electrowinning from industrial sulfate based electrolyte", J. Appl. Electrochem, V. 31, pp. 313-317, 2001.
- 10- C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek. Structural Nanocrystalline Materials, Fundamentals and Applications. New York: Cambridge University Press, 2002.
- 11- KH. Saber, et al, "Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc", J. Materials Science and Engineering, V. A341, 2003.
- 12- A. Gomes, et al, "pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants", J. Electrochimica Acta, V. 51, 2006.
- 13- W. Paatsch, First AES International Pulse Plating Symposium, Boston, 1979.
- 14- S. Martin, proceeding of the AES Symposium on Continuous Strip Plating, Chicago, 1984.
- 15- J. Yu, et al, J. Electrochem, V. 146, 1999.
- 16- C.A. Loto, I. Olefjord, H. Mattsson, "Surface effects of organic additives on the electrodeposition of zinc on mild steel in acid-chloride solution", Corros. Prevent. Control. 8, pp. 82-88, 1992.
- 17- F. Galvani, I.A. Carlos, "Effect of the additive glycerol on zinc electrodeposition on steel", Met. Finish. 2, pp. 70-72, 1997.
- 18- M.C. Li, L.L. Jiang, W.Q. Zhang, H.Y. Qian, S.Z. Luo, J.N. Shen, "Electrodeposition of nanocrystalline zinc from acidic sulfate solutions containing thiourea and benzalacetone as additives", J. Solid State Electrochem. 11, pp. 549-553, 2007.
- 19- D.s. Baik, D.J. Fray, "Electrodeposition of zinc from high acid zinc chloride solutions", J. Appl. Electrochem. 31, pp. 1141-1147, 2001.

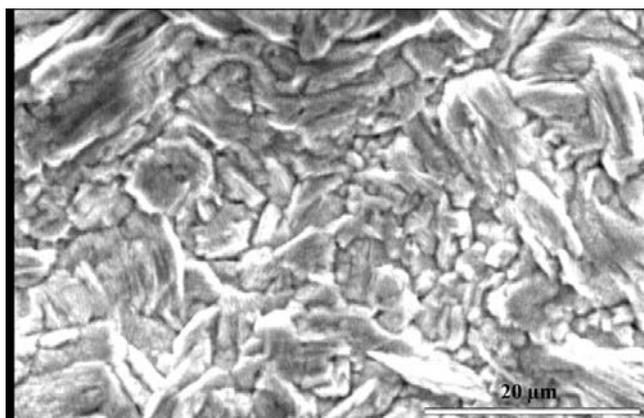




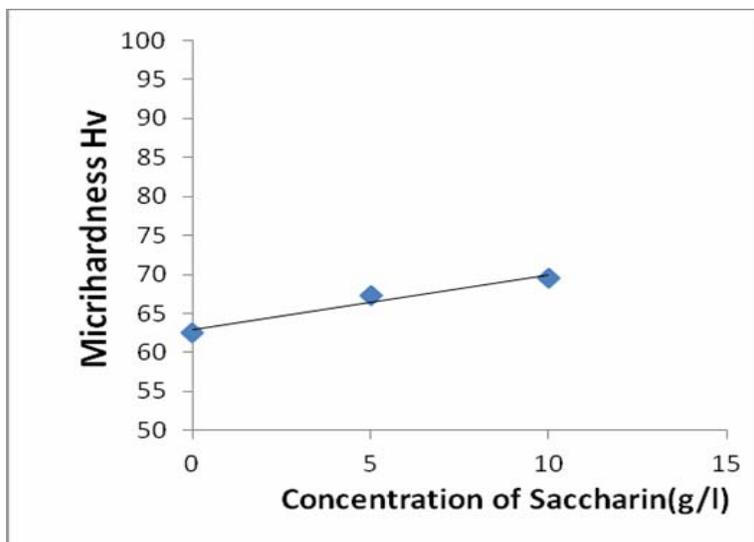
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش بدست آمده از حمام سولفات روی حاوی ۱۰ mM SDS (بدون ساخارین)



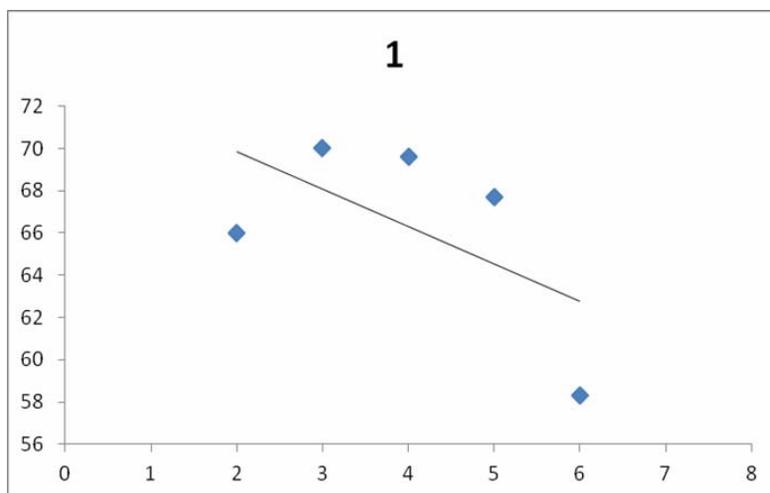
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش بدست آمده از حمام سولفات روی حاوی ۱۰ mM SDS و ۵ g/l ساخارین



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش بدست آمده از حمام سولفات روی حاوی ۱۰ mM SDS و ۱۰ g/l ساخارین

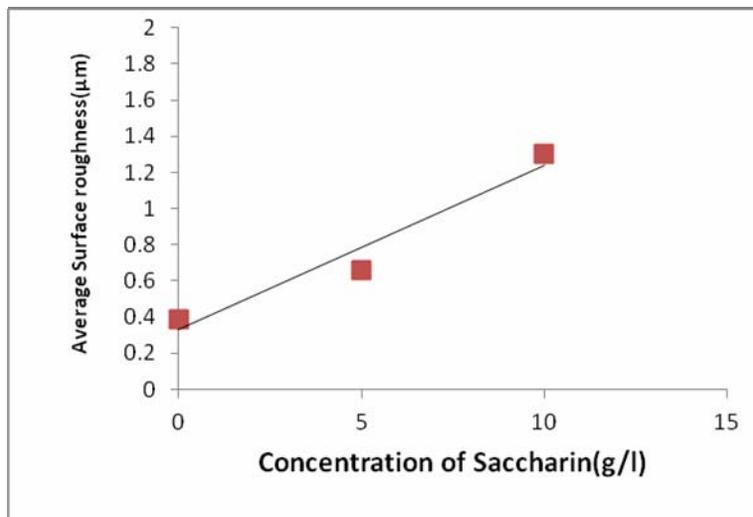


(a)

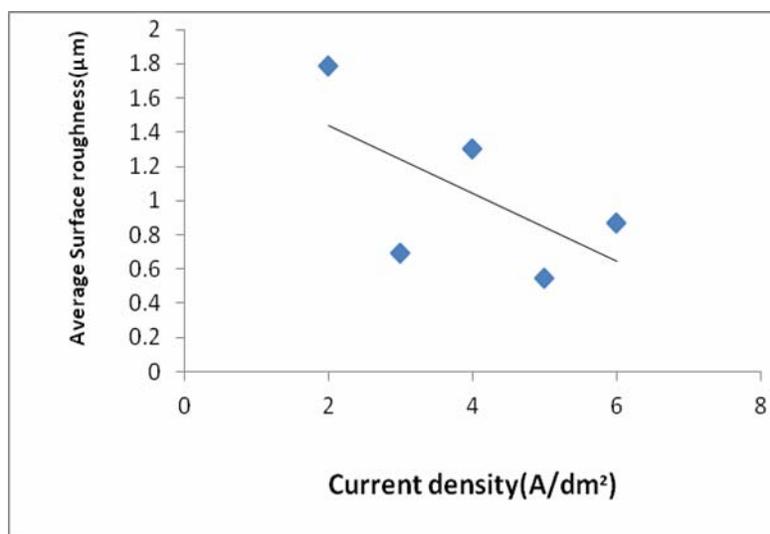


(b)

شکل ۶- اثر (a) غلظت ساخارین و (b) دانسیته جریان بر میکروسختی (HV) پوشش نانو ساختار روی

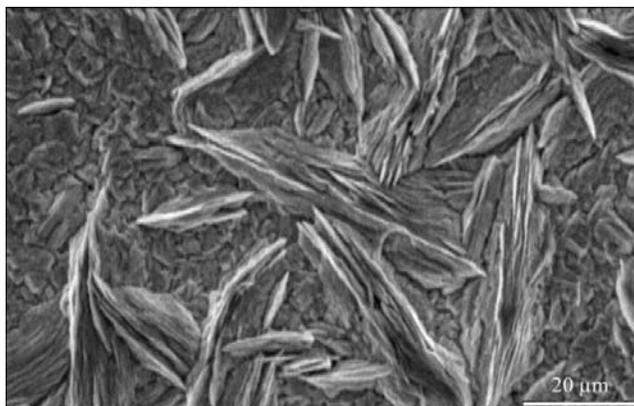


(a)

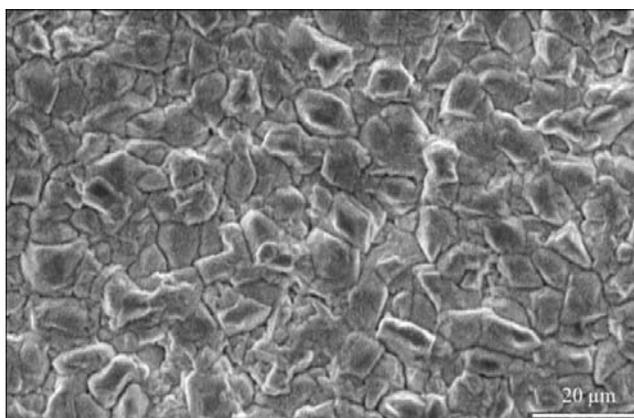


(b)

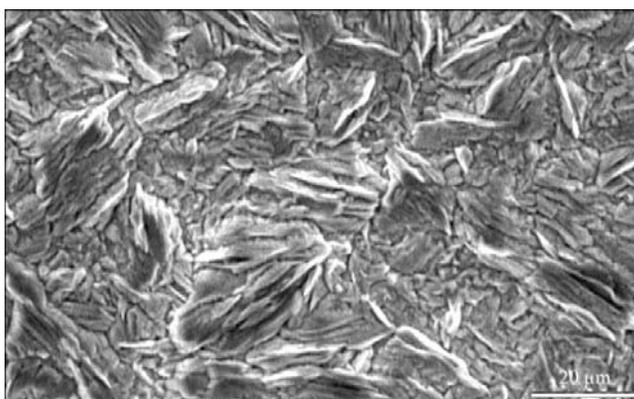
شکل ۷- اثر (a) غلظت ساخارین و (b) دانسیته جریان بر زبری ( $R_a$ ) پوشش نانوساختار روی



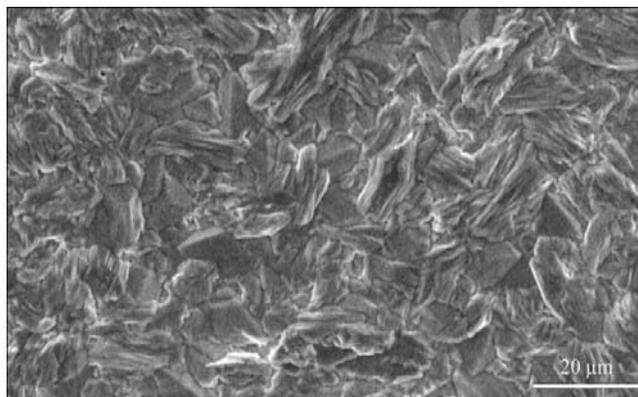
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

شکل ۸- اثر دانسیته جریان بر ریخت‌شناسی پوشش نانوساختار روی در دانسیته جریان های (a)  $2A/dm^2$  (b)  $3A/dm^2$  (c)  $4A/dm^2$  (d)  $5A/dm^2$  (e)  $6A/dm^2$

