٤٠٧٧٣

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

بررسی تاثیر پارامترهای مختلف تولیدی بر ساختار پوششهای الکتریکی روی - کبالت

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته خوردگی و حفاظت از مواد ۱۳۸۱ /۴/ ۲۶

محمد کچوئی

از اطلاعات و مرکز اسناد ایران
تحویل گرفت

۴۰۷۷۳

اساتید راهنما

دکتر احمد ساعتچی

دکتر حسین ادریس

017417

سال ۱۳۸۰

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی‌ارشد رشته خوردگی و حفاظت فلزات آقای محمد کچویی

تحت عنوان

بررسی تأثیر پارامترهای مختلف تولیدی بر ساختار پوششهای الکتریکی روی - کبالت

در تاریخ ۸۰/۷/۱۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب قرار گرفت.

۱ ـ اساتید راهنمای پایان‌نامه :	دکتر احمد ساعتچی و دکتر حسین ادریس
۲ ـ استاد مشاور پایان‌نامه:	دکتر محمدعلی گلعذار
۳ ـ استاد داور ۱:	دکتر محمد کرمی‌نژاد
۳ ـ استاد داور ۲:	دکتر فخرالدین اشرفی‌زاده
۴ ـ مسئول تحصیلات تکمیلی دانشکده:	دکتر احمد ساعتچی

اینک که این پروژهٔ تحقیقاتی به پایان رسیده بر خود لازم می‌دانم که از همکاری‌های صمیمانه آقای دکتر ساعتچی که زحمات فراوانی را در طول این پروژه متحمل شدند تشکر و قدردانی نمایم. همچنین از زحمات آقایان دکتر حسین ادریس، دکتر محمد علی گلعذار، دکتر فخرالدین اشرفی زاده و آقای مهندس رئیسی قدردانی میشود. از همکاری‌های سرکار خانم شوشتریان و آقای مهندس جعفرصفریان نیز تشکر و قدردانی می‌شود.

تقدیم به پدر، مادر و برادرانم:

مهدی، مجید و حسین

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است

فهرست مطالب

عنوان — صفحه

فهرست مطالب ..... شش

چکیده ۱

فصل اول: تاریخچه

۱ـ۱: مقدمه ۱

۱ـ۲ـ روشهای تهیه پوشش‌های روی: ۴

۱ـ۳ـ نقش حفاظت کنندگی پوشش روی: ۴

۱ـ۴ـ پوشش‌های آلیاژی روی: ۶

۱ـ۵ـ حمام‌های آبکاری روی سیانیدی: ۶

۱ـ۵ـ۱ـ حمام‌های سیانیدی استاندارد روی : ۷

۱ـ۵ـ۲ـ حمام نیمه سیانیدی روی : ۷

۱ـ۵ـ۳ـ حمام کم سیانیدی روی : ۷

۱ـ۵ـ۴ـ حمام‌های میکروسیانیدی روی : ۸

۱ـ۶ـ حمام‌های قلیائی روی بدون سیانید : ۸

۱ـ۷ـ حمام‌های آبکاری روی اسیدی : ۱۰

۱ـ۸ـ پوشش‌های آلیاژی روی ـ کبالت: ۱۵

۱ـ۹ـ مطالبی درمورد رسوب غیرعادی روی ـ کبالت: ۲۵

۱ـ۱۰ ـ پوشش‌های آلیاژی روی ـ نیکل ۳۱

۱-۱۱- پوشش‌های آلیاژی روی - آهن ۴۳
۱-۱۲- پوشش‌های آلیاژی روی-کروم:..... ۴۷
۱-۱۳- پوشش‌های آلیاژی روی- منگنز..... ۴۸

فصل دوم: روش پژوهش

۲-۱- لوازم مورد نیاز:..... ۵۰
۲-۲- مراحل انجام آزمونها ۵۱
۲-۳- چگونگی بررسی خواص پوشش:..... ۵۴

فصل سوم:نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نحوه تشکیل پوشش روی (و آلیاژ روی -کبالت) بر فولاد:..... ۵۸
۳-۲- تاثیر پارامترهای مختلف برمورفولوژی و ترکیب پوشش تولید شده:..... ۶۰
۳-۲-۱- تاثیر دانسیته جریان بر مشخصات پوشش:..... ۶۰
۳-۲-۲- تاثیر تلاطم در محلول (Agitation) بر ساختار پوشش:..... ۶۷
۳-۲-۳- تاثیر دمای محلول آبکاری بر ساختار پوشش:..... ۷۱
۳-۲-۴- تاثیر غلظت نمک کبالت در محلول بر پوشش:..... ۷۶
۳-۲-۵- تاثیر تغییرات pH محلول بر پوشش:..... ۷۸
۳-۲-۶- تاثیر دانسیته جریان بر پوشش در حمام با سولفات کبالت بیشتر :..... ۸۱
۳-۳- آزمایش های تفرق اشعه ایکس (XRD):..... ۸۴
۳-۴- آزمایش‌های تعیین خواص خوردگی:..... ۱۰۵
۳-۵- نتیجه گیری:..... ۱۱۴
پیوست:..... ۱۱۵
مراجع:..... ۱۲۵

چکیده:

پوشش‌های آلیاژی روی و از جمله این پوشش‌ها، پوشش روی - کبالت به مدت چنددهه است که در کشورهای اروپائی و امریکا و ژاپن جهت استفاده در صنایع خودرو سازی مورد استفاده قرارگرفته است در این تحقیق از حمام اسیدی، سولفاتی برای بدست آوردن پوشش روی - کبالت استفاده گردید. پوشش دهی به روش گالوانواستات انجام گرفت. پس از بدست آوردن پوشش اثرات دما، دانسیته جریان آبکاری، PH محلول، غلظت سولفات کبالت در محلول و ایجاد تلاطم در محلول (Agitiation) بر ترکیب شیمیائی به وسیله EDAX و مورفولوژی پوشش بوسیله SEM بررسی شد. همچنین آزمون تفرق اشعه ایکس (XRD) روی تعدادی از پوشش‌ها انجام شد و بافت پوشش‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه آزمایشات تعیین خواص خوردگی پوشش‌ها انجام شد برای این منظور نمودارهای پلاریزاسیون تافل در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم بدست آمد ملاحظه شد که دما، دانسیته جریان آبکاری، PH محلول، ایجاد تلاطم در محلول و غلظت سولفات کبالت در محلول رابطه مستقیمی با درصد کبالت در پوشش ایجاد شده دارد. همچنین ملاحظه شد که تغییرات پارامترهای تولیدی اثرات فوق العاده‌ای بر مورفولوژی پوشش دارد. توسط آزمون تفرق اشعه ایکس مشخص شد که در پوشش روی خالص صفحه (0002) و در پوشش‌های روی کبالت اکثراً صفحه $(10\bar{1}1)$ موازی سطح خواهد بود و توسط آزمون خوردگی مشخص شد که پوشش روی کبالت مقاومت خوردگی بهتری نسبت به پوشش روی خالص دارد.

فصل اول

تاریخچه

۱-۱: مقدمه

پوشش‌دهی با روش آبکاری الکتریکی تاریخچه‌ای طولانی دارد. یافته‌های جالبی که هنگام کاوشهای باستان‌شناسی سال ۱۳۱۵ خورشیدی در نزدیکی تیسفون، پایتخت اشکانیان به دست آمده است این تصور را القاء می‌کند که اشکانیان حدود ۲۰۰۰ سال پیش احتمالاً از این لوازم جهت پردازش سطح استفاده می‌کرده‌اند[۱].

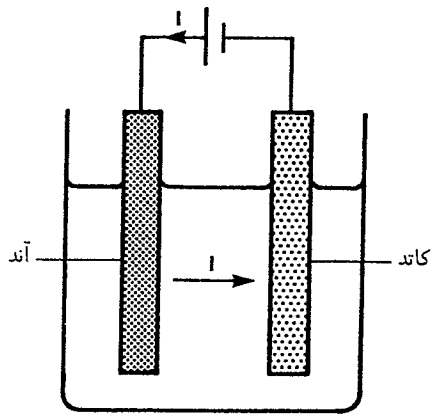
در سال ۱۳۳۹ جان پی‌یرچینسکی از دانشگاه کارولنیای شمالی با نمونه‌های مشابه با یافته‌های باستان‌شناسی، یک سری تحقیقات آزمایشگاهی انجام داد و با استفاده از محلول ۵ درصد سرکه بعنوان الکترولیت به مدت ۱۸ روز، ۱/۵ ولت جریان بدست آورد. در تابستان ۱۳۵۷ به مناسبت نمایشگاه "سومر، آشو، بابل" مصرشناس آلمانی، آرنه اگرشت موفق به نشان دادن این نکته شد که حتی از آب انگور تازه نیز می‌توان الکترولیتی ساخت که حدود ۰/۵ ولت جریان برق تولید کند وی در آزمایش دیگری این باطری را به وان گالوانیک متصل کرده و مجسمه نقره‌ای کوچکی را در مدت ۲/۵ ساعت با لایه‌ای از طلا پوشش داد[۲].

با این وجود فرآیند آبکاری الکتریکی پس از ساخته شدن سلول گالوانیک توسط ولتا در حدود سال ۱۸۰۰ میلادی و تولید و پیشرفت در ساخت موتورهای الکتریکی بین سالهای ۱۹۰۰-۱۸۰۰ میلادی به سمت تجاری شدن پیش رفت. امروزه بسیاری از قطعات صنعتی به ویژه در صنایع خودروسازی و الکترونیک برای بهبود خواصی همچون بهبود زیر لایه برای رنگ کاری، مقاومت خوردگی، سایشی وموارد تزئینی آبکاری الکتریکی می‌شوند. در فرایند آبکاری الکتریکی قطعه باید رسانای الکتریکی باشد (یا تنها سطح آن رسانای

الکتریکی باشد مانند آبکاری پلاستیکهاکه قبلاً توسط فرایند الکترولس پوشش رسانا داده شده باشند).

سلول آبکاری شامل یک محفظه از جنسی که با الکترولیت واکنش شیمیائی ندهد، آنـد، کـاتد، اکـلترولیت، یکسوکننده و...می‌باشد.

در سلول آبکاری الکتریکی قطعه‌کاری به قطب منفی (کاتد)و فلز رسوب‌کننده به قطب مثبت (آند) متصل می‌شود، در این حالت الکترولیت می‌تواند تنها به عنوان یک محلول رسانا برای انتقال رسوب‌کننده از آند به‌کاتد عمل کرده و یا به عنوان منبع اصلی کاتیون‌های پوشش باشد. آند را میتوان از مواد دیگری بجز فلز ویـا آلیـاژ پوششی تهیه‌کردکه در هر حالت باید الکترولیت حاوی کاتیون‌های فلزی پوشش باشد. با عبور جریان مستقیم از مدار (شکل ۱ ـ ۱) کاتیون‌های فلزی به دلیل مثبت بودن به قسمت قطب منفی حرکت‌کرده و روی آن می‌نشینند.



شکل ۱ ـ ۱: شمائی از یک حمام آبکاری [۴]

مشخصات رسوب بستگی به فاکتورهای متعددی شامل درجه حرارت، دانسیته جریان ، زمان و ترکیب شیمیائی محلول دارد. این متغیرها را می‌توان طوری تنظیم نمودکه پوشش‌های‌ضخیمی مثلاً تا ۲ میل یانازکی تا حدود هزارم میل بدست آید. همچنین با تنظیم این متغیرها می‌توان پوشش‌های تیره، درخشان، نرم یـا سـفت و انعطاف‌پذیر یا ترد بدست آورد [۲].

پوشش‌های سخت برای مبارزه با خوردگی سایشی بکار برده می شوند. پوشش می‌تواند از یک لایه فلز تشکیل شده باشد یا از چند لایه فلزی تشکیل یابد، یا حتی دارای ترکیب آلیاژی باشد (مـثل بـرنج) مـثلاً سـپر اتوموبیل دارای یک لایه داخلی مس (برای چسبندگی خوب)، یک لایه داخلی نیکل (برای حفاظت از خوردگی) و یک لایه نازک ازکروم صرفاً به خاطر ظاهر می‌باشد. اکثریت فلزات را با آبکاری الکتریکی مـی‌توان روی فلزات دیگر پوشش داد.

۱-۲- روشهای تهیه پوشش‌های روی:

پوشش‌های روی به یکی از روشهای غوطه وری در مذاب، رسوب دهی الکتریکی، پاشش فلزی، پودری یا جامد و رسوب فاز بخار تهیه می‌شوند (جدول ۱-۱). گالوانیزه کردن (روش غوطه وری در مذاب) بیش از ۲۰۰ سال است که استفاده میشود و امروزه بدون شک یکی از روشهای پوشش دهی بوده که بیشترین کاربرد را دارد. در دهه اخیر، تولید و خواص این نوع پوشش‌ها به نحو گسترده‌ای مطالعه و مورد تحقیق قرارگرفته است. پوشش‌های پاششی روی بسیار شبیه به پوشش‌های پاششی آلومینیوم بوده ولی ارزان‌تر است از این رو امروزه این روش به طور گسترده‌تری استفاده میشود فرایندهای پودری یا جامد و غوطه وری در مذاب برای تهیه پوششهای روی بسیار شبیه به فرایندهای مشابه برای آلومینیوم‌دهی است مع هذا، برای این منظور دماهای پائین‌تری کافی است. در حقیقت نفوذ مقابل روی آهن در یکدیگر حتی دردمای پایین نظیر ۳۰۰ درجه سانتیگراد قابل ملاحظه است. تحت چنین شرایطی، تهیه پوشش روی ارزان‌تر بوده و احتمال تاب برداشتن و یاکاهش و یاکاهش خواص مکانیکی زیر لایه فولادی به مراتب کمتر است.

تهیه پوشش روی از روش رسوب الکتریکی بااستفاده از الکترولیت‌های آبی به سادگی امکان‌پذیر است. امروزه به سادگی می‌توان بااستفاده از این روش پوشش هائی باضخامت کم و یکنواختی خوب را تولید کرد [۳].

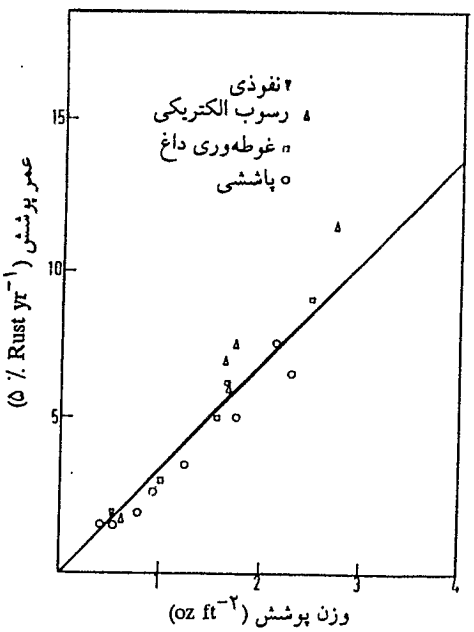
۱-۳- نقش حفاظت کنندگی پوشش روی:

بطورکلی مشابه با فلز روی جامد پوشش‌های روی نیز خورده می‌شوند و در محلی که پوشش از بین رود، زیر لایه فولادی به روش آند فدا شونده حفاظت میشود. مقاومت خوردگی روی در اکثر محیطهای خنثی و قلیائی متوسط (pH=۶-۱۲) خوب است. نشان داده شده که بدون توجه به روش اعمال پوشش عمر پوشش‌های روی در شرایط اتمسفری متناسب با وزن (ضخامت) پوشش است (شکل ۱-۲)

به علت نقش فداشوندگی روی، انعطاف پذیری کم پوشش که ممکن است موجب ترک خوردن آن شود کارآیی حفاظتی پوشش روی را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد مع هذا این امر منوط به چسبندگی خوب پوشش روی سطح فولاد است.

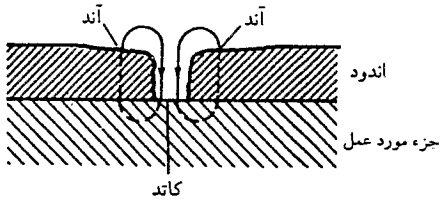
فلز روی تحت تأثیر یک نوع خوردگی خاص مرسوم به زنگ سفید(White Rust) خورده میشود. در مقایسه با پوشش‌های رسوب الکتریکی، پوشش‌های تولید شده در دماهای بالا مانند روش غوطه وری درحمام مذاب ازمقاومت بیشتری در برابر این نوع خوردگی برخوردارند. علت این امر تشکیل لایه اکسیدی روی سطح پوشش در ضمن سردشدن است. موثرترین روش برای حفاظت در برابر این نوع خوردگی استفاده از پوشش تبدیلی کرماته است.[۳]

شکل (۱ـ۳) نشان میدهد که چگونه پوشش‌روی از جزءمورد عمل حفاظت می‌کند[۴]



شکل (۱ـ۲): اثر وزن (ضخامت) پوشش برروی عمر
پوشش‌های مختلف روی در شرایط جوی صنعتی ($1Oz/ft^2 \equiv ۰/۳۰۴ kg/m^2$)[۳]

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران



شکل (۱-۳) [۴]

۱-۴- پوشش‌های آلیاژی روی:

همزمان با پیشرفت علم و تکنولوژی حفاظت بیشتر از قطعات تولید شده مدنظر می‌باشد. پوششهای تک فلزی احتیاج صنعت را به طور کامل برآورده نمی‌کنند و مطالعه زیادی در مورد پوشش‌های آلیاژی مخصوصاً پوشش‌های بر پایه روی انجام گرفته است [۵]. گرچه پوشش روی خالص نقش حفاظتی برای پایه رادارد ولی در محیط‌های بسیار خورنده روی به سرعت خورده می‌شود برای این منظور سعی میشود تا از پوشش‌های ضخیم‌تر روی استفاده شود که هم از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست و هم فرم پذیری و جوشکاری فولاد (پایه) را محدود می‌سازد. در ۲۰ سال گذشته خیلی از صنایع از جمله صنعت خودروسازی به پوشش‌های آلیاژی روی توجه کرده‌اند از جمله: روی - نیکل، روی-کبالت، روی-آهن، روی-منگنز و یا پوشش هائی نظیر: روی-کبالت-کروم و روی-آهن-منگنز. [٦].

این پوششهای آلیاژی هم مقاومت خوردگی بالایی دارند و هم خواص مکانیکی، جوش پذیری، رنگ‌پذیری خوبی دارند در حالیکه ضخامت پوشش هم کمتر است.

۱-۵- حمام‌های آبکاری روی سیانیدی:

حمام‌های روی سیانیدی براق را می‌توان بر اساس میزان سیانید آنها به چهار گروه تقسیم‌بندی کرد:

الف) حمام‌های سیانید روی استاندارد

ب) حمام‌های سیانید متوسط یا نیمه سیانیدی روی

ج) حمام‌های کم سیانید روی

د) حمام‌های میکرو سیانیدی روی

همچنین از پلی سولفید یا تتراسولفید سدیم برای رسوب دادن ناخالصی‌های سنگین مانند سرب و کادمیم در حمام‌های استاندارد و نیمه سیانیدی و گاهی هم در حمام‌های کم سیانیدی استفاده میشود. از طرفی حمام‌های سیانیدی روی بسیار قلیائی بوده و خطر خوردگی تجهیزات وجود ندارد.

۱-۵-۱- حمام‌های سیانیدی استاندارد روی:

حمام سیانید استاندارد دارای قدرت پرتاب بسیار خوبی است. همچنین توانائی این حمام برای ایجاد پوشش در چگالی جریان‌های بسیار کم نسبت به سایر حمام‌ها بسیار بیشتر است. این مزیت برای آبکاری قطعات با شکل‌های

پیچیده عامل تعیین کننده خواهد بود.این نوع حمام سیانیدی به مقدار زیادی قابلیت تغییر دارد و با توجه به احتیاج می‌توان آن را تغییر داد. سیستم‌های سیانیدی به مقدار زیادی قلیائی هستند و مشکل خوردگی برای تجهیزات ندارند و برای این حمام از تانک‌های فولادی می‌توان استفاده کرد.

سیستم‌های سیانیدی دارای معایب نیز میباشند که از جمله به سمّی بودن آنها می‌تون اشاره کرد .بجز حمام‌های سیانیدی کادمیم یا نقره حمام استاندارد سیانیدی حاوی (g/L) ۹۰ از سیانید سدیم سمّی‌ترین حمامی است که در صنعت بکار برده میشود. به خطر انداختن سلامتی و مشکل ترکیبات سیانیدی که بایستی با هزینه فراوان برای دور ریختن آنها عملیات مشخصی روی آنها انجام شود از جمله آنها است.

یکی دیگر از معایب این نوع حمام‌ها هدایت نسبتاً کم آنهاست. راندمان پوشش دهی سیستم سیانیدی به مقدار زیادی تغییر می‌کند که به فاکتورهایی نظیر دما، مقدار سیانید و دانسیته جریان بستگی دارد. با تغییر دانسیته جریان از ۲/۵ به ٦ آمپر بر دسی متر مربع راندمان پوشش دهی از ۹۰ درصد به زیر ۵۰ درصد کاهش می‌یابد.

۱-۵-۲- حمام نیمه سیانیدی روی:

حمام‌های نیمه سیانیدی دارای شرایط حمام‌های سیانید استاندارد بوده ولی در این حمام‌ها قدرت پرتاب کمتر است. مزایای فراوان حمام‌های نیمه سیانیدی از جمله امکان شستشوی راحت‌تر، بیرون ریختن کمتر مواد و کاهش هزینه نگهداری و تصفیه پساب موجب برتری این حمام‌ها نسبت به سایر حمام‌های سیانیدی شده است.

۱-۵-۳- حمام کم سیانیدی روی:

این نوع حمام معمولاً بین ٦ تا ۱۲ گرم برلیتر سیانید سدیم و فلز روی دارد. این حمام با ۲ نوع حمام قبلی مقداری تفاوت دارد. براق کننده‌های مخصوصی برای این نوع حمام بکار برده می‌شود. این نوع حمام نسبت به تغییرات دما بسیار حساس است. قدرت پرتاب این حمام کمتر از ۲ نوع حمام قبلی است و هر چند خیلی از کارهائی که در حمام‌های با سیانید بالا انجام می‌شود در این نوع حمام هم عملی است. بعلت کمتر بودن سیانید این نوع حمام نسبت به ناخالصیها حساسیت کمتری در مقایسه با ۲ نوع قبلی دارند.

پوشش‌هائی که از این نوع حمام بدست می‌آید براق‌تر از پوشش‌های بدست آمده از حمام‌های قبلی است.