

بررسی اثر زمان فرآیندهای حساس سازی و فعال سازی و تاثیر دمای عملیات الکترولس جهت

ایجاد پوشش یکنواخت فلز مس بر روی ذرات B_4C سرامیکی

آنیا سمیعی*^۱ و محمدحسین پایدار^۲

چکیده

کامپوزیت ها یک شاخه جدید از مواد را تشکیل می دهند که برای کاربردهای مکانیکی و تریبولوژیکی استفاده می شوند. از جمله این مواد می توان به رسوب فلز مس بر روی ذرات سرامیکی سخت نظیر کاربید بورن (B_4C) اشاره کرد. اتصال این دو جزء ترکیبی از خواص برتر مکانیکی (ناشی از حضور B_4C) به همراه هدایت الکتریکی و هدایت حرارتی بالا (ناشی از حضور Cu) را به دنبال خواهد داشت. هدف از انجام این پژوهش، ایجاد پوششی از فلز مس بر سطح ذرات سرامیکی B_4C به روش پوشش دهی الکترولس و بررسی تاثیر زمان فرآیندهای حساس و فعال سازی و اثر دمای حمام الکترولس بر مقدار مس رسوب کرده بر سطح ذرات B_4C بوده است. زمان های ۳۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه جهت بررسی اثر زمان فرآیندهای حساس سازی و فعال - سازی در نظر گرفته شده است. همچنین جهت بررسی اثر دمای حمام الکترولس روی مقدار پوشش ایجاد شده بر سطح ذرات B_4C دماهای ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درجه سانتی گراد انتخاب شدند. اثر زمان فرآیندهای حساس سازی و فعال سازی به وسیله تصاویر SEM مورد مطالعه قرار گرفته است و چگونگی تاثیر دمای حمام الکترولس بر پوشش ایجاد شده با انجام آنالیزهای جذب اتمی (بمنظور تعیین درصد مس رسوب کرده)، XRD و SEM بررسی شده است. نتایج نشان داد که زمان بهینه جهت فرآیندهای حساس سازی و فعال سازی ۸۰ دقیقه و دمای بهینه حمام رسوب دهی در pH ۱۲ و زمان ۶۰ دقیقه، ۷۵ درجه سانتی گراد بوده است.

واژه های کلیدی: پوشش دهی الکترولس، کاربید بورن، پوشش مس

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه شیراز، ایران

^۲ - استاد بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز، ایران

* - نویسنده مسئول مقاله: aniyasamiei@yahoo.com

پیشگفتار

کامپوزیت‌های زمینه فلزی امروزه در کاربردهای مهندسی مقام نخست مواد ساختاری را دارا می‌باشند. بعضی از این کامپوزیت‌ها که در آنها ذرات سرامیکی سخت در یک زمینه فلزی نسبتاً نرم (چکش خوار) توزیع شده‌اند، ترکیبی از خواص برتر نظیر مدول الاستیسیته بالا، استحکام مخصوص بالا، ضریب انبساط حرارتی مناسب و مقاومت سایشی را دارا می‌باشند. بخصوص در کامپوزیت‌های حاوی ذرات تقویت شده سرامیکی خواص مکانیکی در دمای بالا و مقاومت سایشی بدون کاهش هدایت الکتریکی و حرارتی به صورت بارزی بهبود می‌یابد [۱ و ۲]. کاربرد بورن (B_4C) دارای پتانسیل بالایی جهت بکارگیری بعنوان تقویت کننده در ساخت مواد کامپوزیتی به جهت ایجاد سختی بالا ($2900-3900 \text{ kgf/mm}^2$)، خواص عالی الکتریکی و حرارتی در کنار چگالی کم (2.52 g/cm^3)، نقطه ذوب بالا (2723 K)، مدول الاستیسیته بالا (448 Gpa) و میل ترکیبی کم می‌باشد. این مشخصه‌های واحد در دمای اتاق و دمای بالا سبب نمادین شدن B_4C به عنوان ماده کلیدی برای کاربردهای فن‌آوری پیشرفته نظیر مولدهای انرژی در کاربردهای فضایی، میکروالکترونیک، پزشکی، نازل‌های سندبلاست و وسایل ترموالکتریک دما بالا شده است [۳ و ۴]. کاربرد بورن هم‌چنین در تقویت کامپوزیت‌های زمینه فلزی بمنظور افزایش مقاومت سایشی و خوردگی کاربرد بسیاری دارد. اما این کاربرد به عنوان تقویت کننده به جهت ضعف در ترشوندگی که در ایجاد اتصال قابل قبول بین زمینه و ذرات تقویت کننده عامل مهمی است دارای محدودیت می‌باشد [۳ و ۴]. با اعمال پوشش فلزی بر روی ذرات سرامیکی B_4C می‌توان بر این مشکلات فائق گردید. در بین روش‌های پوشش‌دهی روش الکترولس مؤثرترین روش شناخته شده و بیش‌ترین بازده را به خود اختصاص داده است [۴-۷]. این روش به عنوان ساده‌ترین روش در ایجاد پوششی یکنواخت با کمترین تخلخل و بیش‌ترین مقاومت به خوردگی در ساخت پوشش‌های فلزی و کامپوزیتی بر روی مواد گوناگون شناخته شده است [۳، ۸، ۹ و ۱۰]. پوشش فلزی به‌وسیله الکترولس با فلزاتی نظیر Sn, Ag, Ni, Cu می‌تواند در

بهبود قابلیت پراکندگی و پیوند ذرات مؤثر باشد [۳]. الکترولس مس اولین بار در اواسط دهه ۱۹۵۰ جهت پوشش‌دهی بردهای مدار چاپی گزارش شد. علت انتخاب مس به عنوان ماده‌ی زمینه خواص برتر نظیر چکش خواری بالا و هدایت الکتریکی و گرمایی بالا می‌باشد. بنابراین، جایی که رسانایی الکتریکی و حرارتی به‌مراه بهبود خواص مکانیکی مدنظر است مس به عنوان یک فاز عالی عمل خواهد کرد [۱۵-۱۱]. مطالعات در خصوص ایجاد پوشش‌های فلزی بر روی ذرات B_4C به روش الکترولس محدود می‌باشد. از طرفی با توجه به خصوصیات منحصر به فرد B_4C ، بکارگیری آن در ساخت کامپوزیت‌های زمینه فلزی رو به گسترش است. هم‌چنین با توجه به خصوصیات مطلوب فلز مس، استفاده از این فلز در ایجاد کامپوزیت $Cu-B_4C$ می‌تواند بسیار کاربردی و مورد توجه باشد. با توجه به این مطالب هدف از انجام این پژوهش ایجاد پوشش فلزی مس بر سطح ذرات سرامیکی B_4C به روش الکترولس و بررسی اثر زمان فرآیندهای حساس‌سازی و فعال‌سازی و هم‌چنین بررسی تاثیر دمای حمام الکترولس بر مقدار مس رسوب کرده بر سطح ذرات B_4C می‌باشد. مطالعه بر روی اثر زمان فرآیندهای حساس و فعال‌سازی با استفاده از تصاویر SEM صورت گرفته است و اثر دمای حمام الکترولس به روش‌های آنالیز جذب اتمی، XRD و SEM بررسی شده است.

روش پژوهش

شستشو و آماده سازی ذرات B_4C

در این آزمایش از ذرات B_4C صنعتی با اندازه میانگین ۴ میکرون و خلوص ۹۹ درصد ساخت چین استفاده شد. بمنظور پاکسازی یکنواخت ذرات B_4C براساس مطالعات انجام شده از استون و آب مقطر استفاده شد و جهت تعلیق پودرها در استون و شستشوی موثرتر از حمام آلتراسونیک استفاده گردید [۴ و ۱۰]. خشک کردن ذرات در آون در دمای زیر ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد (بمنظور جلوگیری از اکسید شدن) و برای مدت ۳ ساعت صورت گرفت [۴].

هیدروکسید سدیم (۲۵g/l) جهت تثبیت pH حمام در محدوده ۱۲ تا ۱۲/۳ و (۳۰ ml/l) فرمالدند تهیه شدند. فرآیند پوشش‌دهی ذرات حساس و فعال شده در حمام-های الکترولس با ترکیبات یکسان و در دماهای گوناگون ۲۵،۵۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد مطابق با تحقیقات انجام شده [۴]، صورت پذیرفت. پس از انجام عملیات پوشش-دهی، ذرات B₄C کاملاً با آب مقطر شسته شده و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲ ساعت در آون خشک شدند [۳]. هم‌چنین جهت تعلیق پودرها در حمام الکترولس از همزن مغناطیسی استفاده گردید. در این آزمایش بمنظور تعیین درصد مس رسوب کرده بر سطح ذرات B₄C در شرایط دمایی گوناگون از روش آنالیز کمی جذب اتمی استفاده شد. جهت انجام این آنالیز میزان ۰/۱ گرم از پودرهای B₄C با پوشش مس به ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۹۸ درصد افزوده شدند. سپس مس رسوب کرده بر سطح ذرات B₄C خیلی سریع در اسید نیتریک حل شده و از ذرات B₄C جدا شد. در ادامه ذرات B₄C را به کمک کاغذ صافی از محلول جدا کرده و محلول به حجم یک لیتر رسانیده شد و در انتها آنالیز جذب اتمی با استفاده از دستگاه مدل Philips-PU9100x انجام پذیرفت. هم‌چنین جهت بررسی تصویری سطح پودرهای پوشش گرفته از میکروسکوپ الکترونی مدل SEM oxford LEO 440 استفاده گردید و نیز بمنظور دستیابی به ساختار و ترکیب تقریبی پوشش‌های ایجاد شده آنالیز XRD با دستگاه مدل Bruker D8 advance diffractometer بر روی نمونه‌ها صورت گرفت.

نتایج و بحث

بررسی تاثیر زمان فرآیندهای حساس سازی و فعال سازی

تصاویر SEM پودرهای B₄C پوشش مس گرفته که زمان فرآیند حساس سازی و فعال سازی متفاوتی داشتند، مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج بررسی‌ها حاکی از افزایش مقدار مس رسوب کرده بر سطح ذرات B₄C به ازای افزایش در زمان فرآیندهای حساس سازی و فعال-سازی می‌باشد. همانگونه که در شکل (۱) نمایان است

بررسی اثر زمان فرآیندهای حساس‌سازی و فعال-سازی

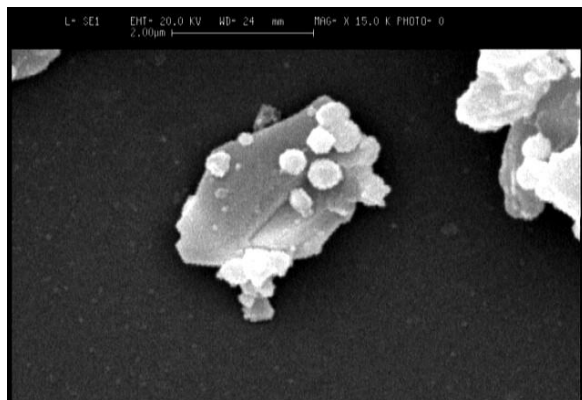
بمنظور بررسی اثر زمان فرآیند حساس‌سازی و فعال‌سازی محلول‌هایی از (۱۴g/l, ۴۰ ml/l) SnCl₂/HCl جهت حساس سازی و (۰/۲g/l ۴ml/l) PdCl₂/HCl جهت فعال‌سازی تهیه شدند. لازم به ذکر است HCl مورد استفاده در هر دو محلول ۳۷٪ وزنی بوده است. ذرات B₄C شسته شده ابتدا وارد محلول‌های حساس سازی با ترکیبات کاملاً یکسان شدند و زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه بمنظور حساس‌سازی ذرات انتخاب گردید. پس از آن ذرات حساس شده در زمان‌های گوناگون، وارد محلول‌های فعال سازی با ترکیبات یکسان شدند. در مرحله فعال‌سازی نیز زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه بمنظور فعال‌سازی ذرات در نظر گرفته شد. در طی فرآیند حساس سازی و فعال‌سازی جهت تعلیق پودرها از هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۲۸۰ دور در دقیقه استفاده شد. لازم به توضیح است که هم‌زدن یکنواخت و با سرعت مناسب محلول در تمامی مراحل پوشش‌دهی الکترولس در تعیین سرعت انجام فرآیند تاثیرگذار است [۱۶]. تاثیر زمان فرآیند حساس‌سازی و فعال‌سازی بر مقدار پوشش مس ایجاد شده با بررسی تصاویر SEM نمونه‌های حساس و فعال شده در زمان‌های گوناگون که همگی در حمام‌های الکترولس با ترکیب یکسان و pH ۱۲ بودند شامل سولفات مس با غلظت (۱۵ g/l)، پتاسیم سدیم تارتارات (۳۶ g/l)، فرمالدئید (۱۲ ml/l) و هیدروکسید سدیم (۱۰ g/l) مورد مطالعه قرار گرفت. از آنجایی که نتایج آزمایش Deepa و همکارانش نشان داد که یکنواختی پوشش مس ایجاد شده در شرایطی که دمای حمام رسوب دهی ۵۰ درجه سانتی‌گراد بوده افزایش یافته است [۴]، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد بمنظور پوشش‌دهی انتخاب گردید.

بررسی اثر دمای فرآیند پوشش‌دهی الکترولس

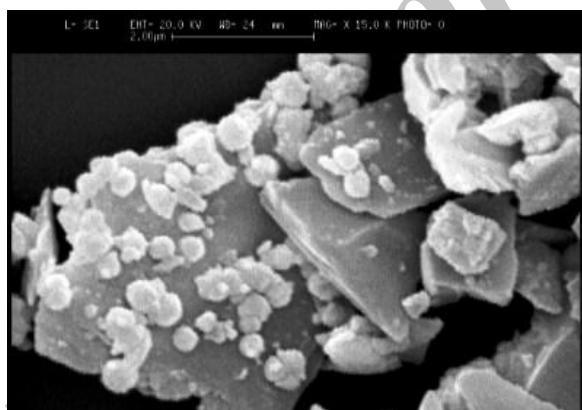
بمنظور پوشش‌دهی، پودرهای حساس و فعال شده B₄C، به حمام الکترولس منتقل شدند. حمام‌های الکترولس شامل سولفات مس آبدار (CuSO₄.5H₂O) با غلظت (۳۳/۳g/l)، پتاسیم سدیم تارتارات (۱۶۶/۶g/l)،

فلز پالادیوم بر روی سطوح افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، با توجه به اینکه رسوب کامل یون‌های پالادیوم و احیا شدن یون‌های پالادیوم به صرف زمان نیاز دارد، لذا ازدیاد زمان فعال‌سازی، مقدار جذب و احیا شدن پالادیوم را بر روی سطح پودرها افزایش می‌دهد در نتیجه جوانه‌های فلزی برای نشست مس بر روی آنها بیش‌تر می‌شود [۱۷].

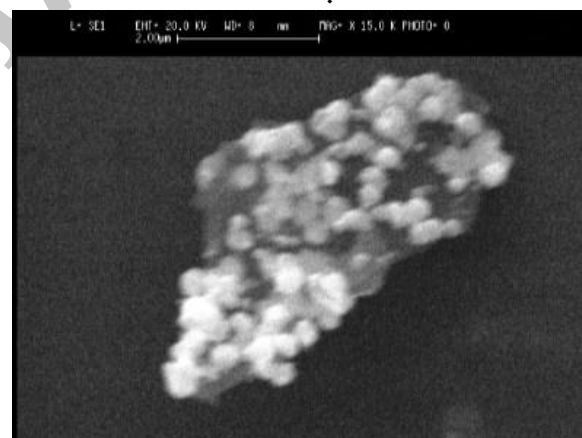
زمان ۳۰ دقیقه بمنظور حساس سازی و فعال سازی ذرات B_4C کافی نبوده و مقدار مس رسوب کرده بسیار ناچیز است و با افزایش زمان فرآیند حساس سازی و فعال سازی به ۶۰ و ۸۰ دقیقه مقدار رسوب‌دهی مس افزایش چشم‌گیری داشته است. این نتایج بیانگر این است که افزایش زمان حساس سازی، باعث تکمیل مرحله نشست یون‌های قلع بر سطح ذرات شده و در حقیقت مکان‌های جوانه زنی



الف



ب



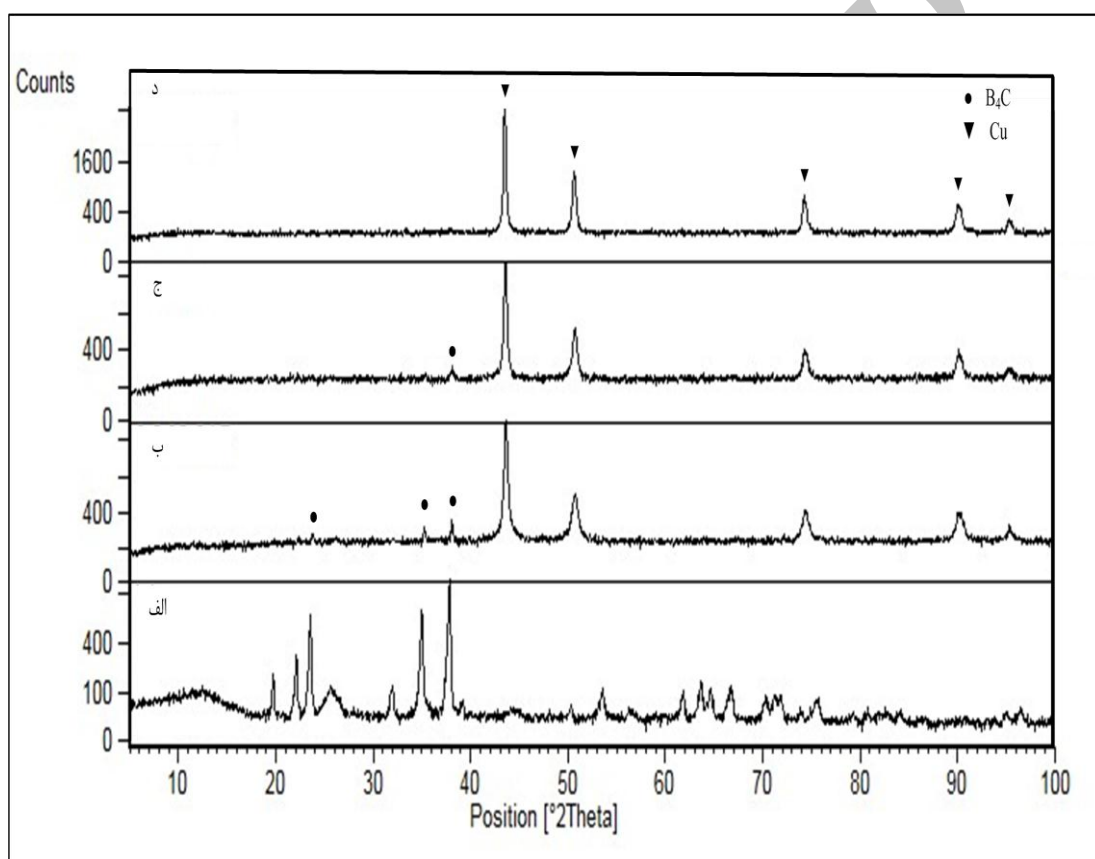
ج

شکل ۱- تصاویر SEM پوشش مس بر روی ذرات B_4C در زمان‌های گوناگون فرآیند حساس سازی و فعال سازی (الف) زمان ۳۰ دقیقه (ب) زمان ۶۰ دقیقه (ج) زمان ۸۰ دقیقه

بررسی تاثیر دمای حمام الکترولس بر مقدار پوشش- دهی به کمک آنالیز XRD

پودرهای حساس و فعال شده B_4C که در حمام‌های الکترولس با ترکیبات کاملاً یکسان و دماهای گوناگون ۲۵،۵۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد پوشش گرفته بودند، جهت تعیین مقدار تقریبی پوشش ایجاد شده، مورد آنالیز XRD قرار گرفتند. آنالیز XRD حضور مس را بر سطح ذرات B_4C تأیید کرده است. نتایج بدست آمده از این آنالیز در شکل (۲) آورده شده است. همان‌گونه که در شکل‌ها

نمایان است با افزایش دما شدت پیک‌های مربوط به ماده-ی زمینه کاهش یافته است به‌گونه‌ای که در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد پیک مربوط به ماده زمینه روی نمودار XRD مشخص نیست. با توجه به کیفی بودن آنالیز XRD عدم تشخیص پیک‌های B_4C (با در نظر گرفتن بدیهی بودن حضور B_4C) می‌تواند بیانگر افزایش مقدار پوشش مس و یکنواختی آن باشد. جهت اطمینان از نتایج این بررسی آنالیزهای جذب اتمی و SEM نیز انجام پذیرفتند.



شکل ۲- الف) طیف XRD مربوط به B_4C شسته شده

ب) طیف XRD مربوط به B_4C پوشش گرفته در حمام الکترولس با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

ج) طیف XRD مربوط به B_4C پوشش گرفته در حمام الکترولس با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد

د) طیف XRD مربوط به B_4C پوشش گرفته در حمام الکترولس با دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد

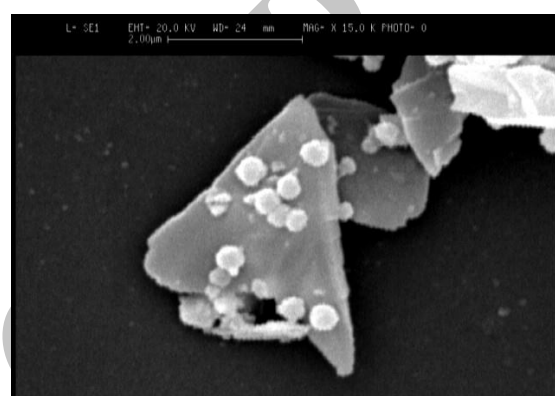
سطح ذرات B_4C رسوب کرده و منطبق با نتایج حاصل از آنالیز XRD است. این نتایج مشابه با نتایج دیگر محققان [۴]، نشان می‌دهد که با افزایش دمای فرآیند الکترولس، مقدار مس رسوب کرده بر سطح ذرات B_4C افزایش یافته است. در واقع بالا رفتن دما سبب افزایش و تسریع احیاء یون‌های مس و اکسید شدن فرمالدئید شده است و نهایتاً قرار گرفتن فلز مس بر سطح فعال شده‌ی ذرات B_4C را به دنبال داشته است [۴].

بررسی تاثیر دمای حمام الکترولس با استفاده از تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی (SEM)

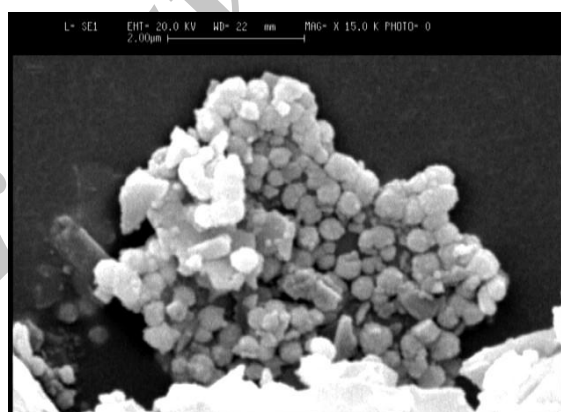
چگونگی تأثیر دما بر مقدار پوشش ایجاد شده بر سطح ذرات سرامیکی به کمک تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی نیز مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۳) تصاویر بدست آمده از نمونه‌های پوشش گرفته در شرایط دمایی گوناگون را نشان می‌دهد. مشاهدات حاکی از حضور ذرات مس می‌باشد که به صورت کروی بر روی



ب



الف



ج

شکل ۳- تصاویر SEM پوشش مس بر روی ذرات B_4C در دماهای گوناگون حمام رسوب‌دهی (الف) دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (ب) دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد (ج) دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد و در زمان ثابت رسوب دهی ۶۰ دقیقه

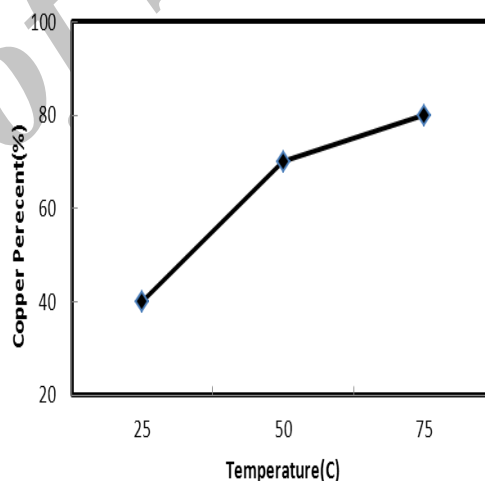
الکترولس از قبیل دما، pH و ترکیب شیمیایی تأثیر مستقیم بر مقدار و یکنواختی پوشش ایجاد شده دارد. بررسی تصاویر SEM نشان داد با افزایش زمان فرآیندهای حساس و فعال سازی مقدار پوشش ایجاد شده به صورت چشمگیری افزایش یافته است، این افزایش بیانگر تکمیل مرحله نشست یون های قلع بر سطح ذرات B_4C و به دنبال آن افزایش جذب و احیا شدن پالادیم بر سطح این ذرات می باشد که نهایتاً باعث افزایش مقدار رسوب مس بر سطح ذرات B_4C می گردد. هم چنین نتایج حاصل از بررسی های XRD، SEM و جذب اتمی اثر افزایش دما را بر مقدار و سرعت رسوب دهی مس نشان داد. بر اساس نتایج حاصل از این پژوهش و مطالعات صورت گرفته [۴]، دما به عنوان یک عامل تسریع کننده واکنش اکسیداسیون فرمالدئید و احیاء شدن یون فلزی عمل می کند و سرعت و مقدار پوشش مس ایجاد شده بر سطح ذرات سرامیکی با دما ارتباط مستقیم دارد.

References

1. S. L. Zhu, L. Tang, Z. D. Cui, Q. Wei, and X. J. Yang, "Preparation of copper – coated β - Sic nanoparticles by electroless plating," *Surface & Coating Technology* 205 (2011) 2985-2988.
2. Kuen-Ming Shu, and G.C. Tu, "The microstructure and the thermal expansion characteristics of Cu/Sic composites." *Materials Science and Engineering A349* (2003) 236-247.
3. J. P. Deepa, V. G. Resmi, T. P. D. Rajan, and C. Pavithran, "Studies on the influence of surface pre- treatment on electroless copper coating of boron carbide particles." *Applied surface Science* 257(2011) 7466-7474.
4. J. P. Deepa, V. G. Resmi, T. PD. Rajan, C. Pavithran and B. C. Pai, "Studies on the effect of processing parameters on electroless coating of copper on boron carbide particles," *Transactions of the Indian Institute of Metals Vol. 64* (2011), pp. 47-51.
5. [5] Ruizhang, LianGao, JinkunGuo, "preparation and characterization of Coated nanoscale cu/sic composite Particles" (2004), pp. 401-404.

مقایسه اثر دما بر مقدار پوشش ایجاد شده به روش آنالیز جذب اتمی

بمنظور تأیید نتایج حاصل از بررسی های قبلی، آنالیز کمی جذب اتمی^۱ بر روی نمونه های پوشش گرفته در دماهای گوناگون انجام پذیرفت. اثر افزایش دمای حمام پوشش دهی بر مقدار درصد مس رسوب کرده در شکل (۴) آورده شده است. نتایج حاصل به صورت واضح افزایش درصد مس رسوب کرده در اثر افزایش دمای فرآیند الکترولس را آشکار می سازد که تکمیل کننده نتایج بدست آمده از آنالیز انجام شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی و XRD می باشد. همان گونه که انتظار می رفت و مطابق با مطالعات محققان دیگر [۴]، همه نتایج بیانگر اثر افزایش دما به عنوان عامل مهمی در تسریع و انجام کامل واکنش - های احیای یون فلزی و نیز افزایش مقدار رسوب دهی در فرآیند الکترولس می باشند.



شکل ۴- نتایج به دست آمده از آنالیز جذب اتمی که تأثیر دما را در مقدار مس رسوب کرده بر سطح ذرات B_4C در pH=۱۲ و زمان ۶۰ دقیقه نشان می دهد.

نتیجه گیری

در فرآیند پوشش دهی الکترولس، مراحل حساس - سازی و فعال سازی از اهمیت بسیار بالایی برخوردارند، به گونه ای که اگر این مراحل با موفقیت انجام نشوند پوشش ایجاد نخواهد شد. علاوه بر این شرایط حمام

¹ - Atomic Absorbtion

- carbide (SiC) and graphite (C) particles," Surface & coating Technology (2011) 1-10.
12. W. Sha, X. Wa, and K.G. Keng, Electroless copper and nickel – phosphorus plating, processing, characterization and modeling, woodhead publishing limited, USA, 2011.
 13. S. G. Sapate, A. Uttarwar, and R. C. Rathod, "Analyzing dry sliding wear behaviour of copper matrix composites reinforced with pre- coated sic particles," Materials and Design 30 (2009) 376-386.
 14. K. Dash, B. C. Ray, and D. chaira, "Synthesis and characterization of copper – alumina metal matrix composite by conventional and spark plasma sintering." Journal of Alloys and compounds 516 (2012) 78-84.
 15. Yongzhong Zhan, Guoding Zhang, "The effect of interfacial modifying on the mechanical and wear properties of Sic/ Cu composites," Materials Letters 57 (2003) 4583-4591.
 16. Wolfgang Riedel ,Electroless Nickel plating ,Finishing publications LTD. England ,1991.
 17. R.L.Meek "Study of electroless Cu plating." J. Electrochem. Soc.,pp.1978-1981, November 1975
 6. Lamia Luo, Yucheng Wu, Jian Li, and YachanZheng, "Preparation of nickel – coated tungsten carbide powders by room temperature ultrasonic – assisted electroless plating," Surface & coatingTechnology (2011), pp.1-5.
 7. Vijaua Kumar Bulasara, Harjyoti Thakuria, Ramgopaluppaluri, Mihirkumarpurkait, "Effect of process parameters on electroless plating and nickel – ceramic composite membrane characteristics," Desalination (2011)195-203.
 8. J. F. Silvain, J. L. Bobet, and J. M. Heintz, "Electroless deposition of capper anto alumina sub-micronic powders and sintering," Composites: Part A 33 (2002) 1387 – 1390.
 9. A. Grosjean, M. Rezazi, J. Jakadoum, and P. Bercot, "Hardness, friction and wear characteristics of nickel – SiCelectroless composite deposite," Surface and coating Technology 137 (2001) 92-96.
 10. Haijun Zhang, Xiangwei Wu, QualiJia, XiaolinJia, "preparation and microwave properties of Ni-Sic ultrafine powder by electroless plating," Materials and Design 28 (2007) 1369-1373.
 11. Soheila Faraji, AfidahAbelulRehim, "A study of electroless copper – phosphorus coatings with the addition of silicon