

پوشش کم تخلخل و نازک پودر زیرکینا بر روی فلز تیتانیوم به روش الکتروفورز

عصمت آشناⁱ؛ رسول صراف ماموریⁱⁱ؛ محمد تلافی نوغانیⁱⁱⁱ

چکیده

روش‌های الکتروشیمیایی لایه نشانی، از جمله رسوب دادن به کمک الکتروفورز، امروزه به‌طور وسیعی در صنعت و آزمایشگاه‌ها به کار گرفته شده‌اند و از دلایل آن می‌توان به قابلیت بالای کنترل ضخامت و مورفولوژی لایه نشانداده شده و امکان ساخت انواع قطعات ساده و پیچیده به کمک این روش‌ها اشاره کرد. در این تحقیق ابتدا پودر زیرکینا، ماده اصلی الکتروولیت پیل سوختی اکسید جامد، به کمک ید در استن و اتانل پایدار گردید و سپس با اعمال میدان الکتریکی بین دو قطب کاتد و آند در سوسپانسیون، ذرات باردار شده زیرکینا بر سطح کاتد تیتانیوم رسوب داده شدند. تاثیر فاکتورهای نوع حلال، غلظت ماده افزودنی، ولتاژ مصرفی، زمان پروسه، غلظت پودر زیرکینا در محلول و شرایط سینترینگ نمونه بر کیفیت پوشش بررسی شد. نتایج نشان دادند که می‌توان از ۲۰ گرم پودر زیرکینا در یک لیتر محلول با نسبت حجمی ۲ به ۱ استن به اتانول و ایجاد یک سوسپانسیون پایدار با اضافه کردن ۱/۲ گرم ماده افزودنی ید پوشش مناسبی به دست آورد. همچنین برای رسیدن به یک لایه با تخلخل کمتر و ضخامت مناسب، اعمال ۲۵ ولت میدان الکتریکی بین دو قطب سل در مدت زمان ۲۰ دقیقه مناسب است. در مرحله آخر برای کاهش تخلخل و ایجاد استحکام کافی، لایه به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۵۰ °C و اتمسفر هیدروژن سینتر شد.

کلمات کلیدی

لایه نشانی، الکتروفورز، زیرکینا، الکتروولیت، پیل سوختی، تیتانیوم

Low Porous Coating layer of Zirconia powder on Titanium Metal by electrophoresis Method

E. Ashena; R. Sarraf- Mamoory. ; M. Talafi-Nooghani.

ABSTRACT

Nowadays, electrochemical methods such as electrophoretic deposition are extensively used in industrial and laboratory activities, due to their high ability to control the surface morphology and the possibility for manufacturing different types of ceramic, metal and ceramic/metal composite bodies.

In this research, ZrO₂ electrolyte of solid oxide fuel cell is coated on Titanium substrate. For this reason, first Zirconia powder was stabilized in acetone and ethanol mixture by adding iodine and then electric field was applied between cathode and anode poles of cell that made the charged zirconia particles to deposit on the surface of Ti (cathode pole in cell). Effects of parameters such as solvent type, voltage, process time, zirconia powder and additive amounts in solvent plus sintering conditions in quality of coated layer were investigated.

ⁱ - کارشناس ارشد مهندسی مواد؛ سرامیک دانشگاه تربیت مدرس.

ⁱⁱ - عضو هیات علمی گروه سرامیک؛ بخش مهندسی مواد؛ دانشگاه تربیت مدرس؛ rsarrafm@modares.ac.ir

ⁱⁱⁱ - عضو هیات علمی گروه سرامیک؛ دانشگاه بین المللی امام خمینی قزوین.

Results were shown that it could be possible to stabilize 20 (g/l) of zirconia powder in two to one volumetric ratio of acetone and ethanol mixture by adding 1/2 (g/l) iodine. Also applying 25 volt between the poles of cell for 20 minutes is suitable. Finally, the layer was sintered in 1250 °C temperature in hydrogen atmosphere for 2 hours.

KEYWORDS

EPD, Electrophoresis, Zirconia(ZrO_2), Electrolyte, Fuel cell, titanium

۱- مقدمه

برای ایجاد سوسپانسیون پایدار از ذرات پودر زیرکینا ترکیبات مختلفی در مقالات پیشنهاد می‌شود؛ مانند استفاده از آب با به کار بردن ماده افزودنی [۴] DispexA۴۰ در اسیداستیک-گلاسیال [۵]، اسیدسیتریک خالص [۵]، در ایزوپروپانل خالص [۶]، ترکیب ایزوپروپانل با هیدروکسی بنزوئیک اسید و افزودنی‌های پلی اتیلن آمین و اکریلات اکریلامین [۷]، در اتیل الکل به کمک پلی-اتیلن آمین [۶] و پلیمر فسفات استر [۸] و به کمک ید در استیل-استن [۹] یا ترکیب با نسبت حجمی ۲ به ۱ استن و اتانل [۱۰].

۲- روش کار

مواد مصرفی در این تحقیق عبارت بودند از: پودر زیرکینای آلمانی نوع تجاری با دانه بندی ریزتر از ۱۰ میکرون، استن داخلی (دکتر مجلی، خلوص ۹۹ درصد)، اتانول (الکل صنعتی، خلوص ۹۶ درصد) و ید (merck آلمان، خلوص ۹۹/۹۹ درصد). در ابتدا استن و اتانول با نسبت حجمی ۲ به ۱ [۱۰] ترکیب شدند و سپس ید اضافه شد. بعد از آن پودر زیرکینا؛ که از الکل ۵ میکرون عبور داده شده بود، به مخلوط مورد نظر اضافه شد. مشخصات کاند و آند به کار رفته در سیستم راه اندازی شده در آزمایشگاه برای لایه نشانی با الکتروفورز (شکل ۱) در جدول (۱) آورده شده است. تاثیر پارامترهای مختلفی در حین لایه نشانی مورد قرار گرفت که عبارت بودند از: غلظت ماده افزودنی ید، غلظت پودر زیرکینا در محلول، زمان پروسه و ولتاژ مصرفی.

امروزه ساخت پوشش‌های کم ضخامت میکرونی با دانسیته بالا از پودرهای فلزی و سرامیکی در صنایع مختلف الکتریکی، پزشکی و بیوشیمی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. به عنوان مثال، در پیل‌های سوختی اکسید جامد (پیل‌های سرامیکی) یک لایه با ضخامت کم و مواد کم متخلخل از مواد پایدار در برابر محیط‌های خورنده شیمیایی و مقاوم در دماهای بالا (تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد) مانند زیرکینا ساخته می‌شود.

به منظور جبران هدایت یونی ضعیف زیرکینا، لایه‌ای که از آن به عنوان الکترولیت ساخته می‌شود باید ضخامت بسیار کمی (در حد ۱۰۰ میکرون) داشته باشد تا عبور یون‌های اکسیژن از آن در حین کاربرد در پیل سوختی، سریع‌تر صورت گیرد. برای پوشش دادن این لایه روش‌های متعددی وجود دارد؛ مانند رسوب شیمیایی از فاز بخار^۱، رسوب فیزیکی از فاز بخار^۲، چاپ مدار^۳، سل ژل و ریخته گری نواری که روش‌های پر هزینه‌ای هستند و به تجهیزات و امکانات وسیعی نیاز دارند.

روش لایه نشانی با الکتروفورز، روشی ساده و ارزان است که به راحتی با تغییر پارامترهای ساده‌ای می‌توان به لایه‌ای با خلوص مطلوب رسید. اگرچه اولین بار فردی به نام روسو^۴ (مسکو، ۱۹۰۸ میلادی) پدیده الکتروفورز را کشف کرد؛ اما کاربرد عملی و فراگیر این نوع لایه نشانی در سرامیک‌ها به وسیله شخصی به نام هاماکر صورت گرفت [۱].

در این پروسه ابتدا یک سل الکتریکی تشکیل می‌شود که الکترولیت آن در واقع سوسپانسیون پایداری از ذرات پودر مورد نظر است و فلز پایه که قرار است پوشش داده شود، به جای کاند یا آند بسته به نوع بار ذرات تعبیه می‌شود. سپس بین دو الکتروود جریان الکتریکی DC برقرار می‌شود [۲]. این پروسه از دو مرحله کلی تشکیل می‌شود؛ در ابتدا ذرات باردار شده پودر به سمت الکتروود با بار مخالف خود حرکت می‌کند که به آن الکتروفورز^۵ گویند و در مرحله دوم ذرات باردار حرکت کرده بر سطح الکتروود مورد نظر رسوب می‌کنند که به آن مرحله کاشت^۶ گویند [۳].

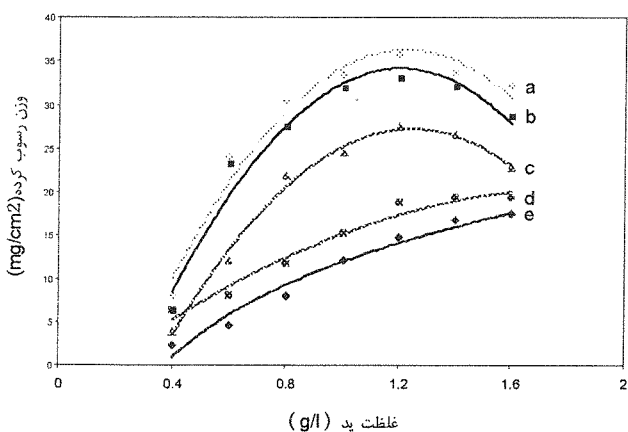
پودر رسوب کرده بر واحد سطح الکتروود در زمان‌های مختلف رسم شد (شکل ۳). با کمک این منحنی و بررسی ساختار نمونه‌های به دست آمده به کمک SEM بهترین زمان تعیین شد. نمونه بدست آمده تحت بهترین شرایط در اتمسفر هیدروژن به مدت ۲ ساعت سینتر شد.

۳- نتایج و بحث

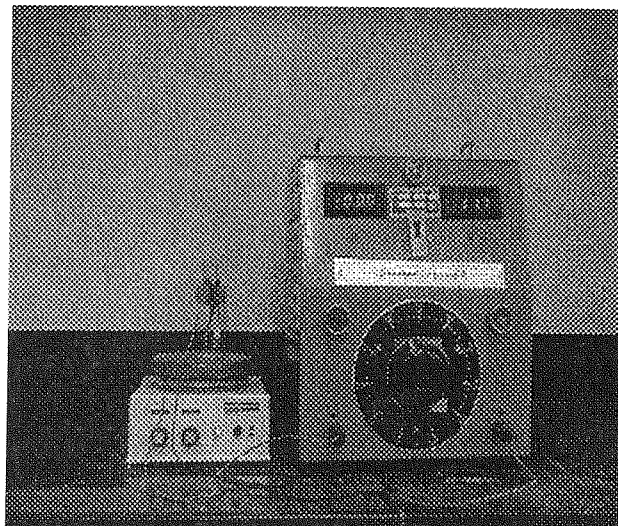
۳-۱- تاثیر تغییرات ماده افزودنی و ولتاژ اعمال شده

تغییرات مقدار پودر نشانده شده برای ولتاژهای مختلف با تغییر غلظت ید در ولتاژهای مختلف در شکل (۲) نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده می‌شود برای تمام ولتاژها با افزایش مقدار ید، مقدار پودر رسوب کرده بر واحد سطح الکتروود ابتدا افزایش می‌یابد. این امر به این دلیل است که مقدار بار هر ذره افزایش یافته و بالا بودن تعداد ذرات باردار سبب شده تا تاثیر میدان الکتریکی بر ذرات بیشتری از سوسپانسیون اعمال شود؛ اما با اضافه کردن ید بیش از یک حد بخصوص در محلول (غلظت ید ۱/۲ گرم بر لیتر)، مقدار پودر رسوب کرده بر سطح الکتروود کاهش می‌یابد. این کاهش به وسیله محققین دیگر نیز نشان داده شده است [۱۰] و می‌توان به این صورت توضیح داد: با زیاد شدن ید از یک حد بخصوص در محلول، هدایت پروتون‌ها در محلول زیاد می‌شود و میدان الکتریکی اعمال شده به جای حرکت ذرات پودر؛ که سنگین تر و حاوی بار کمتری هستند، صرف حرکت پروتون‌های آزاد سطح سوسپانسیون می‌شود.



شکل (۲) : منحنی تغییرات میزان پودر رسوب کرده بر واحد سطح الکتروود با غلظت ید در ولتاژهای مختلف (a) ۳۰ ولت (b) ۲۵ ولت (c) ۲۰ ولت (d) ۱۵ ولت (e) ۱۰ ولت

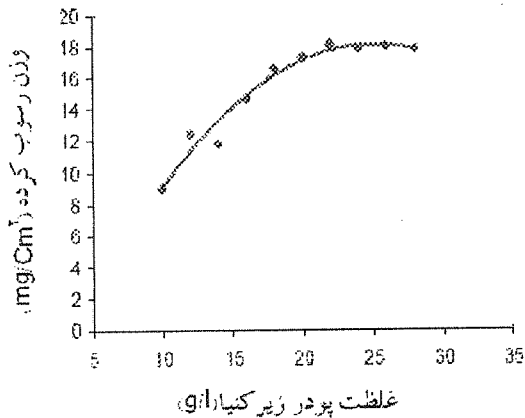


شکل (۱): تصویر سیستم راه اندازی شده برای لایه نشانی پودر زیرکونیا

جدول (۱) مشخصات کاتد و آند به کار برده شده برای نشانیدن پودر زیرکونیا با الکتروفورز

نوع الکتروود	جنس الکتروود	ابعاد (cm ²)
کاتد	تیتانیم	۲/۶
آند	مس	۲/۵

به منظور کاهش تعداد تست‌ها ابتدا دو فاکتور کم اهمیت‌تر مقدار پودر زیرکونیا (۲۰ گرم بر لیتر) و زمان (۲۰ دقیقه) ثابت فرض شدند و فاکتورهای ولتاژ (۳۰-۱۰ ولت) و غلظت ید در محلول (۱/۴ تا ۱/۶ گرم بر لیتر) تغییر داده شد. تحت این شرایط ۲۵ آزمایش در غلظت‌های مختلف از ید و ولتاژهای متفاوتی انجام شد که نتایج آن در شکل (۱) ارائه شده است. بعد از تعیین مقدار بهینه این دو فاکتور، ۱۰ آزمایش در غلظت‌های مختلف از پودر زیرکونیا (شکل ۲) تحت شرایط بهینه مقدار ماده افزودنی و ولتاژ تعیین شده در مرحله قبل انجام شد و مقدار پودر زیرکونیا بهینه به کمک رسم منحنی مقدار پودر رسوب کرده بر واحد سطح الکتروود با تغییر غلظت پودر زیرکونیا در محلول و بررسی کیفیت سطح لایه تعیین شد. در مرحله آخر، با بهترین مقدار پودر زیرکونیا و بهینه مقدار ماده افزودنی و ولتاژ؛ که در مرحله اولیه کار تعیین شد، نمونه نیز تحت این شرایط و زمان‌های مختلف اعمال ولتاژ بین دو قطب تهیه و پس از آن منحنی تغییرات مقدار



شکل (۳): تغییرات مقدار پودر رسوب کرده بر سطح الکتروده با تغییر غلظت پودر زیرکونیا

۳-۳- تاثیر زمان بر فرایند لایه نشانی

همان طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، با افزایش زمان، مقدار رسوب پودر بر روی الکتروده تیتانیم افزایش می‌یابد. این امر به این دلیل است که با افزایش زمان، ذرات پودر بیشتری فرصت پیدا می‌کنند که در اثر میدان اعمال شده به سمت فلز پایه حرکت کنند. همچنین پودرهای با دانه‌های درشت‌تر نیز که آهسته‌تر حرکت می‌کنند فرصت پیدا می‌کنند که قبل از رسوب کردن در ته ظرف آزمایش، روی سطح فلز پایه بنشینند. در یک ولتاژ ثابت، تا زمان ۲۰ دقیقه رابطه نسبتاً خطی بین زمان لایه نشانی و مقدار پودر نشسته شده بر سطح الکتروده لایه نشانی وجود دارد. به عبارت دیگر تا این زمان به راحتی می‌توان با تغییر زمان، ضخامت لایه را کنترل کرد. بعد از این مدت، مقدار و سرعت لایه نشانی شدیداً کاهش می‌یابد. علت کاهش سرعت رسوبدهی با گذشت زمان این است که بعد از زمان‌های نسبتاً طولانی، سطح الکتروده لایه نشانی با پودر عایق زیرکونیا پوشانده می‌شود و در نتیجه، اختلاف پتانسیل و میدان الکتریکی در سوسپانسیون به شدت تضعیف می‌شود به این ترتیب، نیروی اعمالی به ذرات برای حرکت به سمت الکتروده لایه نشانی کاهش می‌یابد. علاوه بر کاهش مقدار پودر رسوب کرده بر سطح الکتروده، بعد از این مدت، سطح لایه غیر یکنواخت می‌شود و ذرات پودر بشدت تجمع می‌کنند که می‌تواند به خاطر کلوخه شدن یون‌ها و پروتون‌ها بعد از مدت زمان زیاد باشد. همچنین بعد از گذشت زمان زیاد، ذرات درشت‌تر پودر زیرکونیا تحت اثر نیروی وزن خود از سوسپانسیون جدا شده و در ته ظرف آزمایش

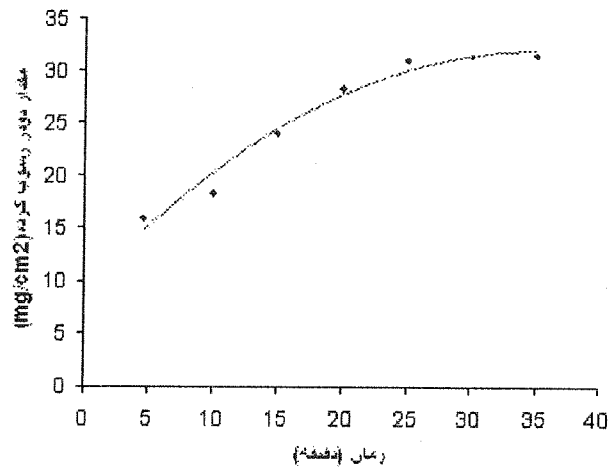
در نتیجه، ذرات پودر کمتر تحت تاثیر میدان الکتریکی در سوسپانسیون قرار می‌گیرند و میزان پودر نشسته بر سطح فلز پایه کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت پودر ۱/۲ گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه پودر انتخاب شد.

برای انتخاب ولتاژ مناسب می‌توان از مقایسه میزان پودر رسوب کرده بر سطح الکترودها در غلظت‌های یکسان از پودر و ولتاژهای متفاوت، همچنین بررسی سطح لایه نشانداده شده استفاده کرد. با توجه به منحنی شکل (۲) تقریباً برای تمام غلظت‌های پودر، مقدار پودر پوشش داده شده در ولتاژ ۳۰ بیشترین مقدار است؛ اما سطح لایه‌های نشانداده شده در این ولتاژ بسیار غیریکنواخت بوده و ذرات پودر در بعضی نقاط بیشتر و در بعضی نقاط کمتر تجمع کرده‌اند. تشکیل لایه با سطح غیر یکنواخت در ۳۰ ولت می‌تواند به ایجاد اغتشاش و برهم زدن نظم و در نتیجه کلوخه شدن ذرات در ولتاژهای بالا مربوط باشد. بنابراین برای رسیدن به لایه با سطح یکنواخت (Smooth) و در عین حال سرعت لایه نشانی متعادل، ولتاژ ۲۵ انتخاب شد (منحنی b شکل ۲).

۳-۲- تاثیر مقدار پودر زیرکونیا

تاثیر مقدار پودر زیرکونیا در محلول اولیه بر مقدار لایه نشانداده شده در شکل (۳) مشاهده می‌شود. در ابتدا با افزایش مقدار پودر در محلول افزایشی در مقدار پودر رسوب کرده بر سطح الکتروده مشاهده می‌شود. بعد از غلظت ۲۰ گرم بر لیتر، شیب منحنی کاهش پیدا کرده و تقریباً از مقدار ۲۵ گرم بر لیتر بیشتر، از غلظت پودر زیرکونیا در محلول مستقل می‌شود که می‌تواند به این دلیل باشد که با اضافه کردن پودر بیش از حد، برخورد ذرات پودر به هم در محلول بیشتر شده و باعث به هم چسبیدن ذرات پودر زیرکونیا به هم، سنگین شدن این ذرات و ته نشین شدن آنها می‌شود. در نتیجه همان مقدار پودر اولیه افزوده شده مناسب تشخیص داده شد. مقدار رسوب در این مقدار از پودر زیرکونیا حوالی نقطه ماکزیم منحنی شکل (۳) است.

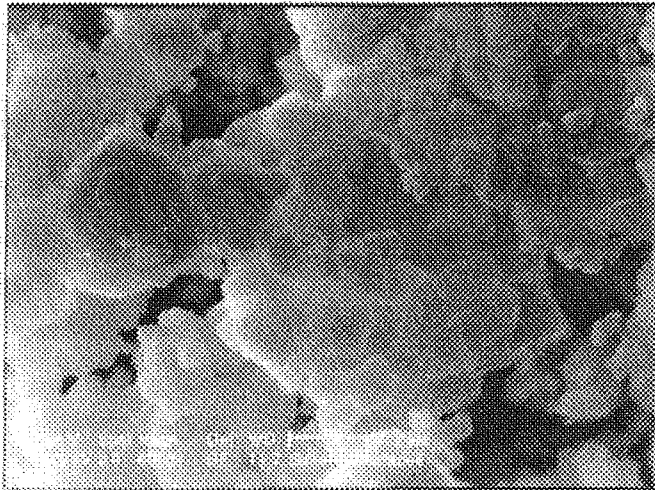
رسوب کرده و در لایه نشانی شرکت نمی‌کنند.



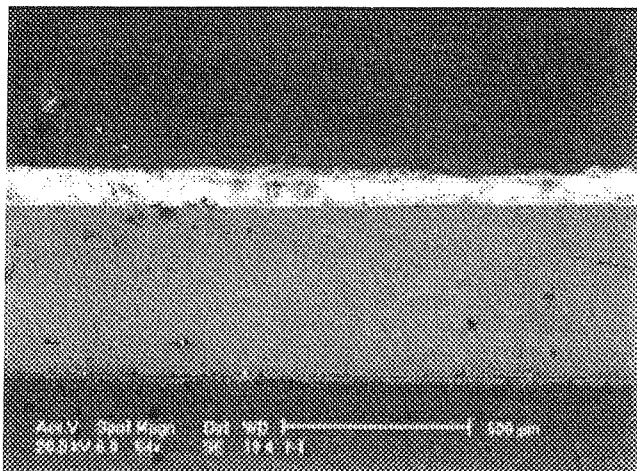
شکل (۴) تاثیر زمان بر مقدار پودر نشانداده شده بر روی سطح تیتانیوم

۳-۴- سینتر کردن لایه پوشش داده شده

نمونه‌ای که تحت بهترین شرایط پوشش داده شد به منظور کاهش میزان تخلخل و افزایش استحکام پوشش و در نتیجه افزایش دانسیته، در اتمسفر هیدروژن به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد سینتر شد. تصویر SEM از سطح لایه قبل و بعد از سینتر در شکل (۵) و تصویر SEM از مقطع لایه در شکل (۶) نشان داده شده است. ضخامت لایه حدود ۱۰۰ میکرون است.



شکل (۵): تصویر SEM از سطح لایه الف) قبل از سینتر، ب) بعد از سینتر در اتمسفر هیدروژن به مدت ۲ ساعت و دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد

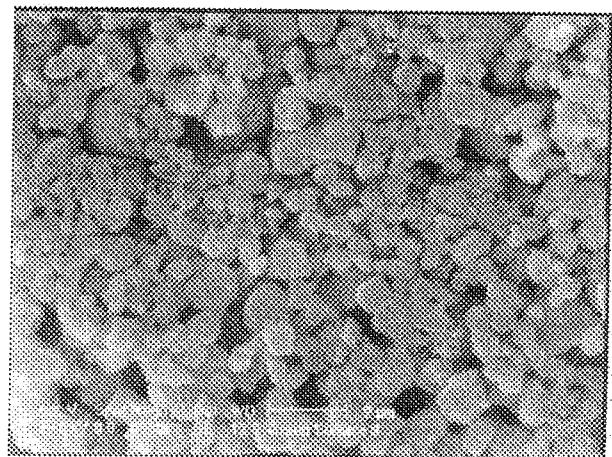


شکل (۶) تصویر SEM از مقطع لایه پوشش داده شده با روش الکتروفورز

۳-۵- نتیجه گیری نهایی

نتایج نشان دادند که

- ۱- کاربرد حلال با نسبت حجمی ۲ به ۱ استن به اتانل مناسب-ترین شرایط برای سوسپانسیون بدست آمد.
- ۲- میزان بهینه ید به منظور پایدار کردن پودر زیرکینیا در محلول ۱/۲ گرم بر لیتر تشخیص داده شد.
- ۳- ولتاژ اعمالی مناسب بین دو الکتروود آند و کاتد ۲۵ ولت اندازه گیری شد.
- ۴- شرایط بهینه زمان برای انجام آزمایش در این تحقیق ۲۰ دقیقه تشخیص داده شد.
- ۵- مناسب‌ترین میزان پودر زیرکینیا در محلول اولیه مقدار ۲۰



الف

گرم بر لیتر به دست آمد.

۶- بهترین شرایط برای استحکام پوشش زیرکینا بر روی پایه تیتانیومی، سینتر کردن آنها در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد، به مدت ۲۰ دقیقه و در اتمسفر نئیدروژن حاصل شد.

۴- مراجع

- [۱] Thao. C., Vleugels. J., Vadepierre. L., Basu. B., Van Der Biest. *Material Science*, 95(1999), 308-311
- [۲] Ma. J., Zhang. R., Liang. C. H., Weng. L., *Colloidal Characterization and Electrophoretic Deposition of PZT*, *Material Letters*, 57(2003), 4648-4654
- [۳] Wang. Z., Shemilt. J., Xiao. P., "Fabrication of ceramic composite coating using electrophoretic deposition, reaction bonding and low temperature sintering", *European Ceramic Society*, 2002, 183-189
- [۴] Anne. G., Vanmeensel. K., Vieugels. J., Van der Biest. O., "Influence of the suspension composition on the electric field and deposition rate during electrophoretic deposition", *Colloids and Surface A: Physicochemical*, 245(2004), 35-39
- [۵] Will. J., Hruschka. M., Gubler. L., G., "Electrophoretic deposition and electrolytic deposition of ceramic coating on carbon fiber", *American Ceramic Society* 84(2001)328-332
- [۶] Habach. F., Nienburg. H., "Homogeneous functional ceramic component through electrophoretic deposition from stable colloid suspension - I. Basic concepts and application to zirconia", *European Ceramic Society*, 18(1998), 675-683
- [۷] Zhitomirsky. I., Petric. A., "Electrophoretic Deposition of ceramic materials for fuel cell application", *European Ceramic Society*, 20(2000), 2055-2061
- [۸] Ishihara. T., Sato. K., Mizuhara. Y., Takita. Y., "Preparation of YSZ film for SOFC by electrophoretic deposition method", *Chemistry Letters*, 1992, 943-946
- [۹] Hamaker. H., C., "Formation of a deposit by electrophoretic", *Faraday Soc Trans*, 36(1940), 279-283

۵- زیر نویس ها

- ¹CVD
²PVD
³Screen Printing
⁴Reuss
⁵Electrophoresis
⁶Deposition time