

تأثير بارامترات عملية ترسيب المعدن على سطح البلاستيك في معدل الترسيب

طالب الدكتوراه: سليمان يوسف كلية الهك - جامعة البعث

اشراف الدكتور: محمود الأسعد + د. ماهر ابراهيم

ملخص البحث:

يستخدم الترسيب اللا كهربي (الكيميائي) على نطاق واسع في الصناعة لأنه يتميز بتوحد الطبقة المترسبة على السطح، يعتمد معدل الترسيب وخصائص الطبقة المترسبة بشكل كبير على عامل الاختزال وعامل معقد ودرجة حموضة الحوض ودرجة الحرارة بالإضافة إلى إضافات حوض الترسيب.

في هذا البحث تمت عملية ترسيب طبقة من المعدن (النحاس) على منتجات الطباعة ثلاثية الأبعاد بتقنية نمذجة المترسب المنصهر * (FDM)، بهدف تحسين خواص الأسطح، ودراسة تأثير كلا من درجة حرارة الترسيب، درجة الحموضة، زمن الترسيب في معدل الترسيب.

أظهرت النتائج بأن أعلى معدل ترسيب كان $9.26 \mu\text{m/h}$ عند الشروط: زمن ترسيب 10 دقيقة، درجة الحرارة 30 درجة مئوية، ودرجة حموضة 13.

كلمات مفتاحية: الطباعة ثلاثية الأبعاد، نمذجة ترسيب المنصهر، ABS، تليس السطح، معدل الترسيب.

*FDM: Fused Deposition Modeling

Effects of parameters of the metal deposition process on the plastic surface on the deposition rate

Abstract:

Electroless deposition is widely used in industry because it is characterized by the uniformity of the layer deposited on the surface. The deposition rate and deposited film properties critically depend on the reducing agent, complexing agent, and bath pH and temperature as well as bath additives.

In this research an operation was carried out to precipitate a layer of metal (copper) on 3D printing products with Fused Deposition Modeling (FDM) technology, with the aim of improving surface properties, and studying the effect of sedimentation temperature, pH, and sedimentation time on the deposition rate.

The results showed that the highest deposition rate was $9.26 \mu\text{m} / \text{h}$ under the conditions: deposition time 10 minutes, temperature 30°C , and pH 13.

Keywords: 3D Printing, Fused Deposition Modeling FDM, ABS, coating, deposition rate.

1- مقدمة:

تعتمد معظم نُظم النمذجة السريعة على تصنيع المنتجات بأسلوب اضافة جزيئات المادة وذلك بالبناء باستخدام طبقات رقيقة جدا Adding Material Particles وتراكمها من المادة الخام التي تكون سائلة او صلبة او حتى في شكل مسحوق ذي حبيبات دقيقة، وإحدى تقنيات النمذجة السريعة هي الطباعة ثلاثية الأبعاد^[1].

وتعتبر تقنية Fused Deposition Modeling (FDM) إحدى أنواع الطباعة وفي هذه التكنولوجيا يتم تزويد الطابعة بمادة الطباعة على شكل أسلاك أو خيوط، تتصل برأس مدبب دقيق فيه فوهة، يسخن هذا الرأس ليذيب مادة الطباعة، وعند حركته أفقياً ورأسياً يخرج المادة حسب الشكل المطلوب، وحال خروج المادة من الرأس تبرد في درجة حرارة الغرفة وتتصلب^[2].

ونتيجة للتقدم العلمي جعل الأنظار تتجه إلى إمكانية استخدام المواد البلاستيكية كبديل لبعض القطع المعدنية التي يمكن الاستغناء عنها بشكل جزئي أو بشكل كلي وخاصة بعد التقدم في التلبيس المعدني الكهربائي وخاصة في حقل اللدائن^[3].

يهدف تلبيس المواد البلاستيكية بالمعادن إلى:

- الاهتمام بالناحية الجمالية التزيينية.
- التوفير بالوزن باستعمال اللدائن وشمل هذا التوفير كلفة التغليف والشحن.
- تحسين بعض الخواص الميكانيكية ومقاومة التآكل.

ومما ساعد على انتشار هذه التقنية إظهار القطع الجديدة من اللدائن المطلية بالمعدن مقاومة ضد الاحتكاك مع احتفاظها بمظهر معدني جذاب لا يفرقها عن القطع المعدنية

الحقيقية، وزاد من اعتبارها كلدائن ومن خصائصها الميكانيكية مثل زيادة معامل مقاومتها للانحناء مثلاً^[4].

ولا ننسى أن مقولبات اللدائن المنتهية المصنعة في قوالب مصقولة ومطلية ذات مظهر هو في غاية الإتقان وخاصة سطحها الخارجي الظاهر مما لا يحتاج معه إلى أي تعامل ميكانيكي قبل الطلي الكهربائي لتحسينه كما هو الحال في المعادن، بالتالي فإن تلبس اللدائن بالمعادن يعطيها مظهراً معدنياً لامعاً أيضاً^[3].

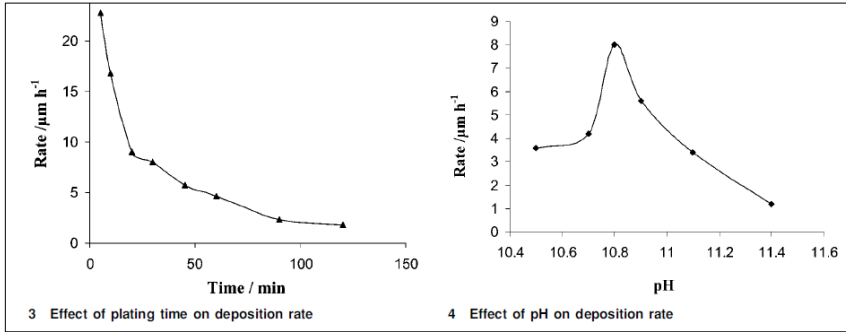
✓ أهمية البحث:

تعاني منتجات الطباعة ثلاثية الأبعاد بتقنية FDM من ارتفاع خشونة السطح الناتج وانخفاض المتانة مقارنة بالمنتجات المصنعة بالطرق التقليدية (بثق، حقن)، مما يحد من استخدامها في كثير من التطبيقات، وللتغلب على هذه الظاهرة تم اجراء عمليات لاحقة لمنتجات الطباعة ثلاثية الأبعاد مثل معالجة السطح بالمذيبات وتلبس السطح بطبقة من المعدن، لتحسين بعض الخواص الميكانيكية والحرارية بحيث يصبح المنتج أكثر منافسة في السوق ويزيد من إمكانية استخدامه في الكثير من المجالات.

✓ وسنلخص فيمايلي بعض الدراسات المرجعية المتعلقة بموضوع البحث:

- قام الباحث Dt.T.A.Al-saffar بدراسة تأثير ملح روشيل (طرطرات البوتاسيوم والصوديوم) على معدل ترسيب النحاس على ABS، واستخدم نترات الفضة لتنشيط وأظهرت النتائج ان أعلى معدل ترسيب $3 \text{ ml g/cm}^2.\text{h}$ كان عند اضافة كمية 94 غرام/لتر من ملح روشيل^[5].
- قام الباحث M. Selvam، 2010، بدراسة ترسيب الفضة على بلاستيك ABS، تم استخدام الامونيا ونترات الفضة لتنشيط السطح، وتم استخدام كلوريد الكوبالت في حوض الترسيب^[6].

درس الباحث تأثير حموضة الحوض وزمن الترسيب ودرجة الحرارة على معدل الترسيب:



يوضح الشكل (1) تأثير كلا من درجة الحموضة وزمن الترسيب في معدل الترسيب

- قام الباحث A. Abdel Aal, 2007، دراسة تحسين ظروف الطلاء غير الكهربائي درس الباحث تأثير تطعيم سطح البولي إيثيلين بمادة إيثر الفينيل أحادي إيثانوليامين على معدل ترسيب النحاس ودرس تأثير كلاً من (إضافات الحوض، ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة). تظهر النتائج أن درجة الحموضة 13 لحوض الترسيب ودرجة حرارة حوض الطلاء 40 درجة مئوية هي الظروف المثلى لعملية الطلاء^[7].
- قام الباحث S. Karthikeyan بدراسة لتطوير عملية ترسيب النحاس غير الكهربائي خالية من الفورمالديهايد، تم استخدام حمض الجليوكسيليك كعامل اختزال في حوض الترسيب. تمت دراسة متغيرات الترسيب مثل درجة الحرارة وتركيز عوامل الاختزال والمعقد^[8]. وتوضح الجداول التالية نتائج البحث:

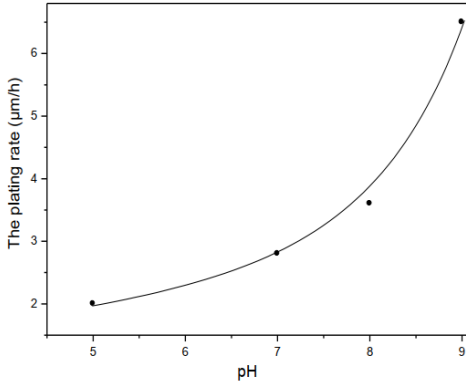
الجدول (1) يوضح تأثير المعقد معدل الترسيب

| Complexing agent | Deposition rate, $\mu\text{m/hr}$ |
|--|-----------------------------------|
| Triethanolamine (TEA) (30 mL/L) | 4.54 |
| Sodium potassium tartrate (30 g/L) with Triethanolamine (30 mL/L) | 4.84 |
| EDTA (30 g/L) with Triethanolamine (30 mL/L) | 2.46 |
| Lactic acid (25 mL/L) with Triethanolamine (30 mL/L) | 2.16 |

الجدول (2) يوضح تأثير عامل الاختزال ودرجة الحرارة في معدل الترسيب

| Sample No. | Reducing agent conc. | Temperature | Deposition rate, $\mu\text{m/hr}$ |
|------------|----------------------|--------------|-----------------------------------|
| 1 | 20 mL/L | 30°C (87°F) | 4.84 |
| 2 | 20 mL/L | 50°C (122°F) | 4.97 |
| 3 | 35 mL/L | 30°C (87°F) | 5.30 |
| 4 | 35 mL/L | 50°C (122°F) | 5.38 |

- ودرس الباحث T. Anik, M. Ebn Touhami, 2012 تأثير درجة الحموضة في معدل ترسيب النحاس، واستخدم هيبوفوسفيت الصوديوم كعامل اختزال^[9]. استخدم الباحث درجة حموضة (7-8-9). ولاحظ زيادة الترسيب بزيادة درجة الحموضة PH، كما يوضح الشكل (2).



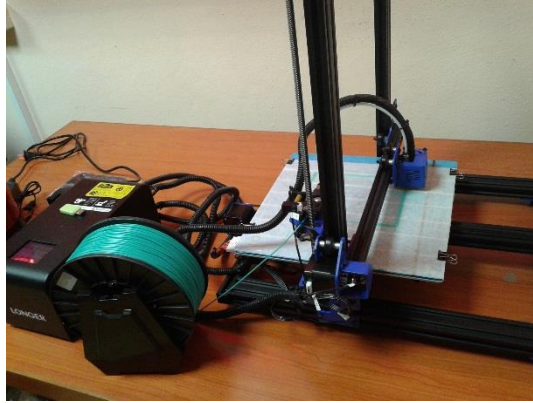
الشكل (2) يوضح تأثير درجة الحموضة في معدل الترسيب

2- هدف البحث:

تحسين خواص الأسطح عن طريق ترسيب طبقة من المعدن (النحاس) على منتجات الطباعة ثلاثية الأبعاد بتقنية نمذجة المترسب المنصهر (FDM)، ودراسة تأثير كلا من درجة حرارة الترسيب، درجة الحموضة وزمن الترسيب في معدل الترسيب.

3- مواد البحث وطرقه: Materials and Methods

تم تجهيز العينات عن طريق الطباعة ثلاثية الأبعاد في مخبر التشغيل المبرمج CNC في قسم هندسة التصميم والانتاج بكلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية، حيث كانت العينة على شكل متوازي مستطيلات (40 mm*30 mm*5 mm) من مادة الأكريلونتريل بوتادين ستايرين (ABS)، ويوضح الشكل (3) الطباعة:



الشكل (3) طباعة عينات ABS

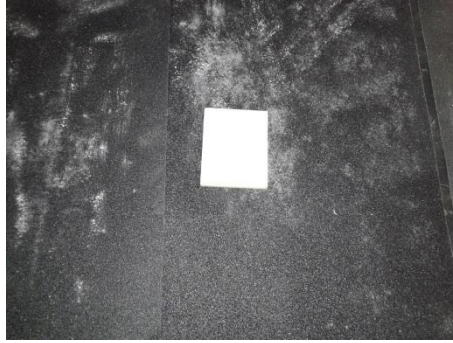
3-1- تحضير السطح: Surface Preparation

تعاني المنتجات المصنعة بطريقة FDM من بعض العيوب مثل خشونة السطح وضعف الترابط بين الطبقات، هذه العيوب حدثت من استخدامها في العديد من التطبيقات التي يمكن أن تستفيد منها بهذه الطريقة، ان مادة (ABS) المستخدمة في الطباعة FDM تعتبر صعبة الطباعة مقارنة مع مواد لدنة حراريا اخرى مثل PLA، وينتج سطح خشن

نوعا ما وأحيانا بعض التشوه، وإذا تغلبنا على هذه العيوب يمكن أن تصبح تقنية FDM منافسة بشكل أكبر. [2,10]

اعتمدنا في هذا البحث على الشد الميكانيكي.

تم في هذه الطريقة شحذ العينات بورق شحذ صنفرة (grit sandpaper)، وتم استخدام ورق شحذ (250-320-400-600-800-1000-1500-2000)، يوضح الشكل (4) عملية شحذ العينات:



الشكل (4) يوضح عملية شحذ العينات

3-2- تلبس السطح بطبقة من المعدن:

بعد الانتهاء من طرق التحضير السابقة تم ترسيب طبقة من المعدن على سطح القطعة البلاستيكية باستخدام الطريقة الكيميائية حيث يتم الترسيب الكيميائي على سطح البلاستيك بواسطة محاليل كيميائية تحتوي على شوارد أملاح منحلّة وباستخدام مرجعات مناسبة. حيث أُجريت الطريقة بالمرحل التالية^[11]:

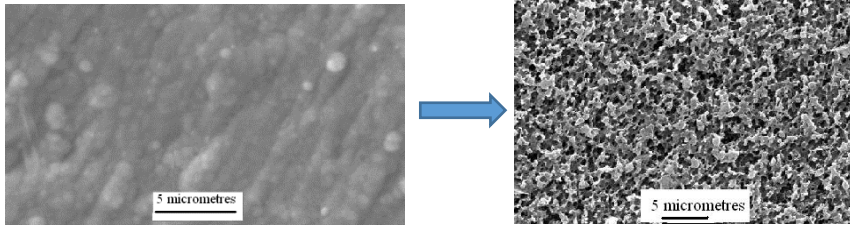
1- تحضير السطح: تم التحضير باستخدام الطريقة الميكانيكية.

ويمكن تحضير السطح بالمعالجة بالأسيتون. [12,13]

2- **تخريش السطح:** تم تخريش السطح بعد تحضيره من خلال إزالة البوتادين من التركيب البنائي للسطح حيث يتشكل ثقب كما موضح بالشكل (4)، هذه الثقوب تكون صلة الوصل الميكانيكية بين الطبقة المعدنية الرقيقة والأرضية البوليميرية حيث سينتشر الفيلم المعدني الأولي ضمنها تم التخريش باستخدام كلا من حمض الكروميك وحمض الكبريتيك حسب الجدول (3): [14]

| الجدول (3) يوضح المواد المستخدمة لتخريش السطح والنسب والحرارة المستخدمة | | | |
|---|---------|-----------------------------|-------------|
| المادة المستخدمة | الكمية | درجة الحرارة المستخدمة (°C) | الزمن (min) |
| حمض الكبريت+حمض الكروميك | 180+400 | 65 | 10 |

ويوضح الشكل التالي (5) العينة قبل وبعد التخريش والثقوب الحاصلة على السطح



(a) قبل التخريش

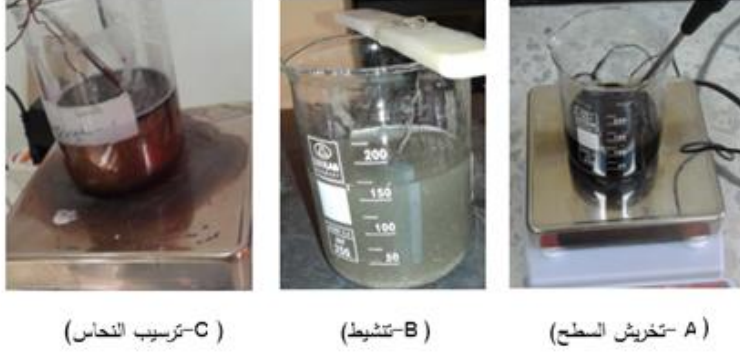
(b) بعد التخريش

الشكل (5) شكل العينة قبل التخريش (a) وبعد التخريش (b)

3- **معادلة السطح:** بعد تخريش العينات تمر عبر المعادل (neutralizer) لإزالة كل بقايا الكروم (لمدة ثلاث دقائق) تحضيراً للعملية اللاحقة، عند هذه النقطة يصبح السطح هيدروفيلي (جاذب للماء)، حيث يستخدم كلوريد القصدير لإزالة الكروم من السطح.

4- **تنشيط السطح:** تم تنشيط السطح باستخدام محلول من نترات الفضة والأمونيا (لمدة 5 دقائق) لكي يصبح السطح جاهزاً لعملية الترسيب اللاحقة.

يوضح الشكل التالي (6) مراحل عملية التلييس مروراً بالتخريش الى المعادلة ثم تنشيط ثم ترسيب النحاس:



الشكل (6) يوضح مراحل عملية التلييس

5- حوض ترسيب النحاس على السطح: يحتوي المحلول على أملاح النحاس (كبريتات النحاس) بالإضافة إلى عنصر إرجاع مثل الفورمالديهيد، وعلى عنصر مثبت، ومسرعات مثل (طرطرات) التي تزيد من معدل ترسيب المعدن كما موضح بالشكل (6)، تم استخدام المواد التالية^[5]:

- هيدروكسيد الصوديوم NaOH.
 - سلفات النحاس $CuSO_4$.
 - الفورمالديهيد CH_2O .
 - ملح روشيل (طرطرات البوتاسيوم والصوديوم) $(KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O)$.
- ويوضح الشكل (7) حوض الترسيب ومقياس الحموضة:



الشكل (7) يوضح حوض الترسيب ومقياس درجة الحموضة المستخدم

ويوضح الشكل التالي (8) شكل العينة بعد الترسيب وطبقة النحاس المترسبة على السطح:



الشكل (8) يوضح شكل العينة البلاستيكية بعد تلبسها بطبقة نحاس

3-3-الاختبارات:

3-3-1-حساب معدل الترسيب:

تم حساب معدل الترسيب بالاعتماد على وزن النحاس المترسب على العينة، حيث تم وزن العينة قبل وبعد التلبس بميزان حساس ذو دقة (0.0001 g)، وذلك من خلال القانون التالي [8]:

$$\text{Deposition rate} = \frac{W \times 10^4 \times 60}{A \times D \times t} \quad (\mu/h)$$

حيث:

W: وزن النحاس المترسب (g).

A: مساحة السطح المرسب عليها (cm²).

D: كثافة النحاس وهي (8.96 g/cm³).

t: زمن الترسيب (min).

4- النتائج والمناقشة: Results and Discussion

بعد حساب معدل الترسيب بالاعتماد على وزن النحاس المرسب ومساحة سطح القطعة حصلنا على النتائج الموضحة بالجدول (4):

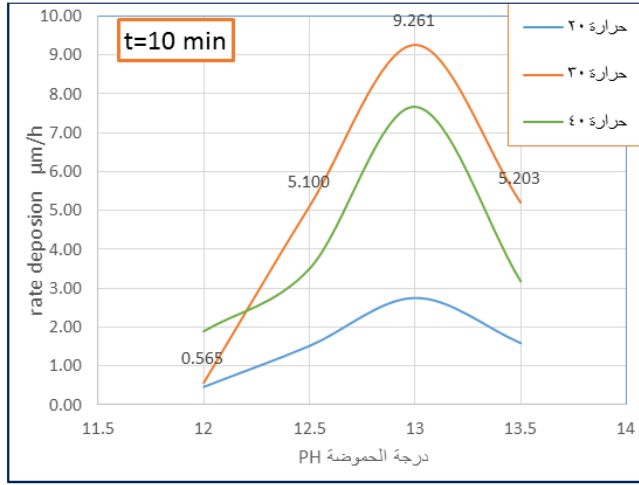
| deposition rate $\mu\text{m/h}$ | | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|------|---------|
| PH | | | | T °C | t (min) |
| 13.5 | 13 | 12.5 | 12 | | |
| 1.590 | 2.752 | 1.516 | 0.464 | 20 | 10 |
| 1.758 | 2.492 | 1.388 | 0.770 | 20 | 20 |
| 1.228 | 1.678 | 1.098 | 0.701 | 20 | 30 |
| | | | | | |
| 5.203 | 9.261 | 5.100 | 0.565 | 30 | 10 |
| 2.692 | 6.456 | 4.971 | 1.132 | 30 | 20 |
| 2.885 | 4.690 | 4.028 | 0.633 | 30 | 30 |
| | | | | | |
| 3.179 | 7.669 | 3.497 | 1.896 | 40 | 10 |
| 1.818 | 6.018 | 1.572 | 0.757 | 40 | 20 |
| 1.980 | 4.442 | 1.486 | 0.848 | 40 | 30 |

ملاحظة: تم استخدام درجة الحموضة أكبر من 12 في الجدول السابق، حيث بالتجريب لم يحدث ترسيب بدرجة حموضة أقل من 12 درجة.

وتم رسم المنحنيات التالية بالاعتماد على نتائج معدل الترسيب كما وردت في الجدول السابق (4)

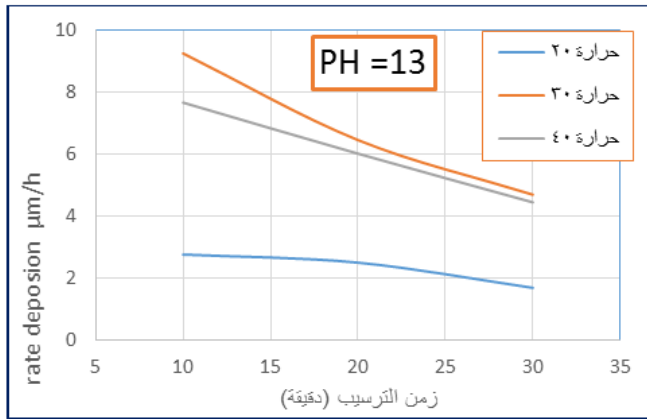
1-4- تأثير متغيرات عملية الترسيب في معدل الترسيب:

1-1-4- تأثير درجة الحموضة (الأس الهيدروجيني) PH:



الشكل (9) يوضح نتائج عملية الترسيب بعد زمن 10 دقيقة

1-1-4-2 تأثير زمن الترسيب في معدل الترسيب:



الشكل (10) يوضح تأثير الزمن في معدل الترسيب

نلاحظ من المنحني في الشكل(9) أن أفضل معدل ترسيب $9.26 \mu\text{m/h}$ عند درجة حموضة 13، ويوضح المنحني في الشكل(10)، انخفاض معدل الترسيب بزيادة الزمن بعد 10 دقيقة.

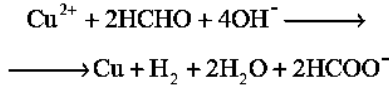
5-الاستنتاجات والتوصيات:

ان استخدام الطباعة ثلاثية الأبعاد للحصول على المنتجات تتم بوقت قصير جداً وكلفة منخفضة مقارنة بالطرق التقليدية، الى أن خواص السطح الناتج يتميز بخواص ميكانيكية أقل وخشونة أعلى.

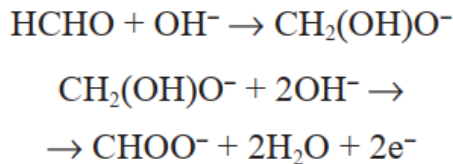
ان معالجة السطح بعد الطباعة وتليسه بطبقة من النحاس تتحسن خواصه بشكل كبير. نلاحظ من المنحنيات السابقة أنه لكل من درجة حموضة ودرجة حرارة حوض الترسيب دوراً أساسياً في معدل الترسيب وكذلك الزمن الترسيب أيضاً. بزيادة درجة حموضة الحوض حتى pH 13 ازداد معدل الترسيب ولكن بعد هذه الدرجة نلاحظ انخفاض بمعدل الترسيب.

الزيادة الأولية في معدل الترسيب ترجع إلى تأثير أيونات OH كمفاعل في التفاعل الكلي

كما هو موضح في المعادلة:



الانخفاض في معدل الترسيب يرجع إلى استهلاك OH- عبر التحلل المائي للفورمالدهيد إلى أنيون ميثيلين جليكول متبوعاً بأكسدته لتكوين أيونات كما هو موضح فيما يلي المعادلات:



وزيادة درجة حرارة الحوض تحسن معدل الترسيب حتى درجة حرارة 30°C ولكن بعد زيادة درجة الحرارة الى 40°C بدأ معدل الترسيب بالارتفاع في البداية ثم ما لبث أن انخفض بسبب تأثير الحرارة في تفكيك محتويات حوض الترسيب، وبالتالي يفضل استخدام درجة حرارة 30°C للحفاظ على استقرار الحوض.

أما بالنسبة لزمن الترسيب فنلاحظ أفضل معدل ترسيب كان عند زمن 10 دقيقة وبعد هذا الزمن بدأ معدل الترسيب بالانخفاض.

الخلاصة: ان تلبس البلاستيك بالمعدن زاد من امكانية استخدامه في مجالات كثيرة في الصناعة ولما يتميز به من خفة وزن، والتلبس بالطريقة الكيميائية أفضل الطرق من ناحية متانة الالتصاق بسطح البلاستيك، وان لتحضير السطح وتنشيطه دور أساسي في ترسيب المعدن على السطح، وكما لاحظنا لدرجة حموضة الحوض التأثير الأكبر في معدل الترسيب حيث كانت أفضل نتيجة عند $\text{PH}=13$.

نوصي: بتجريب طرق أخرى لتنشيط السطح من كلوريد البلاديوم، أو التطعيم بمواد أخرى، وكذلك استخدام مكونات حوض ترسيب أخرى. وتجريب طرق أخرى لتحضير السطح غير الطريقة الميكانيكية. وتلبس البلاستيك بأكثر من طبقة معدن.

References:

- [1] Bojan Banjanin, Gojko Vladić, Magdolna Pál, Consistency analysis of mechanical properties of elements produced by FDM additive manufacturing technology, revista *Matéria*, 2018, v. 23, no 4.
- [2] Kumar Raja, A review on Chemical Processes for Plastics substrates used in engineering industries, *International Journal of ChemTech Research*, 2016, Vol.9, No.07 pp 354-365
- [3] Al Homsy, Mohammad Zuhair, *Encyclopedia of Plastics*, 1980, Damascus.
- [4] The Hong Kong Polytechnic University Industrial Centre, *Surface Finishing, IC Professional Training*, 2012.
- [5] Dr.T.A. Al Saffar, A. N. AL-Mumayez, Electroless copper Deposition on plastic, *Iraqi Journal of Chemical and petroleum Engineering*, Volume 9 Issue 4(2008).
- [6] M. Selvam, Electroless silver deposition on ABS plastic using Co (II) as reducing agent, *Institute of Metal Finishing Published by Maney on behalf of the Institute*, 2010, DOI 10.1179/002029610X12694310988964.
- [7] A. Abdel Aal, Optimization of Electroless Copper Plating on Polyethylene Films Modified by Surface Grafting of Vinyl Ether of Monoethanolamine, *al-Farabi Kazakh National University, Eurasian ChemTech Journal* 9 (2007) 63-69.
- [8] S. Karthikeyan, T. Vasudevan, K.N. Srinivasan & S. John, Studies on Formaldehyde-free Electroless Copper Deposition, *Plating & Surface Finishing* • July 2002.
- [9] T. Anik, M. Ebn Touhami, Influence of pH Solution on Electroless Copper Plating Using Sodium Hypophosphite as Reducing Agent, *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE, Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2009 – 2018
- [10]] Bharat Bhushan Chivukula, A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Industrial Engineering, University of Arkansas, 2016.
- [11] S.Kannan, D.Senthilkumaran, Investigating the Influence of Electroplating Layer Thickness on the Tensile Strength for Fused

Deposition Processed ABS Thermoplastics, International Journal of Engineering and Technology (IJET) Vol 6 No 2 Apr-May 2014.

[12] Kensuke Takagishi¹ & Shinjiro Umezu, Development of the Improving Process for the 3D Printed Structure, 2016, Scientific Reports | 7:39852 | DOI: 10.1038/srep39852.

[13] Justin White, Christopher Tenore, environmentally benign metallization of material extrusion technology 3D printed acrylonitrile butadiene styrene parts using physical vapor deposition, Additive Manufacturing 22 (2018) 279–285.

[14] Shine Joseph, Stella Quiñones, Effect of Surface Preparation Methods on Mechanical Properties of 3D Structures Fabricated by Stereolithography and 3D Printing for Electroless Ni Plating, University of Texas at El Paso, Texas 79968.

