

# بررسی تأثیر پارامترهای مختلف آبکاری بر ساختار و

## شکل پوشش‌های قلع

عبدالله افشار (دانشیار)

مهدی یاری (کارشناس ارشد)

دانشکده‌ی مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

مقاومت در برابر خوردگی قلع در مواد غذایی و خواص غیر سمی آن، باعث شده است که از قلع در مقیاس وسیعی در بسته‌بندی مواد غذایی و ساخت قوطی‌های حلبی استفاده شود. در میان انواع مختلف محلول‌های الکترولیتی قلع، محلول بر پایه‌ی سولفات اسیدی از لحاظ قدرت پرتاب، بازدهی کاتدی و راحتی کار مناسب‌تر است. در این تحقیق، با انتخاب حمام بر پایه‌ی سولفاتی با تغییر چگالی جریان و شدت همزدن محلول، ساختار پوشش مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که ساختار پوشش متأثر از چگالی جریان و شدت همزدن محلول است. در چگالی جریان‌های پایین ساختار دانه‌ها هم‌محور و مسطح است و در چگالی جریان‌های بالا دانه‌های لایه‌یی و دندریتی مشاهده می‌شود. اثر تلاطم روی ساختار پوشش در چگالی جریان‌های پایین بیشتر است و با افزایش شدت تلاطم در این شرایط، شکل دانه‌ها از گوشه‌دار به حالت کرووی تغییر می‌کند. آنالیز XRD نیز نشان داد که جهت رشد صفحات کریستالی شدیداً وابسته به چگالی جریان است.

### مقدمه

پوشش قلع که به روش الکترولیتی اعمال می‌شود، کاربردهای زیادی در صنایع دارد. ویژگی «مقاومت در برابر خوردگی» و نیز «غیر سمی بودن» قلع، موجب کاربرد بیشتر آن به صورت ورق‌های حلبی (پوشش قلع روی فولاد) در بسته‌بندی مواد غذایی شده است. بیش از ۹۰٪ از تولید جهانی قلع در تولید ظروف حلبی استفاده می‌شود. از حلبی‌ها همچنین برای نگهداری انواع داروهای خاص، رنگ، روغن موتور، گندزداها، پاک‌کننده‌ها و مواد پرداخت‌کننده استفاده می‌شود.<sup>[۱]</sup> ویژگی دیگر پوشش‌های قلع قابلیت لحیم کاری آن است که از این خاصیت برای تولید تماس‌گر (کنتاکتورها) قطعات الکترونیکی و مدارهای چاپی استفاده می‌شود. اما آنچه حائز اهمیت است، تأثیر کیفیت پوشش قلع و خواص آن در نحوه‌ی عملکرد در کاربردهای مختلف است.<sup>[۱]</sup>

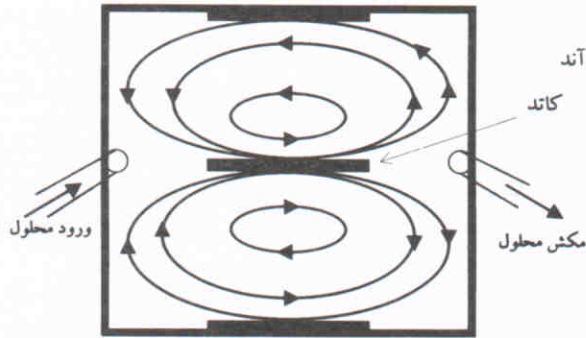
سبب بهبود کیفیت پوشش‌های به‌دست آمده می‌شود. دو ماده‌ی اول (اسید کروموزول سولفونیک و اسید فنل سولفونیک) مانع از اکسیداسیون قلع می‌شوند و دو ماده‌ی آخر (بتانفتول و ژلاتین) باعث ایجاد رسوب‌های صاف و غیر دندریتی می‌شوند. کار در دمای محیط یکی از مزایای حمام سولفاتی است. با توجه به وجود قلع دو ظرفیتی در این حمام‌ها، میزان رسوب ایجاد شده در چگالی جریان ثابت، دو برابر رسوب ایجاد شده از حمام‌های استنتاتی حاوی قلع چهار ظرفیتی است. بازدهی آند و کاتد در این محلول نزدیک به ۱۰۰٪ است و امکان انجام کار برای مدت طولانی وجود دارد. البته، به دلیل اسیدی بودن حمام، استفاده از مخازن مقاوم به خوردگی ضروری است. کنترل حمام سولفاتی نسبت به نوع استنتاتی، به دلیل وجود مواد افزودنی که بر روی کیفیت پوشش تأثیر زیادی دارند، کمی دشوارتر است.<sup>[۳-۱]</sup>

از آنجا که شکل پوشش و نحوه‌ی رشد کریستال‌های قلع تأثیر زیادی بر عملکرد پوشش دارد، در این تحقیق، اثر چگالی جریان و شدت تلاطم روی شکل پوشش‌های ایجاد شده مورد ارزیابی قرار گرفته است.

### روش تحقیق

در این تحقیق از ورق‌های فولادی (فولاد ساده‌ی کربنی) با ابعاد  $60 \times 20 \times 0.5 \text{ mm}$  استفاده شده است. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۳ دقیقه

حمام آبکاری الکترولیتی قلع تنوع زیادی دارد. ولی حمام الکترولیتی بر پایه‌ی سولفات اسیدی از لحاظ قدرت پرتاب، بازدهی کاتدی، راحتی کار و... از سایر حمام‌ها مناسب‌تر است و امروزه از آن بسیار استفاده می‌شود.<sup>[۳-۱]</sup> این حمام شامل سولفات قلع، اسید سولفوریک، یک عامل بازدارنده برای جلوگیری از اکسیدشدن یون‌های فلزی در محلول و یک عامل اضافه شونده‌ی آلی برای ایجاد پوشش صاف و مسطح است. اضافه کردن موادی مانند: اسید کروموزول سولفونیک، اسید فنل سولفونیک، بتانفتول و ژلاتین به این الکترولیت



شکل ۱. شماتیکی از نحوه حرکت محلول در سل آبکاری در حین همزدن.

جدول ۲. سرعت دوران در جریان شدید و متوسط با ولتاژ پمپ های متفاوت.

شدت تلاطم	ولتاژ پمپ (ولت)	سرعت سیرکوله کردن (cc/lit.sec)
متوسط	۶	۳۴
شدید	۱۲	۵۸/۷

پوششی از طلا بر سطح نمونه ها اعمال شده است. به منظور بررسی تأثیر مواد افزودنی بر کیفیت پوشش، شکل پوشش نیز، در شرایطی که مواد افزودنی (بتا-فتول و ژلاتین) به محلول اضافه نشده است، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفته است.

ضمناً به منظور تکمیل بررسی های انجام شده، از روش XRD و نیز از آند مسی ( $\lambda = 1/5405 \text{ \AA}$ ) استفاده شده است. تغییرات زاویه  $2\theta$  از  $20^\circ$  تا  $100^\circ$  (با سرعت چرخش  $2^\circ/\text{min}$ ) در نظر گرفته شد. شماره کارت ASTM برای قلع  $\beta$  (خاکستری)  $04\text{-}0672$  است.

## نتایج و بحث

### اثر چگالی جریان

محلول ساکن. در شرایطی که محلول ساکن است، امکان دسترسی به چگالی جریان های بالاتر از  $6 \text{ A/dm}^2$  وجود ندارد. در چگالی جریان های بالا، وضعیت ظاهری پوشش بسیار نامطلوب است. بنابراین در این شرایط فقط از  $2 \text{ A/dm}^2$  و  $6 \text{ A/dm}^2$  استفاده شده است. شکل های ۲ و ۳ ساختار میکروسکوپ الکترونی (SEM) مربوط به پوشش های ایجاد شده در این چگالی جریان ها را به مدت ۵ دقیقه نشان می دهند.

همان طور که مشاهده می شود، ریزساختار دانه های به دست آمده از این دو چگالی جریان کاملاً با هم متفاوت اند. در جریان  $2 \text{ A/dm}^2$  ریزساختار دانه ها غالباً به شکل منشورهای چهاروجهی است، به نحوی که دانه ها زوایای مشخصی هستند که اضلاع آن به خوبی در

جدول ۱. ترکیب شیمیایی محلول استفاده شده جهت آبکاری.

محدوده غلظت (gr/lit)	ترکیب محلول
۱۰۰-۶۰	اسید سولفوریک
۶۰-۴۰	سولفات قلع
۶۰-۳۰	اسید فنول سولفونیک
۲	ژلاتین
۱	بتا-فتول

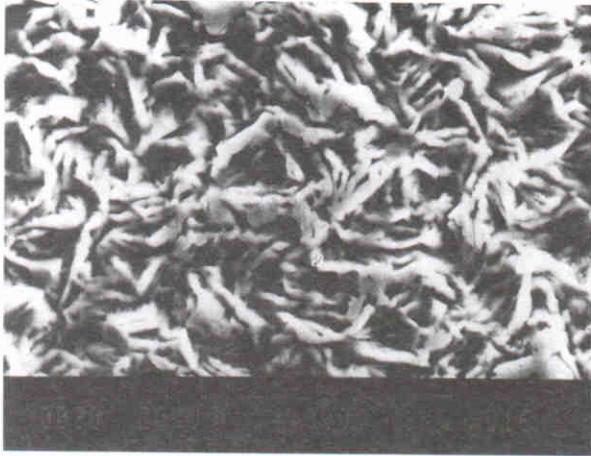
در محلول تتراکلرور کربن و در دمای اتاق چربی زدایی شده، و پس از شستشو به منظور برداشتن زنگ های اکسیدی از روی سطح در محلول اسید سولفوریک ۱۵٪ اسیدشویی شده اند. سپس سطوح آنها با کاغذهای سنباده  $100$  تا  $2000$  و نهایتاً با پودر  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0/3$  میکرون) پرداخت شده اند. برای ایجاد پوشش قلع بر روی نمونه های آماده شده، از حمام پایه سولفاتی که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده است استفاده می شود.

چگالی جریان های مورد استفاده شامل سه چگالی جریان  $6.2$  و  $10$  آمپر بر دسی متر مربع، و زمان آبکاری نیز برای تمام نمونه ها برابر  $5$  دقیقه در نظر گرفته شده است. آندهای استفاده شده از جنس قلع ریختگی خالص ( $99/5\%$ ) است. دو آند در دو طرف سطح نمونه به فاصله  $1$  سانتی متر از هم قرار گرفته اند. نسبت سطوح آند به سطح کاتد برابر  $2$  به  $1$  است. دمای آبکاری در محدوده  $25^\circ\text{C}$  -  $20^\circ\text{C}$  و مدت زمان پوشش دهی پنج دقیقه در نظر گرفته شده است. حجم محلول الکترولیت مورد استفاده نیز  $250$  میلی لیتر است.

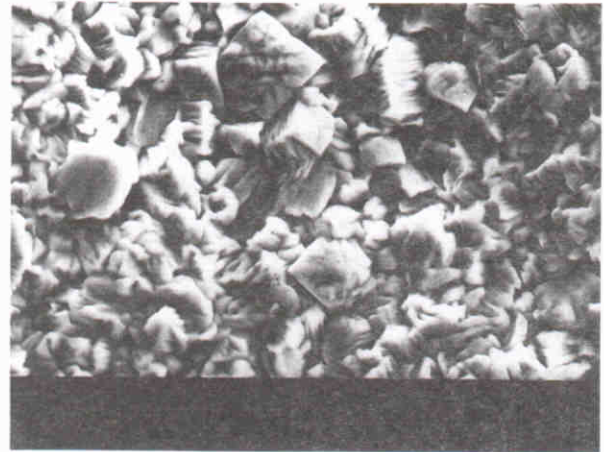
در بین روش های مختلف موجود برای متلاطم کردن محلول آبکاری، روش دورانی نسبت به سایر روش ها، دارای مزایای بیشتری است.<sup>[۳]</sup> لذا در این تحقیق، برای ایجاد تلاطم از روش دورانی و نیز از یک پمپ الکتریکی  $12$  ولت استفاده شده است. شکل ۱، نمودار شماتیکی از سل آبکاری استفاده شده و نحوه حرکت محلول در حین همزدن را نشان می دهد. شدت همزدن در سه حالت در نظر گرفته شده است: محلول ساکن، جریان متوسط و جریان شدید، که با تغییر ولتاژ الکتریکی پمپ، شدت جریان محلول تغییر می کند. جدول ۲، سرعت دوران را در جریان متوسط و شدید نشان می دهد.

به منظور مطالعه نمونه ها، نمونه یی به ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، از سطوح آبکاری شده جدا کرده و بعد از چربی زدایی با استن، ساختار سطح آنها مورد بررسی قرار گرفت.

در مورد نمونه هایی که ضخامت پوشش آنها کمتر از  $10$  میکرون است، قبل از مطالعه نمونه و به منظور بهبود قدرت تفکیک تصاویر،



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش ایجاد شده در  $6 \text{ A/dm}^2$  به مدت ۵ دقیقه در محلول ساکن.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش ایجاد شده در  $2 \text{ A/dm}^2$  به مدت ۵ دقیقه در محلول ساکن.

سرعت رشد در جهت موازی سطح است، رشد لایه‌یی در جهت عمود بر سطح کاتد به وجود می‌آید. با کاهش چگالی جریان، به‌علت کاهش شدت جوانه‌زنی و نیز وجود تلاطم برای افزایش سرعت انتقال جرم، فرصت برای رشد در جهت موازی با سطح کاتد بیشتر می‌شود.

هم‌زدن شدید. شکل ۷، ساختار میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش ایجاد شده در چگالی جریان  $2 \text{ A/dm}^2$  به مدت ۵ دقیقه در جریان شدید را نشان می‌دهد. ریزساختار، شکل دانه‌های هم‌محوری را که تمایل به شکل کروی پیدا کرده‌اند نشان می‌دهد. شکل ۸، تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشش ایجاد شده در چگالی جریان  $6 \text{ A/dm}^2$  را نشان می‌دهد، که در آن تغییر ساختار بلوری نسبت به حالت قبل به‌خوبی مشهود است. در این چگالی جریان، دانه‌ها ساختار مسطح ندارند، غالباً در جهت موازی با سطح کاتد رشد نکرده‌اند، و یک ریزساختار بلوری فشرده و لایه‌یی به وجود آورده‌اند. شکل ۹، شکل پوشش ایجاد شده در  $10 \text{ A/dm}^2$  به مدت ۵ دقیقه را نشان می‌دهد. شکل این پوشش نیز هیچ شباهتی با نمونه‌ی اولی ندارد. با این وجود شباهت آن با شکل پوشش ایجاد شده در چگالی جریان  $6 \text{ A/dm}^2$  بیشتر است.

در چگالی جریان  $2 \text{ A/dm}^2$ ، به‌علت پایین بودن سرعت انتقال الکترون و نیز یون‌های فلزی، بلورها در جهت موازی با سطح رشد کرده‌اند. به‌عبارت دیگر در این شرایط تعداد جوانه‌های ایجاد شده بر روی سطح، در مقایسه با چگالی جریان  $6 \text{ A/dm}^2$  و  $10 \text{ A/dm}^2$  کم است. ضمناً انتقال جرم و یون‌های  $\text{Sn}^{2+}$  بر سطح، به‌علت افزایش شدت هم‌زدن، تشدید شده است. بنابراین دانه‌ها تمایل به رشد در جهت موازی با سطح کاتد دارند، این شرایط باعث به‌وجود آمدن

تصویر مشهود است. با افزایش چگالی جریان، ریز ساختار دانه‌ها شکل لایه‌یی به خود می‌گیرد. این ریزساختار زمانی به‌دست می‌آید که سرعت انتقال جرم و انتقال بار الکتریکی کمتر از سرعت رسوب اتم‌های فلزی باشد. در این شرایط تمایل به تشکیل بلورهای دندردیتی و نیز ساختار لایه‌یی افزایش می‌یابد. زیرا سرعت جوانه‌زنی بیشتر از سرعت رشد بوده و امکان رشد پوشش در جهات موازی با سطوح کاتد وجود نخواهد داشت (شکل ۳).<sup>[۴]</sup>

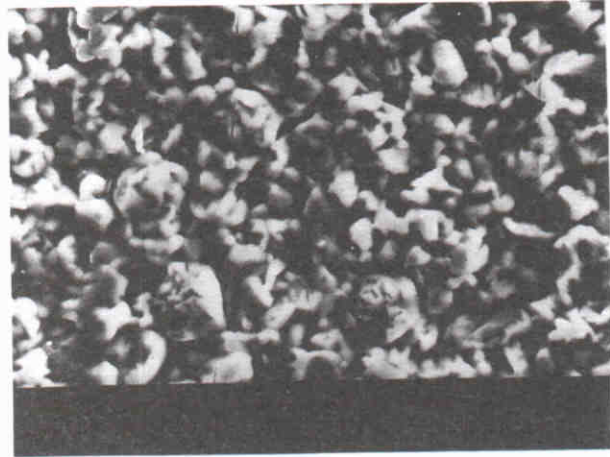
اما در چگالی جریان‌های پائین، زمان انتقال جرم و انتقال بار الکتریکی متناسب با سرعت رسوب اتم‌های فلزی است. بنابراین، رشد کامل بلورها در تمام جهات رخ می‌دهد. —نه تنها بلورها در جهت افزایش ضخامت، بلکه در جهت موازی با سطح کاتد نیز رشد خواهند کرد. ریزساختار دانه‌های مشاهده‌شده در شکل ۲، منحصراً در این شرایط و نه در شرایط دیگر، مشاهده نمی‌شود. این ساختار توسط سایر محققین نیز مشاهده شده است.<sup>[۴]</sup>

هم‌زدن متوسط. شکل‌های ۴، ۵ و ۶ ساختار پوشش‌های ایجاد شده در جریان متوسط محلول را نشان می‌دهند. ریز ساختار دانه‌های به‌دست آمده در  $2 \text{ A/dm}^2$ ، یک ساختاری با دانه‌های هم‌محور است، در حالی‌که در  $6 \text{ A/dm}^2$  و  $10 \text{ A/dm}^2$ ، این ساختار، تغییر غیرمنتظره داشته است. شباهت ساختار در این دو چگالی جریان خیلی زیاد است و اگرچه این دو با هم تفاوت‌هایی دارند، شاید بتوان هر دو آنها را در یک گروه طبقه‌بندی کرد. دانه‌های لایه‌یی، که لایه‌های آن به موازات هم رشد کرده‌اند، در هر دو مورد مشاهده می‌شود. اما تراکم و فشرده‌گی دانه‌های بلوری در چگالی جریان  $6 \text{ A/dm}^2$  (شکل ۵) نسبت به چگالی جریان  $10 \text{ A/dm}^2$  (شکل ۶) کمتر است. در واقع در شدت جریان  $10 \text{ A/dm}^2$ ، به‌علت اینکه سرعت جوانه‌زنی خیلی بیشتر از

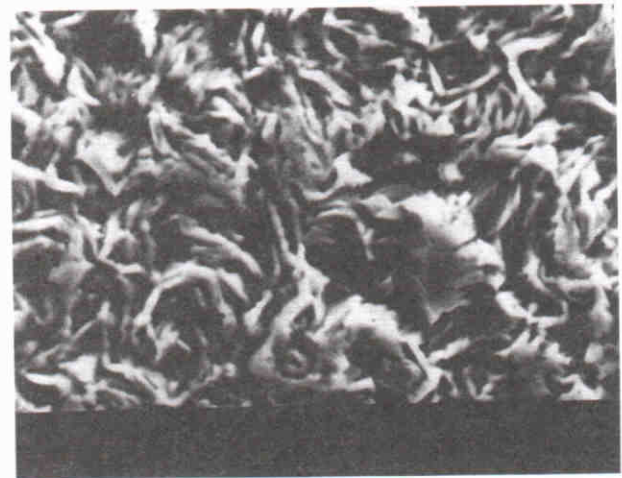
دانه‌های هم‌محور و مسطح می‌شود، اما هم‌زدن شدید باعث افزایش سرعت انتقال جرم بر روی سطح شده است. لذا در شرایطی که انتقال الکترون و رسوب فلز سازوکاری غالب است، افزایش سرعت هم‌زدن باعث می‌شود که این پدیده‌ی غالب و کنترل‌کننده، تا حدی تضعیف شود و تمایل دانه‌ها برای رشد در جهت موازی سطح کاتد افزایش یابد.

#### اثر شدت هم‌زدن

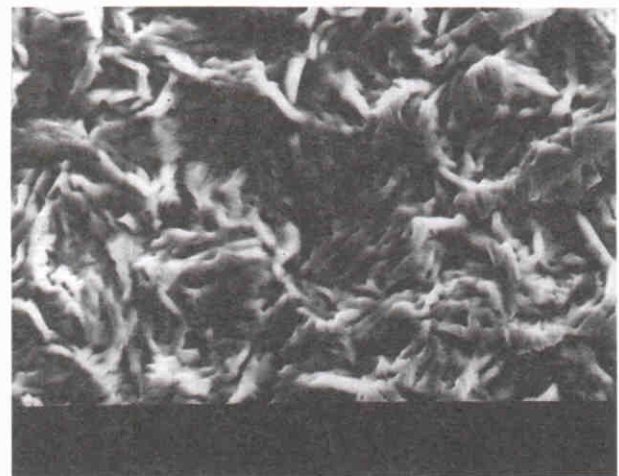
چگالی جریان  $2A/dm^2$ ، شکل‌های ۲، ۴ و ۷ تأثیر هم‌زدن محلول را بر ساختار پوشش‌های ایجاد شده نشان می‌دهند. در این تصاویر مشاهده می‌شود که ریزساختار دانه‌های به‌دست آمده در هر شرایط متفاوت است. تفاوتی که در هر سه مورد به‌وضوح ملاحظه می‌شود، اختلاف اندازه‌ی دانه‌های بلوری است. با افزایش شدت هم‌زدن، اندازه‌ی دانه‌ها کاهش یافته است. به‌عبارت دیگر فشردگی ریزساختار دانه‌ها، بر اثر افزایش شدت هم‌زدن، فشرده‌تر شده است. ضمناً در شرایطی که هم‌زدن وجود ندارد، دانه‌های درشت در کنار دانه‌های ریز قرار گرفته‌اند و ابعاد دانه‌ها یکنواخت نیست. با افزایش شدت هم‌زدن، یکنواختی دانه‌ها بیشتر می‌شود به‌طوری که در هم‌زدن شدید اندازه‌ی دانه‌ها کاملاً یکنواخت شده است. دانه‌ها در شرایطی که محلول ساکن است، گوشه‌دار هستند، و زمانی که هم‌زدن متوسط است، دانه‌های گوشه‌دار و چهاروجهی شکل‌شان را از دست داده و تمایل به شکل کروی پیدا کرده‌اند. با افزایش شدت هم‌زدن، این موضوع تشدید می‌شود و دانه‌ها شکل کروی به خود می‌گیرند. در این شرایط، توزیع غلظت کاتیون‌های  $Sn^{2+}$  بر روی سطح یکنواخت شده است. بنابراین فرصت لازم برای دریافت کاتیون‌های فلزی و رسوب آنها روی ساختار بلوری برای تمام دانه‌های قلع یکسان می‌شود. به‌عبارت دیگر اندازه‌ی دانه‌هایی که شرایط یکسانی برای رشد و رسوب اتم‌های فلزی دارند، اندازه‌ی یکنواخت است. اما در محلول ساکن، یا در هم‌زدن متوسط، احتمال تجمع کاتیون‌های فلزی در یک منطقه افزایش می‌یابد. در نتیجه احتمال افزایش سرعت ترسیب اتم‌های فلزی به‌صورت موضعی در یک منطقه بیشتر شده، و شرایط رشد مناسب‌تر دانه‌ها مهیا خواهد شد، و لذا اندازه‌ی دانه‌های بلوری در تمام سطح یکسان و یکنواخت نخواهد بود. با افزایش شدت هم‌زدن، انتقال کاتیون‌های فلزی بر روی سطح افزایش می‌یابد، و رشد دانه‌ها را در تمام جهات ممکن می‌سازد. به این ترتیب، ساختار بلوری فشرده‌تر می‌شود. از سوی دیگر در این شرایط احتمال رشد برای تمام دانه‌های بلوری یکسان است و در نتیجه تمام صفحات بلوری فرصت رشد پیدا کرده و سبب تشکیل ساختار بلوری با دانه‌های کروی می‌شود. اما در حالت سکون، فقط برای شکل‌های صفحات بلوری خاصی امکان رشد به وجود آمده است.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش ایجاد شده در چگالی جریان  $2A/dm^2$  به مدت ۵ دقیقه در جریان متوسط.



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش ایجاد شده در چگالی جریان  $4A/dm^2$  به مدت ۵ دقیقه در جریان شدید.



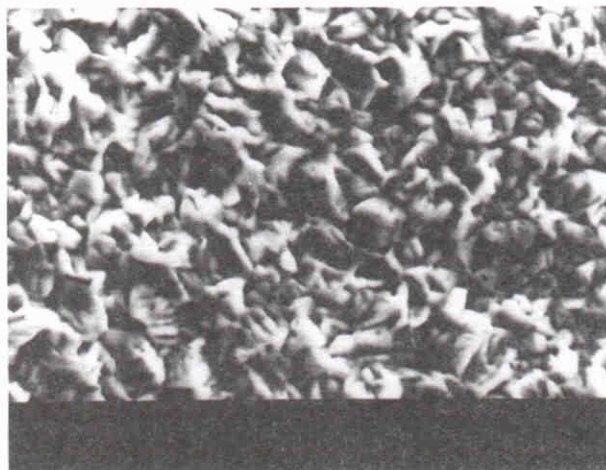
شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش ایجاد شده در چگالی جریان  $10A/dm^2$  به مدت ۵ دقیقه در جریان متوسط.

چگالی جریان  $6A/dm^2$ . تصاویر شکل‌های ۵، ۳ و ۸ تغییر ساختار پوشش‌های به‌دست آمده در چگالی جریان  $6A/dm^2$  را همراه با هم‌زدن محلول نشان می‌دهند. در این شرایط، اختلاف ساختار بلوری که در چگالی جریان  $2A/dm^2$  ایجاد شده مشاهده نمی‌شود و لذا تمایز این ساختارها کمی مشکل است. در هر سه حالت، دانه‌های لایه‌یی در جهت عمود بر سطح رشد کرده‌اند با افزایش هم‌زدن، تعداد دانه‌های لایه‌یی که در یک دسته در کنار هم قرار گرفته‌اند کمتر شده است. در هر صورت لازمی رشد لایه‌یی وجود چگالی جریان‌های بالا است، زیرا این ساختار زمانی حاصل می‌شود که رشد دانه‌ها در جهت عمود بر سطح خیلی بیشتر از رشد آنها در راستای سطح کاتد باشد. اما هم‌زدن محلول سبب تضعیف سازوکار غالب و توزیع این نوع رشد به صورت پراکنده در تمام سطح می‌شود.

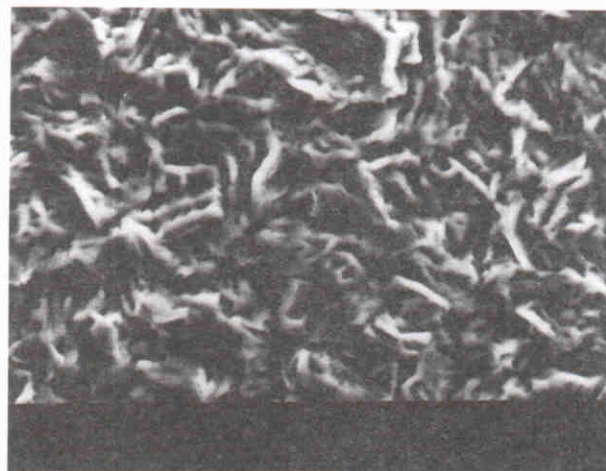
در حالتی که الکترولیت ساکن است در چگالی جریان  $6A/dm^2$  قسمت‌هایی از سطح پوشش به صورت موضعی یک رشد متفاوت از سایر رشد‌ها از خود نشان می‌دهد.

چگالی جریان  $10A/dm^2$ . شکل‌ها ۶ و ۹، ساختار پوشش‌های ایجاد شده در چگالی جریان  $10A/dm^2$  را در دو حالت هم‌زدن متوسط و شدید نشان می‌دهند. در محلول ساکن، امکان دستیابی به یک پوشش با کیفیت مطلوب وجود ندارد، زیرا سطح پوشش بسیار زیر، کدر و نامطلوب است.

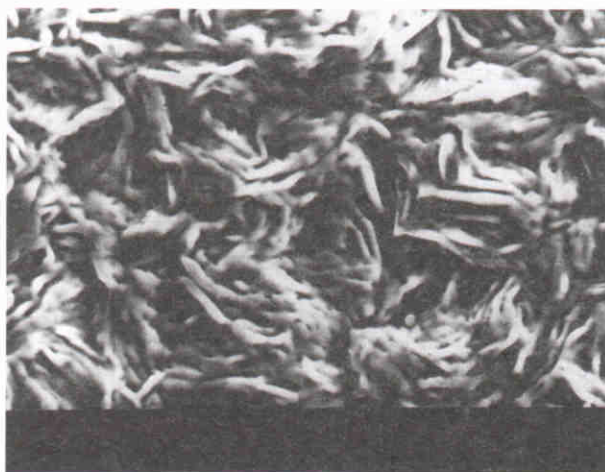
شکل ۱۰، ساختار پوشش به‌دست آمده در چگالی جریان  $10A/dm^2$  در محلول ساکن ارائه شده است. اندازه‌ی دانه‌ها بزرگ، و توزیع فشردگی بسیار کم و نامطلوب است. به نظر می‌رسد که در این شرایط عوامل اضافه‌شونده بی‌اثر شده و نقش آنها در رابطه با یکنواخت کردن ساختار پوشش از بین رفته و یک ساختار بلوری پودری ایجاد شده است، زیرا، انتقال یون‌های  $Sn^{2+}$  به سطح کاتد فقط از طریق سازوکار پخش انجام شده است. بنابراین ساختار رسوبات حاصل پودری است و کیفیت سطحی آن بسیار نامطلوب است. اما با هم‌زدن محلول، یک ساختار بلوری یکنواخت و فشرده به‌دست می‌آید. در واقع می‌توان چنین استنتاج کرد که با افزایش شدت هم‌زدن، محدوده‌ی چگالی جریان اعمالی به منظور ایجاد پوشش افزایش یافته، و در نتیجه در یک چگالی جریان حدی، پوشش ایجاد شده مطلوب است. در شرایط کاربردی، سعی می‌شود که این چگالی جریان حدی افزایش یابد. مهم‌ترین عامل مؤثر در این مورد ایجاد تلاطم در محلول است، بنابراین با ایجاد تلاطم در داخل محلول کاهش غلظت یون‌های  $Sn^{2+}$  در سطح الکتروود تا اندازه‌ی جبران می‌شود. از طرفی حباب‌های گاز هیدروژن به راحتی از سطح کاتد متصاعد می‌شوند و تغییر موضعی در سطح کاتد حذف می‌شود.



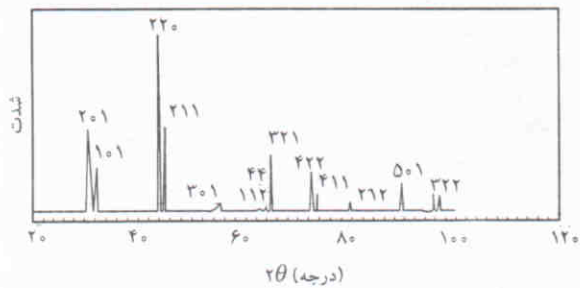
شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش ایجاد شده در چگالی جریان  $2A/dm^2$  به مدت ۵ دقیقه در جریان شدید.



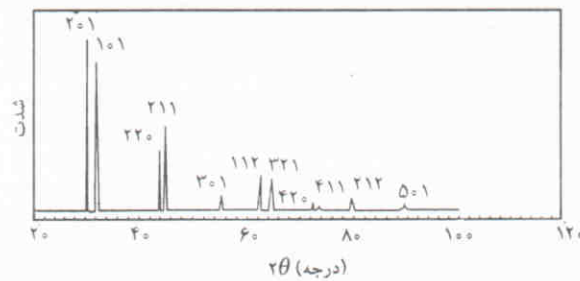
شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش ایجاد شده در چگالی جریان  $6A/dm^2$  به مدت ۵ دقیقه در جریان شدید.



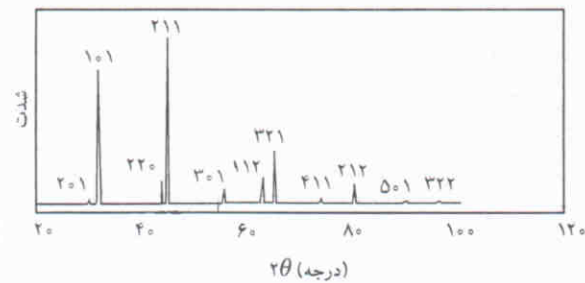
شکل ۹. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش ایجاد شده در چگالی جریان  $10A/dm^2$  به مدت ۵ دقیقه در جریان شدید.



الف) چگالی جریان  $2 \text{ A/dm}^2$



ب) چگالی جریان  $6 \text{ A/dm}^2$



ج) چگالی جریان  $10 \text{ A/dm}^2$

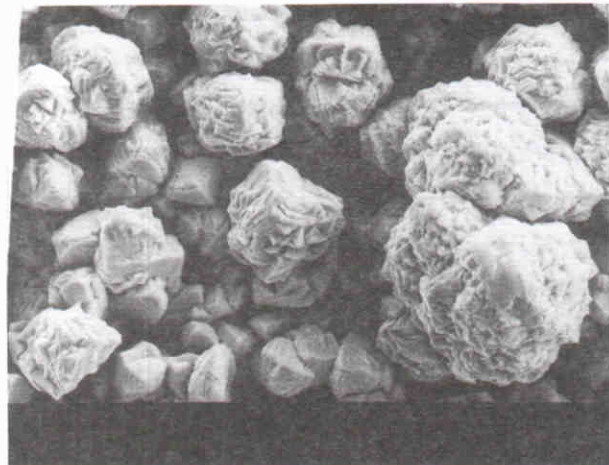
شکل ۱۲. الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) پوشش ایجاد شده در چگالی جریان‌های مختلف (زمان پوشش دهی: ۳ دقیقه، در جریان شدید)

مولکول‌های آلی غیر یونی هستند که جذب سطح کاتد می‌شوند. در رابطه به چگونگی جذب این مولکول‌ها روی سطح، دو سازوکار مختلف پیشنهاد شده است. [۵]

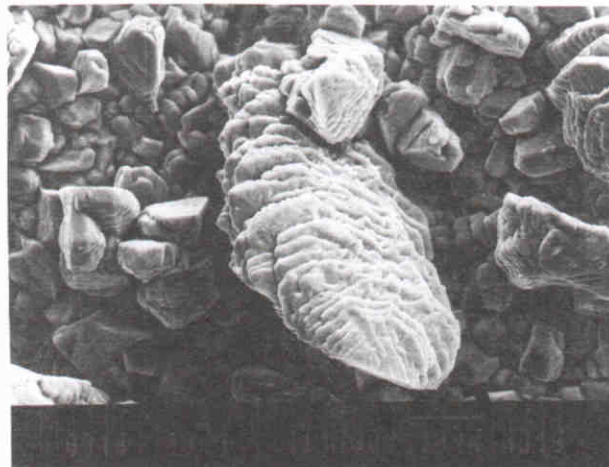
۱. در برخی از شرایط، بیشتر قسمت مولکول بر روی سطح قرار می‌گیرد، بنابراین اوربیتال‌های غیر اشتراکی اکسیژن و اوربیتال‌های قسمت حلقوی جذب اوربیتال‌های موضعی فلز می‌شود.

۲. در سایر شرایط، فقط یک قسمت محدودی از مولکول‌های آلی در نزدیکی سطح فلز قرار گرفته و باقی‌مانده‌ی مولکول در فاصله‌ی از سطح در فاز الکترولیت قرار می‌گیرد.

باجذب مواد افزودنی بر روی سطح، انرژی سطحی کاتد کاهش



شکل ۱۰. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش ایجاد شده در چگالی جریان  $10 \text{ A/dm}^2$  به مدت ۵ دقیقه در محلول ساکن، رشد پودری به خوبی مشهود است.



شکل ۱۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش ایجاد شده در محلول فاقد مواد افزودنی ( $6 \text{ A/dm}^2$  به مدت ۵ دقیقه و در جریان شدید).

در چگالی جریان  $10 \text{ A/dm}^2$ ، افزایش شدت همزدن تأثیر چندانی در شکل ندارد و در هر دو شرایط دانه‌های لایه‌یی به‌طور کاملاً فشرده به موازات هم رشد کرده‌اند.

#### اثر مواد افزودنی

مواد افزودنی اثر مهمی بر ساختار پوشش ونحوه‌ی بلوری شدن سطح دارند. شکل ۱۱، تصویر یک پوشش را در شرایطی که محلول فاقد مواد افزودنی است نشان می‌دهد. ابعاد دانه‌های بلوری کاملاً ناهمگون و غیر یکنواخت است و پوشش به‌دست آمده کیفیت نامطلوبی دارد. برای رسیدن به یک پوشش صاف و یکنواخت، نیاز به یک میدان الکتریکی یکنواخت بر روی سطح کاتد است. مواد افزودنی

وابستگی شدیدی به چگالی جریان دارد. به نظر می‌رسد که با تغییر چگالی جریان قطبش روی سطح کاتد به نحوی تغییر می‌کند که یک سری صفحات بلوری خاص تمایل بیشتری به رشد پیدا می‌کنند.

### نتیجه‌گیری

۱. شکل پوشش‌های الکترولیتی قلع متأثر از چگالی جریان، زمان پوشش‌دهی و همزدن محلول است.
۲. در چگالی جریان‌های کم ( $2A/dm^2$ ) به علت پایین بودن سرعت جوانه‌زنی، دانه‌ها ترجیحاً در جهت موازی با سطح کاتد رشد می‌کنند. بنابراین در این شرایط دانه‌های هم‌محور و مسطح تشکیل می‌شود.
۳. با افزایش چگالی جریان به  $6A/dm^2$  و  $10A/dm^2$ ، ساختار پوشش تغییری غیرمنتظره پیدا می‌کند. از آنجا که در چگالی جریان‌های بالا سرعت جوانه‌زنی خیلی بیشتر از سرعت رشد در جهت موازی سطح کاتد است، دانه‌ها به صورت لایه‌یی رشد می‌کنند که با افزایش چگالی جریان در این شرایط، فشردگی ساختار افزایش می‌یابد.
۴. اثر شدت همزدن محلول در شکل و رشد پوشش نسبت به چگالی جریان کم‌تر است. البته اثر شدت همزدن در چگالی جریان‌های پایین بیشتر مشهود است.
۵. بیشترین اثر همزدن در افزایش محدوده‌ی چگالی جریان کاری است. به طوری که در محلول ساکن در چگالی جریان‌های بالا ( $10A/dm^2$ ) رشد پوشش به صورت پودری است.
۶. مواد افزودنی نقش بسیار مهمی در نحوه‌ی بلوری شدن سطح دارند. عدم حضور این مواد در محلول باعث تشکیل دانه‌های کاملاً ناهمگون و غیر یکنواخت می‌شود.
۷. تجزیه‌ی اشعه‌ی ایکس (XRD) نشان می‌دهد که جهت رشد دانه‌های بلوری وابستگی شدیدی به چگالی جریان دارد.

یافته و در نتیجه تمام سطح شرایط یکسانی برای جذب خواهند داشت. در برخی از مراجع به اثر جذب ویژه یا جذب غیر ویژه مواد افزودنی بر روی ساختار بلوری قلع اشاره شده است.<sup>[۶]</sup> در صورتی که مواد افزودنی جذب ویژه نشوند - یعنی جذب آنها روی تمام صفحات بلوری صرف نظر از چگالی اتمی صفحات یکسان باشد، بلورهای تشکیل شده در آبکاری الکترولیتی، شکل هم‌محور دارند که به حالت کروی نزدیک است.<sup>[۶]</sup> این شرایط در چگالی جریان  $2A/dm^2$  مشاهده شده است. بنابراین می‌توان گفت که در چگالی جریان‌های کم، مواد افزودنی، جذب ویژه نمی‌شوند و بلورهای قلع به صورت هم‌محور و کروی رشد می‌کنند. اما در صورتی که مواد افزودنی جذب ویژه شوند، این مواد جذب یک‌سری از صفحات بلوری خاص شده و شدیداً مانع از رشد این صفحات می‌شوند. به عبارت دیگر سایر صفحات که جذب کم دارند به سرعت رشد می‌کنند و بلورهای قلع شکل لایه لایه پیدا می‌کنند.<sup>[۶]</sup> این شرایط در چگالی جریان‌های  $6A/dm^2$  و  $10A/dm^2$  نیز ملاحظه شده است. لذا می‌توان گفت که در چگالی جریان‌های بالا، مواد افزودنی جذب ویژه شده و بلورها به صورت لایه‌یی رشد می‌کنند.

شکل ۱۲، الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس پوشش‌های قلع ایجاد شده در چگالی جریان  $2A/dm^2$ ،  $6A/dm^2$  و  $10A/dm^2$  (با زمان پوشش دهی ۳ دقیقه با همزدن شدید محلول) را نشان می‌دهد. با توجه به این دیفرکتوگرام‌ها:

۱. پوشش‌های قلع ایجاد شده در چگالی جریان‌های مختلف ساختار بلوری دارند.
  ۲. در چگالی جریان  $2A/dm^2$  شدیدترین پیک مربوط به صفحه (۲۲۰) است، در حالی که در چگالی جریان  $6A/dm^2$  صفحه (۲۱۱) و در چگالی جریان  $10A/dm^2$  صفحه (۲۰۱) است.
- بنابراین با تغییر چگالی جریان، صفحات بلوری ترجیحاً در جهات خاصی رشد می‌کنند. یعنی جهت رشد دانه‌های بلوری

### منابع

1. Fredrick, A. and Lowenheim, "Modern Electroplating", The Electrochemical Society, 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York, p 377 (1968).
2. ASM, *Metals Handbook*, 2, 9<sup>th</sup> Ed, p 517 (1988).
3. ASTM Int, "Coating and surface treatment systems for metals", p 261 (1997).
4. A., Longly, et. al, "Investigation into effect of agitation on morphology of tin deposits", *Ironmaking and Steelmaking*, 24, (1), p 90 (1997).
5. G.A. Kokorin, et al., "Electron microscopic study of the influence of adsorption of surfactants on the crystallization of electrolytic tin deposits", *Sov. Elec.*, 20, (7), p 881 (1982).
6. M., Clarke and J. A., Berine, "Abnormal high throwing power and cathodic passivity in acid tin plating baths", *Electro-chemica Acta*, 12, p 205 (1967).