



## تأثیر چگالی جریان آبکاری بر ایجاد پوشش های آلیاژی Ni-Sn-P و مطالعه ی رفتار خوردگی پوشش ها

مهناز یعقوبی<sup>۱</sup>، نقی پروینی احمدی<sup>۱</sup>، پروانه اصل فرشباغ<sup>۱</sup>، بهروز بستانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه صنعتی سهند (کارشناس ارشد خوردگی و حفاظت از مواد)

<sup>۲</sup> دانشگاه صنعتی سهند (استاد دانشکده ی مهندسی مواد)

<sup>۳</sup> دانشگاه صنعتی سهند (دانشجوی دکتری مهندسی مواد)

### چکیده

با استفاده از برخی روش ها می توان پوشش های آلیاژی را بر روی سطوح مختلف اعمال نمود و برای اهداف ویژه آن ها را مورد استفاده قرار داد. از جمله پوشش های آلیاژی که اغلب توسط محققان مورد مطالعه قرار گرفته است، پوشش های آلیاژی Ni-Me-P است. ویژگی های جالب توجه عنصر قلع منجر به مطالعه ی رسوب نشانی الکتریکی همزمان این عنصر با ماتریس Ni-P شده است. در این تحقیق، چگالی جریان رسوبدهی الکتریکی تغییر داده شده و تأثیر آن بر ویژگی های این نوع پوشش ها مورد مطالعه قرار گرفته است. ترکیب این پوشش های آلیاژی با استفاده از EDX مطالعه شده و چنین مشاهده شده است که در چگالی جریان ۲/۵ آمپر بر دسی متر مربع پوشش Sn-Ni-P (درصد بالای قلع) ایجاد می شود و در چگالی جریان ۳/۵ آمپر بر دسی متر مربع، پوشش Ni-Sn-P (درصد بالای نیکل) تشکیل می شود. افزایش چگالی جریان آبکاری تا ۴/۵ آمپر بر دسی متر مربع باعث ایجاد نایکنواختی ترکیب در سطح شده است. مورفولوژی سطحی پوشش ها نیز با استفاده از FESEM مطالعه شده است و چنین مشاهده شده است که در چگالی جریان ۴/۵ آمپر بر دسی متر مربع، پوشش دارای دو نوع مورفولوژی روی سطح است. مطالعه رفتار خوردگی پوشش ها در محیط اسید سولفوریک ۱۰ درصد وزنی، نشان داد که پوشش Ni-Sn-P (درصد بالای نیکل) ایجاد شده در ۳/۵ آمپر بر دسی متر مربع دارای بیشترین مقاومت به خوردگی است.

واژه های کلیدی: رسوب نشانی الکتریکی، Ni-Sn-P، Sn-Ni-P، رفتار خوردگی در محیط سولفات.

<sup>1</sup> Mahnazyagoobi@gmail.com

## مقدمه

ایجاد پوشش‌های فلزی از مهم‌ترین فرآیندهای تکمیلی بر روی مواد مهندسی است که برای اهداف مختلفی از جمله افزایش مقاومت به خوردگی و سایش، افزایش هدایت الکتریکی و... مورد استفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از برخی روش‌ها نه تنها فلزات خالص بلکه محدوده‌ی وسیعی از آلیاژها نیز می‌تواند رسوب داده شود [۱]. پوشش‌های آلیاژی Ni-P الکتروکلس جز و پوشش‌های آلیاژی هستند که کاربرد صنعتی آنها مورد توجه قرار گرفته است. ویژگی‌های جالب توجه این آلیاژها منجر به مطالعاتی در زمینه‌ی رسوب‌نشانی الکتریکی این آلیاژها شده است [۲]. در ادامه‌ی تحقیقات در زمینه‌ی این پوشش‌ها اغلب یا عنصر فلزی دوم بسته به کاربرد مورد نظر به ماتریس Ni-P افزوده می‌شود و یا پوشش‌های آلیاژی Ni-Me همراه با فسفر رسوب‌نشانی شده است [۳-۵]. بطور مثال پوشش‌های آلیاژی Ni-Cu-P دارای رفتار مقاومت به خوردگی عالی هستند [۶] و یا پوشش‌های Ni-Fe-P دارای رفتار مقاومت به سایشی و خواص مغناطیسی خوب هستند [۷] ویژگی‌های بارز قلع شامل خاصیت غیر سمی، مقاومت به خوردگی خوب و قابلیت لحیم کاری عالی است [۸]. این ویژگی‌ها از یک طرف و کاربردهای پوشش‌های Ni-Sn رسوب‌نشانی الکتریکی شده در زمینه‌ی بردهای مدار چاپی و استفاده از آن بعنوان آند برای ساخت باتری‌های یون-لیتیم [۹] ما را بر آن داشت که رسوب‌نشانی الکتریکی پوشش‌های Ni-Sn-P را مورد مطالعه قرار دهیم.

ایجاد این پوشش‌های آلیاژی اغلب بصورت الکتروکلس انجام گرفته است. ژانگ<sup>۱</sup> و همکارانش پوشش Ni-Sn-P الکتروکلس بر روی زیرلایه‌ی آلیاژ منیزیم AZ91D با درصدهای وزنی Sn ۲/۴۸٪ و P ۸/۵۱٪ ایجاد نمودند و رفتار خوردگی بهتری را برای این پوشش نسبت به پوشش Ni-P گزارش نمودند [۱۰]. پوشش‌های Sn-Ni-P به روش رسوب‌نشانی الکتریکی توسط یان-وانگ<sup>۲</sup> ایجاد شده است و کاربرد آن بعنوان آند در باتری‌های یون-لیتیم مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱]. همچنین وانگ<sup>۳</sup> و همکارانش رفتار خوردگی آلیاژهای Ni-Sn-P رسوب‌نشانی الکتریکی شده را با درصد وزنی قلع در محدوده‌ی ۲/۹۱ تا ۴/۰۵ در محلول اسید سولفوریک مورد مطالعه قرار داده‌اند و چنین نتیجه‌گیری کرده‌اند که با افزایش درصد وزنی قلع رفتار خوردگی نسبت به پوشش Ni-P بهبود می‌یابد [۱۲].

در این تحقیق، تاثیر چگالی جریان رسوبدهی الکتریکی را بر ایجاد این پوشش‌های آلیاژی مورد مطالعه قرار دادیم.

## مواد و روش تحقیق

ورقی از جنس مس با ابعاد 20mm×10mm×1mm به عنوان زیرلایه انتخاب شد. به منظور آماده سازی نمونه‌ها تا سنباده ۵۰۰۰ صیقل کاری مکانیکی شدند. پیش از رسوبدهی، هر نمونه به ترتیب در حمام

<sup>1</sup> Zhang<sup>2</sup> Yun-Wang<sup>3</sup> Wang

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

اولتراسونیک بمدت ۱۰ دقیقه در اتانول و ۱۰ دقیقه در استون در دمای محیط تمیز کاری شد. در ادامه، نمونه ها با استفاده از محلول پرداخت کاری حاوی ۱ لیتر اسید نیتریک و ۱۰ میلی لیتر اسید کلرید ریک [۱۳] بمدت ۳۰ ثانیه پرداخت شده و بعد از آبکشی بلافاصله به حمام آبکاری منتقل شدند. برای رسوب نشانی الکتریکی از ورق نیکلی با مساحت ۱۰ برابر کاتد استفاده شد. آند بطور موازی با کاتد و با فاصله ی ۱/۵ سانتی متری قرار گرفت. فرآیند پوشش کاری در دمای  $1 \pm 65$  درجه ی سانتی گراد و  $\text{pH} = 3/5$  بمدت ۳۰ دقیقه در حمامی با ترکیب نشان داده شده در جدول ۱ انجام گرفت. سرعت همزدن حمام در حین پوششکاری برابر با ۱۵۰ دور بر دقیقه بود. لازم به توضیح است که در این حمام هیپوفسفیٹ سدیم بعنوان منبع فسفر، سولفات نیکل بعنوان منبع نیکل، کلرید قلع بعنوان منبع قلع، سدیم سترات بعنوان عامل کمپلکس ساز و سدیم کلرید نیز بعنوان نمک رسانا در حمام بکار رفته است.

جهت بدست آوردن ترکیبات مختلفی از پوشش، چگالی جریان های ۲/۵، ۳/۵ و ۴/۵ آمپر بر دسی متر مربع بررسی شد. برای بررسی مورفولوژی سطحی پوشش های ایجاد شده در چگالی جریان های مختلف و تاثیر این پارامتر بر مورفولوژی سطحی پوشش از دستگاه میکروسکوپ الکترونی رویشی نشر میدانی مدل MIRAS TESCAN استفاده شد. برای حصول اطمینان از تشکیل پوشش آلیاژی سه تایی و بررسی تاثیر چگالی جریان بر ترکیب پوشش، آنالیز عنصری با استفاده از دستگاه EDX مجهز به دستگاه مزبور استفاده شد.

برای بررسی رفتار خوردگی این پوشش های آلیاژی از دستگاه EG & GPARstat 2263 همراه با سلول سه الکترودی با الکترود مخالف از جنس ورق پلاتین، الکترود شاهد KCl اشباع و نمونه های پوشش دهی شده با ابعاد  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  استفاده شد. قبل از اجرای تست پلاریزاسیون، نمونه ها در محیط اسید سولفوریک بمدت ۱۵ دقیقه غوطه ور شدند تا پتانسیل مدار باز پایدار شود. تست پلاریزاسیون در محدوده ی  $\pm 150$  نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت رویش ۱ میلی ولت بر ثانیه در محیط اسید سولفوریک ۱۰ درصد وزنی و دمای محیط انجام شد. نتایج الکتروشیمیایی با استفاده از روش برونیابی Tafel استخراج شده و شدت جریان خوردگی با استفاده از رابطه ی اشتون-گری (۱) محاسبه شد [۱۴].

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3R_p(\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

#### نتایج و بحث

شکل ۱ طیف آنالیز عنصری EDX و شکل ۲ نمودار نتایج آنالیز عنصری برای پوشش های Ni-Sn-P ایجاد شده در چگالی جریان های مختلف را نشان می دهد. با توجه به شکل ۲ مشاهده می شود که در چگالی جریان ۲/۵ آمپر بر دسی متر مربع پوشش دارای درصد بالایی از قلع است و اندکی نیز فسفر مشاهده می شود. با افزایش چگالی جریان تا ۳/۵ آمپر بر دسی متر مربع، پوشش به یک پوشش پایه نیکل تبدیل شده و با کاهش مقدار قلع

درصد فسفر و نیکل افزایش می یابد. با افزایش دوباره ی چگالی جریان تا  $4/5$  آمپر بر دسی متر مربع، توزیع عناصر در سطح پوشش نایکناخت شده و در بعضی نقاط ضمن وجود فسفر، درصد نیکل و قلع برابر و در دیگر نقاط درصد قلع زیاد است. با توجه به این مشاهدات چنین می توان نتیجه گیری کرد که فسفر در هر سه حالت به مقدار اندکی در پوشش شرکت می کند. رسوب عنصر فسفر در این روش را می توان به صورت سیستم رسوب نشانی القایی فرض نمود، چرا که فسفر یک عنصر غیر فلزی است و به تنهایی نمی تواند رسوب یابد. این عنصر همراه با عنصرهایی از گروه آهن مثل نیکل می تواند رسوب نشانی شود؛ این نوع سیستم رسوب نشانی، سیستم القایی نامیده می شود [۱]. اما در مورد عناصر نیکل و قلع با توجه به اینکه قلع نسبت به نیکل نجیب تر است و درصد بالایی در پوشش اشغال کرده است، پس این سیستم یک سیستم رسوب نشانی نرمال است که در آن اغلب عنصر نجیب با دفع عنصر فعال درصد بیشتری را در رسوب اشغال می کند. با توجه به اینکه سیستم های آبکاری آلیاژی نرمال نیز خود به سه دسته ی باقاعده، بی قاعده و تعادلی تقسیم می شوند [۱]، برای رسوب نشانی قلع و نیکل در این پوششها می توان سیستم را بی قاعده فرض نمود، چرا که تأثیر شرایط کاری حمام آبکاری از جمله چگالی جریان پوشش دهی همانند تئوری نفوذ است و با افزایش چگالی جریان از  $2/5$  آمپر بر دسی متر مربع به  $3/5$  آمپر بر دسی متر مربع، درصد قلع در پوشش کاهش و سپس با افزایش بیشتر چگالی جریان، افزایش یافته است. پس این نوع سیستم رسوب نشانی را می توان ترکیبی از دو نوع سیستم رسوب نشانی آلیاژی القایی و بی قاعده فرض نمود.

شکل ۳ تصاویر FESEM پوشش های Ni-Sn-P ایجاد شده در چگالی جریان های مختلف را نشان می دهد. همانگونه که از شکل ۳-الف، مشاهده می شود مورفولوژی پوشش ایجاد شده در  $2/5$  آمپر بر دسی متر مربع بسیار شبیه به مورفولوژی پوشش های Ni-Sn با درصد بالای قلع است [۹]. شکل ۳-ب تصویر مورفولوژی پوشش Ni-Sn-P ایجاد شده در چگالی جریان  $2/5$  آمپر بر دسی متر مربع را نشان می دهد. با توجه به این شکل مورفولوژی گره دار شبیه به مورفولوژی پوشش های پایه نیکل که در تطابق با نتایج آنالیز عنصری مشاهده شده در شکل ۲ است.

شکل ۳-ج و ۳-د مورفولوژی پوشش Ni-Sn-P ایجاد شده در  $4/5$  آمپر بر دسی متر مربع را نشان می دهد. همانگونه که درصد عناصر موجود در سطح پوشش نایکناخت است، دو نوع مورفولوژی را نیز می توان برای این سطح مشاهده کرد. پس با توجه به نتایج EDX و تصاویر FESEM، برای ایجاد پوشش Ni-Sn-P با درصد بالای نیکل می توان از چگالی جریان  $3/5$  آمپر بر دسی متر مربع استفاده نمود.

شکل ۴، نمودارهای پلاریزاسیون هر سه پوشش ایجاد شده در چگالی جریان های مختلف را در محیط اسید سولفوریک ۱۰ درصد وزنی نشان می دهد. داده های الکتروشیمیایی استخراج شده برای نمودارهای پلاریزاسیون در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴ و جدول ۲، پوشش ایجاد شده در چگالی جریان  $2/5$  آمپر بر دسی متر مربع دارای شدت خوردگی ( $i_{corr}$ ) پایین تر و پلاریزاسیون مقاومتی ( $R_p$ ) بالاتر است. همانطور که می دانیم پلاریزاسیون مقاومتی، مقاومت سطحی را نشان می دهد و شدت جریان خوردگی

شازدمین سمینار ملی مهندسی سطح

نیز مقاومت کلی پوشش را نشان می دهد. با توجه به این نکته که تست خوردگی در محیط اسیدی انجام گرفته است، مقدار پلاریزاسیون مقاومتی برای این محیط مناسب است. علت رفتار خوردگی مناسب برای پوشش ایجاد شده در چگالی جریان ۳/۵ آمپر بر دسی متر مربع را می توان مربوط به درصد بالای نیکل در سطح این پوشش و مقاومت مناسب پوشش های نیکلی ارتباط داد.

همچنین پوشش های ایجاد شده در چگالی جریان های ۳/۵ و ۴/۵ آمپر بر دسی متر مربع تمایل به پسیواسیون از خود نشان می دهند که این نیز شاهی بر رفتار خوردگی مناسب این آلیاژها از طریق تشکیل فیلم پسیو است.

### نتیجه گیری

۱- پوشش Ni-Sn-P ایجاد شده در چگالی جریان ۲/۵ آمپر بر دسی متر مربع، پوشش پایه قلع بوده و مورفولوژی شبیه به پوشش های Ni-Sn از خود نشان می دهد.

۲- پوشش Ni-Sn-P ایجاد شده در چگالی جریان ۳/۵ آمپر بر دسی متر مربع، پوشش پایه نیکل بوده و دارای مورفولوژی شبیه به پوشش های پایه نیکل است.

۳- چگالی جریان الکتریکی ۴/۵ آمپر بر دسی متر مربع منجر به ایجاد دو نوع مورفولوژی روی سطح و نایکنواختی ترکیب عنصری در سطح شده است.

۴- پوشش Ni-Sn-P ایجاد شده در چگالی جریان الکتریکی ۳/۵ آمپر بر دسی متر مربع با پلاریزاسیون مقاومتی بالا و شدت جریان خوردگی کمتر دارای رفتار خوردگی بهینه نسبت به دیگر پوشش ها است.

### مراجع

1. A.Brenner , Electrodeposition of Alloys , Volume 1 ,United Kingdem , ACADIMIC press ,ING , 1963
2. P.Lima neto , A.N.Correia , G.P.da Silva " Structural and Morphological investigation of electrodeposited Cr and Ni-Cr-P coatings and their electrochemical behaviors in chloride aqueous medium " Journal Brazil .chemical socoity, vol. 17 , No. 7, 2006 ,pp. 1419.
3. T.S.N.Sankara narayanan , S.Selvakumar , A.Stephen " Electroless Ni-Co-P ternary alloy deposits : prepration and characteristics " ELSEVIER , Surface coating and technology,172,2003, pp. 298-307.
4. K.Chen , C.Liu ,D.C.Whalley , D.A.Hutt " Electroless Ni-W-P Alloys as barrier coating for liquid solder Interconnects" Proceeding of the 1 st IEEE Electronic systemintegration technology conference ,Dresden, 5-7 th September 2006, vol. 1, pp. 421-427.
5. Y.H.Chou , Ch.Y.Bai , M.D.Ger ,Sh.J.Lee.Ch.Y.Lee , Ch.L.Chao " Studies on Ni-Mo-P Coating by electroless deposition " Journal of key engineering materials , vol 364-366,2008, pp 333-339.

6. M.Cisse , M.Abouchana , T.Anik ,K.Himm , R.Allahah Belakhmima , M.Tohami , R.Tourir , A.Amiar " Corrosion Resistance of Electroless Ni-Cu-P Ternary Alloy coatings in Acidic and Neutral corrosive mediums " hindawi publishing corporation journal of corrosion ,2010 ,AI: 246908.
  7. S.L.Wang " Studies of electroless plating of Ni-Fe-P alloys and the influences of some deposition parameters on the properties of the deposit " ELSEVIER . Surface and coating technology,186, 2004 , pp. 372-376.
  8. J.Gergieva, S.Kawashima, S.Armyanova, E.Valova, A.Hubin,Y.Koyama, O.Steenhaut, J.Haydu, J.L.Delplancke, Ts.Tsacheva, " Electroless Deposition of Ni-Sn-P and Ni-Sn-Cu-P coatings", Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(11), pp.778-788.
  9. U.C.Lacnjevac, V.D.Jovic, B.M.Jovic, " Electrodeposition and Characterization of Ni-Sn- alloy Coatings as Cathode Mterial for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution", Zastita Mateijala 52, 2011, Broj 3.
  10. W.X.Zhang , Z.H.Jiang , G.Y.Li, q.Jiang , J.S.Lian " Electroless Ni-Sn-P coating on AZ91D magnesium alloy and its corrosion resistance " ELSEVIER, Journal of surface and coating technology , 202,2008,pp 2570-2576.
  11. Y-X,Wang, L.Huang, Y-Q, Chang, F.Sh. Ke, J-T Li, Sh-G. Sun, " Fabrication and Electrochemical Properties of Sn-Ni-P Alloy Rods Array Electrode for Lithium-ion Batteries " , ELSEVIER Electrochemistry Communications, 2010,pp. 1226-1229.
  12. H.Z.Wang , Y.Song , Z.X.Zhang , S.W.Yao ,W.G.Zhang " Corrosion behaviour of electrodeposited Ni-Sn-P alloy " Institue of Material , Mineral and Mining published by Maney , Journal of Surface engineering , 2013 ,29, No1.
۱۳. ب. گانیدا، پوشش کاری الکترولیتی، ن. پروینی احمدی، تبریز، انتشارات دانشگاه صنعتی سهند، ۱۳۸۲.
۱۴. فونتانا، مهندسی خوردگی، ا. ساعتچی اصفهان، انتشارات جهاد دانشگاه واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۷۸.

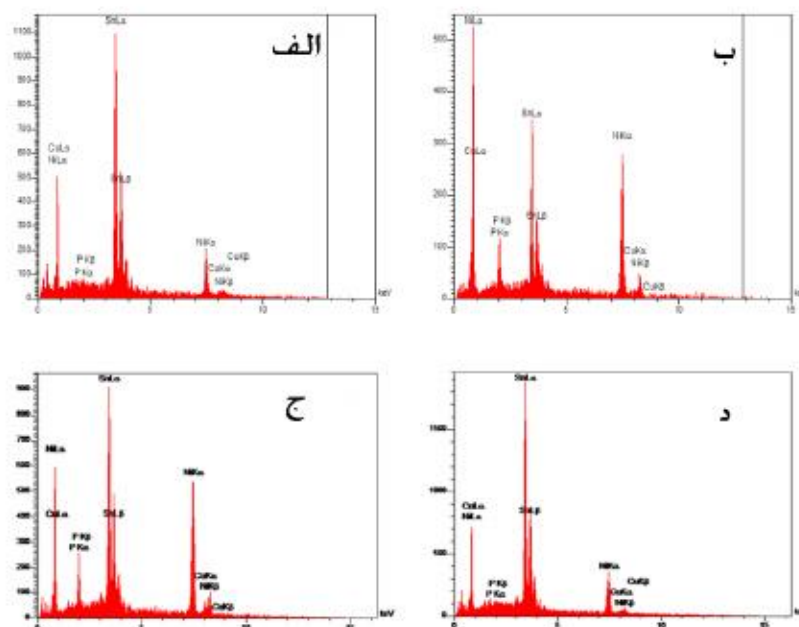
جدول ۱: ترکیب حمام بکار رفته برای رسوب نشانی الکتریکی

غلظت (g/l)	ماده
۶۰	سولفات نیکل (NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O)
۱۲	کلرید قلع (SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O)
۳۵	هیپوفسفیت سدیم (NaH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O)
۵۰	تری سدیم سیترات (Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )
۷۵	سدیم کلرید (NaCl)

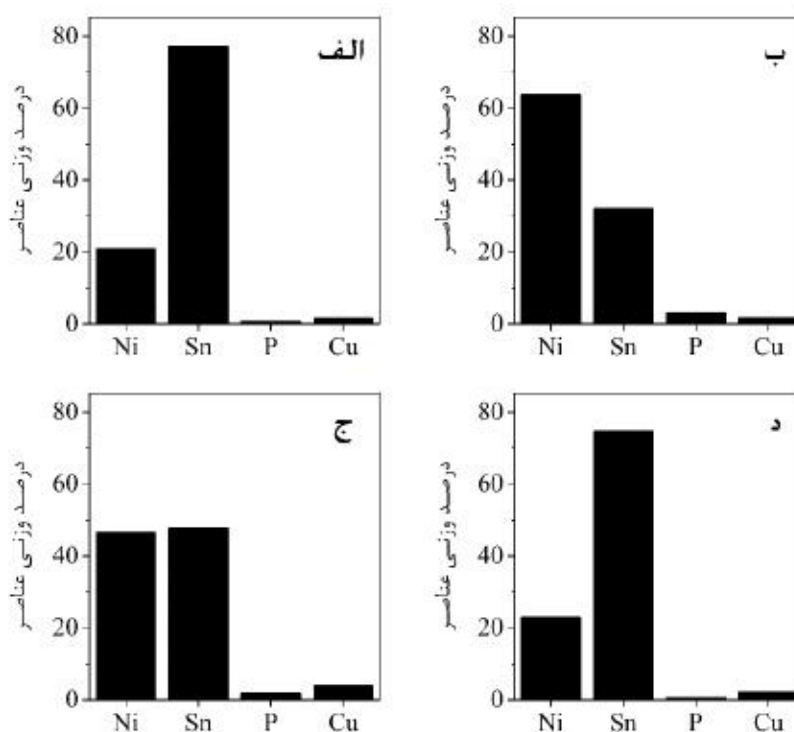
جدول ۲: نتایج الکتروشیمیایی محاسبه شده با استفاده از نمودارهای پلاریزاسیون

$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$E_{corr}$ Vs KCl	چگالی جریان رسوب نشانی (A/dm <sup>2</sup> )
۲۶/۸	۲۲۴	۱۸/۴۷	۵۵/۴۳۷	۴۸۱	۲/۵
۱۲/۸	۱۲۴۴/۷	۴۹/۳۳	۱۱۳/۱۵۹	۴۰۰	۳/۵
۵۴	۳۱۰/۷۳	۲۹۰/۴۲۹	۴۴/۵۰۷	۳۳۳/۳۰۲	۴/۵



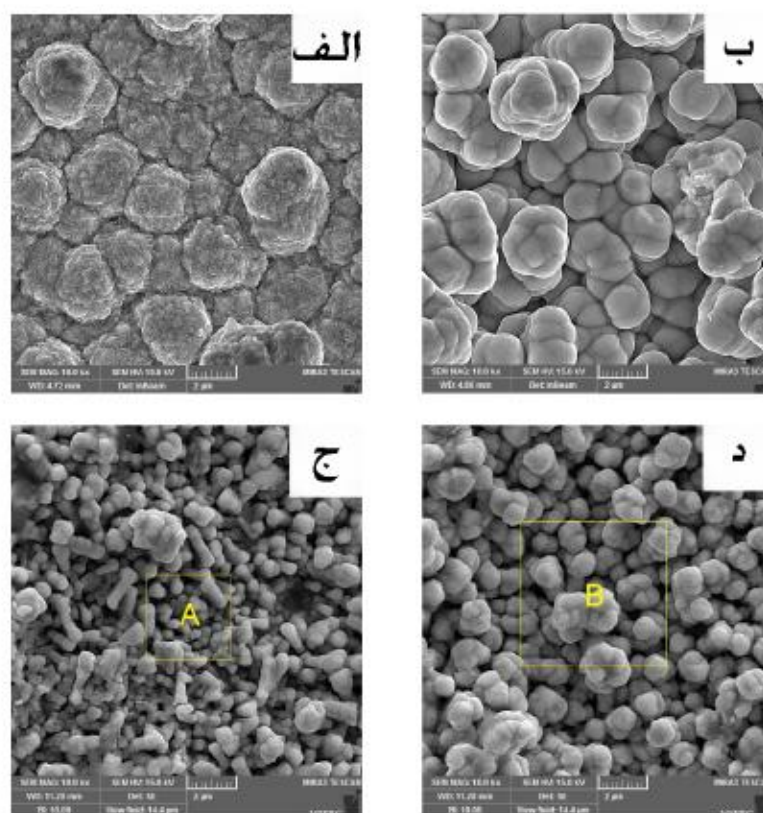


شکل ۱: آنالیز عنصری پوشش های Ni-Sn-P ایجاد شده در چگالی جریان های آبکاری الف) ۲/۵ آمپر بر دسی متر مربع، ب) ۳/۵ آمپر بر دسی متر مربع، ج و د) ۴/۵ آمپر بر دسی متر مربع، دو مورفولوژی متفاوت.

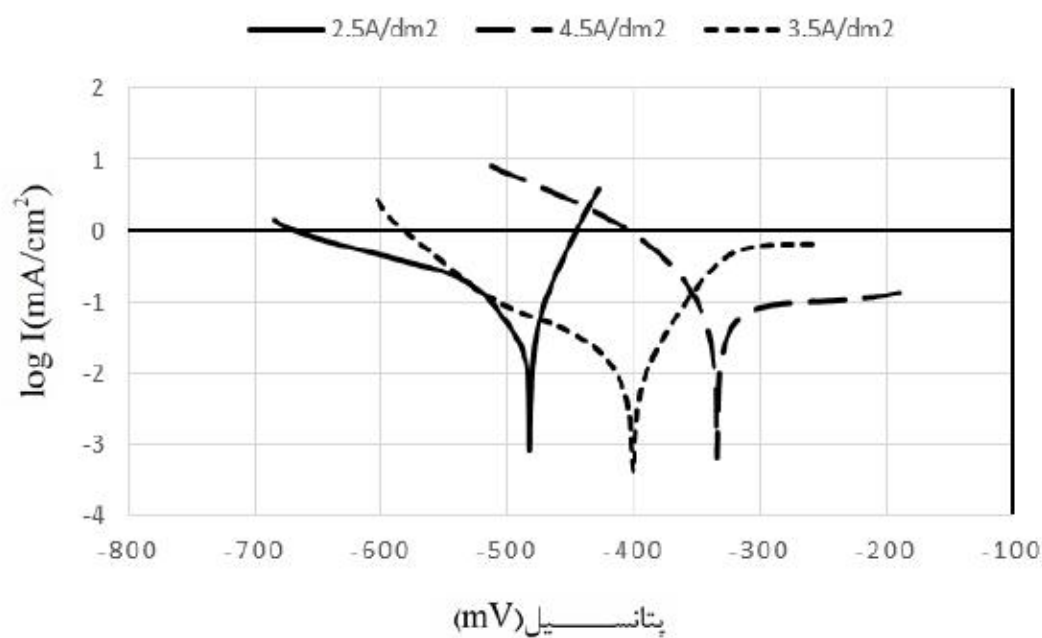


شکل ۲: نتایج آنالیز عنصری برای پوشش های Ni-Sn-P ایجاد شده در چگالی جریان های پوشش دهی. الف) ۲/۵ آمپر بر دسی متر مربع، ب) ۳/۵ آمپر بر دسی متر مربع، ج و د) ۴/۵ آمپر بر دسی متر مربع، دو مورفولوژی متفاوت.





شکل ۳: تصاویر FESEM پوشش های Ni-Sn-P ایجاد شده در چگالی جریان الف) ۲/۵ آمپر بر دسی متر مربع، ب) ۳/۵ آمپر بر دسی متر مربع، ج و د) ۴/۵ آمپر بر دسی متر مربع، دو مورفولوژی متفاوت.



شکل ۴: نمودارهای پلاریزاسیون پوشش های ایجاد شده در چگالی های متفاوت در محیط اسید سولفوریک.