



بررسی تأثیر ترکیب و دمای حمام آبکاری بر خواص آلیاژ نیکل - آهن ایجاد شده به روش رسوب‌نشانی الکتریکی

پروانه اصل فرشباف^۱، نقی پروینی احمدی^۲، مهناز یعقوبی^۱، بهروز بستانی^۳

^۱. دانشگاه صنعتی سهند (کارشناس ارشد خوردگی و حفاظت از مواد)

^۲. دانشگاه صنعتی سهند (استاد دانشکده ی مهندسی مواد)

^۳. دانشگاه صنعتی سهند (دانشجوی دکتری مهندسی مواد)

چکیده

آلیاژهای نیکل - آهن با ترکیب مختلف، به روش لایه‌نشانی الکتریکی روی زیرلایه مسی ایجاد شدند. به منظور ایجاد پوشش بهینه، ترکیب حمام و دمای پوشش‌دهی تغییر داده شد و اثر آن روی نرخ رسوب‌دهی بررسی گردید. مقاطع عرضی پوشش‌ها جهت تعیین ضخامت، توسط میکروسکوپ نوری مشاهده شدند. مورفولوژی پوشش و ترکیب شیمیایی آن نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و دستگاه EDX متصل به آن تعیین شدند. سختی آلیاژ ایجاد شده نیز توسط دستگاه میکروسختی سنجی ویکرز تعیین شد. در نهایت به منظور تعیین رفتار خوردگی پوشش‌های آلیاژی ایجاد شده در محیط کلریدی، تست پلاریزاسیون از آلیاژهای حاصل تهیه شد و نتایج مورد تحلیل و بررسی قرار گرفتند. گزارش‌های حاصل از بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهد که آلیاژ ایجاد شده در الکترولیتی با غلظت سولفات آهن ۲۰ گرم به لیتر و دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد خواص بهینه‌ای از نظر سختی و مقاومت به خوردگی ارائه می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: لایه‌نشانی الکتریکی، پوشش نیکل - آهن، مقاومت به خوردگی، نرخ پوشش‌دهی

^۱. Parvaneh.farshbaf@yahoo.com

مقدمه

پوشش‌های آلیاژی در مقایسه با پوشش‌های فلزی ویژگی‌های بهتر از جمله سختی بالا، عملکرد مقاوم به خوردگی، ظاهر خوب، خواص مغناطیسی بهینه و ... را نشان می‌دهند. به خاطر سختی بالای آهن و نیکل، می‌توان چنین پنداشت که پوشش آلیاژی نیکل-آهن، خواص فیزیکی عالی را دارا باشد [۱]. آلیاژ نیکل-آهن یک ماده فرومغناطیس نرم قوی است که در هارد دیسک‌ها، هد ضبط کننده، سیستم‌های الکترومکانیکی مغناطیسی، هد ضبط کننده مغناطیسی و... کاربرد دارد [۲]. از سوی دیگر، یکی از برتری‌های مهم این آلیاژ، پایداری بالای آن در برابر خوردگی است که به محدوده وسیع کاربرد آن در تجهیزات مغناطیسی مربوط می‌شود [۱].

تکنیک‌های متنوع پوشش‌دهی برای تولید پوشش‌های آلیاژی به کار می‌روند که شامل فرایندهای شیمیایی [۳]، روش‌های سل-ژل [۴]، پاشش [۵]، رسوب‌نشانی الکتریکی [۶، ۷]، رسوب‌نشانی با جریان پالسی [۸] می‌باشند. در بین تمامی روش‌های رسوب‌نشانی، لایه‌نشانی الکتریکی به خاطر برتری‌های کارآمدی مثل هزینه پائین، آبکاری در تعداد انبوه، سرعت آبکاری بالا، ظرفیت تولید ساختارهای فشرده و آبکاری محدوده وسیعی از آلیاژها و کامپوزیت‌ها، به عنوان تکنیکی مؤثر برای تولید پوشش‌های آلیاژی شناخته شده است [۹، ۱۰]. رسوب‌نشانی الکتریکی هم‌زمان آهن و نیکل از نوع رسوب‌نشانی غیرعادی است؛ بدین معنی که فلز فعال‌تر (آهن) در مقایسه با فلز نجیب‌تر (نیکل)، به طور ترجیحی رسوب می‌کند [۱۱]. رسوب‌نشانی هم‌زمان غیرعادی فقط تحت شرایط خاصی از غلظت حمام و متغیرهای عملی فرایند آبکاری اتفاق می‌افتد [۱۲]. لذا در این پژوهش، تأثیر ترکیب حمام پوشش‌دهی و محدوده دمای مورد استفاده در آبکاری، روی نرخ رسوب‌دهی و خواص مختلف آلیاژ نیکل-آهن مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

فرایند رسوب‌نشانی الکتریکی تحت شرایط جریان ثابت و روش دو الکترودی انجام یافت. ترکیب الکترولیت مورد استفاده و شرایط کاری ثابت، در جدول ۱ آمده است. اسید بوریک به عنوان عامل بافرساز و سدیم لوریل سولفات برای کاهش انرژی سطحی کاتد و جلوگیری از حفره‌دار شدن پوشش‌های حاصل افزوده شدند. در این پژوهش از سدیم ساخارین به منظور آزادسازی تنش پسماند ناشی از اختلاف شعاع اتمی بین نیکل و آهن، ریزدانه کردن و جلوگیری از جوانه زنی ترک در پوشش، استفاده شد.

ورق مسی با خلوص ۹۶٪ به عنوان زیرلایه کاتدی و یک ورق نیکل به عنوان آنود در این کار مورد استفاده قرار گرفتند. سطح نمونه‌های کاتد پس از سمباده‌زنی و تمیزکاری التراسونیک در استون، تحت پوشش‌دهی قرار گرفتند.

برای بررسی اثر ترکیب حمام آبکاری روی ویژگی‌های پوشش، از الکترولیتی با غلظت سولفات آهن مختلف استفاده شد، به طوریکه مجموع غلظت‌های سولفات نیکل و سولفات آهن در حمام برابر با مقدار ثابت ۳۰ g/l

باشد. پس از حصول ترکیبی بهینه از نظر خواص فیزیکی و مقاومت به خوردگی، بررسی اثر دما در این ترکیب انجام گرفت. توزین نمونه‌ها پیش و پس از فرایند آبکاری توسط ترازویی با دقت ۰/۱ میلی گرم مدل AND GR صورت گرفت.

مقطع عرضی پوشش‌های به دست آمده در هر فرایند، توسط میکروسکوپ نوری OLYMPUS مشاهده شد و ضخامت پوشش‌ها محاسبه گردید. ارزیابی میکروسختی پوشش‌ها با استفاده از دستگاه ویکرز (LECO™ AT-101) با بار اعمالی ۲۵ گرم در ۱۰ ثانیه صورت گرفت. چهار اندازه گیری برای میکروسختی انجام شد و میانگین آنها گزارش شده است. مورفولوژی پوشش‌های به دست آمده نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مدل MIRA3 TESCAN و ترکیب شیمیایی آنها توسط دستگاه EDX متصل به آن تعیین شد. هر نتیجه گزارش شده میانگینی از ۴ اندازه گیری بوده و هر اندازه گیری از کل تصویر در بزرگنمایی ۱۰۰۰ به عمل آمد. در نهایت به منظور تعیین رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های آلیاژی حاصل، تست پلاریزاسیون توسط دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات EG & G 2263 در یک سلول سه الکترودی و در محلول سدیم کلرید % ۳/۵ Wt انجام گرفت. الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع، ورق پلاتینی به عنوان الکتروود مخالف و نمونه‌های پوشش دهی شده با ابعاد ۱ cm × ۱ cm به عنوان الکتروود کاری به کار رفتند. تمامی نمونه‌ها پیش از آغاز تست پلاریزاسیون، جهت پایداری بیشتر و به دست آوردن پتانسیل مدار باز (E_{ocp}) به مدت ۱۵ دقیقه در محلول مذکور غوطه‌ور شدند. محدوده پتانسیل برای تست پلاریزاسیون از $E_{ocp} - ۲۵۰$ میلی ولت تا $E_{ocp} + ۴۵۰$ میلی ولت و سرعت روبش ۱ mV/s انتخاب شد که از مقادیر کاتدی به سمت مقادیر آندی پیش رفت. لازم به توضیح است که برای محاسبه دانسیته جریان خوردگی، از رابطه (۱) استفاده شد [۱۴]:

$$i_c = \frac{0.026}{R_p} \quad (1)$$

که در این رابطه i_c دانسیته جریان خوردگی بر حسب ($\mu A/cm^2$) و R_p مقاومت پلاریزاسیون بر حسب ($K\Omega.cm^2$) می باشند.

نتایج و بحث

تأثیر ترکیب حمام بر خواص آلیاژ نیکل - آهن

به منظور بررسی اثر ترکیب حمام روی ویژگی‌های پوشش آلیاژی، غلظت‌های مختلفی از سولفات آهن (۱۰ ، ۱۵ ، ۲۰ ، ۱۵ ، ۱۰ و ۵) g/l مورد استفاده قرار گرفتند. شکل ۱-الف تغییر در ضخامت پوشش‌های ایجاد شده را نشان می‌دهد. مشخص است که با افزایش غلظت سولفات آهن در الکتروولیت، ضخامت پوشش کاهش می‌یابد. مقادیر سختی پوشش‌های به دست آمده به عنوان تابعی از ترکیب

حمام در شکل ۱-ب نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش غلظت سولفات آهن، میزان سختی در نتیجه ی قفل شدن مرزدانه ها توسط آهن و به هم ریختن ساختار ستونی نیکل، افزایش یافته است. با توجه به وزن پوشش های ایجاد شده و با استفاده از روش گراویمتری (معادله ۲) [۱۳]، نرخ پوشش دهی بر حسب تابعی از ترکیب حمام آبکاری به دست می آید (شکل ۲).

$$R = \frac{W}{A.t} \quad (2)$$

به طوریکه در این رابطه R نرخ پوشش دهی بر حسب $\text{mg/cm}^2.\text{min}$ ، w وزن پوشش بر حسب میلی گرم، A مساحت نمونه پوشش دهی شده بر حسب cm^2 و t زمان پوشش دهی بر حسب دقیقه است. شکل ۲ کاهش نرخ رسوب دهی را در غلظت های بالای سولفات آهن نشان می دهد که به خاطر اثر ممانعت کنندگی و اکتیویته کاتالیکی پایین آهن می باشد و در تطابق با نتایج گزارش شده مشابه است [۱۳] که کاهش ضخامت پوشش نیز این مطلب را تأیید می کند. تصاویر مورفولوژی ناشی از تغییر ترکیب شیمیایی پوششها با غلظت سولفات آهن موجود در حمام پوشش دهی ۳ نشان داده شده است. مشخص است که با افزایش مقدار سولفات آهن در الکترولیت به ۲۵ گرم بر لیتر، ساختار پوشش از حالت گل کلمی خارج شده و به جزایر ناپیوسته ای تبدیل می شود. همچنین با افزایش مقدار سولفات آهن در حمام، ترکیب پوشش به سمت مقادیر بالای آهن پیش می رود که نتیجه طبیعت رسوب نشانی غیرعادی این آلیاژ است. نمودارهای تافل حاصل از تست پلاریزاسیون در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است با افزایش مقدار سولفات آهن حمام تا ۲۰ g/l، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر نجیب تر پیش رفته و دانسیته جریان خوردگی نیز کاهش یافته است که نشان دهنده اثر ممانعت کننده آهن در پیشگیری از روند خوردگی آلیاژ است. پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از این منحنی ها در جدول ۲ بیان شده است. با توجه به نتایج حاصل از بررسی های فوق، مشخص شد که پوشش ایجاد شده در غلظت سولفات آهن ۲۰ g/l، خواص بهینه ای داشته و لذا ادامه بررسی های مربوط به اثر دما روی خواص پوشش در این ترکیب الکترولیت، انجام یافت.

تأثیر دمای پوشش دهی بر خواص آلیاژ نیکل - آهن

برای بررسی تأثیر دما و اثر آن بر خواص آلیاژ به دست آمده از الکترولیتی با ترکیب بهینه سولفات آهن ۲۰ g/l و سولفات نیکل ۱۰ g/l استفاده شد و دماهای ۴۵ °C، ۵۵ و ۶۵ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵-الف تغییرات ضخامت پوششهای ایجاد شده را نشان می دهد. مشخص است که با افزایش غلظت سولفات آهن الکترولیت ضخامت پوشش های رسوبدهی شده افزایش یافته است. مقادیر سختی پوشش های به دست آمده به عنوان تابعی از ترکیب حمام آبکاری در شکل ۵-ب نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش دما، میزان سختی ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است. علت افزایش سختی در ناحیه (۱) شکل ۵-ب،

افزایش سرعت رسوب گذاری و لذا افزایش نقاط جوانه زنی است که مقادیر بالای سختی را به همراه دارند. تغییر نرخ رسوب دهی این آلیاژ با تغییر دما در شکل ۶ نشان می دهد که با افزایش دمای پوشش دهی، سرعت رسوب گذاری این آلیاژ افزایش یافته است. این پدیده نتیجه تأمین انرژی لازم برای واکنشهای اکسیداسیون و احیا است که منجر به واکنش دادن کل اتم ها و تسریع نفوذ می شود. تصاویر تغییرات مورفولوژی در نتیجه تغییر ترکیب شیمیایی پوشش ناشی از تغییر دمای پوشش دهی در شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش دما، دانه ها انرژی لازم برای رشد را دریافت کرده اند و در دمای بالاتر، دانه های درشت تری به دست آمده اند. هم چنین با افزایش دمای حمام آبکاری، مقدار آهن موجود در آلیاژ افت کرده است که نتیجه تغییر سیستم رسوب نشانی از حالت غیرعادی به حالت باقاعده و تحت نفوذ است [۱۱]. لذا می توان چنین استنباط کرد که کاهش سختی در منطقه (۲) شکل ۵-ب، نتیجه این انتقال سیستم رسوب نشانی و لذا کاهش مقدار آهن آلیاژ بوده است که در تطابق با نتیجه مشاهده شده در شکل ۱-ب می باشد.

نمودارهای تافل حاصل از تست پلاریزاسیون در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی در شکل ۸ مشاهده می شوند و پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از این منحنی ها در جدول ۳ آورده شده است. همانطور که مشخص است در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد، شاخه آندی منحنی تافل در مقادیر نجیب تر قرار گرفته و دانسیته جریان خوردگی نیز کاهش یافته است. لذا می توان نتیجه گرفت که دمای بهینه پوشش کاری ۵۵ درجه سانتی گراد می باشد.

نتیجه گیری

(۱) پوشش ایجاد شده در الکترولیتی با غلظت سولفات آهن ۲۰ g/l از نظر مقدار سختی و مقاومت به خوردگی خواص بهینه ای را دارا بوده است. حال اینکه از نظر سرعت رسوب گذاری به دلیل اکتیویته کاتالیکی پایین آهن، این آلیاژ با نرخ پایینی رسوب کرده است.

(۲) پوشش ایجاد شده در الکترولیتی با ترکیب بهینه (غلظت سولفات آهن ۲۰ g/l) و دمای ۵۵ درجه سانتی گراد، بهترین خواص از نظر مقدار سختی و مقاومت به خوردگی را نشان داده است. از نظر سرعت رسوب گذاری نیز این آلیاژ در حد متوسطی قرار داشت.

(۳) در دماهای بالاتر سیستم رسوب نشانی آلیاژ نیکل-آهن از حالت غیرعادی (با رسوب ترجیحی آهن فعال تر) به حالت باقاعده (کنترل شده با نفوذ) تبدیل می شود. این پدیده منجر به افزایش نفوذ یون نجیب تر (نیکل) شده و مقدار آهن در پوشش کاهش می یابد.

مراجع

1. Yu, Y., et al., Preparation of NiFe films by magnetic electroplating. Surface Engineering, 2012. 28(1): p. 24-29.
2. Cao, Y., et al., Study on preparation of NiFe films by galvanostatic electrodeposition. Surface Engineering, 2014. 30(2): p. 97-101.

3. Glavee, G., et al., Preparation of magnetic fine particles by borohydride reduction. *Nanostructured Materials*, 1993. 3(1): p. 391-398.
4. Hanada, K., K. Matsuzaki, and T. Sano, Nanocrystalline diamond films fabricated by sol-gel technique. *Surface Science*, 2007. 601(18): p. 4502-4505.
5. Tsoukatos, A., H. Wan, and G. Hadjipanayis, Microstructure and magnetic hysteresis of Co- Cu films. *Nanostructured materials*, 1994. 4(1): p. 49-59.
6. Aus, M., et al., Magnetic properties of bulk nanocrystalline nickel. *Scripta metallurgica et materialia*, 1992. 27(11): p. 1639-1643.
7. Oriňáková, R., et al., Application of elimination voltammetry in the study of electroplating processes on the graphite electrode. *Electrochimica acta*, 2004. 49(21): p. 3587-3594.
8. صنعتی زاده، امیررضا؛ علی سعیدی و کیوان رئیسی، ۱۳۸۷، بررسی تأثیر غلظت حمام، شدت جریان و جریان پالسی بر خواص آلیاژ نانو کریستالی آهن- نیکل تولید شده به روش رسوب دهی الکتریکی، دومین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و انجمن ریخته گری ایران، کرج، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج.
9. Beshore, A., et al., Nucleation and growth of zinc electrodeposited from acidic zinc solutions. *Journal of applied electrochemistry*, 1987. 17(4): p. 765-772.
10. Gamburg, Y.D. and G. Zangari, *Theory and practice of metal electrodeposition*. 2011: Springer Science & Business Media.
11. Brenner, A., *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. Vol. 1. 2013: Elsevier.
12. Czerwinski, F., The microstructure and internal stress of Fe-Ni nanocrystalline alloys electrodeposited without a stress-reliever. *Electrochimica acta*, 1998. 44(4): p. 667-675.
13. Huang, G.-F., et al., Influence of Metal Salt Ratio on Ni-Fe-P Film by Chemical Process. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2007. 2: p. 72-81.
14. Mars, G.F., *Corrosion engineering*. 1986, New York: McGraw-Hill.

جدول ۱: ترکیب الکترولیت مورد استفاده و شرایط عملی ثابت آبکاری

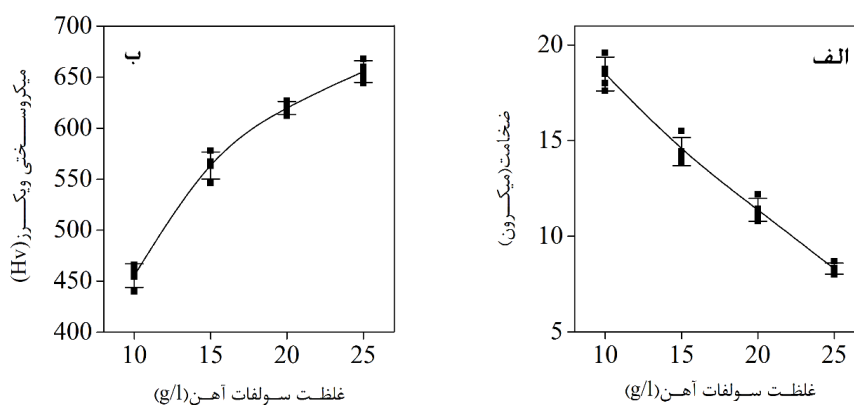
مقدار	شرایط عملی ثابت	مقدار به کار رفته در الکترولیت (g/l)	ترکیب شیمیایی
۱۰	دانسیته جریان (A/dm ²)	۲۰-۵	سولفات نیکل
		۲۵-۱۰	سولفات آهن
		۲۵	اسید بوریک
۳/۶	pH	۲۲	سیترات سدیم
		۴۰	سدیم کلرید
		۵	سدیم ساخارین
		۰/۱	سدیم لوریل سولفات

جدول ۲: پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از منحنی های Tafel شکل ۴

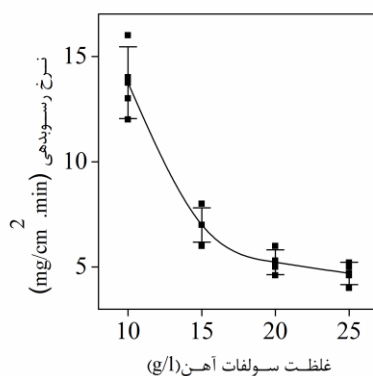
R _p (KΩ.cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV vs SCE)	غلظت سولفات آهن در حمام (g/l)
۱/۷۲	۱۵	-۳۹۵	۱۰
۲/۷۴	۹/۵	-۳۲۶	۱۵
۴/۱۲	۶/۳	-۳۲۵	۲۰
۰/۲	۱۱۷	-۳۴۶	۲۵

جدول ۳: پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از منحنی های Tafel شکل ۸

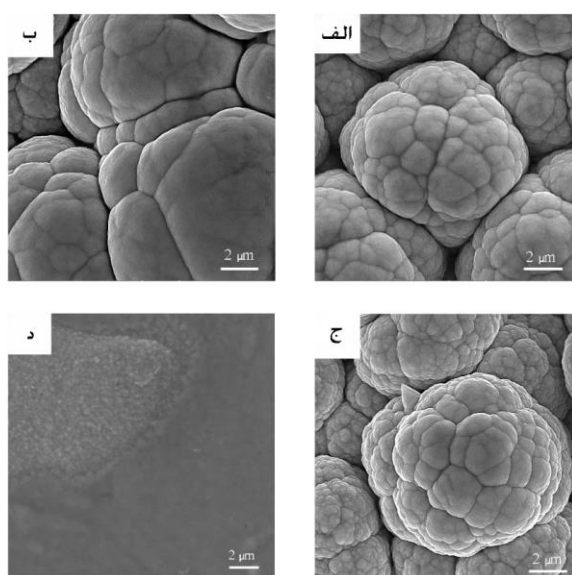
R _p (KΩ.cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV vs SCE)	دمای حمام پوشش دهی (°C)
۱/۵	۱۷	-۴۵۶/۷	۴۵
۴/۸	۶/۳	-۳۶۴	۵۵
۱/۷	۱۵	-۳۹۵	۶۵



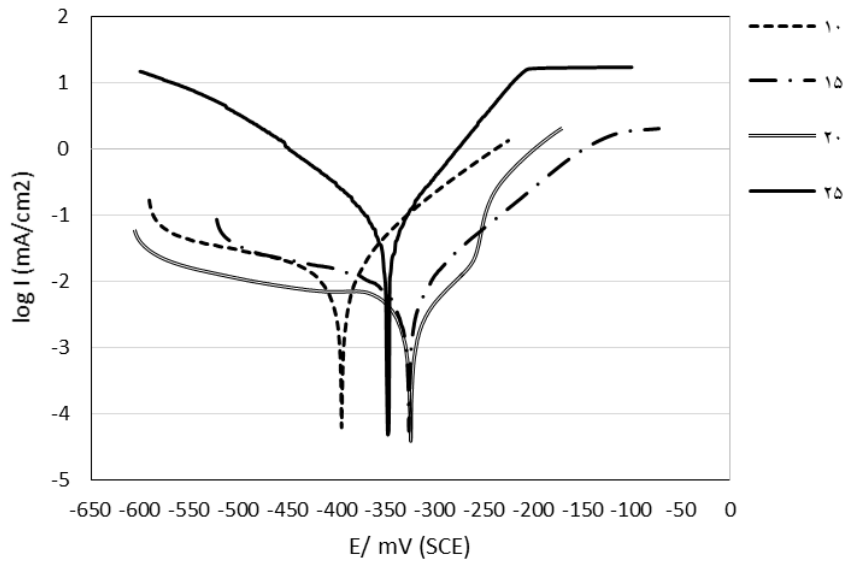
شکل ۱: الف) نمودار تغییر ضخامت پوشش آلیاژی ایجاد شده با تغییر غلظت سولفات آهن حمام آبکاری، ب) نمودار تغییر مقدار سختی آلیاژ با تغییر غلظت سولفات آهن حمام آبکاری



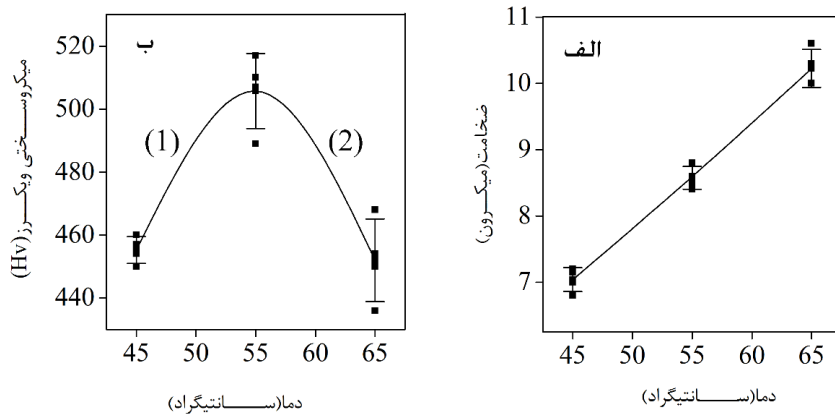
شکل ۲: تغییر نرخ رسوبدهی آلیاژ بر حسب تغییرات غلظت سولفات آهن در حمام آبکاری



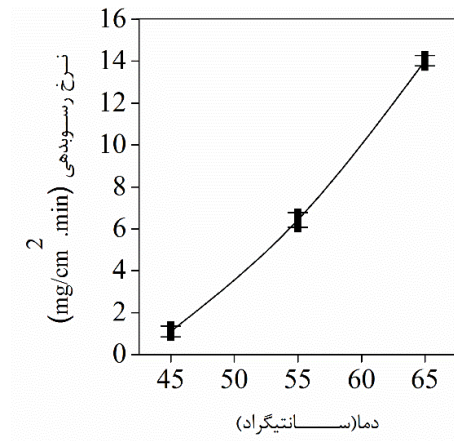
شکل ۳: تصاویر FESEM از سطح پوشش‌های ایجاد شده در غلظت سولفات آهن الف) ۱۰، ب) ۱۵، ج) ۲۰، د) ۲۵ گرم بر لیتر



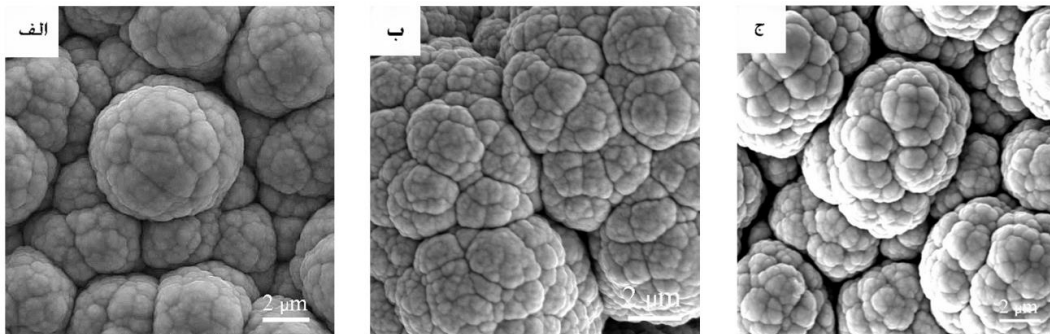
شکل ۴: منحنی تافل مربوط به پلاریزاسیون پوشش‌های ایجاد شده در غلظت‌های مختلفی از سولفات آهن حمام



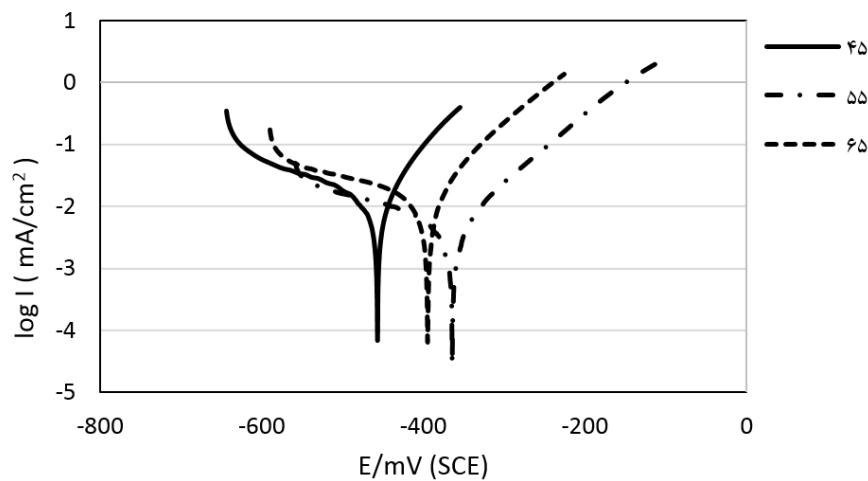
شکل ۵: الف) نمودار تغییر ضخامت پوشش آلیاژی ایجاد شده با تغییر دمای حمام آبکاری، ب) نمودار تغییر مقدار سختی آلیاژ با تغییر دمای حمام آبکاری



شکل ۶: تغییر نرخ رسوبدهی بر حسب تغییرات دمای حمام آبکاری



شکل ۷: تصاویر FESEM از سطح پوششهای ایجاد شده در دماهای: الف) ۴۵، ب) ۵۵ و ج) ۶۵ درجه سانتیگراد



شکل ۸: منحنی تافل مربوط به پلاریزاسیون پوششهای ایجاد شده در دماهای مختلف