



تأثیر دمای آبکاری بر پوشش آلیاژی نیکل-آهن

سارا فضلی^۱، محمد ابراهیم بحرالعلوم^۲

^۱ دانشگاه شیراز - دانشکده مهندسی (دانشجو کارشناسی ارشد نانو مواد)

^۲ دانشگاه شیراز - دانشکده مهندسی - بخش مهندسی مواد (استاد)

چکیده

فرآیند آبکاری الکتریکی فلزات و آلیاژها از دیرباز مورد توجه بوده است. توسعه فناوری و حیطه استفاده از پوشش های آلیاژی همواره رو به گسترش بوده است. در این پژوهش، پوشش آلیاژی آهن-نیکل از طریق آبکاری الکتریکی با استفاده از حمام اسیدی و نیز بکارگیری جریان مستقیم مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر دما بر خواص، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش ها مطالعه شد. بررسی های ریز ساختاری و ترکیبی پوشش ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، تست کوانتومتری و میکروسکوپ نوری، انجام شد. نتایج نشان می دهد که با افزایش دما، میزان نیکل پوشش، یکنواختی ساختار، سرعت جوانه زنی و ریز شدن دانه بندی و زبری سطح، افزایش می یابد. در عین حال، با افزایش سرعت پوشش دهی، احتمال بروز ناصافی و همچنین ایجاد حفره در سطح افزایش می یابد. همچنین کاهش دما سبب افزایش چسبندگی پوشش و افزایش میزان آهن در آن می شود. در این پژوهش بررسی اثر پارامتر دما بر کیفیت پوشش به عنوان هدف اصلی مد نظر قرار گرفت.

واژه های کلیدی: آبکاری الکتریکی، پوشش، نیکل-آهن، دما، رسوب گذاری، جوانه زنی.

مقدمه

صنعت آبکاری^۱ به شکل امروزی از اواخر قرن هجدهم و با اختراع پیل الکتریکی توسط ولتا فیزیکدان ایتالیایی و تحقیقات مایکل فارادی دانشمند انگلیسی که حاصل آن کشف قوانین فارادی بود، آغاز گردید [۱]. در تحقیقی ایجاد لایه نانو کریستال نیکل و اثر دمای آبکاری بر ساختار میکروسکوپی آن مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق با بکارگیری حمام واتس^۲ پوشش نانو کریستال نیکل با اندازه دانه زیر ۴۰nm بر زمینه مسی ایجاد گردیده و با استفاده از تفرق اشعه ایکس اثر دمای حمام آبکاری در محدوده ۴۵ تا ۶۵ درجه سانتی گراد، بر اندازه دانه ها و بافت کریستالی پوشش ایجاد شده، مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان می دهد با افزایش دما تا ۵۵ درجه سانتی گراد اندازه دانه ها کاهش یافته است. افزایش بیشتر دما اثر معکوسی داشته است [۲].

در تحقیقی دیگر، تأثیر متغیرهای مختلف در محلول آبکاری شامل دانسیته جریان، دما و سرعت همزدن محلول الکترولیت بر راندمان جریان کاتدی و ساختار پوشش مورد بررسی قرار گرفت. پوشش نیکل بر فولاد از الکترولیت سولفامات نیکل در شرایط عملی مختلف به دست آمد. ساختار پوششهای بدست آمده، با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی و سختی آنها با دستگاه میکروسختی سنج مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش دمای حمام از ۳۰ به ۶۰ درجه سانتیگراد و نیز به طور جداگانه با افزایش سرعت همزدن محلول از ۳۰۰ به ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، کاهش راندمان جریان کاتدی و افزایش اندازه ذرات در پوشش مشاهده می شود [۳].

به طور کلی، خواص پوشش آهن به میزان قابل ملاحظه ای به دمای فرآیند مربوط می شود. پوشش های آهنی تولید شده در دمای اتاق، نسبتاً سخت و شکننده می باشند و به دلیل تمرکز تنش، به خصوص در سطح پوشش، تمایل بیشتری به جدایش و ترک خوردگی دارند. به منظور کاهش این پیامدها به دمای حدود ۹۰ درجه سانتی گراد نیاز است. از طرفی پوشش آهن در دانسیته جریان های پایین، به دماهای کم نیاز دارد و سایر پارامترها از جمله تمرکز تنش، با استفاده از افزودنی های تنش زدا، کنترل می شود. در مورد نیکل، به طور متوسط به دمای حدود ۵۰ درجه سانتی گراد نیاز است که البته بسته به خواص مورد نیاز، قابل تغییر است. در یک pH و دانسیته جریان مشخص، در حمام واتس، افزایش دما سبب کاهش سختی می شود [۴].

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، پوشش آلیاژی نیکل-آهن از طریق فرآیند آبکاری الکتریکی تهیه شد. همان طور که در جدول شماره ۱ مشاهده می شود، از سولفات آهن و سولفات نیکل، لیگاند و مواد افزودنی دیگر به منظور دست یابی به خواص مورد نظر، برای تهیه محلول الکترولیت استفاده شد. با استفاده از یک بافر می توان pH محلول را

^۱ Electroplating^۲ Watts bath

تقریباً ثابت نگه داشت. برای جبران تغییر غلظت یون در حین فرآیند، از آند مصرفی استفاده شد و در پیل الکتروشیمیایی قرار گرفت. در اینجا از کاتد مسی به عنوان زمینه ای برای ساخت آلیاژ، استفاده شد. ابتدا به منظور آماده سازی کاتد، زیر لایه مسی تحت پولیش مکانیکی با کاغذ سمباده ۱۰۰۰ قرار گرفت. به منظور پوشش نگرفتن یک طرف کاتد، اطراف و پشت آن با چسب، عایق و سطحی معادل 5cm^2 در یک طرف در نظر گرفته شد. پس از انتخاب سطح، قطعات در محلولی حاوی ۵۰ درصد حجمی آب مقطر، ۲۵ درصد حجمی اتانول ۹۶ درصد وزنی و ۲۵ درصد حجمی اسید فسفریک الکتروپولیش شدند. عملیات الکتروپولیش به مدت ۱۵-۲۰ ثانیه و با دانسیته جریان $30-35\text{ A/dm}^2$ بر قطعات مسی صورت گرفت. پس از تمیز کاری و آماده سازی کاتد برای دست یابی به سطح نهایی مناسب پوشش، آند و کاتد در پیل الکتروشیمیایی قرار داده شد. پس از بستن مدار و اتصال به منبع تغذیه مستقیم و اعمال جریان 100 mA/cm^2 ، پیل الکتروشیمیایی را بر روی همزن قرار داده و پس از گذشت ۲ ساعت، عملیات آبکاری الکتریکی متوقف شد. در این تحقیق عملیات آبکاری الکتریکی در سه دمای ۲۵، ۴۵ و ۷۵ درجه سانتی گراد انجام شد تا تاثیر دما بر پوشش نهایی مورد بررسی قرار گیرد. در حین پروسه آبکاری کنترل pH و دمای حمام الزامی است. از آنجایی که pH محلول بین ۲ تا ۶ بود، بنابراین کالیبراسیون این دستگاه توسط محلولهای بافر $\text{pH}=4$ و $\text{pH}=7$ صورت می گرفت. قبل از شروع فرآیند آبکاری الکتریکی و همچنین در حین انجام آبکاری و پس از اتمام آن pH حمام بررسی شد. قبل از اندازه گیری pH محلول، الکتروود pH متر با آب مقطر به دقت شسته و داخل حمام قرار داده شد. برای تثبیت عدد pH متر، الکتروود آن به مدت ۳ تا ۵ دقیقه داخل حمام قرار می گرفت. و سپس pH حمام در سه نقطه مختلف خوانده و میانگین آن محاسبه می شد. پارامترهایی نظیر تغییر حجم حمام، تغییر دمای حمام، تغییر غلظت یون ها، تغییر pH و ... از عوامل مخرب در پایداری حمام به شمار می روند. کاهش حجم حمام در اثر تبخیر آب از دیگر مشکلات حمام است. همچنین سطح حمام قبل از شروع کار مشخص می شود و در حین آبکاری در فواصل زمانی گوناگون، تبخیر آب توسط آب مقطری که به دمای مورد نظر رسیده بود، جبران شد. برای جبران یون های نیکل احیا شده از آند نیکلی استفاده شد. مهم ترین مساله در این قسمت تغییر pH حمام است. در بسیاری از تحقیقات و مقالات، تنظیم pH محلول یا با افزودن اسید و باز صورت می گرفت و یا عدد pH در یک محدوده اعلام می شد که در این محدوده pH عمدتاً با ۰/۲ تلورانس قابل قبول است.

پس از اتمام مراحل آبکاری الکتریکی، به منظور اطمینان از درصد عناصر تشکیل دهنده آلیاژ در هر دما، تست کوانتومتری صورت گرفت. سپس سطح نمونه در دماهای مختلف، با میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ مشاهده شد و برای اطمینان از تشکیل فاز مورد نظر در پوشش آلیاژی، تست تفرق اشعه ایکس نیز انجام شد. همچنین تصاویر سطح نمونه ها به منظور مقایسه سه نمونه در هر دما، توسط میکروسکوپ نوری سه بعدی گرفته شد.

^۱ Scannin Electron Microscope

نتایج و بحث

در این تحقیق پوشش آلیاژی آهن-نیکل به روش آبکاری الکتریکی ساخته شد. برای بررسی اثر دما بر درصد عناصر آهن و نیکل در پوشش آلیاژی، در هر دما تست کوانتومتری انجام شد. همان طور که در جداول شماره ۲ تا ۴ مشاهده می شود، با افزایش دما، درصد نیکل افزایش می یابد. در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد میزان نیکل ۸۱/۱ درصد و میزان آهن ۱۸ درصد، در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد این میزان به ترتیب به ۸۵/۷ و ۱۳/۲ در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد این میزان به ترتیب به ۹۰/۶ و ۸/۴۹ درصد رسید. به دلیل نازک بودن پوشش در زمان های مختلف ابتدایی آبکاری الکتریکی، امکان پولیش مکانیکی نمونه و آماده سازی سطحی آن، وجود نداشت. همچنین خطای ناشی از دستگاه و عوامل محیطی نیز خطای ناشی از وجود مقادیر بسیار کم منگنز، نیوبوم و ... توجیه میکنند. به همین دلیل از وجود این مقادیر کم، صرف نظر می شود. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش دمای آبکاری الکتریکی، میزان نیکل افزایش و میزان آهن کاهش می یابد. در آبکاری آهن، خواص پوشش آهن حاصله به میزان زیادی به دمای حمام بستگی دارد. رسوبات تولید شده در دمای اتاق به نسبت سخت تر و شکننده تر و دارای تنش بالا می باشند. در این تحقیق به منظور کاهش تنش و ترک ها از عامل تنش زدا در حمام آبکاری استفاده شد. در دانسیته جریان های بالا، پوشش آهن در دماهای حدود ۹۰ درجه سانتی گراد به خوبی ایجاد می شود. اکثر پوشش های آهن، بسته به نوع حمام آن، در میانگین دمایی ۳۰ درجه سانتی گراد بوجود می آیند. در مقابل، در آبکاری نیکل نیز با بالا رفتن دانسیته جریان، دمای بالاتر مناسب تر می باشد. به طور کلی پوشش نیکل در دماهای بالاتری نسبت به آهن ایجاد می شود. دمای میانگین برای آبکاری نیکل خالص حدود ۵۰ درجه سانتی گراد است که در کاربردهای خاص، به دمای بالاتری نیز نیاز است. همان طور که از نتایج تست کوانتومتری بر می آید در دمای بالا، میزان نیکل افزایش یافته است. افزایش رسوب نیکل در دمای بالا چند دلیل مهم دارد که از آن جمله می توان به افزایش حلالیت نیکل در حمام، افزایش رسانایی، کاهش پلاریزاسیون در کاتد و آنود و همچنین افزایش بازده کاتد و آنود اشاره کرد. البته پوشش دهی در دمای بالا معایبی نیز به همراه دارد که از آن جمله می توان به افزایش سرعت گذاری به خصوص رسوب گذاری ناخالصی هایی که سبب ایجاد حفره در پوشش می شوند، نام برد. همچنین با افزایش دما، تمایل رسوب گذاری افزودنی هایی مانند عناصر براق کننده نیز افزایش می یابد. از معایب دیگر دمای بالا می توان به افزایش نرخ تبخیر آب موجود در حمام و در نتیجه کاهش pH و تغییر غلظت حمام، اشاره کرد. به علاوه با افزایش دمای آبکاری، توان پرتاب یون ها نیز کاهش می یابد. بنابراین بسته به کاربرد مورد نظر دمای آبکاری تعیین می شود.

آلیاژ نیکل و آهن با یکدیگر ایجاد ساختار FCC و تک فاز $FeNi_3$ می کنند که در شکل نیز این تک فاز بودن مشخص است. با توجه به نمودار فازی آلیاژ آهن-نیکل که در شکل شماره ۱ مشاهده می شود، در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۷۵ درجه سانتی گراد در آلیاژ حاوی ۷۰ تا ۹۵ درصد نیکل، فاز منظم $FeNi_3$ ایجاد می شود. برای اطمینان از ایجاد این فاز، از نمونه تست تفرق اشعه ایکس گرفته و نتیجه آن در شکل شماره ۲ آورده شده است

که با استفاده از نرم افزار Xpert پیک های نشان داده شده بر فاز $FeNi_3$ منطبق است. همان طور که در شکل شماره ۳ دیده می شود، الگوی پراش اشعه ایکس پوشش تهیه شده، به میزان زیادی با الگوی پراش اشعه ایکس^۱ $FeNi_3$ مطابقت دارد.

سطح سه پوشش در دماهای مختلف توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد. همان طور که اشکال ۴ تا ۶ مشاهده می شود، ساختار نمونه ها به صورت گل کلمی است و با افزایش دما از ۲۵ تا ۷۵ درجه سانتی گراد به طور واضح مشخص است که از میزان آهن کاسته و به میزان نیکل افزوده شده است. به علاوه، مشاهده می شود که با افزایش دما ساختار همگن تر و نیکلی تر شده است. همچنین کاهش دما سبب افزایش چسبندگی لایه رسوب داده شده به زیر لایه مسی می شود. با افزایش دما پوشش دهی فلز غیر فعال تر افزایش می یابد. همین امر سبب افزایش سرعت جوانه زنی و ریز شدن دانه بندی می شود. در عین حال، با افزایش سرعت پوشش دهی، احتمال بروز ناصافی و همچنین ایجاد حفره در سطح افزایش می یابد. به علاوه با افزایش دمای آبکاری، سطح پوشش زبرتر می شود. این در حالی است که در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد سطحی کاملاً صاف ایجاد شد. این امر در شکل شماره ۷ به وضوح قابل ملاحظه است. در حین آماده سازی حمام آبکاری مشاهده شد که در دمای بالاتر رنگ حمام شفاف تر و در دمای پایین تر حمام کدرتر بود که علت این امر این است که در دمای بالاتر مقدار بیشتری از نیکل که حجم عمده مواد جامد را تشکیل می دهد، در حمام آبی حل می شود. خلاصه مصالب ذکر شده در شکل شماره ۸ مشاهده می شود. در این نمودار با افزایش دمای آبکاری الکتریکی، از میزان آهن موجود در پوشش آلیاژی، کم می شود.

نتیجه گیری

دما پارامتر بسیار موثری بر خواص پوشش آبکاری شده می باشد. در آبکاری الکتریکی پوشش آلیاژی نیکل-آهن، افزایش دما سبب افزایش حلالیت نیکل در حمام و افزایش رسانایی می شود و همین امر باعث افزایش میزان نیکل موجود در پوشش آلیاژی می شود. در مقابل، افزایش دما معایبی نیز به همراه دارد که مهم ترین آنها کاهش قدرت پرتاب یون ها به سمت کاتد، افزایش نرخ تبخیر حمام و در نتیجه کاهش pH، تغییر غلظت حمام و همچنین فراهم شدن امکان رسوب ناخالصی ها و افزایش حفره در پوشش، می باشد. افزایش دمای آبکاری سبب افزایش سرعت جوانه زنی و ریز شدن دانه بندی می شود. در عین حال، با افزایش سرعت رسوب گذاری، احتمال بروز ناصافی و همچنین ایجاد حفره در سطح افزایش می یابد. بنابراین با توجه به کاربرد، خواص و آلیاژ مور نظر، دمای بهینه ای برای آبکاری الکتریکی پوشش آلیاژی آهن-نیکل انتخاب می شود.

^۱ X-Ray diffraction

تشکر و قدردانی

از جناب آقای مهندس غضنفری، مدیر محترم آزمایشگاه مرکز تحقیقات مهندسی فارس جهت همکاری در استفاده از دستگاه تست کوانتومتری سپاسگزاری می شود.

مراجع

۱. Raub, Christoph., "The history of electroplating", Metal Plating and Patination Cultural, Technical and Historical Developments, Vol ۱, ۱۹۹۳, Pages ۲۸۴-۲۹۰.
۲. احمدعلی، آماده، محمد ابراهیم، اعلمی آل آقا، علی محمد، رشیدی، " ایجاد لایه نانو کریستال نیکل و اثر دمای آبکاری بر ساختار میکروسکوپی آن"، نهمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی، تهران، انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۷.
۳. مرضیه، صبری،، علی اصغر، سرابی، " بررسی شرایط عملی بر راندمان جریان کاتدی و ساختار پوشش نیکل از حمام سولفامات نیکل"، نشریه پیام آبکار، شماره ۴، (۱۳۹۰).
۴. William, Blum., B.George, Hogaboom., "Pribciple of electroplating and electroforming", third edition, McGRAW-HILL BOOK COMPANY, Inc, London, ۱۹۴۹.
۵. A, Afshar., A.G, Dolati., M, Ghorbani., "Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloy electrodeposition from chloride-citrate-glycolic acid solutions", Materials Chemistry and Physics, Volume ۷۷, ۲۰۰۳, Pages ۳۵۲-۳۵۸.
۶. Koh, Kisik., Park, Jeaneun., Park, Jungwon., Zhu, Xu., Lin, Liwei., "Core-Shell magnetic nanoparticles for on-chip RF inductors", Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), IEEE ۲۶th International Conference, Taipei International Convention Center, Taiwan, Jan. ۲۰۱۳, pages ۴۶۵ - ۴۶۸.

جدول ۱. ترکیب حمام پرم الوی

غلظت (g/l) f u	غلظت
4.	غلظت
23	غلظت
3	غلظت
53	غلظت
/-3	غلظت
./C	غلظت

جدول ۲. ترکیب پوشش تهیه شده در دمای ۲۵°C

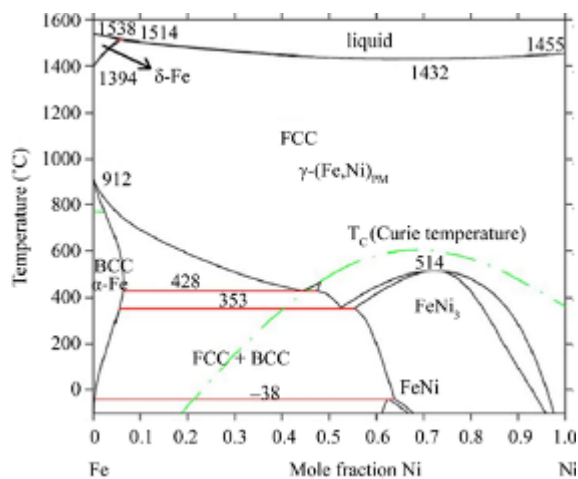
آهن-نیکل						
Ni	Si	Mn	Cr	Hf	Fe	Co
۸۱.۱	<۰.۰۰۵	۰.۰۰۹	<۰.۰۰۵	<۰.۰۲۰	۱۸.۳۹۲	۰.۰۵۸
Ti	Al	Nb	W	V	C	S
<۰.۰۰۲	<۰.۰۰۵	۰.۲۸۳	<۰.۰۲۰	۰.۰۶۰	۰.۰۷۰	<۰.۰۰۴

جدول ۳. ترکیب پوشش تهیه شده در دمای ۴۵°C

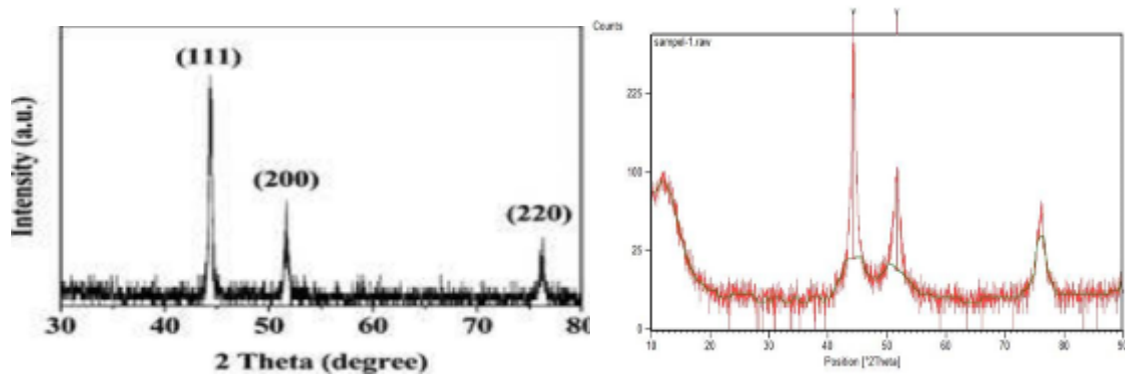
آهن-نیکل						
Ni	Si	Mn	Cr	Hf	Fe	Co
۸۵.۷	<۰.۰۰۵	۰.۰۰۴	<۰.۰۰۵	<۰.۰۲۰	۱۳.۵۶۷	۰.۰۴۳
Ti	Al	Nb	W	V	C	S
<۰.۰۰۲	<۰.۰۰۵	۰.۳۰۵	<۰.۰۲۰	۰.۰۶۳	۰.۱۷۹	<۰.۰۰۴

جدول ۴. ترکیب پوشش تهیه شده در دمای ۷۵°C

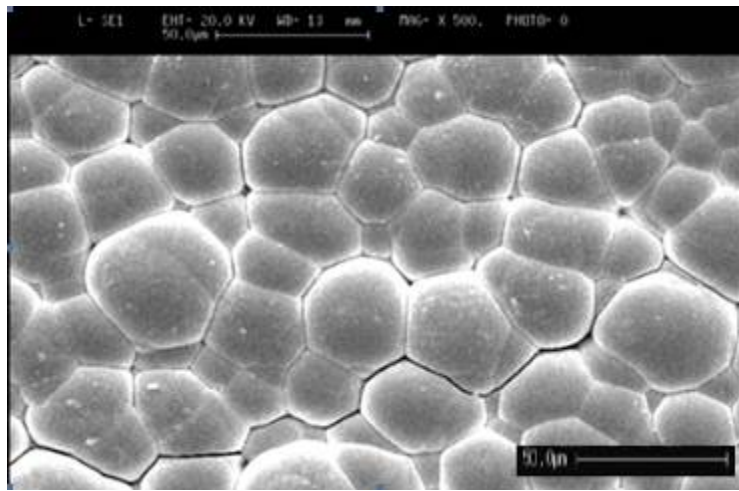
آهن-نیکل						
Ni	Si	Mn	Cr	Hf	Fe	Co
۹۰.۶	<۰.۰۰۵	۰.۰۰۱	<۰.۰۱۵	<۰.۰۲۰	۸.۸۶۳	۰.۰۶۰
Ti	Al	Nb	W	V	C	S
<۰.۰۰۲	<۰.۰۰۵	۰.۳۲۴	<۰.۰۲۰	۰.۰۶۶	۰.۰۳۸	<۰.۰۰۴



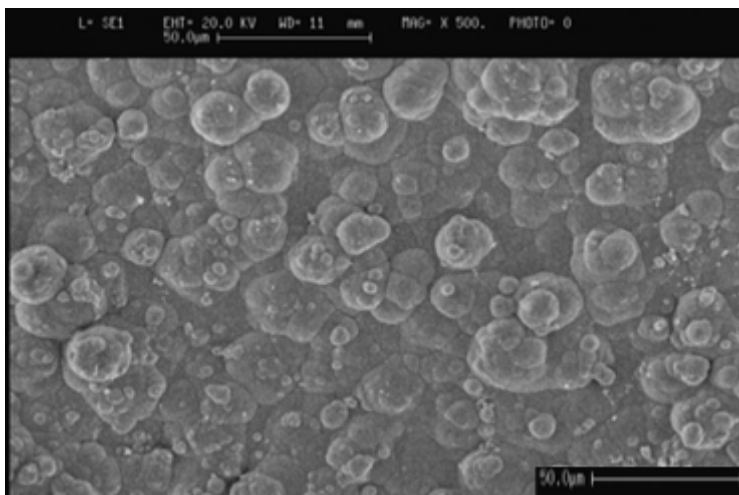
شکل ۱. نمودار فازی آلیاژ نیکل-آهن [۵].



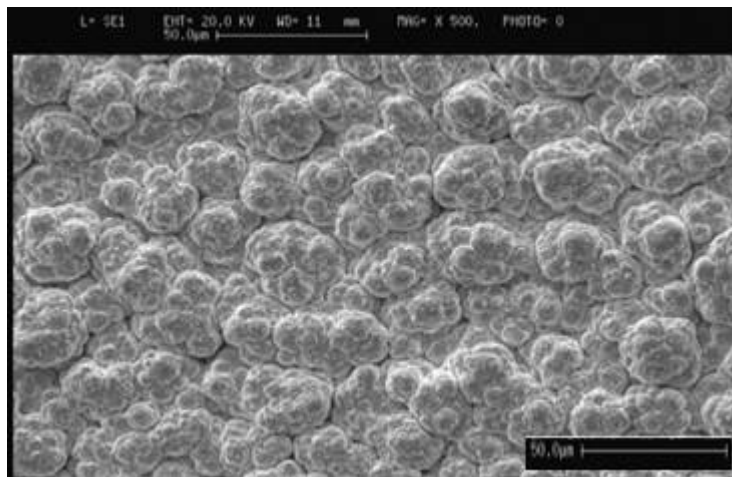
شکل ۲. نمودار تفرق اشعه ایکس پوشش تهیه شده
 شکل ۳. نمودار الگوی پراش اشعه ایکس $FeNi_3$ [۶]



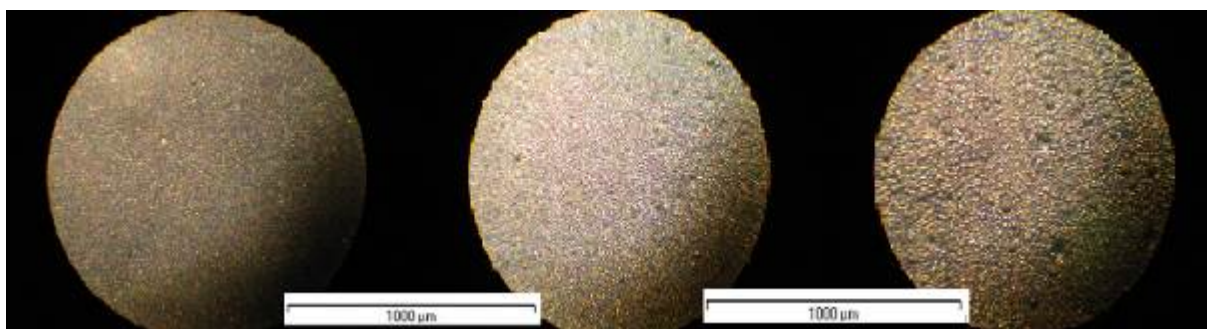
شکل ۴. تصویر SEM پوشش آلیاژی نیکل-آهن در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد



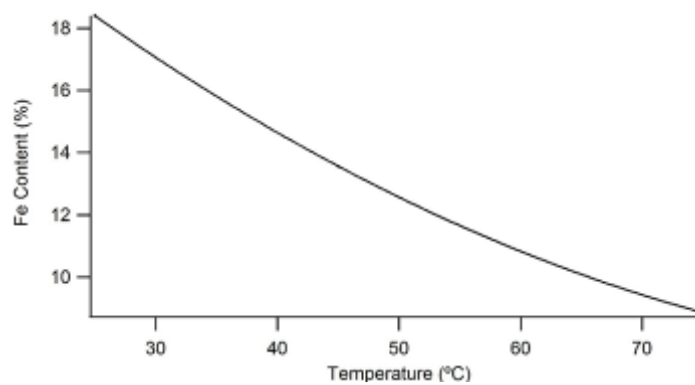
شکل ۵. تصویر SEM پوشش آلیاژی نیکل-آهن در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد



شکل ۶. تصویر SEM پوشش آلیاژی نیکل-آهن در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد



شکل ۷. عکس میکروسکوپ نوری از سطح نمونه ها (به ترتیب از چپ به راست دما زیاد شده)



شکل ۸. تاثیر دمای آبکاری بر میزان آهن پوشش آلیاژی