

تشکیل پوشش پرم‌الوی نانو کریستالی به روش آبکاری الکتریکی و بهینه سازی شرایط سطحی پوشش آلیاژی

سارافضلی^۱، محمدابراهیم بحرالعلوم^{۲*}

چکیده:

در این پژوهش مراحل تشکیل پوشش پرم‌الوی نانو کریستالی به روش آبکاری الکتریکی بررسی شد. آبکاری الکتریکی آلیاژ پرم‌الوی (۸۰ wt.% نیکل و ۲۰ wt.% آهن) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با اعمال دانسیته جریان 10 mA/cm^2 پس از گذشت زمان ۸ ساعت و با استفاده از همزن مکانیکی با دور ۱۶۰ rpm در $\text{pH}=3/8$ انجام شد. جهت کنترل pH حمام در حین آبکاری الکتریکی از بوریک اسید به عنوان بافر استفاده گردید. برای بررسی مراحل ایجاد (جوانه‌زنی، رشد سه بعدی و پیوستگی) ساختار گل کلم شکل پوشش، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در زمان‌های گوناگون تهیه گردید. هم‌چنین به منظور بررسی تاثیر پارامترهای موثر بر زبری سطح، پوشش‌دهی در دما (۲۵، ۴۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد)، زمان (۳ و ۸ ساعت) و مقادیر مختلف ساخارین موجود در حمام آبکاری الکتریکی (۱۰، ۵، ۳ و ۱ گرم بر لیتر) و نوع هم‌زدن (مغناطیسی و مکانیکی)، صورت گرفت. نتایج تست زبری سنجی نشان داد که کاهش میزان ساخارین موجود در حمام، استفاده از همزن مغناطیسی، کاهش زمان آبکاری و افزایش دما، سبب کاهش زبری سطح پوشش‌های آلیاژی پرم‌الوی شد. نتایج آزمون کوانتومتری بیان می‌کند که افزایش دما علاوه بر کاهش زبری پوشش، سبب تغییر میزان عناصر آلیاژی نیز می‌شود. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نشان داد که افزودن ساخارین علاوه بر ایجاد ساختار نانویی، سبب کاهش تنش در زمان‌های طولانی آبکاری می‌شود.

واژه های کلیدی: آبکاری الکتریکی، پرم‌الوی، مورفولوژی سطح.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد نانومواد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

۲- استاد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

*- نویسنده مسئول: bahrolom@shirazu.ac.ir

پیشگفتار

آلیاژ آهن- نیکل با ۸۰ درصد وزنی نیکل را پرم‌الوی می‌نامند. این آلیاژ در سال ۱۹۱۴ در آزمایشگاه Bell Telephone توسط فیزیکدانی به نام گوستاو المن^۱ کشف شد [۱]. ویژگی این آلیاژ خاصیت مغناطیسی آن است که این ماده را به عنوان هسته اصلی مواد الکتریکی و مغناطیسی کاربردی کرده است. نفوذپذیری مغناطیسی^۲ پرم‌الوی تجاری حدود ۱۰۰۰۰۰ می‌باشد که این مقدار از آهن خالص و نیکل خالص بسیار بیش تر است [۲]. از این رو این آلیاژ مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است. یکی از روش‌های ایجاد پوشش آلیاژی پرم‌الوی، روش آبکاری الکتریکی است. آبکاری الکتریکی آلیاژی نسبت به پوشش‌دهی فلزی، نیاز بیشتری به کنترل پارامترهای آبکاری دارد؛ از این رو نسبت به پوشش‌های فلزی کمتر در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد. در اغلب موارد، افزودن یون فلز ثانویه به حمام و ایجاد فلز دوم در پوشش، سبب تغییر خواصی مانند سختی، چکش‌خواری، مقاومت به خوردگی و غیره می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که حضور مقادیر بسیار کمی از ناخالصی در حین آبکاری الکتریکی می‌تواند، باعث ایجاد اثرات محسوسی در پوشش‌دهی شود. به پوششی که دارای دو یا چند عنصر فلزی باشد، پوشش آلیاژی گویند؛ اما در اغلب موارد از پوشش‌های دوتایی به عنوان پوشش‌های آلیاژی یاد می‌شود، زیرا دستیابی به این پوشش‌ها راحت‌تر و در صنعت نیز کاربرد تجاری‌تری دارند. هر چه تعداد عناصر فلزی موجود در پوشش آلیاژی افزایش یابد، تهیه آن پوشش مشکل‌تر می‌شود. در آبکاری الکتریکی آلیاژی، دما و دانسیته جریان دو عامل تاثیرگذار بر میزان فلز موجود در پوشش می‌باشند [۳]. در حدود سال‌های ۱۹۹۰، خواص خوب و بهبود یافته پوشش‌های آلیاژی به سرعت شناخته شد. با ورود تکنولوژی نانو به عرصه علم، تکنیک آبکاری الکتریکی، راهی برای تولید قطعات و ساختارها شامل پوشش‌های نانو کریستالی و نانو کامپوزیت‌ها شد [۴]. در سال ۲۰۱۰، ایجاد پوشش

نانو کریستالی آلیاژ نیکل-آهن از طریق روش آبکاری الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت که البته در این پژوهش اندازه دانه و ترکیب آلیاژ با تغییر پارامترهای گوناگون، نظیر زمان آبکاری الکتریکی و میزان آهن موجود در حمام، متفاوت شده است. با تغییر نسبت یون نیکل به یون آهن در محلول الکترولیت، درصد آهن در پوشش نیز تغییر می‌کند. اندازه دانه پوشش حاصل از این روش در محدوده ۲۰ الی ۳۰ نانومتر بود [۵]. مورفولوژی سطح به نسبت یون نیکل به یون آهن و هم چنین به دمای آبکاری بستگی دارد [۵]. با افزایش مقدار آهن، به ویژه در زمان‌های کوتاه، اندازه دانه‌ها افزایش یافت. دلیل این امر این است که با توجه به قانون هیوم روتاری در پوشش‌های آلیاژی، با افزایش میزان آهن و با توجه به اختلاف شعاع اتمی نیکل و آهن، میزان تنش موجود در پوشش افزایش می‌یابد. همین امر، سبب تمایل سیستم به کاهش انرژی از طریق کاهش مرز دانه‌ها شده و در نتیجه اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد. تحقیق نشان داد که افزایش زمان آبکاری بر اندازه دانه‌ها تاثیر قابل ملاحظه‌ای نداشته است [۵]. پارک و همکارانش در سال ۲۰۰۹ به منظور رسیدن به ۸۰ درصد نیکل در آلیاژ نیکل-آهن به روش آبکاری الکتریکی، دانسیته جریان‌های مختلفی را در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که آلیاژ پرم‌الوی در دانسیته جریان 100 mA/cm^2 حاصل می‌شود. در این روش، ضخامت پرم‌الوی نهایی به ۱۰۰ میکرون رسید [۶].

در حمام آبکاری نیکل - آهن افزودنی‌های گوناگونی به عنوان بافر و یا عواملی جهت بهبود خاصیتی از پوشش، استفاده شده است. به طور معمول از اسید بوریک به عنوان بافر استفاده می‌شود [۵]. گلاستون^۳ از استات به عنوان بافر استفاده کرده است [۷]. در این بین سیترات که برای اولین بار توسط کرم^۴ استفاده شد، افزودنی مناسبی برای تهیه آلیاژ نیکل - آهن شناخته شد [۳]. البته از سیترات به عنوان عامل کمپلکس‌ساز نیز استفاده می‌شود. این امر توسط دو محقق به

³. Glasstone

⁴. Kremann

¹. Gustav Elmen

². Magnetic permeability

نام‌های راب^۵ و والتر^۶ مورد استفاده قرار گرفت [۸-۱۰]. در حمام‌های آلیاژی نیکل - آهن استفاده از نمک آهن سه بار مثبت نامناسب است، زیرا پوشش آهن از یون آهن سه بار مثبت، دارای بازده جریان کاتدی کمی می‌باشد [۱۱]. به عنوان مثال بازده جریان کاتدی برای تهیه پوشش آهن حدود ۳ درصد و برای پوشش آلیاژی آهن - نیکل حدود ۱۲ درصد است [۱۱]. بنابراین، استفاده از سولفات آهن (فررو سولفات) بسیار متداول تر می‌باشد [۶]. اما در استفاده از نمک آهن دو ظرفیتی، امکان اکسید شدن آهن و تبدیل آن به آهن سه ظرفیتی نیز وجود دارد. گلاستون به منظور جلوگیری از این امر، از محیطی خنثی (شرایط بی هوازی) برای آبکاری استفاده کرد. ذرات مگنتایت بدون روکش، فعالیت شیمیایی بالای داشته و در معرض هوا به آسانی اکسید می‌شوند. برای اجتناب از این موضوع در برخی تحقیقات از سیترات به عنوان سورفکتانت به منظور جلوگیری از ایجاد پوشش ترکیبات فرریک، استفاده شد [۳]. در تمام حمام‌های آبکاری آلیاژ نیکل - آهن از pH حدود ۲ تا ۵ و دانسیته جریان ۲ تا ۲۰ mA/cm² و دمای ۲۰ تا ۹۰ درجه سانتی گراد استفاده شده است [۳]. دما در ایجاد پوشش آلیاژی نیکل - آهن نقش تعیین کننده‌ای دارد. انتخاب نوع حمام و شرایط آبکاری الکتریکی از میان انبوه حمام‌های ذکر شده، کار بسیار دشواری است. زیرا با توجه به نوع کاربرد، شرایط گوناگونی برای ایجاد خواص متفاوت نیاز است. تردی، سختی، چکش‌خواری، رنگ، درصد آلیاژی و خاصیت مغناطیسی در شرایط مختلف آبکاری، متفاوت خواهد بود. از این رو به تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه نیاز است. در آبکاری آلیاژی نیکل - آهن می‌توان از آند نیکلی، آلیاژ نیکل و یا آند غیرمصرفی استفاده کرد [۱۲]. به منظور پوشش دهی آلیاژ نیکل-آهن، حمام‌های آبکاری گوناگونی طراحی شده‌اند، از جمله می‌توان به حمام آبکاری ارائه شده توسط لیث^۷ و همکارانش اشاره کرد که در آن

۰/۲ g/L sulfate و ۱ g/L ascorbic acid و مقادیر مختلفی از FeCl₂.4H₂O استفاده شد و در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد آبکاری صورت گرفت [۱۳]. در این تحقیق به تشریح مراحل گوناگون ایجاد پوشش آلیاژی پرم‌الوی به روش آبکاری الکتریکی و با کنترل پارامترهایی نظیر دما، زمان، میزان ساختارین و نوع همزدن، با استفاده از ترکیبی جدید از الکترولیت به منظور ایجاد پوشش مطلوب، پرداخته می‌شود.

مواد و روش‌ها

روش تحقیق:

در این پژوهش، پرم‌الوی از طریق فرآیند آبکاری الکتریکی تهیه شد. جهت تهیه محلول الکترولیت، ۵ g/l فرسولفات آهن تولید شرکت Acros، ۶۰ g/l فرسولفات نیکل تولید شرکت Merck، ۴۵ g/l اسید بوریک تولید شرکت کیمیا مواد، ۷۵ g/l سیترات سدیم تولید شرکت کیمیا مواد، ۱/۵ g/l سولفات پتاسیم تولید شرکت شیمی کیت، ۰/۲ g/l سدیم دودسیل سولفات تولید شرکت Merck و ۱ g/l ساختارین تولید شرکت Merck در حمام آبکاری الکتریکی استفاده شد. با استفاده از اسید سولفوریک به عنوان بافر می‌توان pH محلول را تقریباً ثابت نگه داشت. pH اولیه حمام آبکاری با استفاده از اسید سولفوریک ۹۸ درصد وزنی (تولید شرکت Merck) به ۳/۸ رسید. برای جبران تغییر غلظت یون در حین فرآیند، آند مصرفی از جنس نیکل استفاده شد و در پیل الکتروشیمیایی قرار گرفت. با توجه به سهولت پوشش‌دهی آلیاژهای نیکل بر مس، در اینجا از کاتد مسی به عنوان زمینه‌ای برای ساخت پرم‌الوی، استفاده شد. به منظور کاهش دانسیته جریان، یک طرف کاتد با چسب برق عایق شد تا سطح کوچک تر گردد و سطحی معادل ۵ cm² در یک طرف در نظر گرفته شد. پس از انتخاب سطح مناسب، قطعه مسی در محلولی حاوی ۵۰ درصد حجمی آب مقطر، ۲۵ درصد حجمی اتانول ۹۶ درصد وزنی و ۲۵ درصد حجمی اسید فسفریک ۹۸ درصد وزنی، الکتروپولیش شدند. عملیات الکتروپولیش به مدت ۱۵-۲۰ ثانیه و با دانسیته جریان ۳۰-۳۵ A/dm² بر قطعات مسی صورت گرفت. پس از

⁵.Raub

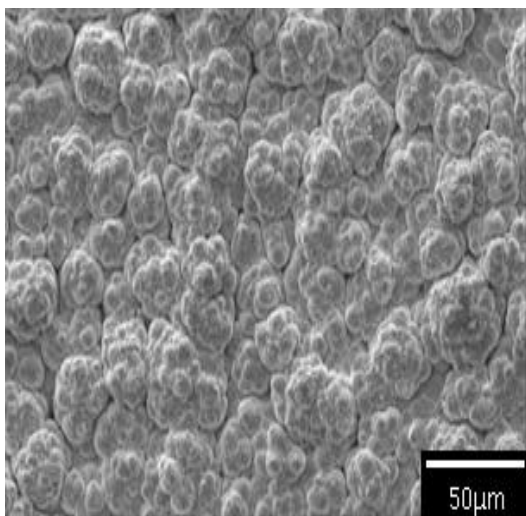
⁶.Walter

⁷.Leith

پوشش است. ضخامت پوشش پرمالوی ایجاد شده پس از ۸ ساعت آبکاری الکتریکی توسط تصویر سطح مقطع میکروسکوپ الکترونی روبشی بدست آمد.

نتایج و بحث

با توجه به شرایط انجام آبکاری الکتریکی، در پوشش‌های آلیاژی پرمالوی همان گونه که در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شکل ۱ دیده می‌شود، ساختار گل کلم شکل پیوسته‌ای حاصل می‌شود. شکل ۱، تصویر سطح پوشش پرمالوی پس از ۸ ساعت آبکاری الکتریکی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و با حضور ۱ g/L ساخارین را نشان می‌دهد.



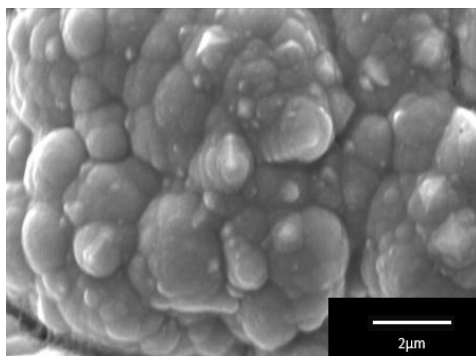
شکل ۱- تصویر SEM از سطح پوشش پرمالوی پس از ۸ ساعت آبکاری الکتریکی حاوی ۱ g/L ساخارین در دمای ۲۵°C

همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، تصویر سطح مقطع پوشش پرمالوی پس از ۸ ساعت آبکاری الکتریکی حدود ۲۶۰ میکرون می‌باشد.

تمیزکاری و آماده‌سازی کاتد به عنوان زیرلایه مناسب برای پرمالوی، آند و کاتد در پیل الکتروشیمیایی قرار داده شد. قبل از بستن مدار و اتصال به منبع تغذیه مستقیم و اعمال جریان 100 mA/cm^2 ، پیل الکتروشیمیایی را روی همزن مکانیکی با دور ۱۶۰ rpm قرار داده و پس از گذشت زمان ۸ ساعت، قطعه پرمالوی که شامل ۸۰ درصد وزنی نیکل و ۲۰ درصد وزنی آهن بود، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تهیه شد. جهت کنترل دما در حین فرآیند آبکاری الکتریکی، از دستگاه کنترل‌کننده دما^۸ استفاده شد. به دلیل طولانی بودن زمان فرآیند در حین انجام آن، کنترل pH و دمای حمام الزامی است. در کلیه این مراحل، pH متر با مشخصات Metrohm ساخت شرکت ZAGCHEMIE با دقت ± 0.1 در محدوده ۰ تا ۱۴ استفاده شد. 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 می‌گرفت. قبل از شروع فرآیند آبکاری الکتریکی و هم چنین در حین انجام آبکاری و پس از اتمام آن، pH حمام بررسی شد. پارامترهایی نظیر تغییر حجم حمام، تغییر غلظت یون‌ها و تغییر pH از عوامل مخرب در پایداری حمام به شمار می‌روند. برای جبران یون‌های نیکل احیا شده از آند نیکلی استفاده شد. پس از اتمام مراحل آبکاری الکتریکی، به منظور اطمینان از درصد عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ، تست کوانتومتری (ساخت کمپانی BELEC-GmbH) صورت گرفت. سپس سطح نمونه در مراحل مختلف آبکاری الکتریکی با میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد. به منظور یافتن شرایط بهینه برای ایجاد حداقل زبری پوشش پرمالوی، این فرآیند در دماها (۲۵، ۴۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد با استفاده از دستگاه کنترل‌کننده دما)، زمان (۳ و ۸ ساعت)، مقادیر مختلف ساخارین (۱۰، ۳۰۵ و ۱ گرم بر لیتر) و نحوه همزدن متفاوت (مکانیکی و مغناطیسی) صورت گرفت. سپس تست زبری سنجی به وسیله دستگاه زبری سنج مدل Mitutoyo 201 surftest در شرایط گوناگون تعیین شد. میزان زبری گزارش شده برای هر پوشش، میانگین سه بار اندازه‌گیری زبری سطح هر

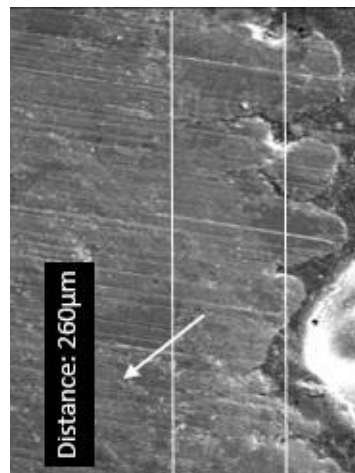
⁸. Temperature controller

در شکل ۴ که شماتیکی از ساختار گل کلمی شکل را نشان می‌دهد، تحت شرایط آبرکاری خاص، ساختار به صورت گل کلمی شکل درآمده است. با توجه به ترکیب حمام، دما و زمان آبرکاری الکتریکی این ساختار در اندازه‌ها و شکل‌های متفاوت‌تری ایجاد می‌شود. هر ساختار گل کلمی شکل از تعداد زیادی اتم تشکیل شده است. پس از جوانه‌زنی اولیه در مکان‌های مستعد، رشد آغاز می‌شود. در ساختار گل کلمی شکل رشد به صورت شاخه‌ای و یا کروی (بسته به شرایط آبرکاری الکتریکی) صورت می‌گیرد. تفاوت پتانسیل نیرو محرکه ای برای ادامه روند رشد و ایجاد ساختاری ناهموار می‌شود. بنابراین، رشد ترجیحی در مناطقی که پتانسیل بالاتری دارند، سبب ایجاد ساختار گل کلمی شکل می‌شود. با ادامه رشد خود و به هم پیوستن کریستال‌ها در نهایت شبکه عظیم و پیوسته‌ای را ایجاد می‌کنند. در شکل ۴ ساختار یکی از این کریستال‌های سه بعدی در شرایط عملی پس از ۸ ساعت آبرکاری الکتریکی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است.



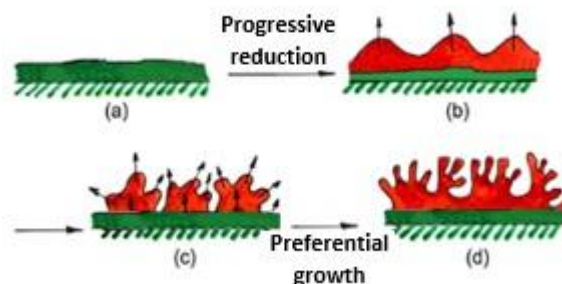
شکل ۴- تصویر بزرگ شده ساختار گل کلمی شکل پرمالوی (۸ ساعت آبرکاری در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در حضور ۱g/L ساخارین و همزن مکانیکی)

شکل ۵ دیگرام فازی نیکل - آهن را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در ۸۰ درصد وزنی نیکل، فاز $FeNi_3$ پایدار می‌باشد. همان گونه که در نمودار مشخص است در دمای ۵۱۴ درجه سانتی‌گراد پدیده منظم شدن رخ داده است؛ بنابراین در دماهای کمتر از ۵۱۴ درجه سانتی‌گراد (۲۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد) فاز



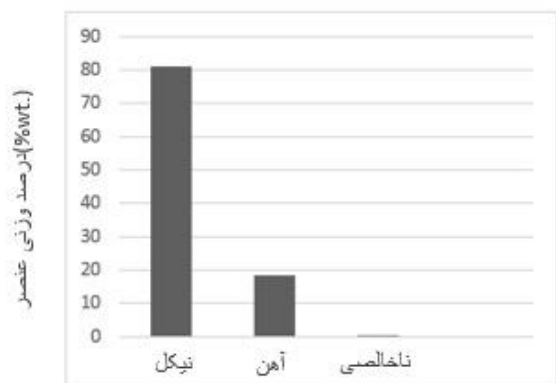
شکل ۲- تصویر سطح مقطع پوشش پرمالوی پس از ۸ ساعت آبرکاری الکتریکی

شکل ۳، مراحل ایجاد ساختار گل کلمی شکل را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، شکل a-۳ سطح زیر لایه بدون پوشش را نشان می‌دهد. در مراحل اولیه پوشش‌دهی، جوانه‌زنی رخ می‌دهد. با گذشت زمان آبرکاری الکتریکی، جوانه‌ها کم کم رشد می‌کنند که این امر در شکل b-۳ نشان داده شده است. با گذشت زمان و ادامه فرآیند رشد سه بعدی هسته‌ها که به دلیل کاهش انرژی سطحی کریستال‌ها رخ می‌دهد، به هم پیوستگی ساختار را شاهد خواهیم بود. تجمع این کریستال‌های سه بعدی سبب تشکیل شبکه‌ای به هم پیوسته می‌شود که همواره در سه بعد در حال رشد است (c). در نهایت در مرحله آخر (d) تشکیل یک پوشش یکنواخت و پیوسته را شاهد خواهیم بود.



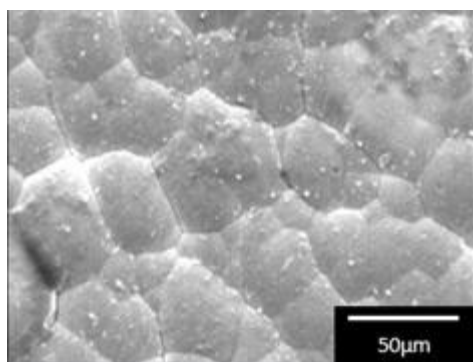
شکل ۳- شماتیکی از مراحل ایجاد ساختار گل کلمی شکل [۱۴]

شکل ۷، نتایج تست کوانتومتری پوشش پرم‌الوی را پس از ۸ ساعت آبکاری الکتریکی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در حضور ۱g/L ساخارین نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که ترکیب نمونه (۸۱%wt. نیکل و ۱۸.۵%wt. آهن) بیانگر آلیاژ پرم‌الوی می‌باشد. مابقی ترکیب پوشش شامل ناخالصی‌هایی از قبیل C،V،W،Nb و S می‌باشد. وجود این عناصر در پوشش، به این دلیل است که مواد اولیه دارای خلوص ۱۰۰ درصد نمی‌باشند.



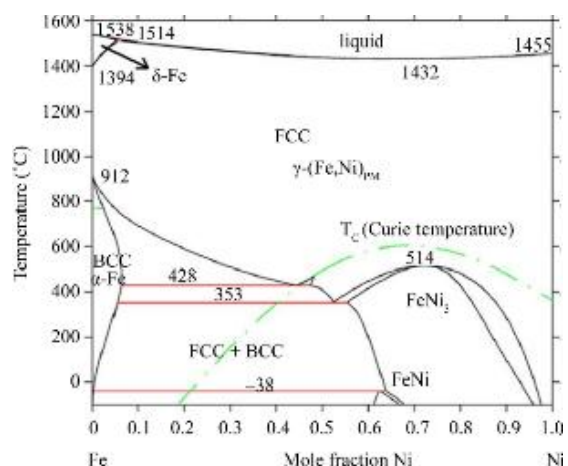
شکل ۷- ترکیب پوشش پرم‌الوی پس از ۸ ساعت آبکاری الکتریکی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (۱g/L ساخارین).

تصاویر ۸ تا ۱۰ SEM، مراحل تشکیل ساختار گل کلمی شکل را نشان می‌دهند.



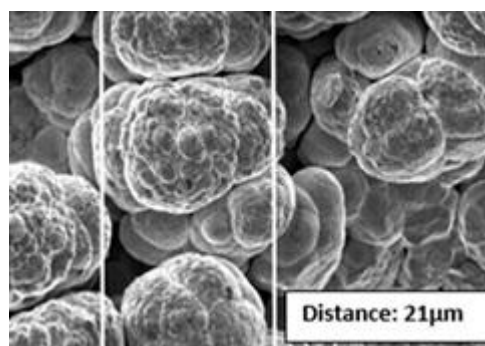
شکل ۸- تصویر SEM پوشش آلیاژی پرم‌الوی در شروع فرآیند (مرحله دوم، زمان = ۲ دقیقه)

FeNi₃ پایدارتر است. در FeNi₃ ساختار به صورت FCC است که در گوشه‌ها و آهن بر وجوه نیکل می‌نشیند [۱۵].



شکل ۵- نمودار فازی آلیاژ آهن - نیکل [۱۵].

شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، میانگین اندازه این ساختار گل کلم شکل در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد پس از ۸ ساعت تقریباً ۲۱ میکرون می‌باشد. در اثر هم زدن مداوم حمام در حین آبکاری ساختار پوشش بسیار یکنواخت و بدون ترک است و در آن حفره و تخلخل ایجاد نشده است. عدم ایجاد حفره و تخلخل در ساختار پوشش از مزایای این آبکاری به حساب می‌آید. ساخارین به عنوان عامل تنش زدا نقش بسزایی در کاهش تنش و عدم ایجاد ترک ایفا می‌کند [۶].

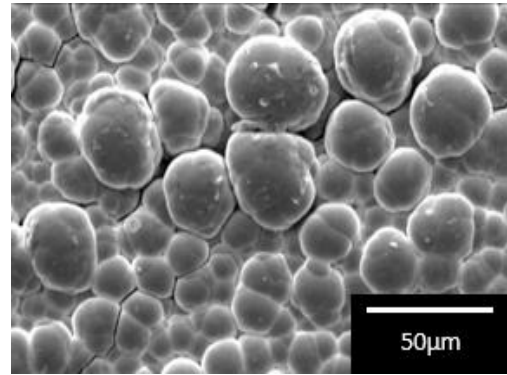


شکل ۶- میانگین اندازه ساختار گل کلم شکل پوشش آلیاژی پرم‌الوی پس از ۸ ساعت آبکاری در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در حضور ۱g/L ساخارین

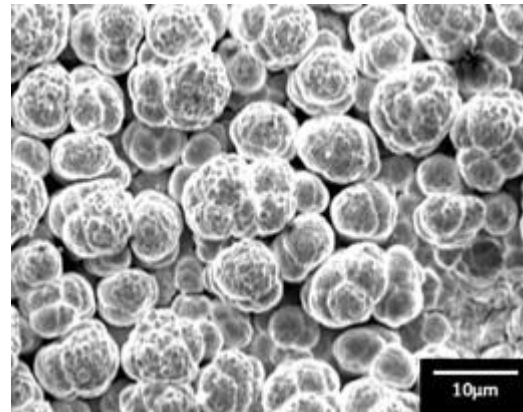
با ورود اتم های آهن به صورت جانشین ساختار نهایی پرمالوی (فاز $FeNi_3$) نیز FCC باقی می ماند. شکل شماره ۸ بیانگر مرحله دوم (b) می باشد که در آن جوانه زنی رخ داده است و مرحله آغازین رشد است. این مرحله در زمان های ابتدایی شروع فرآیند آبرکاری الکتریکی آغاز می شود. شکل شماره ۹ بیانگر مرحله (c) است و رشد سه بعدی جوانه ها و به هم پیوستن آن ها را نشان می دهد که در دقایق بعدی رخ می دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل شماره ۱۰ نیز مرحله نهایی در رشد ساختار گل کلم شکل را نشان می دهد. این روند تا زمان آبرکاری مورد نظر (در اینجا ۸ ساعت) به همین شیوه ادامه می یابد و ساختار گل کلم شکل در طول زمان به رشد سه بعدی خود می پردازد. با این تفاوت که با گذشت زمان، ساختار گل کلمی شکل درشت تری حاصل می شود (شکل ۱۱) و ضخامت پوشش پرمالوی نیز افزایش می یابد. پس از ۸ ساعت آبرکاری الکتریکی ضخامت پوشش به حدود ۲۶۰ میکرون رسید. این تحقیق، به بررسی هایی پیرامون تاثیر میزان ساخارین موجود در حمام، دمای آبرکاری الکتریکی، نوع همزدن و زمان آبرکاری الکتریکی بر زبری سطح پوشش پرمالوی نیز پرداخته شد. زبری سطح به عوامل متعددی از جمله جوانه زنی و رشد بستگی دارد. تشکیل جوانه های جدید در سطح و ریز شدن دانه های کریستالی پوشش، به زمان و اورپتانسیل بستگی دارد. با افزایش اورپتانسیل دانه های کریستالی ریزتر می شوند [۳]. دو روش اصلی برای افزایش اورپتانسیل بر سطح کاتد وجود دارد [۳]:

۱. افزودن برخی مواد آلی به الکترولیت به عنوان ریزکننده اندازه دانه؛
۲. افزایش شدت جریان.

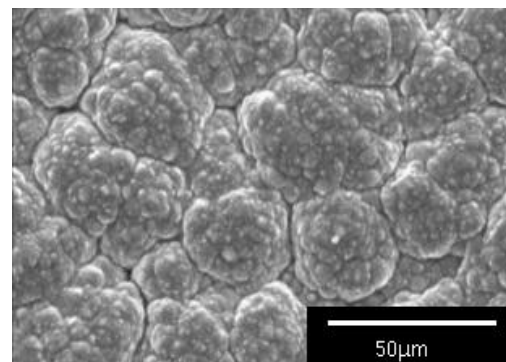
در آبرکاری الکتریکی جوانه زنی ابتدا از مناطق مستعد مانند عیوب و یا لبه های نمونه که دانسیته جریان بالاتری به آن ها اعمال می شود، شروع می گردد. پس از جوانه زنی، رشد آغاز می شود. در ابتدا پوشش، سطح کاتد را می پوشاند و بعد به ضخامت آن اضافه می شود. برخی افزودنی ها رشد در این



شکل ۹- تصویر SEM پوشش آلیاژی پرمالوی در ادامه فرآیند (مرحله سوم، زمان = ۱۰ دقیقه)



شکل ۱۰- تصویر SEM پوشش آلیاژی پرمالوی در زمان های طولانی تر (مرحله چهارم، زمان = ۲۰ دقیقه)



شکل ۱۱- تصویر SEM پوشش آلیاژی پرمالوی در زمان های ۸ ساعت

جدول ۱- نتایج تست زبری در سه نقطه مختلف پوشش پرمالوی در مقادیر مختلف ساخارین

میزان ساخارین (g/L)	نقطه ۱ (μm)	نقطه ۲ (μm)	نقطه ۳ (μm)	میانگین (μm)
۱۰	۲/۷۷	۲/۷۱	۲/۷۸	۲/۷۵
۵	۲/۰۶	۲/۱۱	۲/۱۹	۲/۱۲
۳	۱/۸۴	۱/۴۷	۱/۹۸	۱/۷۶
۱	۱/۲۳	۱/۲۶	۱/۷۷	۱/۴۲

در پوشش‌های فلزی همزدن به دلایل متفاوتی صورت می‌گیرد. اما اغلب همزدن حمام آبکاری، سبب همگن‌تر شدن پوشش در نقاط مختلف می‌شود. استفاده از انواع همزدن (مکانیکی و یا مغناطیسی) و سرعت‌های مختلف همزدن، بستگی به کاربرد و خواص مورد نظر از پوشش دارد. نتایج تست زبری نشان می‌دهد که مطابق جدول شماره ۲ میانگین زبری پوشش آلیاژی پرمالوی در صورت استفاده از همزن مغناطیسی با دور ۱۶۰ rpm در حین آبکاری الکتریکی، ۰/۶۷۶ میکرون می‌باشد. این در حالی است که میانگین زبری پوشش آلیاژی پرمالوی در صورت استفاده از همزن مکانیکی با دور ۱۶۰ rpm در حین آبکاری الکتریکی، ۱/۴۲ میکرون می‌باشد. لازم به ذکر است که در هر دو حالت زمان آبکاری ۸ ساعت و میزان ساخارین مقدار بهینه ۱ g/L بوده است.

جدول ۲- نتایج تست زبری در سه نقطه مختلف پوشش پرمالوی در دو نوع همزدن و ۱ g/L ساخارین

نوع همزدن	نقطه ۱ (μm)	نقطه ۲ (μm)	نقطه ۳ (μm)	میانگین (μm)
مغناطیسی	۰/۶۷	۰/۶۵	۰/۷۱	۰/۶۷۶
مکانیکی	۱/۲۳	۱/۲۶	۱/۷۷	۱/۴۲

سه جهت را متعادل می‌کند. به علاوه بعضی افزودنی‌ها نیز سبب ریزتر شدن دانه‌ها شده و بدین ترتیب سطح نهایی صاف‌تر می‌شود. میزان زبری و شکل نهایی پوشش به نسبت جوانه‌زنی و رشد بستگی دارد. در پوشش‌هایی که جوانه زنی بیشتر از رشد صورت می‌گیرد، ساختار نهایی دانه ریزتر شده و در نتیجه زبری سطح کاهش می‌یابد. اما در پوشش‌هایی که نرخ رشد بیشتر از جوانه زنی می‌باشد، ساختار نهایی پوشش دانه درشت‌تر شده و به همین دلیل زبری سطح پوشش افزایش می‌یابد [۱۲]. اغلب در حمام واتز از ۱۰ گرم بر لیتر ساخارین استفاده شده است [۱۶]. بنابراین در این پژوهش نیز از میزان ۱۰ گرم بر لیتر ساخارین در آزمایشات ابتدایی استفاده شد؛ اما این میزان ساخارین سبب زبر شدن بیش از حد سطح شد. بنابراین، میزان ساخارین در مقادیر ۵، ۳ و ۱ گرم بر لیتر نیز مورد آزمایش قرار گرفته شد و زبری سطح اندازه‌گیری شد. در اینجا نیز زبری سطح فراتر از حد انتظار بود. در مقدار ۳ و ۱ گرم بر لیتر ساخارین، ساخارین به عنوان ریز کننده دانه عمل کرده و با کاهش اندازه دانه در پوشش پرمالوی، میزان زبری سطح نیز به شدت کاهش می‌یابد. این در حالی است که در مقادیر بیشتر از ۳ گرم بر لیتر ساخارین، وجود مقدار زیاد ساخارین در حمام خود عاملی برای افزایش زبری به حساب می‌آید. بدین ترتیب آبکاری الکتریکی با مقدار بهینه ۱ گرم بر لیتر انجام شد. نتایج تست زبری در مقادیر مختلف ساخارین پس از ۸ ساعت آبکاری، در جدول شماره ۱ آورده شده است. ساخارین در این حمام دارای دو نقش متفاوت می‌باشد:

- (۱) افزایش قدرت پتانسیل کاتدی اضافی از طریق تغییر در ساختار لایه دوگانه که این پدیده، سبب افزایش شدید نرخ جوانه‌زنی می‌گردد [۱۷].
- (۲) ساخارین می‌تواند به مکان‌های رشد فعال بر سطح کاتد جذب شود و با ساخت لایه‌های فیزیکی و شیمیایی گذرا مانع از جذب سطحی اتم‌ها و یون‌ها بر سطح کاتد می‌شود و به این صورت مانع از رشد دانه‌ها می‌گردد [۱۷].

زمان آبکاری افزایش می‌یابد. در زمان‌های کم سطح پوشش کاملاً صاف است؛ اما با افزایش زمان، رفته رفته ساختار گل کلم شکل پوشش به راحتی با چشم غیر مسلح نیز قابل مشاهده است. این در حالی است که در زمان‌های کمتر، فقط با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی این ساختار مشاهده می‌شد. این امر، حاکی از آن است که با افزایش زمان آبکاری الکتریکی، رشد ساختار گل کلم شکل پرم‌الوی افزایش می‌یابد و دانه‌های اولیه پرم‌الوی ایجاد شده، رشد کرده و بدین ترتیب با افزایش رشد و ثابت ماندن مکان‌های جوانه‌زنی، ساختار درشت‌تری حاصل می‌شود.

جدول ۳- نتایج تست زبری در سه نقطه مختلف پوشش پرم‌الوی در زمان‌های مختلف با همزن مکانیکی و $1g/L$ ساخارین

زمان (h)	نقطه ۱ (μm)	نقطه ۲ (μm)	نقطه ۳ (μm)	میانگین (N)
۳	۱/۲۳	۱/۲۶	۱/۷۷	۱/۴۲
۸	۱/۸۴	۱/۴۷	۱/۹۸	۱/۷۶

به علاوه مشاهده می‌شود که آبکاری الکتریکی با حضور $1g/L$ ساخارین و با استفاده از همزن مکانیکی در زمان مشابه (۸ ساعت) و دماهای پایین (نزدیک به دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد)، زبری سطح پوشش بیشتر از دماهای بالا است. جدول ۴، نتایج تست زبری دو پوشش پس از ۸ ساعت آبکاری و در دمای محیط و دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد را با یکدیگر مقایسه می‌کند. به طور کلی به عنوان یکی از عوامل افزایش زبری سطح پوشش، می‌توان به کاهش سرعت جوانه‌زنی اشاره کرد. چنین زبری با کاهش دمای آبکاری الکتریکی افزایش می‌یابد. بنابراین یکی از علل کاهش زبری با افزایش دمای آبکاری الکتریکی افزایش سرعت رسوب گذاری است که سبب افزایش سرعت جوانه زنی و ریز شدن دانه بندی می‌شود. نتایج تست کوانتومتری نشان می‌دهد که با افزایش دما (شکل ۱۲) میزان آهن موجود در پوشش کم می‌شود، زیرا با افزایش

دلیل کاهش زبری و کاهش اندازه ساختار گل کلم شکل در نمونه تهیه شده به روش همزدن مغناطیسی به صورت زیر است: به طور کلی هر ساختار گل کلمی شکل متشکل از میلیون‌ها اتم است. در پوشش آلیاژی پرم‌الوی به دلیل وجود نیکل و آهن که هر دو دارای خواص مغناطیسی می‌باشند، نحوه همزدن حمام در حین فرآیند آبکاری الکتریکی بسیار موثر می‌باشد. زیرا در همزدن مغناطیسی، میدان مغناطیسی حاصل از آهنربا در محفظه حمام آبکاری بر نحوه پوشش‌دهی پرم‌الوی مغناطیسی تاثیرگذار است. در روش همزدن مغناطیسی به دلیل وجود آهنربا در کف ظرف، اتم‌های سطحی آهن و نیکل که کمترین عدد همسایگی (۲ پیوند) را دارند و راحت‌تر جدا می‌شوند (پیوند ضعیف‌تر)، توسط میدان مغناطیسی ناشی از آهنربا جذب شده و بدین ترتیب قبل از ایجاد پوشش به سمت آهنربا در کف ظرف جذب شده و در نتیجه سطح صاف‌تر می‌شود. بنابراین در این حالت نیروی مغناطیسی حاصل از آهنربا بر نیروی پیوند اتم‌های سطحی غلبه کرده و مانع چسبیدن این اتم‌ها (اتم‌های سطحی ساختار گل کلم شکل) به سایر اتم‌های پرم‌الوی می‌شود و در نتیجه، سطح صاف‌تر و اندازه گل کلم‌ها کوچکتر خواهد بود. در واقع آهنربا، سبب ایجاد نیروی ممانعت‌کننده‌ای برای جذب اتم نیکل و آهن در پوشش می‌شود. اما در حالت همزدن مکانیکی که این نیروی مغناطیسی وجود ندارد، تمام اتم‌ها به راحتی و بدون حضور نیروی ممانعت‌کننده به کاتد چسبیده و سطح زبرتر و ساختار درشت‌تر می‌شود. اما در این تحقیق به منظور حذف نیروهای اضافی مغناطیسی، روش همزن مکانیکی ترجیح داده شد.

مباحث قبل، زبری پوشش مقادیر مختلف ساخارین را در الکترولیت و نحوه همزدن مورد بررسی قرار داد. مشاهده شد که با افزودن ساخارین زبری پوشش افزایش می‌یابد. همچنین در روش همزدن مکانیکی نیز زبری سطح افزایش می‌یابد. در این قسمت عنوان می‌کنیم که زبری لایه حاصله به دما و زمان نیز مربوط می‌شود. همان‌گونه که در جدول شماره ۳ مشاهده می‌شود، زبری پوشش در حالت همزدن مکانیکی و با حضور مقدار بهینه ساخارین ($1g/L$) با گذشت

افزایش دما ساختار همگن تر و نیکی تر شده است که همین امر سبب یکنواخت شدن پوشش نیز می شود.

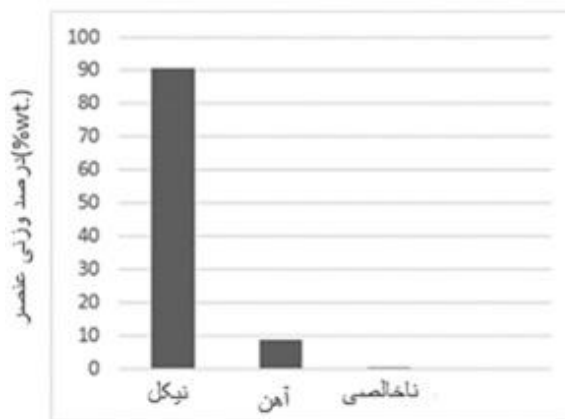
نتیجه گیری:

عملیات آبکاری الکتریکی پوشش آلیاژی پرمالوی در شرایط کنترل شده با موفقیت انجام شد. با توجه به شرایط انجام آبکاری الکتریکی، سه مرحله جوانه زنی، رشد سه بعدی جوانه ها و به هم پیوستن آنها، سبب تشکیل ساختار گل کلم شکل پرمالوی می شود. حضور مقدار بهینه ای از ساخارین در الکترولیت سبب ریز کردن دانه ها و کاهش تنش موجود در نمونه می شود. از طرفی افزایش بیش از حد میزان ساخارین خود باعث زیر شدن سطح نمونه می شود. زبری لایه آلیاژی حاصله علاوه بر ساخارین، به دما، زمان، حمام آبکاری و نوع همزدن حمام در حین فرآیند نیز مربوط می شود. زبری سطح به عوامل متعددی از جمله جوانه زنی و رشد بستگی دارد. تشکیل جوانه های جدید در سطح و ریز شدن دانه های کریستالی پوشش، به زمان و اورپتانسیل بستگی دارد. با افزایش اورپتانسیل دانه های کریستالی ریزتر می شوند. استفاده از همزن مغناطیسی به علت جذب اتم های آهن و نیکل سطحی تشکیل شده بر سطح کاتد، سبب کاهش زبری شده و ساختار کلم شکل کوچکتری را تشکیل می دهد. به علاوه با افزایش زمان آبکاری الکتریکی، رشد ساختار گل کلم شکل پرمالوی افزایش می یابد و دانه های اولیه پرمالوی ایجاد شده، رشد کرده و بدین ترتیب با افزایش رشد و ثابت ماندن مکان های جوانه زنی، ساختار درشتتری حاصل می شود. افزایش دمای آبکاری به دلیل افزایش میزان انحلال نیکل در حمام آبکاری، سبب افزایش میزان نیکل و در نتیجه کاهش میزان آهن موجود در پوشش پرمالوی می شود. به علاوه، با افزایش دمای آبکاری الکتریکی، سرعت رسوب گذاری و در نتیجه سرعت جوانه زنی افزایش یافته و سبب ریز شدن دانه بندی می شود و در نتیجه زبری کاهش می یابد. بدین ترتیب با انتخاب مناسب دما، زمان، میزان ساخارین و نحوه همزدن حمام در حین آبکاری الکتریکی می توان به سطحی با حداقل زبری دست یافت.

دما رسوب فلز غیر فعال تر افزایش می یابد [۱۲]. بنابراین میزان نیکل موجود در پوشش در دمای بالا افزایش می یابد.

جدول ۴- نتایج تست زبری در سه نقطه مختلف پوشش پرمالوی در دماهای مختلف پس از ۸ ساعت آبکاری الکتریکی با همزن مکانیکی و ۱g/L ساخارین

دما (°C)	نقطه ۱ (μm)	نقطه ۲ (μm)	نقطه ۳ (μm)	میانگین (μm)
۲۵	۱/۲۳	۱/۲۶	۱/۷۷	۱/۴۲
۷۵	۰/۱۸	۰/۱۷	۰/۱۸	۰/۱۷۶



شکل ۱۲- ترکیب پوشش پرمالوی پس از ۸ ساعت آبکاری الکتریکی در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد

به علاوه در دماهای بالاتر سرعت رسوب به ویژه در ناخالصی ها افزایش می یابد. همین امر، سبب افزایش مکان های مستعد برای جوانه زنی شده و در نتیجه سرعت جوانه زنی افزایش یافته و ریز شدن دانه بندی حاصل می شود و در نتیجه زبری کاهش می یابد. مشاهده می شود که با

References:

1. W. Matthew, J. Losey, J. Kelly, "Electrodeposition", *Comprehensive Microsystems*, Volume 1, pp. 271–292, 2008.
2. D. Jiles, "Introduction to Magnetism and Magnetic Materials", CRC Press. pp. 354, 1998.
3. W. Blum, G.B. Hogaboom. "Principle of electroplating and electroforming", Vol. 3, pp. 356-382, McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, Toronto, London, 1949.
4. T. Hart, A. Watson, "Metal Finishing", Vol. 100, Supplement 1, pp. 257-274, 2002.
5. R. Abdel-Karim, Y. Reda, M. Muhammed, S. El-Raghy, M. Shoeib, H. Ahmed, "Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Fe Alloys", *Journal of Nanomaterials*, Volume 2011, pp. 921-929, 2011.
6. S. Park, D.G. Senesky, A.P. Pisano, "Electrodeposition of permalloy in deep silicon trenches without edge-overgrowth utilizing dry film photoresist", *Micro Electro Mechanical Systems*, Volume 45, pp. 689 – 692, 2009.
7. S. Glasstone, "The cathodic behavior of alloys. I. Iron-nickle alloys", *Trans. Faraday Soc.* 19, pp.574-583, 1924.
8. E. Raub, E. Walter, "Galvanische Nickel-Eisen-Niederschlag", *Mitt. Forforschungsinst*, Vol. 9, pp. 17-21, 1935.
9. B.Raub, E. Walter, "Galvanische Niederschlag von Nickel-Eisen-Legierungen", *Z. Elektrochem.* Vol. 14, pp. 169, 1935.
10. B. Raub, "Der Einfluss von Zusatznickelbadern auf die Schädlichkeit des Eisens", *Mitt. Forschungsinst.* Vol. 9, pp. 1-8, 1935.
11. V. Sree, T.L. Rama Char, "Electrodeposition of nickel-iron and nickel-cobalt alloys from the pyrophosphate bath", *Bull. India Sect. Electrochem.* VOL. 7. pp. 3, 72-75, 1958.
12. A. Brenner, "Electrodeposition of alloys", Vol. 2, pp. 265-277, Academic Press, New York and London, 1963.
13. S.D. Leith, S. Ramli and D.T. Schwartz, Characterization of Ni_xFe_{1-x} ($0.1 \leq x \leq 0.95$) electrodeposition from a family of sulfamate chloride electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, pp. 1431-35, 1999.
14. J. Simonet, "The Platinised Platinum Interface Under Cathodic Polarisation", *Platinum Metals Rev.*, Vol. 50, no. 4, 2006.
15. 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*, Vol. 77, PP. 352–358, 2003.
16. A.M. Rashidi, A. Amadeh, "The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 353-358, 2009.
17. E. Moti, M.H. Shariat, M.E. Bahrololoom, "Electrodeposition of Nanocrystalline Nickel by using Rotating Cylindrical Electrodes", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 111, pp. 469-474, 2008.

