بررسی تاثیر مواد پایدارکننده و فعالکننده سطحی بر مورفولوژی و سختی پوشش کامپوزیتی Ni-P/nano TiO₂ **الکترولس** مرتضی تاج بخش^{(*}، محمود فرهادی نیا^۲، امید یعقوبی زاده⁽

چکیدہ

در این مطالعه ابتدا پوشش TiO₂ TiO Ni-P/nano TiO عواص این پوشش مطالعه شد. بعد از آن تاثیر پایدارکننـده مورد بررسی قرار گرفت. سپس با افزودن فعال کننده سطحی SDS خواص این پوشش مطالعه شد. بعد از آن تاثیر پایدارکننـده Thiourea بر روی پوشش ارزیابی و پس از آن، به بهینه سازی غلظت نـانوذرات TiO و دور همـزن بـرای حصـول بـیش *تـر*ین سختی در پوشش پرداخته شد. در آخر با استفاده همزمان پایدارکننده و فعال کننده سطحی تـاثیر آن بـر روی مورفولـوژی 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 مناسب نیست و محلول در مدت زمان کمی ناپایدار می گردد. بـا اعمـال فعـال کننـده سطحی SDS پایداری محلول اندکی بهبود پیدا کرد لکن سختی پوشش کاهش می یابد (VH Δ۲) که دلیل این موضوع ایجاد سـاختار گردید، سختی پوشش نیز افزایش یافت. سختی در این حالت به مقـدار بیشـینه V۹۲H رسـید. نـرخ پوشـش دهـی و درصـد گر کلمی و وجود تخلخل زیاد در پوشش است. با اعمال پایدارکننده aمـدار بیشـینه V۹۲H رسـید. نـرخ پوشـش دهـی و درصـد گردید، سختی پوشش نیز افزایش یافت. سختی در این حالت به مقـدار بیشـینه V۹۲H رسـید. نـرخ پوشـش دهـی و درصـد خور نانوذرات OTC راین حالت به ترتیب مقادیر این حالت به مقـدار بیشـینه V۹۲H رسـید. نـرخ پوشـش دهـی و درصـد گردید، سختی پوشش نیز افزایش یافت. سختی در این حالت به مقـدار بیشـینه V۹۲H رسـید. نـرخ پوشـش دهـی و درصـد خور نانوذرات OTC داین حالت به ترتیب مقادیر این ایدارکننده و فعال کننده سطحی باعث کـاهش کیوشـش ما

واژههای کلیدی: الکترولس، TiO₂، فعال کننده سطحی، پایدارکننده، میکروسختی، مورفولوژی.

^{ٔ -} دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت، گروه مواد مرکب

^{ٔ -} 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 می گردد [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 P-Ni با مقاومت عالی فرسایشی، خوردگی و سایشی کاربرد 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 می گیرند.

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 ازآن 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 ، Al₂O₃، 20 و غیره و ذرات نرمی از قبیل MOS₂ ،HBN ،PTFE و غیره می-باشند که به شکلی مطلوب در زمینهی Ni-P رسوب داده

شدهاند [۹و 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 TiO₂ توجه زیادی را به خود جلب کردهاند، و این به علت کاربرد عملی این ذرات در سیستمهای تصفیهی آب، سیستمهای ضد باکتریایی [۱۴و۱۵]، سلهای فوتوالکتریک و سنسورهای گازی میباشد. اساس فیزیکی این عملکردها قابلیت نانو کریستالهای TiO₂ در ایجاد پدیدهی اتوکاتالیتیک است. اندازه، مورفولوژی و ساختار نانو ذرات TiO₂ بایستی برای هر کاربرد مشخصی تعیین گردد [۱۶و۱۷].

به طور کلی اضافه شدن ذرات به محلولهای الکترولس Ni-P باعث تغییر در شرایط کاری آن میشود و حتی گاهی می توان آنها را به عنوان ناخالصی در نظر گرفت [۱۸]. در این میان بعضی ذرات مانند SiC, B₄C تاثیر کمتری در ناپایداری محلول دارند [۱۹و۲۰] ولی نانو ذرات TiO₂ همانطور که در مرجع [۲۱] اشاره شده است باعث ناپایداری محلول می شوند.

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 می گیرد.

مواد و روش ها

در این تحقیق از صفحاتی ازجنس آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ در ابعاد ۲۰mm در ۲۰mm جهت پوشش دهی استفاده شد. آنالیز شیمیایی نمونه های تهیه شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: آنالیز شیمیایی زیر لایه

Cr	Ti	Sn	Pb	Zn	Ni	Mn	Fe	Si	Mg	Cu	Al	عنصر
•/•٧	•/\\	•/17	•/180	•/•94	٠/• ١	٠/۴٧	۰/۴۳	•/٣۴	١/٣	4/88	Bal.	درصد

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 چربی گیری تهیه شده را به دمای۷۰ درجه سانتی گراد 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 فعال سازی سطح، نمونهها به مدت ۱/۵ دقیقه در محلول زینکاته تجاری و یس 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 مجددا در محلول زینکاته تجاری قرار داده شده و بعد از آن بلافاصله وارد محلول الكترولس شدند. براى پوشش دهی نمونهها از یک حمام الکترولس تجاری با نام DNC AHC-surface (RIAG) محصول شركت آلماني (771 استفاده شد. این حمام الکترولس از ترکیب دو جزء مجزا تهیه می شود که محلول نهایی شامل ۵g/l نیکل و ۱۸g/l هیپوفسفیت سدیم میباشد. در این تحقیق از نانوذرات TiO₂ (Merck, 50 nm) براى ايجاد پوشش كامپوزيتى استفاده شد (شکل ۱) [۲۲].



شكل ۱: نانوذرات TiO₂.

نانو ذرات TiO₂ پس از اضافه شدن به محلول آبکاری و قبل از پوشش دهی به مدت ۱۲ساعت با همزن مغناطیسی و دور ۱۵۰۰RPM و سپس ۲۰ دقیقه توسط همزن التراسونیک هم زده شدند تا از آگلومره شدن ذرات جلوگیری شود. حجم حمام مورد استفاده ۲۵۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. در حین پوشش دهی از همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰RPM برای جلوگیری از ته-نشینی ذرات استفاده شد. لازم به ذکر است که مطابق اطلاعات شرکت سازنده PH معادل ۵ و دمای پوشش-معام و دهی ۸۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد. فعال کننده سطحی مورد استفاده در این تحقیق ^۱SDS با نام کامل و پایدار کننده مورد استفاده تیوره^۲ با فرمول SD(NH₂)2 می باشد.

در این تحقیق ابتدا پوشش Ni-P/nano TiO₂ 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 پوشش دهی 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 ۰/۲g/lit از این فعال کننده سطحی به محلول اضافه گردید.

11

¹- Sodium dodecyl sulfate

²- Thiourea

پارامترهای بررسی شده در این مرحله از تحقیق مانند قسمت قبل میباشد.

سپس با اضافه کردن پایدارکننده به محلول تجاری و بدون حضور فعالکننده 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 قسمتهای 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 20T و دور همزن حین پوششدهی، 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 ۰/۲gr/lit از فعال کننده -سطحی SDS به محلول اضافه گردید.

لازم به ذکر است که معمولا میزان ذرات الحاق شده به پوشش معمولا به روشهای تیتراسیون و یا فیلتر کردن (توزین میزان 2iO₂ به جای مانده در فیلتر) تعیین می-گردد. در این روشها پوشش در اسید نیتریک ۵۰ درصد حل شده و سپس مراحل توزین ذرات انجام میشود. یکی از مشکلات این دو روش وقت گیر بودن روش اندازه گیری می باشد. در این تحقیق میزان ذرات 2iO₂ به روش اندازه-گیری ضخامت پوشش محاسبه شده است، با توجه به این که پوشش کامپوزیتی است میتوان بیان کرد که:

$$\begin{split} \rho_{Ni} * V_{Ni} + \rho_{TiO2} * V_{TiO2} &= V * \rho \quad (1) \\ V_{Ni} + V_{TiO2} &= V \quad (7) \end{split}$$

در ایت معادلیه Ni و $\rho_{\text{TiO2}} \rho = \rho_{\text{Ni}}$ در ایت معادلیه Ni و $\rho_{\text{TiO2}} \rho$ و $\rho_{\text{TiO2}} \rho_{\text{Ni}}$ کامپوزیتی پوشش نیکل، ذرات $\sigma_{\text{Vio2}} \rho$ و V نیز به ترتیب حجم موارد نامبرده شده میباشد. مطابق گزارش [۲۹] دانسیته پوشش نیکل معادل $N/9g/cm^3$ و دانسیته TiO₂ معادل پوشش نیکل معادل $N/9g/cm^3$ و دانسیته $\sigma_{\text{Vio2}} \rho_{\text{Vio2}}$ معادل نسبت حجمی ذرات به پوشش کامپوزیتی را معادل معادله زیر دانست:

$$\frac{V_{TiO_2}}{V} = \frac{(\rho_{Ni} - \rho)}{\rho_{Ni} - \rho_{TiO_2}}$$
(7)

برای محاسبه دانسیته پوشش، پوشش کامپوزیتی روی صفحات آلومینیومی با اوزان و ابعاد مشخص ایجاد شد (وزن صفحات قبل و بعد پوششدهی به دقت اندازه گیری شد)، مطابق گزارش [۲۹] رابطه بین ضخامت پوشش کامپوزیتی (h) و دانسیته پوشش(۹) به صورت زیر می باشد:

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

در این معادله h_{AI} ضخامت صفحات آلومینیومی قبل پوشش دهی و W_b و W_a به ترتیب وزن این صفحات قبل و بعد پوشش دهی میباشد (دانسیته آلومینیوم معادل $7/Vg/cm^3$ میباشد). 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 و۴ میزان ذرات TiO_2 معادل با رابطه ۵ میباشد:

$$\left(\frac{V_{TiO2}}{V}\right) = \frac{1}{\rho_{Ni} - \rho_{TiO2}} * \left(\rho_{Ni} - \rho_{Al} * \left(\frac{h_{Al}}{2h}\right) * \frac{W_a - W_b}{W_b}\right)$$

در این تحقیق برای تعیین ضخامت از میکروسکوپ نوری و هـمچنین ضـخامتسـنج مغناطیسـی مـدل FISCHERSCOPE MULTI 650/750C KOOPA استفاده گردید. مقدار نیروی اعمالی بـرای سـختی-برای سختیسنجی از سختیسنج Vickers مدل MH3 سنجی ۵۰گرم و مدت زمان اعمال نیـرو ۱۰ ثانیـه بـود و یرای اندازه گیری پتانسیل زتا از دستگاه (۱۰ ثانیـه بـود و برای اندازه گیری پتانسیل زتا از دستگاه (۲۵۵ ثانیـه مو برای اندازه گیری پتانسیل زتا از دستگاه (۲۵۵ ثانیـه ما برای اندازه گیری پتانسیل زتا از دستگاه (۲۵۵ ثانیـه مو برای اندازه گیری پتانسیل زتا از دستگاه (۲۵۵ ثانیـه مو برای اندازه گیری پتانسیل زتا از دستگاه (۲۵۵ ثانـه مدل بوسـط میکروسکوپ الکترونـی روبشـی MA3 توسـط آنـالیز تفکیـک انوری کا کا و طیـفسـنج پـراش اشـعه ایکس، Philips انوری کا کا و طیـفسـنج پـراش اشـعه ایکس، Belec Vario Lab انجام شد.

نتایج و بحث

پوشش دهی با محلول تجاری:

از آنجا کـه محلـول مـورد اسـتفاده، محلـول تجـاری و استاندارد است، ابتدا سعی شد بدون اضافه کردن هیچ نـوع

ماده دیگری بجز نانو ذرات 2-TiO، پوشش دهی انجام شود. پس از اعمال پوشش با PH استاندارد این محلول (یعنی 7۵ pH=۵) مشاهده گردید پایداری محلول حداکثر بعد از ۲۵ دقیقه از بین می رود. ناپایداری ایجاد شده توسط نانو ذرات TiO₂ که با تغییر رنگ محلول از سبز به آبی و سپس خاکستری همراه است در شکل(۲) نشان داده شده است. به نظر می رسد این تغییر رنگ ناشی از واکنش ذرات TiO₂ با محلول و در نهایت تجزیه شدن محلول می باشد [۲۱،۲۶].

از اینرو سعی گردید با تغییر pH پایداری محلول افزایش یابد. مشاهده شد پایین آوردن pH باعث افزایش پایداری محلول می شود، 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 می دهد با کاهش Hq تا مقدار ۴/۳، پایداری محلول افزایش یافته و محلول تا ۱ ساعت پایدار می ماند ولی محلول با Hq معادل ۵، در کمتر از ۳۰ دقیقه ناپایدار می شود. نتایج بدست آمده از شکل (۴) نشان می دهد با کاهش PH تا مقدار ۳/۳، نرخ پوشش دهی به مقدار ۱ μm/ اکاهش یافته است.

فرایند رسوب Ni و P در واکنشهای (۱) تا (۳) نشان داده شده است [۹]، مطابق واکنش (۲) بیشتر شدن

میزان ⁺H در حمام باعث کمتر شدن رسوب Ni می شود، در pH پایین، غلظت ⁺H بالاست و ضخامت پوشش کمتر است، یعنی Ni کمتری احیا شده است، زمانی که pH محلول بیشتر می شود، میزان ⁺H محلول کاهش و واکنش به سمت راست (واکنش۲) تمایل پیدا می کند، در نتیجه میزان نیکل احیا شده افزایش می یابد (که معادل افزایش نرخ پوشش دهی می باشد).

- $H_2PO_2 + H_2O == H_2PO_3 + 2H_{ad}$ (1)
- $Ni^{+2} + 2H_{ad} == Ni^0 + 2H^+$ (7)
- $H_2PO_2^{-} + \frac{1}{2}H_2 == H_2O + OH^{-} + P$ (7)

همانطور که توضیح داده شد، افزایش pH باعث افزایش نرخ پوششدهی می شود، 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 می کند. 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⁺

ول۲: میزان پتانسیل زتای سطح ذرات در pH های مختلف
--

	میزان پتانسیل ز تا (m v)	pН
	+٣١	۴/۳
	$+ \Upsilon \Delta / \Upsilon$	۴/۷
_	+ ٢ ١	۵



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



برای بررسی بیش تر این پوشش، سختی و مورفولوژی نمونه با PH معادل ۵ مورد بررسی قرار گرفت. تصویر گرفت ه 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 ۸۵/۰ میباشد، طبق رابطه (۵) این پوشش حاوی ۲/۶ درصد حجمی از ذرات TiO2 می باشد. قابل ذکر ماست که نتایج حاصل از آزمون EDX می باشد. قابل ذکر تقریبی میباشد. مشاهده میشود ساختار به وجود آمده، به صورت گردهای میباشد. اندازه ندولها بسیار متفاوت است، تلیل این موضوع میتواند پخش ناهمگن ذرات TiO2 و به-باشد. این موضوع در شکل (۵) قابل رویت است. در این نوع پوششدهی دو مکانیزم رشد و جوانه زنی صادق است،

که حاکم شدن هر کدام از آنها باعث ایجاد مورفولوژی متفاوتی خواهد شد. در مورد پوششهای نیکل غیرکامپوزیتی معمولا مجموعهای از ندولها که کنار یکدیگر رشد کرده و ارتفاع یکسانی دارند مشاهده می شود، که نتیجه آن ایجاد پوششی صاف میباشد، ولی در مورد پوششهای کامپوزیتی معمولا بسته به نحوه وکیفیت توزیع ذرات، ندولها از نظر اندازه متفاوت و معمولا به علت عدم ارتفاع یکسان روی هم سوار شده و مورفولوژی از حالت صاف به حالت ناصاف تغییر می کند. 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 می باشد.

مقدار سختی میکرو ویکرز این پوشش، برابـر بـا مقـدار ۶۳۵ HV بدست آمد. نکته اینکه سختی زیرلایه چیـزی در حدود ۹۰HV میباشد.



شكل ۶: آناليز EDX پوشش Ni-P/nano TiO₂.

پوششدهی با محلول تجاری به همراه فعالکننده 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 پوششدهی اندکی بیشتر شد و در بهترین حالت به ۱۰µm/h

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 می شود درصد وزنی تقریبی Ti در این پوشش ۱/۴ می باشد.

این مقادیر نشان میدهد وجود فعال کننده سطحی باعث الحاق مقدار بیش تری از ذرات به پوشش شده است، میزان درصد حجمی ذرات TiO محاسبه شده طبق رابطه (۵) معادل ۵/۹ میباشد، که این میزان تایید کننده افزایش ذرات TiO 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 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 اندازه میرانه 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.

همانطور که بیان شد میزان حضور ذرات TiO₂ در نمونههایی که در فرایند تولید آن از فعال کننده سطحی استفاده شده بیشتر از نمونههای قبل می باشد، بنابراین انتظار می رود که سختی این نمونه ها بیشتر باشد، ولی از

آنجایی که میزان تخلخل این پوشش بیشتر میباشد (شکل(۷))، سختی این نمونه معادل۳۴۵HV بدست آمد که این عدد کمتر از نمونههای قبلی میباشد[۲۷].



شکل ۲: تصویر SEM از سطح پوشش Ni-P/nano TiO_دارای فعال کننده، با بزرگنمایی های مختلف



شکل ۸: آنالیز EDX پوشش Ni-P/nano TiO₂ دارای فعال کننده سطحی.

پوششدهی با محلول تجاری به همراه پایدار کننده Thiourea :

با اضافه شدن پایدار کننده، 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 ۱۹μm/۱ رسید. دلیل این افزایش نرخ پوشش دهی همانطور که در مراجع متعددی [۱۱.۲۸] ذکر شده است میتواند به دلیل نوع پایدار کننده مورد استفاده باشد. اضافه کردن تیوره در

مقادیر جزیی، باعث سهولت انتقال الکترون به یونهای نیکل شده و انرژی فعال سازی برای واکنش الکترولس نیکل (احیای نیکل) را کاهش میدهد و در نتیجه موجب افزایش نرخ پوششدهی میشود.

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 20T طبق رابطه (۵) معادل ۱۷/۸می باشد)،

که هردوی این پارامترها نشان میدهد حضور ذرات TiO₂ در در پوشش نسبت به حالتهای قبل افزایش چشمگیری پیداکرده است. مشاهده می شود ساختار به وجود آمده، به صورت گردهای است. نکته اینکه اندازه ندولها تقریبا یکسان و در سراسر سطح به طور یکنواخت است، با توجه به مطالب بیان شده دلیل این موضوع می تواند توزیع همگن ذرات TiO2 در سرتاسر پوشش و متعادل بودن سرعت رشد در مقابل سرعت جوانهزنی باشد.

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

از آنجا که میزان حضور نانوذرات TiO₂ 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.

همانطور که در شکل (۱۱) مشاهده می شود لکه های بسیار ریز خاکستری رنگ که معرف نانوذرات TiO هستند، در سراسر سطح مقطع به طور یکنواخت گسترده شده اند. با بررسی آنالیز عنصری عناصر Ti و O صحت این مدعا تایید می شود. دیگر عناصر نیز توزیع یکسانی در سراسر پوشش می شود. نتایج حاصل از سختی سنجی برای غلظت های دارند. نتایج حاصل از سختی سنجی برای غلظت های مختلف TiO در محلول دارای پایدار کننده در شکل (۱۳)

مشاهده می شود که با افزایش غلظت نانو ذرات تا ۲g/l سختی پوشش افزایش می یابد و پس از آن اند کی افت می کند. به نظر می سد علت این پدیده، به افزایش تعداد برخوردهای فیزیکی ذرات به سطح و به دنبال آن به دام افتادن ذرات بیش تر در قفلهای مکانیکی پوشش برمی-گردد (جدول(۳). کاهش مشارکت ذرات با افزایش بیش از حد غلظت ذرات در محلول آبکاری را می توان به کاهش سطح موثر زیرلایه برای نشست ذرات نیکل و به تبع آن ذرات 2012 در زمینه نیکل مربوط دانست.

جدول ۳: درصد حجمی ذرات TiO₂ در پوشش

درصد حجمی ذرات TiO ₂ در	 سرعت همزدن(rpm)	درصد حجمی ذرات TiO ₂ در	غلظت ذرات در
پوشش(./)		پوشش(./)	محلول(g/l)
۲/۳		۴/۷	• /۵
١٧	1	1 3/1	١
۱۵/۵	۳	١Υ/٨	٢
١٣	۵۰۰	VV/Δ	۴



شکل ۹: تصویر SEM از سطح پوشش Ni-P/nano TiO₂ دارای پایدار کننده، با بزرگنمایی های مختلف.





شکل ۱۱: حضور نانوذرات ${
m TiO}_2$ در سطح مقطع پوشش ${
m Ni-P/nano}$ TiO دارای پایدارکننده.



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



این کاهش سطح موثر به دلیل اشباع شدن محلول و به خصوص محلول موجود در مجاورت زیرلایه از ذرات TiO₂ 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 می گردد.

نتایج حاصل از سختی سنجی به ازای دورهای مختلف همزن در شکل (۱۴) ارائه شده است. مشاهده می شود که عـدم اســتفاده از همــزن مغناطیسـی منجـر بــه کـاهش میکروسختی پوشش شدہ است این موضوع بے دلیل تے-نشینی ذرات و عدم حضور آنها در پوشش است. درصد حجمی ذرات TiO₂ موجود در پوشش به ازای سرعتهای مختلف همزدن نیز تایید کننده مطالب بیان شده می باشد که در جدول(۳) به نمایش درآمده است. اگرچه حرارت منتقل شده از همزن حرارتی باعث به وجود آمدن جایجایی حرارتی همرفت در محلول می شود، ولی به دلیل حرکت کند و بی نظم این جریان تاثیر مثبتی بر روی پخش ذرات مشاهده نگردید. با به چرخش در آمدن همزن (۱۰۰RPM)، ذرات به طور یکنواخت در محلول پخش می شوند، که نتیجه آن توزیع یکنواخت ر و سهم بیش تر ذرات در پوشش نهایی میابشد. لکن افزایش بیشتر سرعت همزن و تلاطم زیاد محلول از رسوب ذرات

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 می شود، 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 پایدارکننده و فعالکننده سطحی به طور همزمان، محلول از پایـداری مناسـبی برخـوردار بـود و در هیچ یک از آزمایشات حتی پس از سه ساعت پوششدهـی ناپایداری مشاهده نگردیـد و البتـه نـرخ پوشـش دهـی بـه حدود ۲۰µm/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 ۱/۴۶ می باشد که این عدد کمتر از میزان Ti مشاهده شده در پوشش قبل می باشد. 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 HV ۵۷۵ HV بدست آمد.



شکل ۱۵: تصویر SEM از سطح پوشش Ni-P/nano TiO₂ دارای پایدار کننده و فعال کننده سطحی، با بزرگنمایی های



شکل ۱۶: آنالیز EDX پوشش Ni-P/nano TiO₂ دارای پایدارکننده و فعالکننده سطحی

نتيجهگيري

- استفاده از نانوذرات TiO2 بدون استفاده از مواد افزودنی
 باعث به وجود آمدن ناپایداری محلول در مدت کوتاهی
 (حدودا ۳۰ دقیقه) می شود.
- اضافه کردن فعال کننده سطحی به محلول تاثیر چندانی در

پایداری محلول نداشته، مضاف بر اینکه با ایجاد ساختار گلکلمی و در نتیجه ایجاد تخلخل زیاد، باعث کاهش سختی پوشش می گردد. - با اضافه کردن پایدارکننده مشکل ناپایداری محلول مرتفع و سختی پوشش به ۸۰۰ ویکرز رسید. pp. 23, 1946.

- 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.
- 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.
- P. Makkar, R.C. Agarwala, and V. Agarwala, "Chemical synthesis of TiO2 nanoparticles and their inclusion in Ni-P Electroless coatings", Ceramics International, Vol. 39, pp. 9003–9008, 2013.
- X.C. Wang, W.B. Cai, W.J. Wang, H.T. Liu, and Z.Z. Yu, "Effect of Ligand on Electroless Ni 0 P Alloy", Surf. Coat. Technol., vol. 168, pp. 300-306, 2003.
- 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.
- 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 electrolessplating Ni–P–TiO2 coatings", Applied Surface Science, Vol. 274, pp.101–104, 2013.

ندا بهرمندی طلوع، محمد حسین فتحی، احمد

منشی، وجیه السادات مرتضوی، فرزانه شیرانی و مریم محمدی سیچانی، "سنتز 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 TiO2 در این حالت نسبت به حالتهای دیگر پوشش دهی به بیشینه خود (۱۷/۸ درصد حجمی) رسید.
- نتایج بررسی ها نشان داد به کارگیری ۲g/lit از ذرات TiO2 در محلول و سرعت همزدن ۱۰۰ rpm بالاترین سختی را ایجاد خواهد کرد.
- در مورد پوشش اعمال شده با پایدار کننده نتایج بررسی
 سطح مقطع حاکی از توزیع بسیار مناسب ذرات TiO2
 میباشد. همچنین در این حالت نرخ پوشش دهی بسیار
 خوب و معادل ۱۹ µm/h اندازه گیری شد.
- اضافه کردن همزمان فعال کننده سطحی و پایدار کننده باعث افت خواص مکانیکی پوشش و کاهش حضور ذرات در پوشش نسبت به حالت قبل (استفاده از پایدار کننده به تنهایی) شد. ضمنا تغییر چندانی در نرخ پوشش دهی نسبت به حالت قبل ایجاد نگردید.

Refrences

- 1. L. F. Spencer, "Electroless nickel platinga review3", Metal Finishing, vol. 72, pp. 35, 1974.
- 2. Metals Handbook, ninth ed., ASM, vol. 5, pp. 219, 1983.
- 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.
- 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–TiO₂ 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/TiO₂ 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–TiO₂ 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 TiO₂-reinforcement on Ni–P electroless plates for hydrogen evolution reaction", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 1694 – 1700, 2007.

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.
- S. Pokrant, and S. Irsen, "Crystal Structure of TiO₂ Nano-particles", International Metallographic Society, 41st annual meeting, 2009.

- 18. W. Riedel, Electroless nickel plating, ASM, Ohio USA, 1989.
- 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–TiO₂ 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 TiO₂ 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.