



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

Research Article

The Effect of Ethylene Glycol and Diethylene Glycol Additives on the Quality of Nickel Coating on Stainless Steel Substrate by Electrodeposition Method

Hamid Reza Pouretdal*¹, Afsaneh Azimi, Saeed Mahbob

Faculty of Applied Sciences, Malek-ashtar University of Technology, I. R. Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 09/Aug/2022

Revised: 12/Dec/2022

Accepted: 16/Dec/2022

Keywords:

Watts bath, nickel, ethylene glycol, diethylene glycol, electrolytic coating

ABSTRACT

The quality of the nickel coating including the degree of brightness and thickness depends on the chemical composition of the bath and especially the type and amount of additives in the electrolytic coating process. In this research, Watts bath conditions in the presence of ethylene glycol or diethylene glycol as an additive have been studied on the quality of nickel coating on steel substrate. The method of one-at-a-time was used to optimize the physical-chemical variables. The brightness of the nickel coating was determined using smartphone imaging and image processing in MATLAB software and the thickness of the coating was measured by a thickness gauge. The brightness 94% and thickness 18 micrometers were obtained for nickel coating in optimized conditions 120 g/L of diethylene glycol or 50 g/L of ethylene glycol, pH 4.5, time 20 min., temperature 45 °C and current density 6 A/dm². Scanning electron microscope (SEM) images along with energy dispersive spectroscopy (EDS) were used to study the surface morphology and analysis of coating elements. The results showed the uniform distribution of nickel coating with 100% purity on the substrate. The results of X-ray diffraction (XRD) also showed that the nickel coating has an fcc crystal structure. The results of the polarization curves indicate an 83% reduction in the corrosion rate of steel with nickel coating in a solution of 3.5% w/w of sodium chloride compared to steel without coating.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.27984.2092>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*Corresponding Author: Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: pouretdal@gmail.com

How to cite this article: Pouretdal, H. R., Azimi, A., & Mahbob, S. (2023). The effect of ethylene glycol and diethylene glycol additives on the quality of nickel coating on stainless steel substrate by electrodeposition method. *Applied Chemistry*, 18(68), 145-160. (in Persian)

اثر افزودنی‌های اتیلن گلیکول و دی اتیلن گلیکول بر کیفیت پوشش نیکل بر روی استیل

۳۱۶ به روش رسوب‌دهی الکترولیتی

حمید رضا پوراعتدال*، افسانه عظیمی، سعید محبوب

مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۵/۱۸

تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۹/۲۱

تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۹/۲۵

چکیده

کیفیت پوشش نیکل در فرایند پوشش‌دهی الکترولیتی شامل میزان برافیت و ضخامت پوشش، به ترکیبات شیمیایی وان و به ویژه نوع و مقدار افزودنی‌ها وابسته می‌باشد. در این تحقیق، شرایط وان واتس در حضور اتیلن گلیکول و یا دی اتیلن گلیکول به عنوان افزودنی، بر کیفیت پوشش نیکل بر روی بستر استیل مورد مطالعه قرار گرفته است. جهت بهینه نمودن شرایط، از روش یک متغیر در یک زمان استفاده شد. با استفاده از تصویربرداری توسط گوشی هوشمند و پردازش تصویر در نرم‌افزار متلب، میزان برافیت پوشش نیکل تعیین شده و ضخامت پوشش توسط دستگاه ضخامت سنج، اندازه‌گیری شد. در شرایط بهینه ۱۲۰ گرم بر لیتر دی اتیلن گلیکول و یا ۵۰ گرم بر لیتر اتیلن گلیکول، pH برابر با ۴/۵، زمان ۲۰ دقیقه، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و چگالی جریان ۶ آمپر بر دسی‌متر مربع، درصد برافیت ۹۴٪ با ضخامت ۱۸ میکرومتر برای پوشش نیکل بدست آمد. به منظور مطالعه مورفولوژی سطح و آنالیز عناصر پوشش، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) همراه با طیف‌بینی پاشندگی انرژی (EDS) استفاده شد. نتایج حاصله، توزیع یکنواخت پوشش نیکل همراه با خلوص ۱۰۰٪ بر روی بستر را نشان داد. نتایج طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) نیز نشان داد که پوشش نیکل، دارای ساختار بلوری fcc می‌باشد. نتایج منحنی‌های پلاریزاسیون حاکمی از ۸۳٪ کاهش سرعت خوردگی استیل با پوشش نیکل در محلول ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید در مقایسه با استیل بدون پوشش می‌باشد.

کلمات کلیدی: وان واتس، نیکل، اتیلن گلیکول، دی اتیلن گلیکول، رسوب‌دهی الکترولیتی.

۱- مقدمه

در فرآیند آبکاری (پوشش‌دهی الکترولیتی)، مانند آبکاری نیکل، از فرمولاسیون وان‌های الکترولیتی مختلفی استفاده می‌شود. در فرمولاسیون و ترکیب یک وان، نقش افزودنی‌ها، بسیار مهم و بر کیفیت پوشش از نظر شکل ظاهری، برافیت، مقاومت به خوردگی و ساییدگی، ضخامت پوشش و غیره تأثیرگذار می‌باشند [۱ و ۲]. مطالعه نقش این افزودنی‌ها و شرایط استفاده از آن‌ها مانند نوع و این قسمت شامل مروری بر یافته‌های قبلی در مورد موضوع و نیز دربردارنده اهداف تحقیق باشد. مقدار آنها، یک کار تجربی است. وان واتس^۱ برای آبکاری نیکل دارای نیکل (II) سولفات ۶ آب، نیکل (II) کلرید و اسید بوریک بوده و شرایط

¹ Watts

دمایی بالای 40°C و pH اسیدی است. پوشش نیکل در صنایع مختلفی از جمله صنایع دریایی، صنایع هوایی و دیگر صنایع استفاده می‌شود [۳].

از ویژگی‌های آبکاری نیکل آن است که با تغییر ترکیب الکترولیت و شرایط عملیاتی، می‌توان خواص و شکل ظاهری پوشش نیکل را برای برآوردن نیازهای خاص اصلاح کرد. در بسیاری از کاربردهای مهم، پوشش‌های نیکل نقش دوگانه ایجاد پوشش تزئینی براق و بهبود مقاومت در برابر خوردگی یا سایر خصوصیات عملکردی محصول را به عهده‌دارند [۴-۷]. آبکاری نیکل در وان‌هایی با شرایط متفاوت انجام می‌شود از جمله محلول آبکاری نیکل واتس، نیکل سولفامات، نیکل فلوروبورات، تمام کلرید، تمام سولفات، نیکل سخت و نیکل مشکی. اکثر محلول‌های آبکاری نیکل به‌ویژه نمونه‌های مورد استفاده در آبکاری تزئینی مبتنی بر فرمولاسیون وان واتس است که در سال ۱۹۱۶ توسط پروفیسور الیور واتس طراحی شد. محلول الکترولیت واتس ترکیبی از نیکل (II) سولفات ۶ آبه، نیکل (II) کلرید و اسیدبوریک است. پوشش‌های حاصل از وان نیکل واتس فاقد افزودنی، خشک، شکننده، اما از ظاهری مات برخوردارند [۴]. با استفاده از مواد افزودنی، ظاهر و خواص این پوشش‌ها، به‌طور چشمگیری تغییر می‌یابد. افزودنی‌های این وان شامل ترکیبات آلی و برخی ترکیبات فلزی است که برای بهبود کیفیت پوشش انتخاب شده‌اند. همچنین، کنترل شدت جریان نیز به دو دلیل اهمیت دارد: الف) باعث کنترل سرعت پوشش دهی می‌شود ب) از تشکیل پوشش‌هایی با ظاهر معیوب و سوخته جلوگیری می‌شود. دما، pH، میزان تلاطم و حفظ بهینه ترکیبات محلول، از جمله سایر عوامل موثر بر کیفیت پوشش می‌باشند [۸].

ترکیبات بسیار زیادی وجود دارد که به عنوان افزودنی در نقش براق‌کننده‌ها، مرطوب‌کننده‌ها، کمپلکس‌کننده‌ها، هم‌سطح‌کننده‌ها و غیره در محدوده وسیعی از شرایط آبکاری، استفاده می‌شوند. این افزودنی‌ها بر کیفیت پوشش تاثیرگذار بوده لیکن بایستی نوع و مقادیر آنها، بهینه شود. در واقع ضخامت پوشش، براقیت و مقاومت به خوردگی پوشش نیکل در روش رسوب‌دهی الکترولیتی، وابسته به این نوع افزودنی‌ها است. به‌طور کلی افزودنی‌های مناسب باید دارای خواص مطلوب باشند از جمله: الف) مواد حاصل از تجزیه آنها نباید برای الکترولیت زیان‌آور باشد، ب) مصرف آنها باید مقرون‌به‌صرفه باشد، ج) افزودنی‌ها باید دارای خواص هموارکنندگی پوشش را داشته باشند، د) مصرف مازاد آنها در الکترولیت نباید به پوشش صدمه رساند [۹ و ۱۰].

هدف از تحقیق انجام شده، بررسی تأثیر افزودنی اتیلن‌گلیکول و یا دی‌اتیلن‌گلیکول بر کیفیت پوشش نیکل بر روی قطعات استیل با استفاده از وان واتس می‌باشد. اتیلن‌گلیکول با فرمول $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ یک مایع ویسکوز بدون بو و بدون رنگ با چگالی ۱/۱۱ گرم بر سانتیمتر مکعب بوده که برای ساخت فیبر پلی‌استر و همچنین به عنوان یک ضد یخ استفاده می‌شود. دی‌اتیلن‌گلیکول یک مایع با فرمول $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ با چگالی ۱/۱۲ گرم بر سانتیمتر مکعب است و عمدتاً به عنوان حلال استفاده می‌شود [۱۱]. این دو ترکیب از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و در دسترس می‌باشند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

از مواد شیمیایی نیکل (II) سولفات شش آبه، نیکل (II) کلرید، بوریک اسید، تیواوره، سدیم دودسیل سولفات، اتیلن گلیکول و دی اتیلن گلیکول، نیتریک اسید، هیدروکلریک اسید، سدیم کربنات، سدیم هیدروکسید، تهیه شده از شرکت‌های مرک و سیگما - آلدریج با خلوص تجزیه‌ای مناسب استفاده گردید. از دو قطعه فلز نیکل با خلوص ۹۹٪ به عنوان آندهای وان و از فلز استیل ۳۱۶ به عنوان کاتد وان (فلز بستر یا قطعه کار) استفاده شد. دو آند در دو طرف کاتد قرار گرفته، بطوریکه دو طرف سطح کاتد پوشش‌دهی می‌شود. حلال‌های آب مقطر و اتانول، در مواقع ضروری استفاده شد. ابعاد آندها و کاتد (ورقه‌ای شکل) با طول ۱۰ و عرض ۵ سانتیمتر بوده و ضخامت آندها، ۳ میلی‌متر و ضخامت کاتدها، ۲ میلی‌متر می‌باشد. فاصله هر کدام از آندها تا کاتد، ۵ سانتیمتر می‌باشد.

۲-۲- تجهیزات

از دستگاه منبع تغذیه آداک (مدل PS-303) با حداکثر جریان مستقیم ۳۰ ولت و ۳/۵ آمپر برای ایجاد جریان الکتریکی، از pH متر متروهم برای اندازه‌گیری pH، از ترازوی دقیق با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم برای توزین، از همزن مغناطیسی برای یکنواختی محلول آبکاری و از گرمکن الکتریکی برای تنظیم دمای وان آبکاری، استفاده شد. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پوششی^۲ (SEM-EDS) مدل Philips xlc برای پوشش سطح کاتد و آنالیز عنصری پوشش استفاده شد. دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Bruker, D8 ADVANCE با اشعه K_α Cu برای تعیین ساختار بلوری پوشش بکار برده شد. از تصاویر گرفته شده توسط یک گوشی هوشمند و برنامه پردازش تصویر در محیط متلب، برای تعیین درصد براقیت پوشش استفاده شد. ضخامت پوشش توسط ضخامت سنج دیجیتال مدل POSITECTOR6000 اندازه‌گیری شد. منحنی‌های پلاریزاسیون برای تخمین سرعت خوردگی پوشش نیکل، در یک سل سه الکترودی حاوی الکترود مرجع کالومل، الکترود کمکی پلاتینی و الکترود کار، بررسی گردید. از یک دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل 273A استفاده شد و اندازه‌گیری‌ها در محیط ۳/۵٪ سدیم کلرید در pH برابر با ۷ و در دمای محیط انجام شد.

۲-۳- فرآیند آبکاری

جهت آماده سازی سطح قطعات استیل، از شستشو با مایع ظرف شویی، غوطه‌وری در محلول ۱۵٪ حجمی سولفوریک اسید و ۵۰٪ هیدروکلریک اسید، تمیزکاری با کاغذ سمباده زبر و نرم، و در نهایت غوطه‌وری در حلال اتانول - آب ۱:۱ استفاده شد. در بین هر مرحله، از آب سرد برای شستشو استفاده می‌شود. همچنین چربی‌گیری کامل قطعات در محلول ۵۰ گرم بر لیتر سدیم هیدروکسید و ۱۵ گرم بر لیتر سدیم کربنات در دمای ۶۰-۸۰ °C و به مدت ۱۵-۱۰ دقیقه انجام می‌شود. جهت فعال

² Scanning Electron Microscopy- Energy dispersive X-ray spectroscopy

سازی سطح جهت پوشش‌دهی الکترولیتی، قطعات در محلول ۱۵٪ حجمی هیدروکلریک اسید به مدت ۱۵-۱۰ دقیقه غوطه‌ور شده، با آب سرد شسته شده و در هوای آزاد خشک می‌شوند.

با استفاده از روش یک متغیر در زمان [۱۲ و ۱۳]، عوامل فیزیکی - شیمیایی از جمله مقدار افزودنی اتیلن‌گلیکول و یا دی اتیلن‌گلیکول، pH محلول الکترولیت، چگالی جریان، دمای وان آبکاری و مدت زمان پوشش‌دهی، بهینه شدند. وان آبکاری شامل ۳۰۰ گرم بر لیتر نیکل سولفات، ۵۰ گرم بر لیتر نیکل کلرید و ۳۰ گرم بر لیتر بوریک اسید می‌باشد. همچنین تیواوره و سدیم دودسیل سولفات به عنوان افزودنی‌های شناخته شده براق‌کننده و مرطوب‌کننده، به ترتیب، ۰/۱ و ۰/۲ گرم بر لیتر استفاده شدند.

برای بررسی هر عامل، آزمایش ۳ بار تکرار شده و نتایج حاصله، میانگین تکرار آزمایش‌ها می‌باشد.

۲-۴- کنترل کیفیت پوشش

واکنش‌های انجام شده در سطح کاتد، واکنش‌های ۱ و ۲ هستند.



واکنش احیاء یون نیکل می‌تواند از یون آزاد، هیدراته شده و یا کمپلکس شده باشد. واکنش رقیب، واکنش احیاء یون هیدروژن در محیط اسیدی است و لذا تولید گاز هیدروژن می‌تواند در سطح قطعه کار انجام شود و کیفیت پوشش را از لحاظ وجود حفره و یا ترک در آن، تحت تاثیر قرار دهد.

واکنش آندی نیز، تولید یون نیکل در محیط است.



استاندارد بین‌المللی ASTM B 487 روش‌های کنترل کردن کیفیت پوشش‌های الکترولیتی را شرح می‌دهد. آزمون‌های مختلفی جهت کنترل کیفیت پوشش، استفاده می‌شود [۱]. تعیین ضخامت پوشش با استفاده از دستگاه ضخامت سنج و تعیین درصد براقیت با استفاده از پردازش تصویر پوشش، برای تمامی پوشش‌ها انجام می‌شود. پس از پوشش‌دهی الکترولیتی، با استفاده از یک گوشی هوشمند، از پوشش عکس گرفته شده و با انتقال تصویر بدست آمده به محیط نرم‌افزار متلب و برنامه نوشته شده، درصد درخشندگی تعیین می‌شود. در برنامه نوشته شده، درصد‌های صفر و ۱۰۰ به ترتیب برای تصاویر کاملاً تیره و کاملاً روشن تخصیص داده شده و سپس درصد درخشندگی یک تصویر نسبت به این دو مقیاس سنجیده می‌شود. در واقع، منظور از درخشندگی، میزان تابش و یا بازتابندگی نور است [۱۴]. ویل و همکارش، با استفاده از یک فتوسل، میزان نور منعکس شده از

سطح پوشش نیکل را اندازه‌گیری کردند [۱۴]. آنالیزهای SEM-EDS، XRD و منحنی‌های پلاریزاسیون نیز برای کنترل کیفیت پوشش نیکل انجام شد.

۳- نتایج و بحث

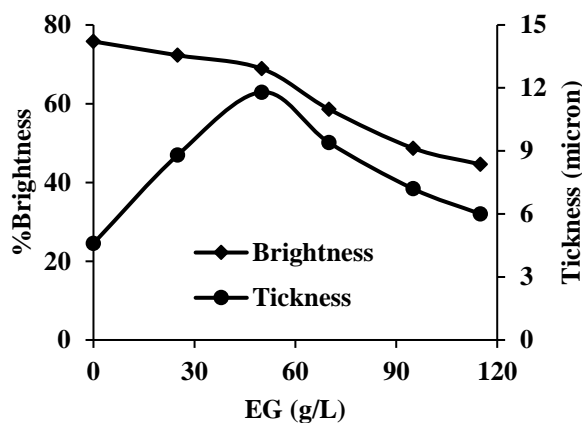
در پوشش‌دهی الکترولیتی، کیفیت پوشش وابسته به دو فرایند تشکیل هسته‌ها بر روی بستر (قطعه کار) و رشد هسته‌ها می‌باشد. هسته‌ها طی مراحل زیر رشد می‌کنند: الف) انتقال یون از داخل محلول آبکاری به سطح کاتد، ب) انتقال بار و تبدیل یون به اتم فلزی و ج) نفوذ اتم به داخل شبکه‌ی بلور فلزی [۱۵]. کیفیت پوشش وابسته به اندازه ذرات تشکیل دهنده پوشش بوده که اندازه ذرات خود به سرعت و برتری هر کدام از مراحل ایجاد پوشش، وابسته است. برای ایجاد یک پوشش با کیفیت مطلوب، کنترل اندازه ذرات، ساختار بلورین ذرات و عدم ایجاد حباب و یا ترک در پوشش، بسیار مهم است. اگر شرایط برای تشکیل رسوب به گونه‌ای باشد که هسته‌های جدید بیشتری روی سطح کاتد تشکیل شود، رسوبی دانه ریز، سخت و صاف تولید خواهد شد. برعکس اگر شرایط عملیات به گونه‌ای باشد که رشد هسته‌ها روی کاتد تسریع شود، رسوبی دانه درشت، نرم و ناهموار تولید خواهد شد. همچنین، وجود واکنش‌های رقیب مانند تولید گاز در سطح کاتد و یا وجود سایر یون‌های فلزی، بر کیفیت پوشش تاثیر خواهد داشت [۱۶ و ۱۷]. لذا، جهت دستیابی به بهترین کیفیت پوشش، بهینه کردن عوامل فیزیکی - شیمیایی فرایند آبکاری، حائز اهمیت است.

۳-۱- بهینه نمودن عوامل فیزیکی - شیمیایی

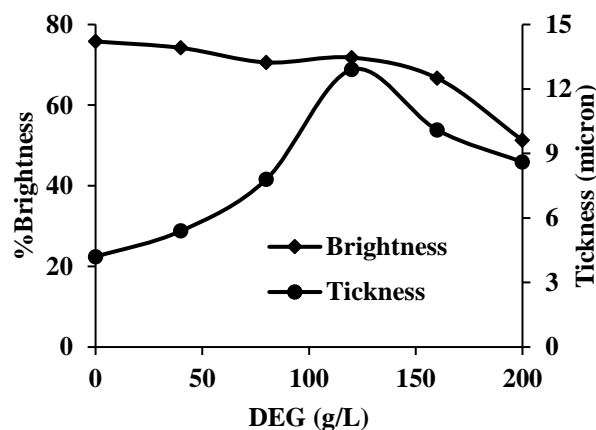
برای بهینه نمودن شرایط فرایند آبکاری، وان آبکاری واتس تهیه شد. در این وان، ۳۰۰ گرم بر لیتر نیکل سولفات، ۵۰ گرم بر لیتر نیکل کلرید و ۳۰ گرم بر لیتر بوریک اسید استفاده شده و همچنین تیواوره و سدیم دودسیل سولفات به عنوان افزودنی‌های ثابت، به ترتیب، ۰/۱ و ۰/۲ گرم بر لیتر به وان آبکاری اضافه شدند.

هدف تحقیق، بررسی اثر اتیلن گلیکول و یا دی اتیلن گلیکول، به عنوان افزودنی است که می‌توانند نقش عامل کمپلکس کننده، کمک براق کننده و یا کمک مرطوب کننده داشته و اثر هم‌افزایی با تیواوره و سدیم دودسیل سولفات در کیفیت پوشش نیکل داشته باشند. با توجه به حضور این افزودنی‌ها، نیاز است شرایط آبکاری اعم از چگالی جریان، دما، مدت زمان، pH محلول و غلظت اتیلن گلیکول و یا دی اتیلن گلیکول، بهینه شوند. درصد براقیت و ضخامت پوشش، به عنوان معیارهای تعیین نقاط بهینه، اندازه‌گیری می‌شوند. بر اساس استانداردهای ASTM B456-95، ASTM B 487 و ASTM B 556 مرتبط با پوشش‌دهی الکترولیتی نیکل و آلیاژهای آن [۹ و ۱۸] و برای ایجاد پوشش نیکل با کیفیت مناسب اعم از ضخامت مطلوب، براقیت لازم و مقاومت به خوردگی قابل قبول، ضخامت پوشش باید در محدوده ۳۰ - ۱۰ میکرون و با حداقل زمان مقاومت به خوردگی ۸ ساعت در یک دستگاه افشانه نمک باشد. همچنین پوشش بایستی درخشان و فاقد هرگونه کدری و ماتی باشد [۹ و ۱۸].

تأثیر اتیلن گلیکول و یا دی اتیلن گلیکول بر ضخامت پوشش و درصد براقیت آن، به ترتیب، در شکل‌های ۱ و ۲ نمایش داده شده است. سایر شرایط مانند دمای 35°C ، چگالی جریان 2 A/dm^2 ، مدت زمان ۱۵ دقیقه، فاصله آند تا کاتد ۵ cm و pH برابر با ۴/۰ می‌باشد.



شکل ۱. اثر افزودنی اتیلن گلیکول بر براقیت و ضخامت پوشش نیکل در وان واتس.



شکل ۲. اثر افزودنی دی اتیلن گلیکول بر براقیت و ضخامت پوشش نیکل در وان واتس.

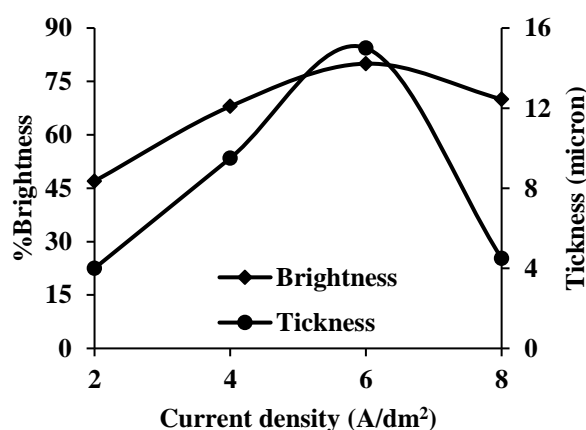
در شکل‌های ۱ و ۲ دیده می‌شود که در حضور اتیلن گلیکول و یا دی اتیلن گلیکول و با افزایش مقدار آنها، درصد براقیت کاهش می‌یابد، لیکن ضخامت پوشش به عنوان یک تأثیر مثبت، افزایش یافته است. بطوریکه در حضور غلظت‌های ۵۰ و ۱۲۰ گرم بر لیتر، به ترتیب، اتیلن گلیکول و دی اتیلن گلیکول، بیشترین ضخامت پوشش، یعنی ۱۱/۸ و ۱۲/۹ میکرون حاصل گردیده است که در محدوده استاندارد می‌باشد.

بنابراین، عمده‌ترین نقشی را که می‌توان برای این دو نوع افزودنی در نظر گرفت، نقش عامل کمپلکس کننده یون‌های نیکل بوده که باعث پایداری پوشش در درازمدت می‌شود [۱۹]. در غیاب این عامل، پوشش حاصله پایداری ضعیفی داشته و پس از قرار گرفتن در محیط، براقیت پوشش از دست رفته و ظاهر پوشش مات می‌گردد. خواص شیمیایی یون‌های نیکل در محلول‌های آبی با ترکیب شدن آن توسط عامل کمپلکس کننده تغییر خواهد کرد. عامل کمپلکس کننده مورد استفاده در آبکاری بایستی قادر

باشد که غلظت یون‌های فلزی را در محلول در حد ثابتی نگه‌داشته، به طوریکه پایداری مناسبی در محلول به وجود آید. بنابراین، این عامل نه تنها باعث پایداری محلول می‌گردد بلکه باعث کنترل سرعت آبکاری نیز خواهد شد. همچنین، کنترل مقدار نیکل آزاد در محلول نیز در حضور عامل کمپلکس‌کننده انجام می‌شود [۲۰].

به منظور افزایش کیفیت پوشش از نظر درصد براقیت و ضخامت پوشش، بایستی در حضور افزودنی اتیلن گلیکول و یا دی اتیلن گلیکول، متغیرهای فیزیکی - شیمیایی مانند چگالی جریان، مدت زمان آبکاری، دمای وان آبکاری و pH محلول آبکاری را نیز بهینه نمود.

در شرایط وان واتس و در حضور ۱۲۰ g/L دی اتیلن گلیکول، pH برابر با ۴، دمای ۳۵ °C و مدت زمان ۱۵ دقیقه، تاثیر چگالی جریان در محدوده ۲ تا ۸ آمپر بر دسیمتر مربع، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. در چگالی جریان‌های پایین انتقال بار و تبدیل یون نیکل به اتم فلزی به کندی انجام شده و در مقابل واکنش رقیب، یعنی واکنش احیا یون هیدروژن با سرعت بیشتری انجام خواهد شد و لذا بازده جریان کاتدی کاهش می‌یابد. اما بایستی توجه داشت که در چگالی جریان‌های پایین، زمان کافی برای نفوذ اتم‌ها در داخل شبکه بلور وجود دارد. افزایش بیش از حد چگالی جریان آبکاری منجر به افزایش سرعت پوشش‌دهی در فرآیند آبکاری الکتریکی شده و انتقال بار و تبدیل یون به اتم فلزی، افزایش یافته و تعداد زیادی اتم فلزی تولید شده که زمان لازم جهت نفوذ به داخل شبکه بلوری را ندارند و باعث زبر شدن پوشش می‌شود [۲۱]. پوشش نیکل در چگالی جریان‌های پایین‌تر از ۴ آمپر بر دسی‌متر مربع، ضخامت بسیار کمی داشته و به دلیل پایین بودن توان پوشش‌دهی محلول الکترولیت در این چگالی جریان‌ها، ضخامت آن کم می‌باشد. از نظر ظاهری نیز پوشش سایه‌دار و تیره به نظر می‌رسد.



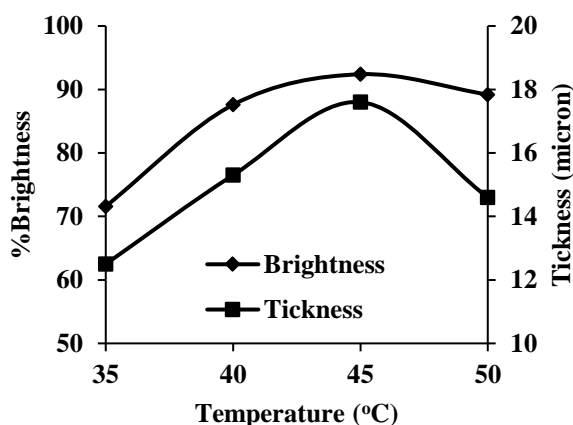
شکل ۳. اثر چگالی جریان بر براقیت و ضخامت پوشش نیکل در وان واتس در حضور افزودنی دی اتیلن گلیکول.

در چگالی جریان‌های بین ۴ تا ۸ آمپر بر دسی‌متر مربع پوشش از نظر ظاهری و یکنواختی بهترین شرایط را دارا هست. البته به ازای مدت زمان یکسان پوشش دادن، ضخامت آن در چگالی جریان‌های بالا بسیار زیادتر خواهد بود. اگر چگالی جریان بالاتر از

۶ آمپر بر دسی متر مربع باشد به تدریج در گوشه‌ها و لبه‌های پوشش، زبری ایجاد شده و به مرور سیاه می‌گردد که اصطلاحاً گفته می‌شود پوشش سوخته است. زبر شدن یا سوختن پوشش به این دلیل اتفاق می‌افتد که با افزایش چگالی جریان، تصعید هیدروژن شدیداً افزایش یافته و در نتیجه pH محلول در نزدیکی کاتد بالا می‌رود و هیدروکسیل نیکل یا نمک‌های بازی دیگر نیکل بر روی آن راسب می‌گردند.

به صورت تجربی مشخص شده است، اگر pH پایین‌تر از ۳/۵ باشد ظاهر پوشش مات و حفره‌دار بوده و کاملاً بر روی میزان براقیت پوشش تأثیر منفی خواهد گذاشت. با توجه به اینکه بازدهی و توان پوشش‌دهی محلول در این شرایط کم است قسمت‌هایی از قطعه ممکن است پوشش دریافت نکنند و یا ضخامت کمتری از پوشش را داشته باشند. در pH های بالاتر از ۵، معمولاً پوشش ترد و بعضاً ترک‌دار بوده و ظاهر آن نیز مات است و نیز در pH های خیلی بالا، پوشش حالت سوختگی به خود می‌گیرد [۲۲]. با توجه به تعداد دفعات آزمایش‌های انجام شده، بهترین pH در حدود ۴/۵ هست. در نقطه پایین‌تر از ۴/۵ وجود حفرات باعث عدم پوشش یکنواخت و در نقطه بالاتر از ۴/۵، به دلیل تشکیل بیش از حد نیکل هیدروکسیل به صورت کلونیدی، باعث ایجاد تنش در پوشش و کاهش میزان مقاومت پوشش در برابر محیط می‌شود.

از جمله متغیرهای موثر دیگر بر کیفیت پوشش، دمای وان آبکاری می‌باشد. تأثیر دما بر کیفیت پوشش نیکل در شرایط چگالی جریان 6 A/dm^2 ، 120 g/L دی اتیلن گلیکول، pH برابر با ۴/۵ و مدت زمان ۱۵ دقیقه و در وان واتس، در شکل ۵ نمایش داده شده است.

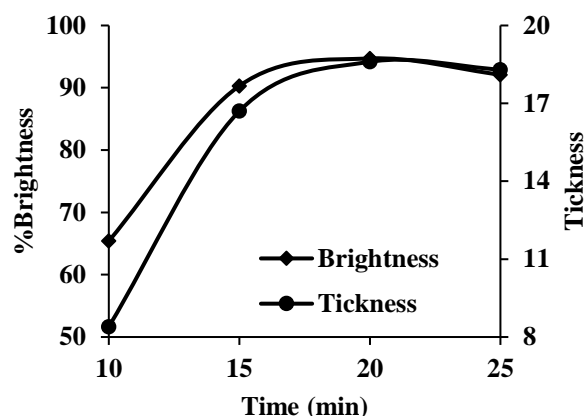


شکل ۵. تأثیر دمای وان آبکاری بر براقیت و ضخامت پوشش نیکل در وان واتس در حضور افزودنی دی اتیلن گلیکول.

افزایش دمای وان آبکاری روی سه عامل تأثیر می‌گذارد [۲۳]: الف) یون‌های مصرفی در کاتد خیلی سریع تأمین می‌شود، به طوری که اثرات منفی ناشی از کمبود یون برطرف می‌شود، ب) سرعت رشد هسته‌ها افزایش یافته و رسوبی دانه درشت ایجاد می‌شود و ج) اضافه ولتاژ هیدروژن پایین آمده و کیفیت رسوب کاهش پیدا می‌کند. افزایش دمای وان آبکاری منجر به کاهش لایه نفوذ، افزایش هدایت و افزایش سرعت نفوذ یون‌ها می‌شود. افزایش دمای وان آبکاری موجب افزایش تحرک یون‌های فلزی

نیز می‌شود و نفوذ یون‌ها افزایش می‌یابد و لذا غلظت یون‌های فلزی اطراف کاتد بیشتر شده و فلز راحت‌تر ترسیب می‌شود. افزایش دمای وان آبکاری به بالاتر از 45°C ، منجر به کاهش ضخامت پوشش می‌شود که به دلیل کاهش درصد بازده واکنش کاتدی و متصاعد شدن بیش از حد هیدروژن با افزایش دمای وان آبکاری است. بالا رفتن دمای وان آبکاری موجب کاهش اضافه ولتاژ احیا یون هیدروژن در سطح کاتد شده و میزان احیا یون هیدروژن در سطح کاتد افزایش می‌یابد. در صورتی که دمای محلول خیلی پایین باشد ظاهر پوشش نیکل، زبر و مات خواهد بود و لذا با توجه به بهینه‌سازی‌های انجام شده، پوشش نیکل حاصل شده در دمای 45°C ، به بهترین کیفیت می‌باشد.

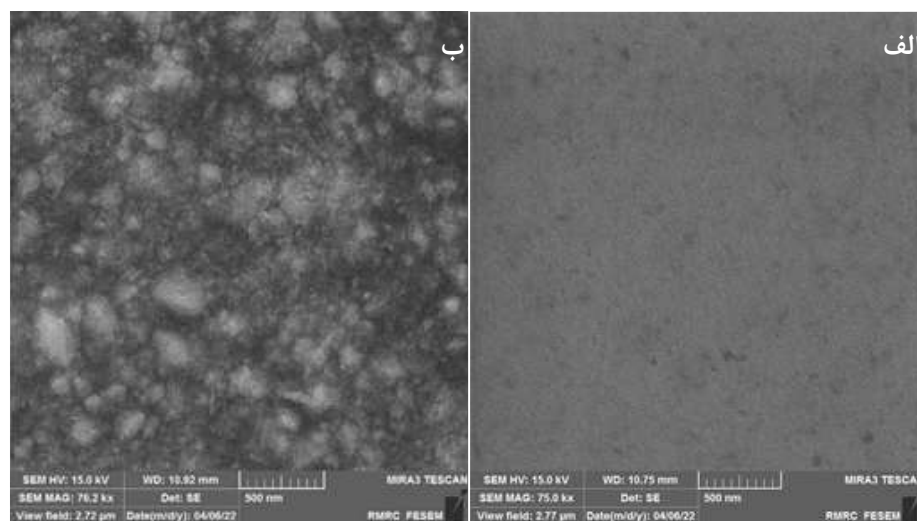
بطور خاص، افزایش مدت زمان آبکاری می‌تواند تاثیر مثبت بر ضخامت پوشش داشته باشد. در شکل ۶، تاثیر مدت زمان آبکاری بر کیفیت پوشش نیکل در وان واتس در شرایط دمای 45°C ، چگالی جریان 6 A/dm^2 ، 120 g/L دی اتیلن گلیکول و pH برابر با ۴/۵ نمایش داده شده است. در فرآیند آبکاری، پوشش ابتدا به صورت دانه‌های ریز پراکنده، بر روی سطح راسب شده و سپس با گذشت زمان این دانه‌ها به هم پیوسته و پوشش را کامل می‌کنند. اگر زمان پوشش کم باشد ضخامت پوشش نیز کم شده و پوشش، همه فرورفتگی‌ها و ناهمواری‌ها را پر نموده و پوشش حفره‌دار به نظر می‌آید و اگر زمان پوشش بیش از اندازه باشد ضخامت پوشش خیلی زیاد می‌شود و ممکن است در داخل آن به دلیل تنش‌های داخلی ایجاد شده ترک به وجود آید. اگر مدت زمان پوشش دادن کم باشد، دانه‌های سطحی ماده زمینه، تأثیر کاملاً مشخصی بر روی دانه‌های پوشش گذاشته و جهات معینی را برای رشد آن‌ها تحمیل می‌کنند [۲۴ و ۲۵]. اگر سطح قطعه به دلیل پرداخت کاری مکانیکی دارای دانه‌های ریز و پراکنده باشد دانه‌های پوشش نیز به همین شکل خواهند بود و اگر سطح دارای ساختار معینی باشد پوشش نیز این ساختار را به خود می‌گیرد و به تدریج که ضخامت پوشش افزایش یافته، ساختار مخصوص به خود را پیدا می‌کند. شکل ۶ تأثیر زمان‌های انتخاب شده جهت بهینه کردن زمان بر روی پوشش را نمایانگر است. به‌طور کلی در زمان‌های کم، پوشش قطعه غیر یکنواخت و دارای چسبندگی ضعیفی است و با افزایش مدت زمان آبکاری، ضخامت پوشش آبکاری شده افزایش می‌یابد. شکل ۶ نشان می‌دهد که مناسب‌ترین زمان، ۲۰ دقیقه است. در این مدت زمان، درصد براقیت ۹۴٪ می‌باشد و ضخامت پوشش ۱۸ میکرومتر است.



شکل ۶. تاثیر مدت زمان آبکاری بر براقیت و ضخامت پوشش نیکل در وان واتس در حضور افزودنی دی اتیلن گلیکول.

۲-۳- مشخصه‌یابی پوشش نیکل

پس از بهینه‌سازی شرایط وان واتس جهت ایجاد پوشش نیکل در حضور افزودنی‌های اتیلن گلیکول و دی اتیلن گلیکول، جهت مشخصه‌یابی پوشش نیکل و بررسی کیفیت آن، از تکنیک‌های SEM-EDS و XRD استفاده شد. در شکل‌های ۷ الف و ۷ ب، تصاویر SEM پوشش نیکل، به ترتیب، در حضور افزودنی‌های اتیلن گلیکول و دی اتیلن گلیکول، آورده شده است.

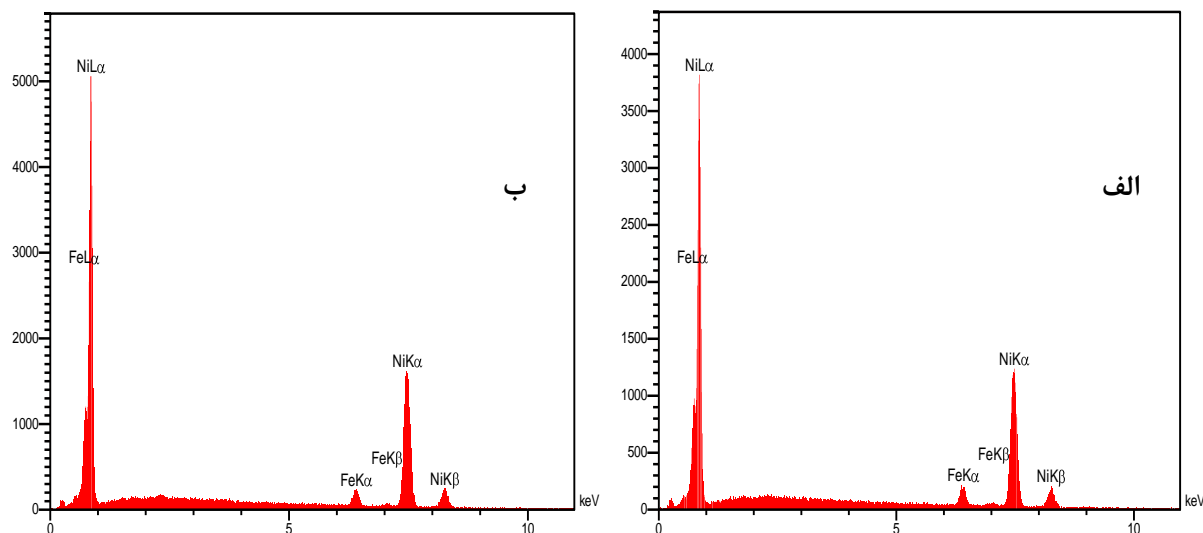


شکل ۷. تصاویر SEM پوشش نیکل، به ترتیب، در حضور افزودنی‌های (الف) اتیلن گلیکول و (ب) دی اتیلن گلیکول.

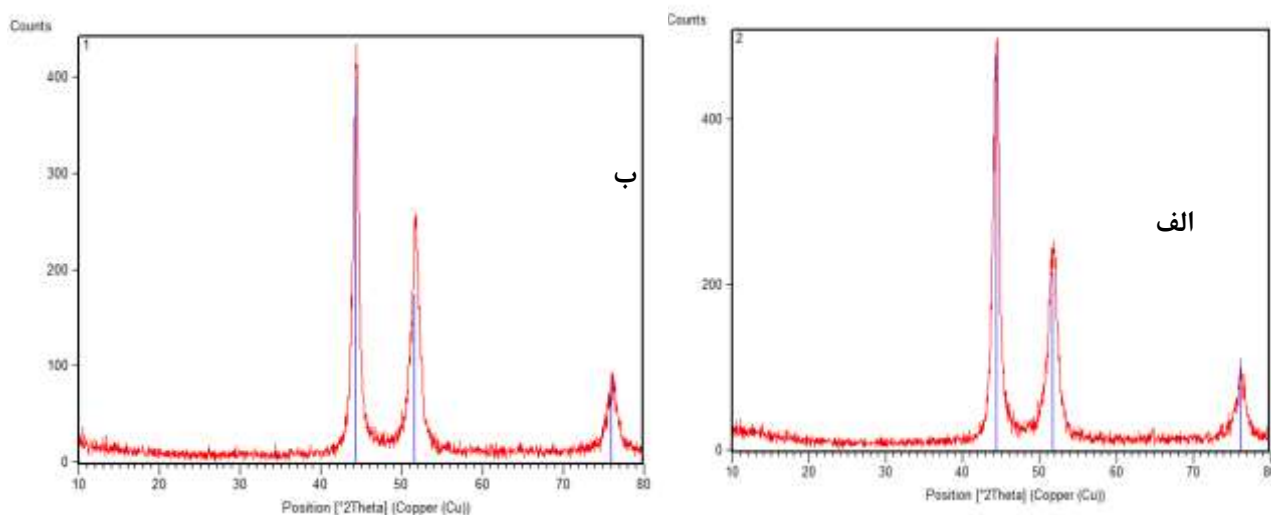
همانطور که در شکل ۷ دیده می‌شود، در حضور افزودنی دی‌اتیلن گلیکول، ذرات نیکل در پوشش حاصله، درشت‌تر بوده و این نکته کمک می‌کند که براقیت پوشش تشکیل شده، بیشتر باشد. جهت بررسی خلوص پوشش نیکل، آنالیز EDS پوشش انجام گردید. نتایج در شکل ۸ آورده شده است. نتایج EDS نشان می‌دهد که در هر دو مورد، پوشش کاملاً خالص نیکل ($Ni K_{\alpha}$, $Ni K_{\beta}$ و $Ni L_{\alpha}$) تشکیل گردیده است. پیک‌های آهن ($Fe K_{\alpha}$, $Fe K_{\beta}$ و $Fe L_{\alpha}$)، مرتبط با بستر استیل می‌باشند.

جهت تعیین ساختار بلوری پوشش نیکل، از طیف‌های XRD استفاده شد (شکل ۹). با توجه به معادله شرر [۲۶]، اندازه متوسط ذرات بلور برای پوشش نیکل بدست آمده در حضور دی اتیلن گلیکول و اتیلن گلیکول به ترتیب ۱۷۶ و ۱۰۹ آنگستروم می‌باشد.

لذا، ذرات نیکل در پوشش بدست آمده در حضور دی اتیلن گلیکول، اندازه بزرگتر داشته که با آنالیز SEM نیز تطابق دارد و این موضوع باعث براقیت بیشتر سطح در حضور دی اتیلن گلیکول می‌شود. در شکل ۹، همان‌طور که دیده می‌شود در 2θ برابر با 44° ، 51° و 76° درجه، به ترتیب، صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۲) مربوط به عنصر نیکل (fcc) می‌باشند [۲۷ و ۲۸] که مطابق با استاندارد JCPDS file no. 04-850 بوده و ایجاد پوشش نیکل به صورت مطلوب بر بستر استیل تأیید شده است.

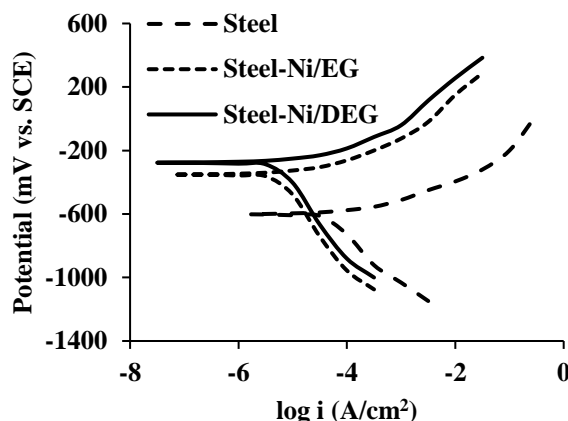


شکل ۸. آنالیز EDS پوشش نیکل، به ترتیب، در حضور افزودنی‌های (الف) اتیلن گلیکول و (ب) دی اتیلن گلیکول.



شکل ۹. طیف‌های XRD پوشش نیکل، به ترتیب، در حضور افزودنی‌های (الف) اتیلن گلیکول و (ب) دی اتیلن گلیکول.

بمنظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش نیکل حاصله در حضور افزودنی‌های اتیلن گلیکول و دی اتیلن گلیکول، منحنی‌های پلاریزاسیون در محیط ۳/۵٪ سدیم کلرید بررسی شد (شکل ۱۰).



شکل ۱۰. منحنی‌های پلاریزاسیون بستر استیل، استیل با پوشش نیکل در حضور افزودنی‌های اتیلن گلیکول (EG) و دی اتیلن گلیکول (DEG). بطور متداول، برای مطالعات خوردگی، از روبش خطی پتانسیل و منحنی پلاریزاسیون (منحنی تافل) استفاده شده که با برون‌یابی آن، متغیرهای خوردگی از جمله سرعت خوردگی، جریان و پتانسیل خوردگی بدست خواهد آمد. پتانسیل خوردگی معیاری از تسهیل و جریان خوردگی معیاری از تسریع فرآیند خوردگی است. از منحنی‌های تافل بدست آمده و با استفاده از برون‌یابی منحنی‌ها، پتانسیل خوردگی بستر استیل، بستر استیل با پوشش نیکل در حضور اتیلن گلیکول و بستر استیل با پوشش نیکل در حضور دی اتیلن گلیکول، به ترتیب، -602 ، -352 و -277 میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل بدست می‌آید و شدت جریان خوردگی، به ترتیب، $63/5$ ، $14/1$ و $10/5$ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع، حاصل می‌گردد. نتایج حاکی از کاهش سرعت خوردگی در حضور پوشش نیکل و تاثیر مثبت‌تر افزودنی دی اتیلن گلیکول می‌باشد که می‌تواند به ساختار پوشش نیکل و اندازه ذرات آن، مرتبط باشد [۲۹ و ۳۰]. همچنین، جابجایی مثبت پتانسیل خوردگی در حضور پوشش نیکل، نشان دهنده کاهش تمایل به واکنش آندی سطح و لذا افزایش مقاومت به خوردگی سطح می‌باشد. با مقایسه مقادیر پتانسیل استاندارد اکسایش - کاهش زوج‌های Fe^{2+}/Fe و Ni^{2+}/Ni ، به ترتیب، $-0/447$ و $-0/257$ ولت، افزایش مقاومت به خوردگی پوشش نیکل نسبت به آهن (استیل)، تایید می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری نهایی

ترکیبات شیمیایی اتیلن گلیکول و یا دی اتیلن گلیکول می‌توانند به عنوان یک افزودنی قابل دسترس در فرآیند رسوبدهی الکترولیتی نیکل در وان واتس استفاده شوند. ترکیب دی اتیلن گلیکول، عملکرد بهتری داشته و در حضور 120 گرم بر لیتر آن، پوشش نیکل با ضخامت استاندارد بیش از 18 میکرون و درصد براقیت 94% بدست می‌آید. نتایج SEM-EDS و XRD حاکی از تشکیل پوشش نیکل با اندازه ذرات بزرگتر در حضور دی اتیلن گلیکول می‌باشد که باعث کیفیت بهتر پوشش می‌گردد. همچنین، منحنی‌های پلاریزاسیون نشان دهنده سرعت خوردگی کمتر برای پوشش بدست آمده در حضور این افزودنی است.

۵- تقدیر و تشکر

از دانشگاه صنعتی مالک اشتر برای حمایت از انجام این کار پژوهشی، تقدیر و تشکر می‌شود.

۶- مراجع

- [1] Rashidi, A.M. & Amadeh, A. (2010). Effect of Electroplating Parameters on Microstructure of Nanocrystalline Nickel Coatings, *Journal of Material Science and Technology*, 26, 82-86.
- [2] Zolfaghari, M., Arab, A. & Asghari, A. (2019). On the morphology and corrosion behavior of Ni nanostructures electrodeposited in the presence of different surfactants, *Journal of Applied Chemistry*, 13, 37-44.
- [3] Mohanty, U.S., Tripathy, B. C., Singh, P., Keshavarz, A. & Iglauer, S. (2019). Roles of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review, *Journal of Applied Electrochemistry*, 49, 847-871.
- [4] Schmitz, E.P.S., Quinaia, S. P., Garcia, J. R., de Andrade, C.K, & Lopes, M.C. (2016). Influence of Commercial Organic Additives on the Nickel Electroplating, *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 983-997.
- [5] Bahrami-fard, B. & Rashidi, A. M. (1399). A comparative study on the effect of electrodeposition current density on the grain size of Ni and Ni-W nanocrystalline coatings, *Journal of New Materials*, 11, 33-43 (in Persian).
- [6] Esmailzadeh, S., Raeissi, K. & Ashrafizadeh, F. (1395). Effect of Deposition Current Density on Superhydrophobicity Characteristic and Corrosion Resistance of Nickel Electrodeposited Coating *Iranian Journal of Surface Science and Engineering*, 27, 1-15 (in Persian).
- [7] Zarebidaki, A., Aboutalebi, M. R. & Mahmoudi kohani, H. (1394). Corrosion Behavior of Electrodeposited Nickel Coatings on AZ91 Mg Alloy, *Journal of Metallurgical and Materials Engineering*, 26, 1-10 (in Persian).
- [8] Mandich, N. V. & Baudrand, D. W. (2002). Troubleshooting Electroplating Installations: Nickel Sulfamate Plating Systems, *Plating & Surface Finishing*, 89, 68-77.
- [9] Rose, I. & Whittington, C. (2014). *Nickel plating handbook*, Nickel Institute: Brussels, Belgium.
- [10] Di Bari, G. A. (2000), Electrodeposition of nickel, *Modern Electroplating*, 5, 79-114.
- [11] Maltnava, H.M., Vorobyova, T.N. & Vrublevskay, O.N. (2014). Electrodeposition of tin coatings from ethylene glycol and propylene glycol electrolytes, *Surface and Coatings Technology*, 254, 388-397.
- [12] Pouretedal, H. R. & Keshavarz, M. H. (2004). Copper(I)-bathocuproine complex as carrier in iodide-selective electrode, *Talanta*, 62, 221-225.
- [13] Pouretedal, H. R., Semnani, A. & Keshavarz, M. H. (2006). Cerium(III) ion-selective electrodes based on 1,4,7-trithiacyclononane, *Turkish Journal of Chemistry*, 30, 711-721.

- [14] Weil, R. & Paquin, R. (1960). The Relationship between Brightness and Structure in Electroplated Nickel, *Journal of the Electrochemical Society*, 107, 87-95.
- [15] Saraby-Reintjes, A. & Fleischmann, M. (1984). Kinetics of electrodeposition of nickel from watts baths, *Electrochimica Acta*, 29, 557-566.
- [16] Delaunois, F., Vitry, V. & Bonin, L. (2019). *Electroless nickel plating: fundamentals to applications*, CRC Press.
- [17] Sellers, W. W. (1984). A retrospective view of nickel plating, *Plating Surface Finishing*, 71, 64-70.
- [18] Li, J., Pan, L., Fu, Q., Zhou, Y. & Guo, N. (2019). Wettability and corrosion behavior of a Ni coating on 304 stainless steel surface, *Surface & Coatings Technology*, 357, 740-747.
- [19] Ger, M. D. (2004). Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants, *Materials Chemistry and Physics*, 87, 67-74.
- [20] Chao-qun, L., Xin-hai, L., Zhi-xin, W. & Hua-jun, G. (2007). Nickel electrodeposition from novel citrate bath, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17, 1300-1306.
- [21] Poroeh-Seritana, M., Gutta, S., Gutta, G., Cretescub, I., Cojocarub, C. & Severina, T. (2011). Design of experiments for statistical modeling and multi-response optimization of nickel electroplating process, *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 136-147.
- [22] Wojciechowski, J., Baraniak, M., Pernak, J. & Lota, G. (2017). Nickel Coatings Electrodeposited from Watts Type Baths Containing Quaternary Ammonium Sulphate Salts, *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 3350-3360.
- [23] Sadiku-Agboola, O., Sadiku, E. R., Ojo, O. I., Akanji, O. L. & Biotidara, O. F. (2011). Influence of Operation Parameters on Metal Deposition in Bright Nickel-plating Process, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29, 91-100.
- [24] Abd El-Halim, A., Sobahi, M. & Baghlaf, A. (1983). The role played by the anions in cadmium electroplating from some acidic baths, *Surface Technology*, 18, 225-232.
- [25] Müller, C., Sarret, M. & Benballa, M. (2002). Complexing agents for a Zn-Ni alkaline bath, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 519, 85-92.
- [26] Pouretedal, H. R. & Hosseini, M. (2010). Bleaching Kinetic and Mechanism Study of Congo Red Catalyzed by ZrO₂ Nanoparticles Prepared by Using a Simple Precipitation Method, *Acta Chimica Slovenica*, 57, 415-423.
- [27] Pouretedal, H. R. & Momenzadeh, F. (2015). Synthesis, characterization and study of photocatalytic activity of nanocomposites of oxides and sulphides of Ni(II) and Ni(III), *Bulgarian Chemical Communication*, 47, 59-65.
- [28] Ghaziof, S. & Gao, W. (2014). Electrodeposition of single gamma phased Zn-Ni alloy coatings from additive-free acidic bath, *Applied Surface Science*, 311, 635-642.

[29] Khajezade, H. & Taheri, A. (2020). Synergistic inhibition effect of thionine and zinc ions on carbon steel corrosion in acidic media, *Journal of Applied Chemistry*, **15**, 53-68.

[30] Hajiyan pour, F., Jaafarabadi, M., Behpour, M. & Jafari, Y. (2019). Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by ZnO-Cr₂O₃ nanocomposites on mild steel surfaces, *Journal of Applied Chemistry*, 13, 45-52.