

آبکاری آلیاژی آهن-نیکل-کروم با جریان ضربه‌یی

هادی عادلخانی (کارشناس ارشد)

سازمان انرژی اتمی ایران

محمدرضا ارشدی (استاد)

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

پوشش‌های آلیاژی آهن - نیکل - کروم (Fe-Ni-Cr) با قابلیت اثرناپذیرسازی^۱ (رونین‌شدن)، در برابر خوردگی از مقاومت مناسبی برخوردارند. این خاصیت متأثر از ریخت‌شناسی^۲ و ترکیب^۳ پوشش است. چگالی جریان یکی از عوامل مؤثر بر ریخت‌شناسی و ترکیب پوشش‌های آلیاژی است. به‌طوری که تغییر در آن باعث دستیابی به پوشش‌هایی با ترکیب و در نتیجه خواص متنوع می‌شود. در صورت آبکاری با جریان ضربانی^۴، علاوه بر افزایش این تنوع، امکان کنترل ترکیب پوشش آلیاژی (کنترل الکترونیکی) توسط متغیرهای ضربه به وجود می‌آید.

در این نوشتار، ضمن آبکاری آلیاژی Fe-Ni-Cr با دو روش مستقیم و ضربه‌یی، چگونگی تأثیر چگالی جریان و متغیرهای ضربه بر ترکیب پوشش مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین با مطالعه‌ی خاصیت «مقاومت در برابر خوردگی»^۵ پوشش در محیط نمک طعام، مشخص شد که درصد این خاصیت در پوشش‌های حاصل از جریان ضربه‌یی - به دلیل کاهش نسبی تعداد ترک‌ها - نسبت به پوشش‌های جریان مستقیم بیشتر است.

مقدمه

است. به این ترتیب می‌توان بدون صرف هزینه‌ی زیاد، قطعه‌یی با خواص و ترکیب فولاد زنگ‌نزن داشت. پوشش‌های غنی از نیکل از نظر میزان انعکاس نور و مغناطیس‌پذیری منحصر به فردند. در صورتی که کروم موجود در پوشش به میزان ۶۰٪ افزایش یابد، خواص پوشش آلیاژی همانند کروم خالص خواهد بود. در این حالت علاوه بر کاهش سرعت خوردگی پوشش در محیط‌های مختلف، سختی آن نیز افزایش می‌یابد.^[۸،۹]

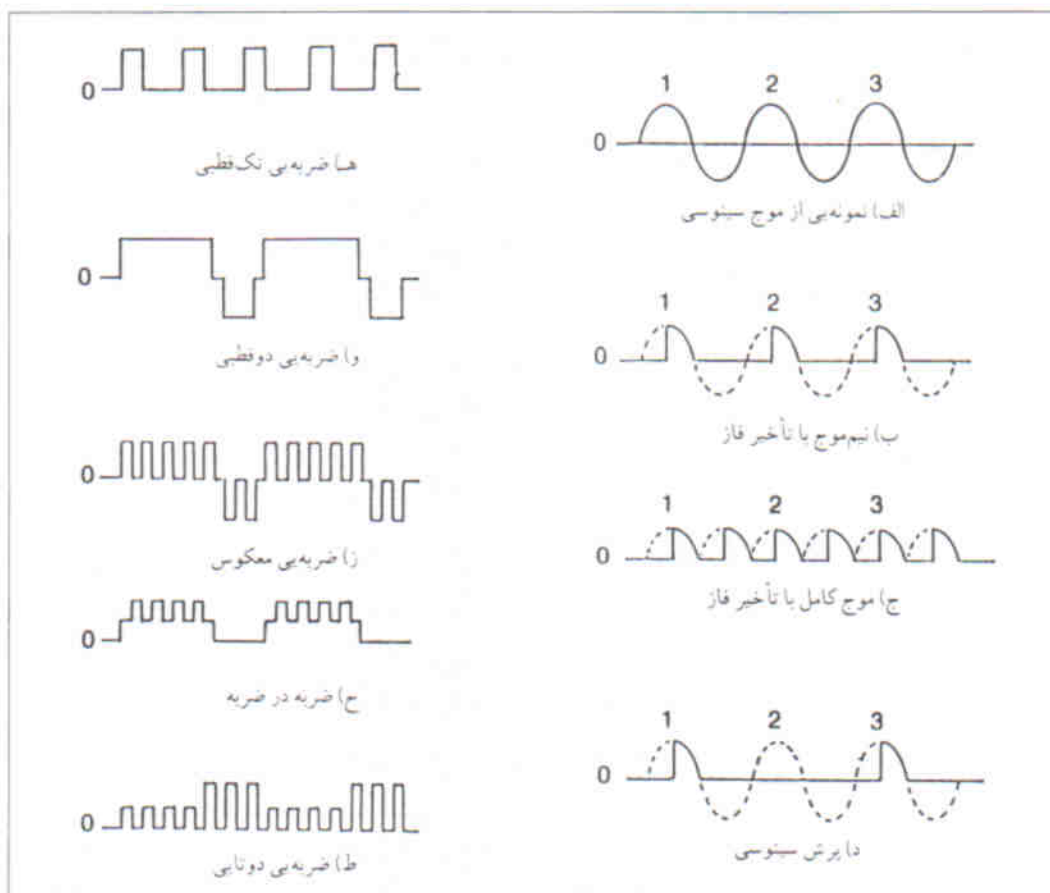
به‌طور کلی شکل موج‌های مورد استفاده در آبکاری به دو صورت سینوسی و ضربه‌یی است. در شکل ۱ انواع شکل موج‌ها به نمایش درآمده است.^[۱] جریان ضربه‌یی با متغیرهایی همچون جریان بیشینه (I_p)، زمان برقراری جریان (T_{on})، زمان قطع جریان (T_{off})، بسامد (f)، زمان آماده به کار^۷ یا سیکل عملکرد (Θ) شناخته می‌شود. جریان بیشینه نشان‌دهنده‌ی جریان عبوری در زمان برقراری جریان است. سیکل عملکرد که در محدوده‌ی ۰ تا ۱ تغییر می‌کند، براساس رابطه‌ی ۱ محاسبه می‌شود:

$$\Theta = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \quad (1)$$

بسامد ضربه نیز از طریق رابطه‌ی ۲ با زمان برقراری و قطع جریان در ارتباط است:

در بین روش‌های موجود برای پوشش‌کاری^۶ آبکاری آلیاژی شاخه‌یی مهم و بسیار جالب است. پوشش آلیاژی شامل دو یا چند جزء فلزی است که خواصی منحصر به فرد - و گاه متفاوت از خاصیت هریک از اجزاء - دارد. در آبکاری آلیاژی چگالی جریان تأثیر زیادی بر ترکیب و خواص پوشش دارد. استفاده از جریان ضربه‌یی در آبکاری آلیاژی، تأثیر بر ترکیب و اصلاح خواص پوشش را افزایش می‌دهد. کاهش تعداد حفره‌ها، افزایش انعطاف‌پذیری، افزایش قدرت چسبندگی، افزایش بازدهی جریان و نیز افزایش یکنواختی در ضخامت پوشش از جمله مزایای آبکاری با جریان ضربه‌یی است. گاهی امکان دستیابی به این خواص در روش «جریان مستقیم» (DC) غیرممکن یا بسیار دشوار است.^[۱]

در بین پوشش‌های آلیاژی کروم، آلیاژ سه‌تایی Fe-Ni-Cr مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. قابلیت اثرناپذیرسازی (روبین‌شدن) که مهم‌ترین خاصیت این پوشش است، کاربرد آن را در راستای اهداف مختلف، از جمله به‌عنوان یک پوشش مقاوم در برابر خوردگی، افزایش می‌دهد. پوشش‌های غنی از آهن، به لحاظ قدرت مقاومت در برابر خوردگی و نیز انعطاف‌پذیری بسیار مناسب‌اند. ایجاد پوششی با ترکیب فولاد زنگ‌نزن (۱۸Cr-۸Ni)، به علت مقاومت بالا در برابر خوردگی و کدرشدگی، همواره مورد توجه بوده



شکل ۱. انواع شکل موج مورد استفاده در آبکاری.

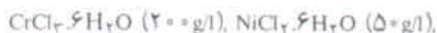
دوجزئی یا سه‌جزئی را بررسی کرده‌اند.

$$f = \frac{1}{T_{on} + T_{off}}$$

(۲)

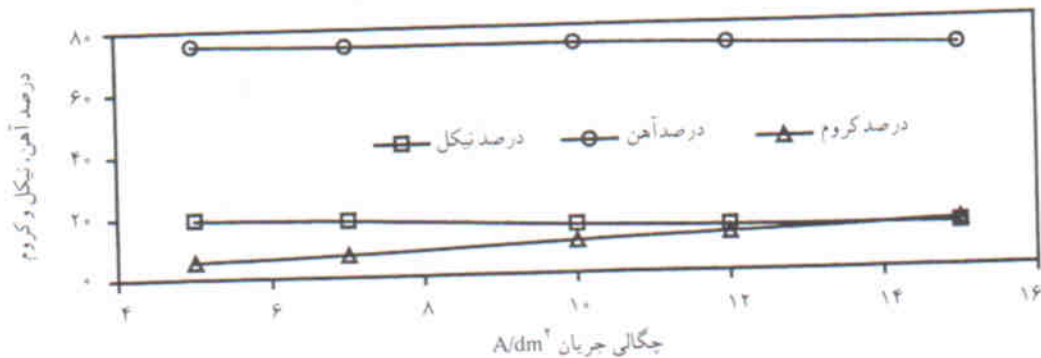
روش تحقیق

محلول مورد استفاده در این پژوهش برای آبکاری آلایزی Fe-Ni-Cr، از نوع حمام‌های کلریدی است و ترکیب آن به شکل زیر است:



برای تبدیل جریان مستقیم به جریان ضربه‌بی در محدوده‌ی بسامد ۵۰-۵۰۰ Hz از دستگاه مولد ضربه (ساخته شده در بخش لیزر حالت جامد سازمان انرژی اتمی ایران) استفاده شد. به‌منظور به دست آوردن ترکیب پوشش از شیوه‌ی جذب اتمی استفاده شد. برای مطالعه و مقایسه‌ی رفتار خوردگی پوشش‌ها از یک سیستم الکتروشیمیایی EG&G شامل پتانسیواستات مدل ۲۷۳A استفاده شد. آزمایش‌های قطبش (پلاریزاسیون)^۸ در محلول نمک طعام ۳/۵ درصد و در دمای اتاق انجام شد.

هریک از سه متغیر جریان بیشینه (I_p)، زمان قطع جریان (T_{off})، و زمان برقراری جریان (T_{on}) به‌صورت مستقل قابل تغییرند. وجود این سه متغیر ایجاد وضعیت‌های متعدد را در شرایط آبکاری ممکن می‌سازد. در حالی که در آبکاری با جریان مستقیم «چگالی جریان» تنها متغیر مستقل است و به همین علت با محدودیت‌های بیشتری برای ایجاد وضعیت‌های متعدد مواجه هستیم. این مزیت جریان‌های ضربه‌بی باعث ایجاد زمینه‌های متنوع و جدید در آبکاری شده است. یکی از مهم‌ترین مزایای کاربرد جریان ضربه‌بی در آبکاری، توانایی ایجاد پوشش‌های با ترکیب مختلف از یک حمام با ترکیب ثابت است. به‌عبارت دیگر در آبکاری ضربه‌بی امکان کنترل الکترونیکی ترکیب و در نتیجه خواص پوشش وجود دارد. تغییرات به وجود آمده در ترکیب و خواص پوشش به‌دلیل تغییر متغیرهای ضربه (سیکل عملکرد و بسامد) را اصطلاحاً «کنترل الکترونیکی آبکاری» می‌نامند. در ده سال گذشته، اغلب محققانی که در زمینه‌ی آبکاری ضربه‌بی کار کرده‌اند، تأثیر متغیرهای ضربه در آبکاری آلایزی



شکل ۲. تغییرات ترکیب پوشش با افزایش جگالی جریان مستقیم در حمام آبکاری آلیاژ Fe-Ni-Cr.

یافته‌ها

سطح کاتد ندارد. این امر به کاهش احیاشدگی آهن و نیکل در حین افزایش جگالی جریان، و در نتیجه کاهش میزان مشارکت این دو جزء در پوشش می‌انجامد.

احیاء کروم، به‌علت غلظت زیاد، تحت کنترل نفوذ نیست و سرعت آن فقط بستگی به پتانسیل سطح کاتد دارد. به عبارت دیگر میزان جگالی جریان با مقدار کروم موجود در پوشش نسبت مستقیم دارد.

۲. آبکاری آلیاژی Fe-Ni-Cr با جریان ضربه‌یی (PC)

اثر بسامد جریان ضربه‌یی بر ترکیب پوشش

در شکل ۳ نحوه‌ی تغییر میزان Fe-Ni-Cr در پوشش بر اثر تغییرات بسامد (۵۰-۵۰۰ Hz) نمایش داده شده است. همان‌گونه که ذکر شد با توجه به غلظت اجزاء حمام، احیای نیکل و آهن تحت کنترل سازوکار نفوذ است. توقف واکنش کاتدی در زمان قطع جریان، غلظت سطحی گونه‌های نیکل و آهن را به مقدار اولیه بازمی‌گرداند. این بازگشت سبب حذف کنترل نفوذ بر احیاء نیکل و آهن می‌شود. از آنجا که نیکل نسبت به سایر اجزاء حمام نجیب‌تر است، مقدار نیکل در پوشش افزایش می‌یابد. آهن نیز که نسبت به نیکل فعال‌تر است کاهش جزئی را نشان می‌دهد. براساس مطالعات الکتروشیمیایی، احیاء کروم طی دو مرحله‌ی زیر صورت می‌گیرد: [۱۴]



مرحله‌ی دوم این واکنش، به‌علت کندی احیاء Cr^{2+} به Cr، تعیین‌کننده‌ی سرعت کل احیاء کروم است. هر عاملی که مانع وقوع مرحله‌ی دوم باشد، موجب کاهش میزان کسب کروم در پوشش می‌شود. انقطاع زمانی موجود در ضربه نیز منجر به دور شدن

۱. اثر جگالی جریان بر ترکیب پوشش آلیاژی در شرایط آبکاری جریان مستقیم (DC)

شکل ۲ تغییرات ترکیب پوشش در اثر تغییر جگالی جریان را در شرایط آبکاری با جریان مستقیم نشان می‌دهد. با افزایش جگالی جریان، مقدار کروم در پوشش افزایش و مقدار نیکل کاهش می‌یابد. در این حالت تغییرات میزان آهن ناچیز است و سیری نزولی دارد. این نتیجه با گزارش‌های ارائه شده در مورد تأثیر جگالی جریان بر ترکیب پوشش آلیاژی Fe-Ni-Cr مطابقت دارد. [۱۶، ۴]

غلظت اجزای تشکیل‌دهنده‌ی پوشش آلیاژی در حمام به صورت زیر است:

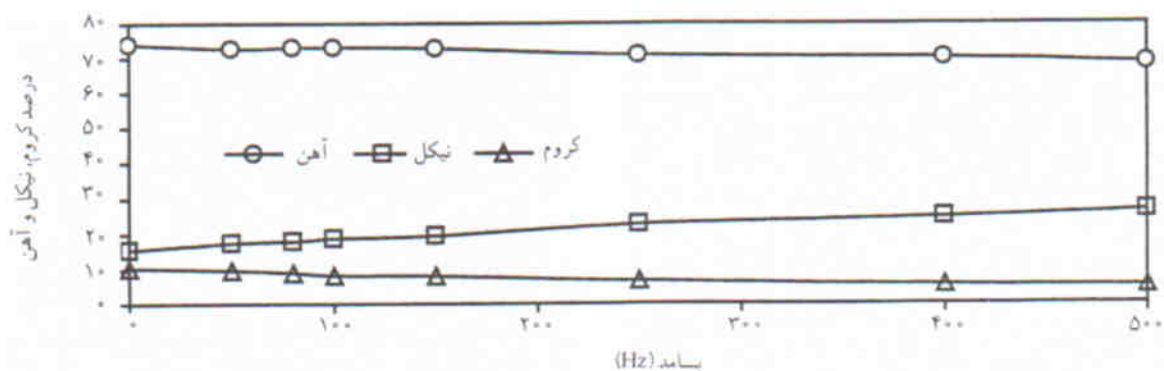
$$[\text{Cr}^{3+}] = 0.95 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.15 \text{ M}$$

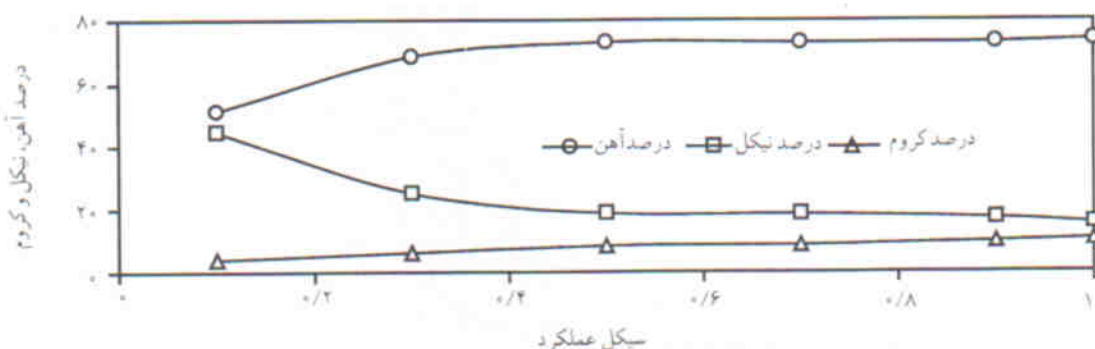
$$[\text{Ni}^{2+}] = 0.2 \text{ M}$$

براساس غلظت‌های فوق و با توجه به گزارش‌های ارائه شده مبنی بر تحت کنترل سازوکار نفوذ بودن احیاء آهن و نیکل، چگونگی تغییر ترکیب پوشش با جگالی جریان، قابل توجیه است. [۱۵] فرایند نفوذ عبارت است از انتقال سریع بار گونه‌ها در سطح الکتروود، و احیاء این گونه‌ها به محض رسیدن به سطح الکتروود. در این حالت روند انتقال گونه‌ها از توده‌ی محلول به سطح الکتروود (انتقال جرم) که با سازوکار نفوذ انجام می‌شود، در مقایسه با انتقال بار گونه‌ها، کند است. با افزایش جگالی جریان، سرعت انتقال بار گونه‌ها افزایش می‌یابد اما سرعت فرایند نفوذ همچنان ثابت است و کنترل‌کننده سرعت کل واکنش کاتدی (انتقال جرم + انتقال بار) است.

اگرچه افزایش جگالی جریان باعث افزایش سرعت انتقال بار می‌شود، سازوکار نفوذ توانایی تأمین غلظت لازم آهن و نیکل را در



شکل ۳. منحنی تغییرات میزان آهن، نیکل و کروم در پوشش با بسامد.



شکل ۴. منحنی تغییرات ترکیب پوشش با سیکل عملکرد.

در سطح الکتروود سبب کاهش میزان کروم در پوشش می‌شود. با طولانی تر شدن زمان قطع جریان کنترل نفوذ بر احیاء نیکل و آهن نیز از بین می‌رود و در نتیجه میزان نیکل در پوشش افزایش می‌یابد؛ زیرا نیکل نسبت به سایر اجزای حمام نجیب تر است.

مقاومت در برابر خوردگی

میزان کروم موجود در پوشش آلیاژی Fe-Ni-Cr، در مقاومت این پوشش در برابر خوردگی مؤثر است. بنابراین برای بررسی تأثیر ضربه‌یی شدن جریان بر مقاومت پوشش در برابر خوردگی، نمونه‌هایی انتخاب شدند که از نظر ترکیب آلیاژ (میزان کروم موجود) یکسان اند اما طی شرایط مختلف (جریان مستقیم و جریان ضربه‌یی) به دست آمده‌اند. ترکیب این پوشش‌ها، شرایط دستیابی، و نتایج آزمایش مقاومت آنها در برابر خوردگی، در محیط سدیم کلرید ۳/۵ درصد در جدول ۱ ارائه شده است.

با توجه به اطلاعات جدول ۱، پوششی که در شرایط ضربه‌یی به دست آمده است، نسبت به خوردگی در محیط کلریدی مقاوم تر است. از آنجا که در پوشش آلیاژی Fe-Ni-Cr، تعداد ترک‌های پوشش با سرعت خوردگی ارتباط مستقیم دارد، پیش‌بینی می‌شود کاهش سرعت خوردگی پوشش با کاهش تعداد ترک‌های پوشش در اثر

جدول ۱. ترکیب، شرایط دستیابی و سرعت خوردگی پوشش‌های آلیاژی Fe-Ni-Cr

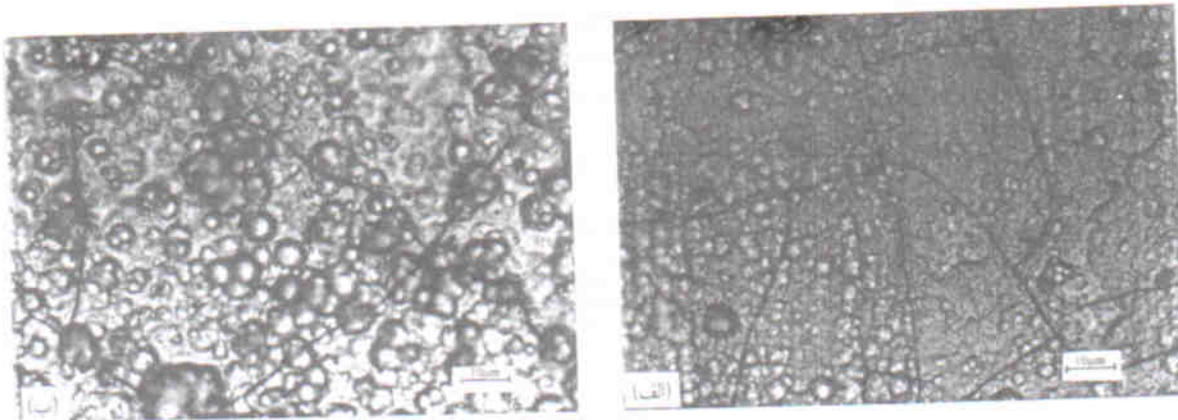
نمونه	شرایط دستیابی	ترکیب پوشش		
		Fe	Ni	Cr
۱	DC	۷۱	۱۵	۱۴
۲	PC	۷۰	۱۶	۱۴

گونه‌های Cr^{2+} و در نتیجه کاهش غلظت آن در سطح الکتروود می‌شود.

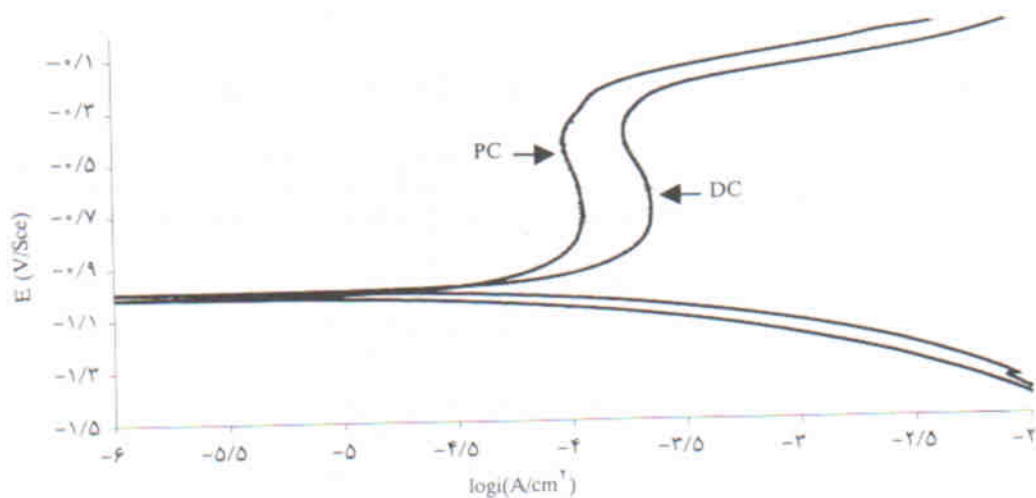
اثر تغییر سیکل عملکرد بر ترکیب پوشش

شکل ۴ نتایج تأثیر سیکل عملکرد بر ترکیب پوشش را به نمایش می‌گذارد. افزایش این سیکل (کاهش زمان قطع جریان و افزایش زمان برقراری آن بر اساس رابطه‌ی ۲) همزمان با افزایش مقدار کروم منجر به کاهش مقدار نیکل در پوشش می‌شود. این نتیجه با نتیجه‌ی گزارش شده در آبکاری آلیاژ Ni-Cr توسط جریان ضربه‌یی همخوانی کامل دارد.^[۱]

با افزایش زمان قطع جریان و کاهش سیکل عملکرد، کاتیون‌های Cr^{2+} تولید شده در مرحله‌ی اول (مرحله‌ی سریع) فرصت بیشتری برای دور شدن از سطح کاتد دارند. کاهش غلظت کاتیون‌های Cr^{2+}



شکل ۵. عکس میکروسکوپی سطح پوشش‌های Fe-Ni-Cr: الف) جریان مستقیم؛ ب) جریان ضربه‌یی.



شکل ۶. منحنی قطبش پوشش‌های آلیاژی Fe-Ni-Cr در محیط سدیم کلرید ۰/۵ درصد.

نتیجه‌گیری

افزایش چگالی جریان نه تنها موجب افزایش پتانسیل منفی سطح کاتد و در نتیجه افزایش میزان کروم در پوشش می‌شود، بلکه میزان نیکل در پوشش نیز به علت تحت کنترل نفوذ بودن احیاء نیکل، کاهش می‌یابد؛ اما این افزایش تأثیر چندانی بر میزان آهن ندارد.

در آبکاری ضربه‌یی Fe-Ni-Cr، با توجه به سازوکار دو مرحله‌یی احیاء Cr^{3+} ، افزایش سیکل عملکرد (یا به عبارتی کاهش زمان توقف) موجب افزایش کروم در پوشش می‌شود. پوشش‌های آلیاژی Fe-Ni-Cr در محیط کلریدی اثرناپذیری می‌شوند، و در صورت اعمال جریان ضربه‌یی سرعت خوردگی آنها به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد و در نتیجه محدوده‌ی اثرناپذیری گسترده خواهد شد. دلیل این امر کاهش نسبی تعداد ترک‌ها در آبکاری با جریان ضربه‌یی است.

ضربه‌یی شدن جریان در ارتباط است. بررسی ریخت‌شناسی سطح پوشش به کمک میکروسکوپ نوری، در شکل ۵ ارائه شده است. کاهش نسبی تعداد ترک‌ها در نمونه‌ی به دست آمده از جریان ضربه‌یی (شکل ۵ ب) نسبت به نمونه‌ی محصول جریان مستقیم (شکل ۵ الف)، در نتیجه‌ی کاهش سرعت خوردگی در نمونه‌ی ۲ نسبت به نمونه‌ی ۱ - به دلیل اعمال جریان ضربه‌یی است. چون وجود کروم علت اصلی ایجاد ترک در پوشش است، نتیجه‌ی به دست آمده با گزارش مبنی بر کاهش تعداد ترک‌ها در نتیجه‌ی اعمال جریان ضربه‌یی در آبکاری نیکل-کروم هماهنگی دارد.^{۱۰}

در شکل ۶ منحنی قطبش برای این دو نمونه ارائه شده است. در هر دو مورد رفتار اثرناپذیرسازی (رویین شدن) مشاهده می‌شود. اما در پوششی که در شرایط ضربه به دست آمده، ضربه‌یی شدن جریان موجب گسترش محدوده‌ی اثرناپذیری شده است. این امر نشانه‌یی از افزایش پایداری پوشش است.

- applications", *J. Electrochem. Soc.*, **142**, p. 1031 (1995).
5. Chisholm, C.U. and Carnegie, R.J.G. "The Electrodeposition of ternary iron-chromium-nickel alloy", *Electrodepos. Surface. Treat.*, **1**, p. 367 (1972).
 6. Goldmann, D.T. "A comparative study of several iron-chromium-nickel alloy plating baths", *Galvanotechnik*, **85**, p. 117 (1994).
 7. Chisholm, C.U., M.E1-Sharif and Watson, A. "A sustained deposition process for nickel-chromium-iron coating for corrosion and wear resistance", *Trans.Inst.Met.Finish*, **66**, p. 34 (1988).
 8. Lowenheim, F. *Modern Electroplating*, New York, John Wiley & Sons Press (1974).
 9. Lashmore, D. "Process and bath for electroplating nickel-chromium alloy", *U.S.Pat.*, **4**, 461, 680 (1984).
 10. Lin, K.L., Hsu, C.J., and Chang, J.T. "Electroplating of Ni-Cr on steel with pulse plating", *J.Mat.Eng.Perform*, **1**, p. 359 (1992).

1. passivation
2. morphology
3. composition
4. pulsed current
5. corrosion resistance
6. plating
7. duty cycle
8. polarization

منابع

1. Devaraj, G. and Guruviah, S. "Pulse plating", *Materials Chemistry and physics*, **25**, p.439 (1990).
2. Khomutov, N.E. "Electrodeposition of Metals and Alloys", *Jenusalem IPST press*, (1969).
3. Brenner, A. *Electrodeposition of Alloy*, New York, Academic Press (1963).
4. Harris, T.M. Whitney, G.M. and Croll, I.M. "The Electrodeposition of Ni-Fe-Cr alloy for magnetic thin film