

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

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

صادق میرزامحمدی

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

حمید خرسند\*

استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

محمود علی اف خضرائی

## چکیده

ایجاد خواص مکانیکی ارتقا یافته در پوشش های نانوکامپوزیتی  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  مستلزم افزایش مقدار مشارکت نانوذرات آلومینا در زمینه نیکلی است. در این تحقیق، تاثیر تغییر پتانسیل زتا نانوذرات در اثر افزودن غلظت های مختلفی از شش حلال آبی (تری اتانول آمین، کربامید، گلیسرین، متانول، فرمالدهید و اتانول) به الکتروولیت بر جذب آن ها در پوشش مورد بررسی قرار گرفت. مقدار  $10 \text{ gL}^{-1}$  به عنوان غلظت بهینه چهت رساندن مقدار مطلق پتانسیل زتا ذرات به محدوده  $36-23 \text{ mV}$  تعیین شد. پوشش های حاصل، تحت میکروسکوپی الکترونی نشر میدانی (FESEM) و آلتیز طیف نگاری اشعه X (EDS) قرار گرفتند. در این تحقیق، بیشترین محتوای نانوذرات در پوشش ها با افزودن کربامید به الکتروولیت به دست آمد. در این حالت مقدار نانوذرات  $5.7 \text{ wt \%}$  بود. در حالیکه افزودن تری اتانول آمین به الکتروولیت، محتوای نانوذرات را به  $3.1 \text{ wt \%}$  رساند. این نتیجه مovid تاثیر بسزای پتانسیل زتا بهینه  $23 \text{ mV}$  در اثر افزودن کربامید است. در این حالت، مقدار جذب نانوذرات تا  $46\%$  نسبت به پتانسیل زتا  $36 \text{ mV}$  که در اثر افزودن تری اتانول آمین بر روی ذرات ایجاد می شود، افزایش یافت.

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

## 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

Materials Engineering Department, Tarbiat Modares University, 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,  $10 \text{ gL}^{-1}$  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  $23 \text{ mV}$  due to adding of carbamide. In this case, the adsorbed nanoparticles increased up to  $46\%$  compared to zeta potential of  $36 \text{ mV}$  due to adding of triethanolamine.

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

پوشش های کامپوزیتی خواهد داشت [۴ و ۵] و افزایش مقدار نانوذرات تقویت کننده، خواص مکانیکی پوشش های کامپوزیتی رسبود 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 الکترود بسیار مهم و دائما در حال افزایش است. به طوریکه این پدیده، به مبنای پیشرفت تکنولوژی رسبود کامپوزیتی الکتروشیمیایی تبدیل شده است. علاوه بر سطح ذرات، فاکتورهای زیادی وجود دارند که بر اندرکنش ذرات و سطح الکترود تاثیر گذار هستند و شامل غلظت ذرات، ساختار ذرات، ترکیب شیمیایی حمام، هستنست و دامنه pH و تلاطم می شوند [۷ و ۸]. اما از آنجا که

### ۱- مقدمه

پوشش های کامپوزیتی به وسیله رسبود همزمان ذرات خنثی در یک زمینه فلزی از یک حمام الکتروولیتی یا غیر الکترونیکی ایجاد خواهد شد [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 رسبود هم زمان ذرات با اندازه نانو تاثیر فوق العاده ای بر روی کیفیت

های آلی مختلف بر مقدار هیدراته شدن ذرات آلومینیا در محلول واتس و مقدار ذرات جذب شده در پوشش های زمینه نیکلی است. جهت رسیدن به این هدف، از اندازه گیری پتانسیل زتای ذرات و میکروسکوپی الکترونی سطح مقطع پوشش ها و آنالیز عنصری پوششها استفاده می شود.

## ۲- روش تحقیق

الکتروولیت آبکاری با ترکیب حمام واتس تهیه شد. ترکیب پایه و شرایط آبکاری در جدول ۱ نشان داده شده است [۱۶]. هر کدام از حللا های آلی تری اثانول آمین، کربامید، گلیسین، متابولو، فرمالدید و اتانول به طور جداگانه با درصد های وزنی مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵ در تهیه الکتروولیت استفاده شدند.

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

ترکیب شیمیایی و شرایط	الکتروولیت آبکاری و فرایند
$250 \text{ gL}^{-1}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$40 \text{ gL}^{-1}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$35 \text{ gL}^{-1}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$
$10 \text{ gL}^{-1}$	غلظت ذرات $\text{Al}_2\text{O}_3$
$3/5 \pm 0/2$	pH
$53 \pm 2 (\text{ }^{\circ}\text{C})$	دما
$100 \text{ rpm}$	تلاطم مگنتیکی
$20 \text{ W}$	تلاطم اولتراسونیک
$1000 (\text{Hz})$	فرکانس پالس
$50 (\text{m})$	سیکل کاری پالس

۱۰ گرم بر لیتر از نانوذرات آلومینیا 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 الکتروولیت ها اضافه شدند. بعد از تهیه الکتروولیت آبکاری، نانوذرات آلومینیا 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 الکتروولیت ها، پتانسیل زتای ذرات آلومینیا به وسیله زتا سایزر اندازه گیری شد. پتانسیل های زتای 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،  $\eta$  لزجت مایع معلق کننده،  $U_E$  تحرک الکتروفورتیک،  $e$  ضریب دی الکتریک مایع معلق کننده و  $f(K_a)$  تابع هنری است. هر آزمایش با چهار بار تکرار اندازه گیری، در الکتروولیت های واتس اصلاح شده صورت گرفت. تعداد و ترکیب شیمیایی نمونه هایی که تحت آزمایش پتانسیل زتا قرار گرفتند در

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 توصیه ریاضی رسوب هم زمان الکتروشیمیایی به وسیله گالکلیومی بر پایه یک مکانیزم دو مرحله ای بنا نهاده شده است. گالکلیومی فرض کرد که ذرات در ابتدا، به صورت برگشت پذیر روی سطح جذب می شوند. سپس این ذرات، با دفن شدن بوسیله کاکشن یون ها، در مرحله الکتروشیمیایی پایدار می شوند. ذرات به صورت برگشت پذیر روی سطح قرار می گیرند. به عبارت دیگر، جداشدن 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 الکتروولیت 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 الکتروولیت است. این ضخامت می تواند به وسیله مشخصات ذرات و خواص فیزیکی حللا الکتروولیت کنترل شود [۱۱]. به صورت متدائل، از آب به عنوان حللا برای ساخت الکتروولیت های آبکاری استفاده می شود. اما به جای کسری از آب و یا حتی کل آن، می توان از حللا های آلی استفاده نمود [۱۲]. بنابراین، استفاده از حللا های آلی در ترکیب محلول واتس (الکتروولیت متدائل آبکاری نیکل) می تواند به عنوان راهکاری برای اصلاح سطح ذرات در نظر گرفته شود. تحقیقات نسبتاً محدودی در ارتباط با آبکاری الکتریکی با محلول های حاوی حللا های غیر آبی و تاثیر پتانسیل زتا بر رسوب ذرات انجام شده است.

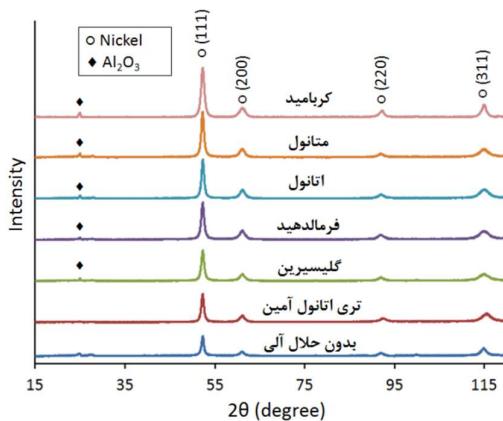
پتانسیل زتا یک خاصیت فیزیکی ذرات خنثی است که در فصل مشترک فاز جامد با محلول های الکتروولیتی بروز می نماید [۱۱]. ذره در داخل سیال دارای یک بار سطحی است. زمانی که یک ذره که در داخل سیال قرار می گیرد، یون هایی در اطراف سطح ذره جمع می شوند. تجمع این یون ها، لایه ای باردار را در سطح ذره ایجاد می نماید. این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

مقدار ذرات سرامیکی رسوب داده شده در حین آبکاری نیکل مورد مطالعه قرار دادند. نصر اصفهانی و همکارانش [۱۴] ارتباط pH الکتروولیت و دانسیته جربان و پتانسیل زتا را بررسی نموده اند. Singh و Pandey [۱۵] از یک الکتروولیت آبی نیکل، حاوی حللا آلی دی اتانول آمین، برای ایجاد پوشش های نانوکامپوزیتی  $\text{Ni-TiO}_2$  استفاده نمودند. اما تابحال تحقیقی در ارتباط با مقایسه تاثیر افزودن حللا های آلی مختلف و پتانسیل زتای ایجاد شده روی نانوذرات، بر عملکرد جذب، انجام نگرفته است. هدف این تحقیق، بررسی تاثیر افزودن حللا

٣- نتایج

### ۳-۱- تشکیل پوشش های نانو کامپوزیتی Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و آنالیز XRD

رفتار فازی پوشش های نانو کامپوزیتی  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  به وسیله XRD بررسی شد. این پوشش های نانو کامپوزیتی با استفاده از محلول  $\text{NaOH}$  و آتس بدون حلal 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  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$

مدل XRD پوشش بر وجود Ni و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 نانو کامپوزیتی نسبت به فاز زمینه کمتر است. در آزمایش XRD، فازی که محتوای آن کمتر از ۵ درصد وزنی باشد عموماً به سختی شناسایی می شود. همانطور که در شکل ۲ نیز مشاهده می شود، پیک آلومینا مربوط به پوشش های یجاد شده با الکتروولیت حاوی کربامید با وضوح بیشتری نسبت به پوشش های ایجاد شده با الکتروولیت واتس بدون حلال آلی قابل تشخیص است. تحقیقات متعددی نشان داده اند که پوشش های خالص نیکلی به صورت ترجیحی روی صفحه (۴۰۰) رشد می کنند. اما با ضافه 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 ( $d_{\text{Ni}(111)}=0.2032 \text{ nm}$  و  $d_{\text{alumina}(400)}=0.2032 \text{ nm}$ ) می باشد [۲۰ و ۲۱]. همانطور که در XRD نشان 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-رونده تغییرات پتانسیل ذرات**

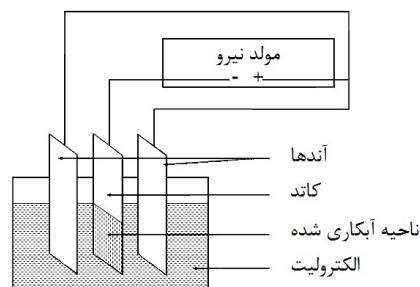
شکل ۳ تغییرات پتانسیل زتای ذرات آلومینیا در الکترولیت واتس در اثر افزوده شده غلظت های متفاوتی از هریک از حلال های آلی تری تانول آمین، گلیسیرین، فرمالدیهید، اتانول، متانول و کربامید را نشان می دهد. پتانسیل زتای ذرات آلومینیا در محلول واتس بدون افزودن هیچگدام از حلال های آلی مقدار  $-4.1$  را نشان می دهد. این شکل

جدول ۲ نشان داده شده است. ورق های فولادی با مساحت  $20 \text{ cm}^2$  به عنوان کاتد و ورق نیکل خالص به عنوان آند استفاده شدند. طرحوارهای 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 زیرلایه پوشش در نظر گرفته شده اند به صورت مکانیکی تا سنباده شماره ۱۰۰۰ پولیش شدند و سپس ترتیبی از چربی گیری ها برای زودون آلودگی های سطحی انجام گرفت. قبل از شروع آبکاری، سطح نمونه های فولادی در یک حمام مخلوط اسیدی فعل شدند. در حين فرایند آبکاری هم زمان، حمام آبکاری به وسیله همزن مگنتی با سرعت هم زدن  $100 \text{ rpm}$  در حال تلاطم بود. زمان آبکاری در همه نمونه ها  $30 \text{ دقیقه}$  بود.

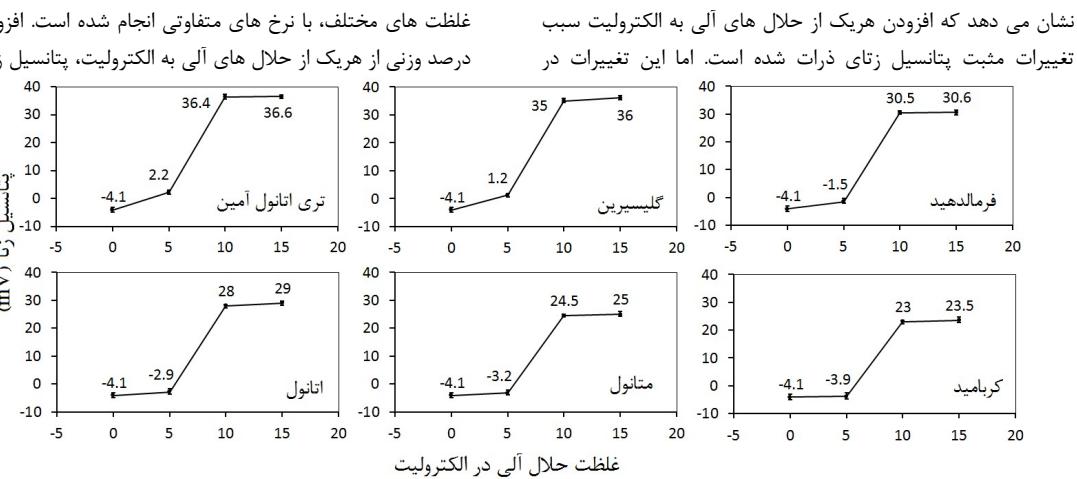
ابتدا نمونه ها از یک محل یکسان بریده شدند. سپس نمونه ها به نحوی مانند شدند که قسمت بریده شده آن ها در سطح اصلی مانت و آماده ساییدن باشد. توزیع ذرات در سطح مقطع پوشش های ایجاد شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی- MIRA3TE SCAN مشاهده شد. مقدار ذرات موجود در پوشش با استفاده از طیف نگاری اشعه X (EDX) متصل به FE-SEM تعیین 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- مخصوصات نمونه های آزمایش اندازه گیری پتانسیل زتا  
متشکل از الکتروولیت و اتس حاوی  $10^{-1}$  نانوذرات آلومینا و  
غلهای مختلف از حلای های آلی

شماره نمونه	مقدار حلال آبی (gL <sup>-1</sup> )	حلال آبی افروزده شده	بدون حلال آبی
۱	صفر		
۲ و ۳ و ۴	۰ و ۵ و ۱۵	تری اتانول آمین	
۵ و ۶ و ۷	۵ و ۱۰ و ۱۵	گلیسیرین	
۸ و ۹ و ۱۰	۵ و ۱۰ و ۱۵	فرمالدهید	
۱۱ و ۱۲ و ۱۳	۵ و ۱۰ و ۱۵	اثانول	
۱۴ و ۱۵ و ۱۶	۵ و ۱۰ و ۱۵	متانول	
۱۷ و ۱۸ و ۱۹	۵ و ۱۰ و ۱۵	کربامید	

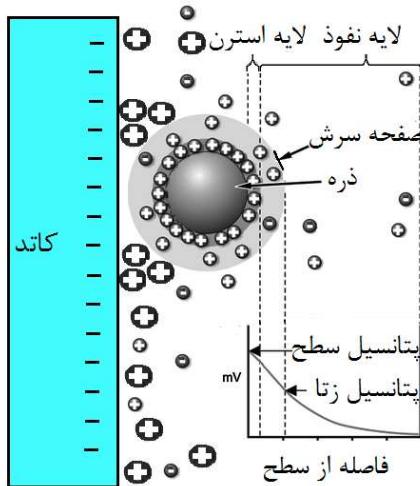


## شکل ۱- طرح‌واره‌ای از پیل کاربردی آبکاری الکتریکی کامپوزیت نانوذرات آلومینیا و نیکل



شکل ۳- ارتباط بین پتانسیل زتای ذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و غلظت های مختلف از حلال های آبی در محلول واتس (تری اتانول آمین، گلیسیرین، فرمالدهید، اتانول، متانول و کربامید)

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



شکل ۴- شماتیک ایجاد پتانسیل در اثر تشکیل لایه هایی مختلف از یون ها در اطراف ذره: لایه نفوذ، لایه استرن، صفحه سرش 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  $30 \text{ mV}$  بیشتر شود سوسپانسیون در حالت ایده آل تری به حالت کلوفیدی در می آید و پراکندگی ذرات در الکترولیت پایدارتر می شود. اما با افزایش غلظت هر یک از حلال های

نمایش می دهد که افزودن هریک از حلال های آبی به الکترولیت سبب تغییرات مشبت پتانسیل زتا درآورده است. اما این تغییرات در

مقدار اندکی در جهت مشبت تغییر داده است. با توجه به اینکه مقدار مرجع پتانسیل زتا  $-4.1$  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 زتا به دست آمده، در اثر افزودن پنج درصد وزنی از هریک از حلال های آبی، با توجه به نتایج تحقیقات [۱۷ و ۲۲] مقادیر بسیار زتا یک مقدار کلیدی برای این تحقیقات نشان داده اند که پتانسیل زتا از آگلومرمه شدن آن ها در الکترولیت های آبکاری است. در اصل، یک اکسید فلزی مثل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{H}^+$  صورت می گیرد.

این اکسید، یک اکسید آمفوتر است. بنابراین، مشبت 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 افقه گرفتن آن از مقادیر ناجیزی نزدیک به صفر، سبب می شود که احتمال آگلومراسیون ذرات آلومینا در الکترولیت کاهش یابد. بنابراین، اضافه شدن حلال های آبی با غلظت ۵ درصد وزنی که سبب ایجاد پتانسیل زتا با مقادیر مطلق نزدیک به صفر (کمتر از  $8 \text{ mV}$ ) شده است، نمی تواند مناسب باشد. نتایج تحقیقات دیگر [۱۶ و ۱۷ و ۲۲] در مورد اضافه شدن  $\text{SDS}$  و  $\text{HPB}$  به محلول واتس جهت ایجاد پوشش های کامپوزیتی  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  نشان داده است که اضافه شدن

<sup>1</sup>Diffuse layer

<sup>2</sup> Stem layer

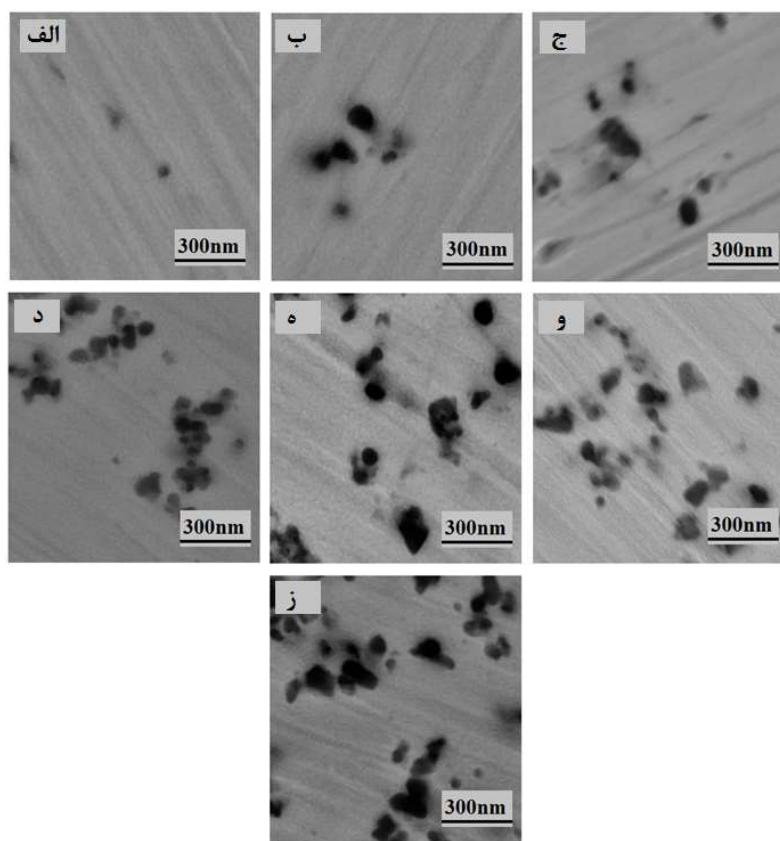
<sup>3</sup> Slipping plane

گلیسیرین، فرمالدهید، اتانول، متابول و کربامید را نشان می دهد. ذرات آلمینا به رنگ تیره در زمینه روشن نیکلی قابل تشخیص می باشند. همانطور که از شکل بر می آید، مقدار مشارکت ذرات تقویت کننده آلمینا در زمینه پوشش های کامپوزیتی زمینه نیکلی دارای یک روند افزایشی است. مقدار عددی ذرات آلمینا با استفاده از آلتیز EDX معین شده و در شکل ۶ آورده شده است. مطابق با نتایج تحقیقات [۱۷] و [۲۲] در حالیکه هیچگونه سرفکتانی به محلول واتس نشده است و پتانسیل نانوذرات در الکتروولیت، بسیار کم و یا نزدیک به صفر است (مقدار مطلق کمتر از  $8\text{ mV}$ )، 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 ( $-4/-1\text{ mV}$ - در این تحقیق)، مقدار ذرات قرار گرفته در پوشش نیز، در کمترین حالت قرار گرفته است.

آلی در محلول واتس از  $5\text{ به }10\text{ درصد وزنی افزایش قابل ملاحظه ای در پتانسیل زتا}(\text{ذرات مشاهده می شود})$ . در غلطت  $10\text{ درصد وزنی از حلal های آلی بیشترین مقدار پتانسیل زتا}(-36\text{ mV})$  مربوط به محلول حاوی تری اتانول آمین و کمترین مقدار  $(-23\text{ mV})$  مربوط به حلal آلی کربامید است. توجه به مقادیر پتانسیل واتس، نشان می دهد که  $15\text{ درصد وزنی حلal های آلی به الکتروولیت واتس، تغییرات قابل توجهی را در این مقدار نسبت به حالت }10\text{ درصد وزنی، تغییرات قابل توجهی را در پی نخواهد داشت. بنابراین جهت بررسی تاثیر حلal های آلی (تری اتانول آمین، گلیسیرین، فرمالدهید، اتانول، متابول و کربامید) بر تشکیل پوشش های نانوکامپوزیتی  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  از الکتروولیت های حاوی  $10\text{ درصد وزنی حلal های آلی مختلف استفاده می شود.}$$

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

تصاویر FESEM نشان داده شده در شکل ۵ مفولوژی پوشش های کامپوزیتی  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  ایجاد شده با محلول واتس بدون افزودنی و حاوی  $10\text{ درصد وزنی از هریک از حلal های آلی تری اتانول آمین،$



شکل ۵- ریزنگار های FE-SEM از توزیع ذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$  آبکاری شده با محلول واتس (الف) بدون افزودنی، (ب) حاوی تری اتانول آمین، (ج) گلیسیرین، (د) فرمالدهید، (ه) اتانول، (ز) کربامید. ذرات آلمینا به رنگ تیره در زمینه نیکلی روشن دیده می شوند. (بزرگنمایی  $40\text{ kx}$ )

کافی در اطراف ذرات ضروری است. نزدیک بودن مقدار پتانسیل زتا به مقدار صفر، کشش سطحی بین نانوذرات و الکتروولیت را کاهش می دهد و احتمال آگلومرسیون 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 الکتروود می شود. این امر در فرایند رسوب الکتریکی هم زمان سیار مضر است. مثلا در فرایند پوشش دهنده با استفاده از محلول واتس حاوی تری اتانول آمین، که سبب ایجاد بیشترین پتانسیل زتا بر روی ذرات نسبت به بقیه حال های آمی می شود، کمترین میزان جذب ذرات نسبت به الکتروولیت 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 حلal های آلی تری اتانول آمین، گلیسیرین، فرمالدهید، اتانول، متابول و کربامید، به ترتیب در محلول واتس، پتانسیل زتا که نشان دهنده ضخامت لایه هیدراته است، کاهش می یابد و متعاقباً آن، جذب ذرات به مقدار بیشتری در پوشش انجام می گیرد. علاوه بر این افزایش مقدار مشارکت ذرات در پوشش ها با تغییر حال های آمی می تواند به ۳ دلیل زیر نیز باشد:

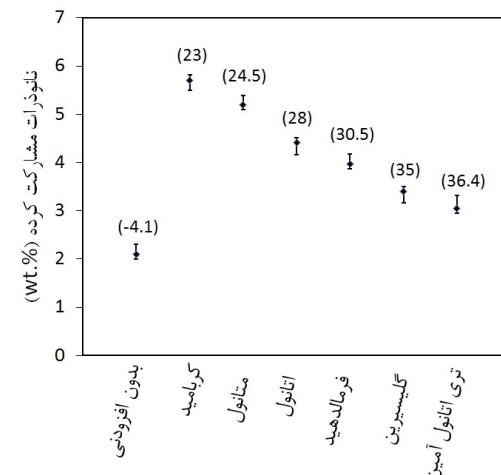
د. تحقیق خود Fransaer و Stappers

دانشمندان این را می‌خواهند که در حین کاهش پافتان یون فلزی، برخی از ذرات به کنار رانده می‌شوند که به این کار "راندن" اطلاق می‌گردد.<sup>[۱۱]</sup> بنابراین ذراتی که دارای لایه‌های هیدراته با خاصیت کمتری باشند احتمال رانده شدن آنها از سطح کمتر شده و احتمال مشارکت آنها در پوشش افزایش می‌باید.

دهد، زمانی که غلظت ذرات در فصل مشترک  
الكتروليت و كاتد مثلاً در اثر افزایش درصد  
سانودرات در الکتروليت افزایش يابد احتمال  
برخورد الاستيک ذرات در آن موضع افزایش  
يافته و اثر مانع ذرات به وجود آمده و درصد  
شاگفت ذرات در پوشش کاهش مي یابد [۷]

ما 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 میان کنترولیت و کاتند سبب افزایش یافتن مغلظت موضعی ذرات و افزایش برخورد لاستیک با ذرات آلومینیمی که در راه کاتند هستند می شوند. این افزایش در احتمال برخورد های الاستیک، می تواند دلیلی بر کاهش درصد مشارکت ذرات در پوشش های بسته بسته با حلال، های آلم، از کنایمید تا تی،

در شکل ۶ مقدار نانوذرات آلومینیمی موجود در پوشش های کامپوزیتی  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  ایجاد شده با الکتروولیت حاوی حلal های آلی مختلف همراه با پتانسیل زتاب نانوذرات آلومینیا در حضور هر کدام از حلal های آله نشان داده شده است.



شکل ۶- نمودار تاثیر نوع حلال اضافه شده به محلول واتس بر درصد وزنی نانوذرات آلومینیا در پوشش های زمینه نیکلی. پتانسیل زتابی نانوذرات آلومینیاف در حضور هر کدام از حلال های آبی، در پرانتز 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 نگاه دارد و بتواند موجب اصلاح پایدار بودن پراکنده 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 الکتروولیت می باشد.

بنابراین، با اضافه شدن هر یک از حلال های آلی (استفاده شده در این تحقیق) به الکتروولیت، پتانسیل ذرات به اندازه قابل توجهی افزایش یافته است (در محدوده  $26\text{--}23\text{mV}$  نسبت به  $-41\text{mV}$ ) و متعاقب آن، با توجه به شکل ۶، مقدار محتوای ذرات، در پوشش هایی که با الکتروولیت های حاوی حلال های آلی ایجاد شده اند، بیشتر از پوشش ایجاد شده با الکتروولیت بدون افزودنی است. اما با تغییر حلال های آلی (تری اтанول 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 آلومینیا در پوشش زمینه نیکلی در اثر کاهش پتانسیل زتا در مورد افزودن اتانول به حمام آپکاری در تحقیق [۱۴] مشاهده شده است.

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

---

### Shield Effect

پتانسیل زتا، محتوای ذرات پوشش ها نسبت به الکتروولیت بدون افزودنی، افزایش می یابد. بیشترین محتوای نانوذرات در پوشش ها با افزودن کربامید به الکتروولیت به دست آمد. در این حالت مقدار نانوذرات  $5\% \text{ wt.}$  بود. در حالیکه افزودن تری اتانول آمن به الکتروولیت، محتوای نانوذرات را به  $3/1 \text{ wt.}\%$  می رساند. این نتیجه ممکن تاثیر بسزای پتانسیل زتا بهینه  $mV$  در اثر افزودن کربامید است. در این حالت، مقدار جذب نانوذرات تا  $46\%$  نسبت به پتانسیل زتا  $36 mV$  که در اثر افزودن تری اتانول آمن 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 الکتروولیت می شود. با تغییر هریک از حلal های آلی تری اتانول آمن، گلیسیرین، فرمالدهید، اتانول، متانول و کربامید، در الکتروولیت، 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 الکتروولیت نزدیک تر شوند.

## ۵- سپاسگزاری

نویسندها 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nanoSiC تولید شده به روش پرس گرم در دماهای مختلف زینتر، نشریه علمی پژوهشی مهندسی مکانیک تبریز، دوره ۴۱، شماره ۱، صفحه ۴۷-۳۹۰.
- [7] Güll 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

اتanol آمن باشد.

-۳

بر اساس نتایج گرفته شده توسط گائیلیومی [۲۵] در موقعی 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 ترسازی آن الکتروولیت برای آن حجم از ذرات می باشد. به عبارت دیگر اگر قدرت ترسازی یک الکتروولیت از یک الکتروولیت دیگر بیشتر باشد احتمال افزایش مشارکت بیشتر ذرات در پوشش برای یک حجم یکسان از ذرات در محلول آبکاری وجود دارد. بنابراین با نظر گرفتن مقدار ثابت غلظت نانوذرات در محلول های آبکاری می توان نتیجه گرفت افزایش مقدار نانوذرات در پوشش های مربوط به حلal های آلی مختلف از تری اتانول آمن ترکربامید می تواند به دلیل افزایش قدرت ترسازی آن ها باشد.

## ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، جهت افزایش مشارکت نانوذرات آلومینا در پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از الکتروولیت هایی حاوی حلal های آلی تری اتانول آمن، گلیسیرین، فرمالدهید، اتانول، متانول و کربامید استفاده شد. از هر حلal آلی، سه غلظت مختلف به محلول واتس اضافه شد و تغییرات پتانسیل زتا حاصل از افزودن این حلal ها مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از غلظت بهینه انتخاب شده از حلal های آلی، پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> روی زیرلایه های فولادی آبکاری 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 زتا نانوذرات آلومینا در محلول واتس حاوی حلal 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 حلal های آلی تا ۵ درصد وزنی نمی تواند تغییر قابل توجه و مطلوبی را در پتانسیل زتا ذرات ایجاد نماید. اما با افزایش این غلظت تا ۱۰ درصد وزنی، مقدار مطلق پتانسیل زتا ذرات به محدوده  $36-23 mV$  می رسد و افزایش بیشتر حلal های آلی تغییر قابل توجهی را ایجاد نماید. بنابراین، مقدار ۱۰ درصد وزنی به عنوان غلظت بهینه تعیین شد.

با تغییر حلal 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 الکتروولیت-کاتد و کاهش اثر مانعی ذرات و افزایش قدرت ترسازی الکتروولیت برای حجم معینی از ذرات باشد. علاوه بر این پتانسیل زتا ذرات با افزودن هر یک از حلal های آلی به الکتروولیت، به مقدار قابل توجهی افزوده می شود. با افزایش

- electrodeposition, *Applied Surface Science*, Vol.258, pp.4260-7, 2012.
- [8] Wu G, Li N, Zhou D, Mitsuo K., Electrodeposited Co-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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., "electrochemistry in nonaqueous solutions" John Wiley & Sons, Inc., New York, 2009.
- [۱۳] نصراصفهانی علیرضا، داشی سید جواد، فرمشن خسرو، تأثیر پتانسیل زتا بر نحوه رسوب نانوذرات خنثی در پوشش های نانوکامپوزیتی حاصل از آبکاری الکتریکی، نشریه علمی پژوهشی فرایندeshای 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-آلومینیا 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 CuNi<sub>y</sub> on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 اقدم علیرضا، بررسی رسوب دهی نانوکامپوزیت Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به روش الکتروشیمیایی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، تیر ۱۳۸۸