

ایجاد رسوب آلیاژی چهارجزئی Fe-Cr-Ni-Mo

محمد قربانی (دانشیار)

ابوالقاسم دولتی (دانشجوی دکتری)

دانشکده‌ی مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

در سال‌های اخیر، با توسعه‌ی صنایع الکترونیکی و رایانه، پوشش‌های آلیاژی به‌عنوان لایه‌های نازک مغناطیسی استفاده‌ی وسیعی یافته‌اند. در این زمینه، سیستم‌های آلیاژی با تعداد اجزاء بالاتر - نسبت به فلزات خالص - نیازمندی‌های عملی گسترده‌تری را تأمین می‌کند. این خواص علاوه بر خصوصیات حفاظتی، تزئینی، نورشناختی (اپتیکی)، و مقاومت در برابر سایش و خوردگی، نیازمندی‌های جدیدتر مانند حساسیت مغناطیسی، نیروی تحریک مغناطیسی و هدایت الکتریکی را نیز شامل می‌شود.

در تحقیقات انجام‌شده رفتار الکتروشیمیایی رسوب آلیاژ چهارجزئی Fe-Cr-Ni-Mo مطالعه شد. با توجه به محدودی پتانسیل رسوب آلیاژ به‌روش کولن‌سنجی دورانی (ولتامتری سیکنی) ^۱، منحنی پتانسیل - چگالی جریان پوشش آلیاژی به‌کمک منحنی‌های پتانسیومتری زمانی ^۲ به دست آمد. همچنین با استفاده از منحنی‌های جریان - زمان به‌روش آمپرومتری زمانی ^۳، سازوکار جوانه‌زنی و رشد رسوب آلیاژ چهارجزئی بررسی شد. بررسی‌ها نشان داده‌اند که رسوب آلیاژ چهارجزئی در پتانسیل ۱/۲۷- به وجود می‌آید و با کاتدی‌تر شدن پتانسیل ترکیب شیمیایی رسوب آلیاژی تغییر می‌کند. با تغییر متغیرهای حمام، از جمله چگالی جریان و pH، می‌توان رسوب آلیاژی با ترکیب فولاد زنگ‌نزن یا لایه‌های نازک مغناطیسی ایجاد کرد. سازوکار جوانه‌زنی رسوب آلیاژی در ولتاژ بالا به‌صورت لحظه‌یی انجام می‌شود و رسوبات به وجود آمده با ساختار سه‌بعدی و به‌صورت ذرات کروی رشد می‌کنند.

مقدمه

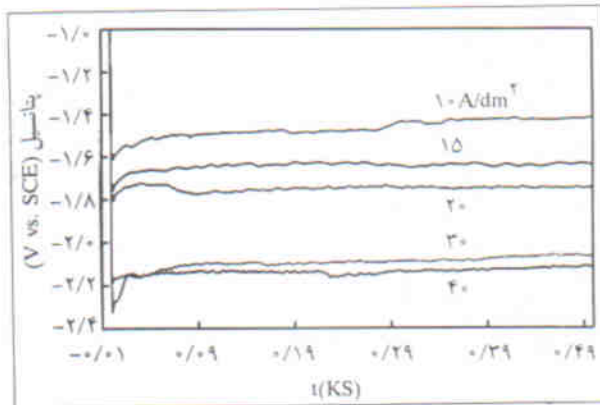
بر خواص و نوع کاربرد این پوشش‌ها بسیار مؤثرند. این پوشش‌ها برای اهداف تزئینی، حفاظتی، مقاومت حرارتی، مقاومت مکانیکی، سختی و یا برای اهداف پایداری شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. [۶،۴]

بنابراین می‌توان پوشش‌های آلیاژی ذکر شده را به دو گروه تقسیم کرد: در گروه اول پوشش‌های غنی از آهن قرار می‌گیرند که از نظر مقاومت در برابر خوردگی و انعطاف‌پذیری بسیار عالی‌اند. در این گروه ایجاد فولادهای زنگ‌نزن به‌صورت پوشش الکترولیتی مورد توجه است. در گروه دوم پوشش‌های پایه نیکل جای دارند که علاوه بر مقاومت در برابر خوردگی و مقاومت حرارتی بالا، این پوشش‌ها به‌عنوان لایه‌های نازک مغناطیسی کاربرد دارند. [۸،۷،۴]

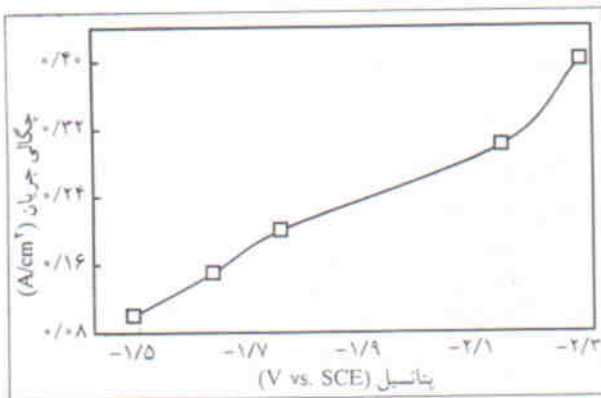
در مطالعه‌ی حاضر، رفتار الکتروشیمیایی رسوب آلیاژ چهارجزئی Fe-Cr-Ni-Mo با استفاده از روش‌های کولن‌سنجی دورانی، پتانسیومتری زمانی و آمپرومتری زمانی بررسی شد. به این ترتیب که امکان رسوب همزمان آلیاژ چهارجزئی با استفاده از کولن‌سنجی دورانی، و سازوکار جوانه‌زنی و رشد رسوبات حاصل به‌کمک روش آمپرومتری زمانی مطالعه شد. برای رسوب همزمان اجزاء مذکور نیز سیستم کمپلکس‌کننده‌ی دوجزئی مسیترات سدیم - اسید کربوکسیلیک مورد استفاده قرار گرفت. همچنین

با توجه به توسعه‌ی صنایع مختلف در سال‌های اخیر و نیاز به تولید مواد جدید با خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی ویژه، استفاده از روش‌های اقتصادی و فناوری پیشرفته در تهیه‌ی آلیاژهای جدید از اهمیت ویژه‌ی برخوردار است. [۱] ایجاد رسوبات آلیاژی با روش‌های الکتروشیمیایی از جمله روش‌هایی است که به‌کمک آن می‌توان خواص و ساختار مناسبی به دست آورد. [۳،۲] پوشش‌های آلیاژی حاوی کروم به‌علت قابلیت غیرفعال شدن (روئین شدن) و سختی بالا همواره مورد توجه بوده‌اند. [۵،۴] در این رابطه، پوشش‌های آلیاژی مختلفی از کروم بررسی شده که از مهم‌ترین آنها می‌توان به رسوبات آلیاژی Fe-Cr، Cr-Ni، و Fe-Cr-Ni اشاره کرد. بسیاری از محققان پوشش‌های آلیاژی سه‌جزئی Fe-Cr-Ni با میزان کروم بالا را به‌عنوان رسوب آلیاژی با ترکیب مشابه فولاد زنگ‌نزن و با هدف افزایش مقاومت در برابر خوردگی بررسی کرده‌اند. [۶،۵،۱] پوشش سه‌جزئی مذکور با درصد کروم پایین به‌عنوان لایه‌ی نازک مغناطیسی و به‌منظور افزایش مقاومت این پوشش‌ها در برابر خوردگی کاربرد دارند. [۲]

به‌طور کلی با تغییر متغیرهای حمام می‌توان رسوبات آلیاژی با ترکیب شیمیایی مختلف را به وجود آورد و به همین دلیل، این عوامل



شکل ۱. منحنی‌های پتانسیومتری زمانی رسوب آلیاژ Fe-Cr-Ni-Mo با افزایش چگالی جریان.



شکل ۲. منحنی‌های پتانسیل - چگالی جریان رسوب آلیاژ چهارجزئی Fe-Cr-Ni-Mo.

پتانسیل ناشی از جوانه‌زنی رسوب آلیاژی بر روی سطح کاتد مسی است. در آغاز جوانه‌زنی رسوب آلیاژی بر روی سطح مس به پتانسیل‌های کاتدی‌تر نیاز دارد که به تدریج، پس از ایجاد سطح جدید (رسوب آلیاژی) جوانه‌زنی و رشد رسوب بر روی ذرات آلیاژ ادامه می‌یابد و در نتیجه پتانسیل مثبت‌تر می‌شود. با پوشیده شدن سطح از رسوب آلیاژی، پتانسیل ثابت می‌ماند و جوانه‌زنی و رشد رسوب در مراحل متوالی ادامه می‌یابد. در هر چگالی جریان پتانسیل مستطقی یکنواخت منحنی‌های پتانسیومتری زمانی مشخص می‌شود. با استفاده از این مقادیر، منحنی پتانسیل - چگالی جریان رسوب آلیاژی در شکل ۲ رسم شده است. با کاتدی‌تر شدن پتانسیل و در نتیجه بالاتر رفتن چگالی جریان ایجاد پوشش، میزان کروم و مولیبدن در رسوب آلیاژی افزایش می‌یابد.

فرایند احیای اجزاء رسوب آلیاژی در منحنی‌های پتانسیل - چگالی جریان هر جزء پوشش Fe-Cr-Ni-Mo، به کمک قانون فارادی از منحنی پتانسیل - چگالی جریان کلی آلیاژ محاسبه و در شکل ۳ ارائه شده‌اند. با کاتدی‌تر شدن پتانسیل، چگالی جریان جزئی مولیبدن و در نتیجه سرعت احیای مولیبدن بیشتر می‌شود. چگالی

ساختار رسوب آلیاژ چهارجزئی به وسیله میکروسکوپ الکترونی مطالعه شد.

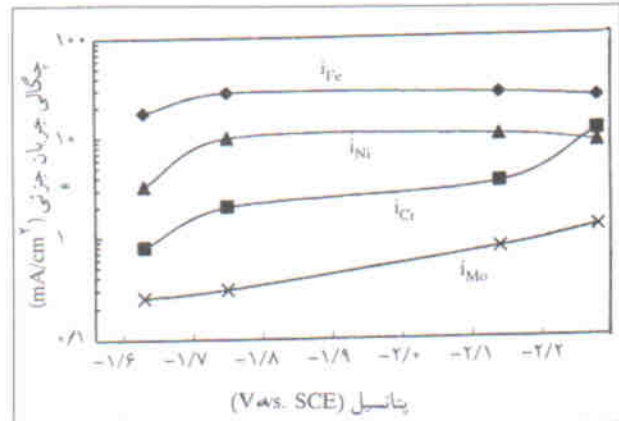
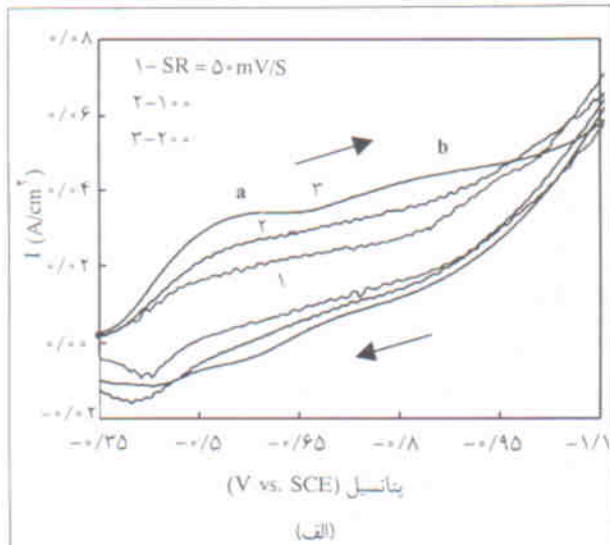
روش تحقیق

پوشش آلیاژ چهارجزئی در یک سل مکعب مستطیل با حجم ۱۰۰ cc ایجاد شد. کاتد متشکل از یک ورق مسی به مساحت ۳ cm² بوده که توسط یک غشاء سرامیکی از آند گرافیتی جدا می‌شود. سطح کاتد توسط استن چربی‌گیری و با سنباده‌ی ۱۰۰۰ و ۴۰۰۰ پولیش شد. پتانسیل رسوب نسبت به الکتروود استاندارد کالومل سنجیده شد و نیز پوشش‌ها به روش‌های پتانسیومتری زمانی و آمپرومتری زمانی ایجاد شدند. ترکیب شیمیایی حمام الکتروولیت، که براساس ترکیبات کلریدی تهیه شد، عبارت است از ۰/۲۵-۰/۴ M کلرید کروم، ۰/۱-۰/۳ M کلرید نیکل، ۰/۱-۰/۲ M کلرید آهن، ۰/۰۲-۰/۰۶ M مولیبدات سدیم، ۰/۷۵-۱ M اسید فرمیک، ۰/۷۵-۱/۲ M کلرید آمونیم، ۰/۱۲-۰/۱۷ M برمید پتاسیم و ۰/۳۵-۰/۶۵ M اسید بوریک.

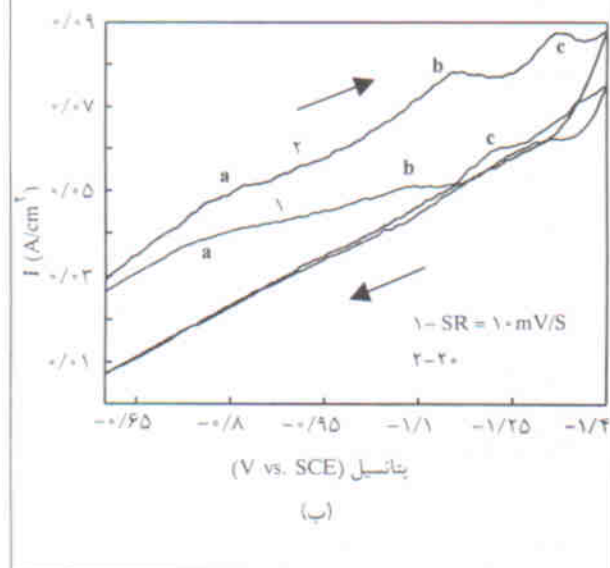
برای رسم و تحلیل منحنی‌ها از سیستم پتانسیواستات / گالوانواستات EG&G مدل ۲۷۲۸ و نرم‌افزار M۲۷۰ استفاده می‌شود. منحنی‌های کولن‌سنجی دورانی نیز در سرعت جاروب پتانسیل مختلف رسم شدند. برای تهیه حمام، الکتروولیت از انحلال مواد شیمیایی خالص در آب مقطر تهیه شده، که ابتدا در کلرور آمونیوم، اسید بوریک و نمک هادی حل شد و سپس محلول نهایی با افزودن مواد آلی سترات سدیم و اسید کربوکسیلیک و نمک‌های کلرور آهن، کروم، نیکل و مولیبدات سدیم تهیه شد. pH محلول به‌طور متناوب توسط اسید کلریدریک در محدوده‌ی ۲ تنظیم می‌شود و رسوبات در دمای ۲۵°C و در محلول ساکن به وجود می‌آیند. پوشش‌های آلیاژی در محدوده‌ی ۰/۴-۱۰ A/dm² ایجاد شده و سپس توسط محلول ۳:۱ اسید نیتریک و اسید کلریدریک حل شدند. سپس محلول رقیق‌شده‌ی حاوی اجزاء پوشش آلیاژی به‌روش جذب اتمی (AAS) تجزیه شد. منحنی‌های چگالی جریان جزئی اجزاء رسوب آلیاژی به کمک قانون فارادی از منحنی پتانسیل - چگالی جریان رسوب آلیاژی محاسبه و رسم شده‌اند.

نتایج و بحث

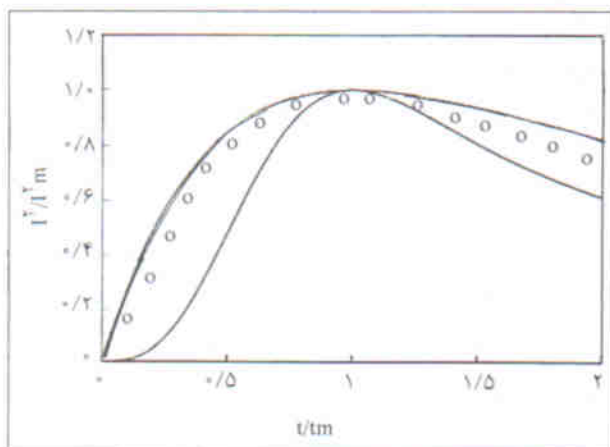
منحنی‌های پتانسیومتری زمانی رسوب آلیاژ چهارجزئی Fe-Cr-Ni-Mo در شکل ۱ نشان داده شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود، با افزایش چگالی جریان این منحنی‌ها به سمت پتانسیل‌های کاتدی‌تر منتقل می‌شوند. در تمام منحنی‌ها، مقدار پتانسیل پس از یک افت شدید، افزایش می‌یابد که کاتدی‌ترین



شکل ۳. منحنی‌های پتانسیل-چگالی جریان جزئی در Fe-Cr-Ni-Mo در محلول سیترات سدیم-اسید کربوکسیلیک.



شکل ۴. منحنی‌های کولن‌سنجی دورانی رسوب آلیاژ Fe-Cr-Ni-Mo در محلول سیترات سدیم-اسید کربوکسیلیک با افزایش سرعت جاروب پتانسیل.



شکل ۵. منحنی‌های آمپرومتري زمانی رسوب آلیاژ محلول Fe-Cr-Ni-Mo در محلول سیترات سدیم-اسید کربوکسیلیک

جریان جزئی کروم از آغاز تا پتانسیل $-1/8$ V- شیب تندتری نسبت به محدوده‌ی پتانسیل $-1/8$ V تا $-2/2$ V نشان می‌دهد. به عبارت دیگر با افزایش پتانسیل کاتدی، سرعت احیای کروم افزایش می‌یابد که با تغییر شیب منحنی همراه است. چگالی جریان‌های جزئی نیکل و آهن ابتدا افزایش یافته و پس از رسیدن به پتانسیل $-1/8$ V روند یکنواختی را طی می‌کنند. به طور کلی سرعت احیای کاتیون‌های فلزات Fe-Cr-Ni-Mo از تغییرات منحنی‌های قطبش^۴ کاتدی آنها تبعیت می‌کند. نکته‌ی قابل توجه در این منحنی‌ها یکنواختی چگالی جریان جزئی آهن با کاتدی‌تر شدن پتانسیل است. در این حالت، چون سرعت احیای آهن تقریباً ثابت است می‌توان با افزایش پتانسیل کاتدی یا چگالی جریان و در نتیجه افزایش سرعت احیای کروم و مولیبدن، ترکیب رسوب آلیاژی را کنترل کرد.

منحنی‌های کولن‌سنجی دورانی در شکل ۴-الف نشان می‌دهند که با کاتدی‌تر شدن پتانسیل از $-0/5$ V احیای اجزاء شروع می‌شود. منحنی‌ها به صورت دورانی و براساس افزایش سرعت جاروب پتانسیل در محدوده‌ی $200-50$ mV/s رسم شده‌اند. مشاهده شده که افزایش سرعت جاروب پتانسیل منجر به افزایش تعداد پیک‌ها می‌شود که حاکی از تحت کنترل بودن سیستم انتشار^۵ است. در شکل ۴-الف و در محدوده‌ی پتانسیل $-0/5$ V تا $-1/4$ V، عمدتاً سیستم احیای نیکل و آهن مشاهده می‌شود که به ترتیب با حروف a و b مشخص شده‌اند. با افزایش پتانسیل کاتدی میزان نیکل موجود در پوشش نیز اندکی افزایش می‌یابد. پیک‌های b و c در شکل ۴-ب به ترتیب معرف احیای دو مرحله‌ی کروم از کاتیون کروم III به کروم II و سپس کروم II به کروم فلزی‌اند. پیک احیای مولیبدن در ناحیه‌ی احیای کروم ادغام شده که به دلیل تغییرات کم جریان قابل مشاهده نیست. در پتانسیل‌های کاتدی‌تر از $-1/3$ V احیای کروم و مولیبدن نیز شروع می‌شود و رسوب آلیاژ چهارجزئی Fe-Cr-Ni-Mo به

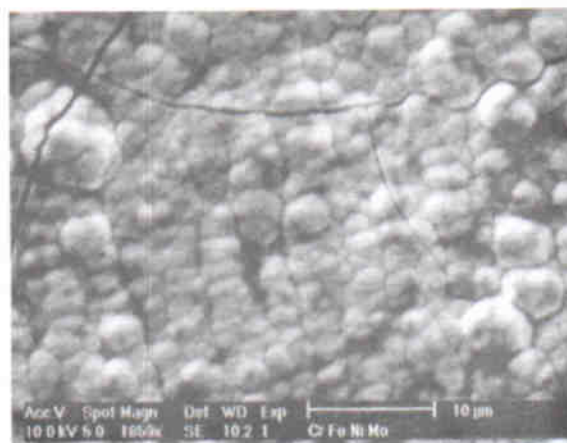
نرمال شده‌ی جریان برحسب زمان برای رسوب آلیاژ چهارجزئی در پتانسیل ۱/۴۷- به صورت نقاط دایره شکل دیده می‌شود. به منظور نشان دادن سازوکار جوانه‌زنی، منحنی‌های جوانه‌زنی لحظه‌یی و پیشرونده نیز با توجه به معادلات چاریفکر^(۱۰،۱۱) رسم شده‌اند.

مشاهده می‌شود که نقاط رسوب آلیاژ چهارجزئی به خوبی با منحنی جوانه‌زنی لحظه‌یی مطابقت دارد. در نتیجه سازوکار جوانه‌زنی رسوب آلیاژ چهارجزئی تحت شرایط آلیاژ با میزان کروم بیش از ۱۵ درصد به صورت لحظه‌یی انجام می‌شود.

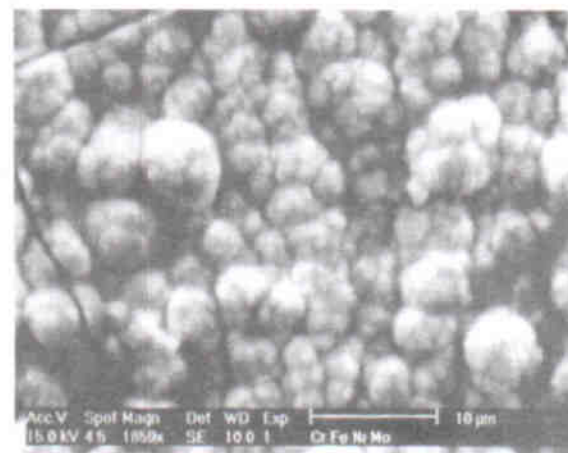
مشاهده‌ی ساختار رسوب آلیاژ چهارجزئی با میکروسکوپ الکترونی (شکل ۶) نشان می‌دهد که رسوبات آلیاژی به صورت ذرات کروی و سه‌بعدی رشد می‌کنند. رشد رسوبات کروی مناطق کروی متعددی را به وجود می‌آورد که مملو از ذرات کروی رسوبات آلیاژی است. این ساختار حاکی از سیستم قوی جوانه‌زنی رسوبات کروی است. در ساختار میکروسکوپی مذکور، به علت کنترل pH سطح کاند در حین فرایند رسوب، هیچ‌گونه ذره‌ی هیدروکسیدی مشاهده نمی‌شود (شکل ۶-الف). با افزایش زمان پوشش، و بزرگ شدن مناطق کروی مذکور، رسوبات کروی نیز بزرگ‌تر می‌شوند (شکل ۶-ب).

نتیجه‌گیری

منحنی‌های کولن‌سنجی دورانی نشان می‌دهند که با کاتدی‌تر شدن پتانسیل احیای اجزاء مختلف امکان‌پذیر می‌شود. رسوبات آلیاژ چهارجزئی در پتانسیل‌های بیش از ۱/۳۷- به وجود آمده و با کاتدی‌تر شدن پتانسیل میزان حضور کروم و مولیبدن در پوشش آلیاژی افزایش می‌یابد. سرعت احیای آهن نسبتاً ثابت است و در واقع فرایند احیای سایر اجزاء رسوب آلیاژی را در کنترل خود دارد. همچنین بررسی‌های کولن‌سنجی دورانی مؤید کنترل رسوب در سیستم انتشار است. منحنی‌های آمپرومتری زمانی نشانگر سازوکار جوانه‌زنی رسوب لحظه‌یی آلیاژ چهارجزئی است. بررسی‌های میکروسکوپی الکترونی نشان می‌دهند که سازوکار رشد رسوبات آلیاژی به صورت سه‌بعدی و به شکل ذرات کروی انجام می‌شود.



الف) ۱۰۰۰ دقیق‌ه پوشش



ب) ۱۰۰۰۰ دقیق‌ه پوشش

شکل ۶. ساختار میکروسکوپی الکترونی رسوب آلیاژ Fe-Cr-Ni-Mo در محلول سترات سدیم - اسید کربوکسیلیک.

وجود می‌آید. در پتانسیل کمتر از ۱/۳۷- میزان کروم موجود به شدت کاهش می‌یابد. علامت θ در شکل ۴-ب نشانگر پیک احیای آهن است.

سازوکار جوانه‌زنی و رشد رسوبات به روش آمپرومتری زمانی بررسی، و نمونه‌یی از نتایج حاصله در شکل ۵ ارائه شده است. منحنی

پانوشته‌ها

1. cyclic voltametry
2. chronopotentiometry
3. chronoamperometry
4. polarization
5. diffusion

منابع

1. Baudrangd D.W., Copr W., Metal Finish., pp. 33-34 (1991).
2. Hesieh A.K., Metal Finish., 91, pp. 45-47 (1993).
3. Bracooman Erci W., Metals Handbook, 5, pp. 270-273 (1994).

4. Harris T.M., Whitney G.M., J. Electroch. Soc., 142, pp. 1031-1035 (1995).
5. Goldman O.T., Galvanotechink, 85, p. 117 (1994).
6. Lin K.L., Hsu C.J., Chang, J. Mat. Eng. Perf., 1, p. 359 (1992).
7. Crowther J.C., Renton S., Electroplating and Metal Finish., pp. 6-14 (1975).
8. Chisholm C.U., Electrodepos. Surface Treat., pp. 367-393 (1973).
9. B.R. Scharifker, J. Mostany, P. Pardave, I. Gonzalez, J. Electrochem. Soc., 146(3), pp. 1005-1012 (1999).
10. B.R. Scharifker, Electrochimica Acta, 28(7), pp. 879-889 (1983).