

پوشش دهی الکترولس نیکل - فسفر به روش نوین گرمایش موضعی زیرلایه (پایه داغ)

پدرام وردی^{۱*}، سید محمود منیر واقفی^۲ و فخرالدین اشرفی زاده^۲

۱- پردیس دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

۲- دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۲/۱۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۴/۱۹)

چکیده - با توجه به پایین بودن نرخ آبکاری حمام‌های الکترولس نیکل - فسفر و نیاز به زمان بیشتر برای ایجاد پوشش بر سطح قطعه، تکنیکی جدیدی به نام پوشش دهی الکترولس به روش گرمایش موضعی زیرلایه که مبتنی بر اصلاح پارامتر دمایی این نوع حمام است، معرفی و مزیت آن نسبت به آبکاری با روش متداول بیان شده است. به منظور ایجاد تجهیزات مناسب برای عملیاتی کردن این ایده و پس از مطالعات لازم از سیستم مقاومت الکتریکی برای حرارت دادن پایه، از روش دمش هوا و سیستم آبگرد سرد کننده بدنه حمام به ترتیب برای کنترل دمای نزدیک قطعه و محلول و دمای سرتاسری محلول استفاده شد. با توجه به توان هیتر ۱۰۰۰ واتی مورد استفاده، به ترتیب دمای زیرلایه و دمای سرتاسری محلول حدود ۱۹۰ و ۸۰ درجه سانتی گراد حاصل شد. در مقایسه با نرخ حدودی ۲۰ میکرومتر بر ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد و $pH=4/7$ در روش متداول آبکاری الکترولس، نتایج این مطالعه نشان داد که نرخ آبکاری می‌تواند تا حدود ۶۰ درصد نسبت به روش معمول افزایش یابد و به حدود ۳۲ میکرومتر بر ساعت برسد. علاوه بر افزایش نرخ آبکاری، مزیت‌هایی همچون امکان آبکاری موضعی قطعات، کاهش هزینه‌های آبکاری و امکان ایجاد پوشش تغییر گرادیانی خواص به صورت ترکیبی و ضخامتی در روش معرفی شده وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: الکترولس، پوشش نیکل - فسفر، سیستم گردش آب، نرخ آبکاری، گرمایش موضعی زیرلایه.

۱- مقدمه

الکترون مورد نیاز واکنش‌ها، شرایط احیاء یون فلزی بر سطح قطعه فراهم می‌شود [۱]. فلزاتی همچون نیکل، مس، طلا، نقره، پالادیوم و کبالت را می‌توان به کمک آبکاری الکترولس رسوب داد [۲]. بی‌شک مهم‌ترین و پرکاربردترین نوع آبکاری الکترولس، پوشش الکترولس نیکل است که برحسب عامل احیاء کننده مورد استفاده پوشش آلیاژی نیکل - فسفر، نیکل - بور

پوشش دهی الکترولس یک تکنیک مفید مبتنی برای تشکیل یک لایه فلزی بر سطح مواد جامد شامل فلزات، سرامیک‌ها و پلاستیک‌ها بدون به کارگیری منبع جریان الکتریکی خارجی است. این روش مبتنی بر رسوب گذاری شیمیایی احیاء خودکاتالیستی^۱ است که در اثر اکسیداسیون عامل احیاء کننده و تأمین

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: p.verdi@pa.iut.ac.ir

و یا پوشش خالص نیکل را ایجاد می‌کند [۳]. از این میان پوشش الکتروسل نیکل - فسفر به دلیل داشتن خواص مطلوب خوردگی و سایشی در صنعت بسیار استفاده می‌شود [۴].

حمام‌های تجاری الکتروسل نیکل - فسفر اسیدی با عامل احیا کننده هیپوفسیت سدیم در محدوده دمای 2 ± 90 درجه سانتی‌گراد و $pH=4/4-5/7$ و با نرخ حدودی 20 میکرومتر بر ساعت عملیاتی می‌شوند [۵]. طبق یک تقسیم‌بندی حمام الکترولسی که با نرخ رسوب $18-22$ میکرومتر بر ساعت کار می‌کند را نرخ بالا و نرخ آبکاری بین $23-27$ میکرومتر بر ساعت را فوق سرعتی نامگذاری می‌کنند [۶]. یکی از معایب آبکاری به‌روش الکتروسل، پایین بودن نرخ رسوب‌گذاری آن در مقایسه با آبکاری الکتریکی است [۷].

در خصوص تغییر در روش تأمین انرژی حرارتی و افزایش دما در حمام‌های الکتروسل، تاکنون چندین گزارش منتشر شده است. سائز و همکاران در یک پروژه تحقیقاتی در سال ۲۰۱۱ اشاره کردند که برای صنعت مهم است که به ضخامت پوشش لازم در یک زمان منطقی دست پیدا کند. از طرفی فرایند آبکاری الکتروسل معمولاً در دمای بالاتر از 80 درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود که با عبور از 92 درجه سانتی‌گراد، محلول حمام دچار تجزیه شده و مواد اصلی سازنده آن از بین می‌رود. افزون بر این، دمای بالا منجر به مصرف انرژی بالاتر، مصرف آب بیشتر به دلیل تبخیر بیشتر و ناپایداری بیشتر حمام خواهد شد. از این‌رو این پژوهشگران استفاده از امواج اولتراسونیک را برای کاهش دمای آبکاری الکتروسل پیشنهاد دادند. نتایج کار آنها نشان داد که با انتخاب فرکانس مناسب از امواج مافوق صوت و اعمال آن به حمام می‌توان همان نرخ رسوب قابل حصول در دمای 80 درجه سانتی‌گراد را در دمای 70 درجه سانتی‌گراد به دست آورد [۸]. در مقاله‌ای منتشر شده در سال ۲۰۱۷، یانگ و همکاران پیشنهاد استفاده از سیستم گرمایشی غیرمستقیم آب گرم به‌جای هات پلیت را مطرح کردند. نتایج کار آنها نشان داد که با این روش امکان افزایش دمای آبکاری تا حداکثر 95 درجه سانتی‌گراد وجود دارد و از

طرفی بهبود یکنواختی ساختار گل کلمی در پوشش رخ می‌دهد [۹]. در سال ۲۰۱۵، انوری از بشر دو جداره مجهز به سیستم گردش آب گرم برای تأمین انرژی حرارتی حمام الکتروسل استفاده کرد و با کنترل دقیق دمای آن و با تغییر pH به ساختار شیب عملکردی نیکل - فسفر (فسفر بالا - فسفر متوسط - فسفر پایین) فقط از طریق یک حمام دست یافت [۱۰]. در پژوهشی دیگر، اعمال گرمایش به محلول توسط روغن واسطه به جداره بشر بررسی شد. بدین ترتیب که بشر را داخل روغن گذاشته و هات پلیت، روغن را گرم کرده تا حرارت لازم از طریق آن به بشر انتقال یابد. ادعا شده که این روش به ایجاد یکنواختی حرارتی در بشر کمک می‌کند [۱۱].

روش گرمایش موضعی زیرلایه یا پایه داغ، روشی است که حرارت بیشتر به زیرلایه اعمال می‌شود و این درحالی است که در روش متداول حرارت به کل محلول آبکاری اعمال می‌شود. از آنجایی که در روش جدید، عمده حرارت‌دهی متوجه پایه بوده، دستیابی به نرخ‌های آبکاری بیش از 30 میکرومتر بر ساعت به دلیل پایین بودن دمای محلول نسبت به دمای پایه امکان‌پذیر است. لازم به یادآوری است که افزایش بیش از حد دمای حمام آبکاری با خطر ناپایداری حمام و در نتیجه از کار افتادن آن همراه است. ایده این روش به برخی تجارب صنعتی برمی‌گردد که در آن از گرمکن‌هایی^۲ از جنس فولاد زنگ‌نزن پس از عملیات غیرفعال کردن^۳ بدنه و یا از گرمکن‌های سرامیکی که با مقاومت الکتریکی گرم می‌شوند و دمای بدنه آنها حدود 400 درجه سانتی‌گراد است، استفاده می‌شود. در شرایطی که محلول حمام به‌خوبی دچار گردش^۴ می‌شود، هیچ آثار پوشش‌دهی روی هیترا مشاهده نشده است. این بدان معنی است که امکان گرم کردن زیرلایه (قطعه) با هدف دستیابی به نرخ‌های بالای پوشش‌دهی بدون خطر ناپایداری و تجزیه حمام عملی است. به‌طور واضح‌تر، ایده این روش مشابه لحیم‌کاری روی صفحه مدار چاپی^۵ است. در آنجا هم حرارت به‌صورت موضعی به ناحیه مورد نظر اعمال می‌شود و مابقی مورد در برابر گرمای بیش از حد حفاظت می‌شود. در این روش

۲-۲- آماده سازی نمونه و پیش عملیات حمام

سطح نمونه‌ها به منظور آماده سازی سطحی با سمباده‌های کاربرد سیلیسیم از شماره ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ سنباده زنی شدند و سپس در سوسپانسیون آلومینا و روی نمد مخصوص پولیش شدند. ضخامت اولیه نمونه‌های آماده شده با میکرومتر دیجیتالی اندازه گیری و برای تمیزکاری با روش اولتراسونیک و در استون به مدت ۱۵ دقیقه غوطه ور شدند و پس از آن در آب دو بار تقطیر شده^۷ آبکشی شدند. مرحله بعدی چربی گیری در محلول قلیایی با ترکیب ۷۰ گرم بر لیتر NaOH، ۴۰ گرم بر لیتر Na_2CO_3 ، ۲۰ گرم بر لیتر Na_3PO_4 ، ۱۰ گرم بر لیتر Na_2SiO_3 و مابقی آب مقطر است که این عملیات در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد انجام گرفت.

در ادامه دوباره نمونه‌ها در آب دیونیزه شده آبکشی شدند. مرحله سوم فعال سازی سطح است که از HCl رقیق شده (۳۰ درصد حجمی) به مدت ۳۰ ثانیه در این مرحله استفاده شد. در پایان نیز دوباره نمونه‌ها آبکشی شدند و در محل تعبیه شده در سیستم حرارتی جایگذاری شدند.

۲-۳- ساخت حمام الکترولس

سه جزء اشلوتونپ ۷۱، اشلوتونپ ۷۲ و اشلوتونپ ۷۶ با نسبت توصیه شده در دستورالعمل برای ساخت حمام اولیه اشلوتر استفاده شدند. در حین آبکاری طبق دستورالعمل در بازه‌های ۱۰ دقیقه‌ای برای حفظ سرعت پوشش دهی از کد ۷۲ و ۷۳ اشلوتر به مقدار ۲/۷ میلی لیتر استفاده شد.

۲-۴- سیستم ایجاد تلاطم

در این پژوهش از دمش هوا به کمک پمپ آکواریوم به جای مگنت برای ایجاد تلاطم و نیز خنک کردن محلول حمام استفاده شد. برای کنترل دبی هوای ورودی به حمام و ایجاد شرایط یکسان تلاطم از پمپ هوای ولوم دار با دبی ۲/۵ لیتر در دقیقه استفاده شد.

هدف اصلی جلوگیری از گرمایش بیش از حد محلول الکترولس (با حد تحمل ۹۵ درجه سانتی گراد) و حفظ پایداری حمام و جلوگیری از تجزیه آن ضمن ایجاد حداکثر نرخ پوشش دهی در سمت زیرلایه است. در این شرایط برخلاف روش متداول که سیال واسطه انتقال گرما به قطعه است، حرارت به طور موضعی در نزدیکی قطعه اعمال و متعاقب آن به محلول انتقال می‌یابد. دمای قطعه در این شرایط تا ۱۹۰ درجه سانتی گراد بالا می‌رود و دمای محلول در ناحیه نزدیک قطعه به تدریج به حدود ۹۰ درجه سانتی گراد می‌رسد. دو عامل ایجاد این شرایط، دمش هوا به درون حمام و به کارگیری «مخزن آب سرد» است (به کارگیری مخزن با سیستم سردکنندگی بدنه آن توسط آب چرخشی). از آنجایی که با در نظر گرفتن تمهیداتی، دمای دور از موضع گرم حمام، حداقل به مقدار ۱۰ درجه زیر دمای ۹۰ درجه سانتی گراد نگه داشته می‌شود، مشکل عدم پایداری و تجزیه ناگهانی در سرتاسر حمام منتفی می‌شود. از طرفی هر گونه تحول ناخواسته از جمله ناپایداری و رسوب ذرات ناخواسته در ناحیه نزدیک به موضع گرم به وسیله دمش هوا و سیستم سردکنندگی مخزن حمام ممانعت می‌شود. به طور کلی با افزایش محسوس دمای زیرلایه (افزایش انرژی حرارتی) امکان گرفتن خواصی با دامنه گسترده تر در مقایسه با روش متداول وجود خواهد داشت، ضمن اینکه تغییرات pH نیز می‌تواند اثر مشابهی بر جای گذارد [۱۲].

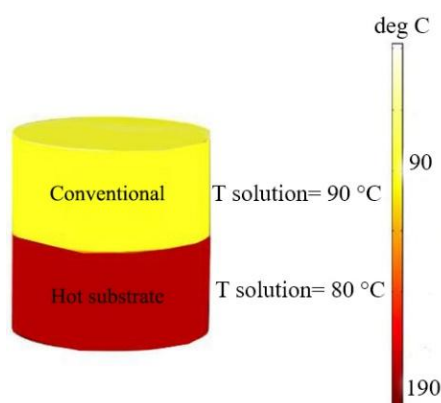
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

در پژوهش حاضر، از نمونه‌های دیسکی شکل از جنس فولاد ck45 با قطر ۲۵ میلی متر و ضخامت پنج میلی متر به عنوان زیرلایه و از حمام تجاری اشلوتونپ ۷۰^۶ ساخت شرکت اشلوتر برای انجام آبکاری استفاده شد. اسید سولفوریک رقیق و آمونیاک نیز برای تنظیم pH از طریق بورت به حمام افزوده شدند.

جدول ۱- مقایسه شرایط پوشش دهی الکترولس به روش گرمایش موضعی زیرلایه و متداول

شرایط	آبکاری الکترولس متداول	آبکاری الکترولس به روش گرمایش موضعی زیرلایه
محلول حمام	SLOTONIP 70A	SLOTONIP 70A
روش هم زدن	تلاطم هوا	تلاطم هوا
pH	۴/۵-۶/۲	۴/۵-۶/۲
دما	۹۰ درجه سانتی گراد (محلول)	۱۹۰ درجه سانتی گراد (محلول)، (زیرلایه)
سیستم خنک کنندگی	-	گردش آب دور بشر و دمش هوایی به نزدیک پایه
زمان رسوب گذاری	۱ ساعت	یک ساعت



شکل ۱- مقایسه دمای پایه و دمای محلول در روش آبکاری الکترولس متداول و روش پایه داغ

۲-۵- سیستم خنک کنندگی محلول

برای کنترل دمای محلول، علاوه بر دمش هوا، از یک شبه رآکتور مجهز به یک ورودی آب و دو خروجی آب که در یک سیستم بسته چرخش آب کار می کرد، استفاده شد.

۲-۶- pH متر

از pH متر رومیزی شرکت ای زد^۱ مدل ۸۶۵۰۵ با دقت ۰/۰۱ به همراه پراب شیشه ای با تحمل حرارت تا ۸۵ درجه سانتی گراد استفاده شد.

بین هیتر و غلاف زنگ نزن استفاده شد.

۲-۸- سیستم گرمایشی

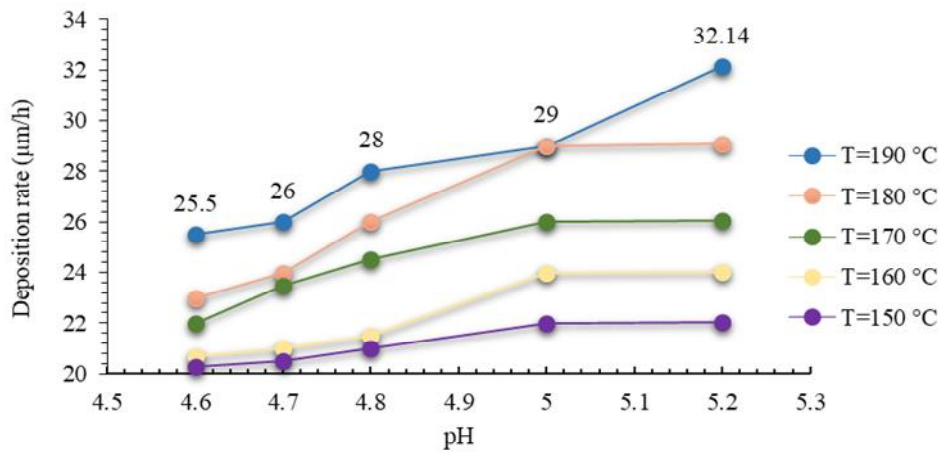
از گرمکنی (المنت قرار گرفته روی بستر سرامیکی) با توان ۱۰۰۰ وات به عنوان منبع حرارتی در لوله آزمایشی از جنس شیشه کوارتز با غلافی از جنس فولاد زنگ نزن با پوشش تفلون که امکان نزدیک کردن نمونه و اعمال گرمایش موضعی را داشت، استفاده شد.

۲-۹- شرایط پوشش دهی

برای مقایسه پوشش الکترولس حاصل شده به روش گرمایش موضعی زیرلایه (پایه داغ) با روش متداول نمونه هایی با شرایط جدول (۱) تهیه شدند. شکل (۱) تصویر نمادین تفاوت شرایط دمایی بین دو روش را نشان می دهد.

۲-۷- تعیین دمای مناطق مختلف حمام

از دماسنج الکلی با تحمل حرارتی ۱۵۰ درجه سانتی گراد برای کنترل دمای بالک محلول و ترمومتر مادون قرمز برای تخمین دمای زیرلایه داغ و از یک ترموکوپل نازک برای تعیین دمای



شکل ۲- سرعت رسوب گذاری به ازای pHهای مختلف در دماهای متفاوت زیرلایه برای روش گرمایش موضعی زیرلایه (رنگی در نسخه الکترونیکی)

۲-۱- تعیین ضخامت پوشش

در این مطالعه از میکرومتر دیجیتالی مارک اینسایز^۹ و میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۰} مدل MIRA3 TESCAN-XMU برای تعیین ضخامت و نرخ رسوب نمونه‌ها استفاده شد.

۳-۲- درصد فسفر پوشش

نتایج درصد فسفر حاصل برای روش متداول و پایه داغ مطابق شکل (۴) است. کمتر بودن درصد فسفر در روش پایه داغ در مقایسه با روش متداول به دلیل تسریع فرایند رسوب گذاری نیکل است.

۲-۱۱- تعیین درصد فسفر پوشش

به منظور تعیین ترکیب شیمیایی پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 TESCAN-XMU مجهز به سیستم طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس^{۱۱} استفاده شد.

۳-۳- ارتباط میان توان هیتر با دمای حمام و زیرلایه

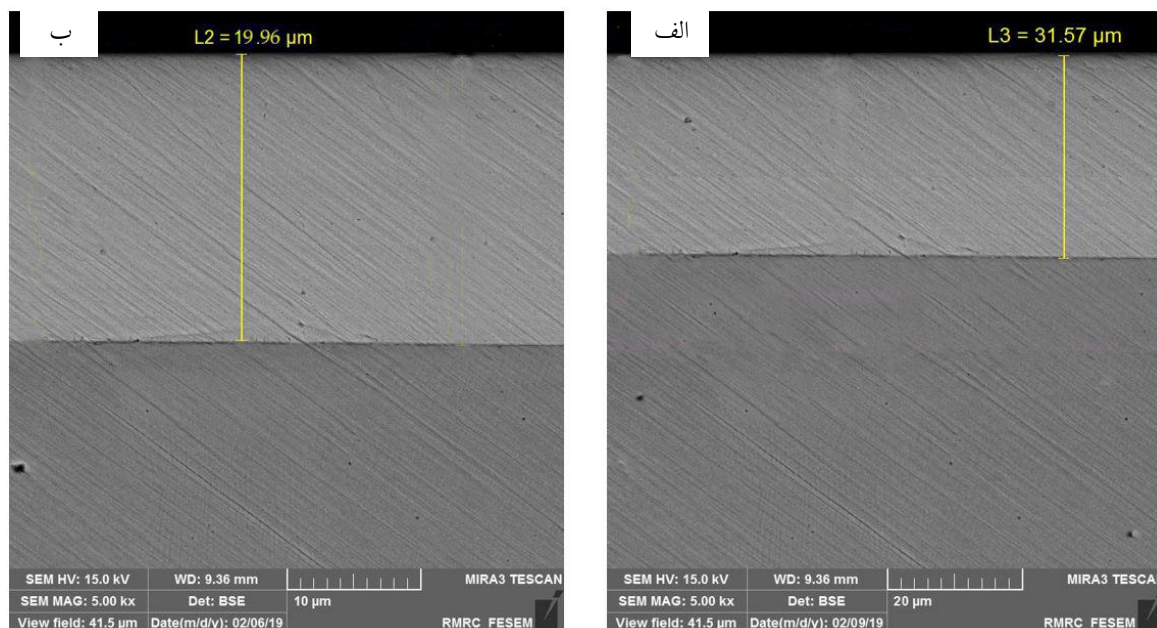
برای تأمین انرژی حرارتی از هیتری با توان ۱۰۰۰ وات به ترتیب با خروجی دمایی سرتاسری محلول و زیرلایه ۸۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان بالاترین توان اجرایی فرایند پایه داغ استفاده شد. در توان‌های بالاتر از ۱۰۰۰ وات، کنترل دمایی سرتاسری محلول حمام موفق نبود و به بالای ۸۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسید. در توان‌های کمتر نیز، دمایی زیرلایه به مقدار مورد نظر نمی‌رسید. جدول (۲)، نتایج مطالعه روی تعیین توان بهینه هیتر با توجه به پایداری حمام را نشان می‌دهد.

شکل (۵)، تصویر سه‌بعدی سطحی از ارتباط بین توان هیتر، دمای سرتاسری حمام و دمای زیرلایه را نشان می‌دهد. گرچه افزایش توان حمام تا حدود ۱۲۰۰ وات در سیستم تحت مطالعه در تحقیق حاضر با افزایش دمای پایه که مورد استقبال است، همراه شده بود (دمای پایه داغ تا ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد)، با این حال نمی‌توان دماهای بیش از ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در پایه داغ را در نظر گرفت.

۳- نتایج و بحث

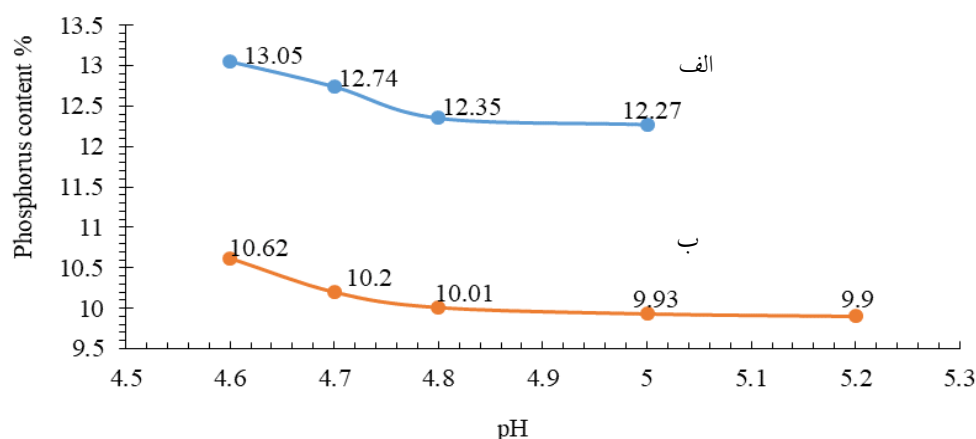
۳-۱- سرعت رسوب گذاری

حداکثر نرخ رسوب گذاری در روش متداول و روش گرمایش موضعی زیرلایه به ترتیب حدود ۲۰ و ۳۲ میکرومتر بر ساعت به دست آمد. سرعت رسوب گذاری به ازای pHهای مختلف در دماهای متفاوت زیرلایه برای روش گرمایش موضعی زیرلایه مطابق شکل (۲) به دست آمد. شکل (۳)، نشان‌دهنده تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ضخامت حاصل از یک ساعت آبکاری در روش متداول و پایه داغ است.



شکل ۳- ضخامت پوشش به ازای یک ساعت آبکاری الکترولس به روش:

الف) پایه داغ در شرایط $T_{sol}=190$ ، $T_{sub}=80$ درجه سانتی گراد، $pH=5.2$ و ب) متداول در شرایط $T_{sol}=90$ ، $pH=5.1$ درجه سانتی گراد

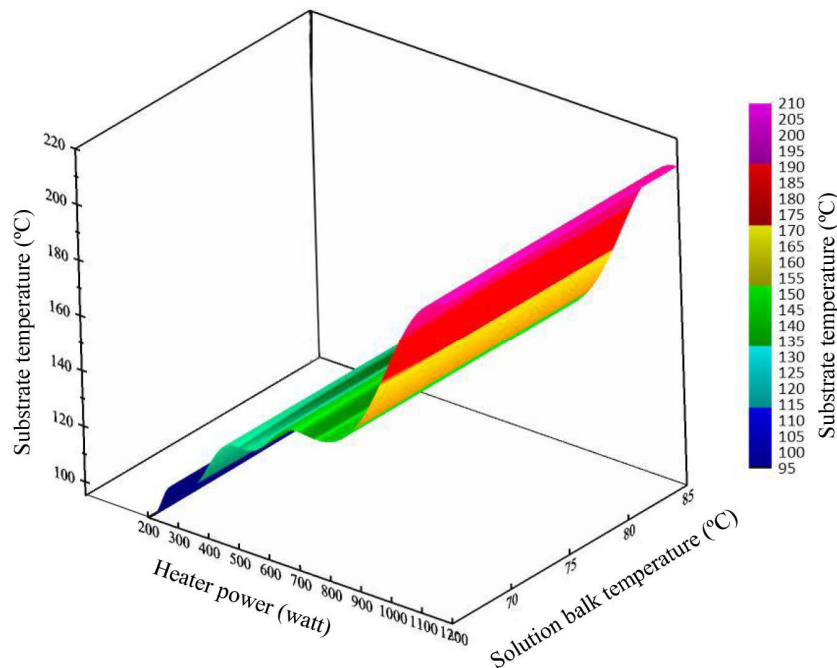


شکل ۴- ارتباط درصد فسفر با تغییرات pH برای دو روش آبکاری الکترولس:

الف) متداول و ب) گرمایش موضعی زیرلایه (رنگی در نسخه الکترونیکی)

جدول ۲- نتایج به کارگیری توان‌های مختلف هیتر و خروجی دمای سرتاسری حمام و زیرلایه

توان هیتر (وات)	دمای سرتاسری محلول (درجه سانتی گراد)	دمای زیرلایه (درجه سانتی گراد)
۲۰۰	۶۵	۹۵
۳۰۰	۶۸	۱۱۰
۵۰۰	۷۱	۱۳۲
۷۰۰	۷۵	۱۴۵
۹۰۰	۷۸	۱۷۵
۱۰۰۰	۸۰	۱۹۰
۱۲۰۰	۸۵	۲۱۰



شکل ۵- نمودار سه بعدی سطحی از ارتباط توان هیتر، دمای سرتاسری حمام و دمای زیرلایه (رنگی در نسخه الکترونیکی)

۳-۵- ارتباط سرعت آبکاری با فاصله از منبع حرارتی در

روش پایه داغ

چنانچه نمودار نرخ رسوب گذاری در شرایطی که نمونه به منبع حرارتی متصل است (فاصله از منبع حرارتی = ۰) و زمانی که بین منبع حرارتی و نمونه فاصله وجود داشته باشد رسم شود (شکل ۷)، مشاهده می شود که در فواصل بسیار کم از منبع حرارتی نرخ رسوب گذاری همچنان بالاست، ولی با فاصله گرفتن از آن سرعت رسوب گذاری افت خواهد کرد. اگر فاصله بیش از پنج میلی متر باشد، نرخ آبکاری به روش متداول نزدیک می شود. بیشینه نرخ رسوب گذاری همچنان در محل اتصال نمونه به هیتر است.

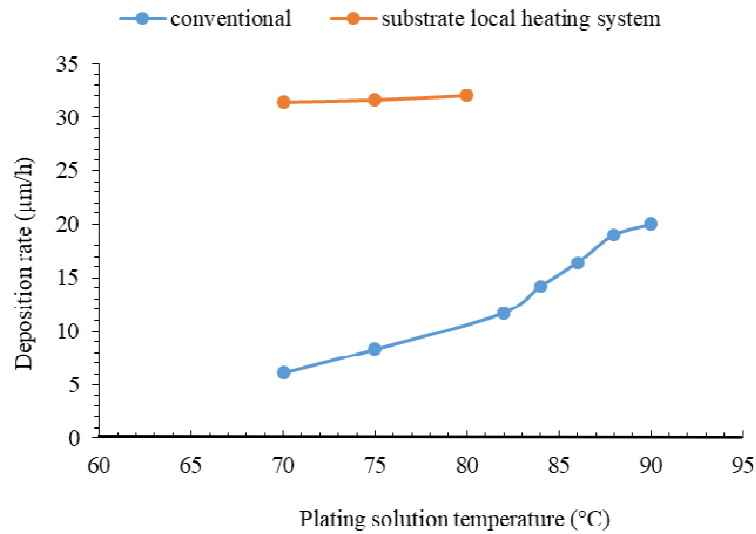
۳-۶- مکانیزم کارکرد روش گرمایش موضعی زیرلایه

در روش آبکاری الکترولس متداول در مقیاس آزمایشگاهی، حرارت از طریق صفحه داغ به کف بشر حاوی محلول منتقل و سپس به کمک مگنت در کل آن توزیع می شود. در این روش فقط مکانیزم همرفت (جابجایی) فعال است و قطعه حرارت لازم برای انجام واکنش ها را به واسطه محلول به دست می آورد (شکل ۸).

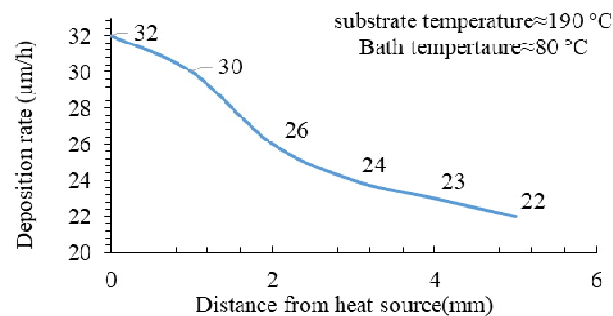
افزایش بیش از مقدار گفته شده منجر به افزایش دمای سرتاسری حمام (دور از ناحیه پایه داغ) می شد، به حدی که حمام با ناپایداری و عدم کنترل دمای آن مواجه می شد. بنابراین، ناحیه قرمز در دیاگرام عنوان شده یک ناحیه عملیاتی قابل قبول معرفی شد.

۳-۴- وابستگی سرعت آبکاری به دمای محلول

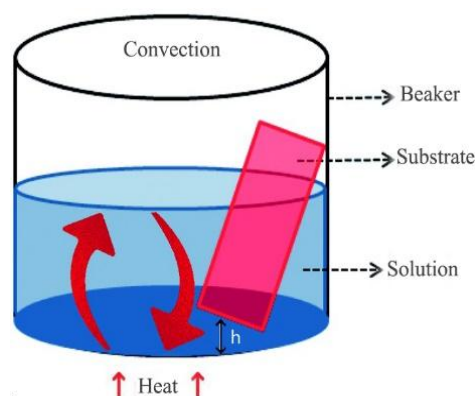
در این مطالعه مشخص شد که با به کارگیری مخلوط آب و یخ به جای آب معمولی در سیستم آب سرد و استفاده از فن های کمکی روی سطح محلول می توان دمای آن را به سختی تا ۷۰ درجه سانتی گراد کاهش داد. مطابق شکل (۶) هر چند تغییرات دمای محلول در نرخ رسوب گذاری روش متداول بسیار تأثیرگذار است، اما برای روش گرمایش موضعی زیرلایه تفاوت خاصی ایجاد نمی کند. این مطلب نشان می دهد که هر چند در روش پایه داغ، کاهش دمای سرتاسری محلول به افزایش پایداری سیستم کمک می کند، اما نقش شاخصی در تغییرات نرخ پوشش دهی ندارد.



شکل ۶- ارتباط دمای محلول با نرخ رسوب گذاری دو روش آبکاری متداول و پایه داغ (رنگی در نسخه الکترونیکی)



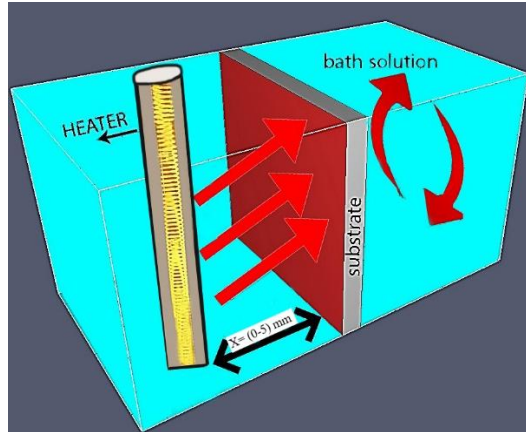
شکل ۷- نمودار نرخ آبکاری برحسب فاصله از منبع حرارتی در روش گرمایش موضعی زیر پایه



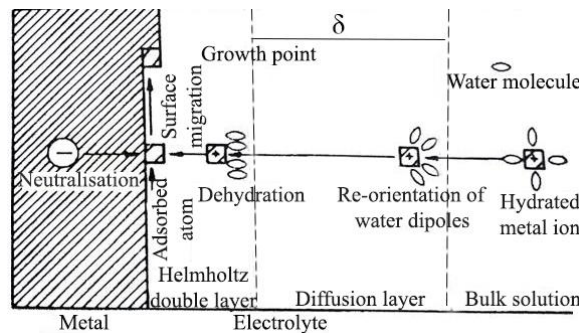
شکل ۸- تصویر نمادین انتقال حرارت به روش همرفت در روش آبکاری الکترولس متداول

به منبع حرارت متصل کرد که در این صورت مکانیزم انتقال حرارت نوع رسانش (هدایت) نیز به آن افزوده می شود (شکل ۹).

در روش گرمایش موضعی زیر پایه، به جای صفحه داغ از المنت حرارتی استفاده می شود و امکان نزدیکی منبع حرارت به سطح قطعه وجود دارد. حتی می توان زیر پایه را



شکل ۹- تصویر نمادین انتقال حرارت به روش همرفت و رسانش در روش آبکاری گرمایش موضعی زیرلایه



شکل ۱۰- مدل دوگانه الکتریکی ارائه شده توسط ریدل برای آبکاری الکترولس [۱۳]

نیکل - فسفر، pH در لایه مرزی نیز کاهش می‌یابد. به دلیل کاهش ضخامت لایه نفوذی، جلوی جبهه پوشش‌دهی به سرعت به غلظت حمام می‌رسد و در اثر تلاطم، با کاهش تدریجی pH در ناحیه تماس با پایه حمام مقابله می‌شود. با این کار سرعت رسوب‌گذاری افزایش یافته و به‌الطبع درصد فسفر کاهش می‌یابد.

علت دیگری که می‌توان برای توجیه افزایش نرخ رسوب‌دهی در روش گرمایش موضعی زیرلایه عنوان کرد، این است که چون واکنش‌های اکسیداسیون و احیا در آبکاری الکترولس تابع دما هستند، با افزایش دما نرخ این واکنش‌ها تسریع می‌شود.

در نهایت باید اشاره کرد که از لحاظ سینتیکی، ارتباط بین دما و سرعت رسوب‌گذاری در حمام‌های الکترولس به صورت آرنیوسی^{۱۳} است [۱۴] (رابطه ۱). طبق این رابطه با افزایش دما،

ریدل^{۱۳} [۱۳]، مدلی مبتنی بر لایه دوگانه الکتریکی برای آبکاری الکترولس مطابق شکل (۱۰) پیشنهاد کرد. طبق این مدل، برای تخلیه یک یون فلزی هیدراته در نزدیکی آن به سطح قطعه لازم است مراحل طی شود. یون فلزی هیدراته (حاوی مولکول‌های آب) در ابتدا با جهت‌گیری قطبی خود به سمت قطعه حرکت کرده و پس از عبور از لایه نفوذی هیدراته می‌شود (از دست دادن آب) که علت آن را به وجود گرادیان پتانسیل نسبت داده‌اند. این بدین معنی است که همواره اختلاف پتانسیل بین محلول و الکتروود وجود دارد. در این مرحله یون‌ها جذب سطحی می‌شوند، بدین معنی که با تبدیل شدن به اتم فلزی در شبکه فلزی پوشش جای می‌گیرد. با افزایش دما و تلاطم، ضخامت لایه مرزی میان پوشش و محلول حمام (لایه نفوذی با ضخامت δ) کاهش می‌یابد که به افزایش سرعت نفوذ منجر می‌شود. از طرفی به دلیل ادامه فرایند رسوب‌دهی الکترولس

سرعت آبکاری افزایش می‌یابد. در این رابطه V سرعت رسوب‌گذاری، A ضریب تأثیر غلظت اجزای حمام، E_a انرژی اکتیواسیون، R ثابت گاز و T دما برحسب کلوین است:

$$V = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

۳-۷- مزیت‌های روش گرمایش موضعی زیرلایه

به‌طورکلی امکان آبکاری موضعی در روش الکترولس متداول وجود ندارد و هر جایی که در تماس با محلول حمام باشد، پوشش خواهد گرفت. به‌دلیل تمرکز حرارت در نزدیکی پایه به‌جای کل محلول و کاهش احتمال پوشش گرفتن در بخش‌های دور از منبع حرارت به‌کمک سیستم‌های سردکننده تعبیه شده در این روش، شانس آبکاری موضعی قطعات وجود خواهد داشت. به‌طور مثال برای قطعاتی نظیر میل بادامک، حدیده، برقو، قلاویز، ابزار خان‌کشی، کریستالیزاتورهای صنایع فولادی که با توجه به شرایط کارکردی آنها نیازی به پوشش دادن کل سطح آن نیست، امکان آبکاری موضعی در بخش‌های مورد نیاز بدین طریق وجود دارد که این امر موجب صرفه‌جویی اقتصادی در هزینه تولید می‌شود.

از طرفی معمولاً برای قطعات صنعتی در کاربردهایی که نیاز به مقاومت به خوردگی باشد به پوششی ضخیم‌تری برای کاهش تخلخل نیاز است که با روش آبکاری الکترولس متداول و سرعت تقریبی 20° میکرومتر بر ساعت برای تأمین ضخامت هدف حدود 60° میکرومتر تقریباً 3 ساعت زمان لازم است. روش گرمایش موضعی زیرلایه، با افزایش نرخ رسوب‌دهی به‌میزان حدود 60° درصد، این زمان را به حدود $1/8$ ساعت کاهش می‌دهد که این کاهش زمان قطعاً در افزایش بهره‌وری مؤثر خواهد بود.

روش گرمایش موضعی زیرلایه در ایجاد پوشش تغییرگرادیانی^{۱۴} خواص نیز می‌تواند کارآیی داشته باشد. استفاده از پوشش‌های تغییرگرادیانی خواص برای حل مشکلات قطعات صنعتی در حال گسترش است. یک نمونه از این قطعات قالب کریستالیزاتور است که در ریخته‌گری مداوم برای شکل‌دهی

اولیه مذاب ریخته شده به‌کار می‌رود. طراحی اولیه این قالب‌ها با ضخامت ثابت بوده است ولی از آنجایی که ورودی آنها مذاب و خروجی آنها پوسته جامد است، طراحی با ضخامت ثابت مشکل ساز است. علت این است که در پایین قالب شرایط سایشی شدیدتر است و نیازمند ضخامت بیشتری نسبت به ابتدای آن است. بنابراین ایجاد شرایط ضخامت متغیر که از طریق جابه‌جایی محل منبع حرارتی و افزایش یا کاهش زمان آبکاری به‌کمک روش نوین گرمایش موضعی زیرلایه قابل اجرا است، می‌تواند راهکاری مؤثر باشد [۱۵].

۴- نتیجه‌گیری

۱- آبکاری الکترولس نیکل - فسفر به‌روش گرمایش موضعی زیرلایه در مقایسه با روش متداول، افزایش نرخ رسوب 60° درصدی را نشان می‌دهد.

۲- در این مطالعه دمای پایه تا حد 190° درجه سانتی‌گراد بدون خطر ناپایداری حمام افزایش داده شد که خود باعث افزایش نرخ رسوب نیز شد. می‌توان بیان کرد در این روش نوین آبکاری، واکنش‌های اکسیداسیون و احیا در سطح زیرلایه که اغلب گرماگیر هستند، تسریع شده و از طرفی با توجه به ارتباط آرینوسی بین نرخ رسوب‌گذاری در حمام الکترولس با دما، افزایش در سرعت رسوب قابل انتظار است.

۳- عامل مؤثر در مقابله با ناپایداری حمام، دمای حدود 80° درجه سانتی‌گراد محلول حمام الکترولس است. لازم به یادآوری است که در حمام‌های متداول، دماهای بیش از 90° تا 92° درجه سانتی‌گراد یک عامل مؤثر در ناپایداری حمام است. برای حفظ پایداری حمام در روش گرمایش موضعی زیرلایه با دمای پایه 190° درجه سانتی‌گراد، اقداماتی نظیر گردش آب سرد بدنه حمام آبکاری و از طرف دیگر اعمال دمش هوا در ناحیه استقرار پایه در حمام از دیگر عوامل اجرایی کردن فرایند بود.

۴- نزدیکی منبع حرارت‌دهی به پایه در روش گرمایش موضعی زیرلایه و تعیین فاصله بهینه با هدف ایجاد حداکثر نرخ رسوب اهمیت به‌سزایی دارد. بدین صورت که بیشترین افزایش در نرخ

امکان پوشش دهی موضعی در قطعات و بالاختص ابزارها است. در کل روش های جدید معرفی شده می توانند در کاهش زمان آبکاری و افزایش بهره وری مؤثر واقع شود.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از مجموعه آزمایشگاه های دانشگاه صنعتی اصفهان که مشخصه یابی نتایج این پژوهش را بر عهده داشتند، سپاسگزاری می کنند.

رسوب در فاصله یک میلی متری از منبع حرارت (سرعت رسوب ۳۰ میکرومتر بر ساعت) تا فاصله بیش از پنج میلی متر (نرخ رسوب حدود ۲۰ میکرومتر بر ساعت) به دست آمد. نتیجه فوق بی اثر بودن حمام در افزایش نرخ رسوب گذاری در فاصله بیش از پنج میلی متری پایه از منبع حرارتی را نشان می دهد.

۵- از مزیت های غیر قابل تردید این روش دستیابی به نرخ های بیش از ۳۰ میکرومتر در ساعت، کاهش شدید هزینه مواد آبکاری، امکان اجرای پوشش های تغییر خواص گرادیانی و

واژه نامه

- | | |
|--------------------------|--|
| 1. autocatalytic | 8. AZ |
| 2. heaters | 9. INSIZE |
| 3. passivation | 10. scanning electron microscope (SEM) |
| 4. circulation | 11. energy dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) |
| 5. printed circuit board | 12. riedel |
| 6. slotonip 70 | 13. arinous |
| 7. deionized water (DI) | 14. functionally graded coating (FGC) |

مراجع

1. Yokohama, H., Fayolle, M. T., Galfré, A., Fukumuro, N., Yae, S., Maeda, K., and Yamamoto, T., "Kinetic Modelling of Electroless Nickel-Phosphorus Plating Under High Pressure", *ACS Omega*, Vol 5, No. 12, pp. 6937-6946, 2020.
2. Nanai, L., *Nanoscaled Films and Layers*, IntechOpen, Chapter 2, pp 27-50, 2017.
3. Zhang, B., *Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions*, 1st ed., Elsevier Inc, 2016.
4. Ankita, S., and Singh, A. K., "Corrosion and Wear Resistance Study of Ni-P and Ni-P-PTFE Nanocomposite Coatings", *Central European Journal of Engineering*, Vol. 1, No. 13, pp. 234-243, 2011.
5. Allahkaram, S. R., Salmi, S., and Tohidlou, E., "An Investigation on Effects of TiO₂ Nano-Particles Incorporated in Electroless NiP Coatings' Properties", *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, Vol. 5, pp. 833-840, 2012.
6. Darji, M., and Hu, L., "Super High Speed Electroless Nickel Plating Process", *The National Association for Surface Finishing (NASF)*, pp 23-30, 2007.
7. Loto, C. A., "Electroless Nickel Plating- A Review", *Silicon*, Vol. 8, No. 2, pp. 177-186, 2016.
8. Cobley, A., Saez, V., and Mason, T., "The Use of Ultrasound to Enable Low Temperature Electroless Plating", *Circuit World*, Vol. 38, No. 1, pp. 12-15, 2012.
9. Huang, L., Wang, K., and Jia, P., "Analysis on the Effects of Mechanical Attrition on the Mechanical Properties of Electroless Alloy Surface Coating", *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 59, pp. 133-138, 2017.
10. Anvari, S. R., Monirvaghefi, S. M., Enayati, M. H., "Novel Investigation on Nanostructured Multilayer and Functionally Graded Ni-P Electroless Coatings on Stainless Steel", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 24, pp. 2373-2381, 2015.
11. Wu, P., and Jiang, J., "Effect of Plating Temperature on Electroless Amorphous Ni-P Film on Si Wafers in an Alkaline Bath Solution", *Applied Nanoscience*, Vol. 7, No. 6, pp. 325-333, 2017.
12. Verdi, P., and Monirvaghefi, S. M., "Electroless Ni-P Plating of Carbon Steel via Hot Substrate Method and Comparison of Coating Properties with those for Conventional Method", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 29, pp. 7915-7928, 2020.
13. Riedel, W., "Electroless Nickel Plating", *ASM International*, 1991.
14. Sun, R., and Yu, G., "Influence of Hypophosphite on Efficiency and Coating Qualities of Electroless Ni-P

Deposits on Magnesium Alloy AZ91D”, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 10, pp. 7893-7904, 2015.

15. Verdi, P., “The Evaluation of Electroless Ni-P

Plating Process via Substrate Local Heating System (SLHS) and Comparison of Coating Properties with those for Conventional Method”, Ph.D. Thesis, Isfahan University of Technology, 2020.

ELECTROLESS Ni-P COATING VIA THE NOVEL SUBSTRATE LOCAL HEATING (HOT SUBSTRATE) TECHNIQUE

P. Verdi^{1*}, S. M. Monirvaghefi² and F. Ashrafizadeh²

¹Materials Engineering Group, Pardis College, Isfahan University of Technology

²Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Postal Code 84156-83111, Isfahan, Iran

(Received: 7 March 2021; Accepted: 10 July 2021)

ABSTRACT

Regarding to the low rate of conventional Ni-P electroless plating method that needs more time to make a coating on the substrate surface, a new technique called “substrate local heating” was introduced based on the temperature parameter modification and its advantages were expressed and compared to the conventional electroless plating technique (temperature=90°C, pH=4.7). In order to provide necessary equipment making this approach practicable, electrical resistance was used as the heating source, and air injection and cooling water circulation were employed to control the solution temperature near the substrate and in the bulk solution, respectively. Considering the heater power (1000 W), the substrate and bulk temperatures were about 190°C and 80°C, respectively. This novel method could enhance the plating rate up to 32 μm/h which was about 60% greater than that of the conventional method, 20 μm/h. Moreover, benefits such as local plating, reduction of production costs, and formation of functionally graded coatings (FGC) can be achieved.

Keywords: Electroless, Nickel-Phosphorus coating, Water circulation, Plating rate, Substrate local heating.

1. INTRODUCTION

Electroless plating is a useful technique to form a metal-plated layer on the surface of various solids including metals and nonconductors, such as ceramics or plastics, without employing an external power source. It is an autocatalytic chemical deposition method in which the necessary electrons of the reaction are supplied by oxidation of a reducing agent and metal ions can reduce to their metallic form [1]. It is well-known that electroless Ni-P deposition is an effective coating for increased corrosion and wear resistance of materials [2]. The commercial Ni-P electroless acidic bath with a hypophosphite reducer works at 90±2°C, pH=4.5-4.7, and deposition rate of ~20 μm/h [3]. According to a widely-used classification, the process is called high-speed and super-high-speed EN plating if the deposition rate is in the range of 18–22 μm/h and 23–27 μm/h, respectively [4]. One of the disadvantages of electroless plating is the low rate of plating in comparison with electrical type [5].

In recent years, considerable efforts have been expended to raise the rate of electroless plating and make the process more economical. For instance, Saez et al introduced a new method called ultrasonically enabled low-temperature electroless plating and showed that the temperature operation (80°C) can be lowered (70°C) with the aid of ultrasonic waves [6]. Yang et al used indirect hot water heating system instead of hot plate. Their work showed possibility of increasing the bath temperature up to 95°C with better uniformity of cauliflower-like structure [7].

In this study, a novel method called “substrate local heating system (SLHS)” or “hot substrate” was introduced that could increase the deposition rate without the bath unsteadiness. In this technique, heating energy was applied to the near surface of the substrate instead of the bath solution bulk. The substrate temperature was increased to 190°C, while trying to keep the solution temperature at 80°C or lower. In this regard, the rate of deposition was reached above 30 μm/h due to more heating energy provided for

*: p.verdi@pa.iut.ac.ir

the electroless plating reactions. The properties of the SLHS electroless coating was evaluated and compared with the conventional method.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

For this experiment, AISI 1045 carbon steel disks with 25 mm diameter and 5 mm thickness were prepared as a substrate. A commercial electroless nickel bath (SLOTONIP 70A from Schlottter) with a hypophosphite reducer was used in order to deposit Ni-P layers. The pH was controlled by adding ammonia and H₂SO₄ acid through a burette.

2.2. Sample Preparation and Pretreatment

The samples were grounded (from 600 up to 1200 grind size SiC paper) and polished with Al₂O₃ suspension. The initial thickness of samples was measured by a digital micrometer. Prior to the plating process, the samples were ultrasonically cleaned by acetone for 15 min and then degreased by immersion in a solution containing 70 gr/L NaOH, 40 gr/L Na₂CO₃, 20 gr/L Na₃PO₄, 10 gr/L Na₂SiO₃, and distilled water for 15 min at 60°C. Finally, the samples were activated in HCl 30% for 30 s. Rinsing with the deionized water was done between each step.

2.3. Plating Condition

Stirring and cooling the bath solution were performed by an air pump with a flow rate of 2.5 l/min. The solution was heated up by an elemental resistance heater working at 1000 W. The condition of the plating bath for conventional and SLHS methods has been presented in Table 1.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Deposition Rate

The SLHS method can work with the deposition rate of over 30 μm/h and without the risk of decomposition. The plating rate maximally reaches 20 μm/h in the conventional plating technique.

3.2. Phosphorus Content

The plots of phosphorus content versus pH for the SLHS and conventional methods are presented in Figure 1. It can be seen that increasing in the plating rate reduces the phosphorus level by nearly 2 wt.% for SLHS sample in comparison of conventional one.

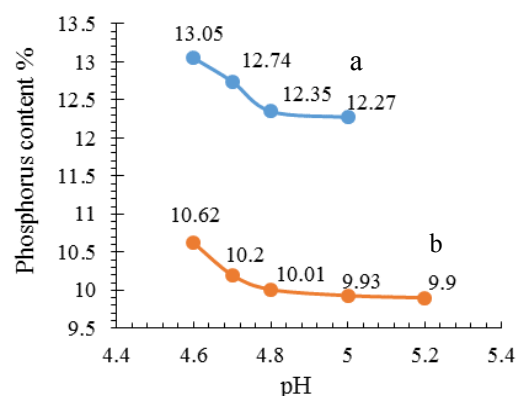


Figure 1. Relationship between phosphorus content versus pH: a) conventional, b) SLHS

3.3. The relationship between heater power, bath and substrate temperatures

The relationship among three parameters, namely heater power, bath and substrate temperatures is shown in Figure 2. The red part of this 3D diagram is an acceptable operational condition that SLHS system can work satisfactorily.

3.4. Plating rate-solution temperature dependency

According to Figure 3, it is clear that the conventional plating shows much more solution temperature changes than SLHS. This dependency is so strong in the conventional technique, but negligible for SLHS one.

4. CONCLUSION

Maximum rate of deposition for SLHS method was achieved about 32 μm/h. The rate for conventional electroless plating was nearly 20 μm/h. Therefore, a 60% improvement was observed. The main reasons for enhancing the deposition rate in hot substrate method were related to the accelerated redox reactions on the surface of the sample. Some advantages of this novel technique were high deposition rate, cost effectiveness, and possibility of making FGC and local plating.

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the support provided by Isfahan University of Technology for this research.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that there is no conflict of interest for this paper.

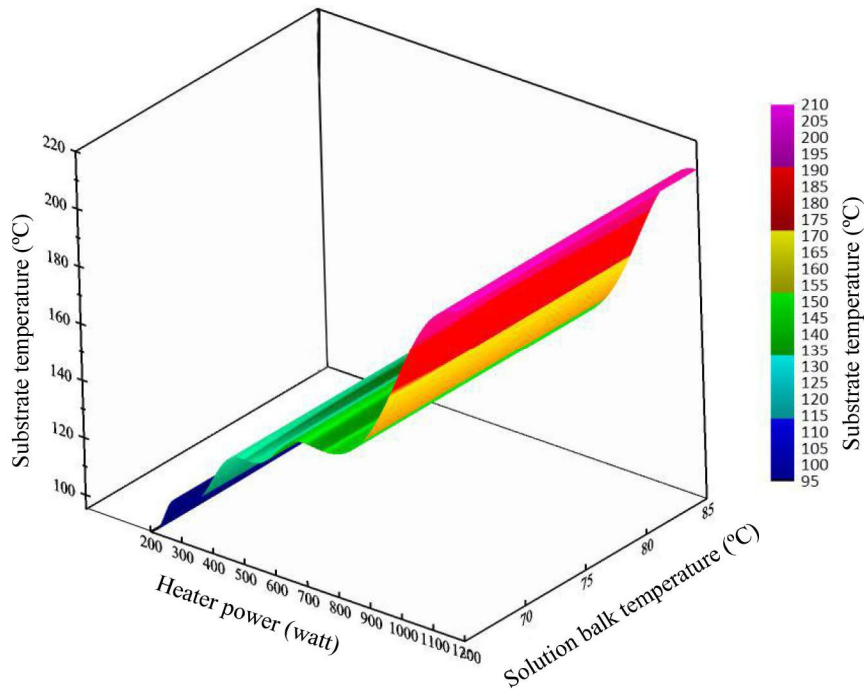


Figure 2. The 3D diagram of the heater power-substrate temperature-solution temperature.

Table 1. Plating condition for conventional and SLHS methods.

Condition	Conventional plating	SLHS plating
Bath solution	SLOTONIP 70A	SLOTONIP 70A
Stirring method	Air agitation	Air agitation
pH	4.6-5.2	4.6-5.2
Temperature	90°C (solution)	190°C (substrate) 80°C (solution)
Cooling system	No	Exterior water circulation with air injection in solution
Time of deposition	1 h	1 h

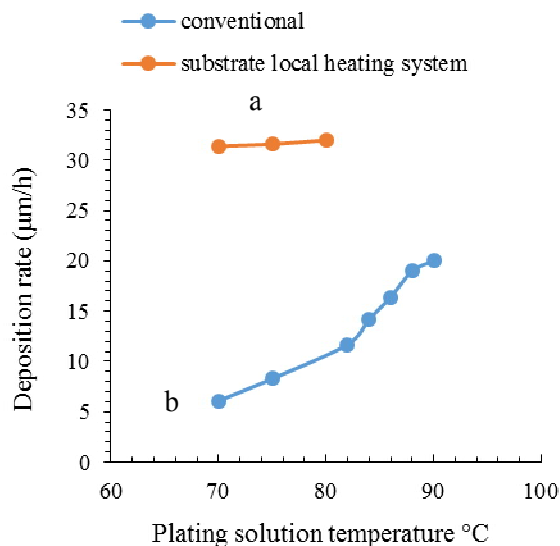


Figure 3. The dependency of deposition rate with solution temperature: a) SLHS, b) conventional.

REFERENCES

- Yokohama, H., Fayolle, M. T., Galfré, A., Fukumuro, N., Yae, S., Maeda, K., and Yamamoto, T., "Kinetic Modelling of Electroless Nickel-Phosphorus Plating under High Pressure", *ACS Omega*, Vol. 5, No. 12, pp. 6937-6946, 2020.
- Ankita, S., and Singh, A. K., "Corrosion and Wear Resistance Study of Ni-P and Ni-P-PTFE Nanocomposite Coatings", *Central European Journal of Engineering*, Vol. 1. No. 13, pp. 234-243, 2011.
- Allahkaram, S. R., Salmi, S., and Tohidlou, E., "An Investigation on Effects of TiO₂ Nanoparticles Incorporated in Electroless NiP Coatings Properties", *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, Vol 5, pp. 833-840, 2012.
- Darji, M., and Hu, L., "Super High Speed Electroless Nickel Plating Process", *The*

- National Association for Surface Finishing (NASF)*, pp 23-30, 2007.
5. Loto, C. A., "Electroless Nickel Plating- A Review", *Silicon*, Vol. 8, No. 2, pp. 177-186, 2016.
 6. Cobley, A., Saez, V., and Mason, T., "The Use of Ultrasound to Enable Low Temperature Electroless Plating", *Circuit World*, Vol. 38, No. 1, pp. 12-15, 2012.
 7. Huang, L., Wang, K., and Jia, P., "Analysis on the Effects of Mechanical Attrition on the Mechanical Properties of Electroless Alloy Surface Coating", *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 59, pp.133-138, 2017.