

مانردبهين سمينارملي مهندسي سطح

پژوهشگاه مواد و انرژی ۲۹ و ۳۰ مهرماه ۱۳۹۳

رسوب دهی الکتروشیمیایی پوشش نانوکامپوزیتی Ni/TiO_۲ از حمام وات حاوی سل TiO_۲

سها مهاجری، ابوالقاسم دولتی '، محمد قربانی

^۱. دانشگاه صنعتی شریف

چکیدہ

پوشش نانو کامپوزیتی نیکل -دی اکسید تیتانیوم به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی هم زمان از حمام وات حاوی سل ۲iOr بر روی زیر لایه رسوب داده شد. مکانیزم رسوب دهی به ازای غلظته ای مختلف سل و سولفات نیکل، توسط روشهای ولتامتری سیکلی و کرونو آمپرومتری بررسی گردید. ساختار فازی و مورفولوژی پودر ۲iOr رسوبی و پوشش ۲iOr با استفاده آنالیز تفرق اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی گردید و تاثیر غلظت سل ۲iOr بر درصد وزنی نانوذرات رسوبی در پوشش ۶۵۰۲ دارای ساختار فازی آناتاز می باشد و با افزایش غلظت سل ۲oT بر ۳ ساعت زینترینگ در دمای C^o ۴۵۰ دارای ساختار فازی آناتاز می باشد و با افزایش غلظت سل و کاتدی تر شدن پتانسیل، درصد وزنی ۲iOr رسوبی در پوشش افزایش می یابد و نهایتا به ازای ۲iM سل و پتانسیل شدن پتانسیل، درصد وزنی ۲iOr رسوبی در پوشش افزایش می یابد و نهایتا به ازای ۲iM سل و پتانسیل می گردد.

واژه های کلیدی: رسوبگذاری الکتروشیمیایی؛ نانو کامپوزیت؛ نیکل؛ TiOr

[°]. dolati@sharif.edu

مقدمه

اعمال پوشش های نانو کامپوزیتی بر روی سطح، یکی از روشهای بهبود عیوب سطحی ناشی از سایش، خوردگی، خستگی و یا شکست می باشد [۱]. خواص یوششهای نانو کامیوزیتی تحت تاثیر فلز زمینه و نحوه توزیع نانوذرات رسوبی قرار دارد و ناشی از خواص ذرات رسوبی، ترکیب شیمیایی الکترولیت و نوع جریان اعمالی (مستقیم یا پالسی) می باشد [۲]. نانوذرات با قرار گیری در مرزدانه های فلز زمینه، مانع حرکت نابجایی ها و فرآيند تبلور مجدد مي شوند و سبب افزايش ميكروسختي و پايداري حرارتي مي گردند [۳]. مهمترين روش توليد پوششهای نانو کامپوزيتی زمينه فلزی، رسوب دهی الکتروشيميايی هم زمان می باشد که در آن ذرات تقويتي نظير يودرهاي سراميكي، فلزي يا يليمري جهت تقويت خواص فلز زمينه به حمام آبكاري الكتريكي افزوده مي شوند [۴]. روشهاي مختلف رسوب دهي الكتروشيميايي شامل استفاده از اعمال جريان مستقيم (DC)، جريان مستقيم پالسی (PDC)[°] و جريان معكوس پالسی (PRC)[†] می باشند [۵]. از آنجا كه انرژی سطحی نانوذرات بالا است، یراکنده سازی آنها در محلول و لذا کنترل رسوب گذاری هم زمان آنها دشوار است. لذا به منظور جلوگیری از آگلومراسیون ذرات از عوامل فعال کنند سطحی^۵ استفاده می گردد [۶]. تاثیر شرايط هيدروديناميكي بر رسوب نانو ذرات جامد و آگلومراسيون اين ذرات در الكتروليت، سبب گرديده توليد پوشش هایی با توزیع یکنواخت توسط تلفیق فرآیند سل ژل و رسوب دهی الکتروشیمیایی میسر گردد [۷]. اخیرا اکسید فلزات واسطه از جمله دی اکسید تیتانیوم توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۸]. TiOr به عنوان یک نيمه هادي مهم، از خواص ايتيكي، الكترونيكي، مقاومت به خوردگي و زيست سازگاري برخوردار است. اين ماده به عنوان يک فو تو کاتاليست و ترکيب خودتميز شونده جهت تجزيه آلاينده هاي آلي به کار مي رود [۹]. با رسوب دهی همزان نانوذرات TiOr در شبکه فلزی نیکل می توان پوشش های کامپوزیتی Ni/TiOr با مقاومت به خوردگی، میکروسختی و مقاومت به سایش بالا تولید نمود [۱۰] و از خواص فوتوالکتروشیمیایی و فوتوكاتاليستي يوشش بهره برد [١١].

در این تحقیق، پوشش نیکل خالص و تک لایه نانوکامپوزیتی Ni/TiO_۲ با استفاده از جریان مستقیم بر روی زیر لایه مس رسوب دهی می گردد. ترکیب شیمیایی، مورفولوژی و ساختار سطح پوشش ها بررسی می شود و مطالعات الکتروشیمیایی از قبیل ولتامتری سیکلی (CV) و کرونو آمپرمتری (CA) انجام می گیرد. تاثیر سولفات نیکل و غلظت سل TiO_۲ بر رفتار الکتروشیمیایی رسوبگذاری، درصد وزنی ذرات TiO۲ رسوبی، مورفولوژی و ساختار پوشش بررسی می گردد.

- [']. Electrocodeposition
- . Direct current
- Pulse Direct Current
- Pulse Reverse Current
- . surfactant

پانز دهمین سمینار ملی مهندسی سطح

مواد و روش تحقيق

به منظور تهیه ۱۰۰ سی سی سل TTIP ۱۱/۵cc ،TiOr به ۸۵cc اتانول اضافه گردید و پس از یک ساعت هم زدن در دمای محیط، محلول حاصل بصورت قطره قطره به ۳/۵ cc آب اسیدی در حین همزدن اضافه شد. سیس سل تیتانیا با استفاده از همزن مغناطیسی IKA با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه تحت تلاطم قرار گرفت و به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی شد. نسبتهای حجمی مختلف سل با حمام وات مخلوط گردید و بلافاصله بررسی های الکتروشیمیایی انجام گردید. ترکیب شیمیایی حمامهای رسوب دهی در جدول ۱ آورده شده است. به منظور مقايسه، پوشش نيكل خالص از حمام وات حاوى ۱۵۰ g/L سولفات نيكل، بدون افزودن سل TiO_r تهيه گرديد. در ابتدای هر آزمایش، pH حمامهای رسوب دهی توسط محلولهای اسید سولفوریک به ۲/۰±۴ رسانده شد و در حین رسوب دهی دمای حمام ۲°C/۰±۰۰ و سرعت هم زدن محلول، ۱۵۰ دور بر دقیقه انتخاب شد. به منظور رسوبدهی یوششها از الکترود کاری (کاتد)، الکترود کمکی (آند) و الکترود مرجع کالومل اشباع (SCE) استفاده گردید. ورقی از جنس نیکل با ابعاد ۲ cm ×۵ cm به عنوان آند و ورقه های مسی با ابعاد cm × ۱ cm ۲ به عنوان کاتد انتخاب گردید. نمونه ها ابتدا توسط سنباده SiC درجه ۲۰۰۰ یولیش شدند و سیس به مدت ۱۵ ثانيه درون محلول ١:١ اسيد هيدرو كلريك: آب چربي زدايي شدند. بررسي هاي الكتروشيميايي از قبيل ولتامتري سیکلی (CV) و کرنو آمپرمتری (CA) با استفاده از پتانسیواستات EG&G مدل ۲۷۳A به ازای غلظتهای مختلف سل TiO_r و سولفات نیکل انجام گردید. نمونه های پوشش دهی شده با سرعت C/min° ۳ در دمای C° ۴۵۰ تحت عملیات زینتر قرار گرفتند. به منظور تعیین درصد وزنی TiO_۲ رسوبی در پوششها ابتدا نمونه ها قبل و پس از يوشش دهي وزن شدند و وزن يوششها محاسبه گرديد. سيس نمونه هاي يوشش دهي شده درون محلول اسيد نیتریک ۹۵٪ قرار داده شدند تا یوشش درون اسید حل شود. محلولهای بدست آمده از صافی ۷۰ نانومتری عبور داده شد تا رسوبات TiOr جدا شوند. سیس کاغذ صافی ۳ مرتبه توسط آب مقطر شسته شد و به مدت ۲۰ ساعت درون کوره در دمای C°۹۰ حرارت داده شد تا رطوبت حذف گردد. ذرات TiO_۲ حاصل با ترازو وزن شدند و درصد وزنی ذرات TiO_r رسوبی محاسبه گردید. ساختار کریستالی یودر TiO_r بدست آمده از روش فوق و یوششهای نیکل خالص و Ni/TiOr توسط آنالیز XRD شناسایی گردید و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، اندازه ذرات پودر TiOr تعیین شد. مورفولوژی پوششهای نانو کامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه گردید.

نتایج و بحث به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی فرآیند رسوبدهی پوشش نانوکامپوزیتی Ni/TiO، غلظت های مختلف سل TiO شامل ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ML/L به حمام وات حاوی ۱۵۰ g/L ترکیب NiSO افزوده شد و از محلول فاقد سل TiO (محلول ۱) به عنوان محلول شاخص استفاده گردید. شکل ۱ (الف) منحنی های ولتامتری سیکلی مربوط به محلولهای ۱ الی ۵ را در محدوده پتانسیل صفر الی ۱۰۰ mV – تحت سرعت روبش ۲۰۰ mV/sec

(٢)

(٣)

(۵)

نشان می دهد. مشاهده می گردد با افزودن سل TiO_۲ به حمام وات، همراه با روبش پتانسیل به سمت مقادیر کاتدی تر، نانوذرات TiO_۲ بار بیشتری بدست می آورند. لذا یونهای ^۲^۱N بر روی این ذرات جذب می شوند و دانسیته جریان رسوب دهی پوشش Ni/TiO_۲ در مقایسه با پوشش نیکل خالص افزایش می یابد. همچنین در حین رسوب دهی همزمان ذرات نیمه هادی TiO_۲ سطح موجود جهت رسوب دهی افزایش یافته و لذا پتانسیل رسوب دهی به سمت مقادیر مثبت تر شیفت می کند. در شاخه کاتدی منحنی های شکل ۱ (الف)، نمودارهای ولتامتری در محلول فاقد سل و نیز در محلولهای حاوی غلظتهای مختلف سل TiO_۲ دارای پیک دیفوزیونی می باشند. سینتیک رسوب دهی الکتروشمیایی نیکل از حمام وات توسط دو واکنش الکتروشیمیایی و یک واکنش جذب بیان می گردد [۲]:

$$Ni(SO_{\mathfrak{f}})^{\mathfrak{f}} + e^{-} \rightarrow NiSO_{\mathfrak{f}}^{-} + SO_{\mathfrak{f}}^{-\mathfrak{f}}$$
(1)

 $NiSO_{f} \rightarrow NiSO_{f(ads)}$

$$NiSO_{f(ads)} + e^{-} \rightarrow Ni + SO_{f}^{+}$$

از آنجا که غلظت NiSO_۴ پایین و برابر Δ۰ و (۱) است، جذب یونهای ^۲ ₉OS و NiSO_۴ به کندی صورت می گیرد ولی سرعت انتقال بار (واکنشهای (۱) و (۳)) بالا است و لذا دیفوزیون کنترل کننده می باشد و وجود پیکهای دیفوزیونی قابل توجیه است. همانگونه که در شکل ۱ (الف) دیده می شود، با روبش پتانسیل در جهت کاتدی، سیستم تحت کنترل مخلوط انتقال بار و دیفوزیون قرار می گیرد. همچنین افزایش دانسیته جریان در اثر افزایش غظت سل، ناشی از نقش نانو ذرات نیمه هادی ۲۰۵۲ در تسهیل انتقال بار در محلول و کمک به احیای یونهای ^{۲۱}، افزایش احتمالی انتقال یونها توسط ذرات ۲۰۵۲ به روی سطح کاتد و نیز نقش ذرات ۲۰۵۲ به عنوان سایتهای جوانه زنی بر روی سطح کاتد می باشد. در شاخه آندی منحنی های شکل ۱ (الف) به ازای کلیه غلظتهای سل ۲۰۵۲، یک پیک آندی در حوالی پتانسیل ۲۰۰۲ و جود دارد که مربوط به انحلال نیکل است که طبق واکنشهای زیر صورت می گیرد:

$$Ni + YOH^{-} \rightarrow HNiO_{Y}^{-} + H^{+} + Ye^{-}$$
 (F)

$$Ni + YOH \rightarrow Ni(OH)_{Y} + Ye^{-1}$$

مشاهده می گردد با افزایش غلظت سل، شدت پیکهای آندی افزایش می یابد زیرا همانگونه که در بخش آتی نشان داده خواهد شد، با افزایش غلظت سل، درصد وزنی نانوذرات TiO رسوبی در پوشش افزایش یافته و این امر منجر به ریزدانه شدن کریستالیتهای نیکل می گردد. ریزدانه تر شدن پوشش سبب می گردد مساحت سطحی فعال بیشتری در معرض پتانسیل انحلال قرار گیرند و این امر منجر به افزایش دانسیته جریان انحلال پوشش می گردد. همچنین با افزایش غلظت سل و لذا افزایش درصد وزنی نانوذرات رسوبی در پوشش افزایش یافته و این کالوانیک میان دانه های نیکل و ذرات TiO تشدید می شود و این امر منجر به افزایش دانسیته جریان انحلال پوشش نیکل می گردد. پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

به منظور مقایسه تاثیر غلظت سولفات نیکل موجود در محلول بر مکانیزم رسوب دهی پوشش تک لایه نانوکامپوزیتی Ni/TiO، محلولهای حاوی ۱۵۰ الی ۳۰۰ g/L سولفات نیکل و ML/L م سل Ni/TiO در سرعت روبش پتانسیل ۲۰۰ mV/sec مورد استفاده قرار گرفتند. در شکل ۱ (ب) منحنی های ولتامتری سیکلی رسوب دهی پوشش نانوکامپوزیتی Ni/TiO در محلولهای ۵، ۶، ۷ و ۸ مقایسه شده است. مشاهده می گردد منحنی مربوط به محلول حاوی Lov g/L سولفات نیکل، دارای پیک دیفوزیونی بوده و رسوبگذاری از محلول مذکور، تحت کنترل مخلوط انتقال بار و دیفوزیون قرار دارد. با افزایش غلظت سولفات نیکل تا S/C بیک دیفوزیونی از بین می رود و سیستم رسوب دهی تحت کنترل خالص انتقال بار قرار می گیرد. همچنین با افزایش غلظت Ni/SO در حمام رسوب دهی، سطح زیر منحنی ها که نشان دهنده میزان یونهای احیا شده بر روی سطح می باشد نیز کاهش می یابد زیرا یونهای ^{۲۹} SO نقش ممانعت کننده دارند و به منظور جذب بر روی سایتهای می باشد نیز کاهش می یابد زیرا یونهای ^{۲۹} SO نقش ممانعت کننده دارند و به منظور جذب بر روی سایتهای جوانه زنی سطح کاتد، با یونهای ^{۲۱} NO موجود در محلول که جذب سطح نانوذرات باردار بر مناخ شده اند رقابت می کنند و مانع احیای سریع یونهای نیکل و رسوبگذاری نانوذرات TO, بر روی سطح می خانی داده داند رقابت

مکانیزم رسوب دهی پوشش نیکل خالص و پوششهای تک لایه نانوکامپوزیتی Ni/TiO_r توسط روش کرونو آمپرومتری بررسی گردید. بدین منظور، منحنی های پتانسیواستاتیک (i-t) در پتانسیلهای ۸۰۰– و mV ۹۰۰ - برای محلولهای حاوی I۵۰ g/L سولفات نیکل و دارای غلظتهای مختلف TiO_r به مدت زمان ۲۵۰ ثانیه رسم گردید و نتایج مربوطه در شکل ۲ نشان داده شده است. همانگونه که دیده می شود منحنی های جریان گذرا ابتدا يک ماکزيمم در لحظات اوليه رسوب دهي را تجربه مي کنند و در ادامه، اين جريان کاهش مي يابد و سپس ثابت می شود و بطور یکنواخت و پیوسته ادامه می یابدکه نشان دهنده رفتار دیفوزیونی رسوبگذاری پوشش و رشد سه بعدی آن می باشد. مشاهده می گردد با افزایش اوریتانسیل، دانسیته جریان رسوب دهی افزایش و زمان جوانه زنی پوشش کاهش می یابد. از آنجا که غلظت سولفات نیکل در محلولهای رسوب دهی پایین است (۱۵۰ g/L)، نرخ انتقال جرم در محلول پایین تر از نرخ انتقال بار است و این امر منجر به رشد پوشش تحت کنترل دیفوزیون و در جریان نسبتا ثابت می گردد. در شکل ۲ دیده می شود که منحنی های i-t در یتانسیلهای ثابت، به غلظت سل TiO_۲ بستگی دارند و با افزایش غلظت سل، دانسیته جریان پیک اولیه منحنی ها افزایش، زمان بحرانی مکانیزم جوانه زنی کاهش و جریان پیوسته ای که رشد را پس از جوانه زنی برعهده دارد افزایش می یابد. این امر بیاگر جوانه زنی سریع تر پوششها در حضور نانو ذرات TiO_r می باشد زیرا ذرات مذکور، سایتهای جوانه زنی بیشتری جهت رسوبگذاری یونهای ^{۲۰}Ni فراهم می کنند و سبب تسریع فرآیند جوانه زنی می گردند.

به منظور تعیین ساختار فازی ذرات رسوبی در پوششهای نانو کامپوزیتی، پوشش Ni/TiO به روش شرح داده شده در بخش روش آزمایش حل شد و پودر TiO آن جدا گردید. آنالیز XRD و تصویر TEM پودر حاصل از روش فوق، مربوط به پوشش Ni/TiO بدست آمده از حمام حاوی ۱۵۰ g/L سولفات نیکل، SDS ۰/۳ g/L و و TLM ۲۵ سل ۲۵ mL/L (محلول ۵) تحت پتانسیل رسوب دهی ۹۰۰ mV - تهیه گردید(شکل ۳). همانگونه که در

رسوب دهی الکتروشیمیایی پوشش نانو کامپوزیتی....

شکل ۳ (الف) دیده می شود، نانوذرات ۲iO_۲ دارای ساختار کریستالی هستند و پیکهای تفرق در TiO_۲ =θ۲، شکل ۳ (الف) دیده می شود، نانوذرات TiO_۲ دارای ساختار کریستالی هستند و پیکهای تفرق در TO_۲ و (۲۰۰) از ^۳ ۳۷/۸۲^۰ =θ۲ و ۲۸/۲۱ =۴۸ ظاهر شده اند که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۲۰۰) و (۲۰۰) از فاز آناتاز می باشند. این پیکها با طیف استاندارد TiO_۲ (TiO شماره ۲۱–۱۲۷۲) انطباق دارند [۱۳]. همانگونه که در شکل ۳ (ب) مشاهده می گردد نانوذرات کریستالی TiO_۲ با فاز آناتاز، دارای مورفولوژی کروی هستند و اندازه دانه آنها در حدود ۲۰ nm تخمین زده می شود.

در شکل ۴ رابطه میان درصد وزنی نانو ذرات ۲iO_۲ رسوبی در پوششهای تهیه شده از محلولهای ۲، ۳، ۴ و ۵ تحت پتانسیلهای رسوب دهی ۸۰۰- و mv-۹۰۰ به مدت زمان ۱۵ دقیقه بر حسب غلظت سل آورده شده است. همانگونه که نتایج نشان می دهد تحت یک پتانسیل رسوبگذاری ثابت، با افزایش غلظت سل در حمام رسوب دهی، درصد نانو ذرات رسوبی در پوشش افزایش می یابد. رفتار فوق را می توان توسط مدل جذب دو مرحله ای گاگلمی [۱۴] تفسیر نمود. هنگامیکه سل ۲iO۲ به حمام وات افزوده می شود، یونهای هیدرات نیکل، سل را ناپایدار می کنند و سل کندانس می شود. سپس نانوذرات هیدراته TiO۲ تشکیل می شوند و در اثر بهم خوردن ناپایدار می کنند و سل کندانس می شود. سپس نانوذرات هیدراته TiO۲ تشکیل می شوند و در اثر بهم خوردن محلول با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه، درون حمام توزیع می شوند. نانو ذرات TiO۶ در در حضور SIG و تحت راوی سطح آنها موثر است. لذا با افزایش غلظت سل، رسوبگذاری همزمان این نانوذرات که یونهای نیکل را به روی سطح آنها موثر است. لذا با افزایش غلظت سل، رسوبگذاری همزمان این نانوذرات که یونهای نیکل را به کود جذب کرده اند افزایش می یابد. همچنین با توجه به شکل ۴ مشاهده می گردد هرچه پتانسیل رسوبگذاری شوند و این ذات را همراه خود به سمت کاتد می برند. لذا با افزایش پتانسیل رسوبگذاری، درصد وزنی TiO۲ می شوند و این ذات را همراه خود به سمت کاتد می برند. لذا با افزایش پتانسیل رسوبگذاری، درصد وزنی TiO۲ می شوند و این ذات را همراه خود به سمت کاتد می برند. لذا با افزایش پتانسیل رسوبگذاری، درصد وزنی TiO۲ می شوند و این ذات را همراه خود به سمت کاتد می برند. لذا با افزایش پتانسیل رسوبگذاری، درصد وزنی TiO۲ می سویی در پوشش افزایش می یابد. بیشترین درصد وزنی نانو ذرات TiO۲ رسوبی (۲۰/۳/۱۰)، از محلول حاوی تور بر TiO۳ می در پوشش افزایش می یابد. بیشترین درصد وزنی نانو ذرات TiO۲ رسوبی در تر TiO۲ رسوبی در TiO۲ رسوبی در TiO۲ رسوبی در TiO۰ رسوبی در TiO۰ رسوبی در ترO۲ رسوبی ترک 7 TiO۰ رسوبی در ترک ۲i

به منظور بررسی تاثیر غلظت سل ۲iO_۲ و پتانسیل رسوبگذاری بر مورفولوژی پوشش نانو کامپوزیتی ۲iO_۲، از محلولهای حاوی Lov g/L سولفات نیکل و ۱۰ و Lom ۲۵ سل (محلولهای ۲ و ۵) و پتانسیلهای رسوبگذاری ۲۰۰۰ و ۸۰۰ سر استفاده گردید. همانگونه که در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است، تحت پتانسیل رسوبگذاری ۲۰۰۰ و ۸۰۰ سره در حمام رقیق وات حاوی L/L ۱۰ سل ۲iO^۲ (محلول ۲)، نانو ذرات ۲iO۲ در موبگذاری ۲iO مار در سرعت رسوبگذاری ۲iO مار معان ترک در مان می شوند. در نتیجه، ساختار نیکل نیمه کروی است و به مرزدانه های نیکل رسوب می کنند و مانع رشد دانه ها می شوند. در نتیجه، ساختار نیکل نیمه کروی است و به در لیل متفاوت بودن سرعت رشد، اندازه دانه ها یکسان نمی باشند. همانگونه که در شکل ۵ (ب)، در سرع می شود، می شود، تحت پتانسیل رسوبگذاری ۲iO مار و مانع رشد دانه ها می شوند. در نتیجه، ساختار نیکل نیمه کروی است و به در لیل متفاوت بودن سرعت رشد، اندازه دانه ها یکسان نمی باشند. همانگونه که در شکل ۵ (ب)، در دانه می شود، تحت پتانسیل رسوبگذاری ۲iO۲ می کند و مانع رشد دانه ها می شوند. در نتیجه، ساختار نیکل نیمه کروی است و به در ایل متفاوت بودن سرعت رشد، اندازه دانه ها یکسان نمی باشند. همانگونه که در شکل ۵ (ب)، درده می شود، تحت پتانسیل رسوبگذاری ۲iO۲ مرک مرفی و در حمام رقیق وات حاوی L/D ۲iO سل ۲iO۲ می می در نده می شود، مرفود می مود مروبگذاری ۲iO۲ مرده اندازه دانه ها یکسان نمی باشند. همانگونه که در شکل ۵ (ب) دیده می شود، تحت پتانسیل رسوبگذاری ۲iO مارد و در حمام رقیق وات حاوی در L/D ۲iO مرول ۵)، رشد دانه های نیکل توسط درصد بیشتری از نانو ذرات ۲iO۲ ممانعت شده است و لذا پوشش ریز دانه تر است. و رز جوانه ۵ (ج) دیده می شود چنانچه پتانسیل رسوبگذاری به سمت مقادیر کاتدی تر (Vi m ۰۰۰ مربه می نیک می شود می شود چنانچه پتانسیل رسوبگذاری به سمت مقادیر کاتدی تر (Vi m ۲۰۰ مربه می مربه می شود می شود می شود می شود چنانچه پتانسیل رسوبگذاری به سمت مقادیر کاتدی تر (Vi m ۰۰۰ مربه مربه می شود چنانچه پتانسیل رسوبگذاری به می ماند ر کاتدی تر (Vi m ۰۰۰ م

پانز دهمین سمینار ملی مهندسی سطح

زنی افزایش می یابد. لذا اندازه دانه های نیکل بسیار ریز می شود و در حدود nm ۱۵۰ تخمین زده می شود. از طرفی توزیع اندازه دانه ها یکنواخت تر می گردد.

در شکل ۶ آنالیز XRD پوشش نیکل خالص بدون افزودن سل TiOr به حمام رقیق وات (محلول ۱) و پوشش تک لایه Ni/TiOr تهیه شده از محلولهای ۲، ۳، ۴ و ۵ تحت پتانسیل ۸۰۰ – و ۹۰۰ mV - پس از ۳ ساعت زینترینگ در دمای C° ۴۵۰ نشان داده شده است. طیف XRD پوشش نیکل خالص تهیه شده در هر دو پتانسیل، دارای یک پیک شدید در ۲۵°+۲+ ۲۵ می باشد که نشان دهنده رشد ترجیحی نیکل در راستای صفحه (۱۱۱) به دلیل پایین تر بودن کرنش در این صفحه می باشد [۱۶]. سایر پیکهای تفرق پوشش نیکل خالص مربوط به صفحات کریستالی (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۰۰) در شبکه FCC نیکل می باشد. در طیف XRD پوشش نانو کامپوزیتی Ni/TiO۲، علاوه بر پیکهای مربوط به ساختار نیکل، پیک دیگری در °۲۵/۲۵ =۲۵ وجود دارد که مربوط به صفحه (۱۰۱) در ساختار آناتاز می باشد و نشان دهنده کریستالینه شدن نانو ذرات TiOr یس از عملیات زینترینگ می باشد. با افزایش غلظت سل TiOr و نیز کاتدی تر شدن پتانسیل رسوبگذاری، شدت پیک آناتاز افزایش می یابد و همچنین شدت پیک (۲۰۰) نیکل کاهش و شدت پیک (۱۱۱) افزایش می یابد زیرا در ساختار کریستالی FCC، انرژی سطحی صفحه (۱۱۱) از صفحه (۲۰۰) کمتر است و لذا در زمان رسوبگذاری TiO_r، اتمهای نیکل از صفحات پرانرژی (۲۰۰) به صفحات کم انرژی (۱۱۱) مهاجرت می کنند [۱۷]. از طرف دیگر با افزایش غلظت سل و کاتدی تر شدن پتانسیل، درصد وزنی نانو ذرات رسوبی در پوشش که در مرزدانه های نیکل توزیع می شوند افزایش یابد. این ذرات رشد دانه های نیکل را محدود می کنند و اندازه متوسط کریستالیتهای نیکل در پوشش نانو کامپوزیتی Ni/TiOr کاهش می یابد. لذا طبق رابطه شرر، پهنای پیکهای تفرق نیکل در نصف ارتفاع ماکزیمم در مقایسه با پوشش نیکل خالص افزایش می یابد. اندازه متوسط کریستالیتهای نیکل در پوششهای نیکل خالص و نانو کامپوزیت Ni/TiOr تهیه شده از محلولهای حاوی ۱۵۰ g/L سولفات نیکل و غلظتهای مختلف سل TiO_۲ توسط فرمول شرر محاسبه شده گردید [۱۸]:

$$\mathbf{D} = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \tag{9}$$

که در این رابطه D سایز کریستالیتها، λ طول موج B، Cu Ka پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم و θ زاویه براگ می باشد. نتایج حاصل در جدول ۲ آورده شده است. طبق نتایج بدست آمده، با افزایش غلظت سل و کاتدی تر شدن پتانسیل رسوب دهی، درصد نانو ذرات TiOr رسوبی افزایش یافته و لذا اندازه متوسط کریستالیتهای نیکل در پوششها کاهش می یابد.

نتيجه گيري

۱) رسوبگذاری پوشش نیکل خالص و نانوکامپوزیت Ni/TiO_۴ از محلول حاوی ۱۵۰ g/L سولفات نیکل، تحت کنترل مخلوط دیفوزیون و انتقال بار است و با افزایش غلظت NiSO_۴، رسوبگذاری تحت کنترل انتقال

بار قرار می گیرد. ۲) با افزایش غلظت سل TiO_۲ در محلول، دانسیته جریان رسوب دهی به دلیل تسهیل انتقال بار در محلول و افزایش سایتهای جوانه زنی بر روی سطح کاتد افزایش می یابد. ۳) با افزایش اورپتانسیل اعمالی و افزایش غلظت سل، زمان بحرانی جوانه زنی کاهش می یابد و پوشش ریز دانه تر می شود. بیشترین درصد وزنی نانو ذرات TiO_۲ رسوبی (۶/۲۳٪)، تحت پتانسیل رسوبگذاری ۹۰۰ mV

تشکر و قدردانی از استاتید گرانقدر جناب آقای دکتر دولتی و دکتر قربانی برای راهنماییهای ارزنده شان سپاسگزارم.

مراجع

¹. Q. Li, X. Yang and L. Zhang, "Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni–TiO₇ composite coating for sintered NdFeB magnet", *Journal of Alloys and Compounds*, $\xi \land Y$, $Y \cdot \cdot 9$, $\forall \forall 9 - \forall \xi \xi$.

^Y. Z. Shahri, S.R. Allahkaram, "Effect of plating parameters on microstructure and tribological properties of Co-BN (hexagonal) nano composite coatings", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, $Y \cdot Y T$, YT + YT + TT.

 ξ . J. Li, Y. Sun and X.Sun, "Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited titania-nickel nanocomposite coatings", *Surface & Coating Technology*, 197, 7..., 771-770.

°. C. T. J. Low, R. G. A. Wills and F.C.Walsh, "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit", *Surface & Coating Technology*, $7 \cdot 1$, $7 \cdot 1$

¹. W. Chen, W. Gao and Y. He, "A novel electroless plating of Ni-P-TiO_Y nano composite coatings", *Surface & Coatings Technology*, $7 \cdot \xi$, $7 \cdot 1 \cdot$, $7 \xi 9 \pi$ - $7 \xi 9 \lambda$.

^V. W. Chen and W. Gao, "Sol-enhanced electroplating of nano structured Ni-TiO_Y composite coatings-The effects of sol concentration on the mechanical and corrosion properties", *Electrochimica Acta*, $\circ \circ$, $7 \cdot 1 \cdot$, $7 \wedge 7 \circ - 7 \wedge Y 1$.

۸. N. I. Yermokhina and V. K. Bukhtiyarov, "Nano composite Ni/TiO₁-materials for hydrogen generation systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, ۳٦, ۲۰۱۱, ۱۳٦٤-

9. M.Sökmen, C.Breen and F.Clegg, "A newnano-TiO_{τ} immobilized biodegradable polymer with self-cleaning properties", *Hazardous Materials*, 1AY, $\tau \cdot 11$, 199– $\tau \cdot \Delta$.

1. H.Yaghoubi, N.Taghavinia and E.K.Alamdari, "Self-cleaning TiO₇ coating on polycarbonate: Surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties", *Surface & Coatings Technology*, 7.%, 7.1., 10%7-10%.

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

¹¹. T. Deguchi, K. Imai and H. Matsui, "Rapid electroplating of photocatalytically highly active TiO_Y-Zn nano composite films on steel", *Journal of Materials Science*, r⁷, r^{*}, s^{*}, s^{*},

17. S. D. Sharma, D. Singh and K.K. Saini, "Sol–gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO_x film as active photo-catalyst", *Applied Catalysis A: General*, r_1r , r_2r_2 , r_2r_2 .

۱۳. A. A. Habibpanah, S. Pourhashem and H. Sarpoolaky, "Preparation and characterization of photocatalytic titania–alumina composite membranes by sol–gel methods", *Journal of the European Ceramic Society*, ۳۱, ۲۰۱۱, ۲۸۶۷–۲۸۷۵.

12. N.Guglielmi, "Kinetics of deposition of inert particles from electrolytic Bath", Journal of Electrochemical Society, 119, 1...9-1977

 λ δ. E. Chibowski, L. Holysz and K. Terpilowski, "Influence of ionic surfactants and lecithin on stability of titanium dioxide in aqueous electrolyte solution", *Croatica Chemica Acta*, λ·, $\gamma \cdot \cdot \gamma$, $\gamma q \delta - f \cdot \gamma$.

19. K. Kumar, G. Kalaignan and V. S. Muralidharan, "Direct and pulse current electrodeposition of Ni-W-TiO₇ nano composite coatings", *Ceramics International*, $\P9, 7 \cdot 1\P$, $\Upsilon\Lambda\Upsilon\Psi-\Upsilon\Lambda\Upsilon\Psi$.

19. T. Borkar and P. Harimkar, "Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings", *Surface & Coatings Technology*, $7 \cdot 0$, $7 \cdot 11$, 6176-6176.

1A. B. D. Cullity and S. R. Stock, <u>Elements of X-ray diffraction fraction</u>, Addison- Wesley, London, 7...

			••••••		
محلول	NiSO _٤ (g/L)	NiCl _r (g/L)	HrBOr (g/L)	TiO _r sol (mL/L)	SDS (g/L)
١	10.	۳۵	۴.	_	_
۲	10.	۳۵	۴.	1.	۰/۳
٣	10.	۳۵	۴.	10	۰/٣
۴	10.	۳۵	۴.	۲.	۰/٣
۵	10.	۳۵	۴.	۲۵	۰/٣
6	۲۰۰	۳۵	۴.	۲۵	۰/٣
٧	۲۵۰	۳۵	۴.	۲۵	۰/٣
٨	۳۰۰	۳۵	۴.	۲۵	۰/٣

جدول۱: ترکیب شیمیایی محلولهای بکار رفته جهت تهیه پوشش نیکل خالص و نانوکامپوزیت Ni/TiO،

پتانسیل رسوبگذاری	غلظت سل TiO	سایز کریستالیتهای نیکل(nm)					
(mV)	(mL/L)	(111)	(* • •)	(22.)	(۳۱۱)	متوسط	
-^	•	۸۲	۸۱	٨۵	٨۴	۸۳	
- A ••	۱.	۶۸	90	9V	54	99	
- A ••	10	۵۰	۵١	49	۵۴	۵١	
-^	۲.	47	49	49	40	47	
-^	۲۵	40	41	۴.	47	47	
-9	•	٧٩	٨٠	۸۳	۸۲	۸۱	
-9	۱.	۶۱	۵۷	۵۸	۶.	۵۹	
-9	10	40	44	49	47	44	
_٩	۲.	44	47	۳٩	4.	41	
_٩	۲۵	47	۴.	۳۸	36	۳۹	



شکل ۱: مقایسه نمودار های ولتامتری سیکلی رسوب دهی پوشش نانو کامپوزیتی ،Ni/TiO از محلول های (الف) ۱، ۲، ۳ ، ۴ و ۵ حاوی NiSO ، ۱۵۰ g/L و (ب) ۵، ۶، ۷ و ۸ حاوی ۲۵ mL/L مل ۲iO در سرعت روبش پتانسیل ۲۰۰mV/sec

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



شکل ۲: منحنی های کرونو آمپرومتری رسوبگذاری از حمام رقیق وات (g/L سولفات نیکل) حاوی غلظتهای مختلف سل TiO_۲ تحت پتانسیلهای (الف) ۸۰۰-و (ب) ۹۰۰ mV-



شکل ۳: (الف) طیف حاصل از تفرق آنالیز اشعه X و (ب) تصویر TEM از پودر TiO۲ جدا شده از پوشش تک لایه نانوکامپوزیتی Ni/TiO۲ تهیه شده از محلول ۵، تحت پتانسیل ۹۰۰ m۷- پس از ۳ ساعت زینترینگ در دمای C° ۴۵۰



شکل ۴: تغییرات درصد وزنی نانو ذارت TiO_۲ رسوبی در پوشش Ni/TiO_۲ تهیه شده از محلولهای ۲، ۳، ۴ و ۵ تحت پتانسیلهای ۸۰۰- و ۹۰۰ mV- بر حسب غلظت سل



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششهای Ni/TiO، تهیه شده از (الف) محلول ۲ تحت پتانسیل ۸۰۰ mV-(ب) محلول ۵ تحت پتانسیل ۸۰۰ mV- (ج) محلول ۵ تحت پتانسیل ۹۰۰ mV-



شکل ۶: طیف حاصل از تفرق آنالیز اشعه X برای پوشش نیکل خالص و نانو کامپوزیت Ni/TiO تهیه شده از محلولهای ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ تحت پتانسیل (الف) ۸۰۰ mV- و (ب) ۹۰۰ mV- پس از ۳ ساعت زینترینگ در دمای

۴۵۰°C