

## بررسی تاثیر مواد پایدارکننده و فعال کننده سطحی بر مورفولوژی و سختی پوشش کامپوزیتی

### الکترولس Ni-P/nano TiO<sub>2</sub>

مرتضی تاج بخش<sup>۱\*</sup>، محمود فرهادی نیا<sup>۲</sup>، امید یعقوبی زاده<sup>۱</sup>

#### چکیده

در این مطالعه ابتدا پوشش Ni-P/nano TiO<sub>2</sub> با محلول تجاری بر روی زیرلایه آلومینیومی اعمال و ویژگی‌های مختلف آن مورد بررسی قرار گرفت. سپس با افزودن فعال کننده سطحی SDS خواص این پوشش مطالعه شد. بعد از آن تاثیر پایدارکننده Thiourea بر روی پوشش ارزیابی و پس از آن، به بهینه سازی غلظت نانوذرات TiO<sub>2</sub> و دور همزن برای حصول بیشترین سختی در پوشش پرداخته شد. در آخر با استفاده همزمان پایدارکننده و فعال کننده سطحی تاثیر آن بر روی مورفولوژی و سختی پوشش مورد بررسی و نتایج با حالت‌های قبل مقایسه شد. نتایج نشان داد استفاده از محلول تجاری بدون هیچ نوع ماده افزودنی برای اعمال ذرات TiO<sub>2</sub> مناسب نیست و محلول در مدت زمان کمی ناپایدار می‌گردد. با اعمال فعال کننده سطحی SDS پایداری محلول اندکی بهبود پیدا کرد لکن سختی پوشش کاهش می‌یابد (۳۴۵ HV) که دلیل این موضوع ایجاد ساختار گل کلمی و وجود تخلخل زیاد در پوشش است. با اعمال پایدارکننده Thiourea علاوه بر اینکه مشکل پایداری محلول مرتفع گردید، سختی پوشش نیز افزایش یافت. سختی در این حالت به مقدار بیشینه ۷۹۲HV رسید. نرخ پوشش دهی و درصد حضور نانوذرات TiO<sub>2</sub> در این حالت به ترتیب مقادیر ۱۹ μm/h و ۳/۸ درصد وزنی اندازه‌گیری شد که در میان همه پوشش‌ها بیشینه مقدار است. در نهایت نیز مشخص شد اعمال همزمان پایدارکننده و فعال کننده سطحی باعث کاهش کیفیت پوشش خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: الکترولس، TiO<sub>2</sub>، فعال کننده سطحی، پایدارکننده، میکروسختی، مورفولوژی.

<sup>۱</sup> - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، گروه مواد مرکب

<sup>۲</sup> - استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، گروه مواد مرکب

\* - نویسنده مسوول مقاله: mortezatajbakhsh66@gmail.com

## پیشگفتار

پوشش‌دهی راهی برای افزایش عملکرد فلزات و غیر فلزات با از بین بردن محدودیت‌های کاربرد آنها فراهم کرده است، بدین طریق که همزمان با محافظت از آنها در مقابل فرسایش و خوردگی، خواص مکانیکی قطعه پایه نیز حفاظت می‌گردد [۱-۳].

پوشش‌دهی الکترولس یک فرآیند موثر مهندسی سطح می‌باشد که شامل رسوب یک آلیاژ فلزی بر زیرلایه‌های متفاوت است. تکنولوژی پوشش‌دهی الکترولس در سال ۱۹۴۰ ابداع گردید و از سال ۱۹۶۰ به بعد در عرصه‌ی پوشش‌های چندآلیاژی الکترولس و پوشش‌های کامپوزیت الکترولس پیشرفت شایانی کرده است [۴]. در طول چند دهه اخیر، آبکاری الکترولس به دلیل توانایی تولید پوششی با مقاومت عالی فرسایشی، خوردگی و سایشی کاربرد وسیعی پیدا کرده است [۵]. تولید آلیاژهای Ni-P با تکنیک الکترولس و همچنین رسوب الکتریکی از زمانهای دور مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۶-۸]. این پوششها اغلب در کاربردهای مختلف صنعتی به دلیل ساختار یکنواخت و چسبندگی بالا به زیرلایه مورد استفاده قرار می‌گیرند.

تکنولوژی رسوب ذرات ریز همراه با زمینه‌ی الکترولسی Ni-P جهت ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی یک پیشرفت کلیدی در این عرصه از تحقیقات است، و با گسترش ظرفیت پوشش‌های الکترولس نیکل، می‌توان کارکردهای زیادی از آن انتظار داشت. نوع ترکیب کامپوزیتی و اندازه ذرات پراکنده در زمینه‌ی نیکلی خواص کاربردی پوشش‌های کامپوزیتی نیکل را تعیین میکنند. پوشش‌های کامپوزیتی حاوی ذرات فاز ثانویه سخت مثل الماس، SiC،  $Al_2O_3$ ،  $TiO_2$  و غیره و ذرات نرمی از قبیل PTFE، HBN،  $MoS_2$ ، گرافیت و غیره می‌باشند که به شکلی مطلوب در زمینه‌ی Ni-P رسوب داده

شده‌اند [۹ و ۱۰]. حضور ذرات افزوده به زمینه‌ی نیکلی بر مورفولوژی سطحی پوشش، ساختار و به دنبال آن خواص مکانیکی و شیمیایی آنها تاثیرگذار است [۱۱-۱۳].

در سالهای اخیر نانوکریستالهای  $TiO_2$  توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند، و این به علت کاربرد عملی این ذرات در سیستمهای تصفیه‌ی آب، سیستمهای ضد باکتریایی [۱۴ و ۱۵]، سل‌های فوتوالکتریک و سنسورهای گازی می‌باشد. اساس فیزیکی این عملکردها قابلیت نانو کریستالهای  $TiO_2$  در ایجاد پدیده‌ی اتوکاتالیتیک است. اندازه، مورفولوژی و ساختار نانو ذرات  $TiO_2$  بایستی برای هر کاربرد مشخصی تعیین گردد [۱۶ و ۱۷].

به طور کلی اضافه شدن ذرات به محلول‌های الکترولس Ni-P باعث تغییر در شرایط کاری آن می‌شود و حتی گاهی می‌توان آن‌ها را به عنوان ناخالصی در نظر گرفت [۱۸]. در این میان بعضی ذرات مانند  $SiC$ ،  $B_4C$  تاثیر کمتری در ناپایداری محلول دارند [۱۹ و ۲۰] ولی نانو ذرات  $TiO_2$  همانطور که در مرجع [۲۱] اشاره شده است باعث ناپایداری محلول می‌شوند.

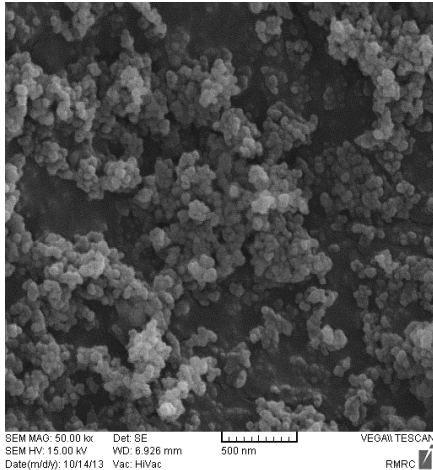
در این تحقیق به اعمال مواد پایدار کننده و فعال کننده سطحی به صورت جداگانه و همزمان در محلول الکترولس نیکل پرداخته می‌شود. پس از اعمال این پوشش‌ها، مورفولوژی و سختی آنها مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرد.

## مواد و روش‌ها

در این تحقیق از صفحاتی از جنس آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ در ابعاد ۲۰mm در ۲۰mm جهت پوشش‌دهی استفاده شد. آنالیز شیمیایی نمونه‌های تهیه شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: آنالیز شیمیایی زیر لایه

عنصر	Al	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Cr
درصد	Bal.	۴/۶۶	۱/۳	۰/۳۴	۰/۴۳	۰/۴۷	۰/۰۱	۰/۰۶۴	۰/۱۲۵	۰/۱۲	۰/۱۱	۰/۰۷



شکل ۱: نانوذرات  $TiO_2$ .

نانو ذرات  $TiO_2$  پس از اضافه شدن به محلول آبکاری و قبل از پوشش‌دهی به مدت ۱۲ ساعت با همزن مغناطیسی و دور ۱۵۰۰ RPM و سپس ۲۰ دقیقه توسط همزن التراسونیک هم زده شدند تا از آگلومره شدن ذرات جلوگیری شود. حجم حمام مورد استفاده ۲۵۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. در حین پوشش‌دهی از همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰ RPM برای جلوگیری از ته‌نشینی ذرات استفاده شد. لازم به ذکر است که مطابق اطلاعات شرکت سازنده pH معادل ۵ و دمای پوشش‌دهی ۸۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد. فعال کننده سطحی مورد استفاده در این تحقیق<sup>۱</sup> SDS با نام کامل و پایدار کننده مورد استفاده تیوره<sup>۲</sup> با فرمول  $SC(NH_2)_2$  می‌باشد.

در این تحقیق ابتدا پوشش  $Ni-P/nano TiO_2$  با محلول تجاری و بدون اضافه کردن هیچ نوع ماده افزودنی اعمال گردید. علاوه بر مورفولوژی و سختی در این قسمت تاثیر pH بر روی پایداری محلول و نرخ پوشش‌دهی نیز مورد بررسی قرار گرفت.

سپس تاثیر اضافه کردن فعال کننده سطحی SDS بر روی پایداری محلول و سایر ویژگی‌های پوشش مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به مقدار بهینه فعال کننده سطحی SDS در اکثر مقالات [۲۳] مقدار  $0.2g/lit$  از این فعال کننده سطحی به محلول اضافه گردید.

به منظور پاک‌سازی آلودگی‌ها و هم‌چنین صیقلی کردن سطح ابتدا نمونه‌ها تحت عملیات سنباده زنی و پولیش قرار گرفتند. سپس مراحل آماده سازی سطح نمونه‌ها به شرح زیر اعمال شد با این توضیح که بین هر مرحله قطعات با آب مقطر شستشو شدند:

در مرحله اول چربی‌های سطحی با آب و صابون زدوده شدند. در مرحله دوم محلولی حاوی ۱۵ گرم در لیتر کربنات سدیم و ۵ گرم در لیتر فسفات سدیم تهیه شد. محلول چربی‌گیری تهیه شده را به دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد رسانده و نمونه‌ها به مدت ۴ دقیقه در آن قرار داده شدند. بعد نمونه‌ها به مدت ۲ دقیقه در محلول ۲ درصد حجمی سود غوطه‌ور و به منظور فعال‌سازی سطح، در محلول ۱۵ درصد حجمی اسید نیتریک وارد و به مدت ۱ دقیقه در آن نگاه داشته شدند. بعد از فعال‌سازی سطح، نمونه‌ها به مدت ۱/۵ دقیقه در محلول زینکاته تجاری و پس از آن به جهت ایجاد زینکاته با کیفیت بالاتر بار دیگر در محلول فعال سازی (اسید نیتریک ۱۵ درصد) قرار داده شد (این بار به مدت ۳۰ ثانیه) و در پایان نمونه‌ها مجدداً در محلول زینکاته تجاری قرار داده شده و بعد از آن بلافاصله وارد محلول الکترولس شدند. برای پوشش دهی نمونه‌ها از یک حمام الکترولس تجاری با نام DNC 771 محصول شرکت آلمانی (RIAG) AHC-surface استفاده شد. این حمام الکترولس از ترکیب دو جزء مجزا تهیه می‌شود که محلول نهایی شامل ۵g/l نیکل و ۱۸g/l هیپوفسفیت سدیم می‌باشد. در این تحقیق از نانوذرات  $TiO_2$  (Merck, 50 nm) برای ایجاد پوشش کامپوزیتی استفاده شد (شکل ۱) [۲۲].

<sup>۱</sup>- Sodium dodecyl sulfate

<sup>۲</sup>- Thiourea

برای محاسبه دانسیته پوشش، پوشش کامپوزیتی روی صفحات آلومینیومی با اوزان و ابعاد مشخص ایجاد شد (وزن صفحات قبل و بعد پوشش دهی به دقت اندازه گیری شد)، مطابق گزارش [۲۹] رابطه بین ضخامت پوشش کامپوزیتی ( $h$ ) و دانسیته پوشش ( $\rho$ ) به صورت زیر می باشد:

$$h = \left( \frac{h_{Al}}{2} \right) * \left( \frac{W_a - W_b}{W_b} \right) * \left( \frac{\rho_{Al}}{\rho} \right) \quad (۴)$$

در این معادله  $h_{Al}$  ضخامت صفحات آلومینیومی قبل پوشش دهی و  $W_a$  و  $W_b$  به ترتیب وزن این صفحات قبل و بعد پوشش دهی می باشد (دانسیته آلومینیوم معادل  $۲۷\text{g/cm}^3$  می باشد). در ضمن باید توجه شود با توجه به اینکه دو طرف صفحات پوشش دهی می شود معادله ۴ باید تقسیم بر دو شود. با مقایسه و ترکیب معادلات ۳ و ۴ میزان ذرات  $\text{TiO}_2$  معادل با رابطه ۵ می باشد:

$$\left( \frac{V_{\text{TiO}_2}}{V} \right) = \frac{1}{\rho_{\text{Ni}} - \rho_{\text{TiO}_2}} * \left( \rho_{\text{Ni}} - \rho_{\text{Al}} * \left( \frac{h_{\text{Al}}}{2h} \right) * \frac{W_a - W_b}{W_b} \right) \quad (۵)$$

در این تحقیق برای تعیین ضخامت از میکروسکوپ نوری و هم چنین ضخامت سنج مغناطیسی مدل FISCHERSCOPE MULTI 650/750C استفاده گردید. برای سختی سنجی از سختی سنج Vickers مدل KOOPA MH3 استفاده گردید. مقدار نیروی اعمالی برای سختی سنجی ۵۰ گرم و مدت زمان اعمال نیرو ۱۰ ثانیه بود و برای اندازه گیری پتانسیل زتا از دستگاه ( Zetasizer Nano ZS) مدل ZEN3600 استفاده گردید. مورفولوژی پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN مدل VEGA II و ترکیب شیمیایی آن توسط آنالیز تفکیک انرژی EDX و طیف سنج پراش اشعه ایکس، Philips X'Pert Pro مدل PW 3040/60 مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز کوانتومتری زیرلایه نیز با دستگاه Belec Vario Lab انجام شد.

## نتایج و بحث

### پوشش دهی با محلول تجاری:

از آنجا که محلول مورد استفاده، محلول تجاری و استاندارد است، ابتدا سعی شد بدون اضافه کردن هیچ نوع

پارامترهای بررسی شده در این مرحله از تحقیق مانند قسمت قبل می باشد. سپس با اضافه کردن پایدارکننده به محلول تجاری و بدون حضور فعال کننده سطحی تاثیر آن بر پایداری محلول مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور مقدار PPM ۱ از پایدار کننده Thiourea به محلول اضافه گردید [۲۵، ۲۴]، سایر پارامترها نیز مانند قسمت های قبل در نظر گرفته شد. در این قسمت توزیع نانوذرات در سطح مقطع و آنالیز عنصری سطح مقطع نیز مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین تاثیر میزان غلظت نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و دور همزن حین پوشش دهی، بر روی سختی پوشش بررسی شد. در نهایت با اضافه کردن همزمان پایدارکننده و فعال کننده سطحی به محلول، تاثیر آن بر خواص مختلف پوشش مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور مقدار PPM ۱ از پایدارکننده Thiourea و  $۰/۲\text{gr/lit}$  از فعال کننده سطحی SDS به محلول اضافه گردید.

لازم به ذکر است که معمولاً میزان ذرات الحاق شده به پوشش معمولاً به روش های تیتراسیون و یا فیلتر کردن (توزین میزان  $\text{TiO}_2$  به جای مانده در فیلتر) تعیین می گردد. در این روش ها پوشش در اسید نیتریک ۵۰ درصد حل شده و سپس مراحل توزین ذرات انجام می شود. یکی از مشکلات این دو روش وقت گیر بودن روش اندازه گیری می باشد. در این تحقیق میزان ذرات  $\text{TiO}_2$  به روش اندازه گیری ضخامت پوشش محاسبه شده است، با توجه به این که پوشش کامپوزیتی است می توان بیان کرد که:

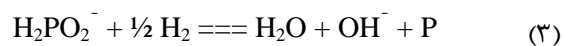
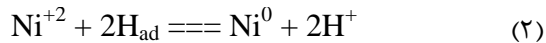
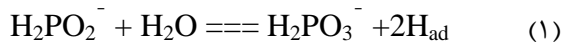
$$\rho_{\text{Ni}} * V_{\text{Ni}} + \rho_{\text{TiO}_2} * V_{\text{TiO}_2} = V * \rho \quad (۱)$$

$$V_{\text{Ni}} + V_{\text{TiO}_2} = V \quad (۲)$$

در این معادله  $\rho_{\text{Ni}}$  و  $\rho_{\text{TiO}_2}$  و  $\rho$  به ترتیب دانسیته پوشش نیکل، ذرات  $\text{TiO}_2$  و دانسیته پوشش کامپوزیتی است و  $V_{\text{Ni}}$  و  $V_{\text{TiO}_2}$  و  $V$  نیز به ترتیب حجم موارد نامبرده شده می باشد. مطابق گزارش [۲۹] دانسیته پوشش نیکل معادل  $۷/۹\text{g/cm}^3$  و دانسیته  $\text{TiO}_2$  معادل  $۴/۲۳\text{g/cm}^3$  می باشد و با توجه به فرمول ۱ و ۲ می توان نسبت حجمی ذرات به پوشش کامپوزیتی را معادل معادله زیر دانست:

$$\frac{V_{\text{TiO}_2}}{V} = \frac{(\rho_{\text{Ni}} - \rho)}{\rho_{\text{Ni}} - \rho_{\text{TiO}_2}} \quad (۳)$$

میزان  $H^+$  در حمام باعث کمتر شدن رسوب Ni می‌شود، در pH پایین، غلظت  $H^+$  بالاست و ضخامت پوشش کمتر است، یعنی Ni کمتری احیا شده است، زمانی که pH محلول بیش‌تر می‌شود، میزان  $H^+$  محلول کاهش و واکنش به سمت راست (واکنش ۲) تمایل پیدا می‌کند، در نتیجه میزان نیکل احیا شده افزایش می‌یابد (که معادل افزایش نرخ پوشش‌دهی می‌باشد).



همانطور که توضیح داده شد، افزایش pH باعث افزایش نرخ پوشش‌دهی می‌شود، با این حال با افزایش pH محلول با توجه به تغییرات ایجاد شده در پتانسیل زتای سطح ذرات و کاهش آن (مطابق جدول (۲)، سطح ذرات با محلول واکنش داده و رنگ آن تغییر می‌کند. در تحقیقات انجام شده توسط دیگر محققین [۲۱]، علت واکنش دادن سطح ذرات با محلول منفی‌تر شدن بار سطح ذرات به واسطه کاهش پتانسیل زتا و در نتیجه افزایش جذب یون  $Ni^{+2}$  موجود در محلول بوسیله سطح ذرات بیان شده است [۲۱].

ماده دیگری بجز نانو ذرات  $TiO_2$ ، پوشش‌دهی انجام شود. پس از اعمال پوشش با pH استاندارد این محلول (یعنی pH=۵) مشاهده گردید پایداری محلول حداکثر بعد از ۲۵ دقیقه از بین می‌رود. ناپایداری ایجاد شده توسط نانو ذرات  $TiO_2$  که با تغییر رنگ محلول از سبز به آبی و سپس خاکستری همراه است در شکل (۲) نشان داده شده است. به نظر می‌رسد این تغییر رنگ ناشی از واکنش ذرات  $TiO_2$  با محلول و در نهایت تجزیه شدن محلول می‌باشد [۲۱، ۲۶].

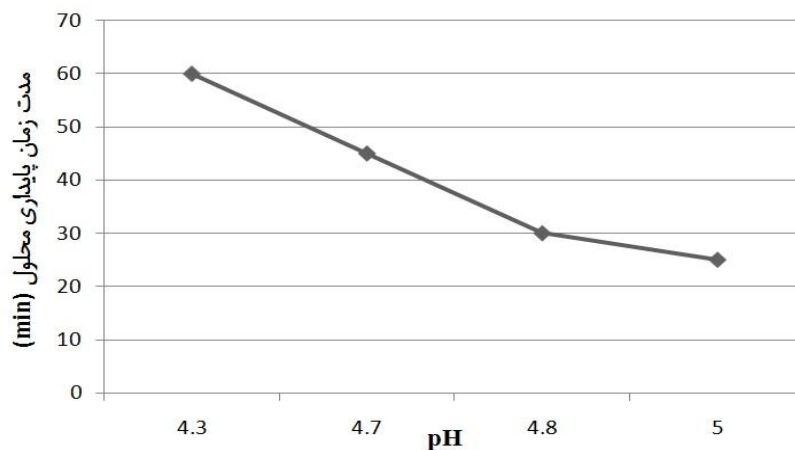
از اینرو سعی گردید با تغییر pH پایداری محلول افزایش یابد. مشاهده شد پایین آوردن pH باعث افزایش پایداری محلول می‌شود، لکن این تغییر باعث کاهش چشمگیر نرخ رسوب پوشش شد. نتایج این بررسی در شکل (۳) و شکل (۴) قابل مشاهده است. نتایج بدست آمده از شکل (۳) نشان می‌دهد با کاهش pH تا مقدار ۴/۳، پایداری محلول افزایش یافته و محلول تا ۱ ساعت پایدار می‌ماند ولی محلول با pH معادل ۵، در کمتر از ۳۰ دقیقه ناپایدار می‌شود. نتایج بدست آمده از شکل (۴) نشان می‌دهد با کاهش pH تا مقدار ۴/۳، نرخ پوشش‌دهی به مقدار  $1 \mu m/h$  کاهش یافته است. فرایند رسوب Ni و P در واکنش‌های (۱) تا (۳) نشان داده شده است [۹]، مطابق واکنش (۲) بیش‌تر شدن

جدول ۲: میزان پتانسیل زتای سطح ذرات در pH های مختلف

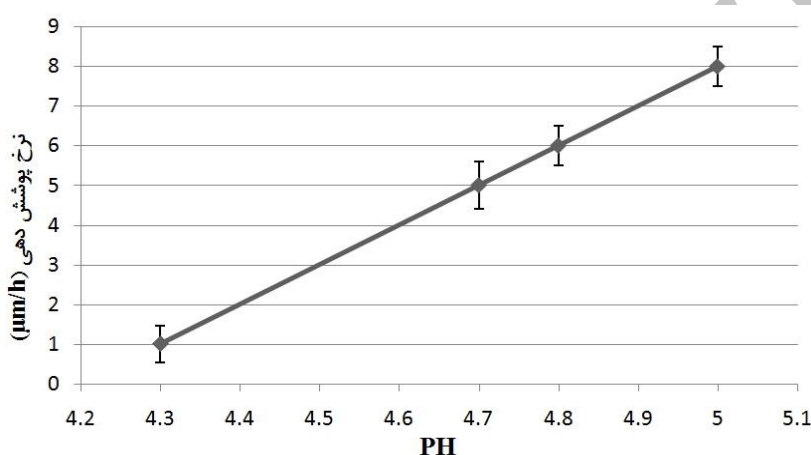
میزان پتانسیل زتا (mv)	pH
+۳۱	۴/۳
+۲۵/۳	۴/۷
+۲۱	۵



شکل ۲: محلول پایدار «A»، محلول ناپایدار «B».



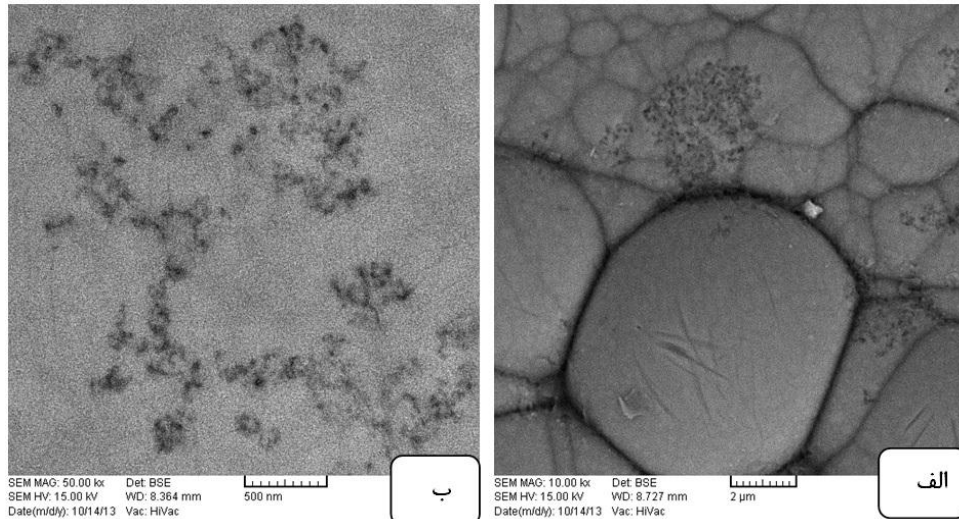
شکل ۳: تاثیر pH بر روی پایداری محلول.



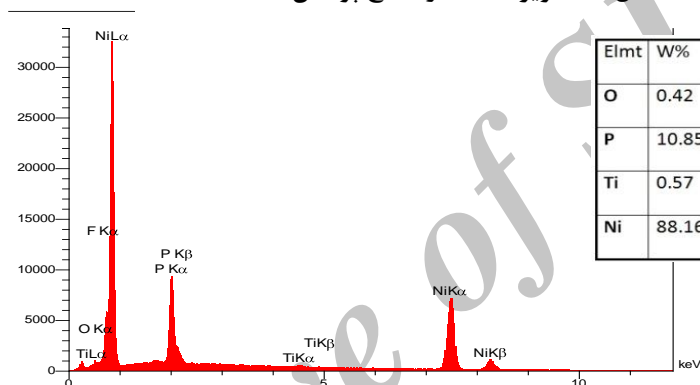
شکل ۴: تاثیر pH بر روی نرخ پوشش دهی.

که حاکم شدن هر کدام از آنها باعث ایجاد مورفولوژی متفاوتی خواهد شد. در مورد پوشش‌های نیکل غیر کامپوزیتی معمولاً مجموعه‌ای از ندول‌ها که کنار یکدیگر رشد کرده و ارتفاع یکسانی دارند مشاهده می‌شود، که نتیجه آن ایجاد پوششی صاف می‌باشد، ولی در مورد پوشش‌های کامپوزیتی معمولاً بسته به نحوه و کیفیت توزیع ذرات، ندول‌ها از نظر اندازه متفاوت و معمولاً به علت عدم ارتفاع یکسان روی هم سوار شده و مورفولوژی از حالت صاف به حالت ناصاف تغییر می‌کند. همانطور که در شکل (۵) دیده شد به علت عدم توزیع مناسب ذرات در پوشش و در نتیجه توزیع نامناسب و غیر یکنواخت محل‌های مستعد برای جوانه‌زنی، اندازه ندول‌ها متفاوت می‌باشد. مقدار سختی میکرو ویکرز این پوشش، برابر با مقدار HV ۶۳۵ بدست آمد. نکته اینکه سختی زیرلایه چیزی در حدود ۹۰HV می‌باشد.

برای بررسی بیش‌تر این پوشش، سختی و مورفولوژی نمونه با pH معادل ۵ مورد بررسی قرار گرفت. تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی پوشش در شکل (۵) و ترکیب شیمیایی آن توسط آنالیز تفکیک انرژی در شکل (۶) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود درصد وزنی تقریبی Ti در این پوشش ۰/۵۷ می‌باشد، طبق رابطه (۵) این پوشش حاوی ۲/۶ درصد حجمی از ذرات  $TiO_2$  می‌باشد. قابل ذکر است که نتایج حاصل از آزمون EDX عمدتاً کیفی و تقریبی می‌باشد. مشاهده می‌شود ساختار به وجود آمده، به صورت گرده‌ای می‌باشد. اندازه ندول‌ها بسیار متفاوت است، دلیل این موضوع می‌تواند پخش ناهمگن ذرات  $TiO_2$  و به تبع آن ریز شدن ندول‌ها در محل حضور و تجمع آنها باشد. این موضوع در شکل (۵) قابل رویت است. در این نوع پوشش دهی دو مکانیزم رشد و جوانه زنی صادق است،



شکل ۵: تصویر SEM از سطح پوشش Ni-P/nano TiO<sub>2</sub>



شکل ۶: آنالیز EDX پوشش Ni-P/nano TiO<sub>2</sub>

این مقادیر نشان می‌دهد وجود فعال کننده سطحی باعث الحاق مقدار بیش تری از ذرات به پوشش شده است، میزان درصد حجمی ذرات TiO<sub>2</sub> محاسبه شده طبق رابطه (۵) معادل ۵/۹ می‌باشد، که این میزان تایید کننده افزایش ذرات TiO<sub>2</sub> در پوشش می‌باشد. مشاهده می‌شود ساختار به وجود آمده، به صورت گل کلمی می‌باشد. به نظر می‌رسد وجود فعال کننده سطحی در اطراف نانوذرات TiO<sub>2</sub> و حضور این ذرات با ویژگی مذکور باعث افزایش تعداد و سرعت رشد دانه‌ها (ندول‌ها) شده است، بنابراین اندازه ندول‌ها نسبت به حالت قبل کوچکتر شده و به دلیل محدودیت ایجاد شده در جهت عرضی، رشد عمودی جوانه‌های اولیه افزایش یافته، بنابر این دیگر رشد در راستای عرضی در اولویت قرار ندارد و در نتیجه رشد دیگر از نوع صفحه‌ای نبوده و پوشش به صورت کروی یا گل کلمی در می‌آید.

### پوشش دهی با محلول تجاری به همراه فعال کننده سطحی SDS:

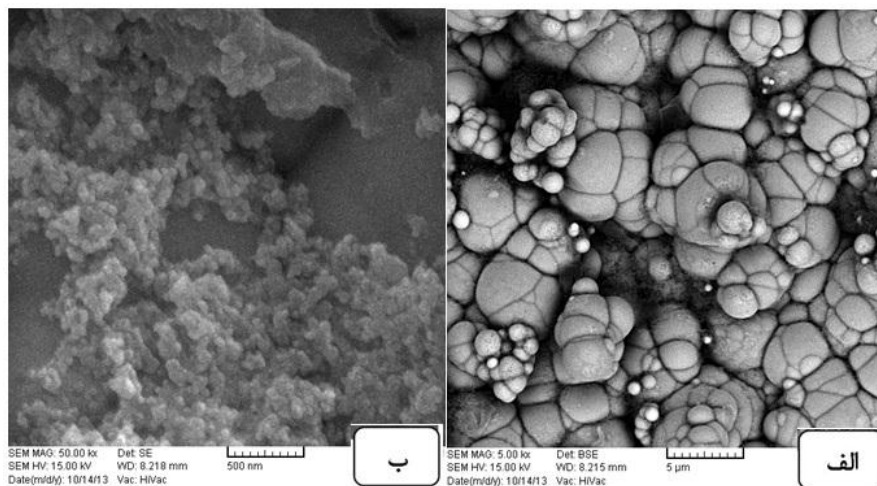
این محلول در مدت زمان ۳۰ دقیقه ناپایدار گردید، بدین ترتیب اضافه کردن این فعال کننده سطحی تاثیر کمی بر روی پایداری محلول داشته است. البته نرخ پوشش دهی اندکی بیش تر شد و در بهترین حالت به ۱۰ μm/h هم رسید. لازم به ذکر است که pH محلول در این قسمت معادل ۵ در نظر گرفته شد.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی پوشش ایجاد شده با استفاده از فعال کننده سطحی در شکل (۷) و ترکیب شیمیایی آن توسط آنالیز تفکیک انرژی در شکل (۸) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود درصد وزنی تقریبی Ti در این پوشش ۱/۴ می‌باشد.

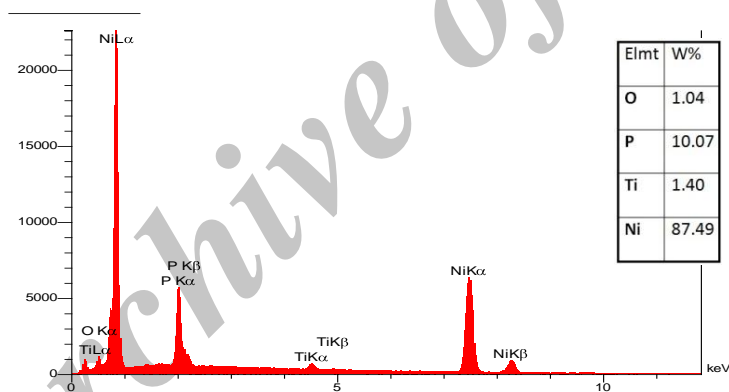


آنجایی که میزان تخلخل این پوشش بیش تر می باشد (شکل (۷))، سختی این نمونه معادل ۳۴۵HV بدست آمد که این عدد کمتر از نمونه های قبلی می باشد [۲۷].

همانطور که بیان شد میزان حضور ذرات  $TiO_2$  در نمونه هایی که در فرایند تولید آن از فعال کننده سطحی استفاده شده بیش تر از نمونه های قبل می باشد، بنابراین انتظار می رود که سختی این نمونه ها بیش تر باشد، ولی از



شکل ۷: تصویر SEM از سطح پوشش  $Ni-P/nano TiO_2$  دارای فعال کننده، با بزرگنمایی های مختلف



شکل ۸: آنالیز EDX پوشش  $Ni-P/nano TiO_2$  دارای فعال کننده سطحی.

مقادیر جزئی، باعث سهولت انتقال الکترون به یون های نیکل شده و انرژی فعال سازی برای واکنش الکتروکاتولیس نیکل (احیای نیکل) را کاهش می دهد و در نتیجه موجب افزایش نرخ پوشش دهی می شود.

تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی پوشش در شکل (۹) و ترکیب شیمیایی آن توسط آنالیز تفکیک انرژی در شکل (۱۰) به نمایش درآمده است. همانطور که مشاهده می شود درصد وزنی تقریبی Ti در این پوشش ۲/۲۸ می باشد (میزان درصد حجمی ذرات  $TiO_2$  طبق رابطه (۵) معادل ۱۷/۸ می باشد)،

### پوشش دهی با محلول تجاری به همراه پایدار کننده Thiourea :

با اضافه شدن پایدارکننده، پایداری این محلول تجاری افزایش چشمگیری داشت و در هیچ یک از آزمایشات حتی پس از سه ساعت پوشش دهی ناپایداری مشاهده نگردید. نرخ پوشش دهی نسبت به دو حالت قبل افزایش قابل توجهی داشت و به طور میانگین به  $19 \mu m/h$  رسید. دلیل این افزایش نرخ پوشش دهی همانطور که در مراجع متعددی [۱۱، ۲۸] ذکر شده است می تواند به دلیل نوع پایدار کننده مورد استفاده باشد. اضافه کردن تیوره در



همانطور که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود لکه‌های بسیار ریز خاکستری رنگ که معرف نانوذرات  $TiO_2$  هستند، در سراسر سطح مقطع به طور یکنواخت گسترده شده‌اند. با بررسی آنالیز عنصری عناصر Ti و O صحت این مدعا تایید می‌شود. دیگر عناصر نیز توزیع یکسانی در سراسر پوشش دارند. نتایج حاصل از سختی‌سنجی برای غلظت‌های مختلف  $TiO_2$  در محلول دارای پایدارکننده در شکل (۱۳) ارائه شده است.

مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نانو ذرات تا  $2g/l$  سختی پوشش افزایش می‌یابد و پس از آن اندکی افت می‌کند. به نظر می‌رسد علت این پدیده، به افزایش تعداد برخوردهای فیزیکی ذرات به سطح و به دنبال آن به دام افتادن ذرات بیش‌تر در قفل‌های مکانیکی پوشش برمی‌گردد (جدول ۳). کاهش مشارکت ذرات با افزایش بیش از حد غلظت ذرات در محلول آبکاری را می‌توان به کاهش سطح موثر زیرلایه برای نشست ذرات نیکل و به تبع آن ذرات  $TiO_2$  در زمینه نیکل مربوط دانست.

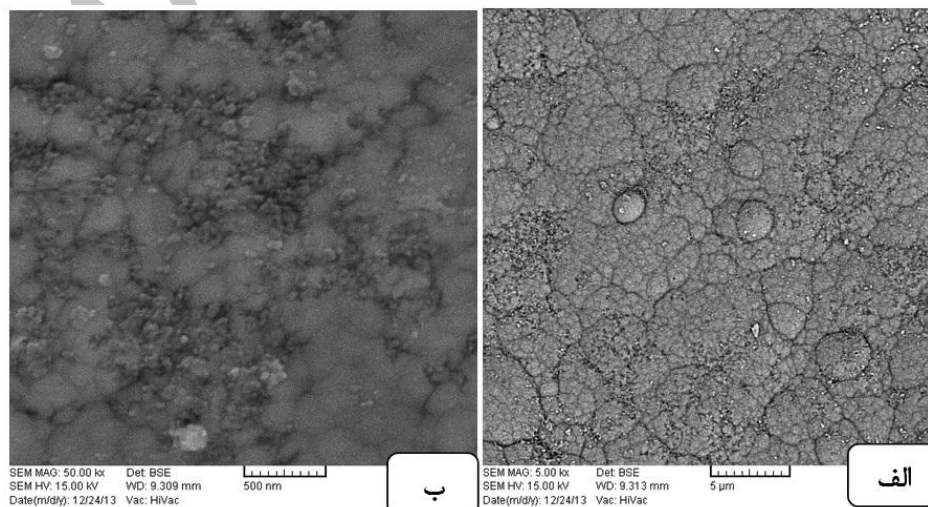
که هردوی این پارامترها نشان می‌دهد حضور ذرات  $TiO_2$  در پوشش نسبت به حالت‌های قبل افزایش چشمگیری پیدا کرده است. مشاهده می‌شود ساختار به وجود آمده، به صورت گرده‌ای است. نکته اینکه اندازه ندول‌ها تقریباً یکسان و در سراسر سطح به طور یکنواخت است، با توجه به مطالب بیان شده دلیل این موضوع می‌تواند توزیع همگن ذرات  $TiO_2$  در سرتاسر پوشش و متعادل بودن سرعت رشد در مقابل سرعت جوانه‌زنی باشد.

مقدار سختی میکرو ویکرز این پوشش، برابر با مقدار HV ۷۹۲ بدست آمد.

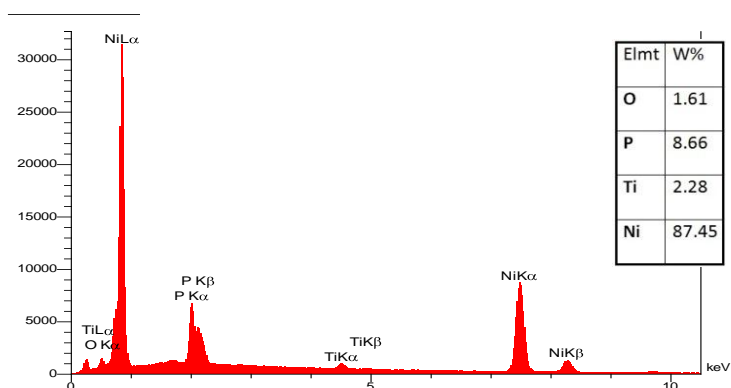
از آنجا که میزان حضور نانوذرات  $TiO_2$  و هم‌چنین سختی این پوشش از حالت‌های دیگر پوشش‌دهی بالاتر به دست آمد برای مطالعه بیش‌تر به بررسی سطح مقطع پوشش و اجزای تشکیل دهنده آن پرداخته می‌شود. تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش در شکل (۱۱) و آنالیز عنصری آن در شکل (۱۲) نشان داده شده است. این آنالیز برای عناصر نیکل، فسفر، تیتانیوم، اکسیژن و آلومینیوم انجام شده است.

جدول ۳: درصد حجمی ذرات  $TiO_2$  در پوشش

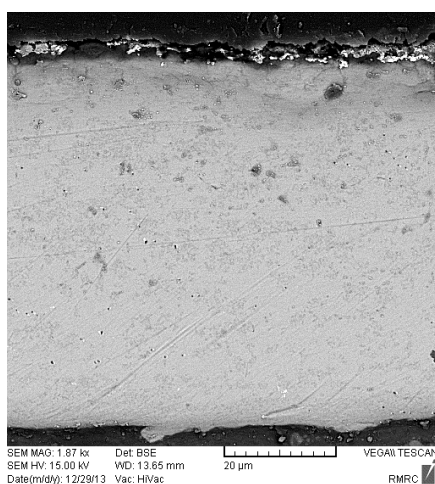
غلظت ذرات در محلول (g/l)	درصد حجمی ذرات $TiO_2$ در پوشش (%)	سرعت هم‌زدن (rpm)	درصد حجمی ذرات $TiO_2$ در پوشش (%)
۰/۵	۴/۷	۰	۲/۳
۱	۱۳/۱	۱۰۰	۱۷
۲	۱۷/۸	۳۰۰	۱۵/۵
۴	۱۷/۵	۵۰۰	۱۳



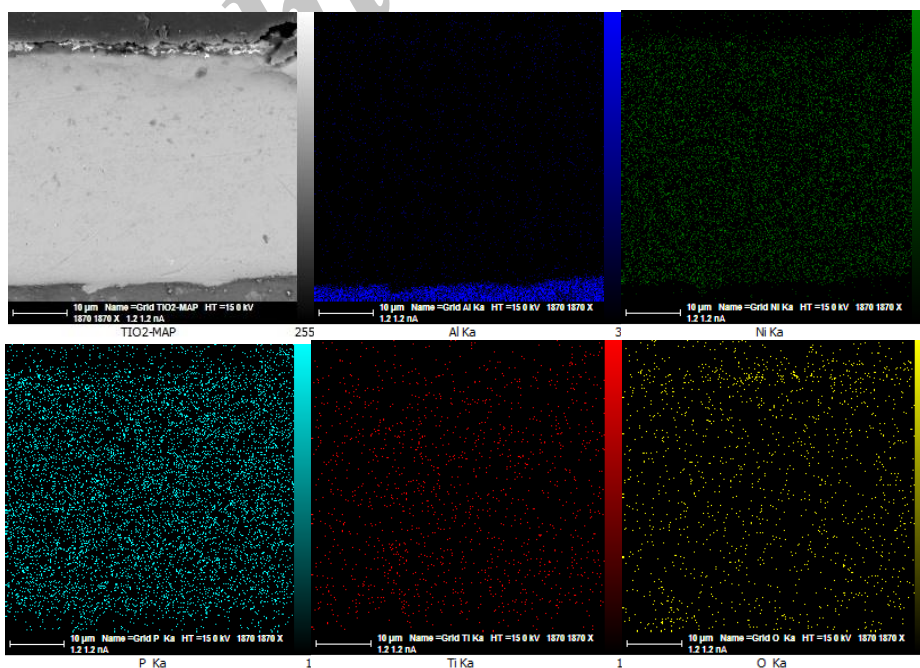
شکل ۹: تصویر SEM از سطح پوشش  $Ni-P/nano TiO_2$  دارای پایدارکننده، با بزرگنمایی‌های مختلف.



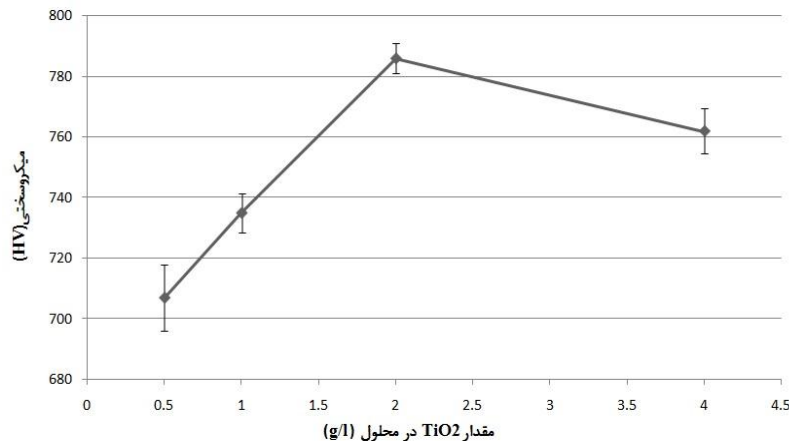
شکل ۱۰: آنالیز EDX پوشش Ni-P/nano TiO<sub>2</sub> دارای پایدارکننده.



شکل ۱۱: حضور نانوذرات TiO<sub>2</sub> در سطح مقطع پوشش Ni-P/nano TiO<sub>2</sub> دارای پایدارکننده.



شکل ۱۲: تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه آنالیز عنصری.



شکل ۱۳: تاثیر غلظت ذرات  $TiO_2$  در محلول بر سختی پوشش.

جلوگیری می‌کند و باعث آگلومره شدن مجدد برخی از ذرات و حتی کاهش میزان ذرات به دام افتاده در پوشش نیکل در اثر تلاطم بیش از حد می‌شود، به همین دلیل سختی پوشش اندکی کاهش می‌یابد.

#### پوشش‌دهی با محلول تجاری به همراه پایدار کننده Thiourea و فعال کننده سطحی SDS:

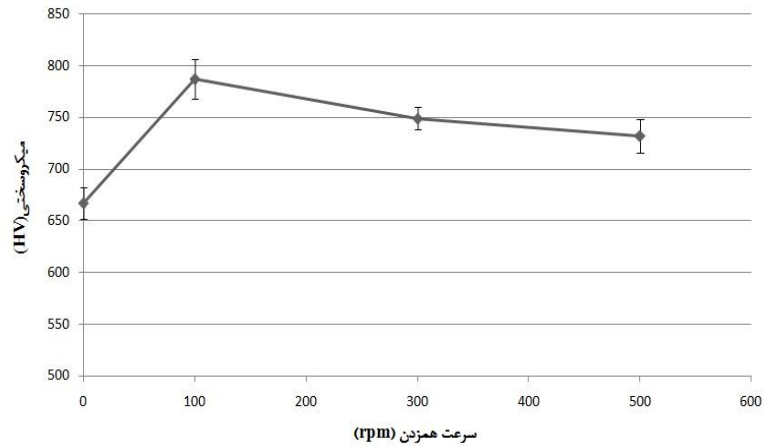
با اضافه شدن پایدار کننده و فعال کننده سطحی به طور همزمان، محلول از پایداری مناسبی برخوردار بود و در هیچ یک از آزمایشات حتی پس از سه ساعت پوشش‌دهی ناپایداری مشاهده نگردید و البته نرخ پوشش‌دهی به حدود  $20 \mu\text{m/h}$  رسید.

تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی پوشش در شکل (۱۵) و ترکیب شیمیایی آن توسط آنالیز تفکیک انرژی در شکل (۱۶) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود درصد وزنی تقریبی Ti در این پوشش  $1/46$  می‌باشد که این عدد کمتر از میزان Ti مشاهده شده در پوشش قبل می‌باشد. مشاهده می‌شود ساختار به وجود آمده، به صورت گرده‌ای است لکن وجود فعال کننده سطحی باعث افزایش سرعت رشد دانه‌ها (ندول‌ها) شده و به همین دلیل تغییرات اندازه ندول‌ها در این حالت از حالت قبل بیشتر است و کیفیت پوشش بدست آمده در آزمایش قبلی را ندارد.

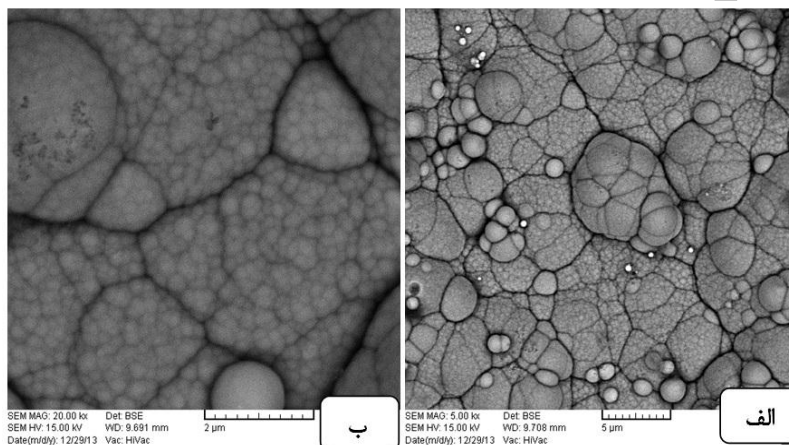
مقدار سختی میکرو ویکرز این پوشش با توجه به تخلخل نسبی ایجاد شده، در حدود مقدار  $575 \text{ HV}$  بدست آمد.

این کاهش سطح موثر به دلیل اشباع شدن محلول و به خصوص محلول موجود در مجاورت زیرلایه از ذرات  $TiO_2$  می‌باشد. بعلاوه اینکه با افزایش بیش از حد ذرات نانو در محلول امکان آگلومره شدن ذرات در محلول و در نتیجه در پوشش بالا رفته و همین امر سختی پوشش را کاهش دهد. در واقع حضور ذرات فاز تقویت کننده باعث می‌شود که در اثر اعمال نیرو، نابجایی‌هایی ایجاد شده با برخورد به این ذرات از ادامه حرکت متوقف شده و این امر باعث افزایش سختی پوشش می‌گردد.

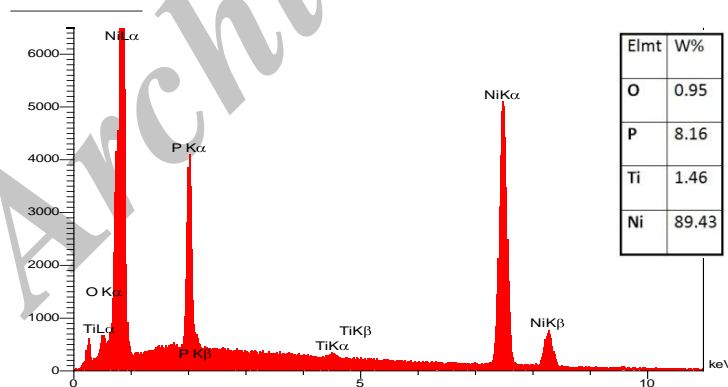
نتایج حاصل از سختی سنجی به ازای دوره‌های مختلف همزن در شکل (۱۴) ارائه شده است. مشاهده می‌شود که عدم استفاده از همزن مغناطیسی منجر به کاهش میکروسختی پوشش شده است این موضوع به دلیل ته‌نشینی ذرات و عدم حضور آنها در پوشش است. درصد حجمی ذرات  $TiO_2$  موجود در پوشش به ازای سرعت‌های مختلف هم‌زدن نیز تایید کننده مطالب بیان شده می‌باشد که در جدول (۳) به نمایش درآمده است. اگرچه حرارت منتقل شده از همزن حرارتی باعث به وجود آمدن جایجایی حرارتی همرفت در محلول می‌شود، ولی به دلیل حرکت کند و بی نظم این جریان تاثیر مثبتی بر روی پخش ذرات مشاهده نگردید. با به چرخش در آمدن همزن ( $100 \text{ RPM}$ )، ذرات به طور یکنواخت در محلول پخش می‌شوند، که نتیجه آن توزیع یکنواخت‌تر و سهم بیش‌تر ذرات در پوشش نهایی می‌باشد. لکن افزایش بیش‌تر سرعت همزن و تلاطم زیاد محلول از رسوب ذرات



شکل ۱۴: تاثیر تلاطم محلول بر سختی پوشش.

شکل ۱۵: تصویر SEM از سطح پوشش Ni-P/nano TiO<sub>2</sub> دارای پایدار کننده و فعال کننده سطحی، با بزرگنمایی های

مختلف

شکل ۱۶: آنالیز EDX پوشش Ni-P/nano TiO<sub>2</sub> دارای پایدار کننده و فعال کننده سطحی

پایداری محلول نداشته، مضاف بر اینکه با ایجاد ساختار گل کلمی و در نتیجه ایجاد تخلخل زیاد، باعث کاهش سختی پوشش می‌گردد.

- با اضافه کردن پایدار کننده مشکل ناپایداری محلول مرتفع و سختی پوشش به ۸۰۰ ویکرز رسید.

### نتیجه گیری

- استفاده از نانوذرات TiO<sub>2</sub> بدون استفاده از مواد افزودنی باعث به وجود آمدن ناپایداری محلول در مدت کوتاهی (حدوداً ۳۰ دقیقه) می‌شود.
- اضافه کردن فعال کننده سطحی به محلول تاثیر چندانی در

- pp. 23, 1946.
7. E.G. Brenner, and E.K. Couch, Williams, "Electrodeposition of alloys of phosphorus with nickel or cobalt", National Bureau of Standards, vol. 44, pp. 109, 1950.
  8. C.H. De Minjer, and A. Brenner, "Studies on electroless Nickel Plating", Plating, vol. 44, pp. 1297-1305, 1957.
  9. G.O. Mallory, J.B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, AESF, Orlando, 1991.
  10. P. Makkar, R.C. Agarwala, and V. Agarwala, "Chemical synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their inclusion in Ni-P Electroless coatings", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 9003-9008, 2013.
  11. X.C. Wang, W.B. Cai, W.J. Wang, H.T. Liu, and Z.Z. Yu, "Effect of Ligand on Electroless Ni<sub>0</sub>P Alloy", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 168, pp. 300-306, 2003.
  12. H. Yu, X. Sun, S. Luo, Y. Wang, Z. Wu, "Multifractal spectra of atomic force microscope images of amorphous electroless Ni-Cu-P alloy", *Applied Surface Science*, Vol. 191, pp. 123-127, 2002.
  13. H. Kim, Veeraraghavan, and B. Popov, "Optimization of electroless Ni-Zn-P deposition process: experimental study and mathematical modeling", *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 3143, 2004.
  14. Q. Zhao, C. Liu, X. Su, S. Zhang, W. Song, S. Wang, G. Ning, J. Ye, Y. Lin, and W. Gong, "Antibacterial Characteristics of electroless plating Ni-P-TiO<sub>2</sub> coatings", *Applied Surface Science*, Vol. 274, pp. 101-104, 2013.

۱۵. ندا بهرمندی طلوع، محمد حسین فتحی، احمد منشی، وجیه السادات مرتضوی، فرزانه شیرانی و مریم محمدی سیچانی، "سننتز و ارزیابی رفتار ضدباکتریایی نانوذرات تیتانیا دوپ شده با نقره به عنوان یک افزودنی ضدباکتریایی به مواد دندانی"،

- مورفولوژی پوشش‌هایی که در تولید آنها از پایدار کننده استفاده شد، دارای ندول‌های هم اندازه و یکنواخت است. حضور نانوذرات TiO<sub>2</sub> در این حالت نسبت به حالت‌های دیگر پوشش دهی به بیشینه خود (۱۷/۸ درصد حجمی) رسید.
- نتایج بررسی‌ها نشان داد به کارگیری ۲g/lit از ذرات TiO<sub>2</sub> در محلول و سرعت همزدن ۱۰۰ rpm بالاترین سختی را ایجاد خواهد کرد.
- در مورد پوشش اعمال شده با پایدارکننده نتایج بررسی سطح مقطع حاکی از توزیع بسیار مناسب ذرات TiO<sub>2</sub> می‌باشد. هم‌چنین در این حالت نرخ پوشش‌دهی بسیار خوب و معادل ۱۹ μm/h اندازه گیری شد.
- اضافه کردن همزمان فعال‌کننده سطحی و پایدارکننده باعث افت خواص مکانیکی پوشش و کاهش حضور ذرات در پوشش نسبت به حالت قبل (استفاده از پایدارکننده به تنهایی) شد. ضمناً تغییر چندانی در نرخ پوشش‌دهی نسبت به حالت قبل ایجاد نگردید.

#### References

1. L. F. Spencer, "Electroless nickel plating a review3", *Metal Finishing*, vol. 72, pp. 35, 1974.
2. *Metals Handbook*, ninth ed., ASM, vol. 5, pp. 219, 1983.
3. P.S. Kumar, P.K. Nair, and J. Mater., "Studies on crystallization of electroless Ni-P deposits", *Process. Technol.*, vol 56, pp. 511-520, 1996.
4. K.G. Keong, W. Sha, and S. Malinov, "Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposit with 6~9 wt.% phosphorus content", : *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, vol 14, pp. 419-424, 2001.
5. K.G. Keong, W. Sha, and S. Malinov, "Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with high phosphorus content", *Alloys and Compounds*, vol. 334, pp. 192-199, 2002.
6. Brenner, and G.E. Riddel, *Proceedings of the AES 33rd Annual Conference*,

24. W. Chen, W. Gao, and Y. He, "A novel electroless plating of Ni-P-TiO<sub>2</sub> nano-composite coatings", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 2493-2498, 2010.
25. X. Guoa, S. Wang, H. Yang, L. Peng, and W. Ding, "Characterization of Ni-P/TiO<sub>2</sub> MMC coatings prepared by electroless plating process on Mg-Nd-Zn-Zr magnesium alloys", *Materials Science Forum*, Vol. 690, pp. 422-425, 2011.
26. C.Y. Wang, Y. Zhou, Y.R. Zhu, Y. Hu, and Z.Y. Chen, "Synthesis and characterization of NiP-TiO<sub>2</sub> ultrafine composite particles", *Materials Science and Engineering*, Vol. 77, pp. 135-137, 2000.
27. S.M.A. Shibli, and V.S. Dilimon, "Effect of phosphorous content and TiO<sub>2</sub>-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 1694 - 1700, 2007.
۲۸. م. قربانی، "پوشش دادن فلزات"، جلد دوم، مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۵.
29. O. Zhao, Y.Lio, and H. Muller, "Graded Ni-PTFE coating and their potential application", *Surface and coating Technology*, Vol. 155, pp. 279-284, 2002.
- نشریه مواد نوین، دوره ۴، شماره ۱۳، صفحه ۲۱-۳۴، پاییز ۱۳۹۲.
16. S. Pokrant, and S. Irsen, "Crystal Structure of TiO<sub>2</sub> Nano-particles", *International Metallographic Society*, 41st annual meeting, 2009.
۱۷. ا. اسماعیل ناد و م. احتشامزاده، "بررسی ریزساختار و مورفولوژی پوشش‌های نانوکامپوزیتی NiP-TiO<sub>2</sub> و تاثیر زمان پوشش دهی با تکنیک آبرکاری الکترولس"، همایش صنایع معدنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۱۳۸۹.
18. W. Riedel, *Electroless nickel plating*, ASM, Ohio USA, 1989.
19. S.M. Monir Vaghefi, A. Saatchi, M. Ebrahimian-Hoseinabadi, "Deposition and properties of electroless Ni-P-B4C composite coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol 168, pp. 259-262, 2003.
20. C.K. Chen, H.M. Feng, H.C. Lin, M.H. Hon, "The effect of heat treatment on the microstructure of electroless Ni-P coatings containing SiC particles", *Thin Solid Films*, vol. 416, pp. 31-37, 2002.
21. Y. d. Hazan, F. Knies, D. Burnat, T. Graule, Y. Yamada-Pittini, C. Aneziris, and M. Kraak, "Homogeneous functional Ni-P/ceramic nanocomposite coatings via stable dispersions in electroless nickel electrolytes", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 365, pp. 163-171, 2012.
22. J. Novakovic, and P. Vassiliou, "Vacuum thermal treated electroless NiP-TiO<sub>2</sub> composite coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 2499-2503, 2009.
23. O.R.M. Khalifa, E. Abd El-Wahab and A.H.Tilp, "The Effect of Sn and TiO<sub>2</sub> Nano Particles Added in Electroless Ni-P Plating Solution on the Properties of Composite Coatings", *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, Vol. 5, pp. 136-144, 2011.