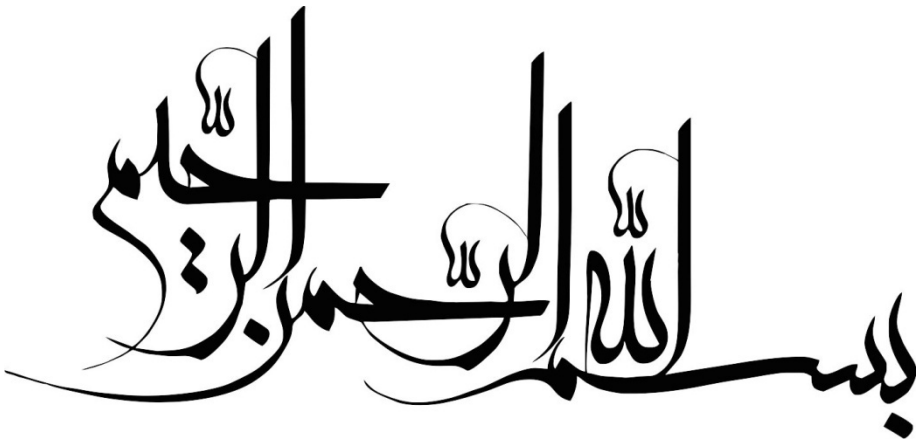
بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

آبکاری آلیاژی

ارائه دهنده

مجید نیکخواه بابائی

استاد راهنما

دکتر حسن زوار موسوی

استاد مشاور

دکتر علیرضا اصغری

مهر ۱۳۸۹

تقدیم به

پدر و مادر فداکار و مهربانم که ذره ذره وجودشان گرمی بخش زندگی‌ام هست.

و

تقدیم به همه کسانی که دوستشان دارم.

تقدیر و تشکر

از پدر و مادر عزیزم ولی الله نیکخواه بابائی و فاطمه نیکخواه بابـائی، بـرادر بـزرگم مهـدی نیکخـواه بابائی و دو خواهر مهربانم معصومه و مهدیه نیکخواه بابائی که شرایط تحصیل و محیطـی آرام را بـرای مـن فراهم کرده‌اند بی نهایت سپاسگزارم.

از زحمات و راهنمایی‌های استاد گرانقدر و گرامی جناب آقای دکتـر حسـن زوار موسـوی در طـول انجام پروژه سپاسگزارم.

از اساتید گرامی جناب آقای دکتر علیرضا اصغری به عنوان مشاور و جناب آقای دکتر مهدی بهـزاد و سرکار خانم دکتر مریم رجبی به عنوان دو داور که زحمت مطالعه و حضور در جلسه دفاع از پایـان نامـه را کشیدند تشکر فراوان دارم.

از دوستان عزیزم سلمان رحمانی، محسن امیرخانلو، جلال راه چمنی، فرهاد برومنـد، جمیلـه فرجـی، مهدیه میرمجیدی، مهدیه کمال آبادی، فاطمه وفایی، مهری قزاقی، سمیه عاصمی‌پور، هاجر فرضی نیا، محمـد اینانلو،مهدی ابراهیم پور ، مهدی باقری، فاروق عباسی، وحدت جاهد، علی نورانی، مهدی محامی، جواد کی-پور، امین مرادی، پیام شعبان نشتایی، سعید جوانمرد، هادی صف شکن، محمد سیدین قناد و حسین کیانی که با آنها خاطرات تلخ و شیرین فراوانی داشتم و هیچ وقت نامشان را فراموش نخـواهم کـرد و در کـل انجـام پروژه پشتیبان و روحیه بخش من بودند تشکر می کنم.

از دو دوست خیلی عزیز، سعید اطمینانی و عبدالرحمن حسینی‌فر که زحمات آن دو با هـیچ کلمـاتی قابل تشکر و جبران نیست یاد می‌کنم و آرزوی سلامتی و خوشبختی روز افزون برای این دو عزیز دارم.

از کلیه عزیزانی که در طول دوران تحصیل، از اول تا بدین جا با هر سـمت و پسـت و مقـامی زمینـه موفقیت من را فراهم کرده‌اند تشکر می‌کنم.

آبکاری آلیاژی

چکیده

امروزه اهمیت، کاربرد و تنوع آلیاژها در صنایع مختلف بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. در این میان آلیاژ روی به همراه یک یا چند عنصر از گروه هشت واسطه (آهن – کبالت – نیکل) دارای ویژگی های مختلف از جمله مقاومت به خوردگی است. دراین تحقیق در گام اول از طریق آبکاری آلیاژی، پوششی از نیکل – کبالت – روی بر روی فولاد ایجاد شد. در این قسمت شرایط مختلف آبکاری از جمله دانسیته جریان، دما، زمان آبکاری و غلظت نیکل، کبالت و روی در حمام مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از طراحی آزمایش به روش تاگوچی و بهینه کردن شرایط آبکاری هدف دیگری بود که به خوبی تحقق یافت. بررسی ترکیب، مقاومت به خوردگی، و ساختار پوشش‌های به دست آمده گام نهایی در این تحقیق بود که مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین مقاومت به خوردگی در شرایط دانسیته جریان $1A/dm^2$، زمان 30 دقیقه، دمای $70^{\circ}C$، غلظت نیکل 1500mg/L، غلظت کبالت1500 mg/L و غلظت روی 500mg/L به دست آمد.

حذف رنگ بنفش کریستال بر اساس واکنش‌های کاتالیستی فنتون با بستر زئولیت سمنان مورد مطالعه قرار گرفت. این مطالعه بر اساس طراحی آزمایش به روش تاگوچی انجام شد. پارامتر هایی از قبیل غلظت رنگ، جریان عبوری رنگ از روی کاتالیست، مقدار کاتالیست، غلظت H_2O_2و دما مورد بررسی قرار گرفت و بهینه شد.

کلمات کلیدی: آبکاری آلیاژی نیکل- کبالت- روی، درصد پوشش، آهنگ خوردگی، E_{corr}، i_{corr}، طراحی آزمایش، تاگوچی، بنفش کریستال، واکنش فنتون، زئولیت

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

1-1 مقدمه‌ای بر اصول آبکاری 1

1-1-1 هدایت الکتریی محلول 1

1-1-2 نمک‌های هادی 2

1-1-3 کاتد و آند 2

1-1-4 الکترولیت 2

1-1-5 الکترولیز 3

1-1-6 آندها 5

1-1-7 تشکیل رسوب فلز 7

1-1-8 جوانه زنی و مراحل رشد لایه‌های فلزی 7

1-1-9 دانسیته جریان 9

1-1-10 اهمیت pH در آبکاری الکتریکی 9

1-1-11 درجه حرارت 12

1-1-12 غلظت فلز 12

1-1-13 نوع حمام 13

1-1-14 بازده جریان 13

1-1-15 موقعیت الکترودها 15
1-1-16 محافظت 15
1-1-17 ربودن جریان 15
1-1-18 دو قطبی شدن 15
1-1-19 توان پرتاب 16
1-2 ویژگیهای آبکاری الکتریکی 17
1-3 کیفیت آبکاری 18
1-4 دامنه آبکاری 18
1-5 آبکاری آلیاژی 18
1-6 پلاریزاسیون 19
1-6-1 پلاریزاسیون غلظتی 19
1-6-2 پلاریزاسیون فعال سازی 20
1-7 تمیزکاری وآماده سازی سطح قبل از آبکاری 21
1-7-1 گریس زدایی 21
1-7-2 روش‌های مکانیکی تمیز کاری وآماده سازی 27
1-8 الکتروشیمی خوردگی 29
1-9 خوردگی 30
1-9-1 تعریف 31
1-9-2 مقاومت فاراده 32

1-9-3 ظرفیت الکتریکی دیفرانسیلی 32
1-9-4 تمایل به خوردگی 32
1-10 پیل الکتروشیمیایی 33
1-11 معادله نرنست 34
1-12 نمودار پتانسیل – pH 34
1-12-1 محدودیتهای نمودارهای پتانسیل –pH 35
1-13 نمودار E – log|i| 36
1-14 پتانسیل الکترود و چگالی جریان 37
1-15 نمودار ایوانس 38
1-16 پتانسیل مختلط 39
1-16-1 نمودار پتانسیل مختلط 39
1-17 انواع خوردگی 40
1-18 اصول حفاظت آندی 42
1-19 اصول حفاظت کاتدی 43
1-19-1 آند فدا شونده 44
1-19-2 سیستم‌های جریان اعمال شده 44
1-20 طراحی آزمایش به روش تاگوچی 45
1-20-1 بهینه سازی توسط روش‌های آماری 45
1-21 استراتژی طراحی آزمایش تاگوچی 46

1-21-1 طراحی آزمایش 46
1-21-2 آنالیز نتایج 47

فصل دوم: بخش تجربی

2-1 وسائل و تجهیزات آبکاری آلیاژی 53
2-1-1دستگاهها 53
2-1-2 کاتد وآند انتخابی 54
2-1-3 آماده سازی اولیه 54
2-1-4 ظرف حمام 55
2-1-5 منبع تغذیه 55
2-2 ترکیبات آلیاژ 55
2-2-1 حمام اسیدی یا بازی 56
2-3 تنظیم شرایط اولیه آبکاری 58
2-3-1 محلول سازی 58
2-3-2 دانسیته جریان 59
2-3-3 دما 60
2-3-4 زمان آبکاری 60
2-3-5 pH 60
2-3-6 شرایط آبکاری آلیاژی 60

4-2 طراحی آزمایش 61

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

3-1 مقدمه 64
3-2 درصد ترکیبات آلیاژ در پوشش 64
3-2-1 اثر دانسیته جریان 74
3-2-2 اثر زمان آبکاری آلیاژی 74
3-2-3 اثر دما 74
3-2-4 اثر غلظت نیکل 75
3-2-5 اثر غلظت روی 75
3-2-6 اثر غلظت کبالت 75
3-2-7 آنالیز واریانس 76
3-3 بررسی نرمال بودن یا غیر نرمال بودن هم نشست آلیاژ 79
3-4 بررسی خوردگی پوششهای آلیاژی روی- نیکل-کبالت 80
3-4-1 روش کار 80
3-4-2 سیستم پلاریزاسیون پتانسیواستات 82
3-4-3 محاسبه S/N 84
3-4-4 بررسی E_{corr} و i_{corr} 87
3-5 مقاومت پلاریزاسیونی 87

6-3 محاسبه سرعت خوردگی.....89
8-3 بررسی XRD.....91
9-3 نتایج.....93

فصل 4: حذف رنگ بنفش کریستال بر اساس واکنشهای کاتالیستی فنتون بر روی بستری از زئولیت

4-1 مقدمه.....94
4-2 زئولیت.....95
4-2-1 خواص ویژه تبادل یونی در زئولیتها.....96
4-2-2 انواع زئولیتها.....97
4-3 واکنش فنتون.....98
4-4 روش کار.....99
4-4-1 نشستن یون آهن (II) بر روی زئولیت.....99
4-4-2 طراحی آزمایش.....99
4-5 ارائه نتایج.....102
4-6 بررسی نتایج.....104
4-7 نتیجه‌گیری.....105
مراجع.....106

فهرست شکل‌ها

شکل1-1- مراحل اولیه رسوب‌گذاری برای a) فلز خالص و b) آلیاژ. 8
شکل1-2- طرق نشان دهنده مراحل اولیه رشد لایه نازک a) ولمر- وبر b) فرنک- وندر c) استرانسکی-کراستانف 9
شکل 1-3- (الف) مقایسه قدرت توان پرتاب چند محلول، (ب) تغییرات توان پرتاب نسبت به دانسیته جریان. 17
شکل 1-4- پدیده نفوذ بین الکترولیت و الکترود. 20
شکل1-5- فرآیند مهاجرت در الکترولیت. 20
شکل 1-6- روند خورده شدن آهن 31
شکل 1-8- طرح شماتیک تمایل به خوردگی چند فلز در آب 33
شکل 1-9- نمودار پتانسیل – pH آهن 35
شکل 1-10- نمودار تافل 36
شکل 1-11- نمودار ایوانس 38
شکل1-12- نمودار پتانسیل مختلط برای آهن 39
شکل 1-13- منحنی پلاریزاسیون آندی برای فلزی که قابلیت رویین شدن دارد 43
شکل 1-14- شمای کلی از محافظت کاتدی توسط آند فدا شونده 44
شکل 1-15- شمای کلی محافظت کاتدی با سیستم اعمال جریان 45
شکل2-1- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی آلیاژ کبالت- روی در حمام اسیدی(سمت چپ)و حمام بازی(سمت راست) 57
شکل2-2- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی آلیاژ نیکل- روی در حمام اسیدی(سمت چپ)و حمام بازی(سمت راست) 57

شکل2-3- شمایی کلی از قرارگیری الکترودها در آبکاری آلیاژی 61
شکل 3-1- نمودار مقدار میانگین نشست نیکل در حمام نوع 1.....68
شکل 3-2- نمودار مقدار میانگین نشست نیکل در حمام نوع 2.....69
شکل 3-3- نمودار مقدار میانگین نشست کبالت در حمام نوع 1.....70
شکل 3-4- نمودار مقدار میانگین نشست کبالت در حمام نوع 2.....71
شکل 3-5- نمودار مقدار میانگین نشست روی در حمام نوع 1.....72
شکل 3-6- نمودار مقدار میانگین نشست روی در حمام نوع 2.....73
شکل3-7- نمودار درصد نشست نیکل و CRL_{Ni} در حمام نوع 1 79
شکل3-8- نمودار درصد نشست نیکل و CRL_{Ni} در حمام نوع 2 80
شکل 3-9- قالب از جنس مس 81
شکل 3-10- قطعات آماده شده برای پلاریزاسیون.....81
شکل3-11- شمایی از نحوه قرارگیری سه الکترود در سل 82
شکل 3-12- نمودار|E-log|i 83
شکل 3-13- نمودار میانگین S/N، i_{corr} برای حمام نوع 1.....85
شکل 3-14- نمودار میانگین S/N، i_{corr} برای حمام نوع 2.....85
شکل 3-15- نمودار میانگین S/N، E_{corr} برای حمام نوع 1 86
شکل 3-16- نمودار میانگین S/N، E_{corr} برای حمام نوع 2 86
شکل 3-17- طیف XRD مربوط به آزمایش 17 از حمام نوع یک 92
شکل 3-18- طیف XRD مربوط به آزمایش 12 از حمام نوع دوم.....92
شکل 4-3- نمای کلی از نحوه قرار گرفتن سرنگ و شرایط کلی آزمایش 102
شکل 4-4- رنگ بنفش کریستال(نام آیوپاک: 4- [(4- دی متیل آمینو فنیل) - فنیل -

متیل] -N,N- دی متیل- آنیلین).....102
شکل 4-5- نمودار میانگین S/N برای درصد حذف رنگ بنفش کریستال.....104

فهرست جدول‌ها

جدول 1-1 اضافه ولتاژ هیدروژن برای انواع فلزات 11

جدول1-2- خواص فیزیکی برخی از حلالهای چربی گیر 22

جدول 1-4- نحوه تغییرات سطوح پارامترها در طراحی $L_8(2^7)$ 47

جدول 1-6- جدول ANOVA 52

جدول 2-1- نحوه نام گذاری سطوح درحمام نوع 1 62

جدول 2-2- نحوه نام گذاری سطوح درحمام نوع 2 62

جدول 2-3- روند کلی آزمایشات انجام شده بر حسب سطوح تعریف شده 63

جدول 3-1- درصد نشست نیکل بر روی پوشش آلیاژی در حمام 1 و 2 65

جدول 3-2- درصد نشست کبالت بر روی پوشش آلیاژی در حمام 1 و 2 66

جدول 3-3- درصد نشست روی بر روی پوشش آلیاژی در حمام 1 و 2 67

جدول 3-4- میانگین درصد نشست نیکل در حمام نوع 1 68

جدول 3-5- میانگین درصد نشست نیکل در حمام نوع 2 69

جدول 3-6- میانگین درصد نشست کبالت در حمام نوع 1 70

جدول 3-7- میانگین درصد نشست کبالت در حمام نوع 2 71

جدول 3-8- میانگین درصد نشست روی در حمام نوع 1 72

جدول 3-9- میانگین درصد نشست روی در حمام نوع 2 73

جدول 3-10- جدول ANOVA میانگین درصد نشست نیکل در حمام نوع 1 76

جدول 3-11- جدول ANOVA میانگین درصد نشست نیکل در حمام نوع 2 76

جدول 3-12- جدول ANOVA میانگین درصد نشست کبالت در حمام نوع 1 77

جدول 3-13- جدول ANOVA میانگین درصد نشست کبالت در حمام نوع 2 77

جدول 3-14- جدول ANOVA میانگین درصد نشست روی در حمام نوع 1.....78
جدول 3-15- جدول ANOVA میانگین درصد نشست روی در حمام نوع 2.....78
جدول 3-16- شرایط کلی آزمایشات الکتروشیمیایی 82
جدول 3-17- نتایج مربوط به $E_{corr}(V)$ و $i_{corr}(\mu A/cm^2)$ در دو حمام 1و2 84
جدول 3-18- مقدار شیب آندی و کاتدی تافل$(mV/dect)$ و $Rp\ (\Omega\ /cm^2)$ در دو حمام 1و 2.....88
جدول 3- 19- آهنگ خوردگی در دو حمام 1 و 2 90
جدول4-1- آنالیز شیمیایی زئولیت سمنان 99
جدول 4-2- نحوه نام گذاری تغییرات سطوح هر یک از پارامترها 100
جدول4-3- شرایط تغییرات هر یک از پارامترها در آزمایشات انجام شده 101
جدول 4-4- درصد حذف رنگ بنفش کریستال 103

فصل اول

مقدمه

1-1 مقدمه‌ای بر اصول آبکاری

آبکاری الکتریکی فرایندی است که در آن با استفاده ازجریان برق لایه نازکی از یک فلـز روی سـطح فلزی دیگر رسوب داده می‌شود. جریان برق وعوامل احیا کننده‌ای که در این فرایند مصرف مـی‌شـوند ارزان هستند. این امر توجیه اقتصادی خوبی برای توسعه این روش است. در این فصل اصول بنیادی این فرایند بـه طور مختصر مورد بحث قرار می گیرد.

1-1-1 هدایت الکتریی[1] محلول

محلول سدیم کلرید و آهک در آب هدایت الکتریکی خوبی دارند درحالی که محلولهای شکر و اوره هادی خوبی نیستند. برای درک این مطلب یعنی اختلاف ظرفیت هدایت الکتریکی محلولها بهتر است آنها را با هم مقایسه کرد. هدایت الکتریکی خوب فلزات به واسطه حرکـت آزادانـه الکترونهـا سـت. وقتـی فلـزی

[1] conductivity

درمیدان الکتریکی قرار می گیرد الکترونها از قطب مثبت حرکت می کنند ولی عملاً هسته‌ها و یونهای اتمی داخلی فلز ساکن هستند. به طور کلی یک ماده هنگامی می‌تواند جریان الکتریسیته را هدایت کند که الکترون یا دیگر ذرات باردار یعنی یونها در داخل آن حرکت کنند. در تمام محلولهای هادی جریان برق مولکولها به ذرات باردار یا یون (مثبت و منفی) تجزیه می‌شوند. یونهای بار منفی به طرف آند حرکت می کنند به همین دلیل آنیون نامیده می‌شوند. برعکس یونهای مثبت بطرف کاتد حرکت می‌کنند و به همین دلیل کاتیون نامیده می‌شوند.

1-1-2 نمک‌های هادی

نمک‌های کلریدی و سولفاتی هستند که برای افزایش هدایت الکتریکی محلول به آن اضافه می‌شوند. در محلولهای سیانیدی، سیانید آزاد هدایت الکتریکی محلول را افزایش می‌دهد و در حمام‌های بازی وجود NaOH هدایت الکتریکی محلول را افزایش می‌دهد.

1-1-3 کاتد و آند

صفحات فلزی غوطه ور در محلول هستند که از طریق آنها الکترون آزاد یا جذب می‌گردد. این صفحات را الکترود نیز می‌گویند. به الکترودی که الکترون آزاد کرده و بار مثبت پیدا می‌کند آند و الکترودی که الکترون وارد محلولی می‌کند کاتد می‌گویند.

1-1-4 الکترولیت

الکترولیت‌ها موادی هستند که با حل شدن در آب یا دیگر حلالها یون تشکیل می‌دهند و بنابراین محلول‌هایی را ایجاد می‌کنند که برق را هدایت می‌کنند. الکترولیت‌های قوی اساساً به طور کامل در یک حلال یونیزه می‌شوند، در حالی که الکترولیت‌های ضعیف فقط به طور جزئی یونیزه می‌شوند.

5-1-1 الکترولیز

از محلول هادی جریان الکتریسیته در اثر واکنش بین حلال و مواد حل شده یونهای بارداری به وجود می‌آید که باعبور جریان، یونهای منفی(آنیون) به سمت قطب مثبت و یونهای مثبت (کاتیون) به سمت قطب منفی حرکت می کنند. به این ترتیب در اثر واکنش الکتروشیمایی که رخ می‌دهد یونها با از دست دادن الکترون در آند وگرفتن الکترون در کاتد به محصولاتی تبدیل می‌شوند که ازنظر بارالکتریکی خنثی هستند این پدیده را الکترولیز می‌گویند. مشابه الکترولیز در فرایند آبکاری الکتریکی برقراری میدان الکتریکی در محلول ، آند با از دست دادن الکترون به صورت مثبت وارد محلول شده و به سمت کاتد حرکت می‌کند. درکاتد یونهای مثبت با دریافت الکترون خنثی شده وبه صورت فیلم نازک و صافی روی کاتد (فلز مبنا) رسوب می‌کنند.

الف) قوانین الکترولیز

الکترولیز نتیجه جذب ودفع الکترونها است که فقط درسطوح الکترودها انجام می گیرد. به همین دلیل محصولات الکترو لیز نیز تنها در سطوح الکترودها به وجود می‌آیند. در هر فرایند الکترولیزی، رسوبی که روی الکترود تشکیل می‌شود مستقیماً با مقدار جریان عبور کرده ازالکترولیت متناسب است. مقدار جریان عبوری از الکترولیت با شدت جریان و مدت زمان عبور جریان متناسب است (قانون اول فارادی). اگر مقدار الکتریسیته برحسب کولمب (Q)، شدت جریان عبوری برحسب آمپر (I) و مدت زمان عبور جریان برحسب ثانیه (t) باشد می‌توان نوشت:

$$Q = I.t$$

$$W \propto Q$$

$$W \propto It$$

$$W = ZIt$$

W وزن رسوب و Z ثابتی است که به مشخصات ذرات یونی فلز رسوبی بستگی دارد. Z یا W_{eq} را اکی والان الکترو شیمیایی ذرات یونی نیز می‌گویند یعنی مقدار جرمی‌که در اثر عبور یک کولمب جریان از الکترولیت از آند آزاد می‌شود.