

## ساخت فوم سلول باز مسی و بررسی ریزساختار آن

مهسا شاهسون<sup>۱</sup>، سید محمد حسین میرباقری<sup>۲\*</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۱/۰۷، ش.ص ۱-۱۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۳۱)

### چکیده

هدف از پژوهش حاضر، ارائه روش ساخت فوم سلول باز مسی با سطح ویژه بالا به روش شیمی تر است. از میان روش‌های مختلف تولید فوم سلول باز فلزی، روش رسوب‌دهی الکتریکی به دلیل تمیز و ارزان بودن نسبت به روش‌های دیگر انتخاب شد. در این روش از اسفنج سلول باز پلیمری (پلی اورتان) به عنوان پیش‌ماده استفاده شد. سپس با انتخاب محلول‌های شیمیایی مناسب طبق یک دانش فنی مشخص، ابتدا سطح فوم پلیمری فعال شده و سپس به کمک روش رسوب‌دهی الکترولس، سطوح فعال شده پلیمر با یک لایه بسیار نازک از فلز مس پوشش گرفت. در مرحله نهایی با به‌کارگیری فرآیند رسوب‌دهی الکتریکی، لایه نازک مسی حاصل از فرآیند الکترولس به ضخامتی که دارای حداقل استحکام لازم است، افزایش داده شد. نتایج نشان می‌دهد که در روش رسوب‌دهی الکتریکی می‌توان ضخامت ۳-۵ میکرونی مرحله الکترولس را به مقادیر ۱۰۰-۱۵۰ میکرون افزایش داد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد، ریزساختار پوشش حاصله به صورت گلوبولار است. همچنین با کنترل ضخامت رسوب مس در مرحله الکترولیز می‌توان سطح ویژه فوم را افزایش داد. نتایج نشان می‌دهد که زمان بهینه فرآیند الکترولس بین ۵ تا ۷ دقیقه و زمان الکترولیز یک ساعت است و فوم سلول باز مسی به دست آمده سبک بوده و سطح ویژه بالایی برای تبادل حرارت دارد.

**واژه‌های کلیدی:** اسفنج سلول باز پلیمری (پلی اورتان)، رسوب‌دهی الکتریکی، رسوب‌دهی الکترولس، فوم سلول باز مسی، سطح ویژه.

<sup>۱</sup> - کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

<sup>۲</sup> - دانشیار گروه مهندسی متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

\* - نویسنده مسئول مقاله: Smhmirbagheri@aut.ac.ir

## پیشگفتار

در دسته‌بندی جدید، مواد مهندسی به شش گروه تقسیم می‌شوند که این گروه‌ها عبارتند از: فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها، کامپوزیت‌ها، مواد طبیعی و مواد متخلخل [۱]. دسته‌ای از مواد متخلخل که اصطلاحاً فوم نامیده می‌شوند، گروه جدیدی از مواد مهندسی با چگالی کم هستند که خواص فیزیکی، مکانیکی، حرارتی و الکتریکی منحصر به فردی دارند. خانواده مواد مهندسی متخلخل به سه دسته فوم‌های سرامیکی، فوم‌های پلیمری و فوم‌های فلزی تقسیم می‌شوند. در حال حاضر فوم‌های فلزی به دلیل اینکه مجموعه‌ای از خواص غیرمعمول را از خود نشان می‌دهند، بیش‌تر مورد توجه پژوهشگران قرار دارند [۲].

فوم‌های فلزی به دو دسته سلول باز و سلول بسته تقسیم می‌شوند. فوم‌های سلول بسته دارای مجموعه‌ای از حفرات هستند که به یکدیگر راه ندارند؛ ولی در فوم‌های سلول باز حفرات به همدیگر راه دارند، پس دارای سطح ویژه بسیار زیادی هستند [۳]. سطح ویژه زیاد، باعث افزایش انتقال حرارت و بار الکتریکی یا تبادل یونی (الکترونی) بین سطح فوم و محلول غوطه‌ور در آن می‌شود و به همین دلیل فوم‌های سلول باز در مبدل‌های حرارتی، الکترودهای مصرف‌شونده باتری‌ها، فیلترهای دما بالا و جاذب‌های الکترومغناطیسی استفاده می‌شوند [۴]. در میان جنس‌های مختلف فوم‌های سلول باز فلزی، فوم‌های آلومینیمی و مسی به دلیل رسانایی حرارتی و الکتریکی بهتر آلومینیوم و مس نسبت به سایر فلزات بیش‌تر مورد توجه قرار دارند [۵].

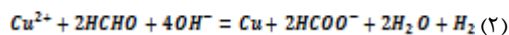
برای تولید فوم‌های سلول باز فلزی از روش‌های مختلفی از جمله ریخته‌گری، رسوب‌دهی فیزیکی بخار، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی و غیره استفاده می‌شود. این روش‌ها بعضاً به صورت نیمه صنعتی در صنایع با تکنولوژی بالا به کار گرفته می‌شوند. در میان این روش‌ها، روش رسوب‌دهی الکتریکی یا الکتروشیمیایی به دلیل تمیز و ارزان بودن نسبت به بقیه روش‌ها، به‌طور گسترده‌ای برای ساخت فوم‌های فلزی سلول باز استفاده می‌شود [۵، ۱]. در حقیقت رسوب‌دهی الکتریکی روشی برای ایجاد پوششی چسبنده، چگال و یکنواخت از یک فلز روی سطح پیش‌ماده با استفاده از جریان الکتریسته است.

پوشش ایجاد شده می‌تواند جنبه تزئینی یا محافظتی داشته و یا برای بهبود بعضی خواص آن سطح به وجود آمده باشد [۶]. در صورت ساخت فوم فلزی به علت اینکه سطح در واحد حجم ظاهری آن بسیار بالا است، به‌طوری که یک مکعب از فوم فلزی با ابعاد یک سانتیمتر مکعب و دانسیته ظاهری  $0.7 \text{ g/cm}^2$  سطحی حدود  $35$  سانتیمتر مربع دارد نه  $6$  سانتیمتر مربع، پس در انتقال حرارت چون مقدار حرارت منتقل شده با سطح تبادل گرما براساس رابطه فوریه  $Q=A.k.(dT/dx)$  رابطه مسقیم دارد؛ اگر این سطح دو برابر شود انتقال حرارت نیز دو برابر می‌شود. از این‌رو برای فوم مذکور چون سطح تبادل حرارت تقریباً  $6$  برابر شده است، مقدار انتقال حرارت هم  $6$  برابر می‌شود. به همین دلیل ساخت فوم‌های مسی یا آلومینیمی دارای دانش فنی بالا بوده و به علت راندمان فوق‌العاده بالای آن‌ها به عنوان مواد پیشرفته شناخته می‌شوند.

رسوب‌دهی الکتریکی روی پلیمر اصطلاحاً آبکاری پلاستیک نامیده می‌شود. محصولات پلیمری متراکم یا چگال، اشکال ورقه‌ای یا متراکم حجمی مانند ورق‌های بسته‌بندی، میز و صندلی‌های پلیمری، قابلیت رسانا شدن سطحی (فعالسازی یونی سطوح) را دارند؛ اما فوم‌هایی که دارای ساختار متخلخل هستند، به راحتی سطح آن‌ها فعال نمی‌شود و نشان‌دهنده یون‌های فلزی روی آن‌ها دارای دانش فنی خاص خود است. از این‌رو تحقیقات زیادی روی این موضوع در حال انجام است. با توجه به اینکه فوم پلیمری نارسا است، مهم‌ترین مرحله قبل از رسوب‌دهی الکتریکی، رسانا کردن سطح آن است. این فرآیند نقش بسیار مهمی در کیفیت پوششی فلزی که بعداً ایجاد خواهد شد، دارد. امروزه روش‌هایی مانند تبخیر در خلا، آبکاری قوس یون، اسپاترینگ کاتد، پوشش‌دهی با دوغاب رسانای الکتریکی و رسوب‌دهی الکترولس برای رسانا کردن سطح پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵، ۹، ۱۱].

میان تمام روش‌های گفته شده برای رسانا کردن سطح، رسوب‌دهی الکترولس روش متداولی برای رسوب دادن و ایجاد یک لایه فلزی روی سطوح نارسا به ویژه پلیمرها است؛ زیرا در آن از محلول‌های آبی استفاده می‌شود که باعث‌تر شدن سطح اسفنج پلیمری و پوشش‌دهی تمام سطوح داخلی تخلخل‌ها می‌شود؛ درحالی‌که در

کمپلکس کننده و افزودنی‌های دیگری است. در رسوب-دهی الکترولس مس معمولا از فرمالدهید (HCHO) به عنوان عامل کاهنده استفاده می‌شود که در این صورت روی سطح پیش‌ماده پلیمری فعال شده، واکنش (۲) رخ می‌دهد:



بعد از انجام شدن این مرحله سطح فوم رسانا می‌شود و قابلیت تبادل الکترون خواهد داشت. ۷- فرایند رسوب-دهی الکتریکی یا الکترولیز؛ این مرحله یک فرآیند کاملا جدا است؛ زیرا در مرحله قبل پیش‌ماده کاملا با فلز مس پوشش داده شده و فوم سلول باز مسی تولید شده است. در این مرحله هدف، افزایش ضخامت پوشش فلزی ایجاد شده در مرحله الکترولس است [۱۳-۱۲]. در این پژوهش ابتدا فوم سلول باز مسی تولید شده و سپس اثر مدت زمان مرحله الکترولس و الکترولیز بر ضخامت لایه مسی رسوب کرده و مورفولوژی رسوب‌ها بررسی می‌شود.

### مواد و روش‌ها

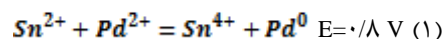
به‌طور کلی روش تولید فوم سلول باز در پژوهش حاضر شامل دو قسمت است. یکی طبق آنچه در مقدمه گفته شد، مجموعه فرآیندهای است که انتهای آن منجر به فرایند الکترولس شود و دوم فرایند الکترولیز. تمامی محلول‌هایی که در این دو قسمت استفاده شده براساس آزمون‌های سعی و خطا با توجه به مطالعه مقالات موجود در این زمینه برای ساخت فوم مسی توسعه داده شده‌اند. مراحل پژوهش در شکل ۱ ارائه شده است. در ادامه به جزییات مواد مصرفی اشاره می‌شود.

### مواد مصرفی

#### پیش‌ماده

در پژوهش حاضر از اسفنج سلول باز پلیمری (پلی اورتان)، با دانسیته نسبی  $0.15 \text{ g/cm}^2$  و میزان تخلخل ۹۰٪، با ظاهری که در شکل a-۲ نشان داده شده است، استفاده شد. همچنین در شکل b-۲ ضخامت تقریبی یال‌های این اسفنج که به کمک میکروسکوپ الکترونی روبش (SEM) گرفته شده است، نشان داده شده تا با ضخامت بعد از پوشش‌دهی با فلز مس مقایسه و ضخامت لایه پوشش داده شده تخمین زده شود.

روش‌های دیگر در تمام قسمت‌های داخل تخلخل‌ها پوشش ایجاد نمی‌شود. مثلا در روش اسپاترینگ فقط سطوح و خلل و فرج‌های بیرونی پوشش داده می‌شوند و حفرات داخلی اسفنج اصلا پوشش‌دهی نمی‌شود. پس روش‌های مبتنی بر محلول‌های آبی یا شیمی تر به علت عدم این محدودیت کاربرد بیشتری دارند و بیش‌تر مورد علاقه محققین هستند [۸،۶،۱۰]. خلاصه این تحقیقات برای تولید فوم مسی به کمک پیش‌ماده پلیمری، به صورت زیر است: ۱- انتخاب پیش‌ماده پلیمری؛ ۲- شستشو و چربی‌زدایی؛ ۳- مرحله اچ کردن؛ که به کمک اسید، سطح پلیمر اکسید شده و در اثر پاره شدن زنجیرهای پلیمری سطح پلیمر خاصیت آبدوستی پیدا می‌کند. ۴- مرحله حساس‌سازی سطح؛ که هدف در این مرحله نشان دادن یک لایه فلز اولیه روی سطح پیش‌ماده پلیمری است. این کار سبب بهبود جذب شیمیایی و رسوب کردن فلز مورد نظر در مرحله الکترولس می‌شود. حساس کردن سطح معمولا با قرار دادن پیش‌ماده اچ شده در محلول قلع (II) کلرید و هیدروکلریک اسید انجام می‌شود. در این حالت یون‌های قلع موجود در محلول به صورت فیزیکی جذب نقاطی که در مرحله اچ خورده شده بودند، می‌شوند [۹،۵]. ۵- مرحله فعال‌سازی؛ در این مرحله سطح پیش‌ماده پلیمری در محلولی حاوی فلزی قرار می‌گیرد که جذب شیمیایی سطح می‌شود. این فلز طوری انتخاب می‌شود که بتواند فلزی که در مرحله الکترولس استفاده می‌شود را احیا کند. این کار با قرار دادن پیش‌ماده حساس شده در محلول پالادیوم کلرید و هیدروکلریک اسید انجام می‌شود. در این مرحله دو نیم واکنش رخ می‌دهند که از ادغام آن‌ها واکنش (۱) رخ می‌دهد:

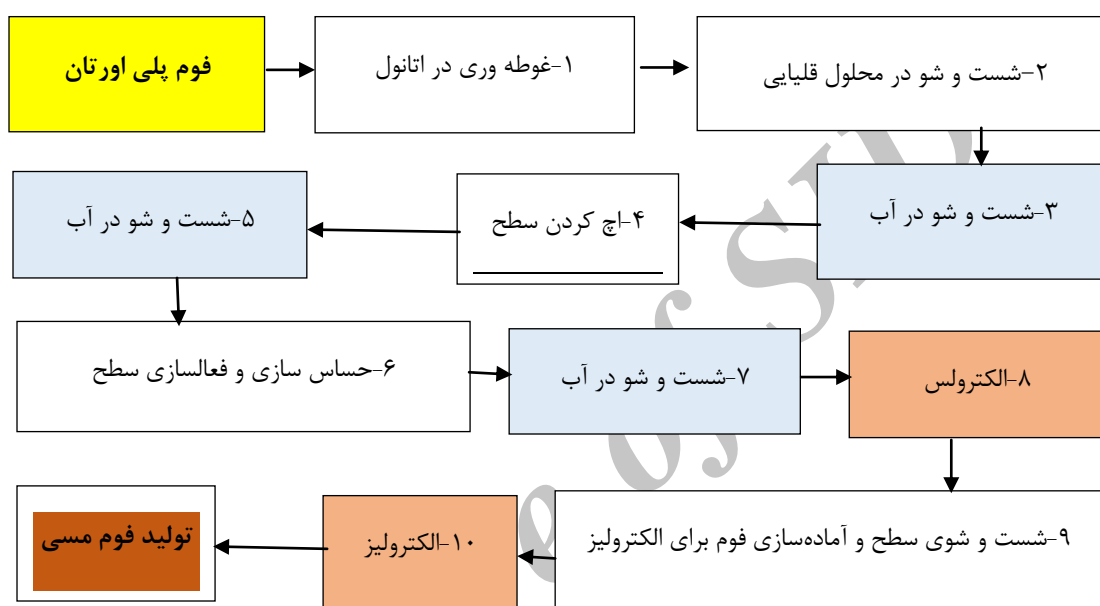


واکنش (۱) به علت داشتن انرژی آزاد گیبس منفی به‌طور خودبه‌خودی انجام می‌شود. پس فلز پالادیوم روی سطح پلیمر رسوب می‌کند. به جای پالادیوم می‌توان از پلاتین یا نقره هم به عنوان فعال کننده استفاده کرد [۸،۵]. ۶- مرحله الکترولس؛ که در این مرحله پیش‌ماده پلیمری فعال شده در مرحله قبلی در محلولی حاوی یون‌های فلزی که قرار است روی پیش‌ماده پوشش داده شود، قرار داده می‌شود (مانند محلول مس). محلول الکترولس شامل یون‌های فلز، یک عامل کاهنده، عوامل

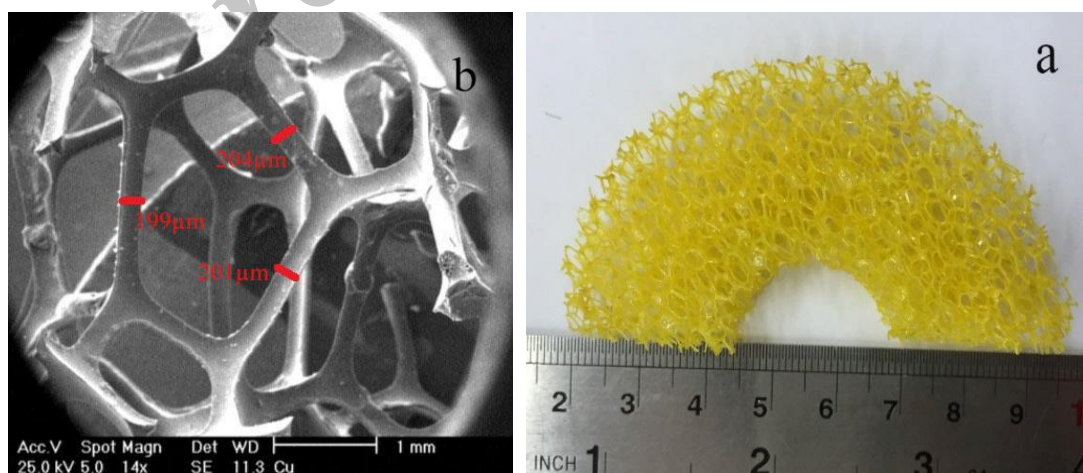
## محلول‌های استفاده شده

در پژوهش حاضر مواد مصرفی و غلظت آن‌ها بر اساس سعی و خطا و مطالعه متون علمی تهیه شده‌اند [۳،۷]. مواد و غلظت محلول شست و شو در جدول ۱ ارائه شده است. در جدول ۲ مواد و غلظت محلول اچ ارائه شده است. محلول حساس کردن سطح پیش‌ماده حاوی قلع(II) کلرید با غلظت ۵۰ g/l و هیدروکلریک اسید با

غلظت ۱ mol/l است. محلول فعالسازی سطح پیش‌ماده حاوی پالادیوم کلرید با غلظت ۰/۵ g/l و هیدروکلریک اسید با غلظت ۱ mol/l است. مواد و محلول‌های فرآیندهای الکترولس و الکترولیز به ترتیب در جداول ۳ الی ۴ ارائه شده است.



شکل ۱- سیکل پژوهش برای تولید فوم سلول باز مسی



شکل ۲- اسفنج سلول باز پلیمری (پلی اورتان) با ۹۰ درصد حجمی تخلخل (a) تصویر ظاهری (b) تصویر SEM

جدول ۱- مواد مصرفی محلول شست و شو. در آب مقطر

ردیف	ماده	غلظت	مقدار مورد نیاز برای حجم ۲۵۰ CC
۱	سدیم هیدروکسید	۳۵ g/l	۸/۷۵ گرم
۲	سدیم کربنات	۲۵ g/l	۶/۲۵ گرم
۳	سدیم فسفات	۱۰ g/l	۲/۵ گرم

جدول ۲- مواد مصرفی محلول اچ. در آب مقطر

ردیف	ماده	غلظت	مقدار مورد نیاز در حجم ۱۰۰ CC
۱	پتاسیم پرمنگنات	۱ g/l	۰/۱ گرم
۲	سولفوریک اسید	۰/۵ ml/l	۰/۱۲۵ سی سی

جدول ۳- مواد مصرفی محلول الکترولس. در آب مقطر

ردیف	ماده	غلظت	مقدار مورد نیاز در حجم ۲۵۰ CC
۱	سولفات مس آبدار	۲۵ g/l	۶/۲۵ گرم
۲	نمک راشل	۳۰ g/l	۷/۵ گرم
۳	سدیم ادتا	۲۰ g/l	۵ گرم
۴	پتاسیم هگزافرات	۲۵ mg/l	۶/۲۵ میلی گرم
۵	فرمالدهید	۵ ml/l	۱/۲۵ سی سی

جدول ۴- مواد مصرفی محلول الکترولیز. در آب مقطر

ردیف	ماده	غلظت	مقدار مورد نیاز در حجم ۲۵۰ CC
۱	سولفات مس آبدار	۸۰ g/l	۲۰ گرم
۲	سدیم سولفات	۱۰۰ g/l	۲۵ گرم

## فرآیند ساخت

مطابق شکل ۱ می‌توان روش تولید فوم سلول باز مسی را به این شرح بیان کرد:

۱- ابتدا قطعه‌ای از اسفنج پلیمری به مدت ۱ دقیقه در اتانول قرار می‌گیرد و سپس به مدت ۵ دقیقه در محلول شست و شو جدول ۱ قرار می‌گیرد. این مرحله به منظور چربی زدایی از سطح اسفنج انجام می‌شود؛ زیرا وجود هرگونه آلودگی و چربی روی سطح مانع از انجام شدن واکنش‌های مرحله بعدی می‌شود.

۲- سپس اسفنج به مدت ۱۰ دقیقه در محلول اچ با دمای ۴۵ درجه سلسیوس قرار می‌گیرد و بعد از اتمام این مرحله با آب مقطر شسته می‌شود. در این مرحله سطح اسفنج به علت قرار گرفتن در محلول به شدت اکسند و

حاوی یون‌های پرمنگنات و یون‌های هیدرونیوم، و با شکسته شدن زنجیره‌های سطح پلیمر، خورده شده و سطحی زبر روی الیاف اسفنج ایجاد می‌کند که یون‌های فلزی در مرحله بعدی می‌توانند جذب این زبری‌ها شوند. این مرحله اصطلاحاً اچ کردن نامیده می‌شود.

۳- در مرحله بعدی اسفنج اچ شده به مدت ۱۰ دقیقه در محلول حساس سازی با دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار می‌گیرد. در این مرحله یون‌های قلع موجود در محلول به طور فیزیکی جذب سطح می‌شوند.

۴- بعد از مرحله حساس سازی، اسفنج مستقیماً وارد محلول فعال‌سازی با دمای محیط می‌شود و بعد از ۱ دقیقه از محلول بیرون آورده شده و با آب مقطر شسته می‌شود.

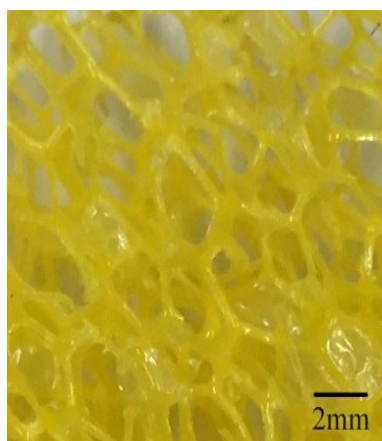
می‌گیرند. الکترولیت این سیستم مطابق جدول ۴ است. برای فرآیند الکترولیز جریان طوری تنظیم می‌شود که آزاد شدن حباب‌های هیدروژن روی سطح اسفنج دیده نشوند. در پایان مرحله الکترولیز، فوم مسی تولید شده است.

### نتایج و بحث

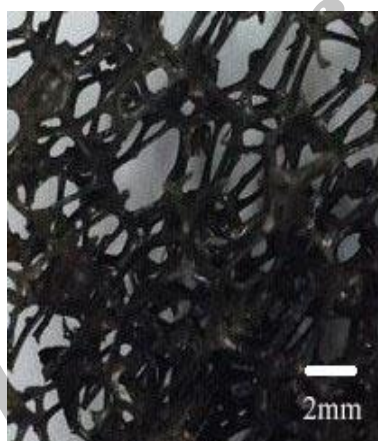
انجام مراحل ۱ الی ۱۱ مطابق شکل ۱ منجر به تولید یک فوم سلول باز مسی می‌شود. شکل ۳ ظاهر اسفنج سلول باز پلیمری (پلی اورتان) را پس از هر مرحله از فرایندهای ذکر شده نشان می‌دهد. در مرحله نهایی، فوم مسی سلول باز که هدف اصلی این پژوهش است، تولید شده است.

در این مرحله یون‌های پالادیوم با یون‌های قلع که جذب سطح شده بودند، واکنش می‌دهند و روی سطح اسفنج احیا می‌شوند که در نتیجه رنگ سطح تغییر می‌کند. ۵- پس از اینکه سطح اسفنج فعال شد، در محلول الکترولیس با دمای ۵۵ درجه سلسیوس قرار می‌گیرد. هنگامی که مس شروع به احیا روی سطح اسفنج می‌کند، حباب‌های هیدروژن در محلول آزاد می‌شود. اسفنج تا زمانی که فلز مس روی سطح آن احیا شود و دیگر حباب هیدروژنی آزاد نشود، درون محلول باقی می‌ماند. مدت زمان تقریبی این مرحله بین ۴ تا ۱۰ دقیقه است.

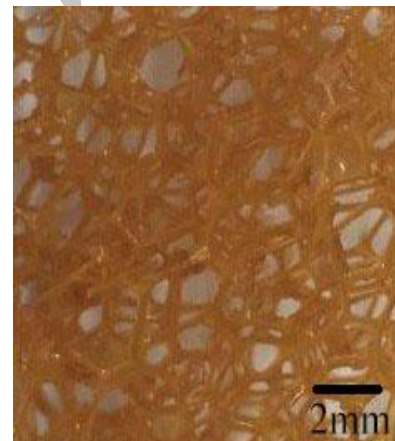
۶- برای افزایش ضخامت مس رسوب کرده روی اسفنج با توجه به رسانا شدن سطح آن بعد از مرحله الکترولیس، از فرآیند رسوب‌دهی الکترولیتی یا الکترولیز استفاده می‌شود [۱۲]. در این مرحله اسفنج رسانا شده به عنوان کاتد و یک فویل مسی به عنوان آند سیستم الکترولیز قرار



فوم پلی اورتان پس از شست و شو



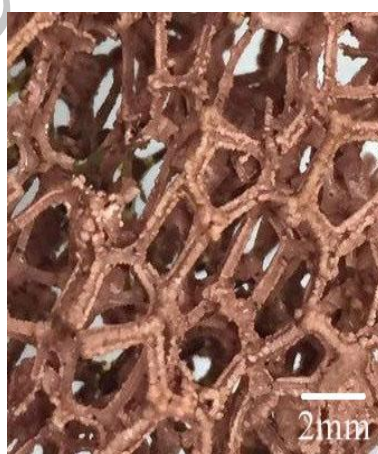
فوم پلی اورتان پس از اچ



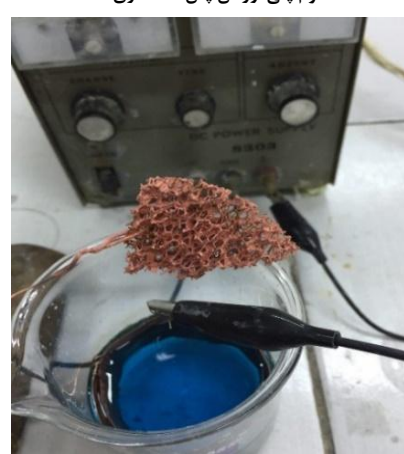
فوم پلی اورتان پس فعالسازی



فوم پلی اورتان پس از الکترولیس



فوم پلی اورتان پس از الکترولیز



شمایی از فرآیند الکترولیز

شکل ۳- شکل ظاهری مراحل تبدیل فوم پلی اورتان به فوم سلول باز مسی



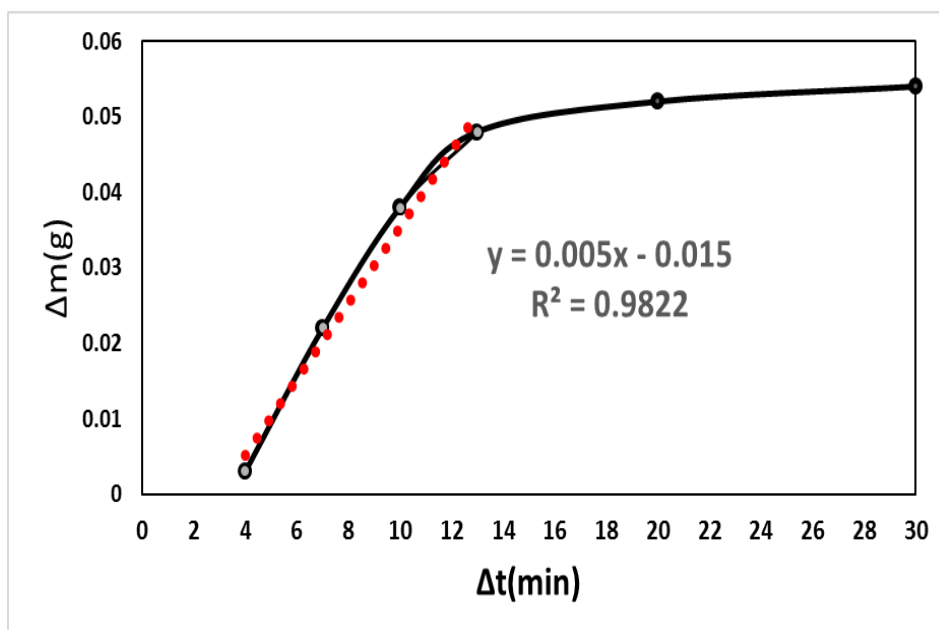
## بررسی سینتیک و ریزساختار رسوب مس در فرایند الکترولس

برای بررسی اثر مدت زمان قرار گرفتن اسفنج پلیمری در محلول الکترولس بر ضخامت لایه رسوب کرده روی آن، شش نمونه تقریباً هم وزن که به طور یکسان آماده شده بودند، در محلول الکترولس قرار داده شدند. زمانی که روی تمامی نمونه‌ها یک لایه مس قرار گرفت و دیگر حباب هیدروژنی روی اسفنج آزاد نشد، یک اسفنج از داخل محلول خارج شد. سپس با فاصله زمانی مشخصی اسفنج‌های بعدی از داخل محلول خارج شدند. بعد از اینکه اسفنج‌ها همگی خشک شدند، مجدداً توزین شدند. در این آزمایش و با استفاده از محلول الکترولس ساخته شده، تقریباً ۴ دقیقه طول می‌کشد تا اولین لایه مسی روی سطح اسفنج رسوب کند. نتایج مربوط به تغییرات وزن طی پوشش‌دهی در زمان‌های مختلف در جدول ۵ ارائه شده است. شکل ۴ نمودار تغییرات وزن نمونه‌های شماره ۱ تا ۶ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش زمان، وزن نمونه‌ها با گذشت زمان تا ۱۳ دقیقه اول با یک شیب ثابت زیاد می‌شود و با طولانی‌تر شدن زمان از ۱۳ دقیقه به بعد این شیب از بین می‌رود و به یک حالت پایدار می‌رسد. یکی از علت‌های رسیدن به پایداری، ایجاد شدن یک لایه اکسیدی روی سطح پوشش مسی است؛ زیرا رنگ پوشش مسی بعد از زمان ۱۰ دقیقه تقریباً تیره می‌شود که نشان‌دهنده ایجاد شدن پوشش

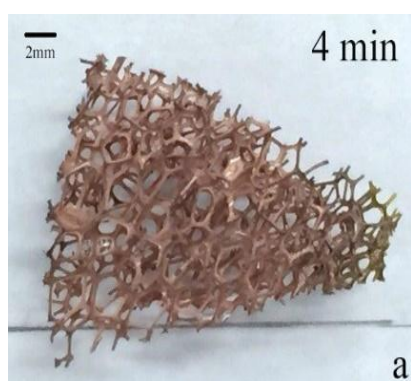
CuO روی سطح است. شکل ۵ نشان‌دهنده تصاویر ظاهری اسفنج‌های به دست آمده از جدول ۵ طی فرایند الکترولس به ترتیب در زمان‌های ۴، ۷، ۱۰ و ۱۳ دقیقه است. براساس رنگ ظاهری نمونه‌ها به نظر می‌رسد که زمان ۷ دقیقه برای پایان عملیات الکترولس مناسب باشد. در شکل ۶ تصاویر SEM این چهار نمونه الکترولس شده ارائه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود پس از ۷ دقیقه افزایش ضخامت پوشش مسی با حفره‌دار شدن سطح پوشش همراه است. با توجه به اینکه منشاء این تغییر رنگ اکسید شدن مس است، آنالیز EDS از سطح نمونه گرفته شد. نتایج در شکل ۷ نشان از مقدار بالای اکسیژن دارد و تایید می‌کند، مقادیر زیادی از مس اکسید شده است. لذا زمان بیش‌تر از ۵-۷ دقیقه به علت اکسید شدن پوشش مسی مناسب نیست. همچنین تصاویر نشان می‌دهند که ضخامت پوشش پس از زمان ۷ دقیقه، حدود ۳ تا ۵ میکرون است و به این مفهوم است که اسفنج پلیمری کاملاً با یک لایه نازک به ضخامت متوسط تقریباً ۴ میکرون پوشیده شده است و بیش‌تر از این مقدار ضخامت پوشش مسی افزایش نمی‌یابد. بنابراین بهترین زمان الکترولس با سطح صاف و بدون حفره ۷ دقیقه و با ضخامت تقریبی ۴ میکرون خواهد بود و افزایش زمان به ۱۰ دقیقه اگرچه همراه با افزایش ضخامت است؛ ولی به علت اکسید شدن سطح فوم و کاهش سرعت فرآیند مقرون به صرفه نیست.

جدول ۵- نتایج تغییرات وزن با زمان در مرحله الکترولس

شماره نمونه	زمان (min)	وزن اولیه (g)	وزن ثانویه (g)	تغییرات وزن (g)
۱	۴	۰/۰۶۸	۰/۰۷۱	۰/۰۰۳
۲	۷	۰/۰۶۸	۰/۰۹۰	۰/۰۲۲
۳	۱۰	۰/۰۶۸	۰/۱۰۶	۰/۰۳۸
۴	۱۳	۰/۰۶۸	۰/۱۱۶	۰/۰۴۸
۵	۲۰	۰/۰۶۸	۰/۱۲۰	۰/۰۵۲
۶	۳۰	۰/۰۶۸	۰/۱۲۲	۰/۰۵۴



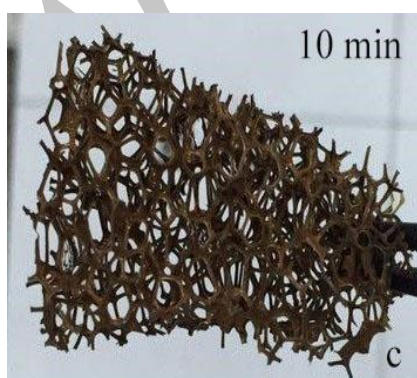
شکل ۴- تغییرات وزن با زمان در مرحله الکترولس



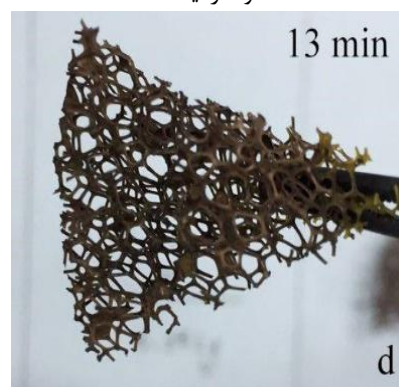
نمونه ردیف ۱



نمونه ردیف ۲



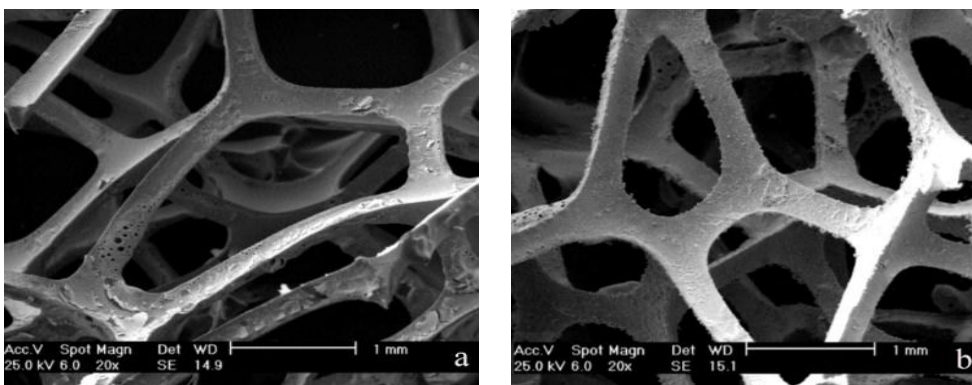
نمونه ردیف ۳



نمونه ردیف ۴

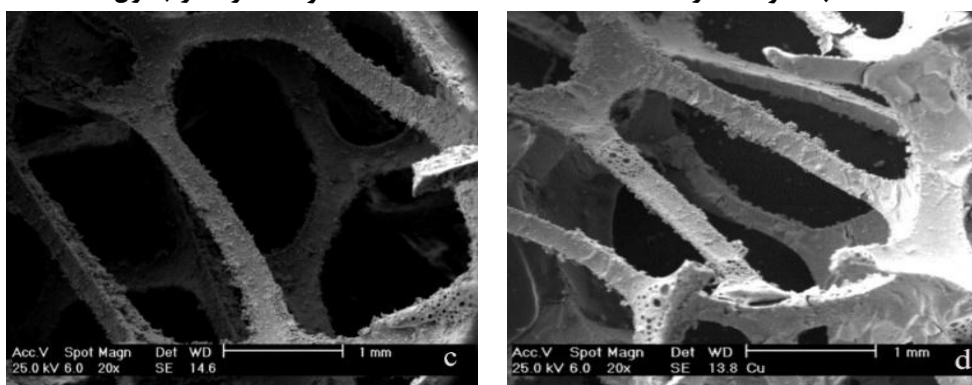
شکل ۵- نمونه‌های الکترولس شده از چهار ردیف اول جدول ۵





الف) نمونه شماره ۱ از جدول ۳

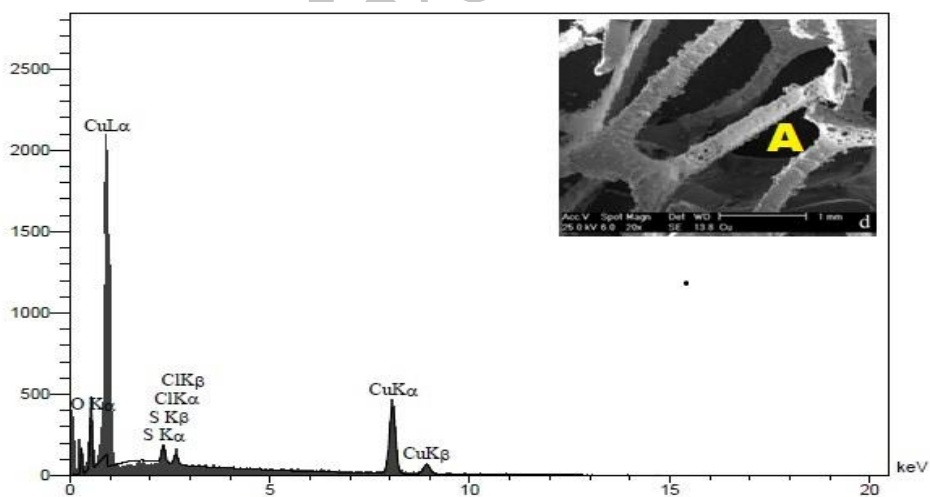
ب) نمونه شماره ۲



ج) نمونه شماره ۳

د) نمونه شماره ۴

شکل ۶- تصاویر SEM نمونه‌های الکتروپرس شده از جدول ۳: الف) نمونه شماره ۱، ب) نمونه شماره ۲، ج) نمونه شماره ۳، د) نمونه شماره ۴



Quantitative Results

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Formula	Ox%	Cat#
C	Ka	40.2	29.5692	0.1202	0.0584	28.11	48.04	0.2077		0.00	0.00
O	Ka	116.9	29.5692	0.1481	0.0719	29.10	37.32	0.2472		0.00	0.00
S	Ka	58.3	0.7282	0.0256	0.0124	1.67	1.07	0.7434		0.00	0.00
Cl	Ka	37.5	0.7282	0.0178	0.0086	1.12	0.65	0.7701		0.00	0.00
Cu	Ka	372.6	0.9051	0.6882	0.3341	40.00	12.92	0.8353		0.00	0.00
				1.0000	0.4855	100.00	100.00			0.00	0.00

شکل ۷- آزمون EDS سطح نمونه الکتروپرس شده پس از ده دقیقه

الکترولیز به خوبی انجام شده است و مکانیزم رسوب مس به صورت کلوخه‌ای یا گلوبولار بوده که با نتایج سایر محققین همخوانی دارد؛ اما با گذشت زمان این رسوبها نامتقارن تر رشد کرده‌اند. همچنین رسوبها دارای ساختار متخلخل هستند که این تخلخلها در اثر احیا شدن هیدروژن روی سطح فوم ایجاد شده‌اند. همچنین ذرات مس بیش‌تر در لبه شاخه‌ها رسوب کرده‌اند تا در وسط شاخه‌ها و این نشان می‌دهد که تیزی لبه‌ها مکان مرجحی برای جوانه‌زنی و رشد ذرات در حال احیا است. در فرآیند الکترولیز برخلاف الکترولس با افزایش زمان اکسید مس تشکیل نمی‌شود. برای این ادعا قسمتی از سطح نمونه (تصویر راست شکل ۱۲) آنالیز EDS شد. نتایج این آنالیز در شکل ۱۴ ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که هیچ‌گونه اکسید در این نمونه بلافاصله بعد از تولید وجود ندارد.

همچنین آزمون BET برای تعیین سطح ویژه انجام شد و مقدار سطح ویژه فوم‌های مسی در زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه را به ترتیب برابر ۰/۱۵، ۰/۹۴، ۰/۸۵ و ۱/۰۱  $m^2/g$  نشان داد. افزایش لایه رسوب بیش از حد منجر به تخلخل‌های سطحی ریز می‌شود و سطح رسوبات گلوبولار مانند آنچه در شکل ۱۱ الی ۱۲ نشان داده شده است، نیز در روش BET حساب می‌شود. لذا زمان کم الکترولیز مانند ۳۰ دقیقه و همچنین زمان بالای الکترولیز مانند ۱۲۰ دقیقه مناسب برای تولید فوم مسی نیستند. به نظر می‌رسد با در نظر گرفتن دانسیته فوم و سطح ویژه آن و همچنین سرعت تولید بالا (راندمان بالا) زمان یک ساعت در پژوهش حاضر بهینه باشد.

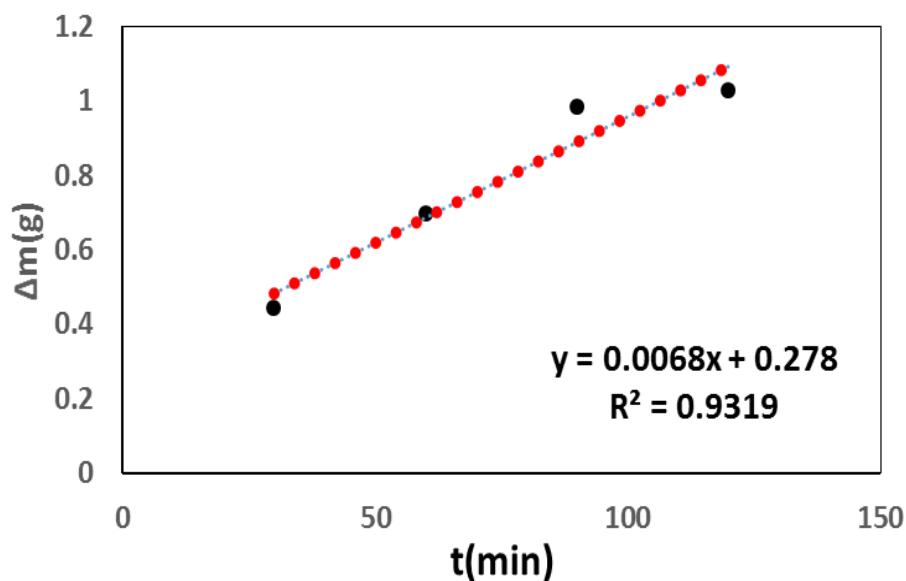
در پایان نتیجه می‌شود که طراحی محلول‌های مندرج در جداول ۱ الی ۴ توانسته‌اند دانش فنی تولید فوم سلول باز مسی را ارائه کنند. همچنین با توجه به آزمون سعی و خطا مقدار غلظت‌های محلول‌های مورد استفاده به حداقل رسیده است. از این رو می‌توان ادعا نمود که در پژوهش حاضر دانش فنی تولید فوم سلول باز مسی سبک با دانسیته  $0.85 \text{ g/cm}^3$  و سطح ویژه بالا  $0.94 \text{ m}^2/g$  به دست آمده است.

## بررسی سینتیک و ریزساختار رسوب مس در فرآیند الکترولیز

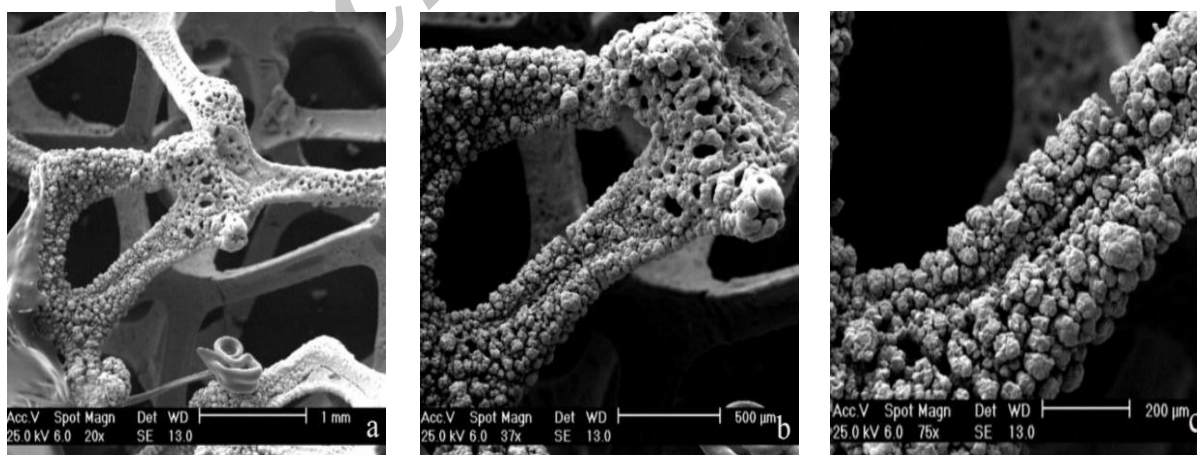
به منظور ارزیابی اثر زمان الکترولیز در تهیه فوم مسی، از چهار نمونه تقریباً هم وزن که از مرحله الکترولس به دست آمده بود، استفاده شد. سپس نمونه‌ها در محلول الکترولیز به منظور پوشش‌دهی در زمان‌های مختلف ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه قرار گرفتند و نتایج به دست آمده در جدول ۶ ارائه شده است. همان‌گونه که در جدول ۶ دیده می‌شود، با افزایش زمان، وزن نمونه‌های الکترولیز شده بیش‌تر شده است؛ یعنی با گذشت زمان مس بیشتری روی فوم احیا می‌شود پس ضخامت لایه رسوب کرده نیز بیش‌تر می‌شود. این تغییرات وزن در شکل ۸ برای مقایسه بهتر ارائه شده است؛ به نظر می‌رسد این تغییرات همواره صعودی است و با توجه به محلول استفاده شده و سطح ثابت اسفنج‌ها تقریباً دارای شیب ثابت  $0.068$  میلی گرم بر دقیقه است. برای ارزیابی سطح و به دست آوردن ضخامت پوشش رسوب کرده، تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل ۹ الی ۱۱ به ترتیب برای سه زمان ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در سه بزرگنمایی مختلف ارائه شده است تا به کمک آن‌ها بتوان علاوه بر سینتیک رشد این پوشش، توپوگرافی سطح را نیز مورد بررسی قرار داد؛ چرا که سطح نهایی فوم سلول باز مسی برای کاربری در مبدل‌های حرارتی همین سطح خواهند بود. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، با بزرگ نمودن سطح فوم مسی در تصاویر چهارگانه شکل‌های ۹ الی ۱۱ (از سمت چپ به راست)، این سطوح دارای زبری سطحی در مقیاس میکرون هستند و به ترتیب با گذشت زمان از ۳۰ دقیقه به بالاتر، زبری سطح در تمام یال‌های فوم شدت می‌گیرد طوری که می‌تواند سطح موثر فوم را بالاتر ببرد. اگرچه مقدار پوشش هم نشان از ضخیم‌تر شدن یال‌های فوم مسی دارد. نتایج آنالیز ابعادی روی یال‌های مختلف نمونه‌های فوم مسی در شکل ۱۲ نشان داده شده است. سپس از آنالیز آماری با توزیع گوسی به منظور تعیین ضخامت متوسط پوشش مسی در مرحله الکترولیز در شکل ۱۳ برای زمان‌های مندرج در جدول ۶ ارائه شده است. به نظر می‌رسد ضخامت بین ۷۵ الی ۱۰۰ میکرون بهینه باشد. نکته قابل توجه در این تصاویر و آنالیزهای ابعادی این است که افزایش پوشش مسی در مرحله

جدول ۶- نتایج تغییرات وزن با زمان در فرایند الکترولیز

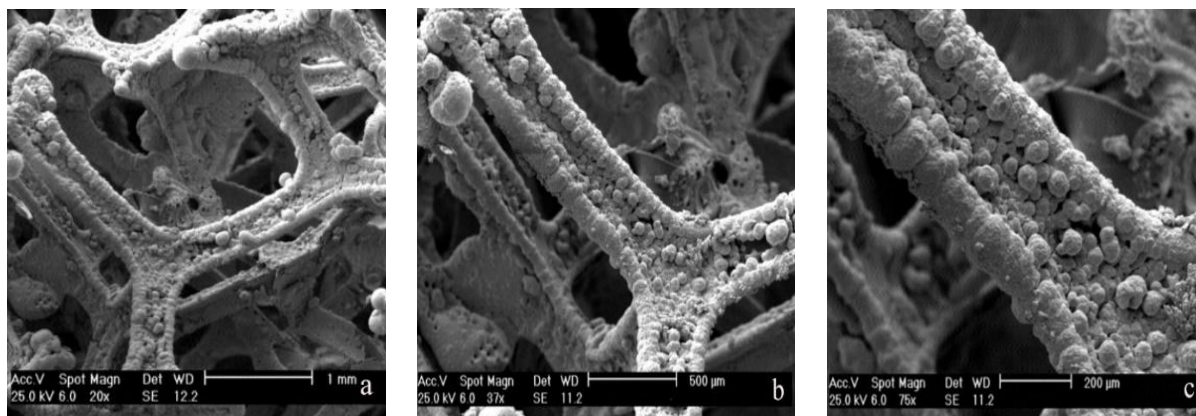
شماره نمونه	زمان (min)	وزن اولیه (g)	وزن ثانویه (g)	تغییرات وزن (g)
۱	۳۰	۰/۰۸۷	۰/۵۳۰	۰/۴۴۳
۲	۶۰	۰/۰۸۷	۰/۷۸۴	۰/۶۹۷
۳	۹۰	۰/۰۸۷	۱/۰۷۰	۰/۹۸۳
۴	۱۲۰	۰/۰۸۷	۱/۱۱۲	۱/۰۲۵



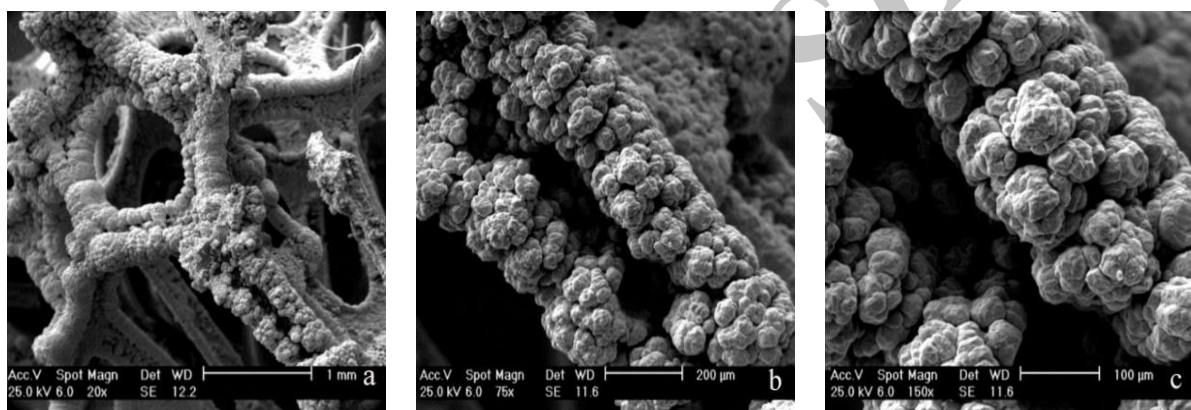
شکل ۸- نتایج تغییرات وزن با زمان در مرحله الکترولیز



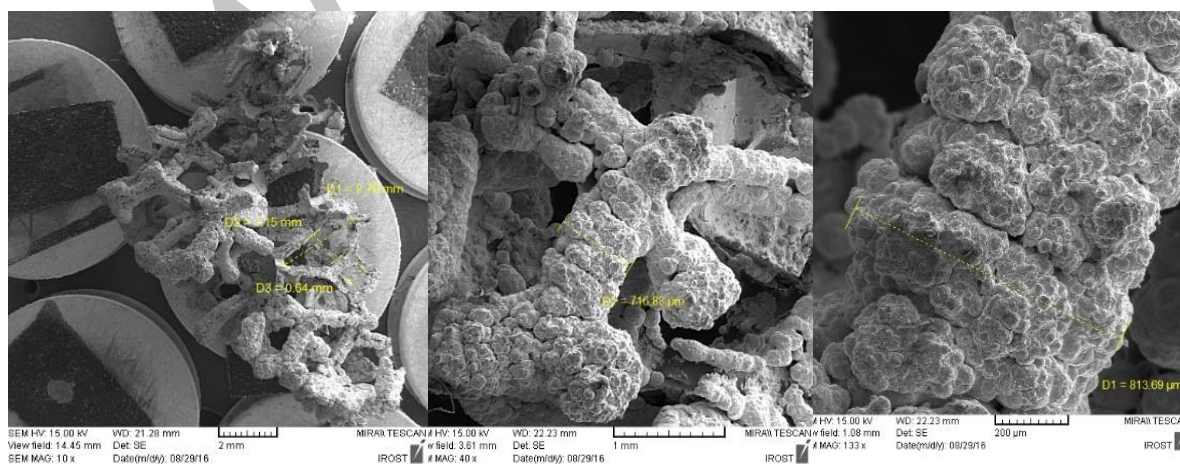
شکل ۹- تصاویر SEM نمونه‌ای که به مدت ۳۰ دقیقه الکترولیز شده است: (a) شمای کلی از فوم- (b) همان فوم در بزرگنمایی بالاتر- (c) شمایی از یک شاخه فوم



شکل ۱۰- تصاویر SEM نمونه‌ای که به مدت ۶۰ دقیقه الکترولیز شده است: (a) شمای کلی از فوم (b- همان فوم در بزرگنمایی بالاتر (c- شمایی از یک شاخه فوم

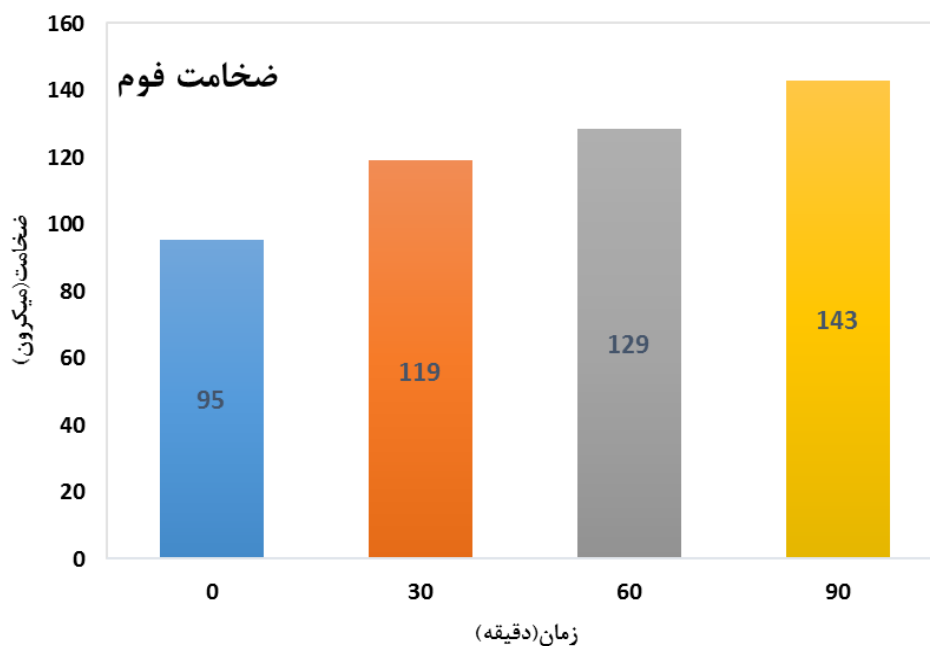


شکل ۱۱- تصاویر SEM نمونه‌ای که به مدت ۹۰ دقیقه الکترولیز شده است: (a) شمای کلی از فوم (b- شمایی از یک شاخه فوم (c- همان شاخه در بزرگنمایی بالاتر.

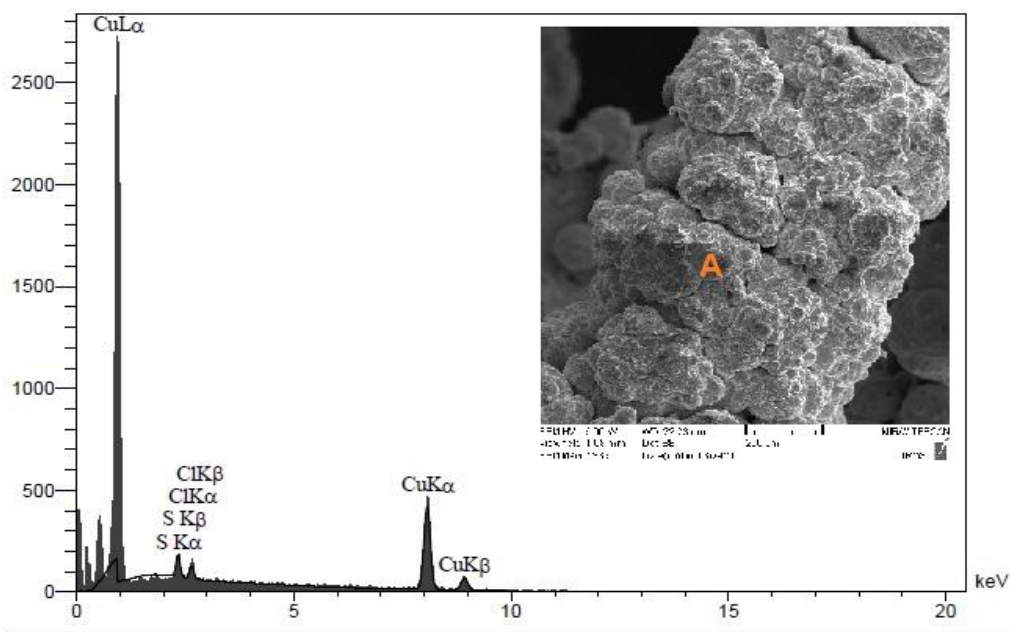


شکل ۱۲- اندازه‌گیری ضخامت یال‌های فوم مسی الکترولیز شده بعد از ۹۰ دقیقه





شکل ۱۳- نمودار تغییرات ضخامت پوشش مسی در نمونه‌های الکترولیز شده در زمان‌های مختلف



Quantitative Results

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Formula	Ox%	Cat#
S	Ka	61.2	0.7255	0.0367	0.0352	5.17	9.50	0.6806		0.00	0.00
Cl	Ka	41.1	0.7255	0.0265	0.0254	3.49	5.81	0.7275		0.00	0.00
Cu	Ka	372.3	0.8907	0.9368	0.8988	91.33	84.69	0.9841		0.00	0.00
				1.0000	0.9594	100.00	100.00			0.00	0.00

شکل ۱۴-آنالیز EDS نقطه A از پوشش مسی فوم الکترولیز شده

میکرون تا نانو روی سطح پوشش مسی می‌شود که به علت تمرکز تنش موضعی و کاهش استحکام مناسب نیست.

۴- ساختار، بافت و دانه‌بندی ترسیبی مس تولید شده به هیچ وجه دندریتی شاخه‌ای نبوده و به صورت گلوبولار ترسیب شده است که یکی از مزایای اصلی این فوم در بارگذاری‌های حرارتی و تنشی است.

۵- به نظر می‌رسد، زمان بهینه برای مرحله الکترولیز ۶۰ دقیقه بهینه باشد. اگرچه زمان‌های بیش‌تر ضخامت را افزایش می‌دهد؛ اما اثر چندانی بر افزایش سطح ویژه فوم مسی ندارد.

### References:

- 1- M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson and H.N.G. Wadley, "Metal Foams: A Design Guide", Butterworth-Heinemann, 2000.
- 2- L.J. Gibson, M.F. Ashby, "Cellular Solids: Structure and Properties", Butterworth-Heinemann, 2<sup>nd</sup> edition, Cambridge University Press, 1999.
- 3- W. Gui-xiang, L. Ning, H. Hui-li, Y. Yuan-chun, "Metal foams as Compact High performance heat exchangers", *Mechanics of Materials* 35, 1161-1176, 2003.
- 4- P. Quadbeck, K. Kummel, R. Hauser, G. Standke, J. Adler, G. Stephani, "Open Cell Metal Foams", *Application Oriented Structure and Material Selection*.
- 5- T. Qing-hua, G. Xue-yi, "Electroless Copper Plating on Microcellular Polyurethane Foam", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20, 283-287, 2010.

### نتیجه‌گیری

۱- در پژوهش حاضر به کمک اسفنج سلول بازی پلیمری (پلی اورتان) و به روش شیمی تر، فوم مسی سلول باز سبک با دانسیته بین  $0.85 \text{ g/cm}^3$  الی  $0.98$  و سطح ویژه بالا بین  $0.94 \text{ m}^2/\text{g}$  الی  $1/5$  بسته به زمان الکترولیز تولید شد. این روش تولید بر مبنای دو فرایند الکترولس و الکترولیز بنا شده است.

۲- زمان بهینه فرآیند الکترولس با توجه به محلول‌های استفاده شده بین ۵-۷ دقیقه است و زمان دادن بیش‌تر منجر به اکسید شدن مس می‌شود.

۳- از بررسی فوم سلول باز الکترولیز شده در زمان‌های مختلف به نظر می‌رسد با توجه به غلظت محلول الکترولیز، زمان یک ساعت بهینه است و افزایش زمان بیش‌تر، باعث ایجاد مورفولوژی خشن همراه با حفرات

6- M. Schlesinger, M. Paunovic, "Modern Electroplating", John Wiley & Sons, 5<sup>th</sup> edition, 2010.

7- W. Gui-xiang, L. Ning, H. Hui-li, Y. Yuan-chun, "Process of Direct Copper Plating on ABS Plastics", *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp.480-484, 2006.

8- ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys J.R. Davis, editor, 2001.

9- K.L. Mittal, A.G. Evans, "Metalized Plastics 2: Fundamental and Applied Aspects", Springer, Canada, 1991.

10- M. Paunovic, M. Schlesinger; "Fundamentals of Electrochemical Deposition", Wiley, New York, 1998.

11- D.A. Radovsky, B.J. Ronkese, et al., "Method of Electroplating on a Dielectric Base", US-patent: 3,099,608 7 (1963).

۱۲ - مهسا شاهسون "بررسی اثر پارامترهای موثر بر تولید فوم سلول باز مسی از محلول آبی بر ساختار متالورژیکی"



پایان نامه کارشناسی، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه امیرکبیر تهران، ۲۳ شهریور ۹۵.  
۱۳- سید محمد حسین میرباقری، حسین سلطانی و حامد والی، "تعیین سیکل عملیات حرارتی پیرسازی فوم

کامپوزیتی پایه آلومینیم A356+4%wt.Cu و مقایسه خواص مکانیکی آن با فوم A356، مجله مواد نوین، دوره: ۶، شماره: ۲۱، پاییز ۱۳۹۶، صفحه ۳۷-۵۲.

Archive of SID