

تأثیر غلظت روی در حمام نیتراتی بر بافت کریستالی و مورفولوژی سطح پوشش اکسید روی ایجاد شده به روش رسوب الکتریکی بر زیرلایه Ti6Al4V

رویا سعیدی، فخرالدین اشرفی زاده، کیوان رئیسی، مهشید خرازها

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

(دریافت مقاله: ۹۹/۰۳/۲۶ - پذیرش مقاله: ۹۹/۰۶/۲۴)

چکیده

در این پژوهش، پوشش اکسید روی به روش رسوب دهی الکتریکی از یک محلول حاوی نمک نیترات روی در غلظت‌های ۰٫۱، ۰٫۲، ۰٫۳ و ۰٫۴ مولار بر زیرلایه آلایز تیتانیم Ti6Al4V اعمال شد. پوشش دهی در پتانسیل ثابت 1.2 V vs Ag/AgCl و دمای ۳۴۳ کلوین انجام گرفت. اثر غلظت حمام بر بافت کریستالوگرافی، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش بررسی شد. برای این منظور ریزساختار پوشش‌ها به کمک میکروسکوپی الکترونی روبشی و ساختار فازی و بافت پوشش‌ها با استفاده از خطوط الگوی پراش پرتو ایکس مورد ارزیابی قرار گرفت. از نتایج نمودارهای جریان-زمان به منظور مطالعه جنبه‌های الکتروشیمیایی پوشش دهی استفاده شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش غلظت یون‌های روی در حمام پوشش دهی، مورفولوژی پوشش از کرمی شکل به سمت صفحه‌ای تغییر می‌یابد. در غلظت‌های ۰٫۱ و ۰٫۲ مولار بافت مرجح از صفحات چند وجهی (۱۰۰) است که با افزایش غلظت محلول به ۰٫۳ و ۰٫۴ مولار بافت صفحات قاعده (۰۰۲) جانشین صفحات (۱۰۰) می‌شود. در حمام‌های با غلظت‌های ۰٫۳ و ۰٫۴ مولار، علاوه بر اکسید روی، ترکیب نیترات روی نیز در پوشش بوجود آمد. نتایج حاصل از نمودارهای جریان-زمان نشان داد که با افزایش غلظت یون‌های روی در حمام، جریان پوشش دهی کاهش می‌یابد. این امر منجر به ایجاد پوشش‌هایی با ضخامت کمتر از حمام‌های با غلظت‌های بالاتر از یون‌های روی می‌شود. مطابقت تغییرات جریان بر حسب زمان در پتانسیل‌های ثابت رسوب دهی با مدل جوانه‌زنی شریفکر-هیلز-حاکی از پیش‌رونده بودن مود جوانه‌زنی اکسید روی در همه غلظت‌های حمام بود. *واژه‌های کلیدی: رسوب‌دهی الکتریکی، اکسید روی، جوانه‌زنی، مورفولوژی سطحی، آلایز تیتانیم Ti6Al4V.*

Effects of the Surface Characteristics on A Green Pellet Motion on the Roller Screen, DEM Approach

Roya Saidi, Fakhreddin Ashrafizadeh, Keyvan Raeissi, Mahshid Kharaziha

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan 8415683111, Iran
(Received 15 June 2020, accepted 14 September 2020)

Abstract

In this study, zinc oxide coating was applied on Ti6Al4V alloy using electrodeposition technique from a solution containing zinc nitrate salt at the concentrations of 0.1, 0.2, 0.3, and 0.4 M. Coatings were produced at a constant potential of -1.2 V vs Ag/AgCl 343K and the effect of bath concentration on crystallographic texture, morphology and chemical composition of the coating was investigated. For this purpose, microstructures were studied by scanning electron microscopy and phase structure and texture of the coatings were evaluated using peak intensities from the X-ray diffraction patterns. The results of current-time transients were used to verify the electrochemical aspects of the electrodeposition. The results showed that with increasing zinc ions concentration in the deposition bath, the surface morphology of zinc oxide coatings changes from worm-like to plate-like. From X-ray diffraction patterns, it was cleared that in the baths with 0.1 and 0.2 M zinc ions, preferred grain orientation of zinc oxide coatings is (10.0) polygonal planes and with increasing the zinc ions concentration to 0.3 and 0.4 M, it changes to (00.2) basal planes. Zinc nitrate was also present in the coatings obtained in baths containing 0.3 and 0.4 M zinc ions. The results of current-time transients illustrated that the deposition current decreased as the concentration of zinc ions increases in the deposition bath. This leads to low-thickness coatings in the baths with higher zinc ions concentrations. Comparing the potentiostatic current-time transients with Scharifker-Hills nucleation models indicated that the progressive nucleation of zinc oxide was governed at all zinc concentrations.

Keywords: Electrodeposition; Zinc oxide; Nucleation; Surface morphology; Ti6Al4V alloy.

E-mail of corresponding author: r.saidighahe@ma.iut.ac.ir.

مقدمه

غلظت یون‌های روی، pH و ولتاژ تأثیر بسزایی بر مورفولوژی و بافت پوشش اکسید روی دارند [۱۵]. بافت پوشش همچنین به میکروساختار و مورفولوژی سطحی آن وابسته است که می‌تواند در نهایت بر خواص پوشش تأثیرگذار باشد [۱۶]. با توجه به نقش مؤثر مورفولوژی اکسید روی بر خواص آن، کنترل پارامترهای رسوب‌دهی برای دستیابی به مورفولوژی مشخص ضروری به نظر می‌رسد.

همانطور که گفته شد یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر رسوب‌دهی الکتریکی اکسید روی، غلظت یون‌های روی در حمام پوشش‌دهی است. در اکثر پژوهش‌های قبلی در زمینه پوشش‌دهی اکسید روی از محلول‌های نیترا تی، غلظت یون‌های روی در محلول ۰/۱ مولار بوده و به بررسی تأثیر غلظت‌های بالاتر بر پوشش‌دهی اکسید روی کم‌تر پرداخته شده است [۱۲]. اگرچه یوشیدا و همکارانش [۱۱] به بررسی اثر غلظت حمام پوشش‌دهی بر رسوب‌دهی الکتریکی اکسید روی پرداخته‌اند. اما ایشان بیش‌تر به اثر کاتالیستی غلظت‌های مختلف یون‌های روی در حمام پرداخته و اثر غلظت بر مکانیزم جوانه‌زنی، مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و بافت پوشش‌ها را بررسی نکردند. هدف از این پژوهش، بررسی اثر غلظت یون‌های روی بر ریزساختار، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش اکسید روی بر زیرلایه آلایژ Ti6Al4V و بررسی مکانیزم ایجاد پوشش است.

مواد و روش پژوهش

جهت اعمال پوشش اکسید روی، آلایژ تیتانیم (Ti6Al4V) به شکل دیسک با قطر ۱۲ میلی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر به عنوان زیرلایه انتخاب شد. هر نمونه با اتصال سیم مسی به آن، و مانت سرد، به عنوان الکترود کاری در رسوب‌دهی الکتریکی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور صیقل شدن سطح نمونه‌ها، سنباده‌زنی آن‌ها از شماره ۸۰ تا ۲۴۰۰ انجام شد. قبل از پوشش‌دهی، به منظور

در بین اکسیدهای فلزی، اکسید روی نانوساختار به دلیل برخی خواص استثنایی و کاربردهای گسترده‌ای که در دستگاه‌های میکروالکترونیکی، بیوسنسورها و همچنین تبدیل و ذخیره انرژی دارد، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. نتایج پژوهش‌ها نشان داده است که اکسید روی نانوساختار دارای زیست‌سازگاری و ایمنی زیستی است که آن را برای کاربردهای زیست‌پزشکی مانند نانوحسگرهای قابل کاشت، کاربردهای ترمیمی و پروتز در دندانپزشکی مناسب می‌سازد [۱-۳]. خواص نانوساختارهای اکسید روی به مورفولوژی آن‌ها بستگی دارد. به عنوان مثال نانوسیم‌ها^۱ و نانولوله‌های^۲ اکسید روی به دلیل مساحت زیاد سطح، طول نشر کوتاه و راندمان تبدیل انرژی زیاد، در نیمه‌هادی‌ها استفاده می‌شوند [۴]. نانوذرات گل‌مانند^۳ اکسید روی، فعالیت‌های ضد باکتریایی بسیار خوبی را برای کاربردهای پزشکی به نمایش گذاشتند [۵]. نانوصفحات^۴ اکسید روی خواص فوتوکاتالیستی خوب و نانوکوره‌های^۵ اکسید روی خاصیت نوری، فوتوکاتالیستی و ضدباکتریایی مناسبی را از خود نشان دادند [۶، ۷].

پوشش‌دهی اکسید روی با استفاده از روش‌های مختلف مانند سل-ژل [۸]، رسوب شیمیایی بخار [۹]، هیدروترمال [۱۰] و روش‌های الکتروشیمیایی [۱۱] گسترش یافته است. در مقایسه با سایر روش‌ها، فرایند رسوب‌دهی الکتریکی مزایای متعددی از جمله هزینه کم، امکان پوشش‌دهی در مقیاس بزرگ و کنترل مورفولوژی پوشش روی زیرلایه‌های با ابعاد و اشکال متفاوت را دارد [۱۲، ۱۳]، اگرچه زیرلایه مورد استفاده در این نوع پوشش‌دهی بایستی رسانا باشد [۱۴]. عواملی مانند دما،

¹ Nanowires

² Nanorods

³ Flower-like

⁴ Nanoplates

⁵ Nanospheres

پراش و مقایسه آن‌ها با شدت پیک‌های معادل در نمونه پودر اکسید روی با جهت‌گیری راندوم محاسبه شد [۱۷]. عدد ۱ به معنای شدت حالت عاری از بافت یا راندوم است. لذا چنانچه شدت صفحه‌ای بیش‌تر از شدت حالت راندوم شود آن صفحه دلالت بر بافت مرجح پوشش دارد [۱۸].

جهت بررسی مورفولوژی سطح پوشش‌های ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips مدل XL30) استفاده گردید. ضخامت پوشش‌ها و درصد تخلخل آن‌ها بوسیله نرم افزار Image J 1.44p و از روی تصاویر میکروسکوپی الکترونی سطح مقطع پوشش‌ها اندازه‌گیری شد.

تحلیل یافته‌های آزمایشگاهی

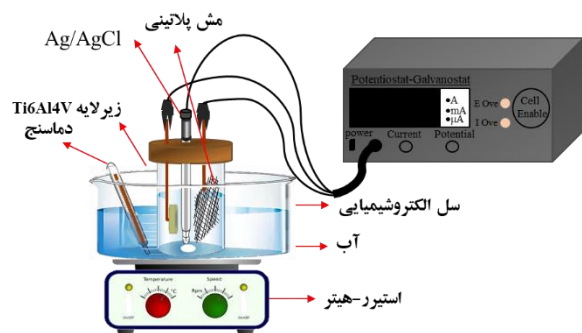
مورفولوژی و بافت سطح پوشش اکسید روی

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش‌های ایجاد شده در غلظت‌های مختلف یون‌های روی در شکل ۲ نشان داده شده‌است. با توجه به این تصاویر، مورفولوژی پوشش‌های ایجاد شده در غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۲ مولار، کرمی شکل^۲ است. البته یکنواختی پوشش در غلظت ۰/۱ بیشتر از ۰/۲ است. با افزایش غلظت یون‌های روی در حمام پوشش‌دهی و در غلظت‌های ۰/۳ و ۰/۴ مولار، مورفولوژی پوشش از کرمی به صفحه‌ای تغییر می‌کند. با توجه به تصاویر میکروسکوپی، مورفولوژی پوشش‌های ایجاد شده در غلظت ۰/۱ مولار کاملاً یکنواخت بوده و با افزایش غلظت یون‌های روی غیریکنواختی مورفولوژی پوشش‌ها افزایش پیدا می‌کند.

الگوهای تفرق اشعه ایکس پوشش‌های اکسید روی در شکل ۳ آمده‌است. الگوی پراش پرتو ایکس در غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۲ مولار، مربوط به اکسید روی با

چربی‌گیری، نمونه‌ها به مدت ده دقیقه در اتانول صنعتی غوطه‌ور و سپس با آب مقطر در دمای محیط شستشو شدند.

برای پوشش‌دهی از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات EG&G (مدل 263A) استفاده شد. سل الکتروشیمیایی پوشش‌دهی به همراه الکتروود Ag/AgCl (در KCl اشباع) به عنوان الکتروود مرجع، مش پلاتینی به عنوان الکتروود مقابل و زیرلایه Ti6Al4V آماده‌سازی شده به عنوان الکتروود کار بود. پوشش‌دهی از محلول آبی با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، و ۰/۴ مولار نیترات روی-۶ آب (Zn(NO₃)₂.6H₂O, Panreac) و در pH برابر ۶ انجام گرفت. به منظور تنظیم pH از محلول رقیق سدیم هیدروکسید (NaOH, Merck) استفاده شد. پوشش‌دهی در پتانسیل V_{Ag/AgCl} -۱/۲ و دمای ۳۲۸ کلون انجام شد. پس از پوشش‌دهی، نمونه‌ها با آب دوبار تقطیر شستشو شدند (شکل ۱).



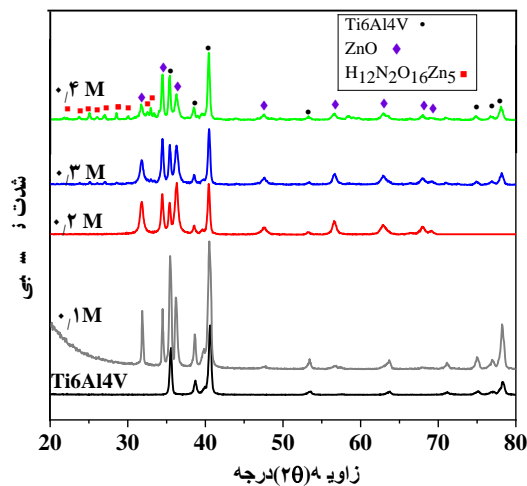
شکل ۱. فرایند رسوب‌دهی الکتروکی اکسید روی.

فازیابی پوشش به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (Philips مدل X'pert-MPD) با پرتو k_α مس، پتانسیل ۴۰kV و جریان ۳۰mA، در دامنه ۲θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه انجام شد و نتایج به وسیله نرم‌افزار X'pert High Score و پایگاه داده PDF2 مورد آنالیز قرار گرفت. برای تعیین ضریب بافت از روش درصد صفحه‌ای^۱ استفاده شد. ضریب بافت نسبی با انتخاب ۸ پیک مناسب از الگوی

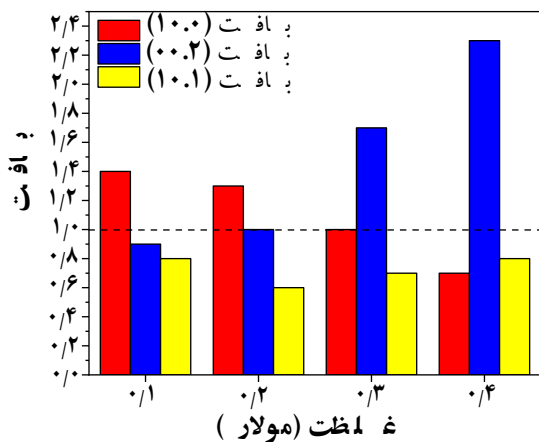
² Worm-like structure

¹ In-sheet plane percentage

(۰.۰۲) تغییر می‌کند. با توجه به شکل ۳ با افزایش غلظت یون‌های روی در حمام علاوه بر پیک‌های اکسید روی، پیک‌های فاز $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8$ نیز قابل مشاهده‌اند. این امر را می‌توان



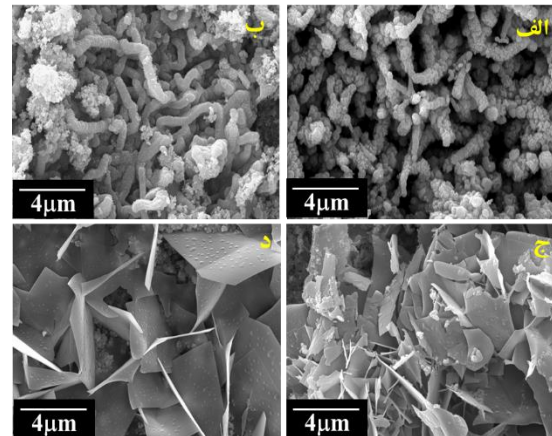
شکل ۳. پراش پرتو ایکس از پوشش‌های اکسید روی حاصل از حمام‌های با غلظت: الف) (۰.۱)، ب) (۰.۲)، ج) (۰.۳) و د) (۰.۴) مولار از یون‌های روی.



شکل ۴. بافت پوشش‌های اکسید روی حاصل از حمام‌های با غلظت‌های مختلف.

به وجود غلظت بالای یون‌های نیترات به دلیل غلظت بالای نیترات روی در حمام پوشش‌دهی نسبت داد که منجر به رسوب ترکیبات نیتراتی به همراه اکسید روی شده‌است.

ساختار هگزاگونال است که با کارت استاندارد JCPDS (01-075-



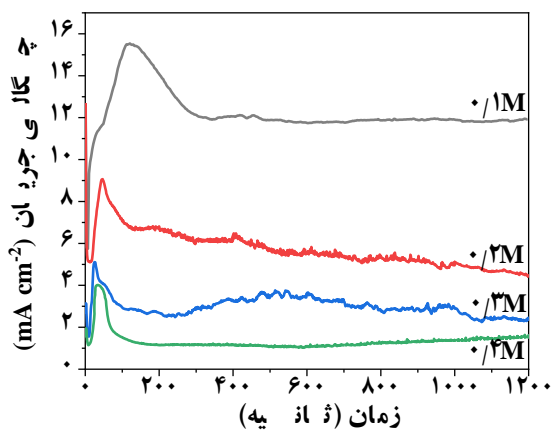
شکل ۲. مورفولوژی سطح پوشش‌های اکسید روی حاصل از حمام‌های با غلظت: الف) (۰.۱)، ب) (۰.۲)، ج) (۰.۳) و د) (۰.۴) مولار از یون‌های روی.

0576) تطابق خوبی دارد، اگر چه در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها، پیک‌های مربوط به زیرلایه تیتانیم (استاندارد JCPDS شماره 00-044-1294) وجود دارد. این امر را می‌توان به ضخامت نسبتاً کم پوشش اکسید روی و یا به وجود تخلخل در سطح پوشش‌ها نسبت داد. تأثیر غلظت یون‌های اکسید روی بر جهت قرارگیری فیلم‌های پلی‌کریستالی با ارزیابی ضریب بافت (TC) صفحات و با استفاده از رابطه زیر بررسی می‌شود [۱۹].

$$TC = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0} \frac{1}{\frac{1}{N} \sum I_{hkl}^0} \quad (1-3)$$

در این رابطه: $I(hkl)$ شدت صفحه (hkl) در الگوی پراش پرتو ایکس، $I^0(hkl)$ شدت این صفحه در پودر اکسید روی با جهت‌گیری راندام و n تعداد صفحات انتخاب شده از الگوی پراش پرتو ایکس است [۱۹]. با توجه به شکل ۴، پوشش‌های حاصل در غلظت‌های ۰.۱ و ۰.۲ مولار دارای بافت مرجح مربوط به صفحات چند وجهی (۱۰۰) می‌باشند. با افزایش غلظت یون‌های روی به ۰.۳ و ۰.۴ مولار بافت مرجح از (۱۰۰) به بافت صفحات قاعده

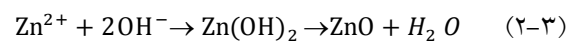
دوم، چگالی جریان به تدریج افزایش پیدا کرده تا به مقدار حداکثر خود (i_{max}) می‌رسد. این افزایش چگالی جریان به علت افزایش تعداد یا ابعاد جوانه‌های تشکیل شده روی سطح الکتروود است. در طی این مرحله، انتقال گونه‌های فعال به سمت جوانه‌های تشکیل شده روی سطح از طریق نفوذ نیم‌کره‌ای^۲، در غیاب روی هم افتادن میدان‌های نفوذی، انجام می‌شود. گسترش این میدان‌های نفوذی منجر به روی هم افتادن میدان‌های نفوذی در اطراف جوانه‌ها و حاکم شدن یک انتقال جرم خطی^۳ به سمت الکتروود کاری می‌شود. در نتیجه، بتدریج چگالی جریان کاتدی به دلیل رسوب گونه‌های فعال از الکتروولیت به سمت فصل مشترک الکتروود/ الکتروولیت در ناحیه سوم نمودار کاهش می‌یابد [۲۲،۲۱]. شماتیک نفوذ نیم‌کره‌ای جوانه‌های اکسید روی و روی هم افتادن میدان‌های نفوذی آن‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۵. نمودارهای جریان- زمان در غلظت‌های مختلف یون‌های روی.

در شکل ۵ مشاهده می‌شود که بیش‌ترین چگالی جریان پوشش‌دهی مربوط به حمام با غلظت ۰/۱ مولار است و با افزایش بیش‌تر غلظت یون‌های روی در محلول پوشش‌دهی، چگالی جریان پوشش‌دهی کاهش پیدا می‌کند، لیکن افزایش غلظت یون‌های روی بیش‌تر از ۰/۱

در روش رسوب‌دهی الکتریکی از پیش ماده حاوی یون‌های نیترات به صورت نمک نیترات روی که قابل انحلال در آب است، استفاده می‌شود. به نظر می‌رسد که به عنوان یک مزیت، این روش می‌تواند به عنوان پیش‌ساز هر دو یون روی (Zn^{2+}) و هیدروکسیل (OH^-) عمل کند. در رسوب‌دهی الکتریکی اکسید روی ابتدا نیترات روی احیا می‌شود. احیای نیترات روی، یون‌های روی و آنیون‌های نیتريت و هیدروکسیل در کاتد ایجاد می‌کند. یون‌های روی به عنوان کاتالیزور و عامل شرکت کننده در واکنش عمل می‌کنند. واکنش یون‌های روی با آنیون‌های هیدروکسیل منجر به ایجاد هیدروکسید روی ($Zn(OH)_2$) شده که در ادامه با دهیدراسیون به اکسید روی (ZnO) تبدیل می‌شود (واکنش ۳-۲) [۲۰،۱۱].



شکل ۵، منحنی‌های جریان-زمان در دمای ۳۴۳ کلوین و پتانسیل ثابت پوشش‌دهی $1/2 V_{Ag/AgCl}$ را در حمام‌های حاوی درصد‌های مختلف یون‌های روی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود منحنی‌های مذکور همگی یک افزایش در دانسیته جریان کاتدی را به همراه یک کاهش نشان می‌دهند که مطابق با مدل شریفکر-هیلز بیانگر مدل جوانه‌زنی سه بعدی با رشد تحت کنترل نفوذ روی کل زیرلایه است [۲۲،۲۱]. این منحنی‌ها را می‌توان به سه ناحیه تقسیم کرد. در قسمت ابتدایی که نزدیک به محور عمودی است، شاهد کاهش یکباره چگالی جریان هستیم که مربوط به شارژ لایه دوگانه الکتریکی^۱ روی سطح الکتروود است. این امر به خاطر پدیده‌های جذبی-دفعی است که مانع از رشد جوانه‌های اولیه می‌شود [۲۲،۲۱]. این پدیده در اینجا احتمالاً مربوط به جذب هیدروکسید روی است که قادر به مسدود کردن مراکز جوانه‌زنی سه بعدی روی سطح زیرلایه می‌شود. در ناحیه

² Hemispherical diffusion zones

³ One-dimensional diffusion

¹ Double layer

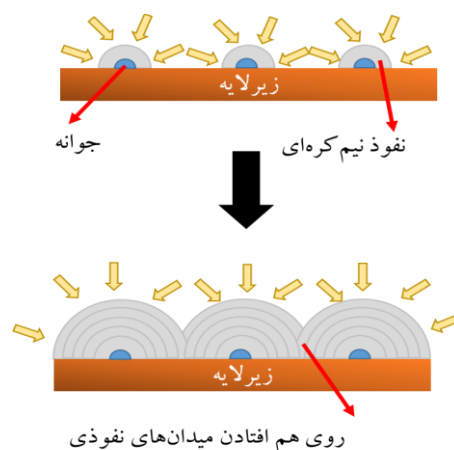
می‌شود که با افزایش غلظت یون‌های روی، ضخامت پوشش‌ها کاهش پیدا کرده است.

نتایج نمودارهای جریان-زمان در شکل ۵ نیز نتایج حاصل از تصاویر سطح مقطع را تایید می‌کند. با توجه به شکل ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت یون‌های روی، چگالی جریان پوشش‌دهی کاهش پیدا می‌کند. چگالی جریان یکی از مهم‌ترین متغیرها در رسوب‌دهی الکتریکی است به گونه‌ای که بر ضخامت رسوب و مشخصات آن اثر می‌گذارد. در تئوری، ارتباط ضخامت پوشش با چگالی جریان و زمان پوشش‌دهی با قانون فارادی (رابطه ۳-۳) برقرار می‌شود [۲۳].

$$h = IAt / sdnF \quad (3-3)$$

بطوریکه: I جریان پوشش‌دهی، s مساحت سطح در حال پوشش‌دهی، d چگالی ماده در حال رسوب‌دهی الکتریکی (در این شرایط اکسید روی)، n ظرفیت فلز (در این شرایط روی)، A عدد جرمی و F ثابت فارادی (C/mol) ۹۶۵۰۰ است. با توجه به رابطه فوق، یک ارتباط مستقیم بین چگالی جریان پوشش‌دهی و ضخامت پوشش وجود دارد به گونه‌ای که هر چه چگالی جریان پوشش‌دهی افزایش پیدا کند، ضخامت پوشش نیز افزایش پیدا می‌کند. با توجه به این که با افزایش غلظت یون‌های روی چگالی جریان پوشش‌دهی کاهش پیدا کرده است، کاهش ضخامت پوشش‌های حاصل نیز متعاقباً مورد انتظار است. نتایج مشابهی در پژوهش دنیل و همکارانش [۲۴]. در مورد پوشش‌دهی فلز نیکل گزارش شده است. پژوهش ایشان نشان داد که تا غلظت ۰/۳۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب از یون‌های نیکل، ضخامت پوشش نیکل رسوب داده شده بر زیرلایه فولاد کربنی افزایش و با افزایش بیش‌تر غلظت یون‌های نیکل، ضخامت پوشش کاهش می‌یابد. با استفاده

مولار نه تنها باعث افزایش چگالی جریان نشده، بلکه منجر به کاهش چگالی جریان پوشش‌دهی نیز شده است. پوشش‌ها و همکارانش [۱۱]



شکل ۶. تصویر نمادین رشد و همپوشانی میدان‌های نفوذ نیم‌کره‌ای در اطراف جوانه‌ها که تحت کنترل نفوذ در سطح الکتروود در حال رشد هستند.

اثر غلظت یون‌های روی بر جریان پوشش‌دهی را بررسی کرده‌اند. نتایج پژوهش ایشان نشان داد که کمی افزایش در غلظت یون‌های Zn^{2+} به طور قابل توجهی چگالی جریان را افزایش داده و این روند تا مرحله اشباع محلول از Zn^{2+} (بالتر از ۲۰ میلی مولار) افزایش می‌یابد. پس از آن، شیب روند افزایش چگالی جریان کاهش پیدا کرده و در حدود غلظت ۰/۱ مولار از یون‌های روی تقریباً ثابت می‌شود. به نظر می‌رسد که غلظت ۰/۱ مولار Zn^{2+} غلظت بحرانی برای پوشش‌دهی اکسید روی بوده و با افزایش غلظت از این مقدار، چگالی جریان پوشش‌دهی کاهش پیدا می‌کند.

نتایج تصاویر سطح مقطع پوشش‌ها در غلظت‌های مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است. ضخامت متوسط پوشش‌های تشکیل شده در غلظت‌های حمام ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ مولار با استفاده از نرم افزار Image tool. به ترتیب حدود ۲۲، ۲۰، ۱۳ و ۶ میکرومتر است. مشاهده

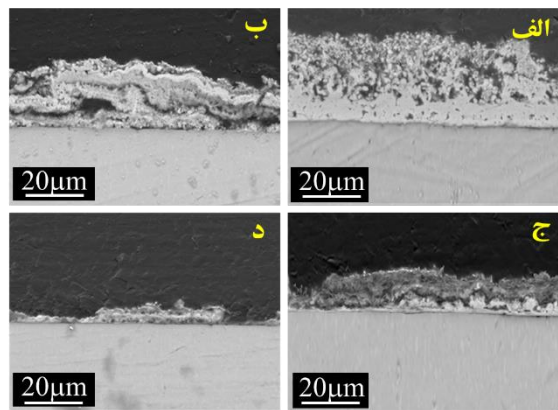
این پدیده احتمالاً به خاطر فقدان مراکز جوانه زنی گسترده روی سطح زیرلایه است. مسدود شدن مراکز فعال برای جوانه زنی توسط هیدروکسید روی، منجر به جوانه زنی محدود روی سطح زیرلایه شده است. انحراف از مدل جوانه زنی ارائه شده توسط شریفکر-هیلز به پوشیده شدن غیریکنواخت زیرلایه توسط مناطق نفوذی نسبت داده شده است که به دلیل توزیع غیر یکنواخت مناطق فعال جوانه زنی و عیوب سطحی که روی زیرلایه آلیاژ تیتانیومی وجود دارد، می باشد [۲۱]. بدیهی است در زمان های پایین تر از t_m منحنی نتایج آزمایشگاهی تطابق بهتری با مدل جوانه زنی پیشرونده دارد. با این حال، هنگامی که $t > t_m$ باشد، منحنی آزمایشگاهی بتدریج از مدل های جوانه زنی فاصله می گیرد. در شرایط تئوری، جوانه زنی لحظه ای و پیشرونده را روی سطح بسیار صاف در نظر گرفته اند. در حالی که در عمل ممکن است نواقصی مانند خراش ها و نقایص روی سطح و نابجایی ها باعث انحراف بین منحنی های تجربی و نظری شود. علاوه بر این، باید خاطر نشان کرد که مدل شریفکر-هیلز هیچ توضیحی در مورد برهمکنش های دینامیکی موجود در حمام ندارد و از تأثیر نرخ احیا/اکسیداسیون و متغیرهای خارجی مانند پتانسیل چشم پوشی می کند [۲۵، ۲۶].

علاوه بر این رسوب دهی الکتریکی اکسید روی طبق واکنش (۲-۳) انجام می شود، که در آن ابتدا یون های روی در محلول الکترولیت با $(OH)^-$ ترکیب شده و محصول میانی هیدروکسید روی، $Zn(OH)_2$ را بوجود می آورد. در ادامه یون های هیدروکسید جذب شده روی سطح کاتد به اکسید روی تبدیل می شود. در طی رسوب دهی الکتریکی، غلظت یون های فلزی روی سطح الکتروود اساساً بدون تغییر است. با این حال، غلظت یون های فلزی در سطح رسوب کم تر از محلول الکترولیت می باشد. در همین زمان، رشد رسوبات

از نرم افزار Image tool درصد تخلخل نمونه های پوشش داده شده در غلظت های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ مولار به ترتیب ۱۲، ۱۰، ۸ و ۲ درصد تخمین زده شد. مشاهده می شود که با افزایش غلظت یون های روی، درصد تخلخل پوشش ها کاهش پیدا کرده است.

مطالعات مدل جوانه زنی پوشش اکسید روی

مدل جوانه زنی اکسید روی را می توان با رسم کمیت های بدون بعد (i/i_m^2) نسبت به t/t_m با معادلات پیشنهاد شده توسط شریفکر-هیلز برای جوانه زنی آنی (معادله ۳-۴) و



شکل ۷. سطح مقطع پوشش های اکسید روی حاصل از حمام های با غلظت: الف) ۰/۱، ب) ۰/۲، ج) ۰/۳، د) ۰/۴ مولار از یون های روی.

جوانه زنی پیشرونده (معادله ۳-۵) تعیین کرد. این منحنی ها از نمودار جریان-زمان در پتانسیل ثابت به دست می آیند به صورتی که t_m زمانی است که حداکثر جریان i_m به وجود می آید [۲۱].

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2546 \left(\frac{t}{t_m}\right) \right] \right\}^2 \quad (۴-۳)$$

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad (۵-۳)$$

شکل ۸ بر اساس معادلات پیشنهاد شده توسط شریفکر رسم شده اند. همان گونه که از این شکل مشاهده می شود، جوانه زنی رسوبات در حضور غلظت های مختلف یون های روی به مد جوانه زنی پیشرونده نزدیک است.

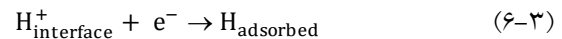
در حالیکه $K=(8\pi c/\rho)^{1/2}$ و $P_3=A$ ، $P_1=Z_{PR}FK_{PR}$ است و در آن K_{PR} ثابت سرعت واکنش احیاء هیدروژن، C_0 غلظت یون‌های روی در محلول، M جرم مولی اکسید روی، ρ چگالی اکسید روی، D مقدار متوسط ضریب دیفوزیون یون‌های روی، F ثابت فارادی، A ثابت نرخ جوانه‌زنی و N چگالی مناطق فعال برای جوانه‌زنی می‌باشند.

در طی فرایند شبیه‌سازی پارامترهای P_1^* ، P_2 ، P_3 و P_4 مجاز به تغییر آزادانه هستند. این پارامترها، مرجع قابل توجهی برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی نانوذرات اکسید روی در رسوب‌دهی الکتریکی در غلظت‌های مختلف ارائه می‌دهند. با استفاده از الگوریتم لونبرگ-مارکارد، رابطه (۷-۳) برای منحنی‌های جریان-زمان بدست آمده در غلظت‌های مختلف یون‌های روی، شبیه سازی شده و پارامترهای مجهول P_1^* ، P_2 ، P_3 و P_4 بدست آمد. نتایج حاصل از برازش غیرخطی منحنی‌های آزمایشگاهی با داده‌های تجربی بدست آمده تطابق خوبی داشتند که این پارامترها در جدول ۱ گزارش شده‌اند.

جدول ۱. پارامترهای سینتیکی بدست آمده از منحنی‌های جریان-زمان مطابق با معادله (۷-۳)

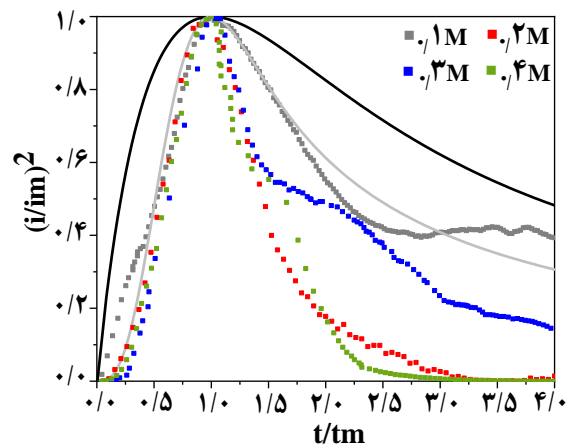
غلظت حمام (مولار)	۰٫۱	۰٫۲	۰٫۳	۰٫۴
P_1^* (mA cm ⁻²)	۸۸۲۶	۳۹۵۶	۲۲۵۷	۰۶۹۱
P_2 (s ⁻¹)	۰٫۳۳	۰٫۱۳۴	۰٫۵۰۳	۰٫۶۱۲
P_3 (s ⁻¹)	۰٫۰۴۷	۰٫۰۳۰	۰٫۰۱۳	۰٫۰۱۱
P_4 (mA cm ⁻² s ^{-1/2})	۷۷۸۸	۳۵۸۵	۱۵۰۱	۱۲۶۷

اکسید روی در پتانسیل‌های منفی‌تر با واکنش تکامل هیدروژن همراه است. همه این‌ها می‌تواند منجر به انحراف بین منحنی‌های تجربی و نظری شود [۲۷]. بنابراین، احیای پروتون^۱ در شرکت با فرایند جوانه‌زنی در تحلیل منحنی‌های جریان-زمان بایستی در نظر گرفته می‌شود.



پالومار-پارداو و همکارانش [۲۷] مدلی برای جوانه‌زنی و رشد ماتریس فلزی ارائه دادند. در این مدل دانسیته جریان کلی برای فرایند رسوب‌دهی الکتریکی به شرح زیر است:

$$i_{total}(t) = (P_1^* + P_4^{-1/2}) \times \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (۷-۳)$$



شکل ۸. منحنی‌های بدون بعد شریفکر در غلظت‌های مختلف یون‌های روی. خطوط ممتد سیاه و خاکستری به ترتیب مربوط به جوانه‌زنی آنی و پیشرونده است.

که در آن

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \quad (۸-۳)$$

$$P_2 = N_0 \pi K D \quad (۹-۳)$$

$$P_4 = \frac{2F D^{1/2} c_0}{\pi^{1/2}} \quad (۱۰-۳)$$

^۱ Proton reduction (PR)

شده، مشکلات همرفت به دلیل تشکیل حباب‌های هیدروژن قابل اغماض است، زیرا هیچ حباب هیدروژنی در حین پوشش‌دهی و ثبت منحنی‌های جریان- زمان مشاهده نشد.

۳-۳. مکانیزم جوانه‌زنی و رشد پوشش اکسید روی

همانطور که پیش‌تر گفته شد، احیای نیترات به نیتريت، منجر به ایجاد آنیون‌های هیدروکسیل در سطح زیرلایه می‌شود. رسوب‌دهی یون‌های روی به همراه آنیون‌های هیدروکسیل، هیدروکسید روی را تشکیل می‌دهد که به صورت خود به خود آب خود را از دست داده و به اکسید روی تبدیل می‌شوند. مکانیزم رسوب‌دهی اکسید روی در غلظت‌های مختلف یون‌های روی در شکل ۹ نشان داده شده است.

با استناد به پژوهش اوتانی و همکاران [۲۹]، مکانیزم جوانه‌زنی اکسید روی را می‌توان به دو دسته دمای پایین (پایین تر از ۳۴۳ کلوین) و دمای بالا (بالا تر از ۳۴۳ کلوین) تقسیم کرد. ایشان عنوان کرده‌اند که در دماهای پایین مقدار مشخصی از ماده متشکله اکسید روی^۱، که اجزای محلول الکترولیت پوشش‌دهی را به دام انداخته است، $(Zn(OH)_2)$ با مورفولوژی مشخص روی سطح زیرلایه گسترش پیدا می‌کند. جوانه‌زنی و رشد اولیه اکسید روی در فصل مشترک بین زیرلایه Ti_6Al_4V و لایه هیدروکسید روی انجام می‌شود. با توجه به این که دمای ۳۲۸ کلوین دمای پایین برای پوشش‌دهی اکسید روی است (پایین تر از ۳۴۳ کلوین)، در تمامی غلظت‌های پوشش‌دهی در این پژوهش ابتدا یک لایه هیدروکسید روی بر سطح زیر لایه تشکیل می‌شود. پیش‌تر گفته شد که بافت مرجح در غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۲ مولار از یون های روی بافت صفحات چند وجهی (۱۰۰) و بافت مرجح در غلظت‌های ۰/۳ و ۰/۴ مولار صفحات قاعده (۰۰۲) است (شکل ۴). از این رو در غلظت‌های ۰/۱ و

$K_{pr} (\times 10^6)$	۳,۰۱۰	-۰,۹۵۴	-۰,۴۴۴	-۰,۱۱۸
$(mol\ cm^{-2}\ s^{-1})$				
A	۰,۰۴۷	۰,۰۳۰	۰,۰۱۳	۰,۰۱۱
(s^{-1})				
$N_0 (\times 10^{-6})$	۰,۰۰۱	۰,۰۵۸۳	۲,۲۹	۶,۰۳
(cm^2)				
$D (\times 10^5)$	۵,۱۱۷	۰,۲۷۱	۰,۰۲۱	۰,۰۰۸
$(cm^2\ s^{-1})$				

همانگونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت یون‌های روی در حمام پوشش‌دهی دانسیته مناطق مناسب برای جوانه‌زنی اکسید روی افزایش پیدا می‌کند، اما از طرف دیگر مقدار متوسط ضریب دیفوزیون یون‌های روی و ثابت نرخ جوانه‌زنی کاهش پیدا کرده است. بنابراین انتظار می‌رود با افزایش غلظت یون‌های روی میزان جوانه‌های اولیه تشکیل شده کاهش پیدا کند. از لحاظ تئوری، با افزایش فوق اشباع در محلول، نرخ جوانه‌زنی افزایش پیدا می‌کند. اما در عمل اینگونه نیست. نتایج تحقیقات نشان داده است که با افزایش فوق اشباع نرخ جوانه‌زنی به صورت نمایی افزایش پیدا می‌کند. پس از آن سرعت افزایش نرخ جوانه‌زنی کاهش پیدا کرده و به دنبال آن کاهش شدید نرخ جوانه‌زنی (باهمان سرعتی که این نرخ افزایش پیدا کرده است) را خواهیم داشت. این اتفاق می‌تواند به علت افزایش شدید ویسکوزیته محلول با افزایش فوق اشباع باشد، که حرکت مولکولی را محدود کرده و سرعت تشکیل ساختارهای بلوری را کاهش می‌دهد [۲۸]. با توجه به نتایج بدست آمده به نظر می‌رسد غلظت ۰/۱ مولار، غلظت فوق اشباع بحرانی برای رسوب‌دهی اکسید روی باشد، به گونه‌ای که در غلظت‌های بالاتر از آن نرخ جوانه‌زنی کاهش پیدا می‌کند. با توجه به جدول، با کاهش غلظت یون‌های روی، ثابت سرعت واکنش احیای هیدروژن افزایش پیدا می‌کند. البته مهم است که تاکید شود که در شرایط آزمایشگاهی انجام

¹ Precursor

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر غلظت یون‌های روی بر ترکیب شیمیایی، ریزساختار و ضخامت پوشش‌های اکسید روی بر زیرلایه Ti6Al4V بررسی شد. با توجه به آزمون فازبندی توسط پراش پرتو ایکس و مشاهدات میکروسکوپ الکترونی نتایج زیر بدست آمد.

۱- مورفولوژی پوشش اکسید روی در غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۲ مولار کرمی شکل بوده و با افزایش غلظت یون‌های روی در حمام پوشش‌دهی به ۰/۳ و ۰/۴ مولار، مورفولوژی پوشش از کرمی شکل به سمت صفحه‌ای تغییر می‌کند.

۲- بافت مرجح پوشش‌های ایجاد شده بر زیرلایه آلیاژ Ti6Al4V به صورت صفحات چند وجهی (۱۰۰) در غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۲ و صفحات قاعده (۰۰۲) در غلظت‌های ۰/۳ و ۰/۴ مولار است.

۳- با افزایش غلظت یون‌های روی در حمام پوشش‌دهی، مورفولوژی پوشش از کرمی شکل به سمت صفحه‌ای تغییر می‌کند.

۴- با افزایش غلظت یون‌های روی، درصد تخلخل و ضخامت پوشش‌های اکسید روی کاهش پیدا می‌کند. یکنواختی پوشش اکسید روی در غلظت ۰/۱ مولار بیش‌ترین است.

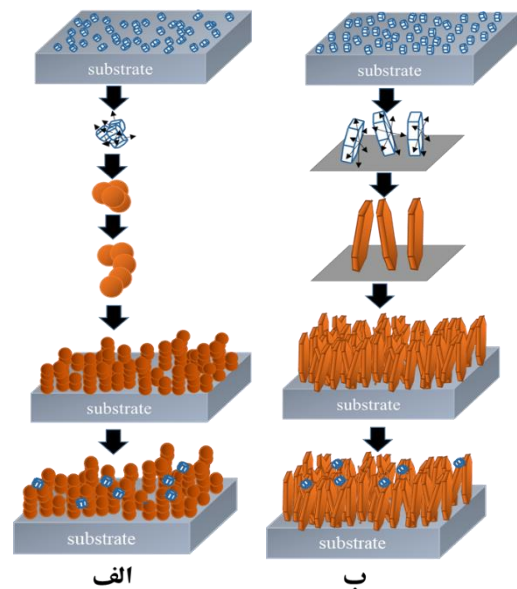
۵- پوشش‌های تشکیل شده در محلول‌های حاوی غلظت‌های ۰/۳ و ۰/۴ مولار از یون‌های روی علاوه بر اکسید روی حاوی ترکیب $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8$ است.

۶- نوع جوانه‌زنی رسوبات در حضور غلظت‌های مختلف از یون‌های Zn^{2+} به صورت پیش‌رونده است و تغییر غلظت یون‌های Zn^{2+} تغییری در مود جوانه‌زنی ندارد.

۰/۲ مولار از یون‌های روی (شکل ۹-الف)، رشد جوانه‌های اکسید روی در جهت [۱۰۰]، منجر به ایجاد اکسید روی با ساختار کروی می‌شود. در ادامه این ساختارهای کروی به دنبال یکدیگر قرار گرفته و منجر به ایجاد اکسید روی با ساختار کرمی شکل می‌شوند.

در غلظت‌های بالاتر (شکل ۹-ب)، صفحات قاعده (۰۰۲) اکسید روی، بر سطح زیرلایه جوانه‌زنی کرده و رشد می‌کنند. با توجه به این که چگالی بار در گوشه‌های صفحه در طی فرایند رسوب‌دهی الکتریکی زیاد است و همچنین به دلیل نیروی کولن بین صفحات قاعده و زیرلایه (کاتد)، رشد این صفحات در جهت [۰۰۲] کند و یا متوقف می‌شود و این صفحات به رشد خود در گوشه‌ها و در جهت [۱۰۰] ادامه می‌دهند [۲۳]. این امر منجر به ایجاد مورفولوژی صفحه‌ای اکسید روی می‌شود.

لازم به ذکر است به دلیل مدل جوانه‌زنی پیش‌رونده اکسید روی، مادامی که جوانه‌های قبلی اکسید روی در حال رشد هستند جوانه‌های جدید اکسید روی نیز تشکیل می‌شوند.



شکل ۹. شماتیک جوانه‌زنی و رشد اکسید روی در غلظت‌های (الف)

۰/۱ و ۰/۲ مولار و (ب) ۰/۳ و ۰/۴ مولار.

vapor deposition of oriented ZnO film over large areas, *Applied Physics Letters*. 43 (1983) 1108–1110.

10. N. Ekthammathat, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Characterization of ZnO flowers of hexagonal prisms with planar and hexagonal pyramid tips grown on Zn substrates by a hydrothermal process*, *Superlattices and Microstructures*. 53 (2013) 195–203.

11. T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, *Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths*, *Thin Solid Films*. 451–452 (2004) 166–169.

12. M. Skompska, K. Zarębska, *Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates-a review*, *Electrochimica Acta*. 127 (2014) 467–488.

13. M.M. Alves, C.F. Santos, M.J. Carmezim, M.F. Montemor, *Nanostructured “Anastacia” flowers for Zn coating by electrodepositing ZnO at room temperature*, *Applied Surface Science*. 332 (2015) 152–158.

14. D. Gal, G. Hodes, D. Lincot, H. Schock, *Electrochemical deposition of zinc oxide films from non-aqueous solution: a new buffer/window process for thin film solar cells*, *Thin Solid Films*. 362 (2000) 79–83.

15. B.N. Illy, A.C. Cruickshank, S. Schumann, R. Da Campo, T.S. Jones, S. Heutz, M.A. McLachlan, D.W. McComb, D.J. Riley, M.P. Ryan, *Electrodeposition of ZnO layers for photovoltaic applications: controlling film thickness and orientation*, *Journal of Materials Chemistry*. 21 (2011) 12949–12957.

16. S. Kang, J.S. Yang, D.N. Lee, *Relationship between texture and surface morphology of copper electrodeposits*, *Plating and Surface Finishing*. 82 (1995) 67–70.

17. K. Raeissi, A. Saatchi, M.A. Golzar, *Effect of nucleation mode on the morphology and texture of electrodeposited zinc*, *Journal of Applied Electrochemistry*. 33 (2003) 635–642.

18. S. Khorsand, K. Raeissi, M.A.

1. J. Zhou, N. Xu, Z.L. Wang, *Dissolving behavior and stability of ZnO wires in biofluids: A study on biodegradability and biocompatibility of ZnO nanostructures*, *Advanced Materials*. 18 (2006) 2432–2435.

2. Z. Li, R. Yang, M. Yu, F. Bai, C. Li, Z.L. Wang, *Cellular Level Biocompatibility and Biosafety of ZnO Nanowires*, *The Journal of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 20114–20117.

3. J.K. Park, Y.J. Kim, J. Yeom, J.H. Jeon, G.C. Yi, J.H. Je, S.K. Hahn, *The topographic effect of zinc oxide nanoflowers on osteoblast growth and osseointegration*, *Advanced Materials*. 22 (2010) 4857–4861.

4. A.S. Ismail, M.H. Mamat, M.F. Malek, M.A.R. Abdullah, M.D. Sin, M. Rusop, *A study on different morphological structures of zinc oxide nanostructures for humidity sensing application*, in: *International Conference on Nano-Electronic Technology Devices and Materials*, 2016: pp. 1–5.

5. N. Talebian, S.M. Amininezhad, M. Doudi, *Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties*, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 120 (2013) 66–73.

6. D.G. Tong, P. Wu, P.K. Su, D.Q. Wang, H.Y. Tian, *Preparation of zinc oxide nanospheres by solution plasma process and their optical property, photocatalytic and antibacterial activities*, *Materials Letters*. 70 (2012) 94–97.

7. N. Jayaprakash, R. Suresh, S. Rajalakshmi, S. Raja, E. Sundaravadivel, M. Gayathri, M. Sridharan, *One-step synthesis, characterisation, photocatalytic and bio-medical applications of ZnO nanoplates*, *Materials Technology*. 35 (2020) 112–124.

8. L. Znaidi, *Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review*, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 174 (2010) 18–30.

9. F.T.J. Smith, *Metalorganic chemical*

of experimental data, University of Stavanger, 2014.

29. S. Otani, J. Katayama, H. Umemoto, M. Matsuoka, *Effect of Bath Temperature on the Electrodeposition Mechanism of Zinc Oxide Film from Zinc Nitrate Solution*, Journal of The Electrochemical Society. 153 (2006) 551–556.

Golozar, *Effect of Oxalate Anions on Zinc Electrodeposition from an Acidic Sulphate Bath*, Journal of The Electrochemical Society. 158 (2011) 377–383.

19.C. Agashe, M.G.Takwale, B.R.Marathe, V.G.Bhide, *Structural Properties Of SnO₂: F Films Deposited By Spray Pyrolysis*, Solar Energy Materials. 17 (1988) 99–117.

20. Z. Liu, Z. Jin, J. Qiu, X. Liu, *Preparation and characteristics of ordered porous ZnO films by a electrodeposition method using PS array templates*, Semiconductor Science and Technology. 21 (2006) 60–66.

21. G.H. B Scharifker, *Theoretical and experimental studies of multiple nucleation*, Electrochimica Acta. 29 (1983) 879–889.

22. J. Mostany, J. Mozota, B.R. Scharifker, *Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon*, Journal of Electroanal Chemistry. 177 (1984) 25–37.

23. Y.D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer, London, 2011.

24. D.T. Olorunfoba, L. Oluwole, *Effect of Some Process Variables on Nickel Electroplating of Low Carbon Steel*, Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies. 18 (2011) 79–94.

25. Y. Wang, X. Zhou, Z. Liang, H. Jin, *Characterization of ultrasonic-assisted electrochemical deposition of Ni-Co-ZrO₂ Coatings*. 8 (2018) 211–223.

26. P.C.T. D'Ajello, M.L. Munford, A.A. Pasa, *Transient equations for multiple nucleation on solid electrodes: A stochastic description*, The Journal of Chemical Physics. 111 (1999) 4267–4272.

27. M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition*, Electrochimica Acta. 50 (2005) 4736–4745.

28. S. Tantciura, *Hydrate nucleation kinetics and statistical analysis*