

بررسی روند تغییرات و تاثیر پتانسیل زتا بر آبکاری کامپوزیتی نانوذرات آلومینا و نیکل

صادق میرزامحمدی

دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

حمید خرسند*

دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

محمود علی اف خضرائی

استادیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

چکیده

ایجاد خواص مکانیکی ارتقا یافته در پوشش های نانوکامپوزیتی $Ni-Al_2O_3$ مستلزم افزایش مقدار مشارکت نانوذرات آلومینا در زمینه نیکلی است. در این تحقیق، تاثیر تغییر پتانسیل زتای نانوذرات در اثر افزودن غلظت های مختلفی از شش حلال آلی (تری اتانول آمین، گلیسرین، متانول، فرمالدهید و اتانول) به الکترولیت، بر جذب آن ها در پوشش مورد بررسی قرار گرفت. مقدار 10 gL^{-1} به عنوان غلظت بهینه جهت رساندن مقدار مطلق پتانسیل زتای ذرات به محدوده $23-36 \text{ mV}$ تعیین شد. پوشش های حاصل، تحت میکروسکوپی الکترونی نشر میدانی (FESEM) و آنالیز طیف نگاری اشعه X (EDS) قرار گرفتند. در این تحقیق، بیشترین محتوای نانوذرات در پوشش ها با افزودن کرآمید به الکترولیت به دست آمد. در این حالت مقدار نانوذرات $5.7 \text{ wt.}\%$ بود. درحالیکه افزودن تری اتانول آمین به الکترولیت، محتوای نانوذرات را به $3.1 \text{ wt.}\%$ می رساند. این نتیجه موید تاثیر بسزای پتانسیل زتای بهینه 23 mV در اثر افزودن کرآمید است. در این حالت، مقدار جذب نانوذرات تا 46% نسبت به پتانسیل زتای 36 mV که در اثر افزودن تری اتانول آمین بر روی ذرات ایجاد می شود، افزایش یافت.

واژه های کلیدی: پتانسیل زتا، کامپوزیت، نیکل، آلومینا، آبکاری الکتریکی.

The Trend of Changes and the Effect of Zeta Potential on the Composite Electrodeposition of Alumina Nanoparticles and Nickel

S. Mirzamohammadi

Faculty of Materials Science and Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

H. Khorsand

Faculty of Materials Science and Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

M. Aliofkhazraei

Faculty of Materials Science and Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

Creation of the enhanced mechanical properties in Ni-alumina nanocomposite coatings needs to increase the amount of alumina nanoparticles participation in nickel matrix. In this study, the effect of nanoparticles' zeta values, affected by adding six organic solvents (triethanolamine, glycerol, formaldehyde, ethanol, methanol and carbamide) to electrolyte, on their adsorption was investigated. The results showed that, 10 gL^{-1} of the organic solvent was essential to conduct nanoparticles' zeta potential to the range $23-36 \text{ mV}$. Obtained coatings examined by field emission scanning electron microscopy (FESEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In this study, the maximum incorporated alumina in the coatings was acquired with adding of carbamide to electrolyte. In this case, the amount of nanoparticles was $5.7 \text{ wt.}\%$. Whereas, adding of triethanolamine to electrolyte leads to $3.1 \text{ wt.}\%$ of alumina content. This result confirms the important effect of optimum zeta potential of 23 mV due to adding of carbamide. In this case, the adsorbed nanoparticles increased up to 46% compared to zeta potential of 36 mV due to adding of triethanolamine.

Keywords: Zeta potential, Composite, Nickel, Alumina, electroplating.

رسوب هم زمان ذرات با اندازه نانو تاثیر فوق العاده ای بر روی کیفیت پوشش های کامپوزیتی خواهد داشت [۴ و ۵] و افزایش مقدار نانوذرات تقویت کننده، خواص مکانیکی پوشش های کامپوزیتی رسوب داده شده را ارتقا خواهد داد [۶]. بنابراین اصلاح مقدار این ذرات توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده است. مطالعه بر روی پدیده جذب ذرات روی سطح الکتروود بسیار مهم و دائما در حال افزایش است. به طوریکه این پدیده، به مبنای پیشرفت تکنولوژی رسوب کامپوزیتی الکتروشیمیایی تبدیل شده است. علاوه بر سطح ذرات، فاکتورهای زیادی وجود دارند که بر اندرکنش ذرات و سطح الکتروود تاثیر گذار

۱- مقدمه

پوشش های کامپوزیتی به وسیله رسوب همزمان ذرات خنثی در یک زمینه فلزی از یک حمام الکترولیتی یا غیر الکتریکی ایجاد می شوند [۱]. این روش به دلیل داشتن توانایی قابلیت ایجاد خواص مکانیکی مطلوبی همچون مقاومت به سایش، مقاومت به خوردگی و روانکاری با تقاضای زیادی مواجه شده است [۲ و ۳]. اما این خواص به هر دو فاز زمینه کامپوزیت و ذرات تقویت کننده کامپوزیت بسیار وابسته است. تحقیقات متعددی به این یافته دست پیدا کرده اند که

هستند و شامل غلظت ذرات، ساختار ذرات، ترکیب شیمیایی حمام، دانسیته جریان، دما، pH و تلاطم می شوند [۷ و ۸]. اما از آنجا که حالت سطح ذرات از بالاترین درجه اهمیت در فرایند رسوب الکتریکی برخوردار است، به طور وسیع توصیه شده است که به وسیله اصلاح سطحی این ذرات، می توان به طور قابل ملاحظه بر مشکل مذکور غلبه کرد [۹]. اولین توصیف ریاضی رسوب هم زمان الکتروشیمیایی به وسیله گالگیومی بر پایه یک مکانیزم دو مرحله ای بنا نهاده شده است. گالگیومی فرض کرد که ذرات در ابتدا، به صورت برگشت پذیر روی سطح جذب می شوند. سپس این ذرات، با دفن شدن بوسیله کاهش یون ها، در مرحله الکتروشیمیایی پایدار می شوند. ذرات به صورت برگشت پذیر روی سطح قرار می گیرند. به عبارت دیگر، جداسدن آن ها بسیار محتمل است. علاوه بر این، در حین فرایند رسوب الکتروشیمیایی یون های فلزی می توانند روی الکتروود و زیر ذرات رسوب کنند. در نتیجه، احتمال رانده شدن ذرات به وسیله رسوب فلز وجود دارد. به این پدیده، عنوان "راندن" اطلاق شده است [۱۰ و ۱۱]. هنگامی که ذرات درون الکتروود قرار می گیرند، یک لایه هیدراته اطراف آن ها تشکیل می شود. وجود این لایه هیدراته، در هنگام قرار گرفتن ذرات روی الکتروود، فاصله کوچکی را در فصل مشترک ذره-الکتروود ایجاد می نماید. ضخامت لایه هیدراته نشان دهنده درجه هیدراته شدن ذرات در الکتروود است. این ضخامت می تواند به وسیله مشخصات ذرات و خواص فیزیکی حلال الکتروود کنترل شود [۱۱]. به صورت متداول، از آب به عنوان حلال برای ساخت الکتروودهای آبکاری استفاده می شود. اما به جای کسری از آب و یا حتی کل آن، می توان از حلال های آلی استفاده نمود [۱۲]. بنابراین، استفاده از حلال های آلی در ترکیب محلول واتس (الکتروود متداول آبکاری نیکل) می تواند به عنوان راهکاری برای اصلاح سطح ذرات در نظر گرفته شود. تحقیقات نسبتاً معدودی در ارتباط با آبکاری الکتریکی با محلول های حاوی حلال های غیر آبی و تاثیر پتانسیل زتا بر رسوب ذرات انجام شده است.

پتانسیل زتا یک خاصیت فیزیکی ذرات خنثی است که در فصل مشترک فاز جامد با محلول های الکترولیتی بروز می نماید [۱۱]. ذره در داخل سیال دارای یک بار سطحی است. زمانی که یک ذره که در داخل سیال قرار می گیرد، یون هایی در اطراف سطح ذره جمع می شوند. تجمع این یون ها، لایه ای باردار را در سطح ذره ایجاد می نماید. این لایه یک فاصله فرضی بین ذره و مواد اطراف ذره ایجاد می نماید [۱۱ و ۱۳]. پتانسیل الکتریکی حاصل از این لایه را پتانسیل الکتروستاتیک یا پتانسیل زتا می نامند [۱۳]. پتانسیل زتا دارای یک نقش کلیدی در معلق شدن نانوذرات و جلوگیری از آگلومره شدن آنها در الکتروودهای آبکاری و میزان جذب آن ها در پوشش آبکاری شده است [۱۴ و ۱۵].

Saji و Shresta [۱۴] تاثیر مقدار الکل را در الکتروود نیکل بر مقدار ذرات سرامیکی رسوب داده شده در حین آبکاری نیکل مورد مطالعه قرار دادند. نصر اصفهانی و همکارانش [۱۴] ارتباط pH الکتروود و دانسیته جریان و پتانسیل زتا را بررسی نموده اند. Singh و Pandey [۱۵] از یک الکتروود آبی نیکل، حاوی حلال آلی دی اتانول آمین، برای ایجاد پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-TiO₂ استفاده نمودند. اما تابحال تحقیقی در ارتباط با مقایسه تاثیر افزودن حلال های

آلی مختلف و پتانسیل زتا ایجاد شده روی نانوذرات، بر عملکرد جذب، انجام نگرفته است. هدف این تحقیق، بررسی تاثیر افزودن حلال های آلی مختلف بر مقدار هیدراته شدن ذرات آلومینا در محلول واتس و مقدار ذرات جذب شده در پوشش های زمینه نیکلی است. جهت رسیدن به این هدف، از اندازه گیری پتانسیل زتا ذرات و میکروسکوپی الکترونی سطح مقطع پوشش ها و آنالیز عنصری پوشش ها استفاده می شود.

۲- روش تحقیق

الکتروود آبکاری با ترکیب حمام واتس تهیه شد. ترکیب پایه و شرایط آبکاری در جدول ۱ نشان داده شده است [۱۶]. هر کدام از حلال های آلی تری اتانول آمین، کربامید، گلیسرین، متانول، فرمالدهید و اتانول به طور جداگانه با درصد های وزنی مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵ در تهیه الکتروود استفاده شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی الکتروود آبکاری و شرایط فرایند [۱۶]

الکتروود آبکاری و فرایند	ترکیب شیمیایی و شرایط
NiSO ₄ .6H ₂ O	۲۵۰ gL ⁻¹
NiCl ₂ .6H ₂ O	۴۰ gL ⁻¹
H ₃ BO ₃	۳۵ gL ⁻¹
غلظت ذرات Al ₂ O ₃	۱۰ gL ⁻¹
pH	۳/۵ ± ۰/۲
دما	۵۳ ± ۲ (°C)
تلاطم مگنتیکی	۱۰۰ rpm
تلاطم اولتراسونیک	۲۰ W
فرکانس پالس	۱۰۰۰ (Hz)
سیکل کاری پالس	۵۰ (%)

۱۰ گرم بر لیتر از نانوذرات آلومینایی با اندازه متوسط حدود ۴۰ نانومتر همانطور که از شرکت سازنده (US Research Nanomaterials, Inc) دریافت شده بودند و بدون این که هیچ عملیاتی بر روی آن ها انجام بگیرد، به الکتروودها اضافه شدند. بعد از تهیه الکتروود آبکاری، نانوذرات آلومینا به آن اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه به وسیله همزن اولتراسونیک پراکنده می شود. سپس به مدت ۲ ساعت به وسیله همزن مگنتی متلاطم می شود. در حین این مدت، pH محلول، به وسیله پراب متر رومیزی، به طور پیوسته اندازه گیری می شود. pH در مقدار ۳/۵ تنظیم شد. بعد از پراکنده شدن ذرات در الکتروودها، پتانسیل زتا ذرات آلومینا به وسیله زتا سائزر اندازه گیری شد. پتانسیل های زتا ذرات در ترکیب های مختلف (جدول ۲) به صورت اتوماتیک بر پایه معادله هنری محاسبه شدند [۱۷] معادله (۱).

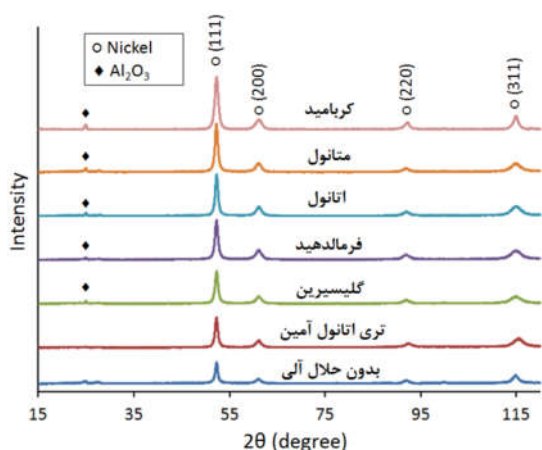
$$Z = \frac{3\eta U_E}{2ef(K_a)} \quad (1)$$

که در آن Z پتانسیل زتا، η لزجت مایع معلق کننده، U_E تحرک الکتروفوریتیک، ϵ ضریب دی الکتریک مایع معلق کننده و $f(K_a)$ تابع هنری است. هر آزمایش با چهار بار تکرار اندازه گیری، در

۳- نتایج

۳-۱- تشکیل پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-Al₂O₃ و آنالیز XRD

رفتار فازی پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-Al₂O₃ به وسیله XRD بررسی شد. این پوشش های نانوکامپوزیتی با استفاده از محلول واتس بدون حلال آلی و افزودن شش حلال آلی مختلف ایجاد شدند. مدل های تفرق هفت پوشش حاصل در شکل ۲ گزارش شده است.



شکل ۲- تاثیر افزودن حلال های آلی مختلف به محلول واتس بر مدل های XRD پوشش های Ni-Al₂O₃

مدل XRD پوشش بر وجود Ni و Al₂O₃ در پوشش ها دلالت دارد. پیک مربوط به فاز آلومینا دارای شدت کمی نسبت به بقیه پیک ها است زیرا محتوای آلومینا در پوشش های نانوکامپوزیتی نسبت به فاز زمینه کمتر است. در آزمایش XRD، فازی که محتوای آن کمتر از ۵ درصد وزنی باشد معمولا به سختی شناسایی می شود. همانطور که در شکل ۲ نیز مشاهده می شود، پیک آلومینا مربوط به پوشش های ایجاد شده با الکترولیت حاوی کرپامید با وضوح بیشتری نسبت به پوشش های ایجاد شده با الکترولیت واتس بدون حلال آلی قابل تشخیص است. تحقیقات متعددی نشان داده اند که پوشش های خالص نیکلی به صورت ترجیحی روی صفحه (۲۰۰) رشد می کنند. اما با اضافه شدن ذرات آلومینا به صورت ترجیحی روی (۱۱۱) رشد خواهند کرد [۱۸ و ۱۹]. این امر به دلیل شباهت فاصله صفحه (۱۱۱) در نیکل با صفحه (۴۰۰) در آلومینا ($d_{Ni(111)}=0.2032 \text{ nm}$ و $d_{alumina(400)}=0.2032 \text{ nm}$) می باشد [۲۰ و ۲۱]. همانطور که در مدل XRD نشان داده شده در شکل ۲ مشخص است، وجود ذرات آلومینایی در همه پوشش های کامپوزیتی زمینه نیکلی سبب شده است که آن ها به صورت ترجیحی بر روی صفحات (۱۱۱) رشد کنند.

۳-۲- روند تغییرات پتانسیل زتای ذرات

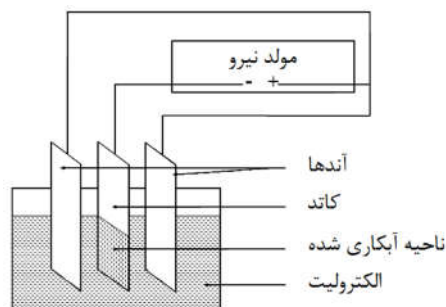
شکل ۳ تغییرات پتانسیل زتای ذرات آلومینا در الکترولیت واتس در اثر افزوده شده غلظت های متفاوتی از هریک از حلال های آلی تری اتانول آمین، گلیسرین، فرمالدهید، اتانول، متانول و کرپامید را نشان می دهد. پتانسیل زتای ذرات آلومینا در محلول واتس بدون افزودن هیچکدام از حلال های آلی مقدار ۴/۱- را نشان می دهد. این شکل

الکترولیت های واتس اصلاح شده صورت گرفت. تعداد و ترکیب شیمیایی نمونه هایی که تحت آزمایش پتانسیل زتا قرار گرفتند در جدول ۲ نشان داده شده است. ورق های فولادی با مساحت ۲۰ cm² به عنوان کاتد و ورق نیکل خالص به عنوان آنود استفاده شدند. طرحواره ای از نحوه قرارگیری اجزای پیل استفاده شده در این تحقیق، در شکل ۱ نشان داده شده است. قبل از آبکاری الکتریکی، نمونه هایی که به عنوان زیرپایه پوشش در نظر گرفته شده اند به صورت مکانیکی تا شماره ۱۰۰۰ پولیش شدند و سپس ترتیبی از چربی گیری ها برای زدودن آلودگی های سطحی انجام گرفت. قبل از شروع آبکاری، سطح نمونه های فولادی در یک حمام مخلوط اسیدی فعال شدند. در حین فرایند آبکاری هم زمان، حمام آبکاری به وسیله همزن مگنتی با سرعت هم زدن ۱۰۰ rpm در حال تلاطم بود. زمان آبکاری در همه نمونه ها ۳۰ دقیقه بود.

ابتدا نمونه ها از یک محل یکسان بریده شدند. سپس نمونه ها به نحوی مانع شدند که قسمت بریده شده آن ها در سطح اصلی مانع و آماده ساییدن باشد. توزیع ذرات در سطح مقطع پوشش های ایجاد شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی MIRA3TE-SCAN مشاهده شد. مقدار ذرات موجود در پوشش با استفاده از طیف نگاری اشعه X (EDX) متصل به FE-SEM معین شد. جهت تعیین این مقدار، ذرات آلومینا در پنج موقعیت مختلف از هر پوشش آزمایش شدند. میانگین این مقادیر به عنوان مقدار نهایی محاسبه و گزارش گردید.

جدول ۲- مشخصات نمونه های آزمایش اندازه گیری پتانسیل زتا متشکل از الکترولیت واتس حاوی ۱۰ gL⁻¹ نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف از حلال های آلی

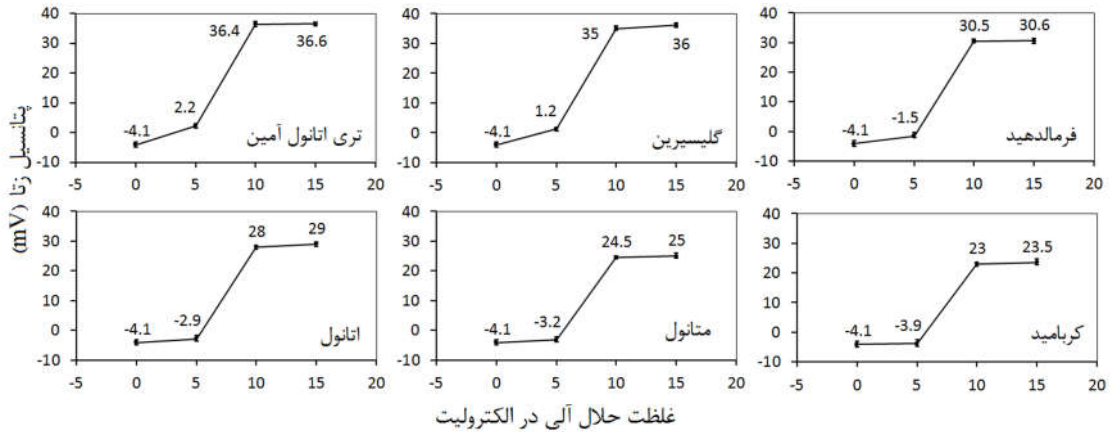
شماره نمونه	حلال آلی افزوده شده	مقدار حلال آلی (gL ⁻¹)
۱	بدون حلال آلی	صفر
۲ و ۳ و ۴	تری اتانول آمین	۵ و ۱۰ و ۱۵
۵ و ۶ و ۷	گلیسرین	۵ و ۱۰ و ۱۵
۸ و ۹ و ۱۰	فرمالدهید	۵ و ۱۰ و ۱۵
۱۱ و ۱۲ و ۱۳	اتانول	۵ و ۱۰ و ۱۵
۱۴ و ۱۵ و ۱۶	متانول	۵ و ۱۰ و ۱۵
۱۷ و ۱۸ و ۱۹	کرپامید	۵ و ۱۰ و ۱۵



شکل ۱- طرحواره ای از پیل کاربردی آبکاری الکتریکی کامپوزیت نانوذرات آلومینا و نیکل

غلظت های مختلف، با نرخ های متفاوتی انجام شده است. افزودن پنج درصد وزنی از هریک از حلال های آلی به الکترولیت، پتانسیل زتا را به

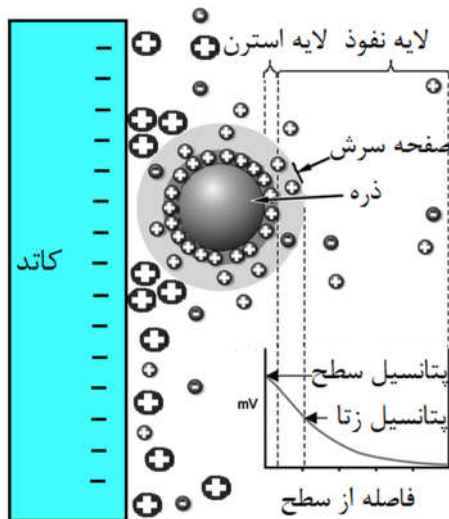
نشان می دهد که افزودن هریک از حلال های آلی به الکترولیت سبب تغییرات مثبت پتانسیل زتای ذرات شده است. اما این تغییرات در



شکل ۳- ارتباط بین پتانسیل زتای ذرات Al₂O₃ و غلظت های مختلف از حلال های آلی در محلول واتس (تری اتانول آمین، گلیسرین، فرمالدهید، اتانول، متانول و کرآمید)

این افزودنی در مقدار های بسیار کم نمی تواند تغییر قابل توجه و مطلوبی را در پتانسیل زتای ذرات ایجاد نماید.

مقدار اندکی در جهت مثبت تغییر داده است. با توجه به اینکه مقدار مرجع پتانسیل زتا ۴/۱- است، این تغییرات اندک سبب شده است که با افزودن پنج درصد وزنی از حلال ها، مقدار مطلق پتانسیل های زتا حتی کاهش یابد. این مقادیر پتانسیل زتای به دست آمده، در اثر افزودن پنج درصد وزنی از هریک از حلال های آلی، با توجه به نتایج تحقیقات [۱۷ و ۲۲] مقادیر بسیار کمی محسوب می شود زیرا این تحقیقات نشان داده اند که پتانسیل زتا یک مقدار کلیدی برای معلق شدن نانوذرات و جلوگیری از آگلومره شدن آن ها در الکترولیت های آبکاری است. در اصل، یک اکسید فلزی مثل Al₂O₃ در یک محلول آبی تمایل به قطبی شدن دارد و اینکه از نظر الکتریکی باردار شود. این باردار شدن با جذب یون های موجود در محلول مثل H⁺ صورت می گیرد.



شکل ۴- شماتیک ایجاد پتانسیل در اثر تشکیل لایه هایی مختلف از یون ها در اطراف ذره: لایه نفوذ^۱، لایه استرن^۲، صفحه سرش^۳ و نزدیک شدن ذره به سطح کاتد

به عبارت دیگر، یک حداقل ضخامت مربوط به لایه هیدراته لازم است تا پراکندگی ذرات در محلول الکترولیت پایدارتر و بیشتر شود. براساس استاندارد بیان شده در دستور کار Zetasizer [۲۳]، هرچه قدر پتانسیل زتا از مقدار مطلق ۳۰ mV بیشتر شود سوسپانسیون در حالت ایده آل تری به حالت کلئیدی در می آید و پراکندگی ذرات در الکترولیت پایدارتر می شود. اما با افزایش غلظت هر یک از حلال های

این اکسید، یک اکسید آفوتور است. بنابراین، مثبت یا منفی شدن بار و مقدار آن، تابع میزان جذب یون های الکترولیت روی سطح ذرات و به عبارت دیگر میزان هیدراته شدن است. مقدار هیدراته شدن ذرات به عواملی همچون ویژگی های ذرات، نمک های فلزی، مواد بافر کننده و افزودنی ها و نوع حلال بستگی دارد. نحوه استقرار لایه های مختلف دارای بار در اطراف ذرات و ایجاد پتانسیل زتا و نزدیک شدن ذرات به سطح کاتد در شماتیک رسم شده در شکل ۴ نشان داده شده است. هر چقدر مقدار تجمع یون ها و بار الکتریکی روی ذرات افزایش یابد، ضخامت لایه هیدراته تشکیل شده بر روی ذرات افزایش می یابد. مطابق با معادله پتانسیل زتا، افزایش ضخامت لایه هیدراته شده اطراف نانوذرات، سبب افزایش پتانسیل زتا خواهد شد. افزایش پتانسیل زتا و فاصله گرفتن آن از مقادیر ناچیزی نزدیک به صفر، سبب می شود که احتمال آگلومراسیون ذرات آلومینا در الکترولیت کاهش یابد. بنابراین، اضافه شدن حلال های آلی با غلظت ۵ درصد وزنی که سبب ایجاد پتانسیل زتا با مقادیر مطلق نزدیک به صفر (کمتر از ۸ mV) شده است، نمی تواند مناسب باشد. نتایج تحقیقات دیگر [۱۶ و ۱۷ و ۲۲] در مورد اضافه شدن H₂P و SDS به محلول واتس جهت ایجاد پوشش های کامپوزیتی Ni-Al₂O₃ نشان داده است که اضافه شدن

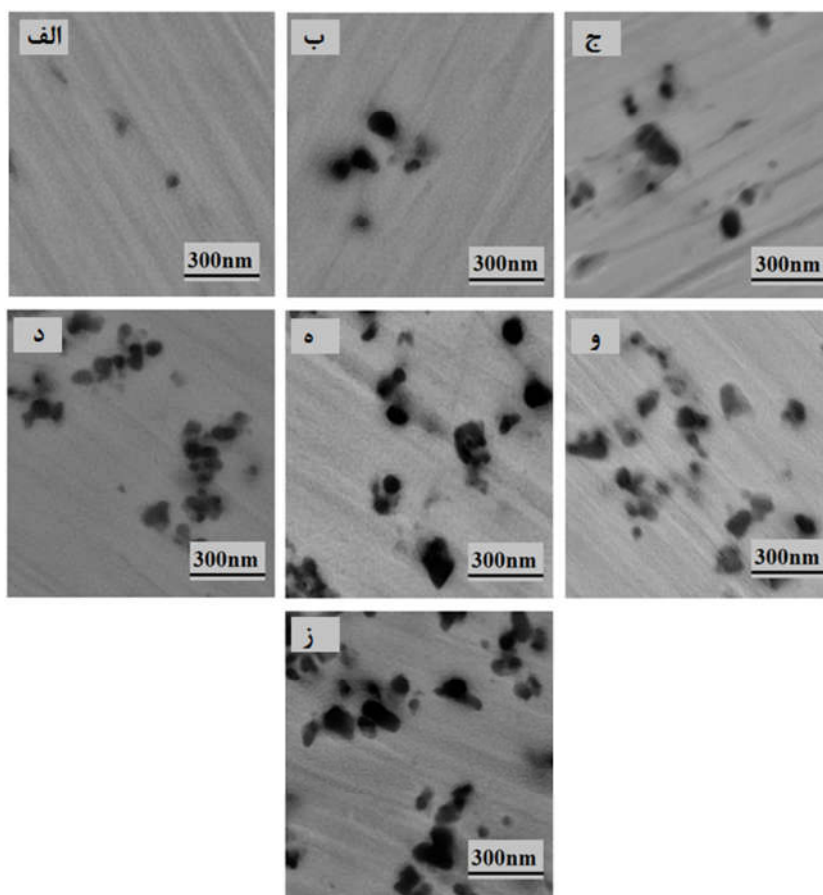
¹ Diffuse layer
² Stern layer
³ Slipping plane

گلیسرین، فرمالدهید، اتانول، متانول و کربامید را نشان می دهد. ذرات آلومینا به رنگ تیره در زمینه روشن نیکی قابل تشخیص می باشند. همانطور که از شکل بر می آید، مقدار مشارکت ذرات تقویت کننده آلومینا در زمینه پوشش های کامپوزیتی زمینه نیکی دارای یک روند افزایشی است. مقدار عددی ذرات آلومینا با استفاده از آنالیز EDX معین شده و در شکل ۶ آورده شده است. مطابق با نتایج تحقیقات [۱۷ و ۲۲] در حالتیکه هیچگونه سرفکتانتی به محلول واتس اضافه نشده است و پتانسیل نانوذرات در الکترولیت، بسیار کم و یا نزدیک به صفر است (مقدار مطلق کمتر از ۸ mV)، کمترین مقدار جذب ذرات در پوشش اتفاق می افتد. این نتیجه در تحقیق حاضر نیز تکرار شده است. به عبارت بهتر زمانیکه پتانسیل ذرات به مقدار قابل ملاحظه کمتر از بقیه نمونه ها است (۴/۱ mV- در این تحقیق)، مقدار ذرات قرار گرفته در پوشش نیز، در کمترین حالت قرار گرفته است.

آلی در محلول واتس از ۵ به ۱۰ درصد وزنی افزایش قابل ملاحظه ای در پتانسیل زتای ذرات مشاهده می شود. در غلظت ۱۰ درصد وزنی از حلال های آلی بیشترین مقدار پتانسیل زتا (۳۶ mV) مربوط به محلول حاوی تری اتانول آمین و کمترین مقدار (۲۳ mV) مربوط به حلال آلی کربامید است. توجه به مقادیر پتانسیل زتا، مربوط به افزودن ۱۵ درصد وزنی حلال های آلی به الکترولیت واتس، نشان می دهد که این مقدار نسبت به حالت ۱۰ درصد وزنی، تغییرات قابل توجهی را در پی نخواهد داشت. بنابراین جهت بررسی تاثیر حلال های آلی (تری اتانول آمین، گلیسرین، فرمالدهید، اتانول، متانول و کربامید) بر تشکیل پوشش های نانوکامپوزیتی $Ni-Al_2O_3$ از الکترولیت های حاوی ۱۰ درصد وزنی حلال های آلی مختلف استفاده می شود.

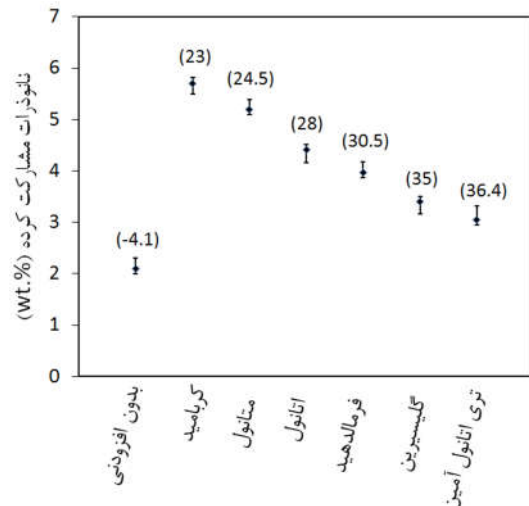
۳-۳- تاثیر پتانسیل زتای ذرات بر آبکاری کامپوزیتی نانوذرات آلومینا و نیکل

تصاویر FESEM نشان داده شده در شکل ۵ موفولوژی پوشش های کامپوزیتی $Ni-Al_2O_3$ ایجاد شده با محلول واتس بدون افزودنی و حاوی ۱۰ درصد وزنی از هریک از حلال های آلی تری اتانول آمین،



شکل ۵- ریزنگار های FE-SEM از توزیع ذرات Al_2O_3 در سطح مقطع پوشش های کامپوزیتی $Ni-Al_2O_3$ آبکاری شده با محلول واتس الف) بدون افزودنی، ب) حاوی تری اتانول آمین، ج) گلیسرین، د) فرمالدهید، ه) اتانول، و) متانول، ز) کربامید. ذرات آلومینا به رنگ تیره در زمینه نیکی روشن دیده می شوند. (بزرگنمایی ۴۰ kx)

در شکل ۶ مقدار نانوذرات آلومینای موجود در پوشش های کامپوزیتی $Ni-Al_2O_3$ ایجاد شده با الکترولیت حاوی حلال های آلی مختلف همراه با پتانسیل زتای نانوذرات آلومینا در حضور هر کدام از حلال های آلی نشان داده شده است.



شکل ۶- نمودار تاثیر نوع حلال اضافه شده به محلول واتس بر درصد وزنی نانوذرات آلومینا در پوشش های زمینه نیکلی. پتانسیل زتای نانوذرات آلومیناف در حضور هر کدام از حلال های آلی، در پرازن نشان داده شده است.

این پتانسیل زتای بسیار کم و نزدیک به صفر، احتمال آگلومره شدن ذرات و کاهش جذب ذرات در پوشش را در محلول افزایش می دهد. زیرا این نکته می تواند بیان شود که لایه هیدراته یا مضاعفی که در اطراف ذرات تشکیل می شود به اندازه ای ضخیم نیست که بتواند ذرات را به اندازه کافی از یکدیگر جدا نگه دارد و بتواند موجب اصلاح پایدار بودن پراکنندگی ذرات شود. با توجه به نتایج تحقیق [۲۴]، یکی از خواص لایه هیدراته ای که در اطراف ذرات تشکیل می شود، جلوگیری از آگلومره شدن آن ها و اصلاح تداوم پراکنده بودن ذرات در الکترولیت می باشد.

بنابراین، با اضافه شدن هر یک از حلال های آلی (استفاده شده در این تحقیق) به الکترولیت، پتانسیل ذرات به اندازه قابل توجهی افزایش یافته است (در محدوده $26mV$ - $23mV$ نسبت به $4/1 mV$) و متعاقب آن، با توجه به شکل ۶، مقدار محتوای ذرات، در پوشش هایی که با الکترولیت های حاوی حلال های آلی ایجاد شده اند، بیشتر از پوشش ایجاد شده با الکترولیت بدون افزودنی است. اما با تغییر حلال های آلی (تری اتانول آمین، گلیسیرین، فرمالدهید، اتانول، متانول و کربامید) به ترتیب در محلول واتس، علی رغم اینکه پتانسیل ذرات کاهش یافته است، مقدار ذرات مشارکت کرده در پوشش افزایش یافته است. افزایش مقدار ذرات آلومینا در پوشش زمینه نیکلی در اثر کاهش پتانسیل زتا در مورد افزودن اتانول به حمام آبکاری در تحقیق [۱۴] مشاهده شده است.

بنابراین، با توجه به نتایج این تحقیق و مقالات [۱۴ و ۱۷ و ۲۲] این مطلب می تواند نتیجه گرفته شود که جهت ایجاد پایداری در پراکنندگی ذرات در محلول الکترولیت وجود یک لایه دوگانه با ضخامت

کافی در اطراف ذرات ضروری است. نزدیک بودن مقدار پتانسیل زتا به مقدار صفر، کاهش سطحی بین نانوذرات و الکترولیت را کاهش می دهد و احتمال آگلومراسیون و عدم جذب [۲۴] را افزایش می دهد. اما توجه به این نکته نیز ضروری است که نتایج این تحقیق نشان می دهد که ضخامت بیش از حد لایه هیدراته در اطراف ذرات، سبب ایجاد فاصله بیشتر بین ذرات و الکترولیت می شود. این امر در فرایند رسوب الکترولیتی هم زمان بسیار مضر است. مثلا در فرایند پوشش دهی با استفاده از محلول واتس حاوی تری اتانول آمین، که سبب ایجاد بیشترین پتانسیل زتا بر روی ذرات نسبت به بقیه حلال های آلی می شود، کمترین میزان جذب ذرات نسبت به الکترولیت های حاوی حلال های آلی دیگر انجام گرفته است. همانطور که نتایج نشان داده شده در شکل ۵ و ۶ نشان می دهند، با تغییر دادن حلال های آلی تری اتانول آمین، گلیسیرین، فرمالدهید، اتانول، متانول و کربامید، به ترتیب در محلول واتس، پتانسیل زتا که نشان دهنده ضخامت لایه هیدراته است، کاهش می یابد و متعاقب آن، جذب ذرات به مقدار بیشتری در پوشش انجام می گیرد. علاوه بر این افزایش مقدار مشارکت ذرات در پوشش ها با تغییر حلال های آلی می تواند به ۳ دلیل زیر نیز باشد:

۱- Stappers و Fransaer در تحقیق خود

نشان داده است که درحین کاهش یافتن یون های فلزی روی سطح کاتد و تشکیل لایه فلزی، برخی از ذرات به کنار رانده می شوند که به این کار "راندن" اطلاق می گردد [۱۱]. بنابراین ذراتی که دارای لایه های هیدراته با ضخامت کمتری باشند احتمال رانده شدن آنها از سطح کمتر شده و احتمال مشارکت آنها در پوشش افزایش می یابد.

۲- Gul و همکارانش نشان می

دهد، زمانی که غلظت ذرات در فصل مشترک الکترولیت و کاتد مثلا در اثر افزایش درصد نانوذرات در الکترولیت افزایش یابد احتمال برخورد الاستیک ذرات در آن موضع افزایش یافته و اثر مانعی ذرات^۱ به وجود آمده و درصد مشارکت ذرات در پوشش کاهش می یابد [۷]. با توجه به این موضوع به نظر می رسد ذراتی که لایه هیدراته ضخیمی بر روی آنها تشکیل می شود علاوه بر اینکه احتمال جذب آن ها کاهش می یابد، با برگشتن به فصل مشترک بین الکترولیت و کاتد سبب افزایش یافتن غلظت موضعی ذرات و افزایش برخورد الاستیک با ذرات آلومینایی که در راه کاتد هستند می شوند. این افزایش در احتمال برخورد های الاستیک، می تواند دلیلی بر کاهش درصد مشارکت ذرات در پوشش های مرتبط با حلال های آلی از کربامید تا تری

^۱ Shield Effect

اتانول آمین باشد. بر اساس نتایج گرفته شده توسط گالگلیومی [۲۵] در مواقعی که درصد ذرات موجود در یک محلول بیشتر از یک حد مشخص باشد، مقدار ذرات مشارکت کرده در پوشش کاهش می یابد و این امر به دلیل کاهش قدرت ترساز آلی الکترولیت برای آن حجم از ذرات می باشد. به عبارت دیگر اگر قدرت ترساز آلی الکترولیت از یک الکترولیت دیگر بیشتر باشد احتمال افزایش مشارکت بیشتر ذرات در پوشش برای یک حجم یکسان از ذرات در محلول آبرکاری وجود دارد. بنابراین با نظر گرفتن مقدار ثابت غلظت نانوذرات در محلول های آبرکاری می توان نتیجه گرفت افزایش مقدار نانوذرات در پوشش های مربوط به حلال های آلی مختلف از تری اتانول آمین تا کربامید می تواند به دلیل افزایش قدرت ترساز آلی آن ها باشد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، جهت افزایش مشارکت نانوذرات آلومینا در پوشش های نانوکامپوزیتی $Ni-Al_2O_3$ از الکترولیت هایی حاوی حلال های آلی تری اتانول آمین، گلیسرین، فرمالدهید، اتانول، متانول و کربامید استفاده شد. از هر حلال آلی، سه غلظت مختلف به محلول واتس اضافه شد و تغییرات پتانسیل زتای حاصل از افزودن این حلال ها مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از غلظت بهینه انتخاب شده از حلال های آلی، پوشش های نانوکامپوزیتی $Ni-Al_2O_3$ روی زیرلایه های فولادی آبرکاری شدند. پوشش های حاصل از نظر مورفولوژی، مقدار ذرات مشارکت کرده در پوشش و روند تغییرات و تاثیر پتانسیل زتا بر مشارکت نانوذرات آلومینا مورد ارزیابی قرار گرفتند.

پتانسیل زتای نانوذرات آلومینا در محلول واتس حاوی حلال های آلی مذکور، با سه غلظت مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی، اندازه گیری شد. اندازه گیری های پتانسیل زتا نشان می دهد که اضافه شدن این حلال های آلی تا ۵ درصد وزنی نمی تواند تغییر قابل توجه و مطلوبی را در پتانسیل زتای ذرات ایجاد نماید. اما با افزایش این غلظت تا ۱۰ درصد وزنی، مقدار مطلق پتانسیل زتای ذرات به محدوده $36mV-23mV$ می رسد و افزایش بیشتر حلال های آلی تغییر قابل توجهی را ایجاد نمی نماید. بنابراین، مقدار ۱۰ درصد وزنی به عنوان غلظت بهینه تعیین شد.

با تغییر حلال های آلی به ترتیب ذکر شده در بالا، محتوای ذرات تقویت کننده آلومینا در پوشش افزایش می یابد. این افزایش می تواند به دلایل کاهش احتمال رانده شدن ذرات از سطح، کاهش احتمال برخورد الاستیک ذرات در فصل مشترک الکترولیت-کاتد و کاهش اثر مانعی ذرات و افزایش قدرت ترساز الکترولیت برای حجم معینی از ذرات باشد. علاوه بر این پتانسیل زتای ذرات با افزودن هر یک از حلال های آلی به الکترولیت، به مقدار قابل توجهی افزوده می شود. با افزایش

پتانسیل زتا، محتوای ذرات پوشش ها نسبت به الکترولیت بدون افزودنی، افزایش می یابد. بیشترین محتوای نانوذرات در پوشش ها با افزودن کربامید به الکترولیت به دست آمد. در این حالت مقدار نانوذرات $5/7 wt. \%$ بود. درحالیکه افزودن تری اتانول آمین به الکترولیت، محتوای نانوذرات را به $3/1 wt. \%$ می رساند. این نتیجه موید تاثیر بسزای پتانسیل زتای بهینه $23 mV$ در اثر افزودن کربامید است. در این حالت، مقدار جذب نانوذرات تا 46% نسبت به پتانسیل زتای $36 mV$ که در اثر افزودن تری اتانول آمین بر روی ذرات ایجاد می شود، افزایش یافت.

بدین ترتیب، نتیجه می شود که جهت ایجاد پایداری در پراکندگی ذرات وجود یک لایه هیدراته در اطراف ذرات ضروری است. ولی ضخامت زیاد لایه هیدراته در اطراف ذرات سبب ایجاد فاصله بیشتر، بین ذرات و الکتروود می شود. با تغییر هریک از حلال های آلی تری اتانول آمین، گلیسرین، فرمالدهید، اتانول، متانول و کربامید، در الکترولیت، به ترتیب، مقدارهای پتانسیل زتا کاهش می یابد و مقدار های ذرات رسوب کرده در پوشش افزایش می یابد. به نظر می رسد که این افزایش ذرات در پوشش به دلیل کاهش ضخامت لایه هیدراته مذکور باشد. با کاهش ضخامت لایه هیدراته، ذرات می توانند به الکتروود نزدیک تر شوند.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مراتب تشکر خود را از مهندس افسانه جهانی به سبب همکاری های علمی در فرایندهای الکترونیکی فرایند اعلام می نمایند و از دکتر مهرداد وحدتی و مهندس نادر عاملی به سبب همکاری در اتمام این پژوهش تقدیر می نمایند.

۶- مراجع

- [1] Kuo S-L, Chen Y-C, Ger M-D, Hwu W-H. Nano-particles dispersion effect on Ni/Al_2O_3 composite coatings, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 86, pp.5-10, 2004.
- [2] Mirzamohammadi S, Aliov MK, Aghdam ASR, Velashjerdi M, Naimi-Jamal MR. Tribological properties of tertiary $Al_2O_3/CNT/nanodiamond$ pulsed electrodeposited $Ni-W$ nanocomposite. *Materials Science and Technology*, Vol. 27, pp.546-50, 2011.
- [3] Zheng H-Y, An M-Z., Electrodeposition of $Zn-Ni-Al_2O_3$ nanocomposite coatings under ultrasound conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.459, pp.548-52, 2008.
- [4] Low C, Wills R, Walsh F., Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit, *Surface and Coatings Technology*, Vol.201, pp.371-83, 2006.
- [5] Gul H, Uysal M, Akbulut H, Alp A., A reciprocating wear study on the effect of surfactant concentration and sliding speed in the electro codeposited $Ni/SiCp$ metal matrix composites, *Journal of Composite Materials*, DOI: 0021998315609974, 2015.
- [6] مرادخانی علیرضا، بهاروندی حمیدرضا، تاجداری مهدی، احمدی حافظ، بررسی خواص مکانیکی سرامیکهای $Al_2O_3-nanoSiC$ تولید شده به روش پرس گرم در دماهای مختلف زینتر، نشریه علمی پژوهشی مهندسی مکانیک تبریز، دوره ۴۱، شماره ۱، صفحه ۴۷ تابستان ۱۳۹۰.
- [7] Gül H, Kılıç F, Uysal M, Aslan S, Alp A, Akbulut H., Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by

- electrodeposition, Applied Surface Science, Vol.258, pp.4260-7, 2012.
- [8] Wu G, Li N, Zhou D, Mitsuo K., Electrodeposited Co-Ni-Al₂O₃ composite coatings, Surface and Coatings Technology, Vol.176, pp.157-64, 2004.
- [9] Hovestad A, Janssen L., Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.25, pp.519-27, 1995.
- [10] Stappers L, Fransaer J., Growth of metal around particles during electrodeposition, Journal of The Electrochemical Society, Vol.153, pp.472-82, 2006.
- [11] Stappers L, Fransaer J., AFM Study of the Incorporation of Particles during Electrodeposition, Journal of The Electrochemical Society, Vol.154, pp.598-611, 2007.
- [12] Izutsu K., "lectrochemistry in nonaqueous solutions" John Wiley & Sons, Inc., New York, 2009.
- [۱۳] نرصاصفهانى عليرضا ، دانشى سيد جواد ، فرمنش خسرو، تأثير پتانسیل زتا بر نحوه رسوب نانوذرات خنثی در پوشش های نانوکامپوزیتی حاصل از آبکاری الکتریکی، نشریه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۳، شماره ۴، صفحه ۱۳ زمستان ۱۳۸۸.
- [14] Shrestha NK, Saji T., Non-aqueous composite plating of Ni-ceramic particles using ethanol bath and anti-wear performance of the coatings, Surface and Coatings Technology, Vol.186, pp.444-9, 2004.
- [15] Singh V, Pandey P. "Electrodeposition of Ni composites and nanocomposites from aqueous organic solution", Journal of New Materials for Electrochemical Systems, Vol.8, pp.299, 2005.
- [۱۶] لاجوردی سید احمد، شهرابی فراهانی تقی. بررسی تأثیر پارامترهای پالس در رسوب نشانی الکتریکی همزمان نیکل-آلومینا پوشش نانو کامپوزیتی، پایان نامه دکتری، دانشگاه تربیت مدرس، تابستان ۱۳۹۲.
- [17] Chen L, Wang L, Zeng Z, Zhang J., Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ composite coatings, Materials Science and Engineering, Vol.A434, pp.319-25, 2006.
- [18] Lekka M, Lanzutti A, Casagrande A, de Leitenburg C, Bonora P, Fedrizzi L., Room and high temperature wear behaviour of Ni matrix micro-and nano-SiC composite electrodeposits, Surface and Coatings Technology, Vol.206, pp.3658-65. 2012.
- [19] García-Lecina E, García-Urrutia I, Díez J, Morgiel J, Indyka P., A comparative study of the effect of mechanical and ultrasound agitation on the properties of electrodeposited Ni/Al₂O₃ nanocomposite coatings, Surface and Coatings Technology, Vol.206, pp.2998-3005, 2012.
- [20] Gupta A, Barkam S, Lahiri D, Balasubramaniam R, Balani K., Effect of Alumina Dispersion on Microstructural and Nanomechanical Properties of Pulse Electrodeposited Nickel-Alumina Composite Coatings, Journal of Materials Science & Technology, Vol.30, pp.808-13, 2014.
- [21] Miller DL, Keller MW, Shaw JM, Chiaramonti AN, Keller RR., Epitaxial (111) films of Cu, Ni, and CuxNiy on α -Al₂O₃ (0001) for graphene growth by chemical vapor deposition, Journal of Applied Physics. Vol.112, pp.301-317, 2012.
- [22] Gül H, Kılıç F, Aslan S, Alp A, Akbulut H., Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al₂O₃ nanoparticle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings, Wear, Vol.267, pp.976-90, 2009.
- [23] Manual. 0317, Zetasizer nano series., pp. 601-614, 2005.
- [24] Hunter RJ. "Foundations of colloid science, Oxford University Press, 2001.
- [۲۵] نوروزی صالح، صبور روح اقدام علیرضا، بررسی رسوب دهی نانوکامپوزیت Ni-Co-Al₂O₃ به روش الکتروشیمیایی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، تیر ۱۳۸۸.