



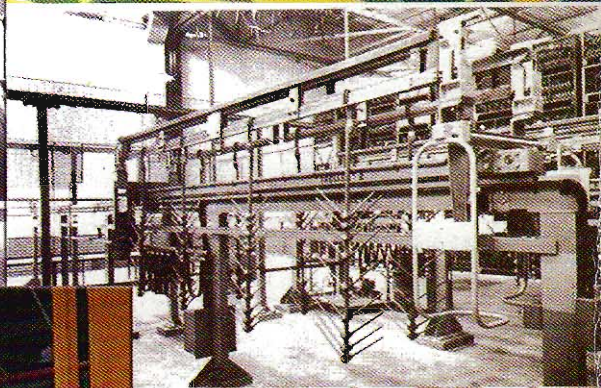
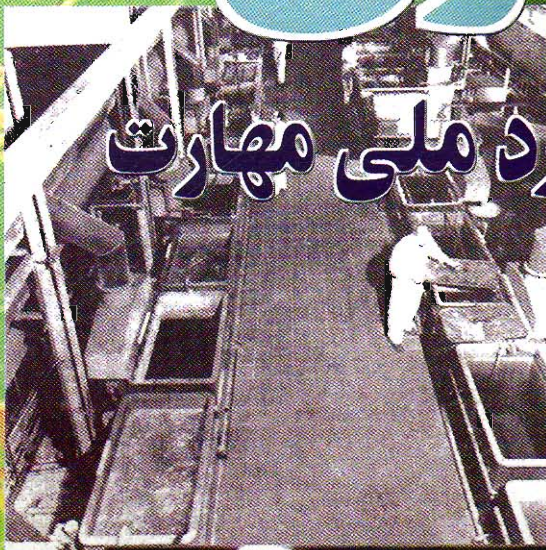
جمهوری اسلامی ایران
وزارت آموزش عالی و تحقیقاتی

سازمان آموزش عالی و تحقیقاتی کشور

کتاب درسی

آبکاری

بر اساس استاندارد ملی مهارت



کتاب درسی آبکاری براساس استاندارد ملی مهارت

(جلد اول)

سازمان آموزش فنی و حرفه ای کشور - مدیریت پژوهش

۱۳۸۰

میرزاپور، ناصر، ۱۳۲۴ -

کتاب درسی آیکاری براساس استاندارد ملی مهارت (جلد اول) / گردآورنده ناصر
میرزاپور. تهران : سازمان آموزش فنی و حرفه ای کشور، مدیریت پژوهش،
۱۳۸۰ -

ج. : مصور، جدول.

ISBN 964-7325-27-4 : ۶۵۰۰ ریال

فهرست نویسی براساس اطلاعات فیبا.

۱. آیکاری . ۲. فلزها -- پوشش . الف. سازمان آموزش فنی و حرفه ای کشور.
مدیریت پژوهش . ب. عنوان.

۶۷۱/۷۳۴

TS ۶۵۵ / م ۹ ک ۲

۳۴۰۵ - ۸۰ م

کتابخانه ملی ایران

نام کتاب : کتاب درسی آیکاری براساس استاندارد ملی مهارت (جلد اول)

گردآورنده : ناصر میرزاپور

حروفچین : لاله بهارلویی

صفحه آرا : زهره محمدحسینی

ناشر : سازمان آموزش فنی و حرفه ای کشور

تیراژ : ۳۰۰۰ جلد

نوبت چاپ : اول

سال انتشار : شهریور ۱۳۸۰

لیتوگرافی، چاپ و صحافی : چاپخانه سازمان آموزش فنی و حرفه ای کشور

ISBN : 964 - 7325 - 27 - 4

شابک : ۹۶۴ - ۷۳۲۵ - ۲۷ - ۴

کلیه حقوق برای سازمان آموزش فنی و حرفه ای کشور محفوظ می باشد.

بسمه تعالی

مقدمه

کلید موفقیت در رشد اقتصادی هر کشور در گرو آموزشهای فنی و حرفه ای است، امروزه انسانها به مدد فن آوری و ساخت انواع دستگاههای مدرن و ابزار صنعتی و وسایل و کالاهای نو، آسایش زندگی را فراهم ساخته و با ایجاد زیر ساختهای اقتصادی نظیر سدها، راهها، ارتباطات، امور کشاورزی، دامپروری، خدمات و . . . زندگانی مطلوب و دلپذیر توأم با کار را فراهم نموده اند.

بدیهی است در این ساختار، آنچه از همه مهمتر است نیروی انسانی ماهر و متخصص است، اما مشکل اصلی در اکثر جوامع و بخصوص کشورهای در حال توسعه، مساله ازدیاد نیروی انسانی غیر ماهر است. در نظام فعلی آموزشی کشور در سطوح عمومی و عالی بیشتر افراد بر مبنای آموزشهای غیر فنی تربیت می شوند، و توان کیفی آموزشهای عمومی برای ورود فارغ التحصیلان به بازار کار کافی نیست.

بدین جهت وزارت کار و امور اجتماعی طی ده سال گذشته، سعی خود را برای گسترش و بسط هر چه بیشتر آموزشهای فنی و حرفه ای از طریق سازمان آموزش فنی و حرفه ای کشور به کار گرفت، بطوریکه آمار نشان می دهد این رشد در زمینه های مختلف بیش از ۹۷۰/۶ درصد بوده است. امروزه در اکثر شهرها و حتی نقاط دور افتاده، مراکز سازمان به امر آموزشهای فنی و حرفه ای اشتغال دارند و همچنین با اعزام تیم های سیار آموزشی به اقصی نقاطی از میهن اسلامی که نیاز به آموزشهای فنی و حرفه ای دارند در کاهش این نقیصه همت گمارده اند.

در این راستا و برای آنکه علاقمندان به حرفه آموزی منابعی برای مطالعه در هر

درس پیش روی داشته باشند و همچنین برای آشنایی علاقمندان به چگونگی برگزاری آزمونهای مربوطه، کتابهای درسی و آموزشی متعددی توسط سازمان آموزش فنی و حرفه ای کشور منتشر گردیده، که یکی از عمده ترین اهداف آنها و کتاب حاضر این است که مطالب بگونه ای ساده و روشن برای کارآموز و کارگر بیان گردد.

کتاب حاضر بر مبنای اطلاعات و تجربیات مربیان و کارشناسان با تجربه سازمان تهیه گردیده که امید است در تعالی و افزایش مهارتهای حرفه ای به علاقمندان نقش موثری داشته باشد.

حسین کمالی

وزیر کار و امور اجتماعی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
۴	فصل اول
۴	تعاریف و اصول بنیادین آبکاری
۴	طراحی قطعه ها
۶	رسانایی الکتریکی
۱۳	روابط الکتریکی در آبکاری
۲۴	بازدهی شدت جریان
۲۷	روابط پتانسیل در آبکاری
۳۰	پتانسیل الکتروود
۴۴	سایر پتانسیل ها
۵۱	فصل دوم
۵۱	خوردگی (Corrosion)
۵۳	طبیعت فلز
۵۳	پوشش های حفاظتی
۵۴	عوامل موثر بر واکنش های خوردگی
۵۵	انواع خوردگی
۶۸	میزان خوردگی
۷۹	آزمایش های خوردگی
۸۴	فصل سوم
۸۴	آماده کردن قطعات برای آبکاری

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۸۴	آماده سازی شیمیایی قطعه ها برای آبکاری
۱۱۴	چدن ها
۱۱۴	فولاد زنگ نزن (ASTMB254)
۱۱۵	مس و آلیاژهای آن (ASTMB281)
۱۱۵	روی و آلیاژهای آن (ASTMB251)
۱۱۶	آلومینیوم و آلیاژهای آن (ASTMB213)
۱۳۲	هم زدن وان های شست و شو
۱۳۸	تصفیه آب
۱۴۲	فصل چهارم
۱۴۲	الکتروشیمی کاربردی در آبکاری
۱۴۲	مبانی
۱۴۴	حمام آبکاری
۱۴۷	جنبه های مختلف فرایندهای انباشت الکتروشیمیایی
۲۱۲	الکتریسته و آبکار
۲۲۳	فصل پنجم
۲۲۳	آبکاری روی
۲۲۴	روی
۲۲۸	خطرهای روی و نمک های آن
۲۳۶	آبکاری روی اسیدی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲۵۰	فصل ششم
۲۵۰	آبکاری کادمیم
۲۵۱	خطرهای کادمیم
۲۵۲	آبکاری کادمیم
۲۶۳	فصل هفتم
۲۶۳	آبکاری مس (Cu)
۲۶۸	آبکاری مس
۲۷۷	آبکاری مس اسیدی
۲۸۲	آنها

مقدمه

آبکاری به مفهوم علمی آن پیشینه چندانی ندارد، نخستین بار Elkington در سال ۱۸۳۶، Jacobi در سال ۱۸۳۹ و Jordan-Spenser از محلول های سیانیدی در آبکاری استفاده کردند، استفاده از نمکهای مذاب آبکاری نیز قدمت چندانی ندارد، و نخستین بار Davy در سال ۱۸۰۷ و سپس Bunsen در سال ۱۸۵۲ و Thum و Balbach در سال ۱۸۷۲ برای تصفیه مس از نمکهای مذاب استفاده کردند.

گرچه اصطلاحات Electroplating و Kaplama و Galvanotechnik به مفهوم آبکاری نیستند و می توان از اصطلاح «پوشش الکتریکی» به جای آنها استفاده کرد، با توجه به معادل سازی هایی که امروزه رایج شده اند و در اغلب موارد، بدور از مفهوم علمی و فنی آنهاست، استفاده از واژه آبکاری بهتر از سایر مفاهیمی است که در این مورد به کار می رود، بر این اساس، واژه آبکاری برای اصطلاح «پوشش الکتریکی» و به عبارت صحیح تر، الکترولیز به کار می رود. آبکاری، شاخه ای از الکتروشیمی است که در آن انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می شود، زیرا الکتروشیمی علمی است که تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی و بالعکس را مورد مطالعه قرار می دهد.

بنابراین، در آبکاری بخشی الکتروشیمی مورد توجه قرار می گیرد که با استفاده از انرژی الکتریکی مجموعه ای از واکنش های شیمیایی در محلول های الکترولیتی رخ می دهد که سرانجام، پوششی فلزی مورد نظر بر روی قطعه های فلزی و غیرفلزی رسوب داده می شود و این واکنش ها به اجمال به گروه های زیر تقسیم می شوند:

۱- واکنش هایی که ویژگی الکترولیتی دارند.

الف: الکترولیز

ب: تغلیظ الکترولیتی

ج: تصفیه الکترولیتی

د: آبکاری

هـ: موادی که بر اثر واکنش های اکسایش - کاهش به وجود می آیند (اکسیدهای فلزی، مواد آلی و . . .)؛

۲- الکترولیت های مذاب (تهیه فلزات قلیایی، آلومینیوم و . . .)؛

۳- واکنش های الکتروترمیکی (کلسیم کربور، سیان آمید، گرافیت و . . .)؛

۴- آلیاژهای کوره های الکتریکی آهن (فولاد و آلیاژهای مخصوص و . . .)؛

۵- واکنش هایی که در فاز گاز تحت تاثیر انرژی الکتریکی به وجود می آیند.

۶- گروه پیل های برگشت پذیر و برگشت ناپذیر

گرچه تقسیم بندی های دیگری نیز در این مورد وجود دارند، ولی کم و بیش مضمون آنها در آنچه که به طور خلاصه اشاره شد، مشترک است.

آبکاری به منظورهای مختلف و با روش های گوناگون انجام می شود، گرچه امروزه بیشتر فلزات بر روی قطعه ها نشانیده می شوند، ولی تحقیقات زیادی نیز برای نشانیدن مواد غیر فلزی بر روی قطعه های مختلف در دست بررسی است که موفقیت های در سطح آزمایشگاهی داشته اند. اهدافی که در آبکاری دنبال می شوند، به این شرح اند:

۱- حفاظت قطعه های اصلی در برابر خوردگی، مس، نیکل، کروم، فولاد و

روی ریخته گری؛

۲- تزئین قطعه ها با پوشش های زیبا و رنگین، نیکل، کروم و مس؛

۳- مقاوم کردن قطعه ها، آبکاری کروم سخت فولادها و نیکل الکترومس بر روی فولاد این نوع سختی بدون از دست دادن ویژگی چکش کاری ایجاد می شود، زیرا با آبکاری امکان به وجود آوردن سطوح سخت با حفظ هسته های چکش خوار و نرم ممکن است؛

۴- کاهش مقاومت الکتریکی، آبکاری طلا و نقره بر روی برنز، مس و . . .؛

۵- افزایش قابلیت جوشکاری و لحیم کاری قطعه ها و آبکاری قطع بر روی برنز؛

۶- به وجود آوردن شرایط مناسب عملیات تکمیل کاری، آبکاری نیکل زیر طلا

و یا کروم (زیرا نیکل از نفوذ طلا و کروم به فلد مینا جلوگیری می کند)؛

۷- افزایش قابلیت روغن کاری قطعه های تحت فشار، آبکاری نقره بر روی برنرها؛

۸- افزایش مقاومت قطعه های مینا در برابر حرارت و قدرت، آبکاری مس، کروم و نیکل بر روی پلاستیک ها (آبکاری پلاستیک)؛

۹- آبکاری قطعه های کنتاکتوری برای روشن و خاموش کردن دستگاه های حرارتی، آبکاری مس بر روی فولادها برای واکنش های کربنیزه کردن و آبکاری برنز بر روی فولادها برای واکنش های نیتروزاسیون؛

۱۰- آبکاری آلیاژی که به طور دقیق می توان از این روش برای ساخت آلیاژهای مورد نظر استفاده کرد؛

۱۱- الکتروفرورمینگ که می توان قطعه ها را با استفاده از آبکاری به شکل مورد نظر در آورد؛

۱۲- الکتروپولیشینگ که با این روش می توان تمیزکاری قطعه ها را انجام داد. امروزه با استفاده از روش های بسیار مدرن آبکاری و آبکاری در خلا، فرایندهای آن به دلخواه قابل کنترل است. و اساس آبکاری تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی است.

بنابراین، آبکاری و بنیادهای علمی و فنی اثبات شده آن، در اغلب صنایع کاربرد وسیعی یافته است ولی متأسفانه در این راستا، کارهای ناچیزی در کشور ما انجام گرفته و می گیرد در تخصص آبکاری که علم و هنر با هم توأم است، به آگاهی های کافی الکتروشیمی، علم مواد و الکتروسیسته نیاز دارد. بر این اساس، برای تحقیق و پژوهش در اصول آبکاری، ایجاد مراکز علمی و فنی از ضروریات است و این امر به عهده دست اندرکاران است و اسید است که سازمان آموزشی فنی و حرفه ای کشور با همکاری و همیاری مراکز آموزشی دیگر، صنایع و ارگانی های ذیربط قدم های موثرتری با ایجاد مرکز آموزشی آبکاری که مراحل آغازین آن نیز انجام شده است، بردارند.

فصل اول

تعاریف و اصول بنیادین آبکاری

طراحی قطعه ها:

در صنایع، قطعه ها را نه برای آبکاری، بلکه به سبب کاربردهای گوناگونی که دارند، طراحی می کنند. مثلاً قطعه ای که خوب طراحی شده باشد، باید در برابر خوردگی حاصل از عوامل محیط کار مقاوم باشد و ویژگی روغن کاری خوب با سایر شاخص های مورد نظر را داشته باشد. بنابراین؛ طراحی آنها برای آبکاری، بدون توجه به کاربردهای اصلی آنها انجام نمی شود.

طراحان با توجه به کاربردهای اصلی، قطعه ها و اجزای ماشین آلات و تجهیزات تولید را، به درخواست مهندسان و تکنولوژیست ها، طراحی می کنند که با شکل های معین پاسخگوی مقاومت های مکانیکی، دقت عمل و انعطاف پذیری در کار باشند و نیز قابلیت ساخت آسان در فرایند ساخت و تکمیل داشته باشند. لازمه این کار، دانش کافی طراحان است که بتوانند با ترسیم خطوط کلی و مشاوره با متخصصان به هدف مورد نظر برسند.

تا ۱۵۰ سال پیش طراحان امکانات چندانی در طراحی ماشین آلات نداشتند؛ زیرا اگر قطعه به مقاومت خوردگی نیاز داشت، معمولاً آن را از آلیاژهایی که در دسترس بودند، می ساختند. این آلیاژها معمولاً آلیاژهای برنز یا نیکل بودند. روش دیگر این بود که در پایان آن را آبکاری می کردند روش دیگر استفاده از فولادهای آبکاری شود با کادمیم و روی بوده اند که به عنوان آند فدا شونده عمل می کردند. با رشد صنایع و تغییرات فن آوری و به وجود آمدن محدودیت های ساخت قطعه ها با آلیاژهای مس و جایگزین کردن آنها با قطعه های فولادی با امکانات فنی و اقتصادی مناسب، آبکاری این قطعه ها با کروم مطرح شد که کاربرد صنعتی داشت. از سویی آبکاری تزئینی طلا و نقره نیز گسترش یافت. با آغاز جنگ جهانی دوم فن آوری آبکاری در سطوح مختلف آن توسعه چشمگیری یافت و ابزار چندین کاره ای برای

افزایش کیفیت قطعه‌ها عرضه شد که عناوین اجمالی آنها در مقدمه ذکر گردید و در جای خود نیز به تفصیل با دیدگاه‌های تئوری و عملی مورد بحث و تدقیق قرار خواهد گرفت.

بنابراین، در طراحی قطعه‌ها، زمانی که ویژگی مواد مشخص شد، مطالعات بر روی فرایندهای تکمیل قطعه‌های ساخته شده از مواد مینا انجام می‌شود که شامل تجزیه و تحلیل کاربردی و هزینه‌های تولید و مقرون به صرفه بودن آن در مقایسه با معیارهای دیگر است. گفته شده است که طراحان نخست به شکل‌های قطعه‌ها در ارتباط با کاربردی که دارند، اهمیت می‌دهند، نه به آبکاری آنها، ولی باید توجه داشت که شکل هندسی قطعه‌ها در آبکاری از ویژگی خاصی برخوردار است. قطعه‌های نوک تیز گود، برجسته، سوراخ‌های باز و کور و جز آنها، مشکلات بی‌شماری را در آبکاری به وجود می‌آورند. و سبب می‌شوند که قیمت فرایندهای تکمیل کاری و به ویژه آبکاری بالا برد. بنابراین، با کاهش این معایب، فرایندهای آبکاری به طرز چشمگیری به صورت کیفی و کمی رشد می‌یابند این معایب باید طوری کاهش یابند که به اهداف اصلی و کاربردی قطعه‌ها لطمه نزنند. در اینجا طراحی قطعه‌هایی که پاسخگویی هر دو مورد کاری باشند، به دانش علمی و فنی فراوانی نیاز دارند که در فرایندهای آبکاری کشور ما کمتر مورد توجه قرار می‌گیرند.

نکته‌ای که باید بدان توجه داشت این است که نیازی نیست طراحان قطعه‌های صنعتی خود متخصص فرایندهای گوناگون باشند، آنها تنها کافی است بتوانند نیازهای فنی خود را با کارشناسان صاحب نظر حل و فصل بکنند و در این مورد، باید زمینه‌هایی فراهم شود که طراح با متخصصان داخل و خارج از دستگاه مربوطه ارتباط‌های لازم را برقرار کند تا با مشورت با آنها به متناسب‌ترین طرح ممکن دست یابد.

گرچه امروز با پیشرفت فن آوری آبکاری، هر نوع قطعه‌ای را می‌توان آبکاری کرد ولی در مواردی نیز اشتباهات طراحی آنچنان عمیق است که مهارت متخصصان

آبکاری نیز برای اصلاح آنها فایده ای ندارد.

امروزه در ساخت قطعه های فضاپیماها از آبکاری های ترکیبی و آلیاژی به فراوانی استفاده می شود. بنابراین، امروزه طراحان به همکاری با کل مجموعه سازندگان قطعه ها، از آن شمار آبکاران، نیاز دارند. در اغلب صنایع کشور، قطعه ها در یک شرکت ساخته می شوند و در کارگاه هایی که از پیش هیچ ارتباط با سازندگان قطعه ها ندارند، آبکاری می شوند. این امر در فرایند کار و سپس تکمیل کاری مشکلات بی شماری به وجود می آورد که به سبب نبودن عدم همفکری و همکاری قبلی طراح با عوامل دیگر سازنده قطعه هاست.

رسانایی الکتریکی:

مفهوم رسانایی الکتریکی که در اینجا مطرح می شود، صورت کلی و پایه های اساسی آن است، بدیهی است که در بخش های مربوطه توضیحات کامل کاربردی آنها داده خواهد شد.

به طور کلی جریان الکتریکی بر اثر حرکت ذرات باردار، الکترون و یون در سیستم های متناسب خود به وجود می آید.

دانستنی های تئوری و کاربردی جامعی در کتاب و کتابچه های برق وجود دارد، بنابراین در این بخش از تشریح و توصیف الکتریسیته پرهیز می شود. و به طور خلاصه اشاره می شود که جریان الکتریکی به کار برده شده در آبکاری، جریان الکتریکی یکسو و یا مستقیم است، برق صنعتی جریانی متناوب دارد و نمی توان از آن در آبکاری استفاده کرد. جریان متناوب با استفاده از یکسوسازهای متناسب، مستقیم شده؛ و سپس از آن بر حسب نیاز، در آبکاری استفاده می شود.

گرچه جریان الکتریکی از حرکت ذرات باردار به وجود می آید ولی ماهیت و اثرات آن بر حسب نوع ذره بار و محیط رسانا، ویژگی های متفاوتی از خود، در محیطی که عبور می کند، به جای می گذارد که در اینجا به دو مورد آن که در آبکاری مطرح است اشاره می شود.

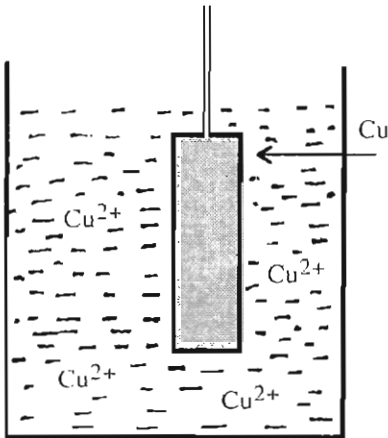
۱- رساناهای الکترونیکی و یا فلزی :

در این نوع رساناها، جریان الکتریکی به کمک الکترون های آزاد ایجاد می شود، و از ویژگی های آن گرم شدن سیستم، به وجود آمدن میدان مغناطیسی و جابه جا شدن ماده است فلزات، برخی اکسیدها و کربن از این نوع رساناها هستند. از ویژگی های دیگر این رساناهای الکتریکی این است که با افزایش حرارت مستقیم، رسانایی آنها کاهش می یابد و از رابطه زیر پیروی می کنند:

$$R_t = R_{25} [(1 + \alpha(\tau - 25))] \quad \alpha = \frac{dR}{dt} > 0$$

در این رابطه با افزایش حرارت رسانا، مقاومت آن بالا می رود و سرانجام با توجه به رابطه: $C = \frac{1}{R}$ که در آن مقاومت سیستم، C رسانای الکتریکی، ا درجه حرارت مورد نظر است، رسانایی الکتریکی کاهش می یابد.

۲- رساناهای الکترولیتی و یا یونی :



(شکل ۱-۱)

این نوع رساناها ضمن عبور جریان از سیستم گرم می شوند و عبور جریان سبب پیدایش میدان مغناطیسی می شود همچنین انتقال ماده نیز رخ می دهد و از این ویژگی انتقال ماده است که فرایندهای آبکاری در شکل های گوناگون رخ می دهد گرچه الکتروشیمی، کلیه پدیده های سطوح تماس رسانای الکترونیکی و الکترولیتی را بررسی می کند، ولی در عمل تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی مدنظر است.

شکل ۱-۱ نشان می دهد که الکتروود مس به داخل الکترولیتی که از مس تهیه شده است (Cu^{2+}) وارد می شود. براساس قوانین تعادل (چه شیمیایی و فیزیکی) زمانی

که جریانی از سیستم عبور نمی کند، سیستم حالت برگشت پذیر دارد، یعنی سیستم با ساز و کار برگشت پذیری به تعادل می رسد و با روش های ترمودینامیک شیمیایی واکنش های مربوطه را می توان بررسی کرد.

اگر از سیستم جریانی بگذرد، در آن صورت دیگر سیستم برگشت ناپذیر می شود و باید آن را با ساز و کارهای الکتروشیمیایی و کینتیک بررسی کرد در آن صورت به یک محیط الکترولیتی نیاز است که جریان الکتریکی از آن عبور کند، اما جریان الکتریکی، در محیط های الکترولیتی نه به کمک الکترون، بلکه به کمک یون ها انجام می شود. بنابراین، جریان الکتریکی یکسو در آبکاری به کمک رساناهای الکترونیکی به الکتروود می رسد و پس از آن به وسیله یون ها (کاتیون و آنیون)، در داخل محلول الکترولیت، برقرار می شود. بنابراین به ترمینال هایی که جریان الکتریکی را به داخل محلول می رسانند، الکتروود می گویند به قطبی که در آن عمل احیا (کاهش) انجام می شود کاتد و قطبی که در آن عمل اکسایش انجام می شود آنند می گویند. در یک پیل الکترولیتی که جریان الکتریکی را از یک منبع تغذیه می گیرد، آند را الکتروود مثبت و کاتد را الکتروود منفی می گویند؛ در حالی که در الکتروشیمی نامگذاری بر اساس مثبت و منفی هیچ مفهومی ندارد. یون هایی که به طرف آند حرکت می کنند، آنیون و یون هایی که به طرف کاتد حرکت می کنند کاتیون می گویند کاتیون ها بار منفی و آنیون ها بار مثبت دارند. محلولی که جریان الکتریکی از آن عبور می کند، الکترولیت نامیده می شود. به الکترولیتی که اطراف آند را می پوشاند آنولیت و به الکترولیتی اطراف کاتد را می پوشاند کاتولیت می گویند و فرایندی که در آن واکنش الکتروشیمیایی (آبکاری) انجام می شود، الکترولیز می گویند.

محلول های الکترولیت معمولاً از حل شدن نمک های معینی در آب به دست می آیند که با عمل یونیزاسیون به کاتیون و آنیون تفکیک می شوند و این نوع محلول ها را الکترولیت می گویند. موادی نیز وجود دارند که در آب حل می شوند، اما رسانایی الکتریکی ندارند، ساکارز مثال بارزی از این نمونه است

همچنین محلول های الکتروولیت تنها از انحلال نمک در آب بدست نمی آیند، بلکه از حل شدن مواد و یا حالت های مایع پاره ای از مواد نیز به دست می آیند، مانند اسیدها و بازها بسیاری از مواد، از شمار بنزین، ترکیبات آلی، ضمن مایع بودن رسانایی الکتریکی ندارند و علت آن به یونیزه نشدن آنهاست. در آبکاری موادی که ضمن انحلال در یکدیگر، ویژگی رسانایی الکتریکی پیدا می کنند حایز اهمیت فراوانی دارند.

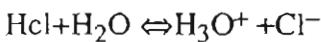
رسانایی الکتریکی در الکتروولیت با واکنش های شیمیایی و جا به جایی ماده همراه است و عامل رسانایی نیز یون ها هستند که از اتم و مولکولهای باردار به وجود آمده اند هر نوع بار الکتریکی نیز با یون مخصوص خود همراه می شود و تحت تاثیر پتانسیل مورد نظر حرکت می کند. چنانچه اشاره شد، رساناهای الکتروولیتی، شامل اسیدها، بازها، محلول های آبی نمک ها، نمک های مذاب، تعداد کمی از مواد جامد و گازهای گرم است. همچنین رساناهای الکتریکی دیگری وجود دارند. که در یکسوسازهای آبکاری به کار می روند که به آنها نیمه رسانا می گویند و حد واسط رساناهای الکترونیکی و الکتریکی قرار دارند که به این مواد در اصطلاح رساناهای درجه ۳ نیز می گویند. محلول های الکتروولیتی که در آبکاری به کار می روند اغلب، محلول های آبی نمک های معدنی فلزات پوشش دهنده اند.

با توجه به اینکه رسانایی الکتریکی فلزات و آلیاژهای آنها بسیار بیشتر از رسانایی الکتریکی الکتروولیت هاست، بنابراین در اغلب محاسبات که قطعه ها کوچک هستند، در فرایندهای آبکاری می توان از مقاومت آنها چشم پوشی کرد (البته اگر قطعه ها درازی آبکاری شوند باید مقاومت آنها را نیز در نظر گرفت).

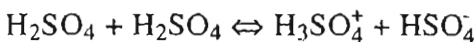
ضمن عبور جریان الکتریکی از رسانایی به رسانای دیگر، واکنش های شیمیایی ای رخ می دهد که به این نوع واکنش های اختصاصی واکنش های حد واسط می گویند در اغلب موارد پس از گذار از واکنش های حد واسط فراوان، سرانجام به آزاد شدن فلز و نشست آن بر روی کاتد منجر می شود.

غیر از موارد استثنایی، برای اغلب نمک های حقیقی ساختمان مولکولی مطرح

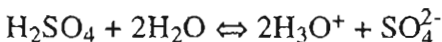
نیست، این موضوع چه در حالت جامد و چه در حالت مایع آنها مصداق دارد، و تنها باید رفتار آنها را ضمن انحلال و پدیده یونیزاسیون و تفکیک یونی برای آبکاری سنجید، این رفتارها نیز حاصل تاثیر متقابل ذرات باردار مخالفی است که در سیستم به وجود می آیند. در یک بلور نمک طعام که یک نمک نمونه است، هر یون سدیم به وسیله شش یون کلر و هر یون کلر به وسیله شش یون سدیم محاصره شده است که در مجموع مولکول سدیم کلرید را به وجود می آورند (البته سدیم کلرید مولکول نیست). در محلول های آبی الکترولیتی نیز نیروهای بین یونی لحظه ای وجود دارند، که بین جفت یون ها به وجود می آیند، نباید تصور کرد که مولکول های سدیم کلرید در محلول آبی آن وجود دارند. باید توجه داشت که در محلول آبی سدیم کلرید، تنها یون های Na^+ و Cl^- به همراه یون های H^+ و OH^- وجود دارند، به یکدیگر متصل اند و در دریای حلال، یون های حل شونده شناورند. پاره ای مواد به صورت خالص و محلول غلیظ آنها به صورت مولکول باقی می ماند، وقتی که این مواد در آب حل می شوند، یونیزه و تفکیک می شوند، مثلاً HCL غلیظ به صورت مولکول HCL در سیستم وجود دارد، هنگامی که در آب حل می شود، به این شکل یونیزه می شود.



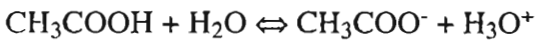
اسید سولفوریک خالص نیز، در حالت طبیعی در سیستم به این صورت یونیزه می شود.



افزون بر واکنش های کمپلکس دیگر، هنگامی که اسید سولفوریک در آب حل می شود، واکنش اصلی به این ترتیب رخ می دهد.



بازهای قوی مانند سدیم هیدرواکسید، نیز به یون های Na^+ و OH^- منفی یونیزه می شوند گرچه سدیم هیدرواکسید به طور کامل یونیزه می دارد، برخی بازها، نمک در آب به طور کامل یونیزه نمی شوند، مثلاً آمونیم استات $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ به طور کامل در آب یونیزه نمی شود. و یا استیک اسید و آمونیاک نیز به طور کامل یونیزه نمی شوند.



باید توجه داشت در هر دو نوع سیستم الکتروولیت ها (کامل و ناتمام) تعادل دینامیکی وجود دارد که آن را با دو پیکان نمایش می دهند. زمانی که محلول ها به طور کامل یونیزه شوند (قوی) و یا به طور نسبی یونیزه شوند (ضعیف) در هر دو حالت یون هایی به وجود می آیند که محیط را رسانا می کنند. چنانچه بیشتر نیز اشاره شد محلول ساکارز نمی تواند رسانایی الکتریکی داشته باشد زیرا یون های مورد نظر به اندازه کافی در محلول وجود ندارند.

در علامت گذاری یون ها، در مواردی با توجه به واکنش های میانی، برخلاف انتظار طور دیگر نمایش داده می شود، مثلاً در یونیزاسیون آب:



در اینجا H_3O^+ را می شد، به صورت H^+ که بهتر مبین آن است، نشان داد:



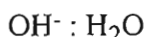
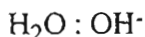
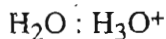
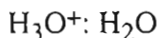
در صورتی که در ساز و کار یونیزاسیون در مرحله نخست به صورت H_3O^+ در می آید و بیانگر و هم ارز $\text{H}(\text{H}_2\text{O})^+$ است. نباید فرمول یونیزاسیون آب را به شکل یاد شده تصور کرد. در حقیقت یون هیدراته آن به شکل $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_x^+$ است (مقدار x عدد کامل و کوچکی است) پس بهتر است فرایند یونیزاسیون آب به شکل $\text{H}(\text{H}_2\text{O})^+$ نوشته شود تا H^+ . همچنین تعداد زیادی از یون ها به شکل هیدراته نوشته می شدند که با مولکول های همجوار آبی خود هم بسته شده اند. این فرایندها زمانی پدید می آیند که نمک های اضافی، محلول های آبی متبلور می شوند

و تعدادی از مولکولهای آب نیز به همراه نمک متبلور می شوند. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. . . در این نوع سیستم ها، تعداد مولکول های آب تبلور برابر میزان هیدراسیون نمک مورد نظر است که تعداد آب تبلور در مطالعات کینتیک فرایندهای آند و کاتد از اهمیت ویژه ای برخوردار است، ولی طبق عادت می توان در نوشتن فرمول واکنش های شیمیایی از نوشتن آنها چشم پوشی کرد، زیرا آنها در مجموع استوکیومتری واکنش ها به طور مستقیم شرکت نمی کنند. بدین علت است که معمولاً برای آسانی کار از واژه یون هیدروژن (H^+) برای تمامی سیستم های مربوطه استفاده می شود.

در الکترولیت هایی که رسانایی کافی دارند، یون ها، تحت تاثیر ولتاژ اعمال شده به طرف الکترودهای مخالف کشیده می شوند (کاتیون به طرف کاتد و آنیون به طرف آند) سرعت حرکت یون ها در الکترولیت ها بر حسب ویژگی هایی که دارند متفاوت است که ولتاژ یکسان رسانایی هر یک از یون ها در اصطلاح پویایی (Mobility) نامیده می شود که میزان کل رسانایی سیستم از جمع جبری پویایی یون های موجود در آن به دست می آید.

در اینجا نیز عامل دیگری خود را نشان می دهد که در محاسبه رسانایی کل سیستم باید آن را در نظر گرفت. پویایی یون های منفی در محلول های الکترولیت متفاوت است، مثلاً مقدار جریانی که برای حمل کاتیون ها مصرف می شود در اغلب موارد بیشتر از آنیون ها است. به کل جریانی که توسط یون مورد نظر حمل می شود Transferencey و یا عدد انتقال می گویند.

معمولاً یون های محلول های الکترولیتی به صورت واحد حرکت می کنند و به شکل محفظه ای اطراف مولکول های حلال را پوشش می دهند و بدین ترتیب اثر یون های مخالف را به تاخیر می اندازند. مثلاً در آب یون های هیدروژن (H^+) و هیدروکسید (OH^-) با ساز و کار متفاوتی حمل می شوند، زیرا در مرحله نخست مولکول آب تفکیک شده به اتم باردار هیدروژن (هسته هیدروژن و یا پروتون) تبدیل می شود که ساختمان و آرایش آن در محصول به این شکل است:



سرعت این فرایند بیشتر از حرکت H_3O^+ در محلول و یا حرکت $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_X^{2+}$ است بنابراین، پویایی یون هیدرونیوم و هیدروکسیل خیلی بیشتر از سایر یون ها است که این میزان به طور میانگین پنج برابر برای هیدرونیوم و سه ونیم برابر برای هیدروکسیل است، بنابراین، محلول های اسیدهای قوی و بازهای قوی، رسانایی بهتری از سایر محلول های آبی دارند و بر این اساس برای افزایش رسانایی الکترولیت ها از محلول های بازی و یا اسیدی قوی استفاده می شود.

روابط الکتریکی در آبکاری:

میشل فارادی شاید بزرگترین دانشمند تجربی تاریخ است که قوانین خود را در سال ۱۹۳۳ ارایه کرد که تا امروز بدون تغییر باقی مانده اند و این قوانین به این شرح اند:

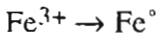
- ۱- مقدار ماده شیمیایی حاصل از الکترولیز محلول های شیمیایی متناسب با مقدار جریانی است که از آن محیط برای هر یک از عناصر شیمیایی عبور می کند.
- ۲- مقدار مواد مختلف آزاد شده متناسب با جریان الکتریکی مصرف شده و بر حسب اکیوالانس آنهاست. به عبارت دیگر مقدار معینی از جریان الکتریکی، مقدار اکیوالانس مساوی از عناصر گوناگون را آزاد می کند، بنابراین، می توان با اندازه گیری مقدار جریان الکتریکی عبور داده شده از سیستم مقدار اکیوالانس عناصر مختلف را محاسبه کرد و با در دست داشتن اکیوالانس مواد، می توان جرم آن را با مقدار الکتریسیته مصرفی محاسبه کرد. هیچ گونه استثنایی در قوانین فارادی وجود ندارد. هر نوع انحراف به وجود آمده تنها به سبب کیفیت واکنش های الکتروشیمیایی مورد نظر است که در طبیعت مواد شیمیایی مصرفی و شرایط کاری پیش می آید.

انتظار داریم که با عبور مقدار هم ارز جریان الکتریکی برای آزاد شدن یک گرم روی که باید در کاتد رسوب می کند، عملاً $0/85$ گرم روی به دست می آید، علت انحراف این است که ضمن آزاد شدن $0/85$ گرم روی، هیدروژن نیز که در محلول های آبی به مقدار بسیار زیادی وجود دارد، آزاد می شود، بنابراین، بخشی از انرژی الکتریکی، برای آزاد شدن هیدروژن مصرف می شود و علت انحرافی نیز به این سبب است.

در مثالی دیگر که، عکس واکنش قبلی است، با عبور مقدار هم ارز جریان الکتریکی باید یک گرم از آند در فرایند الکترولیز حل شود، ولی در عمل $1/1$ گرم از آند در این واکنش الکتروشیمیایی حل می شود، علت انحلال بیش از انتظار روی در سیستم به سبب واکنش های خوردگی است که بدون کمک انرژی الکتریکی رخ داده است، به عبارت دیگر، مجموعه فرایندهای خوردگی سیستم که هیچ گونه ارتباطی با انرژی الکتریکی مصرفی ندارند باعث خوردگی آره گرم روی می شوند در پاره ای موارد، عمل پاسیو شدن عکس آن را انجام می دهد و در مواردی نیز عوامل مثبت و منفی به صورت توأمان عمل می کنند که محاسبات خاص خود را دارند.

اگر پیل الکتروشیمیایی که به طور سری از الکترودهای مس و نقره تشکیل شده است به جریان الکتریکی وصل شود، در این صورت جریانی که از یک نیم پیل عبور می کند، از نیم پیل دیگر نیز عبور خواهد کرد با عبور یک کولن الکتروسیته مقدار $0/003293$ گرم مس آزاد می شود و از این رو برای آزاد شدن یک اتم گرم مس با جرم اتمی $63/54$ گرم به 192974 کولن نیاز هست، چون مس عنصری دو ظرفیتی است بنابراین برای آزاد شدن یک والانس گرم مس حدوداً 96485 کولن انرژی الکتریکی مصرف خواهد شد. از طرف دیگر اکیوالانس و یا هم ارز شیمیایی، عناصر برابر است با جرم اتمی تقسیم بر ظرفیت آن عنصر در آن واکنش شیمیایی، زیرا پاره ای از عناصر ظرفیت های متفاوتی بر اساس اکسایش و کاهش دارند، مثلاً گوگرد دارای ظرفیت های $2-$ تا 6 و منگنز $3-$ و $5-$ است، بنابراین،

برای به دست آوردن اکیوالانس و یا هم ارز شیمیایی عناصر، جرم اتمی را بر ظرفیت آن عنصر تقسیم می کنیم از طرف دیگر با عبور ۹۶۴۸۵ کولن انرژی الکتریکی، یک اکیوالانس از عناصر آزاد می شود. بنابراین، می توان با عبور دادن این مقدار انرژی الکتریکی یک اکیوالانس از هر عنصر شیمیایی را آزاد کرد. تمام عناصر جرم اتمی ثابت ولی اکیوالانس های متفاوتی دارند، مثلاً اگر آهنی از آهن (II) الکترولیز شود: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{\circ}$ ، تغییرات والانس آن ۲ جرم اتمی آن ۵۵/۸۵ و هم ارز شیمیایی آن نیز $\frac{۵۵/۸۵}{۲}$ است. اگر همین آهن از آهن (III) الکترولیز شود:



این بار تغییرات والانس آن ۳، جرم اتمی ثابت هم ارز شیمیایی برابر $\frac{۵۵/۸۵}{۳}$ است. همچنین در تبدیل آهن (III) به آهن (II) هم ارزشیابی برابر یک است

$$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$$

ذکر این نکته ضروری است که با عبور ۹۶۴۸۵ کولن الکتریسیته یک والانس گرم از هر عنصر آزاد می شود، از طرف دیگر ۹۶۴۸۷ کولن انرژی الکتریکی را با یک فارادی که با حرف (F) نمایش داده می شود، بیان می کنند که این امر در تمام ساز و کارهای الکترولیز صادق است، ولی در مورد محصولات جانبی ای که پس از این واکنش ها به دست می آید، صادق نیست، مثلاً اگر یک فارادی الکتریسیته از داخل محلول سدیم کلرید عبور کند، یک والانس گرم کلر، هیدروژن و هیدرواکسید سدیم آزاد می کند، که محصولات اولیه اند اکنون اگر بر اثر واکنش های جانبی سدیم هیپوکلریت و سدیم سدیم کلرات به دست آید. مقادیر مواد حاصل به مقدار جریان الکتریکی مصرفی بستگی ندارد، بلکه تابع شرایط واکنش های شیمیایی است که در آن محیط رخ می دهند، البته با تمهیدات لازم می توان از تولید محصولات ثانوی جلوگیری کرد.

چنانچه گفته شد، با استفاده از روابط قوانین فارادی، می توان جرم محصولات اولیه حاصل از الکترولیز را محاسبه کرد، مثلاً اگر محلول نترات نقره با شدت جریان $I=0.2A$ به مدت ۳۰ دقیقه الکترولیز شود، مقدار نقره آزاد شده به

شکل زیر محاسبه می شود.

$$q = it \quad \text{کولن } q =$$

$$0.2A \times 30M \times 30S = 360 \quad \text{کولن}$$

$$m_{Ag} \quad \text{زمان بر حسب ثانیه } t$$

$$m_{Ag} = \frac{q \times 107/87}{96500} = \frac{360}{96500} \times 107/87$$

$$m_{Ag} = 0.4022g$$

از طرف دیگر قانون دوم فارادی در تمام سیستم های الکترولیز صدق می کند و تابع درجه حرارت فشار و ویژگی دیگر آن نیست.

می دانیم که بار الکتریکی هر الکترون 1.6×10^{-19} کولن است، بنابراین تعداد الکترون های موجود در یک والانس گرم و یا یک فارادی الکتریسته برابر:

$\frac{96487}{1/6.02 \times 10^{-19}}$ است که همان عدد آووگادرو است. پس یک فارادی الکتریسته برابر بار الکترون های عدد آووگادرو است (C) و احدهای الکتریکی (واحد فرعی سیستم SI) برابر یک آمپر ثانیه است و آمپر (A) واحد جریان الکتریکی (واحد اصلی SI) و S واحد زمان (واحد اصل SI) می باشد و این نیز واحد نیروست که به جرم یک گرمی شتابی برابر 1 cm/S^2 می دهد و بین دین و نیوتن (N) واحد فرعی SI برای نیرو) رابطه ای به این صورت وجود دارد: $1 \text{ N} = 10^{-5} \text{ دین}$

گرچه دین واحد SI نیست ولی همانند سایر واحدهای رایج تا جایگزینی کامل واحدهای SI ناچاریم آن را به کار بریم. از قوانین فارادی نتیجه دیگری نیز به دست می آید و آن واحد الکتروستاتیک (esu) است نیروی جاذبه و یا دافعه دو بار الکتریکی q_1 و q_2 که به فاصله d از همدیگر قرار دارند، از رابطه زیر به دست می آید:

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{Dd^2}$$

D ثابت وی الکترونیک و مقدار آن در خلاء برابر یک $D=1$ است. بنابراین، واحد الکتروستاتیک عبارت از بار الکتریکی ای است که اگر در فاصله یک سانتی متری از بار منشاء قرار گیرند، با نیروی برابر یک دین یکدیگر را جذب و یا دفع می کنند.

این موضوع در الکترولیت ها اهمیت زیادی دارد، زیرا کاتیون و یا آنیون ها بر اساس همین رابطه یکدیگر را جذب و یا دفع می کنند. با این تعاریف $C=A.S$ و آمپر (A) عملی نیز مقدار الکتریسیته ای است که بتواند 118mg گرم نقره از محلول استاندارد نیترات نقره آزاد کند. برای آزاد کردن یک اکیوالانس نقره بر اساس قانون فارادی به یک کولن الکتریسیته نیاز است. با توجه به فرمول فارادی، می توان مقادیر مواد الکترولیز شده را به طور مستقیم با فرمول زیر محاسبه کرد:

$$m = \frac{I \times e \times t}{96500}$$

$$I = A \quad \text{زمان } t$$

$$m = \text{گرم} \quad \text{اکیوالانس } e$$

نکته ای که در استفاده از این فرمول اهمیت دارد، انتخاب واحدهای مناسب برای هر یک از نمادهاست، مثلاً اگر واحد شدت جریان آمپر باشد، در آن صورت مدت زمان ثانیه و جرم، گرم و اکیوالانس نیز بر حسب گرم خواهد بود. ولی اگر واحد جرم kg باشد در آن صورت می توان فرمول را به صورت kg/A.h و یا kg/A.day بیان کرد در این مورد بهتر است به جدول زیر مراجعه شود.

ظرفیت	$\frac{\text{A.h}}{\text{m}^2}$	شدت $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$\frac{\text{g}}{\text{A.h}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{c}}$	$\frac{\text{g}}{\text{f}}$	جرم اتمی	نماد	عنصر
۳	۸/۰۲۸	۲/۷۰	۰/۳۳۵۵	۰/۰۹۳۱۹	۸/۹۹۳	۲۶/۹۸	Al	آلومینیم
۲	۴/۱۲۱	۸/۶۴۲	۲/۰۹۷	۰/۵۸۲۴	۵۶/۲۰	۱۱۲/۴	Cd	کادمیم
۶	۲۲/۲۷	۷/۲۰	۰/۳۲۳۳	۰/۰۸۹۸۱	۸/۶۶۷	۵۱	Cr	کروم
۳	۱۱/۱۴		۰/۶۴۶۵	۰/۱۷۹۸	۱۷/۳۳			
۲	۸/۰۹۸	۸/۹	۱/۰۹۹	۰/۳۰۵۲	۲۹/۲۷	۵۸/۹۳	Co	کوبالت
۱	۳/۷۶۲	۸/۹۲	۲/۳۷۱	۰/۶۵۵۸	۶۳/۵	۶۳/۵۵	Cu	مس
۲	۷/۵۲۱		۱/۱۸۶	۰/۳۲۹۳	۳۱/۷۸			
۱	۲/۶۲۶	۱۹/۳	۷/۳۴۹	۲/۰۴۱	۱۹۷	۱۹۷	Au	طلا
۳	۷/۸۷۸		۲/۲۵۰	۰/۶۸۰۵	۶۵/۶۷			
۱	—	10^{-3}	۰/۰۳۶۷۶	۰/۰۱۰۴۵	۱/۰۰۸	۱/۰۰۸	H	هیدروژن

هم ارزهای الکتروشیمیایی

ظرفیت	$\frac{A.h}{m^2}$	شدت $\frac{g}{cm^3}$	$\frac{g}{A.h}$	$\frac{mg}{c}$	$\frac{g}{f}$	جرم اتمی	نماد	عنصر
۳	۸/۰۲۸	۲/۷۰	۰/۳۳۵۵	۰/۰۹۳۱۹	۸/۹۹۳	۲۶/۹۸	Al	آلومینیم
۲	۴/۱۲۱	۸/۶۴۲	۲/۰۹۷	۰/۵۸۲۴	۵۶/۲۰	۱۱۲/۴	Cd	کادمیم
۶	۲۲/۲۷	۷/۲۰	۰/۳۲۳۳	۰/۰۸۹۸۱	۸/۶۶۷	۵۱	Cr	کروم
۳	۱۱/۱۴		۰/۶۴۶۵	۰/۱۷۹۸	۱۷/۳۳			
۲	۸/۰۹۸	۸/۹	۱/۰۹۹	۰/۳۰۵۴	۲۹/۴۷	۵۸/۹۳	Co	کبالت
۱	۳/۷۶۲	۸/۹۲	۲/۳۷۱	۰/۶۵۵۸	۶۳/۵	۶۳/۵۵	Cu	مس
۲	۷/۵۲۱		۱/۱۸۶	۰/۳۲۹۳	۳۱/۷۸			
۱	۲/۶۲۶	۱۹/۳	۷/۳۴۹	۲/۰۴۱	۱۹۷	۱۹۷	Au	طلا
۳	۷/۸۷۸		۲/۴۵۰	۰/۶۸۰۵	۶۵/۶۷			
۱	—	$۰/۰۹ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۰۳۶۷۶	۰/۰۱۰۴۵	۱/۰۰۸	۱/۰۰۸	H	هیدروژن
۳	۱۱/۳۲	۷/۸۶	۰/۶۹۴۳	۰/۱۹۲۸	۱۸/۶۱	۵۵/۸۴	Fe	آهن
۲	۷/۵۴۳		۱/۰۴۲	۰/۲۸۹۳	۲۷/۹۲			
۲	۸/۱۲۸	۸/۹۰	۱/۰۹۵	۰/۳۰۴۲	۲۹/۳۶	۵۸/۷۱	Vi	نیکل
۲	—	۰/۰۰۱۳۳۱	۰/۲۹۸۴	۰/۰۸۲۹۰	۸	۱۶	O	اکسیژن
۴	۱۱/۲۰	۲۱/۴۵	۱/۸۲۰	۰/۵۰۵۵	۴۸/۷۸	۱۹۵/۱	Pt	پلاتین
۱	۲/۶۰۹	۱۰/۵۰	۴/۰۲۵	۱/۱۱۸	۱۰۷/۹	۱۰۷/۹	Ag	نقره
۲	۵/۸۵۲	۷/۱۴	۱/۲۲۰	۰/۳۳۸۸	۳۲/۶۹	۶۵/۳۸	Zn	روی

پتانسیل الکترودهای استاندارد در 25°C

محلول اسیدی	
نیم واکنش	(ولت)°
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-۳٫۰۴۵
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-۲٫۹۲۵
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-۲٫۹۲۵
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-۲٫۹۲۳
$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ra}$	-۲٫۹۱۶
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-۲٫۹۰۶
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	-۲٫۸۸۸
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-۲٫۸۶۶
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-۲٫۷۱۴
$\text{Ce}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}$	-۲٫۴۸۳
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-۲٫۳۶۳
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-۱٫۸۴۷
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-۱٫۶۶۲
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-۱٫۱۸۰
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-۰٫۷۶۲۸
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-۰٫۷۴۴
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga}$	-۰٫۵۲۹
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-۰٫۴۴۰۲
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-۰٫۴۰۸
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-۰٫۴۰۲۹
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-۰٫۳۵۸۸
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-۰٫۳۳۶۳
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-۰٫۲۷۷
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-۰٫۲۷۶
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-۰٫۲۵۰
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-۰٫۱۳۶

پتانسیل الکترودهای استاندارد در ۲۵ °C

محلول اسیدی	
نیم واکنش	°(ولت)
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-۰/۱۲۶
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	-۰/۰۰۰۰
$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	+۰/۱۴۲
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+۰/۱۵
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+۰/۱۷۲
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$	+۰/۲۲۲۲
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+۰/۳۳۷
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S + 3H_2O$	+۰/۴۵۰
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	+۰/۵۲۱
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+۰/۵۳۵۵
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+۰/۵۶۴
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+۰/۶۸۵۴
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+۰/۷۷۱
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+۰/۷۸۸
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+۰/۷۹۹۱
$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2O_4 + 2H_2O$	+۰/۸۰۳
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+۰/۸۵۴
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+۰/۹۲۰
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+۰/۹۶
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+۱/۰۶۵۲
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+۱/۲۲۹
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+۱/۲۳
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	+۱/۲۵
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+۱/۳۳
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+۱/۳۵۹۵
$Au^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Au^+$	+۱/۴۰۲
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+۱/۴۵۵

پتانسیل الکترودهای استاندارد در ۲۵ °C

محلول اسیدی	
نیم واکنش	°(ولت)
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+۱/۴۹۸
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	+۱/۵۱
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+۱/۵۱
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+۱/۶۱
$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+۱/۶۳
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+۱/۶۸۲
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+۱/۶۹۱
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+۱/۶۹۵
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+۱/۷۷۶
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+۱/۸۰۸
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+۲/۰۱
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+۲/۰۷
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+۲/۸۷

پتانسیل الکترودهای استاندارد در 25°C

محلول قلیایی	
نیم واکنش	°(ولت)
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-۲/۳۳
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-۱/۲۱۵
$\text{Fe}(\text{OH})_4 + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-۰/۸۷۷
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-۰/۸۲۸۰۶
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-۰/۸۰۹
$\text{S} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{S}^{2-}$	-۰/۴۴۷
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-۰/۱۳
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-۰/۰۱
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \Leftrightarrow 4\text{OH}^-$	-۰/۴۰۱
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-۰/۴۹۰
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow 3\text{OH}^-$	+۰/۸۷۸

اگر ولتاژ مصرفی سل الکتروشیمیایی معلوم باشد، انرژی مصرفی سیستم را می توان به راحتی محاسبه کرد، فرمول محاسبه عبارت است از: $w.h = A.h \times v$ و یا $W_s = v \times s$ که آن هم برابر یک ژول است همچنین با تغییر پارامترها مقدار انرژی بر حسب واحدهای مختلف قابل محاسبه است. محاسبه مقدار الکتریسته جریان یافته از یک سل را می توان با روش های مختلف انجام داد بدین منظور در فرایندهایی که چندان دقیق نیستند، می توان از آمپر متر که در مدار به طور سری قرار داده می شود، استفاده کرد. سپس میانگین اندازه گیری های فواصل مختلف را که با کرومومتر انجام می شود، به عنوان مقدار الکتریسته عبوری از سل قبول کرد.

برای اندازه گیری دقیق می توان از کولن متر استفاده کرد. کولن متر نیز یک سل الکتروشیمیایی است که به طور سری به سل آزمون بسته می شود، نکته قابل توجه این است که نباید هیچ گونه واکنش الکتروشیمیایی در الکترودها رخ دهد، بهترین کولن متر برای این کار، کولن متر نقره ای، مس و ید است. در دو کولن متر اول مقدار نقره و مس الکترولیز شده حساب و سپس براساس جرم آنها مقدار جریان محاسبه می شود. در نمونه سوم، ید آزاد شده تیترا می شود و براساس ید آزاد شده و با استفاده از رابطه فارادی مقدار جریان حساب می شود.

انواع گوناگون کولن متر الکتروشیمیایی و سایر کولن مترهای منطقی دیگر در این راستا به کار برده می شوند که مناسب ترین آنها که در کارگاه های آبکاری استفاده می شود، کولن متر مس است.

الکترودهای کولن متر مس از ورق های خالص مس هستند و الکترولیت مورد نظر نیز از ۱۵۰ گرم سولفات مس $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ، ۵۰ گرم سولفوریک اسید، ۵۰ میلی لیتر اتانول و یک لیتر آب مقطر تهیه می شود. اضافه کردن اتانول به سبب جلوگیری از واکنش جانبی $cu^{2+} \rightarrow cu^+$ است، زیرا از سطح الکترولیت اکسیژن جذب و در این شرایط اتانول به آرامی اکسیده شده به استون و استیک اسید تبدیل می شود، ولی اغلب از این مورد چشم پوشی می شود. شدت جریان کاتدی باید $20-200 A/m^2$ باشد. همچنین الکترولیت را می توان با جریان کمی از گاز کربن

دی اکسید هم زد . اندازه الکترودها را می توان با اندازه گیری میزان شدت جریان به دست آورد . با توجه به اینکه اکیوالانس مس $31.77g/F$ است ، رسوب یک گرم مس برابر 30.37 کولن الکتریسته است .

بازدهی شدت جریان:

واکنش های شیمیایی انجام شده در الکترودها ، متناسب با جریان عبوری از مدار آبکاری است . در آبکاری نه با یک واکنش الکتروشیمیایی ، بلکه همزمان با چندین واکنش سروکار داریم . هر نوع انرژی الکتریکی ای که به غیر از هدف آبکاری در واکنش های شیمیایی مصرف می شود ، هدر رفته تلقی می گردد . هدف در آبکاری نشانیدن ماده مورد نظر در کاتد با استفاده از جریان الکتریکی است و یا این که این ماده از آنند حل شود . در فرایند آبکاری گاز هیدروژن از کاتد و اکسیژن از آنند آزاد می شود که خود یک فرایند ناخواستنی است و باعث مصرف انرژی الکتریکی می شود و سرانجام بازدهی را کاهش می دهد . بازدهی جریان (C.E) از رابطه زیر به

$$\text{دست می آید: } \frac{C.E=100 \times \text{Act}}{\text{Theo}}$$

در این رابطه (C.E) بازدهی جریان ، (Act) مقدار فلز آزاد شده در کاتد و یا حل شده از آنند و (Theo) مقدار فلز آزاد شده تئوری (اسمی) است که براساس فرمول فارادی براساس انرژی الکتریکی مصرف شده به دست خواهد آمد . بنابراین ، بازدهی جریان کاتدی برابر واکنش کاتدی و بازدهی جریان آنندی نیز برابر واکنش آنندی است .

شدت جریان :

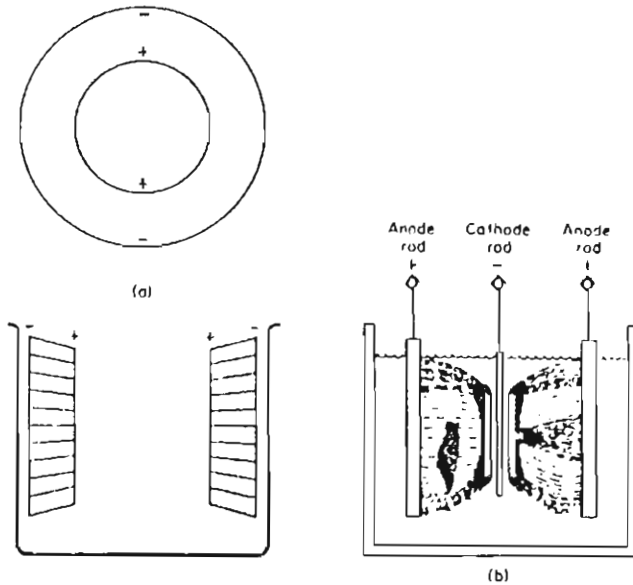
آگاهی از مقدار جریان عبوری از سل ، امکان محاسبه مقدار محصول رسوب شده در کاتد را فراهم می کند ، در آبکاری تنها به مقدار ماده رسوب داده شده نمی پردازند که با ضخامت معینی در سطوح مختلف قطعه نشست کرده است ، بلکه

با میانگین این قشر رسوب داده شده و توزیع آن در سطح کاتد سر و کار دارند. ضخامت میانگین تابع دو عامل کل رسوب و سطحی است که این رسوب در آن نشست کرده است. توزیع این رسوب نیز تابع چگونگی پوشش سطح کاتد است، بنابراین، در آبکاری عاملی که روی شدت جریان اثر می گذارد اهمیت ویژه ای دارد و تکائف جریان نامیده می شود که برحسب آمپر بر واحد سطح الکتروود بیان می شود. که معمول ترین آن به صورت A/m^2 است، ولی برحسب mA/cm^2 و A/dm^2 و یا A/ft^2 (در مواردی به صورت ASF نوشته می شود که این نوع نوشتن توصیه نمی شود)

یکی از عمده ترین عوامل آبکاری شدت جریان است که نمایه های آن در بخش های بعدی خواهد آمد، شدت جریان در آبکاری برحسب آمپر بر واحد سطح بیان می شود. اغلب از ویژگی های مورد نظر سطح الکتروودها آگاهی چندانی در دست نیست مگر اینکه سطح آن کاملاً صاف و صیقلی باشد تا بتوان با روش های متعارف مساحت آن را تعیین کرد بر این اساس، بهتر است سطح ظاهری را سطح واقعی تلقی کرد، مگر در موارد خاصی که برخی موارد مانند وضع الکتروود و عوامل تئوریک و تفاوت های ناصافی آن باعث محاسبه دقیق خواهد شد.

توزیع جریان:

جریان الکتریکی در محلول الکترولیت آبکاری با توجه به میانگین سطح الکتروود توزیع می شود. مگر برای سطوح قطعه های با شکل هندسی ساده در حالی که کاتد و آند هم مرکز باشند و جریان نیز در سطح کاتد یکنواخت نباشد. توزیع عملی جریان بر سطح کاتد پیچیده تر است، گرچه از روی شکل هندسی الکتروود به راحتی قابل محاسبه است.



(شکل ۱-۲) - توزیع جریان آند و کاتد هم مرکز ، (h) کاتد شکل داده شده .
 بسته بودن خطوط نشانگر توزیع جریان است .

با توجه به شکل (۱-۲) مشخص می شود که جریان بیشتر در لبه و برجستگی ها متمرکز شده است ، اگر مقاومت محلول خیلی کم باشد (خیلی کمتر از اندازه معمول) ، در آن صورت جریان به قطعه هایی که نزدیکترند هستند ، بیشتر می رسد تا به آنها که در فواصل دورتری قرار دارند این امر در مورد قطعه هایی که شکل هندسی بسیار ساده ای دارند نیز صادق است .

زمانی که پوشش نازکی در آبکاری مطرح باشد ، رسوب اضافی بر روی قطعه های کار به عنوان ضایعات محسوب می شود ، هر چه فلز ارزش بیشتری داشته باشد ، به همان اندازه این ضایعات بیشتر خواهد بود . بنابراین ، آبکاران باید تلاش بیشتری کنند تا موقعیت کاتد را در وان های آبکاری ، برای جلوگیری از ضایعات ، تنظیم کنند که طراحی مناسب قطعه ها در جلوگیری از این نقیصه نقش مهمی بازی می کند و پوشش یکنواختی را نیز برای قطعه فراهم می سازد .

پاره ای از محلول های آبکاری نیز می توانند، حداقل و حداکثر پوشش مورد نظر را به حد ایتیم مناسب نزدیک تر کنند، این نوع محلول ها که قدرت پرتاب مناسبی دارند، امکان توزیع یکنواخت جریان و به دست آمدن پوشش یکنواخت را فراهم می سازند.

قدرت پرتاب را می توان به عنوان افزایشده قدرت توزیع فلز بر سطوح قطعه ها تعریف کرد. این امر یکی از عمده ترین ویژگی های آبکاری است که در این باره در بخش های بعدی به تفصیل بحث خواهد شد.

روابط پتانسیل در آبکاری:

در بخش پیشین درباره روابط جریان الکتریکی و اثرات آن در آبکاری و چگونگی توزیع آن بحث و گفته شد که مقدار حداقلی از جریان باعث حداقل تغییرات شیمیایی در سیستم آبکاری می شود. این جریان الکتریکی در سیستم با یک فشار الکتریکی معین وارد می شود و از قوانین اهم نیز پیروی می کند:

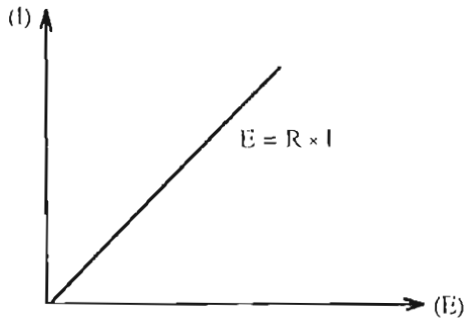
$$E = I \times R$$

E = ولت

I = آمپر

R = اهم

باید توجه داشت که مقاومت الکتریکی محلول های الکترولیتی خیلی بیشتر از هادی های فلزی است. مثلاً مقاومت محلول سدیم کلرید یک درصد، پنجاه میلیون بار بیشتر از مس هم مقطع خود است. بر این اساس، در محاسبات آبکاری معمولاً مقاومت های فلزی را به حساب نمی آورند. زیرا مدارهای خارج از محلول الکترولیت تنها عامل ولتاژ جریان را برای آبکاری که بین الکترولیت و حداقل دو الکتروود آند و کاتد رخ می دهد، فراهم می آورند. این رابطه در داخل سیستم آبکاری همانند آنچه در هادی های فلزی که در شکل (۳-۱) مشاهده می شود، نیست.



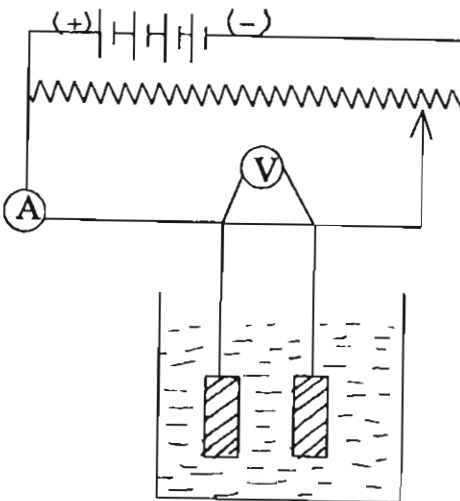
شکل ۱-۳ قانون اهم

هرگاه به یک محلول اسید سولفوریک دو مفتول پلاتین وارد کنیم، رابطه
 $I = I(V)$ برقرار خواهد شد.

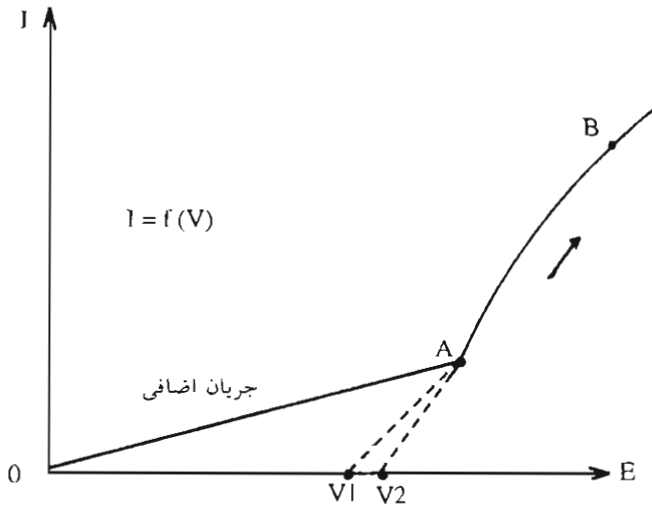
در آغاز کار، پتانسیل هر دو الکترود یکسان و نیروی الکترود موتوری پیل صفر

است.
 $e = e \Rightarrow E = 0$
 پیل کاتد آند

اکنون اگر این پیل به یک منبع تغذیه الکتریکی که در شکل (۱-۴) دیده می شود
 وصل شود.



شکل ۱-۴

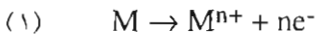


منحنی OB، همانند آنچه در مرحله نخست بود، نیست زیرا پلاریزاسیون حاصل از مقاومت و یا اهمی (Z₀) پلاریزاسیون غلظت (Z_c) و پلاریزاسیون فعال سازی و یا آکتیواسیون (Z_a) دخالت کرده، منحنی را از شکل مناسب خود خارج می کنند و افزون این عوامل دیگری نیز در انحراف منحنی دخالت دارند که (e:at) پتانسیل برگشت پذیری آندی پتانسیل های اضافی آند و کاتد و پتانسیل برگشت پذیری کاتد و افت اهمی از آن شمارند.

از این ویژگی ها برای آلیاژ سازی و جدا کردن فلزات از یک محصول الکترو لیت استفاده می کنند که در بخش آلیاژ سازی با الکترو لیز به آن می پردازیم. چنانچه مشاهده شد روابط پتانسیل بین الکترودها و الکترو لیت مستقیم و خطی نیست و عوامل زیادی در آن دخالت دارند که از آن جمله زیادی ولتاژ است که سبب پاره ای انحرافات می شود. در این امر، عامل پلاریزاسیون و عوامل دیگری دخالت دارند که در جای خود مورد بحث قرار خواهند گرفت.

پتانسیل الکتروود:

هر گاه الکتروودی وارد محلول الکتروولیت بشود، تعادل دینامیک الکتروشیمیایی بین فلز (الکتروود) و یون های الکتروولیت (کاتیون) به وجود می آید که فرمول آن به این صورت است: (الکترون = e)



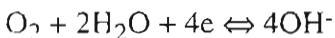
در فرایند برگشتی و یا بعدی، یون ها (کاتیون) با گرفتن الکترون و یا از دست دادن بار کاتیونی آزاد می شود



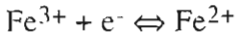
اگر در سیستم ولتاژ خارجی وجود نداشته باشد، تعادل دینامیک برقرار خواهد شد. هر گاه سرعت واکنش در هر طرف، باعث تغییر سرعت واکنش در طرف دیگر خواهد شد که سرانجام به تعادل جدیدی خواهد رسید، به عبارت دیگر، یون های الکتروولیت به همان سرعتی که وارد آن می شوند، به همان سرعت نیز به الکتروودها بر خواهند گشت. این عمل تازمانی که عوامل خارجی در سیستم دخالت نکنند، ادامه خواهد یافت. شایان گفتن است که با تغییر عوامل سیستم، پراکنندگی الکتریکی در سیستم به وجود می آید، اگر یونیزاسیون قبلی سریع تر باشد می بایستی در آن صورت باید، فلز در مقایسه با الکتروود بار منفی خواهد داشت، به این ساز و کار، یعنی تفاوت پتانسیل الکتریکی بین الکتروود (فلز) و محلول الکتروولیت را، پتانسیل الکتروود می گویند. همچنین در پاره ای موارد پتانسیل الکتروودی با پتانسیل اعمال شده فلز فرق دارد، مثلاً اگر گاز هیدروژن با پلاتین از محلولی که در آن یون های هیدروژن وجود دارد، متصاعد شود، پتانسیل از تابع زیر پیروی می کند:



برای آزاد کردن هیدروژن می توان از الکتروودهای دیگری نیز استفاده کرد، در آن صورت، بدیهی است پتانسیل الکتروود همانند پتانسیل آن با پلاتین نخواهد بود و انحرافات از آن خواهد داشت این مثال درباره تمام عناصر صدق می کند.



اگر فلز در دو حالت یونی متفاوت باشد، فرایند زیر رخ می دهد:



معادله فوق نشان دهنده پتانسیل اکسایش-کاهش (Redox) و یا (O.R.P) است و تفاوت اساسی بین آن و سایر واکنش های اکسایش-کاهش وجود ندارد. به چنانچه اشاره شد، شمای کلی آنها به صورت $M^{2+} + 2e \rightleftharpoons M$ است. روابط پتانسیل الکتروود و الکتروولیت رانرنست (Nemst) در پیل های الکتروشیمیایی به صورت زیر ارایه کرده است:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \times \frac{a}{am}$$

E° : پتانسیل استاندارد هر ماده و یا الکتروود

E : پتانسیل واقعی سیستم

R : ثابت گاز بر حسب $J.K^{-1}.mol^{-1}$ (۸,۳۱)

n : والانس عنصر مربوطه

a_m : آکتیویته فلز

a : آکتیویته یون

T : درجه حرارت بر حسب کلون

F : فارادی

اگر در آبکاری واکنش های الکتروشیمیایی، محاسبات تقریبی مطرح شود، می توان به جای (a) از عامل غلظت (c) استفاده کرد. $c = \alpha \cdot c$

(c) غلظت استوکیومتری و (α) درجه یونیزاسیون است که براساس رسانایی الکتروولیتی مشخص می شود. (c) غلظت یون های فلزی است. در صورتی که a و یا $c = a = 1$ باشد، در آن صورت $\ln a = 0$ در آن صورت $E = E^\circ$ خواهد بود و پتانسیل استاندارد برابر پتانسیل واقعی پیل خواهد شد و پتانسیلی است که ضمن تماس الکتروود با محصول الکتروولیتی که دارای یون الکتروود مورد نظر است، آکتیویته آن

نیز برابر واحد است. ضمناً براساس قرارداد، پتانسیل الکترودهیدروژن در تمام درجه حرارت های سیستم برابر صفر است.

با توجه به اینکه پتانسیل الکتریکی الکترودها را نمی توان به تنهایی اندازه گیری کرد، برای این کار از الکترودهای شاهد، هیدروژن و جز آنها که پتانسیل الکتریکی آنها معلوم است، استفاده می شود. با توجه به جدول یونیزاسیون و یا جدول تانسیون عناصر که در آخر کتاب آمده است، عناصری که پتانسیل منفی زیادی دارند، تمایل بیشتری به حالت یون شدن دارند. در نتیجه از قابلیت انحلال بهتری برخوردارند که بیشتر از فلزات مینا هستند.

فلزاتی که پتانسیل الکترودی مثبت دارند، تمایل زیادی به حالت آزاد دارند و اغلب از فلزات اصیل هستند. گرچه بررسی پتانسیل الکترودی عناصر براساس آنچه که گفته شد، مورد قبول همه کشور نیست، ولی تنها در علامت آنها اختلاف وجود دارد و قدر مطلق آنها یکی است.

سری الکتروموتوری عناصر برای شیمی دان ها آشناست، عناصر بالای جدول تانسیون می توانند جایگزین فلزات پایین جدول تانسیون شوند، به عبارت دیگر، فلز مثبت جای فلز منفی را می گیرد. هرگاه به داخل محلول سولفات مس، میله آهنی وارد کنیم، پس از مدتی بر روی میله آهنی قشری از مس رسوب می کند.



باید توجه کرد که این مورد در تمام فرایندها صادق است، زیرا عوامل دیگری نیز در این امر دخالت دارند. عوامل کینتیک همانند عوامل تئوریک دارای اهمیت اند همچنین باید آکتیویته را برای یون های فلزات به صورت واحد محاسبه کرد،

پتانسیل‌های ردکس (Redox)

واکنش در محلولهای اسیدی	e° volt
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3.045
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2.925
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2.714
$\text{Mg}^{++} + 2e = \text{Mg}$	-2.37
$\text{Al}^{+++} + 3e = \text{Al}$	-1.66
$\text{Zn}^{++} + 2e = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Cr}^{+++} + 3e = \text{Cr}$	-0.74
$\text{Fe}^{++} + 2e = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cr}^{+++} + e = \text{Cr}^{++}$	-0.41
$\text{Cd}^{++} + 2e = \text{Cd}$	-0.403
$\text{Ti}^{+++} + e = \text{Ti}^{++}$	hes - 0.37
$\text{PbSO}_4 + 2e = \text{Pb} + \text{SO}_4^{-}$	-0.356
$\text{V}^{+++} + e = \text{V}^{++}$	-0.255
$\text{Ni}^{++} + 2e = \text{Ni}$	-0.250
$\text{Sn}^{++} + 2e = \text{Sn}$	-0.136
$\text{Pb}^{++} + 2e = \text{Pb}$	-0.126
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	-0.00
$\text{Sn}^{++++} + 2e = \text{Sn}^{++}$	0.15
$\text{Cu}^{++} + e = \text{Cu}^+$	0.153
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}$	0.2223
$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e = \text{HgCl}^-$ (N. الکتروود کالومل)	0.2802
$\text{Cu}^{++} + 2e = \text{Cu}$	0.337
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{--} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$	0.36
$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	0.521
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	0.682

واکنش در محلولهای اسیدی	e° volt
$\frac{1}{2} C_6H_{14}O_2 + H^+ + e = \frac{1}{2} C_6H_6O_2$	0.6996
$Fe^{+++} + e = Fe^{++}$	0.771
$Hg_2^{++} + 2e = 2Hg$	0.789
$Ag^+ + e = 2Hg$	0.7991
$2Hg^{++} + 2e = Hg_2^{++}$	0.920
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{++} + 2H_2O$	1.23
$Cr_2O_7 = + 14H^+ + 6e = 2Cr^{+++} + 7H_2O$	1.33
$Cl_2 + 2e = 2Cl$	1.3595
$Au^{+++} + 3e = Au$	1.50
$MnO_4 + 8H^+ + 5e = Mn^{++} + 4H_2O$	1.51
$Ce^{++++} + e = Ce^{+++}$	1.61
$Au^+ + e = Au$	1.68
$MnO_4 + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1.695
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1.77
$Fu + 2e = 2F$	2.65
$Fe^{+++} + e = Fe^{++}$	0.771
$Hg_2^{++} + 2e = 2Hg$	0.789
$Ag^+ + e = Ag$	0.7991
$2NO_3 + 4H^+ + 2e = N_2O_4 + 2H_2O$	0.80
$Rh^{+++} + 3e = Rh$	hcs 0.8
$Cu^{++} + 1 + e = Cu$	0.86
$2Hg^{++} + 2e = Hg_2^{++}$	0.920
$NO_3 + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	0.94
$NO_3 + 4H^+ + 4e = NO + 2H_2O$	0.36
$Pu^{4+} + e = Pu^{3+}$	0.97
$Br_2(L) + 2e = 2Br$	1.0652
$Cu^{++} + 2CN + e = Cu(CN)_2$	1.12
$IO_3 + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.195

واکنش در محلولهای اسیدی

	e° volt
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1.229
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{++} + 2H_2O$	1.28
$Tl^{+++} + 2e = Tl^+$	1.25
$Cr_2O_7 = +14H^+ + 6e = 2Cr^{+++} + 7H_2O$	1.33
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1.3595
$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{++} + 2H_2O$	1.465
$Au^{+++} + 3e = Au$	1.50
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{++} + 4H_2O$	1.51
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2} Br_2 + 3H_2O$	1.52
$H_3IO_6 + H^+ + 2e = IO_3^- + 3H_2O$	1.6
$Ce^{++++} + e = Ce^{+++}$	1.61
$HClO + H^+ + e = \frac{1}{2} Cl_2 + H_2O$	1.63
$Au^+ + e = Au$	hes 1.68
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1.695
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1.77
$Co^{+++} + e = Co^{++}$	1.82
$S_2O_8 = +2e = 2SO_4 =$	2.01
$F_2 + 2e = 2F^-$	2.65
$F_2 + 2H^+ + 2e = 2HF(aq)$	3.06

واکنش در محلولهای قلیایی

$SO_4 = +H_2O + 2e = SO_3 = +2OH^-$	0.93
$2SO_3 = +3H_2O + 4e = S_2O_3 = +6OH^-$	0.58
$S + 2e = S^{=}$	0.48
$O_2 + H_2O + 2e = HO_2^- + OH^-$	0.076
$NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2^- + 2OH^-$	0.01
$S_4O_6 = +2e = 2S_2O_4 =$	0.08
$IO_3^- + 3H_2O + 6e = I^- + 6OH^-$	0.26
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0.101
$MnO_4 = +2H_2O + 2e = MnO_2 + 4OH^-$	0.60
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e = Br^- + 6OH^-$	0.61
$2NH_2OH + 2e = N_2H_4 + 2OH^-$	0.70
$HO_2^- + H_2O + 2e = 3OH^-$	0.88

زیرا واکنش هایی که بر اساس شرایط موجود ترمودینامیکی در سیستم های الکتروشیمیایی رخ می دهند، تبیین کامل رخداد آنها را تضمین نمی کند. از طرف دیگر، محدودیت های دیگری برای بکارگیری سری های مطرح شده وجود دارد که برای فلزات در شرایط استاندارد قابل محاسبه اند. این موارد می توانند در پتانسیل الکترودی اثر گذارند تا فلزی در مقایسه با فلز غیر هم گروه خود، پتانسیل منفی (اکتیو) بیشتری داشته باشد. مثلاً، بلورهای درشت، پتانسیل جداگانه ای از بلورهای ریز دارند و این ویژگی ها و متالوگرافی بلورها می تواند به تعیین پتانسیل آنها کمک کند.

مقادیر عددی در معادله نرنست برای T.R در ۲۵ درجه سانتی گراد و لگاریتم بر پایه ۱۰ به صورت زیر است.

$$E = E^{\circ} + \left(\frac{0.059}{n} \right) \log a \quad (\text{و یا } \log c)$$

با معلوم بودن E° و n برای پتانسیل الکترودهای مختلف، اختلاف پتانسیل الکترودهای (کاتد و آند) الکتروولت از تفاسیل غلظت های یونی محلول حاصل می شود. اگر غلظت محلول الکتروولت یک ظرفیتی ده برابر تغییر کند، پتانسیل محلول مورد نظر ۵۹mv بار تغییر خواهد کرد این مقدار برای یک محلول الکتروولت دو ظرفیتی ۲۹/۵mv است.

هنگامی که جریانی وجود نداشته باشد، اختلاف پتانسیل آند و کاتد، به وجود می آید و برای لحظه ای محلولی که در اطراف آند جمع می شود، غلیظ تر از محلول اطراف کاتد می شود اختلاف پتانسیل بین آند و کاتد نیز از ساز و کار سل های غلظتی پیروی می کند، اگر به گونه ای محصول الکتروولت سل هم زده شود، پتانسیل غلظتی نیز از بین خواهد رفت این پتانسیل غلظت باعث خوردگی در سیستم نیز خواهد شد و در آبکاری از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

گفته شد که نمی توان پتانسیل الکترودی هریک از الکترودهای پیل های الکتروشیمیایی را به تنهایی محاسبه کرد، بدین منظور می توان از الکتروود شاهد که

پتانسیل الکترودی آن معلوم است استفاده کرده و پتانسیل الکترودی را به دست آورد.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln a$$

اکنون اگر این رابطه را برای هر یک از الکترودها براساس پتانسیل الکترودی آن

که با (e) نمایش داده می شود، به کار بریم خواهیم داشت:

$$e = e^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \ln a$$

حال اگر این پیل برگشت پذیر براساس کاتیون مورد محاسبه قرار گیرد در آن

صورت مثبت (+) و اگر براساس آنیون مورد محاسبه قرار گیرد، منفی (-) خواهد

بود بنابراین، فرمول نهایی را می توان این گونه نوشت.

$$e = e^{\circ} \pm \frac{RT}{n \pm F} \ln a_i$$

در صورتی که $a_i = m_i \gamma_i$ و γ_i ضریب اکتیویته و m_i غلظت مولال باشد، در آن صورت

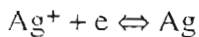
$$e = e^{\circ} \pm \frac{RT}{n \pm F} \ln \gamma_i \cdot m_i$$

چنانچه بیشتر نیز اشاره شد، برای نمایش پتانسیل الکترودی از دو سیستم استفاده

می شود:

۱- سیستم اروپایی که در آن پتانسیل کاهش در نظر گرفته می شود و فرمول آن به

صورت زیر است:



۲- سیستم آمریکایی که در آن پتانسیل اکسایش در نظر گرفته می شود و فرمول آن

به این صورت است:



اگر توجه شود، در هر دو روش، پتانسیل مطلق الکترودها برابر است و تنها از

نظر ساز و کار واکنش الکتروشیمیایی عکس یکدیگرند که در اولی واکنش از مثبت به منفی در دومی از منفی به مثبت رخ می دهد .

در فرایندهای تجربی، پیل مرکب از الکتروود شاهد و الکتروود مجهول تشکیل می شود. چون نیروی الکتروموتوری پیل را می توان با ولت متر اندازه گیری کرد و با توجه به فرمول ساده شده $E_{\text{پیل}} = e - e_{\text{شاهد}}$ که پتانسیل الکتروود شاهد هم معلوم است، می توان پتانسیل الکتروود مجهول را $e - E_{\text{پیل}}$ به دست آورد. چون تمامی واکنش های الکتروشیمیایی با اکسایش - کاهش پیش می رود، بنابراین فرمول ساده شده کامل محاسبات پتانسیل الکتروود به صورت زیر خواهد بود:

$$e = e^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]}$$

پتانسیل دشارژ هر الکترولیتی از رابطه زیر به دست می آید:

$$E_d = E_d(a) - E_d(c) + R_i = (e_a + \eta_a) - (e_c + \eta_c) + R_i$$

به طور کلی E_d پتانسیل دشارژ آند است.

e_a = پتانسیل برگشت پذیر آنیون

η_{i1} = پتانسیل اضافی آند

e_c = پتانسیل برگشت پذیر کاتیون

η_a = پتانسیل اضافی کاتد

R_i = افت اهمی

$$E_d = e_a + \eta_a - (e_c + \eta_c) + R_i$$

اگر $E_d(a)$ را پتانسیل دشارژ آنیون بدانیم، در آن صورت با توجه به سیستم مورد قبول، پتانسیل اضافی آنیون ها مثبت (+) و کاتیون ها منفی (-) خواهد بود. $-\eta_c$ و $+\eta_a$ برای تشبیت توالی دشارژیون های گوناگون موجود در یک محلول الکترولیت، محاسبه پتانسیل دشارژیون ها لازم است. اگر در محلول یون های A و B وجود داشته باشند:

$$c_i(A) = c_r(A) + \frac{RT}{n_A F} \ln a_A$$

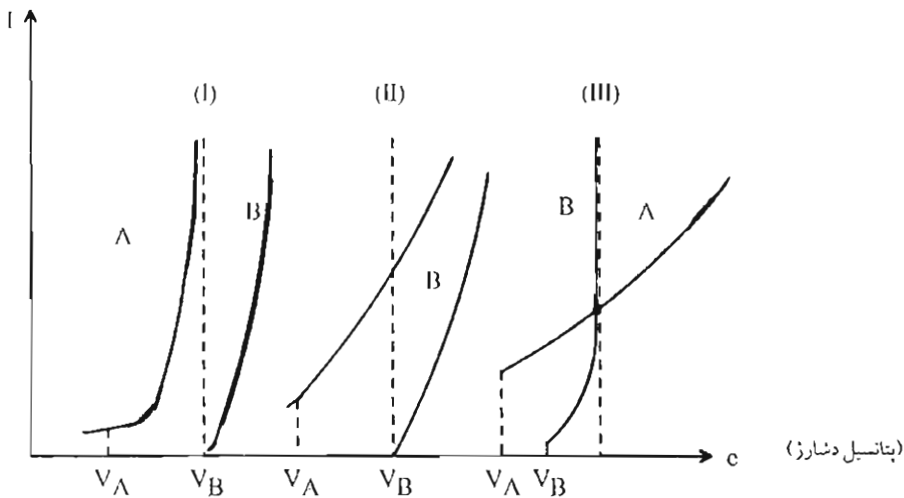
$$c_i(B) = c_r(B) + \frac{RT}{n_B F} \ln a_B$$

پتانسیل دشارژ آنها نیز به صورت زیر است:

$$c_{dl}(A) = c_i(A) + \frac{RT}{n_A F} \ln A + \eta_A$$

$$c_r(B) = c_i(B) + \frac{RT}{n_B F} \ln B + \eta_B$$

در این صورت برای فهم توالی الکترولیز این دو کاتیون ۳ حالت زیر یکدیگر را مطابق شکل (۵-۱) تعقیب خواهند کرد.



(شکل ۵-۱)

۱- یون های موجود در گروه یک با عمل الکترولیز به تمامی از یکدیگر جدا می شوند.

۲- یون های موجود در گروه دو پس از پتانسیل V_B به صورت توامان الکترولیز می شوند.

۳- یون های موجود در گروه سه نخست مقداری A جدا می شود. در V_B یون B جدا می شود و پس از پتانسیل V_B یون B به سرعت الکترولیز می شود.

چنانچه اشاره شد، آگاهی از پتانسیل دشارژ از دو نظراهمیت دارد:

- ۱- در الکتروآنالیز جداسازی کاتیون ها از یکدیگر براساس منحنی گروه (I)
- ۲- آلیاژسازی براساس الکترولیز که در آن صورت باید پتانسیل دشارژ برابر یکدیگر باشند و گروه III مورد توجه قرار گیرد.

همچنین عواملی چند بر پتانسیل دشارژ اثر می گذارند که عبارت اند:

- ۱- پتانسیل های استاندارد
- ۲- غلظت و یا اکتیویته یون ها
- ۳- پتانسیل اضافی

اگر پتانسیل استاندارد یون ها با یکدیگر تفاوت داشته باشند، می توان آنها را از با عمل الکترولیز از هم جدا کرد. اگر پتانسیل استاندارد آنها به هم نزدیک باشد، در آن صورت با استفاده از غلظت و کاهش و افزایش آن برای یکی از یون ها می توان آنها را از هم جدا کرد. در مواردی نیز می توان با استفاده از پتانسیل اضافی عناصر آنها را با الکترولیز از محلول های الکترولیت جدا کرد. مثلاً کاتیون ها Cd^{2+} و H^+ موجود در محلول آبی نرمال کادمیم را می توان براساس روابط زیر الکترولیز کرد.

$$\begin{aligned} e_r(\text{H}) &= e_{\text{H}^+, \text{H}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{H}^+} & \alpha_{\text{Cd}} &= 1 \\ e_r(\text{Cd}) &= e_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{Cd}^{2+}} & e_{\text{Cd}^{2+}}^\circ &= -0.4\text{V} \\ e_d(\text{H}) &= e_{\text{H}^+, \text{H}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{H}^+} + \eta_{\text{H}^+} \\ e_d(\text{Cd}) &= e_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{Cd}^{2+}} & & \text{(برگشت پذیر است)} \end{aligned}$$

کاتیون ها نسبت به هم دیگر پتانسیل اضافی ندارند، براین اساس، $\eta_{\text{Cd}^{2+}}$ حذف می شود.

$$e_r(\text{H}) = 0 + 0.05916 \log 10^{-7} = 0.06(-7) = -0.42\text{V}$$

$$e_r(\text{Cd}) = -0.42 + \frac{0.06}{2} \log \alpha_{\text{Cd}} = -0.42\text{V}$$

چنانچه مشاهده می شود پتانسیل ها در شرایط موجود محلول، نزدیک هم هستند.

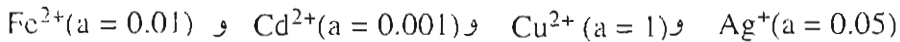
در صورتی که پتانسیل دشارژ کادمیم نسبت به هیدروژن η ولت .

$$\eta_{Cd(H)} = 1$$

$$e(H, Cd) = -0.42 + (-1) = -1.42 \text{ ولت}$$

در این شرایط کادمیم به تنهایی الکترولیز خواهد شد. همچنین غلظت محلول می تواند عامل مهمی در جدا شدن یون ها باشد، از طرف دیگر پویایی یون ها و میزان بار الکتریکی یون ها نیز در الکترولیز اثر می گذارد مطالعات بیشتر باید به مراجع الکتروشیمی مراجعه شود.

پرسش: اگر در ۲۵ درجه سانتی گراد محلول الکترولیتی نترات که دارای یون های



است را با الکترودهای پلاتین الکترولیز کنیم و پتانسیل اضافی هیدروژن بر روی

$$\eta_{H_2Cu} = 0.24V, \eta_{HCl} = 0.3V \text{ و } \eta_{H_2Fe} = 0.18V, \eta_{H_2Ag} = 0.24V$$

و پتانسیل اضافی اکسیژن بر پلاتین برابر $\eta_{O_2Pt} = 0.66V$ باشد.

۱- توالی الکترولیز یون ها چگونه است؟

۲- ولتاژ آغاز الکترولیز چقدر است؟

۳- آیا می توان تمام یون های نقره را از سایر یون های جدا کرد؟

۴- اگر غلظت یون های مس به 10^{-4} یون گرم برسد، در آن صورت غلظت

یون های نقره چقدر خواهد بود؟

۵- اگر غلظت یون های مس به 10^{-7} یون گرم برسد، برای جلوگیری از دشارژ

هیدروژن PH محلول نترات چقدر باید باشد؟

پاسخ:

۱- نخست باید پتانسیل برگشت پذیر (e_p) را حساب کنیم.

$$e_{Ag} = 0/799 + 0/06 \log 5 \times 10^{-2} = 0.722V$$

$$e_{Cu} = 0.337 + \frac{0.06}{2} \log 10^1 = 0.337V$$

$$e_{Fe} = -0.44 + \frac{0.06}{2} \log 10^{-2} = -0.499V$$

$$e_{Cd} = -0.403 + \frac{0.06}{2} \log 10^{-3} = -0.491V$$

$$e_{H_2} = 0 + 0.06 \log 10^{-3} = -0.18V$$

معلوم است که از پتانسیل مثبت به طرف پتانسیل منفی عناصر دشارژ می شوند و

توالی آنها به این صورت است: Fe و Cd, H₂, Cu, Ag

اگر پتانسیل اضافی در نظر گرفته شود، شرایط زیر حاکم خواهد بود:

$$e_{Ag}(r) = e_{Ag}(d) = 0.722v$$

$$e_{Cu}(r) = e_{Cu}(d) = 0.337v$$

$$e_{Fe}(r) = e_{Fe}(d) = -0.499$$

$$e_{Cd}(r) = e_{Cd}(d) = -0.491$$

$$e_{H_2}(r) \neq e_{H_2}(d)$$

اکنون باید پتانسیل دشارژ هیدروژن را بر روی فلزات مورد نظر حساب کنیم:

$$e_{H_2}(Ag) = -0.18 - 0.24 = -0.42v$$

$$e_{H_2}(Cu) = -0.18 - 0.24 = -0.42v$$

$$e_{H_2}(Fe) = -0.18 - 0.18 = -0.36v$$

$$e_{H_2}(Ag) = -0.18 - 0.30 = -0.48v$$

این مقادیر با مقادیر برگشت پذیر مقایسه می شود و توالی الکترولیز به این شرح

می شود. Fe و Cd, H₂, Cu, Ag

۲- پتانسیل آغاز الکترولیز الکترودها:

$$Ed = (e_a + \eta_a) - (e_c + \eta_c) + Ri$$

$$e_a = 0.401 - 0.06 \log 10^{-11} = 1.061V$$

$$e_{O_2}^d = c_1^d - \frac{Rt}{2F} \ln a_{OH^-} \quad (c_1^d = 0.401V) \quad \text{اگر } OH^- \text{ بکار رود}$$

$$e_{O_2}^c = c_1^c - \frac{Rt}{2F} \ln a_{H^+} \quad (c_1^c = 1.21) \quad \text{اگر } H^+ \text{ بکار رود}$$

$$e_a + \eta_a = 1.061 + 0.66 = 1.721V$$

$$e_{C_{Ag}} = 0.722$$

$$e_{C_{Ag}} + \eta_{C_{Ag}} = 0.722 + 0 = 0.722 \quad \eta_{C_{Ag}} = 0$$

$$Ed = 1.721 - 0.722 = 0.999V$$

بنابراین، برای آزاد شدن Ag از کاتد و اکسیژن از آنند، در آغاز به ولتاژ ۰٫۹۹۹ ولت نیاز است.

۳- تا زمانی که غلظت یون های نقره به ۶-۱۰ یون گرم، پتانسیل دشارژ یون های یک ظرفیتی به ۰٫۴ ولت و دو ظرفیتی به ۰٫۲ برسد، می توان نقره را از سایر یون ها جدا کرد.

۴- اگر $Cu^{2+} = 10^{-4}$ یون گرم شود، غلظت یون های نقره چقدر است؟

$$e_{Cu} = 0.337 + \frac{0.04}{2} \log 10^{-4}$$

$$e_{Cu} = 0.337 - 0.12 = 0.217$$

$$0.217 = 0.722 + 0.06 \times \log Ag^+ \Rightarrow a_{Ag^+} = 10^{-6.7} \quad \text{یون گرم}$$

-۵

$$e_{Cu} = 0.33 + \frac{0.06}{2} \log 10^{-7} = 0.127V$$

$$0.06 \log [H^+] = 0.127$$

$$PH = -\log [H^+]$$

$$\log [H^+] = \frac{0.127}{0.06} = 2.1$$

$$PH = -\log [H^+] = \frac{127}{0.06} = 2.1$$

اکنون اگر پتانسیل اضافی مس را بر روی هیدروژن در نظر بگیریم :

$$e_{H_2} = 0.06 \log[H^+] + \eta$$

$$0.06 \log[H^+] - 0.24 = 0.127$$

$$-0.06 \text{ PH} - 0.24 = 0.127 \quad \text{PH} = \frac{0.367}{0.06} = 6.1$$

اگر پتانسیل اضافی بشود، هیدروژن متصاعد نمی شد.

سایر پتانسیل ها:

بحث در مورد سایر پتانسیل های سیستم آبکاری با توجه به تعادل های الکترودی انجام می شود، به عبارت دیگر براساس فرایند آنها برگشت پذیر است. تعادل های الکترودی، دینامیک هستند که از یک طرف یون های فلزی دشارژ و از طرف دیگر اتم های فلزی یونیزه می شدند و این دو کار اثر یکدیگر را خنثی می کند و در پایان در سیستم هیچ گونه تغییری به وجود نمی آید. به جریان های جزئی برای که در سیستم پدید می آیند «جریان های تغییر» می گویند که برای واکنش های مفید با آزاد شدن فلز در کاتد و انحلال آن همراه است بر این اساس، باید سیستم از حالت موجود خارج شود و جریانی از خارج تزریق شود (یا جریان به طریقی از داخل سیستم تامین شود، مثلاً با اتصال فلزات ناهمجنس که نتیجه همان خواهد بود) در این صورت ساز و کار برگشت ناپذیر بر سیستم حاکم می شود.

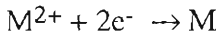
پتانسیل خارجی باعث واکنش های مفید الکترودی و سرانجام تهیه اغلب عناصر می شود. عمده ترین پتانسیل، پتانسیلی است که مقاومت الکترولیت را می شکند و الکترولیت ها نیز از قانون اهم $V=RI$ پیروی می کنند. اگر مقاومت کل الکترولیت ثابت بماند (در صورتی که اثر گرم شدن آن بر اثر عبور جریان نادیده گرفته شود) با افزایش شدت جریان ولتاژ مورد نیاز سیستم و سرانجام عبور جریان در سیستم تامین می شود.

چنانچه گفته شد، اگر از سیستم آبکاری جریانی عبور نکند. تعادل دینامیکی به

وجود می آید که در هر دو طرف یکسان است. این امر با جریان تغییر سیستم عملی می شود و مقدار آن را بر حسب قرار داد با (L°) نمایش می دهند. حال اگر جریان آندی را با L°_+ و جریان کاتدی را با L°_- نمایش دهیم، خواهیم داشت $L^{\circ}_+ = L^{\circ}_-$ $(L^{\circ}_+ = L^{\circ}_-)$ ، علامت | میانگر قدری مطلق است که هر دو مورد کاتد و آند صدق می کند.

اگر به سیستم جریان الکتریکی ای از خارج تحمیل شود، واکنش های الکتروودی، جایگزین تعادل الکتروودی می شوند. و سرانجام تعادل بهم می خورد و واکنش در جهتی که در سیستم به وجود آمده است رخ می دهد و در آن صورت $L^{\circ}_+ \neq L^{\circ}_-$ خواهد بود و در نتیجه تعادل ترمودینامیکی ایجاد می شود و در اینجا کینیک واکنش ها بیشتر از نتایج کلی آنهاست.

مثلاً در محلول های الکتروولیتی، یون های فلزی باغشایی از آب و سایر لیگاندها محاصره می شوند و در پایان در کاتد به صورت فلز آزاد می شوند و کل واکنش به این شکل نمایش داده می شود:



ولی این معادله چیزی در مورد گذار از چپ به راست بیان نمی کند، زیرا ممکن است مرحله گذار آن با عوامل گوناگون کنتیکی همراه باشد که می تواند پتانسیل مورد نیاز واکنش ها را تامین کنند. چنانچه گفته شد، مقاومت های مختلف سیستم های الکتروولیتی باعث افزایش ولتاژ می شود که مجموعه آنها را ولتاژ اضافی می نامند و برای درک مفاهیم آنها باید به کتابچه های تخصصی الکتروشیمی مراجعه کرد.

به طور خلاصه اگر از یک پیل الکتروشیمیایی جریانی بگذرد پتانسیل تئوری

$$\eta = E_i - E_{aq} \quad \text{کمتر از پتانسیل تعادل واقعی خواهد شد:}$$

$$E_i = \text{پتانسیل جریان}$$

$$E_{aq} = \text{پتانسیل تعادل}$$

$$\eta = \text{پتانسیل اضافی}$$

عوامل بسیاری در پتانسیل اضافی نقش دارند. همچنین عبور جریان اکتیویته های (مستقیماً به غلظت بستگی دارد) واکنشگرها در جوار الکترودها تغییر می کند، نسبت این نوع تغییر را غلظت محلول الکتروولیت است. علت این امر آن است که ضمن آزاد شدن فلز در کاتد، غلظت یون فلز در جوار کاتد کاهش پیدا می کند، زیرا سرعت دشوار فلز بیشتر از سرعت جایگزینی یون ها از طرف آند و یا محلول الکتروولیت است، و این تغییر غلظت مطابق فرمول نرنست پتانسیل تعادل را کاهش می دهد.

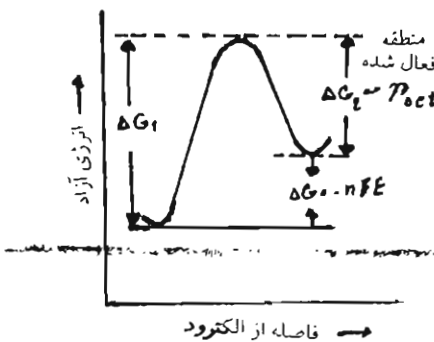
$$\eta_{CO_n} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_E}{a_0}$$

a_E = اکتیویته یون آزاد شده

a_0 = اکتیویته کل محلول

λ = ظرفیت عنصر

پس از اینکه جریان قطع شد η_{act} (ولتاژ اکتیواسیون) کم می شود و یا از بین می رود. در آن صورت می توان η_{CO_n} را اگر الکتروده برگشت پذیر باشد، اندازه گیری کرد. این ولتاژ را می توان با در مدار قرار دادن یک ولت متر، وقتی که جریان قطع شده است، اندازه گیری کرد. این ولتاژ به تدریج با جا به جا شدن محصول اطراف الکترودها از بین می رود، و برای واکنش های کاتدی مقدار a_E کمتر از a_0 است. بنابراین η_{CO_c} نیز منفی خواهد بود.



پتانسیل اضافی ممکن است بر اثر مجموعه ای از موانع کنیکی به وجود بیاید و یکی از غیره منتظره ترین آنها پتانسیل اضافی هیدروژن است که نمونه بارزی از ولتاژهای اضافی اکتیواسیون است. برای آغاز هر واکنشی به حداقل انرژی نیاز است تا بتواند مانع آغاز فرایند را از بین ببرد این مانع را در واکنش های

(شکل ۶-۱) - سد پتانسیل آزاد شدن فلزات

الکتروشیمیایی «سر پتانسیل» می نامند، که در شکل شماره ۶ - ۱ نشان داده شده است.

پتانسیل اضافی کاتدی، سطح انرژی یون ها را تغییر می دهد و همانند سد پتانسیل عمل می کند، و می تواند با غلبه بر آنها یون بیشتری را در مدت زمان یعنی در کاتد آزاد کند. واکنش ها در آند نیز مانند کاتد است، اما در جهت عکس آن عمل می کند. بنابراین، برای غلبه بر سد پتانسیل از ولتاژ اکتیواسیون استفاده می شود. به کل ولتاژ اضافی الکترودی که اثرات مورد نظر را به وجود می آورد، ولتاژ اضافی (η_{act}) می گویند.

بخشی از این پتانسیل برای هیدراته کردن یون های فلز محلول در الکترولیت و کاتور دیناسیون یون های فلزی که باید تفکیک و از مولکول های آب آزاد شوند تا در کاتد به بنشینند، به کار می رود اگر η_{act} بیش از ۵۰ mv باشد، می توان آن را بر اساس فرایند کاتدی بر اساس معادله تافل (Tafel) چنین نوشت:

$$\eta_{act} = a + b \log i$$

a و b فرامینی هستند که تابع ساز و کار واکنش ها و دربرگیرنده اکتیویته و درجه حرارت هستند. a نیز شدت جریان است. این معادله نشان می دهد که مقدار چشمگیری از ولتاژ اضافی اکتیواسیون تابع لگاریتمی شدت جریان است.

در اغلب موارد که یون فلزی در کاتد آزاد می شود، η_{act} خیلی کوچک است و در عمل می توان از آن چشم پوشی کرد، مگر اینکه مقدار شدت جریان (i) زیاد باشد؛ مثلاً نیکل، آهن و کبالت سه ظرفیتی، گازها پتانسیل اضافی اکتیواسیون چشمگیری دارند. پتانسیل اضافی هیدروژن در فرایندهای آبکاری از اهمیت ویژه ای برخوردار است، به طوریکه بعضی از فلزات مانند روی را می توان با توجه به این ساز و کار به راحتی از محلول های آبی آزاد کرد.

با توجه به رابطه $E = E^{\circ} + 0.059 \log a$ ، انتظار می رود که هیدروژن با $E^{\circ} = 0$ از محلول HCl که اکتیویته $\alpha = 1$ با ولتاژ کاتدی 0.۷v آزاد شود. در عمل با ولتاژ مورد نظر حباب های هیدروژن به وجود نمی آیند، مگر اینکه پتانسیل تزریقی خیلی منفی

منفی باشد که در آن صورت رابطه زیر حکم فرما است :

$$E = E^{\circ} + \frac{(0.059)}{n} \log a - \eta$$

در ۲۵ درجه سانتی گراد، η نشان دهنده ولتاژ اضافی است .

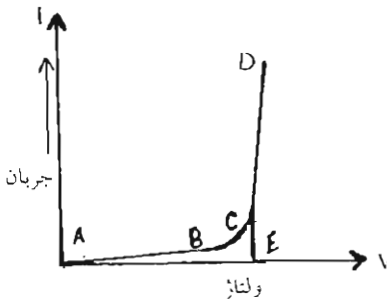
پتانسیل اضافی هیدروژن در فرایندهای الکترولیز، به صورت گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است و معلوم گردیده است که این ولتاژ نه تنها تابع شدت جریان و سایر عواملی است که در بالا بدان اشاره شد، بلکه به ویژگی های شیمیایی و فیزیکی کاتد نیز بستگی دارد و مقدار آن در سطوح کاتدهای صاف بیشتر از کاتدها متخلخل است، این مقدار در پلاتین آبکاری شده سیاه قابل چشم پوشی، در گرافیک کم و در جیوه بسیار زیاد است .

این مقدار ولتاژ جیوه، نشان می دهد که چرا فلزات اکتیوی مانند سدیم و پتاسیم ضمن الکترولیز در کاتد جیوه ای به صورت ملغمه (ترکیب با جیوه) آن آزاد می شوند، این واکنش اهمیت زیادی در تولید سدیم و پتاسیم هیدرواکسید در سل های جیوه ای دارد .

هنگامی که بر اثر الکترولیز در کاتد قشری به وجود می آید، در آن موقع یک سد پتانسیل اضافی نیز به وجود می آید . در مواردی که یک و یا هر دو الکتروود بر اثر الکترولیز، پوشش می گیرند، مقاومت متفاوتی از وان پیدا می کنند . در مواردی نیز پتانسیل، کل سیستم را تقویت می کند، این مورد در اندایزینگ عامل مهمی به شمار می آید . در اغلب وان های آبکاری آنها از قشر مقاومی پوشیده می شوند، این امر به ویژه در وان های سیانیدی و استانات بیشتر به چشم می خورد .

هنگامی که واکنش های آند و کاتد ضمن برابر نبودن، متضاد نیز باشند، مجموعه ای از عوامل پتانسیل اضافی مطرح می شوند . این عوامل شامل انرژی لازم برای تفکیک واکنشگرهای سیستم است که در محلول های آبی باعث آزاد شدن هیدروژن از کاتد و اکسیژن از آند می شود . در نتیجه مقدار چشمگیری از انرژی صرف تجزیه آب می شود .

در هر پیل الکترولتیک ضمن کار، میزان واکنش های آن بر اساس شدت جریان

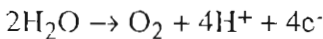
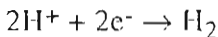


تعیین می شود. به طور کلی افزایش ولتاژ بیرونی، باعث افزایش شدت جریان می شود و در پایان سرعت واکنش مورد نظر بیشتر خواهد شد که در شکل (۱-۷) نشان داده شده است.

باتوجه به شکل (۱-۷) مشاهده می شود که جریان با افزایش ولتاژ به

آرامی بر اساس بخش AB منحنی پیش می رود و سپس به یک باره افزایش می یابد. علت آن است نخست واکنشگرها تجزیه می شوند و بخش AB منحنی بیانگر آن است، بخش BC بیانگر آغاز دشارژ است که در بخش (CD) به یک باره سرعت می گیرد و در نقطه (E) به پایان می رسد و عمل الکترولیز با حداکثر سرعت انجام می شود که از نظر عملی و اقتصادی نقطه ایتیم است و آن را پتانسیل تجزیه عملی می گویند و ارزش تئوری چندانی ندارد.

در اغلب محلول های آبکاری مواد محلول در آب تجزیه می شوند (پتانسیل مرتبط با یون های واکنش دهنده است)؛ مثلاً اگر اسید سولفوریک با الکترو دختی (pt) الکترولیز شود، در محلول آبی آن از کاتد هیدروژن آزاد خواهد شد و اکسیژن از آن متصاعد می شود.



لازمه روی دادن واکنش یادشده، برگشت پذیر بودن پتانسیل الکترو د هیدروژن و افزایش آن در جهت منفی است و این امر برای اکسیژن در جهت مثبت است.

برای آسانی کار می توان، پتانسیل الکترو د هیدروژن را صفر در نظر گرفت اکتیویته برابر ۱ است اکنون حداقل پتانسیلی که بتواند آب را در ۲۵°C تجزیه کند، معادل پتانسیل برگشت پذیر در این شرایط $a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$ است که در آن روابط الکترولیز و یونیزاسیون آب و PH جاری است رابطه $10^{-14} = [a_{OH^-}] \cdot [a_{H^+}]$

بر اساس رابطه سورنسون (Soren Son) نشانگر PH محلول است .

$$PH = -\log[{}^aH^+] , POH = -\log ({}^aOH^-)$$

فشار اکسیژن با توجه به میزان ۲۰٪ آن در هوا برابر ۰٫۲ اتمسفر است و در این شرایط پتانسیل آن نیز ۱٫۲۳ ولت است .

در هر صورت پتانسیل های هیدروژن و اکسیژن برگشت پذیر نیستند و باید ولتاژ اضافی را نیز به آن افزود .

به صورت تئوری ، پتانسیل تجزیه یا پتانسیل مورد نیاز الکترولیز که بتواند هر ماده ای را تجزیه کند از فرمول انرژی آزاد به دست می آید .

$$-\Delta C = nFE$$

انرژی آزاد = $-\Delta C$

ظرفیت عنصر = n

فارادی = F

پتانسیل = E

برش درباره قانون فارادی :

۱- در صورتی که جریان برابر ۱۵ آمپراز محلول الکترولیت سولفات مس به مدت ۱۰ دقیقه عبور کند و راندمان نیز ۱۰۰ درصد باشد ، مقدار مس آزاد شده چقدر است؟

پاسخ :

$$15A \times 10 \times 60 = 15A \times 600S = 9000C$$

$$\frac{9000C}{96500} = 0.0933F$$

$$\frac{63.54 M_{Cu}}{2} = 31.77 \text{ گرم}$$

$$m_{Cu} = 31.77 \times 0.0933F = 2.964g$$

فصل دوم

خوردگی (Corrosion)

برای خوردگی می توان تعریفهای فراوانی، با توجه به زمینه های کاری، ارایه داد؛ مثلاً تعریفی که مهندس شیمی برای خوردگی دارد، بیشتر از واکنش های الکتروشیمیایی و شیمیایی سرچشمه می گیرد، مهندس متالورژی با دیدگاه های خاص آن رشته خوردگی را بررسی می کند، مهندس مکانیک، علم مواد و سایر رشته های مرتبط نیز با ویژگی های خاصی به خوردگی مواد توجه دارند؛ اما همه آنها در ساز و کارهایی که در آن رخ می دهد و باعث تخریب ساختار آن می شود، متفق القول اند.

خوردگی ماده را می توان سرطان آن نامید، گرچه خوردگی معطوف به فلزات است و در آبکاری نیز این نوع مواد بیشتر مورد توجه قرار دارند، اما خوردگی در تمام سطوح خود را نشان می دهد و کلیه مواد موجود به شکلی دچار خوردگی می شوند که ساز و کار واکنش های مربوطه در ظاهر متفاوت، ولی در اصل یکی است.

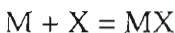
چون در این بخش خوردگی برای درک قوانین آبکاری مورد بررسی قرار می گیرد، بنابراین خوردگی فلزات که در جهت عکس متالورژی استخراجی آنها عمل می کند مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

در مقدمه کتاب اشاره شده است که پیل الکتروشیمیایی که واکنش های الکتروشیمیایی در آن رخ می دهد عبارت است از دست کم یک الکترولیت و دو الکتروود، که اگر انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل شود، فرایند آبکاری رخ می دهد. اکنون اگر انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل شود، خوردگی الکتروشیمیایی رخ خواهد داد، در حقیقت خوردگی را می توان عکس الکترولیز تلقی کرد.

چنانچه اشاره شد، برای خوردگی تعریف های فراوانی ارایه شده است ولی به طور خلاصه می توان خوردگی را چنین تعریف کرد: خوردگی عبارت است از

فساد ماده در ابعاد و ویژگی های شناخته شده که بر اثر واکنش های خارجی و داخلی که روی می دهد و واکنش های بیرونی بیشتر نمود می یابند .
در طبیعت فلزات کمی می توان یافت که به صورت آزاد وجود داشته باشند؛ طلا، پلاتین، نقره، مس از این شمارند. به طور کلی، می توان گفت فلزات اصیل به صورت آزاد در طبیعت یافت می شوند و بدور از اثرات خوردگی ماهیت عنصری خود را حفظ می کنند. باید توجه کرد که تخریب های حاصل از عوامل مکانیکی، از شمار ساییش (Erosion) فرسودگی (Wearing) خراشیدگی (Fretting) خستگی (Fatigue)، را نمی توان خوردگی نامید، ولی ممکن است خوردگی همراه هر یک از این عوامل مکانیکی نیز همراه باشد.

امروزه برای تهیه و تولید فلزها هزینه های فراوانی می شود فلزهایی را که اغلب به صورت اکسید، سولفید و جز آنها هستند می توان استخراج کرد. ولی طی فرایندهایی همین فلزهای استخراج شده به صورت کانی اولیه و یا به صورت دیگر به طبیعت برمی گردند، به عبارت دیگر اگر شرایط محیطی فراهم باشد، اغلب فلزها به صورت ترکیب درمی آیند، زیرا در کره زمین پایدارترین حالت برای عناصر، حالت یونی آنهاست اغلب دانشمندان این طرح را براساس تغییر انرژی آزاد مطرح می کنند و واکنش آن به صورت زیر است.



M = فلز

X = غیر فلز و یا هر آنیونی

با توجه بر فرمول انرژی آزاد گیس $-\Delta G = nEF$

مقدار انرژی آزاد منفی و بیانگر گرایش واکنش از چپ به راست است.

بنابراین، برای برگرداندن واکنش باید انرژی به کار رود.

هنگامی که فلزات به صورت ترکیب درمی آیند، در اصطلاح «خورده» می شوند. برنز که آلیاژی از مس است، تمایل کمتری به خوردگی دارد و بنابراین در عصر مفرغ که ابزارها از این آلیاژها ساخته می شدند، خوردگی چندان مطرح نبوده

است، هنگامی که ابزارهای برنزی جای خود به آهن دادند و عصر آهن آغاز شد، مساله خوردگی نیز وارد زندگی انسانی ها شد و پس از آن نیز حفظ و نگهداری ابزارهای آهنی مطرح گردید. آهن فلزی است که بیشتر از سایر فلزات در چرخه زندگی انسان ها وارد شده است و خوردگی نیز بیشترین صدمات را بر این فلز وارد می کند.

کنترل خوردگی براساس ساز و کار جلوگیری و یا کاهش سرعت واکنش های فلز با محیط اطراف خود همراه است، این هدف ممکن است به کمک محیط و یا با ویژگی های فلز و یا با هر دو امکان پذیر شود.

کنترل محیطی با دور کردن عوامل واکنش، مانند اکسیژن، رطوبت، گرد و غبار، گازها امکان پذیر است، نمونه بارز آن هوازدایی از دیگ های بخار است که تا حد زیادی از خوردگی دیگ های بخار جلوگیری می کند.

طبیعت فلز:

کنترل فلز و طبیعت آن براساس انتخاب ماده ای که در محیط می رود، انجام می شود، به عبارت دیگر، ماده مورد نظر باید متناسب با محیط کاری انتخاب شود که بتواند با عوامل موثر منفی اطراف آن مقابله کند. زیرا کنترل های بیرونی و انسانی از ماده، روش های فرعی هستند و در مرحله نخست خود ماده باید در برابر عوامل محیطی دوام بیاورد، مثلاً حفاظت کاتدی لوله و جز آنها به عنوان روش های کنترل فرعی محسوب می شوند. بنابراین، اگر در طراحی سازه ها دقت بیشتری شود، فلزات به کار رفته در آن کمتر دچار خوردگی خواهند شد، برای جلوگیری از خوردگی باید از اتصال فلزات غیر هم جنس در سازه ها و نیز از به کار بردن مواد مصرفی ترک دار و دارای سوراخ های کور پرهیز کرد.

پوشش های حفاظتی:

برای جلوگیری از خوردگی می توان از مواد پوشش برای فلز اصلی استفاده

کرد. این پوشش ها می توانند فلزی و یا غیر فلزی باشند. این پوشش ها در مواردی از محصولات خوردگی نیز به وجود می آیند؛ یعنی خود محصولات خوردگی پس از آنکه به قشر معینی رسیدند، بین عنصر مبنا و عوامل خوردگی حایل می شود، بنابراین، اگر محصول خوردگی کم محلول باشد و پوشش یک دستی را در سطح قطعه ها به وجود آورد، عامل مهمی در جلوگیری از خوردگی خواهد بود. مقاومت سرب در برابر اسید سولفوریک به این سبب است که قشر نازکی از سولفات سرب به وجود می آید و از ادامه واکنش جلوگیری می کند خود این قشر نیز مولکولی است و همانند فولاد زنگ نزن عمل می کند. عمل روئینه شدن ممکن است با افزودن ماده ای به محیط فراهم شود. اضافه کردن محلول های کرومات به سیستم های سیرکولاسیون آب و تهویه مطبوع روش های دیگر استفاده از بازدارنده ها است که با ایجاد قشری و با ساز و کار جذب سطحی از فلزها حفاظت می کند رایج ترین شکل جلوگیری از خوردگی در صنایع، آبرکاری است که به نحو دلخواه می تواند مورد بهره برداری قرار گیرد.

عوامل موثر بر واکنش های خوردگی:

پیش از معرفی انواع خوردگی و ساز و کار آن باید خاطر نشان کرد که: هر عاملی که تعادل ماده را به هم زند، باعث خوردگی آن خواهد شد. این عوامل شامل عوامل شیمیایی، الکتروشیمیایی و فیزیکی هستند، ولی می توانند با عواملی که باعث تخریب مکانیکی و ساده می شوند همراه شوند که در آن صورت شدت فساد، بیشتر خواهد شد، مانند خوردگی سایشی (Corrosio - Erosion) و خوردگی تنش (Stress - Corrosion) و جز آنها

عوامل زیادی بر واکنش های خوردگی اثر می گذارند، عمده ترین آنها عبارتند

از:

۱- اختلاف پتانسیل

۲- درجه حرارت

- ۳- عملیات حرارتی
- ۴- سطوح قطعه ها
- ۵- ناخالصی های موجود در قطعه ها
- ۶- پرتوهای یون ساز و غیر یون ساز که اثرات پرتوهای یون های آشکار است .
- پرتوهای غیر یون ساز نیز بی تاثیر نیستند .
- ۷- حرکت قطعه ها در سیستم کاری
- ۸- مدت زمان کاربردی قطعه ها
- ۹- فشار وارده بر قطعه ها
- ۱۰- خواص فیزیکی و مکانیکی قطعه ها کار و شکل آنها
- ۱۱- غیر یکنواختی اثر عوامل محیطی بر روی قطعه های کار
- ۱۲- کلیه عوامل فیزیکی و مکانیکی و شیمیایی که باعث ناهمگونی ساختاری ماده می شوند .

انواع خوردگی:

خوردگی را می توان با توجه به دیدگاه های گوناگون، طبقه بندی و واکنش های مرتبط با آن را نیز مشخص کرد. در کتاب ها و مجله های تخصصی به این موارد به طور مبسوط پرداخته می شود، با این حال، هدف از طرح خوردگی در آبکاری همانا، ساز و کارهایی است که در آبکاری در جهت عکس خوردگی رخ می دهند، بنابراین به اجمال به انواع خوردگی از نظر شکل ظاهری آن پرداخته می شود و سپس آن دسته از واکنش که مرتبط با آبکاری هستند، مورد بحث قرار می گیرند:

- ۱- خوردگی یکنواخت
- ۲- خوردگی حفره ای
- ۳- خوردگی سایشی
- ۴- خوردگی تنش
- ۵- خوردگی گالوانیکی

۶- خوردگی جدایشی

۷- خوردگی بین دانه ای

۸- خوردگی شکافی

۹- خوردگی رشته ای

۱۰- خوردگی خستگی

چنانچه گفته شد، واکنش های خوردگی از دیدگاه های گوناگون طبقه بندی و ارزیابی می شوند. ساده ترین آنها در دو روش خلاصه می شود. ترکیب مستقیم فلز (یون) با عناصر غیر فلزی. در این واکنش ها، فلزها در محیط های وارد و سپس با مواد غیر فلزی ترکیب می شوند و محصولات خوردگی را به وجود می آورند. در این روش فلز با هیدروژن و یا یک فلز دیگر جا عوض می کند. ترکیب مستقیم را در مواردی خوردگی خشک می نامند: اکسیداسیون و سولفوراسیون مثالی از این نوع واکنش ها هستند.

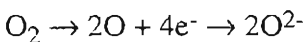
واکنش های جاننشینی را «خوردگی تر» می گویند و در هوای مربوط خود را نشان می دهند، هر دو نوع خوردگی الکتروشیمیایی هستند و تابع ساز و کار های پیل های به وجود آمده در سیستم اند.

پیش از بررسی واکنش های خوردگی مناسب است به هزینه هایی که صرف جلوگیری از خوردگی می شود یا خسارت هایی که خوردگی به سیستم های مختلف وارد می کند، اشاره شود.

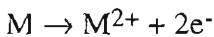
خسارت خوردگی در جوامع پیشرفته بیشتر از جوامع توسعه نیافته است، مثلاً در هر سال در سطح هوای لندن ۷۰۰ هزار تن اسید سولفوریک تولید می شود که به سبب گازهای کارخانه هاست. میزان تخریب این مقدار اسید سولفوریک بر همگان روشن است. خسارت خوردگی در آمریکا که، در ده سال گذشته، است حدود ۲۰۰ میلیارد دلار بوده است این میزان در کانادا ۲۰ میلیارد دلار و در ایران حدود ۱۴۰ میلیارد ریال از این میزان ۲۱ میلیارد ریال آن قابل پیشگیری بوده است چنانچه اشاره شد با روش های حفاظت کاتدی، آندی، بازدارنده ها، پوشش ها، انتخاب

مواد مناسب و طراحی قطعه‌ها می‌توان از خوردگی جلوگیری کرد. تا پیش از جنگ جهانی اول یک چهارم کل آهنی که تولید می‌شد بر اثر خوردگی از بین می‌رفت که امروزه باروش‌های مختلف از خوردگی بخشی از آن جلوگیری می‌شود. واکنش مستقیم در خوردگی دربرگیرنده، اکسیداسیون، ترکیب با بخار آب، گوگرد، سولفید هیدروژن ترکیب با هوای خشک اتمسفر و ترکیب با فلزهای مذاب است و اغلب این واکنش‌ها در درجه حرارت زیاد رخ می‌دهند. فولاد که در درجه حرارت عادی و در هوای خشک پایدار است، به سرعت در درجه حرارت بالا ضمن عملیات حرارتی، نورد و آهن‌گری واکنش نشان می‌دهد. بعضی از فلزها مانند مولیبدون، در درجه حرارت عادی در برابر اکسیداسیون مقاوم‌اند، ولی در درجه حرارت زیاد بلافاصله اکسیده می‌شوند این اکسید برعکس اغلب اکسیدها، جامد نیست، بلکه بخار می‌شود. هر فلزی برحسب ویژگی‌هایی که دارد دچار خوردگی می‌شود و صدمه می‌بیند برای جلوگیری از این عوارض باید آن را پوشش داد.

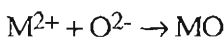
اگر توجه کنید واکنش $M + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MO$ با ساز و کار الکتروشیمیایی پیش نمی‌رود، در بررسی‌های دقیق معلوم شده است که این نوع واکنش خوردگی با تبادل جریان الکترونی همراه است و ساز و کار آن به صورت خلاصه به این شرح است: مرحله نخست ضمن تماس فلز با اکسیژن محیط، مولکول‌های اکسیژن سطح فلز را می‌پوشانند. در سطح فلز به اتم‌های خود تفکیک می‌شوند. سپس با کسب الکترون که از جریان الکترونی به دست می‌آید، به صورت یون درمی‌آیند:



از طرف دیگر فلز مورد نظر نیز یونیزه می‌شود:



اکنون از ترکیب عامل اکسید (O^{2-}) و یون فلز (M^{2+})، قشر اکسید در سطح فلز



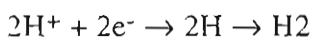
پدیدار می‌شود.

پس از آغاز خوردگی، فلز به یونیزاسیون خود ادامه می‌دهد و الکترون‌های آزاد شده آن به سطح اکسید فلز نفوذ می‌کنند و دوباره، ضمن تماس با مولکول‌های

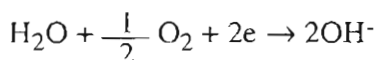
اکسیژن که به اتم تبدیل شده اند، باعث یون شدن اتم های اکسیژن می شوند، سپس O^{2-} با M^{2+} ترکیب می شود و واکنش خوردگی ادامه می یابد. و بر ضخامت محصول خوردگی اضافه می شود در مواردی نیز یون های فلز به سطح محصول خوردگی نفوذ می کنند و با اکسیژن هوا ترکیب می شوند. ادامه این نوع خوردگی به نوع محصول بستگی دارد که آیا در برابر عوامل خوردگی است و یا خیر؟ در صورتی که نفوذ پذیر باشد، تا انهدام کامل فلز ادامه خواهد یافت، اگر در مقطعی نفوذ ناپذیر شد، در آن مرحله خوردگی باز خواهد ایستاد.

خوردگی تر و یا الکترولیتیک:

فرمول آندی $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ که به سبب نیم پیل است که در آن واکنش خوردگی با ساز و کار الکتروشیمیایی رخ داده است، نشانگر به وجود آمدن یون M^{2+} فلز است که در سیستم، دو الکترون از دست داده است همچنین یک واکنش کاتدی دیگر با گرفتن این دو الکترون، به صورت خنثی در می آید و در یک محیط اسیدی، واکنش کاتدی به صورت زیر انجام می شود.



در محلول های تقریباً خنثی که در محیط های طبیعی، مانند هوا، خاک و یا آب دریا وجود دارند، واکنش های کاتدی به جای تشکیل هیدروژن، به صورت زیر روی می دهد:



در این واکنش اکسیژن محلول در آب با الکترولیت حاصل ترکیب و الکترون نیز باعث به وجود آمدن یون های هیدروکسید می شود.

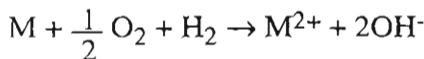
پیل خوردگی از یک الکترولیت و دو الکتروود (آند و کاتد) به وجود می آید که الکترولیت ارتباط الکتریکی آند را فراهم می کند. انرژی آزاد شده از این پیل الکتروشیمیایی را می توان از اختلاف پتانسیل آند و کاتد محاسبه کرد و بدین منظور از معادله نرنست استفاده می شود.

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log M^{n+}$$

در این رابطه (n) نشانه ظرفیت است، اکنون اگر به جای محلول شیمیایی از گازها استفاده شود، در فرمول به جای غلظت از فشار گاز بر حسب اتمسفر استفاده می شود.

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log P \text{ گاز}$$

در مورد واکنش برگشتی کاتدی گاز اکسیژن فرمول به این صورت $E = E^{\circ} + \frac{0.059}{4} [\log P_{O_2}] \frac{1}{2} (OH)^{-2}$ خواهد بود. در این فرمول نمونه اکسندۀ دارای توان کسری و کاهنده دارای توان غیر کسری است. بنابراین غلظت زیاد و فشار بالا باعث افزایش میزان واکنش های خوردگی می شوند. از جمع جبری دو نیم پیل، واکنش کلی زیر به دست می آید:



نیروی الکتروموتوری پیل نیز از جمع اختلاف پتانسیل دو نیم پیل محاسبه می شود:

$$\Delta E = E_c - E_a = E^{\circ}_c - E^{\circ}_a + \left(\frac{0.059}{n} \right) \log \frac{(PO_2)^{\frac{1}{2}}}{(OH)^2 (M^{2+})}$$

در این فرمول E° پتانسیل استاندارد است و برای هر یک از عناصر در شرایط استاندارد مقدار آن ثابت است.

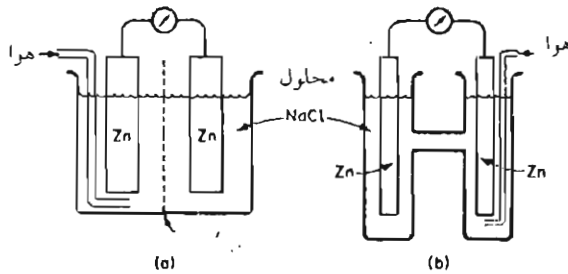
تغییر انرژی آزاد ΔG که در پیل به وجود می آید از فرمول زیر به دست می آید:

$$\Delta G = nFE \text{ پیل}$$

در مورد انرژی آزاد گیبس، n و سل E مفاهیم یکسانی دارند و F فارادی است اگر مقدار ΔG منفی باشد، واکنش خود به خودی است در آن صورت پیل ΔE مثبت خواهد شد. هرچه انرژی آزاد بیشتر تغییر کند، به همان اندازه امکان رخداد واکنش بیشتر خواهد شد و این امر بر اصول ترمودینامیک استوار است، ولی عوامل کینتیکی سهم بیشتری دارند. همچنین درجه واکنش راکینتیک و امکان رخداد واکنش را ترمودینامیک معین می کند. لازم به یادآوری است که درجه واکنش در

واکنش های الکتروشیمیایی (خوردگی و آبکاری) درجه نخست را است. درجه واکنش در مورد مقدار جریان بر حسب آمپر در مدت زمان بر واحد سطح بیان می شود. عوامل کینیکی پیچیده اند، زیرا در مواردی درجه واکنش را زیاد و در مواردی آن را کم می کنند. برای درک بهتر درجه خوردگی بهتر است بعضی از پیل های خوردگی شرح داده شوند.

مثال A: چنانچه در شکل b, a مشاهده می شود، پیل می تواند به صورت II باشد و یا از یک بشر عادی که دارای دیافراگرام است، ساخته شده باشد.



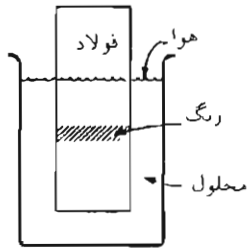
(شکل ۱-۲) - مثال A

در هر دو مورد، دیافراگمی محلول ها را از یکدیگر جدا می کند، در پیل H بازوی افقی این کار را انجام می دهد و از اختلاط محلول ها تا حد ممکن جلوگیری می کند، ولی از جا به جایی یون ها جلوگیری نمی کند.

اکنون در پیل ها محلول NaCl می ریزیم و به هر یک از بخش های هر دو پیل تیغه روی که دقیقاً وزن است، وارد می کنیم و با استفاده از سیم مسی، دو الکتروود پیل ها را به آمپرمتر وصل می کنیم. هر یک از الکترودهای روی، تمایل به انحلال در محلول NaCl دارند و این عمل تا به تعادل رسیدن الکتروود مقابل و فشارژ یون های روی بر اساس معادله نرنست که آمپرمتر نصب شده دیگری عبور جریانی را نشان نمی دهد ادامه می یابد. اکنون اگر حباب های هوا و یا اکسیژن به یکی از واحدهای الکتروود، دمیده شود، عبور جریانی از آمپرمتر مشاهده خواهد شد.

اگر جریان اکسیژن قطع شود، پس از مدتی به تدریج عبور جریان نیز قطع خواهد شد و به صفر خواهد رسید. اگر دو الکتروود روی را از پیل خارج و وزن کنیم، می بینیم الکتروودی که در معرض عبور جریان اکسیژن نبوده است وزن کم کرده است و آن دیگری ثابت مانده است. اگر کتوری در مدار قرار داده شود، مشخص می شود که مقدار جریان عبور کرده متناسب با کاهش جرم الکتروود روی مورد نظر براساس قانون فارادی است.

گرچه این مثال کمی غیر طبیعی به نظر می رسد و وضعیت واقعی آن را بیان نمی کند، اما واقعیت چنین است و این مساله با مثال بعدی نیز می توان بیان کرد.

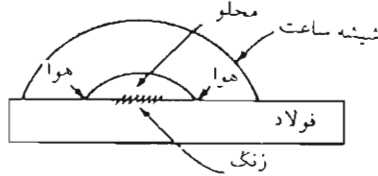


(شکل ۲-۲) - مثال B

مثال B: اگر مطابق شکل (۲-۲) در یک بشر که از محلول NaCl و یا آب دریا پر شده است، یک ورق فولادی وارد کنیم و به حال خود بگذاریم، پس از مدتی سطح ورق فولاد زنگ نزن رنگ خواهد زد.

در مرحله نخست واکنش با حداقل خوردگی (زنگ زدگی) نزدیک به بخش تحتانی ورق آشکار خواهد شد که از رسیدن اکسیژن مصون است، زیرا محلول NaCl از این امر جلوگیری می کند و اکسیژن در سطح محلول وجود دارد. چنانچه می دانیم برای رخداد خوردگی، اکسیژن ضروری است، در حالیکه در جایی که مقدار اکسیژن کمتر بود، خوردگی آغاز شده است. برعکس مثال A که در آن دو قطعه روی با آمپر متری به یکدیگر وصل شده اند و می شود عبور جریانی را ضمن خوردگی مشاهده کرد، در مثال B این امر به نظر نمی رسد. اما چنین نیست، زیرا در قطعه ای که دو نقطه نامتعادل نسبت به یکدیگر دارد، این امر باعث عبور جریان خوردگی الکتروشیمیایی شده است و به جای مدار خارجی، در مدار داخلی ورق فولادی این پدیده رخ داده است. مثال های ساده تر دیگر این موضوع را بیشتر روشن می کند.

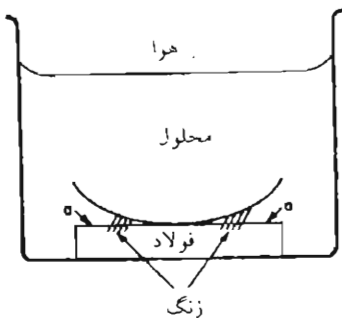
مثال C: یک ورق فولادی را به صورت افقی (مطابق شکل ۲-۳) بر روی میز آزمایش قرار دهید و یک قطره از محلول $NiCl_2$ (حتی به جای آن می توان از آب باران و یا دریا استفاده کرد) بر روی آن بریزید و برای جلوگیری از تبخیر قطره می توان شیشه ساعت را بر روی ورق قرار داد.



(شکل ۲-۳) - مثال (C)

پس از مدتی می توان به وجود آمدن زنگ را در ورق فولادی مشاهده کرد. این زنگ زدگی نیز از وسط ورق فولادی آغاز می شود که تا اندازه ای در مقایسه با محل های دیگر، از دسترسی اکسیژن بدور بوده است.

مثال D: اگر مطابق شکل (۲-۴) یک میله و یا ورق فولادی را داخل محلول $NiCl_2$ کنید و شیشه ساعت را برعکس بر روی آن قرار دهید، پس از مدتی در اطراف حلقه شیشه ساعت زنگ زدگی فولاد مشاهده خواهد شد. ساز و کار زنگ زدگی همانند مثال قبل است، محل هایی که اکسیژن می توانست به راحتی نفوذ کند با؛ مشخص شده اند.

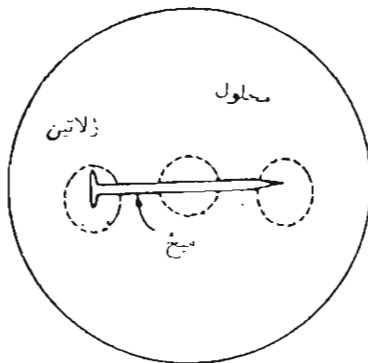


(شکل ۲-۴) - مثال (D)

کناره هایی که اکسیژن به آنها کمتر رسیده است دچار خوردگی شده اند. این نوع خوردگی را خوردگی (درزی) می گویند. در این خصوص می توان مثال های زیادی زد.

مثال F: اگر به مثال A و به شکل II و یا دیافراگمی آن برگردیم و میله روی را با یک میله مسی وارد محلول کنیم و با بستن مدار خارجی، جریان ضعیفی از آمپر متر عبور خواهد کرد. ولی عمر این واکنش کوتاه خواهد بود. اگر به واحدی که الکتروود مس در آن قرار دارد، هوا و یا اکسیژن وارد شود، جریان زیادی از مدار عبور خواهد کرد و از جرم روی نیز کاسته خواهد شد. اگر به بخش الکتروود مس یک ماده اکسنده مانند پتاسیم پرمنگنات، اضافه شود، باز همان حالت دهش اکسیژن پیش خواهد آمد سرانجام اگر محلول NaCl واحد الکتروود مس را به آرامی با محلول سولفات مس عوض کنیم دیگر بار می توان عبور جریانی را مشاهده کرد.

مثال F: اگر (مطابق شکل ۵-۲) سیستمی را آماده کنیم، اثر کشش بر فلز را

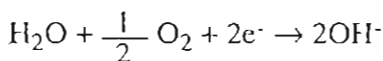


(شکل ۵-۲) - مثال (F)

مشاهده خواهیم کرد. بدین منظور میخی را در داخل محلول NaCl ژلاتینی که مقدار کمی نیز پتاسیم فروسیانید وارد می کنیم، یون های آهن را می توان با استفاده از شناساگر فنل فتالین شناسایی کرد.

زیرا پس از مدتی که از آغاز آزمایش گذشت نوک و انتهای میخ آبی رنگ و

بخش میانی آن قرمز رنگ می شود. آهن از دو بخش سر و ته رو به انحلال می گذارد، در حالی که در بخش میانی میخ محیط قلیایی به وجود می آید، زیرا در فرایند ساخت میخ، نوک و ته آن در فرایندهایی قرار گرفته اند که تحت فشار و کشش بوده است و این عملیات باعث اکتیو شدن آن برای واکنش های مربوطه شده است فرمول واکنش به این صورت است:



اکنون با مشاهده این آزمایش ها، استنباط خود را به خارج از آزمایشگاه ببرید و این پدیده را در محیط اطراف که هزاران واکنش از این دست روی می دهد، مقایسه

کنید و علل واکنش های یادشده را کشف و آن را در فرایندهای خوردگی و آبکاری مورد بهره برداری قرار دهید.

توضیح ها: A، زمانی که در اطراف الکترودها هوا وجود ندارد و یا محلول هایی که اطراف الکترودها را محاصره کرده اند، هوای یکسانی دارند، الکترودها متعادل و یکسان هستند و اختلاف پتانسیل بین آنها وجود ندارد. زیرا عامل بروز واکنش الکتروشیمیایی وجود ندارد. هنگامی که به هر صورتی، یکی از الکترودها به اکسیژن بیشتری دست می یابد، آن هنگام الکترودها مقابل دچار خوردگی خواهد شد، زیرا با این حالت امکان به وجود آمدن جریان الکتریکی بین دو الکترودها فراهم می شود. پتانسیل دو الکترودها نیز از رابطه نرنست پیروی می کند.

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log a$$

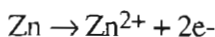
این فرمول را اگر در مورد فلز روی به کار ببریم، خواهیم داشت:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log a = E^{\circ} + 0.0295 \log a$$

با توجه به اینکه E° در شرایط متعارفی برای فلز روی برابر -0.76 ولت است و در آغاز آزمایش غلظت روی نیز در محلول صفر است و پس از شروع واکنش الکتروشیمیایی است که مقدار کمی از روی در محلول حل خواهد شد، بنابراین مقدار عددی، $\log a$ نیز منفی خواهد بود در مورد الکترودها اکسیژن پتانسیل سل بر اساس معادله $E = E^{\circ} + \left(\frac{0.059}{2}\right) [\log(\text{PO}_2)^{\frac{1}{2}} (\text{OH}^-)^2]$ پتانسیل بر اساس معادله زیر به دست می آید:

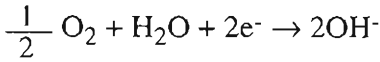
$$\Delta E_{\text{پیل}} = E_c - E_a = E_c^{\circ} - E_a^{\circ} + \left(\frac{0.059}{n}\right) \log \frac{(\text{PO}_2)^{\frac{1}{2}}}{(\text{OH}^-)^2 (\text{M}^{2+})}$$

چنانچه مشاهده می شود، واکنش آندی و کاتدی ضرورت پیدا کرده است و نیم



پیل آندی برابر است با:

نیم پیل کاتدی نیز از معادله زیر پیروی می کند:



پس برای به وقوع پیوستن واکنش خوردگی، اکسیژن یا هر ماده اکسید دیگر لازم است. که در اینجاری روی در آند اکسیده می شود و برای تکمیل نیم پیل دیگر، واکنش کاتدی، چنانچه مشاهده شد، نیز لازم است.

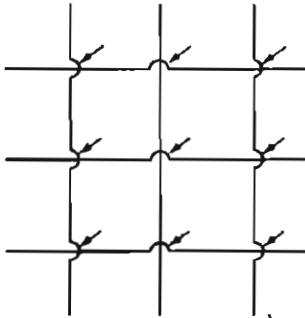
مثال های C، D و B تابع اثر هوای دیفرانسیل (هوادهی متفاوت) هستند بخشی کم در آن اکسیژن فراهم می شود سل کاتدی الکترو لیتیکی است و سل آندی در این مثال ها آهن است. در این محلول های تقریباً خنثی، یون های آهن محلول نیستند، اکسید آهن (هیدرات) که زنگ آهن نامیده می شود، در سیستم به وجود می آید، چنانچه در تمام مثال های آهن مشاهده شد، اکسیژن در یکی از واحدها بیشتر از بخش دیگر است و این تفاوت غلظت اکسیژن (هوادهی متفاوت) باعث خوردگی می شود. واحدی که از نظر اکسیژن فقیرتر است دچار خوردگی می شود و آند را تشکیل می دهد. و آن بخش که اکسیژن بیشتری دارد، کاتد را به وجود می آورد و واکنش احیاء در آن رخ می دهد.

این نوع خوردگی در عمل از اهمیت ویژه ای برخوردار است و بیشتر در قطعه های فلزی ای که در دریا به کار می روند، دیده می شود. همچنین قطعه هایی تزئینی خودروها و سپر آنها بر اثر آلودگی ها دچار خوردگی می شوند. خوردگی هایی که با این ساز و کار رخ می دهد فراوان اند که پاره ای از این نوع خوردگی را خوردگی (درزی) می گویند.

حفره ها و ترک های قطعه های شکل داده شده، چنانچه در شکل (۲-۴) نمایش داده شده است، دچار خوردگی می شوند، زیرا بخش های خارجی ترک ها، مانند کاتد عمل می کنند و بخش های داخلی آنها آند می شوند و واکنش خوردگی آغاز می شود و ادامه می یابد.

در شبکه های سیمی یک نوع خوردگی موضعی پدید می آید، زیرا حد فاصل این سیم ها مانند ترک قطعه های فلزی عمل می کنند و یک اختلاف هواگیری دیفرانسیل را به وجود می آورند. که در شکل (۲-۶) مشاهده می شود، این فواصل

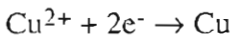
با پیکان نشان داده شده اند.



(شکل ۶-۲) - شبکه سیمی

هنگامی که میله های روی و مس اتصال الکتریکی پیدا کنند، روی دچار خوردگی می شوند. زیرا اختلاف پتانسیل الکتریکی آند و کاتد باعث این واکنش می شود. چنانچه در مثال A گفته شد، روی در محلول یاد شده خورده می شود و مس دچار خوردگی نمی شود. همچنین در این محلول تنها

یون های سدیم هستند که احیاء می شوند و یون های کلر در این شرایط احیاء می شوند اگر به جای سدیم کلرید از محلول سولفات مس استفاده شود و به بخشی که الکتروود مس وجود دارد، هوا دمیده شود واکنش زیر رخ خواهد داد:



در این شرایط در حقیقت پیل دانیل به وجود می آید. این مثال خوردگی، اساس پیل گالوانیک را توجیه می کند.

این مثال نشان می دهد (A) که الزاماً تمام فلزات همگون و یک دست نیستند، مگر موارد نادری، این ناهمگونی زمینه ساز خوردگی می شود.

چنانچه بیشتر نیز گفته شد، میخ های آهنی، ضمن تولید، تحت عملیات کشش و تنش و آهنگری قرار می گیرند که بیشتر در سروته (نوک و ته) آن است، این عملیات باعث غیر یکنواختی ساختاری و سرانجام باعث به وجود آمدن اختلاف سطح الکتریکی در بخش میانی با سروته میخ می شود. روی این اصل، در شرایط مساعد سروته میخ دچار خوردگی می شود، زیرا واحدهای آندی را به وجود می آورند بدنه میخ نیز کاتد را تشکیل می دهد و اکسید آهن (زنگ) حاصل به صورت هیدرواکسید آهن، با شناساگر فنل فتالین به آسانی قابل تشخیص است. بنابراین، اگر فلزی کریستال های متفاوتی در بخش های مختلف خود داشته باشد و

یا آلیاژهای فلزات بلورهای همگون در تمام سطوح نداشته باشند، براساس بیل گالوانیک دچار خوردگی خواهند شد.

برای پدیده خوردگی الکتروشیمیایی بخش های آندی و کاتدی ممکن است که به طور میکروسکوپی به هم مرتبط باشند و نیز با یکدیگر اتصال یابند، مانند شبکه های لوله کشی، مقدار فلز خورده را می توان براساس مدت زمان و جریانی که از سیستم عبور می کند، براساس قانون فارادی محاسبه کرد.

اگر سطح آند نسبت به کاتد بیشتر باشد، در این صورت شدت جریان آند کم و کل فلز حل می شود در سطح وسیعی پخش خواهد شد. برعکس، اگر سطح آند کوچکتر از سطح کاتد باشد، در این صورت نیز همان مقدار فلز دچار خوردگی خواهد شد، اما این واکنش در سطح کوچکتری پخش خواهد شد. بنابراین، خوردگی نوع نخست را خوردگی عمومی و دومی را خوردگی موضعی گویند که دومی خطرناک تر از اولی است اثبات این کار مشکل نیست، اگر تانک فولادی از محلول خورنده ملایمی پر شود، پس از مدتی تانک از جداره های وسطی داخلی به آرامی دچار خوردگی شده و به مرور از ضخامت جداره آن کم می شود. ولی این تانک سال ها قابل استفاده خواهد بود (آلایندگی آهنی در مقدار کم خطرناک نیست). اگر شدت و سرعت خوردگی زیاد باشد، بدیهی است که تانک در مدت زمان کوتاهی سوراخ خواهد شد، یعنی بخش های آندی خورده می شد و تانک سوراخ خواهد شد بنابراین درک اینکه چرا نمی توان تانک های فولادی به مدت طولانی استفاده کرد، مشکل نیست.

در خوردگی کنترل شده که بخش آند به نسبت کوچکتر از بخش کاتد است، حفاظت آن مهم است، زیرا که بدون حفاظت نمی توان از سیستم به مدت طولانی بهره برداری کرد. براین اساس، خوردگی عمومی که با آند بزرگتر پیش می آید بر آن برتری دارد. مثال خوب برای جلوگیری از خوردگی این نوع وسایل و تجهیزات آبکاری نازک کروم است که در بخش مربوطه تشریح خواهد شد.

میزان خوردگی:

با عبور جریان الکتریکی از سیستم های الکترولیتی، واکنش های الکتروشیمیایی آندی و کاتدی رخ می دهند که در آن یون های Mn^{+} در آند و یون های OH^{-} در کاتد پدیدار می شوند. این واکنش ها در مقایسه با پدیده های دیفوزیون، حرکت یون های Mn^{+} و پر شدن جای اکسیژن حل شده در سیستم، سرعت بیشتری دارند. این نوع تغییرات که نتایج تغییرات پتانسیل های الکترودی است، باعث افزایش شدت جریان در سیستم و نیز افزایش میزان تغییر وضع محیطی می شوند و الکتریکی سیستم را عوض می کنند.

تغییر ولتاژ مرتبط با شدت جریان، به سبب پلاریزاسیون سیستم است، پلاریزاسیون پتانسیل کاتدی را در جهت آند و پتانسیل آندی را در جهت کاتد. جابه جا می کند. در واقع نیروی الکتروموتوری (emf) ضد محرکه، پتانسیل (ΔE) سل را کاهش می دهد.

در صورتی که نیاز به انرژی اکتیواسیون واکنش الکترودی نیز باشد، پلاریزاسیون پدید می آید. مشاهده شده است که اگر زمینه ترمودینامیکی نیز فراهم باشد، هیدروژن متصاعد نخواهد شد، زیرا پتانسیلی که باعث آزاد شدن هیدروژن از کاتد می شود، بسیار منفی تر از مقدار برگشت پذیری است که از معادله نرنست به دست می آید. تفاوت های پتانسیلی مشاهده شده و تئوری این امر از واکنش های کتیکی که آن را ولتاژ اضافی هیدروژن می نامند، حاصل می شود.

کاستن میزان ولتاژ اضافی هیدروژن، باعث زیاد شدن مقدار هیدروژن آزاد شده می گردد و واکنش خوردگی سل مورد نظر نیز بیشتر می شود.

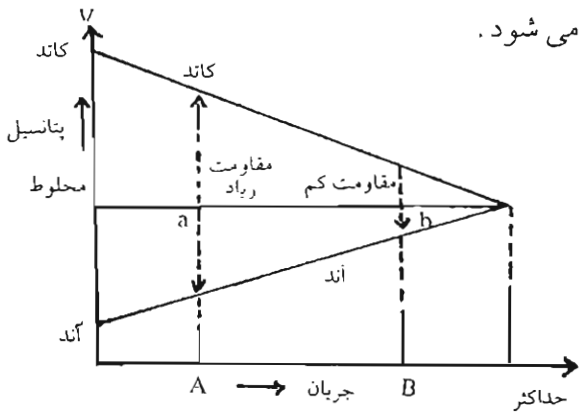
انرژی اکتیواسیون، ولتاژ اضافی هیدروژن، با زیاد شدن شدت جریان (در جهت منفی) بر اساس معادله تافل به دست می آید:

$$\eta = a + b \log i$$

افزون بر پلاریزاسیون حاصل از غلظت و اور ولتاژ که به سبب مقاومت محلول های الکترولیتی است، مقاومت های حاصل از هر نوع قشری که از خورده شدن فلزات به وجود آمده و کم محلول، و پلاریزه کننده باشند، می توانند

خوردگی را به تاخیر اندازند و یا از آن جلوگیری کنند. معمولاً میزان خوردگی بر اساس رفتار پلاریزاسیونی سل‌ها اندازه‌گیری می‌شود، زیرا نیروی الکتروموتوری (emf) ممکن است کاهش یابد و یا به صفر برسد در این شرایط، میزان خوردگی محدود به حفظ پلاریزاسیون می‌شود. بنابراین، در این صورت کنترل پیشرفت خوردگی را می‌توان با پلاریزاسیون آندی و یا کاتدی و یا هر دو انجام داد.

از شکل ۲-۷ برای نشان دادن میزان خوردگی که تابع پتانسیل‌های آندی و کاتدی است، استفاده می‌شود.



(شکل ۲-۷) - منحنی پلاریزاسیون خوردگی

چنانچه در شکل (۲-۷) دیده می‌شود اختلاف پتانسیل در محور V و شدت جریان خوردگی در محور (X) قرار داده شده‌اند. در آغاز واکنش خوردگی، اختلاف پتانسیل آند و کاتد خیلی زیاد است، این میزان عکس شدت جریان سیستم و بیانگر میزان خوردگی است. مکانی که تفاوت پتانسیل آند و کاتد کم می‌شود، محل مناسبی برای خوردگی سیستم است و در آن، شدت جریان به حداکثر می‌رسد. پلاریزاسیون باعث جلوگیری از عامل نیروی پیشرونده خوردگی می‌شود به عبارت دیگر در شرایطی آند را کاتد و کاتد را به طرف ویژگی‌های آندی سوق می‌دهد.

مکانی که پتانسیل الکتروود کاتدی و آندی یکدیگر را قطع می کنند. میزان خوردگی حداکثر است عوامل زیادی، از نظر تئوری، برای جلوگیری از رسیدن به حداکثر خوردگی عمل می کنند. چنانچه در شکل (۷-۲) مشاهده می شود، یکی از این عوامل مقاومت الکتریکی است، اگر این مقدار زیاد باشد (خط ۹)، مقدار چشمگیری از پتانسیل صرف غلبه بر این مقاومت خواهد شد و جریان خوردگی فقط در نقطه (A) خود را نشان خواهد داد. در صورتی که مقاومت محلول الکتروولیت کم باشد. پتانسیل نیز کم خواهد بود (خطوط) و میزان خوردگی افزایش پیدا خواهد کرد (نقطه B).

نباید تصور کرد که اثرات پلاریزاسیون در کاتد و آند، همانند شکل (۷-۲)، یکسان است در صورتی که سطح کاتد بیشتر باشد و آند کوچک، بیشترین پلاریزاسیون در آند رخ خواهد داد و در آن صورت منحنی پلاریزاسیون تخت خواهد بود عکس این امر نیز برای آندهای بزرگتر در مقابل کاتدهای کوچکتر صدق می کند.

نتایج عملی: اکنون برخی ساز و کارهای عملی خوردگی را که آبکاران و تکمیل کاران فلزی باید بدانند، به طور خلاصه مورد بررسی قرار می دهیم.

خوردگی خشک که در آنها، فلز با محیط خود به طور مستقیم واکنش نشان می دهد و اکسید می شود، کمتر مورد توجه آبکاری و تکمیل کاری است. به ندرت فلزاتی مانند مولیبدون در درجه حرارت زیاد دچار خوردگی می شوند در این صورت به پوشش فلزی نیاز دارند، زیرا اغلب مواد از خوردگی تر صدمه می بینند.

خوردگی حاصل از هواگیری دیفرانسیل با خوردگی درزی پیش می رود، برای جلوگیری از رخداد چنین پدیده ای طراحی قطعه ها می تواند بیشتر از آبکاری و تکمیل کاری موثر باشد. زیرا می توانند از به وجود آمدن، شکاف، حفره کور و پستی و بلندی های زیاد جلوگیری کنند. در صورتی که تلاش طراح نتواند به طور کامل نقص هایی را که سرانجام به خوردگی قطعه ها منجر می شود، را بر طرف کند،

باید، آبکاران و تکمیل کاران، عواقب این طراحی را تذکر دهند و از طراحی این نوع قطعات تا حد ممکن جلوگیری کنند.

به هر صورت اساسی ترین اصل خوردگی در تکمیل کاری قطعه های فلزی، اتصال فلزهای غیرهمجنس به همدیگر است. با توجه به اینکه کشتی سازی می تواند با میخ های فولادی عمل پرچکاری را انجام دهد و بخش های تحتانی میخ از مس باشد. سطح وسیع کاتدی (مس) و بخش کوچک آنودی (فولاد) با آب دریا که الکتروولیت مناسبی برای واکنش های خوردگی است، پیل الکتروشیمیایی به وجود می آورد. زیرا میخ فولادی در این شرایط به سرعت دچار خوردگی گالوانیکی می شود سازه های کشتی از هم می پاشد.

اگر فولاد با روی و یا کادمیم پوشش داده شود، با توجه به اینکه روی و کادمیم، اکتیوتر از فولاد و یا آندی ترند، در محیط های نامساعد نخست روی یا کادمیم دچار خوردگی می شوند و در حقیقت یا فولاد یک پیل گالوانیکی به وجود می آورند که در آن روی و یا کادمیم آند را تشکیل می دهند و آهن به صورت کاتدی عمل می کند. حتی اگر روزنه ای کوچک و یا بریدگی ای در پوشش روی به وجود آید، باز هم

فولاد دچار خوردگی نمی شود، این

حفاظت تا از بین رفتن کامل روی از روی

فولاد ادامه خواهد یافت. ساز و کار

واکنش الکتروشیمیایی که در این نوع

حفاظت رخ می دهد در شکل (۲۸)

(شکل ۲۸) - خوردگی درز روی بدای
حفاظت از فولاد

نشان داده شده است :

در این نوع حفاظت از فولاد، روی به عنوان حافظ فداشونده عمل می کند، تا زمانی که روی بر روی فولاد وجود دارد، فولاد دچار خوردگی نخواهد شد که این نوع پوشش را نیز پوشش فدا شونده می گویند. از این روی است که در پوشش حفاظتی قطعه های فولادی، به ویژه لوله ها، به کار می رود و کمتر از آن به عنوان عامل تزینی استفاده می کنند.

در اغلب موارد، قطعه های ریخته گری روی را با فلزاتی مانند: نیکل، مس و

کروم، برای تزئین پوشش می دهند. با

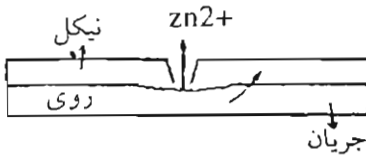
توجه به اینکه روی در جدول تانسینون

بالاتر از فلزهای پوشش دهنده است،

بنابراین روی به عنوان آند و عناصر

پوششی به عنوان کاتد عمل خواهند کرد

که در شکل (۲-۹) نشان داده شده است:



(شکل ۲-۹) - خوردگی در درز نیکل پوشش روی

مشابه همین مورد نیز در پوشش آلومینیوم با روی پیش می آید که در آن آلومینیوم

اکتیوتر از روی است. هنگامی که قطعه های پوشش داده شده از روی و یا آلومینیوم

دچار خوردگی می شوند، این فرایند در چند مرحله انجام می شود، نخست هر نوع

عارضه ای (مکانیکی، شیمیایی . . .) در پوشش به وجود می آید هنگامی که عمق

درز و یا شکاف و خراشیدگی به فلز مبنا می رسد، واکنش خوردگی آغاز می شود.

این فرایند ادامه می یابد به زیر پوشش نفوذ می کند و تا اول کوچکی رابه وجود

می آورد، اگر محصول نامحلول باشد و حفره را بپوشاند، از خوردگی جلوگیری

خواهد کرد. در غیر این صورت خوردگی پیشرفت می کند و تا اول های دیگری به

وجود می آیند و رشد می کنند و حتی در مواردی لایه پوششی را نیز از بین می برند.

بنابراین هنگامی که فلزهای اکتیوی، مانند روی و یا آلومینیوم، به هر منظوری با

فلز غیر اکتیو دیگری پوشش داده شوند، تازمانی می توانند از خوردگی آنها

محافظت کنند که در فلز پوششی درز، شکاف و خراشیدگی که فلز مبنا با محیط

اطراف مرتبط سازد، وجود نداشته باشد. در غیر این صورت همین پوشش به

صورت کاتد عمل می کند و باعث تخریب فلز مورد نظر می شود.

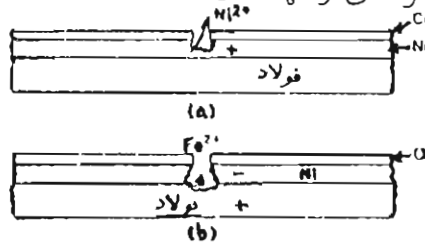
اگر فولاد با کروم به عنوان محافظ - تزئینی پوشش داده شود، چنانچه می دانیم

هر دوی این فلزها در محیط های مختلف رویینه می شوند و به عبارت دیگر، حالت

کاتدی دارند. بنابراین، پوشش هایی که از نیکل و کروم به وجود آمده اند، حالت

آندی دارند این مورد باروش های حفاظتی معمول آبکاری، که فرق می کند و

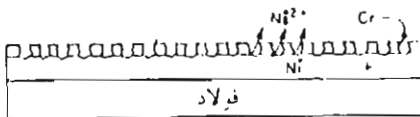
همانند پوشش دادن روی و آلومینیوم است. این مورد به ویژه پیچیده است، زیرا در این پوشش نه از یک فلز بلکه از دو فلز استفاده شده است که یکی نیکل و دیگری کروم است. نیکل در شرایط مختلف می تواند بر روی قطعه های فلزی نشست کند که در شکل (۲-۱۰) نمونه ای از آنها نشان داده شده است:



(شکل ۲-۱۰- a) مرحله نخست خوردگی، نیکل- کروم بر روی فولاد

(b) مرحله بعدی خوردگی نیکل- کروم بر روی فولاد

چنانچه در شکل (a) دیده می شود، نیکل به صورت آند و کروم به صورت کاتد عمل می کند. با توجه به اینکه کروم به صورت قشر نازکی که ناپوسته نیز هست، بر روی قطعه هانشت می کند. و درزهای میکروسکوپی فراوانی دارد، حال آنکه نیکل که در مقایسه به کروم آندی تر است، دچار خوردگی می شود. اگر فرایند پیش برود به فولاد نیز نفوذ و پس از چندی آن را نیز دچار خوردگی می کند.



این ساز و کار خوردگی نیز در شکل (۲-۱۱) نشان داده شده است.

در موارد زیادی که اتصالات فلزهای ناهمجنس زیاد بلند نباشد، پوشش های آلی به طور کامل قطعه ها را از تاثیر خوردگی محیط اطراف حفظ می کنند.

(شکل ۲-۱۱) - خورده شدن فولاد پس از خوردگی نیکل پوششی

تا اینجا خوردگی و عوامل و ارتباط آنان تا اندازه ای که برای آبکاری مورد نیاز است، مطرح شد. آبکاری که علاقه مند به کسب آگاهی های بیشتری در هستند،

باید به مراجع ذیصلاحی که در این موضوعات تحقیق کرده اند، مراجعه کنند، در بخش خوردگی پیش از اینکه به روش های آزمایش نیز اشاره شود، بی مناسبت نیست که پلاریزاسیون موجود در سیستم های الکترولیتی که به صورت های گوناگون خود را نشان می دهد، به عنوان عامل نهایی این بخش مورد بررسی و ارزیابی قرار گیرد.

پلاریزاسیون عبارت است از انحراف نیروی الکتروموتوری (emf) و یا پتانسیل الکترودی پیل ها، مقادیر برگشت پذیری آنها و مفهوم پلاریزاسیون با عبارت پتانسیل و یا ولتاژ اضافی نیز بیان می شود.

پلاریزاسیون به عنوان مفهوم کیفی، پتانسیل و یا ولتاژ اضافی به عنوان مفهومی کمی به کار برده می شوند.

برای عبور شدت جریان (I) از یک سیستم به پتانسیل برگشت پذیر الکترودی نیاز است که تفاوت پتانسیل دشارژ e_D و e_R (برگشت پذیر) را پتانسیل اضافی می گویند.

$$\eta = e_D - e_R$$

در خوردگی برخی فلزها، مانند آلومینیوم و منیزیم، علی رغم اکتیو بودن آنها، در بعضی از محیط ها، در مقایسه با فلزهای دیگری که کمتر اکتیو هستند، مقاومت بیشتری در مقابل خوردگی نشان می دهند، و در مواردی به عنوان فلز مناسب به کار می روند.

در بررسی تعادل های الکتروشیمیایی از دیدگاه های دینامیکی، زمانی که جریانی از سیستم عبور نکند، سیستم برگشت پذیر است. پتانسیل الکترودها را می توان از جدول صفحه بعد به دست آورد.

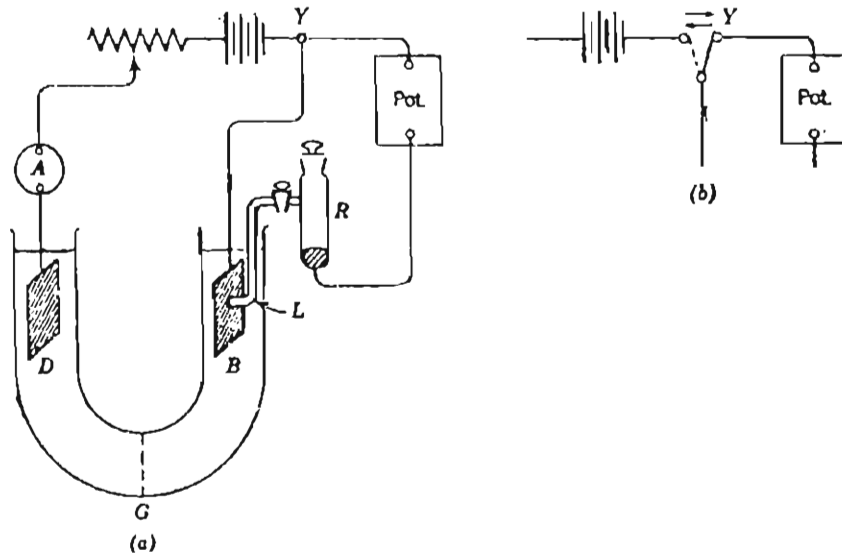
میزان پلاریزاسیون را در سیستم های الکتروشیمیایی با روش گوناگونی می توان اندازه گیری کرد. اگر پیل مطابق شکل (۱۲-۲) تدارک دیده شود که در آن دو سل (نیمه پیل) با دیافراگم شیشه ای (G) از یکدیگر جدا شده باشند.

اگر جریانی از الکتروود (D) وارد شود و الکتروود B پلاریز شده باشد و پیل شاهد

R با لوله (L) به آن وصل شود، باعث کاهش پتانسیل های خارجی می شود.

فلز	V
Magnesium	-1.73
Zinc	-1.10
7072, Alclad3003, Alclad 6061, Alclad 7075	-0.96
520-T4	-0.92
5056, 7079-T6, 5456, 5083, 514.0, 518.0	-0.87
5154, 5254, 5454	-0.86
5052, 5652, 5086, 1099	-0.85
3004, 1185, 1060, 1260, 5050	-0.84
1100, 3003, 6053, 6061-T6, 6062-T6, 6063, 6363, Alclad 2014, Alclad 2024	-0.83
413, cadmium	-0.82
7075-T6, 356.0-T6, 360.0	-0.81
2024-T81, 6061-T4, 6062-T4	-0.80
355.0-T6	-0.79
2014-T6, 850.0-T5	-0.78
308.0	-0.77
380.0F, 319.0F	-0.75
296.0-T6	-0.72
2014-T4, 2017-T4, 2024-T3 and T4	-0.68 to -0.7c
Mild steel	-0.58
Lead	-0.55
Tin	-0.49
Copper	-0.20
Bismuth	-0.18
Stainless steel (Series 300, type 430)	-0.09
Silver	-0.08
Nickel	-0.07
Chromium	-0.4 to +0.18

جدول پتانسیل های نیمه پیل فلزات با الکتروود کالومل
(محلول نمک طعام و H_2O_2 در آب مقطر)



(شکل ۱۲-۲ - a) پیل اندازه گیری پلاریزاسیون

(b) کنتاکت نوسان کننده برای روش غیر مستقیم

در این میان نیروی الکتروموتوری پیل (B-R) با آمپر متر (A) در مقاطع مختلف عبور جریان ثبت می شود. در اینجا میزان پلاریزاسیون الکترو د B در حالات کاتدی و آندی از روی نیم پیل (R) به ازای مقادیر مختلف جریان الکتریکی اندازه گیری می شود.

روش دیگری نیز برای کاهش پتانسیلی خارجی وجود دارد که عبارت است از به کار بردن کنتاکت نوسان کننده که در نقطه (Y) مانع ورود جریان الکتریکی ضمن اندازه گیری پتانسیل است (b). عمل قطع جریان را می توان با استفاده از یک کموتاتور یا وسیله الکترونیکی مناسب انجام داد. باید در نظر داشت. بیشترین مقدار پلاریزاسیون در (H₂) و (O₂) مشاهده می شود، جز فلزهای آهنی، دشارژیون فازات بر روی الکترو د خودشان قابل چشم پوشی است. از بین پلاریزاسیون های الکتروشیمیایی، ۳ مورد آن از همه مهم تر است.

۱- پلاریزاسیون مقاومتی، که عامل آن به وجود آمدن قشر اکسیدهای نامحلول

در روی الکترودهاست، با دور کردن این قشر، پلاریزاسیون مقاومتی نیز از بین می‌رود.

۲- پلاریزاسیون مقاومتی: ضمن الکترولی، پیل غلظتی به وجود می‌آید و باعث نیروی ضد محرکه در سیستم می‌شود، این مورد نیز به هم زدن الکترولیت از بین می‌رود. همچنین با گرم کردن الکترولیت می‌توان از این پلاریزاسیون نیز جلوگیری کرد.

۳- پلاریزاسیون اکتیواسیون: این نوع پلاریزاسیون از انحراف برگشت پذیری واکنش‌های الکتروشیمیایی، سیستم‌های الکترولیتی حاصل می‌شود. در آن صورت مجموع پلاریزاسیون سیستم به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$\eta = \eta_0 + \eta_c + \eta_a$$

باید توجه کرد که مهم‌ترین پلاریزاسیون، پلاریزاسیون (η_a) است.

عوامل زیادی باعث انحراف برگشت پذیری واکنش‌های الکتروشیمیایی الکترودها می‌شوند که عمده‌ترین آنها به این شرح‌اند:

۱- جنس الکتروود و سطح آن که صیقلی و یا اسفنجی باشد، مثلاً پتانسیل اضافی (H_2) بر روی فلزات مختلف بر حسب نوع سطح آنها بررسی شده است و نتایج زیر به دست آمده است:

فلز	ولتاژ در سطح صیقلی	ولتاژ در سطح اسفنجی
Pt	۰٫۰۸	۰٫۰۰۰
Ag	۰٫۵۰	۰٫۱
Cu	۰٫۴۱	۰٫۱۹
Pb	۰٫۷۸	۰٫۴۰
Hg	۰٫۸۰	-
O ₂	۰٫۲۵	-
Ni	۰٫۵۲	۰٫۳۷

۲- اثر مواد کلوئیدی، هرگاه بر محلول های الکترولیتی، مقدار کمی ژلاتین یا آلبومین اضافه شود، پتانسیل اضافی را افزایش می دهد و مقدار آن در یون های مختلف متفاوت است.

۳- اثر درجه حرارت، معمولاً حرارت باعث کاهش پتانسیل اضافی می شود.

۴- اثر تکاثر جریان الکتریکی، معمولاً تکاثر جریان با پتانسیل اضافی بر حسب رابطه زیر بیان می شود. $\eta = a-b$

۵- اثر PH، معمولاً محلول های رقیق پتانسیل اضافی زیادی دارند.

۶- اثر حلال، نوع حلال بر پتانسیل اضافی اثر دارد که انتخابی است.

ولتاژ اضافی ضمن عبور جریان از الکترودها به وجود می آید مثلاً برای آزاد شدن هیدروژن از الکترولیتی که دارای یون های هیدروژن است مراحل زیر باید طی شود.

۱- دیفوزیون یون های هیدروژن به الکتروده،

۲- ترانسفردین یون ها به الکتروده،

۳- تبدیل یون های هیدروژن به اتم های آن: $H^+ + e^- \rightarrow H$

۴- تشکیل مولکول از اتم های هیدروژن، $H + H \rightarrow H_2$

۵- آزاد شدن مولکول هیدروژن از الکتروده.

هرگاه هر یکی از این مراحل از حالت برگشت پذیری انحراف یابد، باعث پتانسیل اضافی می شود.

با توجه به موارد فوق که روابط خوردگی و الکترولیز را توامان در بر می گیرد، می توان اثر پلاریزاسیون را در آن ها برابر کنترل های مختلف خوردگی مشاهده کرد. آنچه باعث خوردگی می شود در الکترولیز بر عکس عمل می کند و آنچه باعث کاهش سرعت و میزان خوردگی می شود در الکترولیز به عامل مثبت بدل می شود. باید توجه کرد، افزون بر عوامل یاد شده، میزان پلاریزاسیون افزون بر ماهیت فلز و الکترولیت، تابع میزان سطح الکتروده نیز هست.

آزمایش های خوردگی:

برای اینکه از نتایج قطعه هایی که برای کارهای مختلف ساخته و تکمیل می شوند مطمئن شوید، با روش های مناسب آنها را آزمایش کنید و پس از به دست آوردن نتایج مطلوب آنها را تولید کنید.

آزمون های خوردگی در محیط هایی که قطعه های مورد نظر به کار می روند انجام می شوند، ولی برای اغلب قطعه ها فراهم کردن چنین محیط هایی برای آزمایش چندان آسان نیست. زیرا فرایندهای خوردگی، واکنش های ظریف و پیچیده ای هستند که در شرایط خاصی، اثرات گوناگونی بر قطعه ها می گذارند. اگر تولیدکنندگان بخواهند منتظر فراهم شدن چنین شرایطی برای آزمایش های مورد نظر باشند، مدت مدیدی باید صبر کنند، امکان پذیر نیست.

هدف از آزمایش های خوردگی، کسب آگاهی از واکنش هایی است که قطعه های ساخته شده در محیط های کاربردی از و نشان خواهند داد.

به علل و بسیاری که از ویژگی های خاص محیط های کاربردی است، نمی توان فرایندهای خوردگی را در محیط های آزمایش تسریع کرد، تا نتایج مورد نظر را به دست آورد. گرچه این روش نتایج چندان اطمینان بخشی به دست نمی دهد، اما از این روش ها برای آزمایش قطعه های خوردگی استفاده می شود، مثلاً ظرف های مواد غذایی ای که قلع اندودند، باید پس از پر کردن آنها از مواد غذایی مورد نظر مورد آزمایش قرار گیرند، در این آزمایش ها اگر درجه حرارت را بالا ببریم سرعت خوردگی ظرف های غذایی هم بیشتر خواهد شد، چنانچه اشاره شده، موارد زیادی وجود دارد که آزمایش های تسریع شده، با خطا همراه بوده اند، زیرا ممکن است بر اثر بالا رفتن درجه حرارت، ساز و کار خوردگی عوض شود. همچنین کلیه واکنش های خوردگی با بالا بردن درجه حرارت سرعت نمی گیرند.

اغلب قطعه هایی نیز که تولید می شوند، شرایط محیط کاربردی آنها را نمی توان از پیش تعیین کرد. ممکن است این قطعه ها در جاهای سرد و مرطوب، گرم و مرطوب و گرم و خشک به کار روند، مثلاً خودروها و قطعه های تزئینی آنها مثال

بارزی از این مورد است. چگونگی باید قطعه های خودروها را آزمایش کرد تا پاسخگوی مقاومت خوردگی در محیط های گوناگون باشد.

مثلاً قالباق های آبکاری شده خودروها در شرایط کاری با عوامل مختلف خوردگی روبه رو می شوند. افزون بر آن دستگیره، سپر، آینه و سایر ملحقات خودروها هر کدام به نوعی دچار خوردگی می شوند، برای انتخاب نوع آزمایش و روش های آن تحقیقات زیادی لازم است، بدین منظور اغلب مراکز صنعتی، انجمن های صنفی، آزمایشگاه ها، آزمون مورد نظر را بر روی قطعه های تولیدی، به ویژه آبکاری، انجام می دهند تا در برابر عواملی محیطی از شمار خوردگی پاسخگو باشند. در این مراکز آزمایش های تسریع شده متناسب با کاربرد قطعه ها انجام می شود. مثلاً قالباق خودرو را می توان به خودرو بست و آن را در شرایط هوای زمستانی که قطعه مورد نظر با آب نمک و شرایط آلودگی نیز مرتبط است آزمود، همچنین این قطعه را می توان به یک قایق بست در دریای که ویژگی های آن معلوم است، آزمایش کرد.

همچنین آزمایش های پیشرفته ای نیز در شرایط عادی بر روی قطعه ها انجام می شود، در این شرایط حتی عوارض مکانیکی ردیابی، مقاومت خوردگی آنها را تا حد تخریب، مورد بررسی قرار می دهد و در حقیقت یک آزمون مخرب خوردگی بر روی قطعه ها انجام می شود.

به رغم مشکلاتی که در آزمون های خوردگی وجود دارد، آزمایش های رایج آن در زمینه با آبکاری به این شرح است:

۱- سالت اسپری (مه نمک):

این آزمایش به طور وسیعی در شناسایی خوردگی به کار می رود. بدین منظور قطعه ها در محفظه معینی قرار داده می شوند و سپس از محلول سدیم کلرید ۵ - ۲۰ درصد بر روی آنها در درجه حرارت معینی پاشیده می شود که براساس استاندارد ASTM.B117 است. از بررسی میزان خوردگی قطعه ها، کیفیت آبکاری آنها و یا

اصول ساخت آنها مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرند.

۲- نمک پالسی استیک اسید :

این روش نیز همانند روش قبلی است، اما برای اینکه نمک بهتر به قطعه ها بچسبد، این کار با مه محلول اسید استیک انجام می شود.

۳- آزمون سریع با نمک مس و استیک اسید (CASS) :

این آزمون نیز مانند آزمون های بالاست، و تنها نمک های مس به محلول مه آلود، برابر استاندارد ASTM.B368 اضافه می شود.

۴- آزمون پوششی :

قطعه مورد آزمایش با گل کاتولن که دارای نترات مسی، فریک کلرید و آمونیم و کلرید است، پوشش داده می شود، مدتی صبر می کنند تا گل خشک شود، سپس آن را به یک چمبر مرطوب منتقل می کنند و پس از خارج کردن از آن براساس استاندارد ASTM.B380 در فواصل زمانی معین آزمایش می شود.

۵- آزمون خوردگی الکتروشیمیایی :

(E.C.T) در این آزمایش، نمونه به صورت آندر سیستم الکتروولیت قرار داده می شود. در شرایط به دقت کنترل شده، پس از چند دقیقه خوردگی آغاز می شود از تجزیه و تحلیل میزان خوردگی، ویژگی قطعه ها معلوم می شود.

۶- آزمون دی اکسید گوگرد (SO_2) :

در این آزمایش، نمونه را از یک چمبر مرطوبی آویزان می کنند که در معرض دی اکسید گوگرد قرار دارد و پس از زمان استاندارد، عوارض خوردگی بر روی قطعه ارزیابی می شود.

۷- آزمون های مرطوب :

چنانچه بیشترین نمونه ای از آن برای قطعه های خودرو گفته شد، دارای روش های مختلف است که هر کدام بر حسب ضرورت انتخاب می شوند .

هیچ کدام از آزمون های یاد شده، نمی توانند، شرایط کاربردی را برای قطعه های مورد آزمون تعیین کنند، این آزمون ها در شرایط عمومی آزمایش ها انجام می شود، آزمایش سالت اسپری که برای بازرسی و تحقیق مناسب است، اغلب پاسخ های متفاوتی برای پوشش های گوناگون می دهد که اشتباه نیز در آن زیاد است آزمون های سالت اسپری تعدیل شده، پاسخ های قانع کننده تری را می دهند. و در اینجا بر روی روش آزمون CASS برای شناسایی میزان مقاومت در مقابل خوردگی تاکید می شود. همچنین آزمون E.CT کمتر از طرف پژوهشگران به کار می رود.

افزون بر آنچه که گفته شد، آزمون های ویژه ای برای فلزها، در نظر گرفته شده است مثلاً آزمون FACT که برای آلومینیوم آندایز می شود و برابر استاندارد ASTM.B538 به کار می رود.

برای استفاده از آزمون های تسریع شده، باید محل های کاربردی قطعه های تولید، از قبل معلوم باشد. دو نوع آزمایش اصول خوردگی معلوم شده است :

۱- به عنوان تحقیقات که آیا پوشش آبکاری شده پاسخ گوی اهداف هست و یا خیر؟

۲- به عنوان ابزار کنترل کیفیت در سیستم تولید.

آزمون های تسریع شده برای تحقیقات محدودیت هایی دارند و نتایج آنها را باید با دقت و احتیاط تجزیه و تحلیل و ارزیابی کرد. بنابراین، ممکن است نتایج آزمایش ها پاسخ گوی اهداف و یا نباشند.

خدف از آزمایش های خوردگی گفته شده، کنترل کیفیت پوشش های آبکاری در برابر خوردگی است، و گرنه روش های متعدد دیگری برابر بررسی مقاومت خوردگی وجود دارد که برای آزمایش پوشش های آبکاری چندان مناسب نیستند.

مثلاً اگر هدف از آبکاری قطعه ها، ساخت کنتاکتورهای الکتریکی است

مثلاً اگر هدف از آبکاری قطعه‌ها، ساخت کنتاکتورهای الکتریکی است آزمون‌های مربوطه باید در راستای اهداف کاربردی آنها باشد اگر قطعه برای لحیم کاری پوششی داده می‌شود، باید آزمون‌های لحیم کاری با توجه به مقاومت خوردگی بر روی آنها انجام شود. در موارد زیادی اهداف آبکاری تزئین قطعه‌هاست، در این صورت آزمون‌های فیزیک ظاهری قطعه‌ها باید مورد توجه قرار می‌گیرند. مثلاً نخست روی و کادمیم پوشش‌های آندی محسوب می‌شوند و به عنوان عامل فدا شونده بر روی قطعه‌ها نشانیده می‌شوند. اگر فلز مینا فولاد باشد، این دو عنصر پوششی زنگ خواهد زد، این نوع خوردگی را می‌توان با توزین آنها که معیارهای قبلی نیز در دست است، بررسی کرد.

هنگامی که اهداف تزئینی قطعه‌های آبکاری با اهداف حفاظتی آنها توأم می‌شود، در بازرسی و آزمایش‌های خوردگی با مشکلات زیادتری روبه‌رو می‌شویم بر این اساس، هدف از آزمایش‌های خوردگی، ارزیابی روش و دستورالعمل‌های مربوطه نیست و تنها اشاره‌ای به فرایند کار در آبکاری است، برای انجام آزمایش‌های مربوطه با توجه به نوع کار، به کتاب‌ها و منابعی که در آخر کتاب ذکر خواهد شد، مراجعه کنید.

فصل سوم

آماده کردن قطعات برای آبکاری

۱- آماده سازی شیمیایی قطعه ها برای آبکاری:

قطعه هایی که از بخش های پرداختکاری مکانیکی می رسند را نمی توان، جزء موارد استثنایی، بدون عملیات آماده سازی آبکاری کرد، زیرا این قطعه ها دارای آلودگی هایی است که از چسبیدن پوشش آبکاری به قطعه ها مورد نظر جلوگیری می کند. بنابراین، برای انجام عملیات آبکاری مورد قبول، باید این قطعه ها را طی فرایندهای برای آبکاری آماده کرد.

تمیزکاری مفهومی عام دارد و در جاهای گوناگون کاربردهای خاص دارد تمیزکاری از دیدگاه آبکاری این است که در سطوح قطعه ها فقط اتم های فلز مورد نظر وجود داشته باشند و جز آنها هیچ گونه ماده خارجی وجود نداشته باشد. رسیدن به چنین سطوحی نه تنها، در کارگاه ها بلکه، در آزمایشگاه ها نیز با مشکلات فراوانی روبه رو می شود. بنابراین، تعریف کاربردی تمیزکاری در آبکاری عبارت است: نداشتن آلودگی هایی که باعث نچسبیدن پوشش آبکاری به فلز مینا می شوند. همچنین تمیزکاری قطعه های آبکاری با توجه به نوع آبکاری با هم فرق دارند، زیرا حساسیت پوشش های آبکاری نسبت به آلودگی ها متفاوت است. گرچه نمی توان همه عناوین تمیزکاری در موارد مختلف را تشریح کرد، بنابراین اصول کلی مراحل تکمیل کاری اولیه را مورد بررسی قرار می دهیم که در اصطلاح تمیزکاری نامیده می شود. در تمیزکاری باید به نوع پرداختکاری مکانیکی و آلودگی های همراه آن و اهداف آبکاری توجه شود. در زمینه تمیزکاری روش های گوناگون و مراحل آنها در مورد قطعه های مختلف به صورت معضل که در جدول ضمیمه گردآوری شده اند و بحث شده است.

پیش از مرحله پرداختکاری و یا طراحی (هر دو در حال حاضر برای یک منظور به کار می رود) قطعه ها تحت یک، یا چند عملیات آماده سازی قرار می گیرند تا

بتوان آنها را برای آبکاری آماده کرد. ساخت قطعه های گوناگون از فرایندهای ریخته گری، برشکاری، آهنگری، براده برداری، پرداختکاری، جابه جایی و حمل و نقل و زدودن آلودگی های نهایی آنها تشکیل می شود. قطعه هایی که به کارگاه های آبکاری وارد می شوند، معمولاً دارای گرد و خاک، دوده، اکسید فلزات چربی ها و یا سایر آلودگی های حاصل از خوردگی هستند. گرد و خاک، چربی های کارگاه اعم از چربی های عادی، اکسید، عوارض عملیات حرارتی، روغن های خنک کاری، روغن های ضد زنگ، پوشش های فسفاته، سمناسیون، چربی هایی که از واکنش های پرداختکاری و براده و مواد ساینده ای که در سطح قطعه ها باقی می مانند باید زدوده شوند.

همچنین برخی از آلودگی ها، بر روی قطعه ها اثر می گذارند و خود عاملی برای فرایندهای دیگر تمیزکاری می شوند.

کدام ماده پاک کننده است؟

تعجب آور خواهد بود که تمام پیچیدگی های حاصل از آلودگی های قطعه های آبکاری را در فرایندهای پرداختکاری جست و جو کنیم که در آن صورت پوشش آبکاری خوب نمی چسبد، بی رنگ و یا مات می شود و به طور کلی رضایت بخش نخواهد شد. هنگامی که در عملیات آبکاری مشکلی پیش می آید، آبکار با تجربه، ریشه عوارض را در عملیات پیش از آبکاری بررسی می کند. به عبارت دیگر، عملیات تمیزکاری را با شک و تردید نگاه می کند، مگر اینکه عارضه ای ضمن فرایندهای آبکاری به وجود آید.

اگر عیب های آبکاری پس از فرایند پوشش دهی قطعه ها معلوم شود، در آن صورت هزینه ها بالا می رود و ضایعات تولید نیز زیاد خواهد شد.

آبکاران بعضی از آزمون های کارگاهی را برای اطمینان از پیشرفت عادی فرایندهای قابل قبول، ضمن تولید، انجام می دهند و با این آزمایش ها می توانند، عیب های فرایندهای پیش از آبکاری را مشخص کنند و با همکاری یکدیگر این

مشکلات را حل کنند. برای کنترل آلودگی ها از آزمایش های کم و بیش دقیق و حساس استفاده می شود، مانند آزمایش گراوی متری قطعه های آبکاری که با توزین آلودگی های موجود در قطعه ها انجام می شود و در موارد زیادی نیز مفید واقع می شود. آلودگی های آلی با پرتوهای فرابنفش قابل بررسی و شناسایی هستند روش های دیگر پرتونگاری برای تحقیق در این زمینه کاربرد فراوانی دارند. برای آزمایش های کارگاهی از آزمایش آب دویدگی (water - Break) به راحتی می توان استفاده کرد.

این آزمون براساس دویدن آب بر روی سطوح چرب قطعه های کار استوار است. اگر چند قطره آب در جایی از قطعه های کار که آلودگی وجود دارد، ریخته شود، آب خواهد دوید. زیرا مواد آلاینده سطوح قطعه ها از نفوذ آب جلوگیری و حتی امکان پخش شدن را براساس خاصیت هیدرو خوبی ای که دارند، از آب سلب می کنند. براساس نوع آبکاری، آزمایش های ساده تری نیز وجود دارد که در مجله آزمایش های تحقیقاتی و کاربردی درج خواهد شد.

این آزمایش ها باید با دقت انجام شوند، اگر در سطوح قطعه های آبکاری، قشری از مواد قلیایی و یا یکی از مواد پاک کننده قلیایی مانده باشد، به علت عمل پوشش ای که بر روی چربی ها دارد، به رغم آلوده بودن قطعه، آن را تمیز نشان می دهد. بنابراین، لازم است برای انجام این آزمایش قطعه های مورد آزمایش آب کشیده می شوند تا این نوع مواد از روی آنها زدوده شوند پس از آب کشی نیز اسیدشویی می شوند و دیگر بار در آب سرد، آب کشی می شوند و پس از خشک کردن، آزمون آب دویدگی بر روی آنها انجام می شود.

از این آزمایش نمی توان برای آلودگی های کوچک استفاده کرد و در کاربردهای عملی مورد استفاده قرار می گیرد، آزمون دیگری که دقیق و چندان هم انجام آن ساده نیست، آزمون Saubestre, Linford است. در این آزمایش سطح قطعه با استفاده از دستگاه آتایزر، اسپری می شود، در سطوح تمیز قطره ها در یک جا جمع می شوند، در صورتی که در محل های آلوده به صورت قطره های جداگانه در

می آیند. گرچه این آزمون امتیازهایی دارد، ولی به طور وسیعی به کار نمی رود. بر این اساس، که استفاده از آب دودگی کاربرد فراوانی دارد.

با این آزمون فقط می توان آلودگی های حاصل از عوامل هیدروفوب و یا آلی را شناسایی کرد، در صورتی که لکه های معدنی، اکسیدها با این آزمون شناسایی نمی شوند.

با توجه به نتایج آزمایش های کنترل آلودگی، آیا آزمون نهایی و نتایج نهایی آنها برای آغاز فرایند آبکاری کافی است؟

هنگامی که در خط های تمیزکاری قطعه های آبکاری مشکلی به وجود بیاید و آزمایش های نیز پاسخ مناسبی ندهند، بهترین روش آن است که قطعه های نمونه را با دست شست داده و سپس آن را آبکاری کرد. اگر پس از این پوشش آبکاری مناسب باشد، در این صورت اشکال کار مربوط به فرایند تمیزکاری اگر هر دو مورد قانع کننده نباشد، مشکل از جای دیگر است.

انواع تمیز کننده ها:

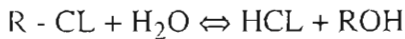
پیش از آبکاری، و تمیزکاری عملیات فراوانی وجود دارند. این عملیات به سه دسته تقسیم می شوند: ۱- چربی گیری با حلال ها ۲- تمیزکاری با مواد قلیایی ۳- اسید شویی و یا پیکلنگ. اگر آلودگی قطعه ها زیاد باشد از روش های دیگری که ویژگی مکانیکی نیز دارند، استفاده می شود.

حلال های آلی:

آلودگی ها اغلب دارای چربی، روغن، واکس و مواد آلی هستند که می توان با حلال های مناسب آنها را از قطعه های آبکاری دور کرد. این عملیات را می توان با روش های غوطه وری و یا ترجیحاً با بخار، چربی گیری کرد. عملیات چربی گیری با حلال آلی بدین صورت است که حلال آلی در یک مخزن گرم می شود و پس از تبخیر، بر روی قطعه ها به صورت باران می بارد و پس از تمیز کردن قطعه ها با

آلودگیها، دوباره مخزن برمی گردد، با تداوم این فرایند، سرانجام همه آلودگی ها از سطوح قطعه ها زدوده می شوند. این روش در مقایسه با روش غوطه وری مزایایی دارد. زیرا با حلال معینی می توان بارها و بارها، قطعه ها را تمیز کرد. از طرف دیگر حلال تمیزکننده قطعه ها با عمل تبخیر تصفیه و تازه می شود و قدرت چربی گیری آن افزایش می یابد.

اغلب حلال های چربی زدای از ترکیبات هیدروکربن های کلریدی هستند، که در اغلب موارد، مواد بازدارنده به آنها افزوده می شود، تا از هیدرولیز جلوگیری بکند که بر اثر رطوبت هوا پیش می آید جلوگیری کند، بر اثر هیدرولیز، اسیدهایی که خوردگی چشمگیری دارند، به وجود می آیند و صدمه های زیادی به سیستم می زنند.



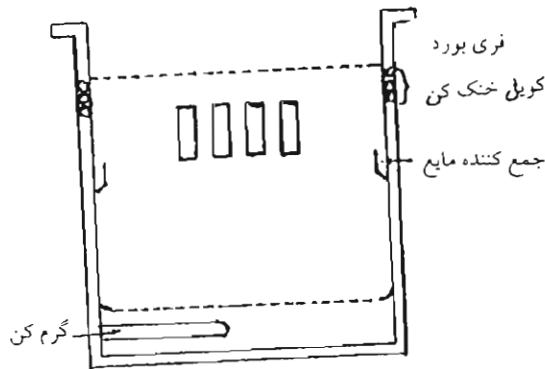
الکل هیدروکلریک اسید کلرو هیدروکربن

حلال هایی که معمولاً بدین منظور مورد استفاده قرار می گیرند، عبارت اند از: تری کلرواتیلن، پرکلرواتیلن ۱-۱-۱ - کلرواتان (متیل کلروفرم) و کلروفلورو کربن ها شامل: تری کلروفلورو اتان (فریدن) این حلال ها در جدول زیر گردآورده شده اند.

نام	نقطه جوش در شرایط	فشار بخار	جرم مخصوص	ارزش حد استخراج	
پرکلرواتیلن	$Cl_2C == CCl_2$	121	14 (1.8)	1.625	100
تری کلرواتیلن	$HCLC == CCl_2$	87	58 (7.7)	1.456	100
۱-۱-۱ تری کلرواتیلن	$H_3C \text{ --- } CCl_3$	74	105 (14.0)	1.325	350
متیلن کلرید	CH_2Cl_2	40	352 (46.8)	1.335	500
تری کلرو فلورو اتان	$CCl_2F CClF_2$	48	273 (36.3)	1.42	1000

(جدول ۱-۳) - ویژگی های حلال آلی

برای چربی‌گیری با بخار حلال‌ها از دستگاه‌های مختلفی که طرح‌های گوناگونی دارند، استفاده می‌شود که هر کدام آنها حداقل یک دیگ بخار دارند و در بخش فوقانی دستگاه چربی‌گیری فضایی خالی وجود دارد که قطعه‌های آبکاری در آنجا قرار داده می‌شوند و در سطح بالای محل قطعه‌ها سیستم خنک‌کننده تعبیه شده است که ضمن اینکه بخار حاصل را تقطیر می‌کند، از فرار بخارهای حلال نیز جلوگیری می‌کند. در این روش قطعه‌های آبکاری از پیش در حلال مایع چربی‌گیری می‌شوند و سپس با روش بخار حلال چنانچه در شکل مشاهده می‌شود، چربی‌گیری می‌شود.



(شکل ۱-۳) - دستگاه چربی‌گیری با بخار حلال

با توجه به اینکه ممکن است، برخی از آلودگی‌ها با بخار ترکیب شود و یا مضر باشند، مانند آلودگی مواد غیر آلی (نامحلول در حلال آلی) از شمار موم‌های معدنی و مواد به دست آمده از پرداختکاری در این صورت دور کردن مواد غیر آلی که به قطعه‌ها چسبیده‌اند مشکل می‌شود می‌توان ادعا کرد که هیچ حلال آلی وجود ندارد که تا اندازه‌ای سمی نباشد و در صورت پخش در محیط اطراف آنجا را نیز آلوده می‌کند. بنابراین در به کارگیری این روش باید احتیاط‌های لازم را به کار برد و از ورود افرادی که وسایل ایمنی کافی ندارد به محل چربی‌گیری جلوگیری کرد.

تمیزکننده های قلیایی :

ممکن است قطعه های آبکاری به چربی گیری اولیه نیاز داشته باشند چربی گیری با روش قلیایی تقریباً برای همه قطعه ها لازم است همچنین این روش می توان برای هر نوع قطعه (سبک و سنگین) استفاده کرد، چربی گیرهای قلیایی می توان مرطوب کنند و یا الکترولیتی باشند. در چربی گیری قلیایی می توان از شیوه های گوناگون مانند: غوطه وری، شست و شوی و اسپری استفاده کرد. چربی گیرهای قلیایی هر کدام برای قطعات ویژه ای به کار می روند و عوامل متعددی در آن دخالت دارند، که سطح قطعه ها، نوع آلودگی، حساسیت فرایندهای تمیزکاری، میزان تمیز شدن قطعه، روش تمیزکاری (مرطوب و یا الکترولیتی) و چربی ها و جز آنها از آن شمارند ساز و کار مناسبی به کمک مواد قلیایی از بین می روند، ولی متأسفانه نمی توان از محلول های قلیایی دوباره نیز استفاده کرد، زیرا که چربی زدایی یک واکنش شیمیایی است. براین اساس، پساب های چربی زدایی طبق مقررات، باید جمع آوری و منهدم و یا خنثی شوند.

سطح قطعه چربی زدایی شونده نوع ماده چربی زدا را معین می کند، همچنین می توان از حلال هایی که اثر کمتری بر سطح قطعه ها دارند، به جای حلال هایی که اثر بیشتری دارند استفاده کرد.

فلزهای گروه آهن در برابر حلال های قلیایی مقاوم اند، در صورتی که مس و آلیاژهای آن باید با حلال های ضعیف چربی گیری شدند که میزان آنها در جدول ۲-۳ آمده است.

Ingredient	Basis Metal: Method of application	Steel	Copper	Zinc	Brass	Aluminum
		Electro	Electro	Electro	Electro	Soak
Sodium hydroxide, NaOH, %		50	25	20	10	-
Sodium metasilicate, Na ₂ SiO ₃ , %		40	40	40	40	40
Sodium tripolyphosphate, Na ₅ P ₃ O ₁₀ , %		5	10	10	10	40
Sodium carbonate, Na ₂ CO ₃ , %		4	23	28	38	10
Sodium bicarbonate, NaHCO ₃ , %		-	-	-	-	5
Surfactant, 40% sodium linear alkylate sulfonate, %		1	2	2	2	5
Cleaner concentration, g/L		60-120	30-60	30-45	25-45	30-60
Current density A/m ²		500-1000	200-500	200-500	150-500	-
Temperature, °C		80-boil	70-82	65-75	60-70	70-82

(جدول ۲-۳) - فرمول تمیز کننده ها

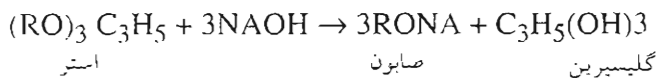
ویژگی های تمیز کننده ها :

بررسی جدول ۲-۳ نشان دهنده نوع تمیز کننده ای است که برای انواع قطعه ها به کار برده می شود و مشخص می کند که آبکار چگونه محلول تمیز کاری خود را تهیه کند. در انتخاب حلال های تمیز کاری نخست باید ویژگی شیمیایی و فیزیکی آنها مشخص شود تا بدین وسیله بتوان ویژگی های کاربردی تمیز کاری آن را معین کرد. در فرایندهای آبکاری، تجربه های گذشته که در تمیز کاری قطعه ها با استفاده از فرمول های مختلف به دست آمده اند، ارزش زیادی دارند. در موارد زیادی مصرف کنندگان نظر کارشناسی را در حل مشکلات تمیز کاری و فرایندهای آبکاری می پرسند. در اغلب موارد ترکیب مواد همانی است که در کتاب ها و متن های آبکاری ذکر می شود، اما تنها تفاوت کار در این است که ویژگی های واقعی، یعنی ویژگی های تجاری و کاربردی آنها سری نگه داشته می شود.

ویژگی گرد و خاک :

بطور کلی گرد و خاک ها به دو نوع آلی و معدنی تقسیم می شوند. گرد و خاک های آلی شامل روغن های معدنی، حیوانی، نباتی و پس مانده های فرایندهای

تمیزکاری و پیکلینگ های قبلی هستند. روغن های برشکاری شامل محصولات عملیات حرارتی، براده های سوهانکاری و پرداختکاری و موادی هستند که در طراحی و ساخت مصرف شده اند، این مواد خالص نیستند، بلکه خود آلوده به مواد دیگری هستند و ترکیب کمپلکسی دارند. روغن های حیوانی و نباتی را می توان با کمک مواد قلیایی تمیز کرد. البته روغن های معدنی را با روش های تمیزکاری روغن های نباتی و حیوانی نمی توان تمیز کرد. صابونی کردن مواد آلاینده قطعه ها نقش چندانی در تمیزکاری قطعه های آبکاری ندارد. زیرا فرایند صابونی شدن عبارت است از ترکیب استر با یک فلز قلیایی که معمولاً با هیدرواکسیدهای آنها انجام می شود.



در این فرمول (R) رادیکال آلی است. سرعت صابونی شدن خیلی کند است و به همین سبب در فرایندهای تمیزکاری قطعه های آبکاری کمتر به کار می رود. هر دو نوع روغن با فرایندهای امولسیون، انحلال و مرطوب کردن از قطعه ها زدوده می شوند سرعت و میزان چربی زدایی قطعه ها، پیرو نوع ترکیب چربی هاست معمولاً آلودگی ها دارای گروه های قطبی الکتریکی هستند و به این سبب به آسانی بر روی سطوح قطعه ها جمع می شوند. اگر این چربی ها دارای اسیدهایی با گروه بزرگ باشند صابون های فلزی به این گروه ها محکم می چسبند (عنصر صابون های قلیایی با این فلزها جا عوض می کند) این فرایند با گذشت زمان مخصوصاً با افزایش درجه حرارت سرعت بیشتری پیدا می کند. ضمناً برخی از صابون های به دست آمده را نمی توان از روی قطعه ها دور کرد. بنابراین باید از به وجود آمدن آنها جلوگیری کرد.

پس مانده های فرایندهای پیکل و تمیز کننده ها و یا بازدارنده ها برای کنترل اثرات پیکلینگ محلول های اسیدی و صابون های فلزی که در واکنش های یاد شده بوجود می آیند، استفاده می شوند.

آلودگی های غیر آلی و معدنی شامل زنگ، گرد و خاک، دوده و لکه های باقی مانده از فرایندهای تمیزکاری است. این آلودگی ها را می توان با عملیات چربی زدایی قلیایی و یا اسیدشویی از بین برد. ذرات جامد نامحلول، معمولاً به روغن های سطوح قطعه ها می چسبند و با آن حمل می شوند، دوده های عملیات پیکلینگ پس مانده های اسیدشویی که از کاربرد و مواد گرافیتی باقی می ماند به سختی از قطعه ها زدوده می شوند.

فسفات ها، اکسیدها، سیلیکات ها و مواد مشابه آنها پس مانده های غیر آلی هستند که پس از قلیایی شویی، باقی می ماند و با اسید شویی نیز از بین نمی روند. بنابراین، بهتر است آنها را با روش مناسبی از سطوح قطعه ها دور کرد. چنانچه پیشتر نیز اشاره شد، میزان تمیزکاری قطعه ها، پیرو فرایندهای آبکاری ای است که بر روی قطعه ها انجام می شود، می باشد، زیرا تمام پوشش آبکاری به یک اندازه به عملیات پیش از آبکاری نیاز ندارند.

محلول های آبکاری وان های سیاندی قلیایی و استانات قلیایی آلودگی معینی دارند و نیکل براق نیز که در محیط های اسید به کار می رود، تولرانس (تحمل) معینی دارد. بنابراین فرایند تمیزکاری می تواند کوتاه مدت و سریع و در مورد نیکل براق طولانی باشد. اندازه تمیزکاری را نمی توان از پیش تعیین کرد، زیرا کیفیت و کمیت آلودگی قطعه ها آن را معین کند، گرچه قبلاً نیز می توان با عوامل مشخصی حدود آن را تعیین کرد.

انتخاب روش تمیزکاری برای قطعه های آبکاری از نظر فرمولاسیون اهمیت زیادی دارد. تمیزکننده های مرطوب کننده می توانند واکنشگرهای فرعی تا تمیزکننده های قوی تر از اسپری تمیزکننده های الکترولیتیک باشند. برای مورد آخری باید از موادی که کمتر کف می کنند استفاده کرد، در این مورد مواد ضد کف سفید واقع می شود.

کیفیت آب مصرفی نیز در تمیزکاری اهمیت زیادی دارد، اگر آب مصرفی نرم باشد، می توان از مواد صابونی برای تمیزکاری قطعه ها استفاده کرد. در غیر این

صورت باید از به کارگیری صابون پرهیز کرد.

انواع تمیزکننده ها :

معمولاً حلال ها، معمولاً به چربی گیرهای اولیه روغن ها محدود می شوند. چربی گیری با روش بخار تنها می تواند فقط چربی و روغن های قطعه ها را دور کند، ولی نمی تواند ذرات جامدی را که بر روی قطعه ها نشسته است، تمیز کند. همچنین پس از دور شدن چربی ها، این ذرات به قطعه ها می چسبند که دور کردن آنها مشکل تر می شود.

حلال هایی که در چربی زدایی با روش بخار به کار می روند، باید دارای این ویژگی های لازم باشند. قدرت تمیزکنندگی چشمگیری در قطعه های آبکاری مورد نظر داشته باشند، اثرات نامطلوب شیمیایی بر فلزها نداشته، آتشیگر و سمی نباشند، در برابر حرارت و ضمن فرایندها ویژگی های خود را از دست ندهند، نقطه جوش پایینی داشته باشند. (125°C)، گرمای ویژه و چگالی زیادی داشته باشند و آلاینده محیط زیست نباشند. از نظر تهیه و هزینه مقرون به صرفه و پس مانده های آنها راحتی قابل دور کردن باشند.

هیدروکربن های کلرینه شده، مانند تری و ترا کلرواتان (پرکلرو اتیلن) به طور کلی، برای اجزاء تشکیل دهنده تمیزکننده ها در اغلب موارد سایر حلال های چربی گیری که در حالت بخار قطعه ها را تمیز می کنند، سمی می باشند. از بین حلالها ۱.۱.۱- تری کلرواتان کمتر سمی می باشد و در مقایسه با تری کلرو و پرکلرو سه برابر کمتر سمی است. ولی ماده ای گران قیمت است. کلروفلورو کربن ها نیز کمتر سمی و کاملاً از نظر واکنش شیمیایی خنثی هستند.

حلال های امولسیونی :

تمیزکننده های امولسیون، با اضافه کردن امولسیفایرهای حلال روغن به محلول های تهیه شده به دست می آیند. مواد امولسیفایر امکان تماس قطعه ها و

آلودگی های آنها با آب و حلال های تمیزکاری را فراهم و آنها را مرطوب می کنند. این مواد زمینه زدودن ذرات جامدی را که با روغن ها، گریس ها، رنگ ها، مواد طراحی قطعه ها، پرداختکاری آغشته شده اند، فراهم می سازند. اگر بر سطوح قطعه های آبکاری چربی وجود داشته باشد، برای زدودن آنها معمولاً از چربی گیرهای قلیایی استفاده می شود. اگر چربی گیری با حلال های امولسیون انجام شود، بار چربی گیری نهایی با مواد قلیایی را به میزان چشمگیری کاهش می دهد. محلول های تمیزکاری باید پیش قبل از آبکاری از روی قطعه ها دور شوند. فرمولاسیون محلول های چربی زدایی امولسیونی به طور اختصاصی برای کاربردهای خاص تهیه می شود.

تمیزکننده های قلیایی :

تمیزکننده های قلیایی باید محلول در آب و دارای این ویژگیهای باشند: باید سطوح قطعه ها را مرطوب و به طور اختصاصی به آلودگی های سطوح قطعه ها آبکیر نفوذ و آلودگی ها را امولسیون کنند و به طور کامل از روی قطعات بزدايند. پس از چربی زدایی باید قطعه ها را شست تا به بدنه اصلی کار صدمه نزنند. محلول های قلیایی تمیزکاری باید قدرت تامپونی زیادی داشته باشند، تا با افزودن مواد مختلف تمیزکاری به سیستم، PH محلول چندان تغییری نکند، آنها نباید کف کنند. اگر محلول ها دارای این ویژگی ها باشند، به طور رضایت بخش قطعه ها را تمیز و آنها را برای آبکاری آماده می کنند.

اجزای تشکیل دهنده تمیزکننده ها :

هیچ کدام از مواد قلیایی به تنهایی تمیزکننده کاملی نیستند. بلکه ترکیبی از مواد قلیایی با صابون، واکنشگرها تمیزکاری، مواد فعال سطحی و سایر مواد مشابه می توانند برای تمیزکاری مفید باشند و اجزای تشکیل دهنده به این شرح است:

سودااش (سدیم کربنات Na_2CO_3) که قدرت قلیایی چشمگیری دارد و

بر حسب شرایط موجود بازار، می توان با قیمت ارزان تری در دسترس قرار گیرد. قدرت تامپونی مناسبی دارد و نرم کننده آب نیز هست و از نظر کاربردی نسبت به سدیم هیدرواکسید برتری دارد. سدیم هیدرواکسید (NaOH) که ماده بسیار قلیایی ای است و قدرت تمیزکاری زیادی دارد و قیمت آن نیز در مقایسه با سدیم کربنات ارزان تر است و با توجه به اینکه، قدرت قلیایی و چربی زدایی آن از سایر مواد قلیایی بیشتر است، کاربرد فراوانی در چربی زدایی قطعه ها دارد. سدیم هیدرواکسید با فلزات آمفوتر، ترکیب می شود و نمک های محلول به وجود می آورد، استرها را تجزیه و بر بیشتر ترکیبات آلی اثر می کند. در محلول سدیم هیدرواکسید پس از پتانسیم هیدرواکسید، از نظر قابلیت الکتریکی، در مرتبه دوم قرار دارد و از آن برای چربی زدایی های سنگین و نیز زنگ زدایی استفاده می شود.

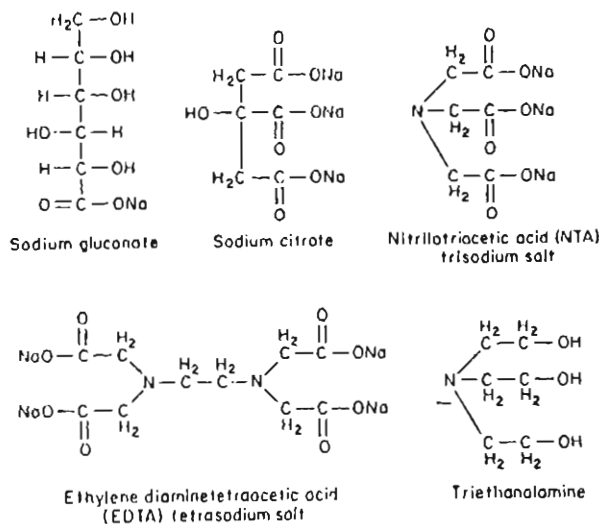
ترکیبات قلیایی فسفات ها نیز در چربی گیری، نرم کردن آب های مصرفی و جدا کردن آلودگی های قطعه ها مصرف می شوند، فسفات ها ترکیبات متنوعی دارند که برخی از آنها به صورت (اورتو، پیرو، متا و پلی فسفات) هستند. تری سدیم فسفات (T.S.P) با فرمول $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ به عنوان محلول خیس کننده و با برای اسپری کردن قطعه ها به کار می رود، از دی سدیم هیدروژن فسفات Na_2HPO_4 به عنوان تامپون استفاده می شود که PH محلول را در حد ۸-۱۰ حفظ می کند، متو سدیم فسفات NaH_2OPO_4 برای فسفات کردن قطعه های آهنی مصرف می شود و به ندرت از آن برای تمیزکاری استفاده می کنند: تترا سدیم پیرو فسفات ($\text{T.SPP}_1\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) نیز تمیز کننده خوبی برای قطعه های روی، مس و منیزیم است و کم و بیش برای کلسیم نیز کاربرد دارد. همچنین این ماده قابلیت انحلال چندانی ندارد و نمی توان محلول های غلیظی از آن تهیه کرد. انواع فسفات ها، به ویژه سدیم تری فسفات، در تمیزکاری قطعه ها کاربرد فراوانی دارند و نرم کننده خوبی بوده، یون های اغلب فلزها را جدا می کند و با سایر اجزای خشک نیز ترکیب می شوند. سیلیکات ها تامپون خوبی هستند و به ویژه اگر با مواد فعال سطحی

ترکیب شوند، از قدرت مرطوب کنندگی زیادی برخوردار می شوند و به صورت امولسیفایر و بازدارنده عمل می کنند. همچنین رسانایی الکتریکی و PH مناسبی دارند. بنابراین، برای تمیزکاری سنگین از آنها استفاده می شود. سدیم متاسیلیکات Na_2SiO_3 به صورت انیدرید پنتا هیدرات مصرف می شود و در ضمن سدیم اورتو سیلیکات Na_4SiO_4 نیز بطور گسترده ای در تمیزکاری فولادها کاربرد دارد. اغلب سیلیکات ها به صورت مخلوطی از SiO_2 یا Na_2O هستند که در ترکیبات آنها وجود دارد به کار می رود. و نسبت آنها در متاسیلیکات $\frac{1}{4}$ است در حالیکه در اورتو سیلیکات $\frac{1}{4}$ است. همچنین مخلوط هایی با نسبت های دیگر در صنایع کاربرد دارند.

کاربرد ترکیبات سیلیکات ها در صنایع آبکاری، برای تمیزکاری، بحث انگیز است، زیرا مشکلاتی را در فرایندهای آبکاری به وجود می آورد. چون شست و شو و آبکشی قطعه هایی که با سیلیکات ها تمیز شده اند مشکل است، به این سبب فرایندهایی که بدون سیلیکات ها تمیز می شوند به فرایندهای غیر سیلیکاتی معروف اند. واکنشگرهای شلات کننده در تمیزکاری اهمیت بیشتری دارند، به ویژه در ترکیبی که مقدار کمی نیز فسفات داشته باشد، بهتر عمل می کنند. تصور می شود که فسفات ها با مواد موجود ترکیب می شوند. شلات ها جایگزین فسفات ها می شوند و با این ساز و کار با طیف گسترده تری در فرایندهای تمیزکاری به کار می روند.

سدیم گلوکونات، سدیم سترات، تری سدیم نیتریلوآستات (NTA) براساس فرمول های زیر در صنایع به کار می روند و از واکنشگرهای شلات کننده هستنداند. تری سدیم اتیلن دی آمین تترا آستات (EDTA) و تری اتانول آمین به عنوان نرم کننده آب و جذب کننده یون های فلز عمل می کند. از این مواد در مواردی که از فسفات ها استفاده نمی شود، برای مواد تمیزکاری استفاده می کنند، مثلاً برای اچ کاری آلومینیوم، زنگ زدایی قلیایی، مواد همگون سازی و تمیزکاری الکترولیتی به کار می روند. صابون و یا پاک کننده های مصنوعی (سیندرها) یا هر دو با هم، به

تمیز کننده ها اضافه می شوند تا کششی سطحی بین روغن های امولسیفایر و ذرات جامد معلق را کاهش دهد و عمل تمیز کاری را آسانتر کنند. سیندنت ها بر اساس شرایط کاری می توانند و یا کم کف کنند و یا اصلاً کفی به وجود نیاورند و انتخاب سیندنت مناسب برای تمیز کاری با اسپری و باروش الکترولیتی اهمیت فراوانی دارد. از صابون ها در تمیز کاری باروش خیساندن و مرطوب کردن قطعه ها، در جایی که آب نرم کافی در دسترس باشد، استفاده می شود. چون سیندنت ها در محیط هایی آب سخت هم باشد می توانند کارساز باشند، در اغلب موارد جایگزین صابون ها شود.



(شکل ۳-۲)

حدود ۷۰۰ نوع ماده فعال سطحی کاربردی تجاری برای تمیز کاری قطعه ها در دسترس آبکاران است، که در سه گروه آنیونی، کاتیونی و غیر یونی طبقه بندی شده اند. ویژگی آنها در گروه هیدروفوب (نامحلول در آب حلال در مواد آلی) به عنوان فعال کننده سطوح آنیونی، مانند سدیم دودسیل سولفات (Sodium dodecyl sulfonate) و آکتیوساز آنیونی گروه (C₁₂H₂₅O⁻) است که با

یون SO_3Na^+ بانس می شود .

نمونه کاتیونی آن تری متیل دو دسیل آمونیوم کلرید است که گروه آکتیو کننده کاتیونی آن $(C_{12}H_{25}(CH_3)_3)^+$ تنها با یون (Cl^-) بانس می شود . نمونه غیر یونی آن پلی اتیلن اکسید است $(CH_2-CH_2 \cdot O)_nH$ که تعداد n حدود ۱۰ است .

از تمیز کننده های آنیونی در تمیزکاری الکترولیتی و از مخلوط غیر یونی و یونی در تمیزکاری با روش اسپری و مرطوب استفاده می شود . همچنین ترکیب مناسب آنها می تواند کف حاصل از تمیزکاری را به طور کامل تنظیم کند .

با وضع مقررات و آیین نامه های حکومتی در زمینه فعال کننده سطوح قطعه های آبکاری باید آنها با استفاده از عوامل میکروبی و بیولوژیکی در پساب ها از بین برد . بیشترین موادی که برای تمیزکاری قطعه ها پیش از آبکاری به کار می روند عبارت اند از : الکل های چرب برای تمیزکننده های الکترولیتی ، سدیم لیز الکل سولفونات ها و اکسی اتیلن الکل غیر یونی برای تمیزکاری با روش های مرطوب غیر یونی با کف کم و اسپری .

از چه روش تمیزکاری باید استفاده کرد؟

تمیزکاری با دست :

اگر قطعه ها خیلی ریز و درشت باشند که بتوان آنها را در دستگاه شست و شو قرار داد شستشو با دست امکان پذیر است . دستورالعمل ویژه ای در این مورد وجود ندارد .

در این مورد روش تمیزکاری این که وسایل و مواد مورد نیاز آن شامل برس ، پارچه و مواد تمیزکاری است ، مورد استفاده قرار می گیرند . کارور شوینده قطعه ها باید مجهز به لباس و وسایل ایمنی و بهداشت کار باشد ، زیرا در غیر این صورت دچار عوارض جسمی خواهد شد . همچنین نباید از حلال های سمی و آتش گیر استفاده کرد . معمولاً تمیزکاری با دست برابر کنترل قطعه های شسته مفید است و برای شست و شوی نهایی کاربرد فراوانی دارد .

شست و شو با روش مرطوب قلیایی :

در این نوع روش محلول قلیایی گرم در تجهیزات لازم سوق داده می شود و سپس قطعه های آبکاری در آن غوطه ور می شوند. غلظت و درجه حرارت محلول به نوع قطعه هایی که چربی زدایی می شوند بستگی دارد این موارد به میزان تمیزکاری و مدت زمان فرایند تمیزکاری کمک می کند، اگر در هنگام تمیزکاری، محلول هم زده شود، بر کیفیت و سرعت تمیزکاری افزوده خواهد شد. ساز و کار تمیزکاری با روش خیس و یا مرطوب، بر اساس صابونی و امولسیوننی شدن چربی و روغن های قطعه های کار استوار است.

لجن و آلودگی های چسبیده به روغن و چربی قطعه های کار، به وسیله بانیدرها زدوده می شوند، گرم کردن محلول و خیس شدن قطعه ها، صابون و امولسیوننی شدن روغن و چربی ها را سرعت می دهند. نیروی حرکتی به وجود آمده در محلول به لجن گیری قطعه ها کمک می کند و مانع رسوب آنها می شود.

تمیزکاری قطعه ها با روش اولتراسونیک :

استفاده از انرژی اولتراسونیک با فرکانس ۲۰۰۰۰ هرتز، در بالا بردن میزان تمیزکاری با مواد پاک کننده اثرانکارناپذیری دارد. این امواج در تمیز کردن آلودگی های حفره های کور، ترک ها و سایر محل هایی که محلول ها نمی توانند نفوذ کنند، کمک شایانی می کنند. با قرار دادن دستگاه تولید امواج اولتراسونیک در تجهیزات تمیزکاری قطعه ها آبکاری آنها عمل می کنند. با توجه به اینکه این دستگاه ها گران قیمت اند، در قطعه هایی که به تمیزکاری بیشتری نیاز دارند، از این دستگاه استفاده کنند. همچنین از این دستگاه برای تمیز کردن قطعه های کوچک و قیمتی، جواهرات، نیمه هادی ها و قطعه ها و ابزارهای دقیق استفاده می شود.

تمیزکاری با ماشین چربی زدایی :

تمیزکاری سریع با مواد قلیایی با استفاده از ماشین شست و شوی اسپری به

صورت خودکار و نیمه خودکار انجام می شود در ماشین شست و شوی اسپری، نیروی مکانیکی به همراه عامل تمیزکاری و شست و شو با اثر شیمیایی خود، قطعه‌ها را با سرعت تمیز می کند و با این روش لجن و آلودگی های قطعه‌ها را به خوبی می زداید و از بین می برد. اگر مقدار قطعه‌ها زیاد باشد کاربرد این روش مناسب تر است.

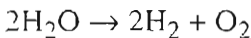
تمیزکاری الکترولیتی:

در صورتی که مدت زمان خیس کردن قطعه‌ها برای تمیزکاری کافی باشد عمل تمیزکاری معمولی موثر است، ولی تمیزکاری الکترولیتی ترجیح داده می شود. در تمیزکاری الکترولیتی، قطعه کار به صورت کاتد و یا آند (اولی تمیزکاری سیستم و دومی غیر مستقیم است) به الکتروود دومی که الکتروود خنثی از جنس فولاد است، بسته می شود.

در تمیزکاری الکترولیتی دو ساز و کار توأمان عمل می کنند، متصاعد شدن گاز از روی قطعه کار با ساز و کار مکانیکی آلودگی‌ها را از روی آن می زداید. حلال‌های موجود در وان شست و شو و تمیزکاری با فرایندهای مربوط به خود قطعه‌ها را پاک می کنند.

اگر محلول را گرم کنیم و آن را هم بزنیم، بر سرعت و کیفیت تمیزکاری قطعه‌ها افزوده می شود.

در تمیزکاری کاتدی و یا مستقیم، گاز هیدروژن از سطوح قطعه‌ها بلند می شود که شدت آن دو برابر گاز اکسیژنی است که در شدت جریان ثابت از آند بلند می شود.



قطعه‌هایی دارای بار منفی، آلودگی‌هایی را که بار منفی دارند، از خود دور می‌کنند. در محلول‌های قلیایی قوی ذرات کلوییدی معمولاً بار منفی دارند. همچنین ذرات آلاینده با بار منفی، ذرات مشابه با بار مثبت را جذب می‌کنند که در اغلب موارد این ذرات مثبت یون‌های فلزات هستند و لکه‌های تیره‌رنگی را به وجود می‌آورند. بنابراین در تمیزکاری قطعه‌های غیر آهنی با روش آندی و کاتدی

باید از مخزن های جداگانه استفاده کرد .

هیدروژنی که در تمیزکاری الکترولیتی متصاعد می شود، در فلز نفوذ می کند و باعث به وجود آمدن تاول هیدروژن در فولاد می شود . نیکل و آلیاژهای آن باید به صورت کاتدی تمیز شوند، زیرا تمیزکاری آندی، باعث روینه شدن سطوح نیکل و آلیاژهای آنها می شود که در فرایندهای بعدی آبکاری مشکلاتی را به وجود می آورد .

در تمیزکاری آندی، برعکس کاتدی، گاز اکسیژن از قطعه بلند می شود، با توجه به اینکه میزان اکسیژن آزاد شده از نظر کمی نصف گاز هیدروژن است، بنابراین اثر تمیزکاری مکانیکی آن نیز کمتر است .

قطعه هایی دارای بار مثبت، یون های فلزها را دفع می کنند و از طرف دیگر، ذرات تیره ای که از فرایند تمیزکاری کاتدی به وجود می آیند، حل لجن زدایی می شود . مس و آلیاژهای آن در مدت کوتاهی به صورت آندی باید تمیز شوند، مگر اینکه تمیزکننده از به وجود آمدن ذرات کدر بر روی قطعه های آبکاری جلوگیری کند .

الکتروپولیشینگ :

روش الکتروپولیشینگ در تمیزکاری نهایی به کار می رود . از این روش بیشتر برای تمیزکاری قطعه هایی از جنس فولاد های زنگ نزن استفاده می شود . تمیزکاری الکتروپولیشینگ با ساز و کارهای شیمیایی و فیزیکی توأم است و ضمن تمیزکاری قطعه ها عیب ها جزئی مکانیکی آنها را نیز برطرف می کند، زیرا کلیه قطعه ها با روش های مکانیکی پرداختکاری و پولیش می شوند، ضمن این عملیات عوارض مکانیکی ای در آنها به وجود می آید که با این روش عیب های جزئی حاصل رفع می شوند .

همچنین با این روش قشر تیره سطوح قطعه ها تمیز می شود و روغن های سبک و گریس به راحتی از سطوح قطعات زدوده می شوند . بهتر است که گریس ها تا اندازه ای، پیش از به کارگیری این روش، تمیز شده باشند زیرا در طی فرایند الکتروپولیشینگ عوارض ایجاد می شوند که اثری منفی در آبکاری دارند . زنگ و

آلودگی‌هایی مانند آن نیز باید پیش از الکتروپولیشینگ از محیط کار دور شده باشند. جریان الکتریکی مورد مصرف در فرایند الکتروپولیشینگ زیاد است و قطعه‌های کار نیز همانند آبکاری از چنگک‌ها آنها آویزان می‌شوند، برای این کار از محلول‌های مختلفی می‌توان استفاده کرد.

معمول‌ترین و مرسوم‌ترین محلول‌های الکتروپولیشینگ، مخلوط اسید سولفوریک و اسید فسفریک است که با توجه به کاربردهای آنها، با نسبت‌های مختلف با یکدیگر مخلوط می‌شوند، مثلاً این نسبت برای آلیاژهای آهن $\frac{1}{1}$ است و عملیات در درجه حرارت ۵۵-۱۰۵ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود، در مس $\frac{15}{85}$ درصد اسید فسفریک $\frac{14}{85}$ درصد اسید سولفوریک به کار می‌رود و عملیات در درجه حرارت ۴۵-۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود، در برنج‌ها با اسید فسفریک و ۵-۷ درصد اسید کرومیک (Cros) در ۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود که شدت جریان $4000-5000 \text{ A/m}^2$ و مدت زمان عملیات نیز ۲-۷ دقیقه است.

در گذشته مخلوط پرکلرید اسید و استیک اسید به عنوان محلول الکتروپولیشینگ استفاده می‌شد. همچنین این محلول به مقدار کم نیز در متالوگرافی مصرف می‌شود، ولی کاربرد آن به احتیاط زیادی نیاز دارد. بطوری که به علت بی‌دقتی انفجار و آتش‌سوزی عظیمی در کارگاه آبکاری ای در لوس آنجلس رخ داد، و پس از آن در کاربرد آن محدودیت‌هایی به وجود آمده و هم‌اکنون تقریباً از رده خارج شده است.

آبکشی:

شست و شو در عملیات آبکاری یکی از بدیهی‌ترین فرایندهاست. زیرا کلیه ذراتی که به صورت معلق، چسبیده، امولسیونه شده بر روی قطعه‌ها نشسته‌اند، باید از روی آنها دور شوند. افزون بر آن قشر نازکی از محلول‌های آبکاری بر سطوح قطعه‌ها می‌نشیند که باید پاک شدند، این کار با استفاده از آب نرم و تصفیه‌شده، در فرایندهای آبکاری و تمیزکاری قبلی آنها، انجام می‌شود، که در بخش‌های مربوط به آبکاری تشریح خواهد شد.

اسید شویی (Pickling): زدودن پلیسه و اکسیدهای قطعه ها :

پیش از آنکه قطعه ها وارد وان های تمیزکاری شوند، باید اکسید و پلیسه های آنها زدوده شوند این امر پیرو ویژگی قطعه های کار است. این عوارض را می توان ضمن عملیات حرارتی، پرداختکاری و سایر فرایندهای مرتبط به حداقل رساند. پس از تمیزکاری قلیایی، معمولاً قشری کدر و سیاه و اکسید بر روی قطعه ها باقی می ماند که باید پیش از آبکاری تمیز شوند. افزودن بر این عوارض، قشر نازکی از محلول های تمیزکاری قلیایی بر روی قطعات باقی می ماند، در اغلب موارد، پس از آبکشی، احتمال باقی ماندن این قشر نازک قلیایی زیاد است. بنابراین، قطعه ها پیش از آنکه وارد وان های آبکاری شوند، باید ختنی گردند. دور کردن پلیسه های بزرگ و عوارض عملیات حرارتی، اکسیدها، احتیاج به تمیزکاری بیشتر نیاز دارند تا لکه های سیاهی که بر روی قطعه ها مشاهده می شوند، ولی فرایند برای همه آنها یکسان است.

برای اسیدشویی معمولاً از اسید سولفوریک و یا هیدروکلریک و یا از نمک های خشک اسیدها استفاده می کنند که انتخاب آنها به نوع و ویژگی های قطعه های کار بستگی دارد. هیدروکلریک اسید، فسفریک اسید، هیدروفلوریک اسید، فلو سیلیسیک اسید، فلو بوریک اسید، کرومیک اسید، نیتریک اسید و سولفامیک در این مورد به کار می روند.

نمک های مورد مصرف عبارت اند از: سدیم بی سولفات، فریک کلراید، آمونیم پرسولفات و سایر نمک هایی اسیدهایی که نامشان آورده شده است.

از بین اسیدهای یاد شده از اسید سولفوریک به طور گسترده در عملیات پیکلینگ استفاده می شود، زیرا ارزان تر از سایر اسیدها است و نیز فرایندهای اسیدشویی، مانند نیتریک اسید و هیدروکلریک اسید، تبخیر نمی شود. از این اسید برای اسیدشویی، فولادها، مس، برنز، با مخلوطی کرومیک اسید و یا دی کرومات ها برای لجن گیری و اکسید زدایی آلومینیوم با هیدروفلوریک اسید و یا نیتریک اسید برای زدودن پلیسه های فولادهای زنگ نزن استفاده می شود. از اچنیگ آندی اسید

سولفوریک برای دور کردن آخرین پلیسه های فولادی استفاده می شود. از اچنیگ کاتدی نیز در مواردی که مورد نیاز باشد می توان برای تمیزکاری استفاده کرد. درباره ای موارد اثر هیدروکلریک اسید بیشتر از سولفوریک اسید است. ولی تمیز کردن و دور کردن بخارهای آن مشکل ساز است. از نیتریک اسید برای غوطه ور سازی براق استفاده می شود و مخلوطی از آن برای تمیز کردن پلیسه های آلومینیوم به کار می رود همچنین می توان، فولاد زنگ نزن نیکل، آلیاژهای آهن، تیتان، زیر کونیم، و بعضی از آلیاژهای کبالت را با آن تمیز کرد. از فسفریک اسید برای تمیز کردن فولادها و از مخلوط آن با سایر اسیدها برای فولادهای زنگ نزن، آلومینیوم، برنز و مس استفاده می شود. فلوروبوریک اسید برای اسیدشویی آلیاژهای سرب، مس، جوش زرد و قطعه های برنزی موثر واقع می شود. سدیم بی سولفات، در محل هایی که جابه جا کردن اسید سولفوریک مشکل است، برای عملیات پیکل مناسب است.

عملیات مقدماتی:

در مواردی پلیسه های عملیات حرارتی در اسیدها حل نمی شود و یا اینکه خود اسید پیکل به فلز مینا نفوذ می کند و به آن صدمه می زند، ممکن است پلیسه ها در اسیدهای رقیق حل شوند و یا محلولهای تمیزکاری قلیایی شلات مفید واقع می شوند. مخلوط پتاسیم پرمنگنات با سدیم هیدرواکسید به عنوان عامل کمکی عملیات حرارتی مفید است و عوارض آنها را کاهش می دهد. نمک های مذاب عملیات مقدماتی، مشکل پلیسه های قطعه های کار کاهش می دهند و آنها را برای فرایندهای بعدی آماده می کنند. سدیم هیدرواکسید مذاب با سدیم هیدرید (NiH) (با به وجود آمدن سدیم و گاز هیدروژن) پلیسه را کم می کنند و تمیزکاری آنها را حتی با آب معمولی ممکن می سازد و در حقیقت فرایندی مانند ذوب قلیایی بر روی پلیسه ها انجام می شوند که پس از آن فرایند با اسیدشویی و قلیایی شویی کامل می شود و در اغلب موارد، پاره ای از این عملیات اختصاصی است.

عملیات اسیدی را می توان با استفاده از جریان الکتریکی، مانند سایر فرایندهای تمیزکاری، موثرتر کرد. از پیکلینگ کاتدی برای فولادهای زنگ نزن استفاده می کنند، در حالیکه از اسیدشویی آندی برای دور کردن آخرین پس مانده های آلودگی ها و پلیسه های فولادی پر کربن استفاده می شود.

از بازدارنده های خوردگی، به طور گسترده ای در پلیسه زدایی و اسیدشویی قطعه ها استفاده می شود. همچنین اسیدشویی پیش از آبکاری ممکن است مشکلاتی را برای فرایندهای مربوطه به وجود آورد.

فرمولهای اختصاصی محلولهای پلیسه زدایی، پیکلینگ و دیپ براق در جدول شماره ۳-۳ ملاحظه می شود.

فلز دینا	پلیسه زدایی	پیکل اسیدی قبل از آبکاری	دیپ براق
فولاد کربن کم	15-25% H ₂ SO ₄ 50-82°C 25-85% HCl, rt das (125g/l, 25-60°C) (ترکی خشک اسپت)	4-10% H ₂ SO ₄ , rt (در حرارت غلیظ) 5-15% HCl, rt das 60-120g/l rt	25-30gr/l اسید نوگزلیک +10-15g/L 30/H ₂ O ₂ +0.08g/L H ₂ SO ₄
فولاد پرکربن (رنگ زرد)	10-20% HNO ₃ + 1/2 % HF 50-60°C, das /20 g/l 70°C کاتدیک H ₂ SO ₄ + cro ₃ + HF 60g/l, rt و هر کدام	20-50% H ₂ SO ₄ . 65-82°C H ₂ SO ₄ + 0.1% HCl, rt کاتدیک یا H ₂ SO ₄ یا HCl 5-50% rt کاتدیک و /20g/l das	25% H ₂ SO ₄ + + 4% HCl + 3% HNO ₃
آلومینای مس	10-40% H ₂ SO ₄ . rt 10-15% H ₂ SO ₄ + 15-30g/l Na ₂ Cr ₂ O ₇ , rt 25% H ₂ SO ₄ + 12.5% HNO ₃ rt	4-10% H ₂ SO ₄ , rt	40-45% H ₂ SO ₄ + +20-25% HNO ₃ +0.1% HCl, rt cro ₃ 270g/l, rt 55% H ₃ PO ₄ + 20% HNO ₃ + 25% CH ₃ COOH, 55-80°C
زرد		0.25-1% H ₂ SO ₄ , rt	
نئکن		5% H ₂ SO ₄ , rt 20% HCl, rt das 20-180g/g, rt	60% H ₃ PO ₄ + +20% Al ₂ SO ₄ + 20% HNO ₃ , rt

(جدول ۳-۳) - فرمول های اختصاصی محلول های پلیسه زدایی، پیکلینگ و دیپ وان براق

مراحل خاص تکمیل کاری مقدماتی:

در بخش های گذشته، پاره ای از اصول آماده سازی قطعه های فلزی برای آبکاری و سایر فرایندهای مربوطه براساس استانداردهای ASTM مورد بررسی قرار گرفتند که توالی آنها به این صورت است:

آماده سازی فلزها و قطعه ها برای آبکاری براساس استاندارد ASTM.B322
 مرحله نخست: تمیزکاری اولیه با حلال، امولسیون و یا اسپری محلول های
 قلیایی برای دور کردن آلودگی ها؛
 مرحله دوم: قلیایی شویی میانی ملایم؛
 مرحله سوم: تمیزکاری نهایی با تمیزکاری الکترولیتی، برای دور کردن آثار
 آلودگی های ذرات جامد و سایر آلاینده های چسبیده به قطعه های کار.
 براساس میزان آلودگی و نوع قطعه ها می توان برخی از مراحل را حذف کرد،
 ولی برای آبکاری اصولی قطعه ها بهتر است که کلیه فرایندهای تمیزکاری یاد شده
 اجرا شود.

عملیات پیش از تمیزکاری قطعه ها:

در صورتی که عملیات آماده سازی قطعه های آبکاری، پیش از فرایندهای
 تمیزکاری شیمیایی، خوب آماده شوند که شامل سوهانکاری، پرداختکاری و پولیش
 هستند. مراحل بعدی تمیزکاری به آسانی انجام خواهد شد. اگر بین پرداختکاری
 نهایی و عملیات تمیزکاری شیمیایی فاصله زیادی بیفتد، بر اثر اکسید و سفت شدن
 آلودگی ها، تمیزکاری های بعدی دچار مشکلات زیادتری می شود. همچنین مواد
 پرداختکاری مایع راحت تر از مواد جامد از روی قطعه ها زدوده می شوند که در
 موارد کاربردی تشریح خواهند شد. مثلاً مواد علامت گذاری قطعه ها، روغن های
 پلیمر، زنگدانه، و ترکیب های سربی به راحتی از روی قطعه ها تمیز نمی شوند،
 بدین سبب باید در عملیات آماده سازی دقت شود تا از به وجود آمدن آنها جلوگیری
 شود. با استفاده از روغن های مناسب عملیات ماشینکاری، مواد مزاحم چندانی بر
 روی قطعه های کار نمی نشینند و فرایند آبکاری به خوبی انجام می شود با توجه به مواد
 جانبی ای که بر روی قطعه ها می نشینند، باید از انبار کردن آنها به مدت طولانی
 پرهیز کرد، زیرا در مواردی حتی اثر انگشتان نیز در فرایندهای آبکار مشکل ساز
 بوده است. بنابراین، باید قطعه ها را پس از تمیزکاری با دستکش جابه جا کرد.

چنانچه گفته شد، عملیات تمیزکاری باید بلافاصله پس از فلزکاری شروع شود، زیرا دور کردن آلودگی های تازه به مراتب راحت تر آلودگی های است. خلاصه باید توجه کرد که احتیاط های لازم در فلزکاری، باعث آسانی فرایندهای تمیزکاری خواهد شد.

ویژگی های سختی و چکش خواری فلزها در انتخاب روش پولیش زدن آنها اهمیت دارد همچنین حساسیت های شیمیایی آنها نسبت به محلولهای تمیزکاری، در انتخاب محلول ها حایز اهمیت است قطعه های آلومینیومی با مواد قلیایی اچ می شوند و آلومینیوم و روی به اثرات خوردگی حفره ای حساس اند و برنرها به سرعت کدر می شوند. طراحی قطعه ها نیز اهمیت ویژه ای دارد. نخست باید تمهیداتی فراهم شود تا ذرات ریزی که ضمن پرداخت کاری به سطح فلزها می چسبند، بر قطعه ها اثر نگذارند، زیرا مشکلاتی را برای فرایندهای بعدی به وجود می آورند و بهتر است که در عملیات فلزکاری جلوی این عوارض، پیش از آنکه به مرحله تمیزکاری برسند، تا حد ممکن، گرفته شود.

مرحله ۱: تمیزکاری مقدماتی:

تمیزکاری مقدماتی برای دور کردن آلودگی های بسیار زیاد انجام می شود تا بار عملیات تمیزکاری بعدی را کم کند. اگر تمیزکاری اولیه خوب انجام گیرد، با استفاده از محلول های ملایم می توان تمیزکاری را به صورت رضایتبخشی کامل کرد. از روش ها و حلال های گوناگونی برای این کار استفاده می شود که می توان از حلال های سرد، بخار چربی گیری، محلول های امولسیون، اسپر امولسیون و اسپری گرم قلیایی نام برد.

در تمیزکاری سرد، قطعه ها در محلول انتخابی غوطه ور می شوند در اغلب موارد از یک نوع حلال استفاده می شود که معمولاً از الکل های معدنی (چون نفتا آتش گیر است و به این سبب از کاربرد آن پرهیز می شود) تری کلرواتیلن، پرکلرواتیلن، ۱،۱،۱-تری کلرواتان (متیل کلروفرم) متیلن کلراید، تری کلروتتری

کلروفلورواتان استفاده می شود.

از حلال های کلرینه برای تمیز کردن انواع آلودگی ها استفاده می شود، فقط در قطعه هایی که با مواد صابونی تمیزی شوند، نباید از این نوع مواد استفاده کرد. فرایند تمیزکاری سرد به ندرت برای پاک کردن کامل قطعه ها کافی است و باید طی مراحل بعدی تکمیل شود. از چربی گیری فاز بخار، غیر از آلودگی های حاصل از الکل های غیرآلی، برای تمیزکاری نهایی نیز استفاده می شود. زیرا قطعه ها طی فرایندهای اسپری، حلال گرم و جوشان آماده و سپس با این روش کاملاً تمیز می شوند. همچنین بکارگیری این روش برای قطعه هایی که از مواد مختلف ساخته شده اند، آسان است، زیرا به تمامی باساز و کار فیزیکی فرایند پیش می رود و هیچ گونه واکنش شیمیایی رخ نمی دهد چون واکنش های شیمیایی به وجود نمی آید، بنابراین اثرات جانبی منفی آنها را نیز در پی نخواهد داشت. تمیزکاری با بخار بازده بیشتری در مقایسه با سایر فرایندها دارد زیرا با نفوذ بخار به درز و حفره های قطعه ها در مرحله نخست و سپس شست و شوی آنها با محلول تمیزکاری، قطعه ها با ملایمت و دقت پاک می شوند. همچنین این روش را می توان با اولتراسونیک توأم کرده و کیفیت فرایند را بیش از پیش بالا برد.

تمیزکاری در فاز بخار برای زدودن آلودگی های حاصل از اثرات حلال ها، روان سازهای شیمیایی بسیار موثر است. همچنین آلودگی های نامحلول براده های پرداختکاری، گرد و خاک، روغن و گریس را از روی قطعه ها پاک می کند و به نمک های فلزات، پلیسه، زغال روان سازهای معدنی جوشکاری و لحیم کاری و اثر انگشت و پاره ای از لکه های دیگری اثر است. پاره ای از فرایندهای دیگر تمیزکاری را پیش و یا پس از چربی گیری با فاز بخار می توان توأم کرد.

تمیزکننده های امولسیون:

روغن و هیدروکربن هایی که نقطه جوش بالایی دارند، مانند کروزن، می توانند در درجه حرارت های بالا اغلب گریس ها را حل بکنند. افزون بر امولسیفایرها،

صابون مواد فعال سطحی با نفوذ در آلودگی ها، با قدرت فراوان آلودگی ها را دور می کنند. همچنین بر اثر تماس فلز با فاز آبی، گرد و خاکی که در فاز آلی حل نمی شود، در این مرحله از دست می رود. این اصل باروش های مختلف برای تمیزکاری قطعه ها قابل اجرا است: به کارگیری محلول های قابل امولسیون شدن و غیر قابل امولسیون شدن و ناپایدار، حلال های دو فازه، امولسیون های ایندرت و امولسیون های پایدار از آن شمارند.

امولسیون از مخلوط دو و یا چند مایع که به طور کامل در یکدیگر حل نمی شوند و به صورت معلق باقی می مانند، بوجود می آید. مثلاً امولسیون اینورت مخلوط آب و روغن است و کنسرات آن روغن در آب است. همچنین می توان بازدارنده های زنگ آهن را به آب و یا حلال های قلیایی، با هم زدن که اهمیت زیادی دارد، اضافه کرد و محلول مورد نظر را به دست آورد.

معمولاً تمیزکننده های امولسیونی در درجه حرارت های بالای ۸۰ درجه سانتی گراد به کار برده می روند، زیرا درجه حرارت برای این کار مناسب تر است. باید توجه کرد که درجه حرارت مورد نظر نباید از نقطه اشتغال حلال ها بیشتر باشد. پساب هایی که از چربی زدایی ها جمع آوری می شوند، براساس ضوابط و مقررات جاری باید تصفیه و دور از دسترس مفهوم شوند.

مرحله ۲: تمیزکاری با محلول های قلیایی ملایم:

محلول های قلیایی ملایم، باقی مانده حلال های تمیزکارهای قبلی، پس مانده آلودگی های قطعه ها را پاک می کنند. اگر مرحله نخست تمیزکاری با حلال ها حذف شود این مرحله، به عنوان مرحله مقدماتی تمیزکاری قطعه ها به حساب می آید. چون پاره ای از فلزها با محلول های قلیایی واکنش می دهند و ب آنها حساس اند، بنابراین نباید این نوع قطعه ها را با محلول های قلیایی تمیز کرد. افزون بر آنکه این حساسیت صدماتی به قطعه ها می زند، باید غلظت این محلول ها را نیز کاملاً تنظیم کرد.

در صورتی که این مرحله تمیزکاری حذف شود، قطعه های تمیزکاری شده با مرحله نخست را می توان به مرحله تمیزکاری با فاز بخار وارد کرد و یا آنها را در مرحله تمیزکاری الکترولیتی به کار برد.

تمیزکاری میانی و یا سنگین را می توان با روش های زیر انجام داد:

۱- تمیزکاری مرطوب با غلظت $30-120 \text{ g/L}$ مواد قلیایی در 80°C درجه سانتی گراد مدت $3-15$ دقیقه. از انرژی اولتراسونیک نیز می توان به همراه این روش استفاده کرد درجه حرارت محلول می تواند 70°C درجه سانتی گراد تا نقطه جوش باشد. تمیزکننده معمولاً دارای مواد سطحی آکتیو صابونی است که با هم زدن شدید کف می کنند.

۲- تمیزکاری اسپری با $15-4 \text{ g/L}$ ماده تمیزکننده مناسب که در $50-80^\circ\text{C}$ درجه سانتی گراد و در مدت $3-1$ دقیقه با فشار $250-70 \text{ KP}$ ($50-10 \text{ psi}$) انجام می شود و اگر محلول کف بکند، مشکل ساز، خواهد شد. ضمن فرمولاسیون مواد تمیزکاری می توان آن را کف ساز، بدون کف و یا کم کف تهیه کرد. از بارل با محلول های $45-7 \text{ g/L}$ استفاده می شود و در مواردی نیز در درجه حرارت پایین تر از 80°C درجه سانتی گراد انجام می شود.

تمیزکننده های قلیایی خوب از عوامل متعددی متاثر می شوند و بنابراین، غلظت محلول ها باید با عوامل اثرگذار همسویی داشته باشد و بدین سبب باید در موارد ضرورتی آزمایش شوند. در کاربرد آنها باید از حداکثر درجه حرارت استفاده کرد و با جوشانیدن محلول می توان هم زدن محلول را نیز به نوعی انجام داد. عوامل دیگر درجه حرارت سیستم را محدود می کنند. تمیزکننده های قلیایی با بلند کردن قشر روغن عمل تمیزکاری را انجام می دهند و با تمیزکاری اسپری فرایند تکمیل می شود. تمیزکاری غوطه وری با حفظ یک جریان گردابی و هم زدن مکانیکی و حرکت دادن قطعه ها و یا پمپاژ محلول و یا به همراه انرژی اولتراسونیک انجام می شود. شایان گفته است که در عملیات تمیزکاری هم زدن محلول ها اهمیت ویژه ای دارد.

مرحله ۳ تمیزکاری نهایی الکترولیتی :

چنانچه اشاره شده، آماده سازی مطلق سطوح قطعه های آبکاری نه تنها لازم نیست، بلکه ناممکن نیز هست. سطح قطعه هایی که برای آبکاری آماده می شوند، نباید دارای آلودگی هایی باشد که برای فرایند آبکاری مشکل آفرین است. اگر قطعه ها مراحل تمیزکاری ۱ و ۲ را گذرانیده اند، باید قشرهای آلاینده زدوده شده باشند، زیرا پس مانده جزئی آلودگی های روغنی و ذرات جامد رانمی توان در مراحل قبلی به طور کامل از بین برد. بنابراین تمیزکاری الکترولیتی (مرحله ۳) این نوع تمیزکاری را تکمیل می کند.

با توجه به روش های چربی گیری از قطعه های آبکاری که به صورت عمومی در بخش های قبلی بیان شد، اکنون به طور اختصاصی براساس استانداردهای ASTM ساز و کار چربی زدایی و تا اندازه ای فرمولاسیون محلول های مربوطه برای هر یک از فلزها صنعتی بیان می شود.

فولادهای کم کربن (ASTM.B183)

برای زدودن گریس، روغن و آلودگی های این نوع قطعه ها که معمولاً به صورت ورق و تسمه و جز آنها هستند براساس دستورالعمل های قبلی پس از چربی زدایی با حلال های پاک کننده و حلالهای قلیایی چربی زدایی شده و ترکیب های اختصاصی ای برای قطعه ها و نوع کاربرد آنها وجود دارد که، فرمول یکی از آنها به این شرح است :

سدیم هیدرواکسید	203/Cal
سدیم کربنات	403/Cal
تری سدیم فسفات	203/Cal
سدیم متاسیلیکات	203/Cal
ماده آکتیو	0.103/Cal

از این محلول برای چربی زدایی با آلودگی های متوسط در درجه حرارت

۸۰-۹۰ درجه سانتی گراد استفاده می شود. روش تمیزکاری الکترولیتی برای فولادهای کم کربن باید آندی باشد (معکوس) که با تمیزکننده الکترولیتی مناسب با غلظت $120-60$ g/L، شدت جریان $1500-500$ A/m² با ۶ ولت و در $70-100$ درجه سانتی گراد برای مدت ۱-۴ دقیقه انجام گیرد.

اسیدشویی با HCL ۱۵-۵۰ درصد حجمی و یا با اسید سولفوریک ۱۰ درصد حجمی و یا با یک نمک مناسب در درجه حرارت عادی در مدت زمانی که چربی زدایی کامل شود، انجام می شود.

به جای اسیدشویی می توان از زنگ زدایی قلیایی نیز استفاده کرد این محلول دارای 180 g/L سدیم هیدرواکسید، 120 g/L سدیم سانید و 80 g/L واکنشگر شلاتی از شمار NTA, EDTA و یا گلوکز در درجه حرارت حدود ۴۰ درجه سانتی گراد با شدت جریان $500-200$ A/m² انجام می شود.

برای چربی زدایی های سنگین بهتر است از اسیدشویی الکترولیتی استفاده شود که می تواند آندی و یا کاتدی باشد و با محلول الکترولیت اسیدسولفوریک ۵-۱۰ درصد و در درجه حرارت ۵۰-۶۵ درجه سانتی گراد و با شدت جریان 400 A/m² انجام می شود. باید توجه کرد که اسیدشویی آندی تاول هیدروژن تولید نمی کند، ولی اسیدشویی کاتدی، سطوح هموار و براق ایجاد می کند. گرچه پرداختکاری و پولیش کاری با روش های مکانیکی، تاول هیدروژن به وجود نمی آورد، ولی سطوح رازبر و سخت می کنند. باید توجه کرد فولاد پرکربن (ASTMB242) که کربن بیشتری در مقایسه با فولاد کم کربن دارد، در آبکاری مشکلاتی را به وجود می آورد که فولاد کم کربن چنین مشکلاتی را به همراه ندارد این نوع فولادها مسوول تاول زدن ضمن تمیزکاری و آبکاری هستند و ترک هایی نیز در سطوح پوشش آبکاری به وجود می آورند، بدین علت برای فرمولاسیون محلول های تمیزکاری باید براساس کیفیت این فولادها، با توجه عواملی که در پیشتر گفته شده است، اقدام کرد و آزمایش های لازم را پیش از هر اقدام دیگری انجام داد.

چدن ها:

با توجه به زیادی کربن چدن ها، اغلب سطوح این نوع قطعه ها متخلخل و رسوخ آلاینده در آنها زیاد و تمیزکاری آنها هم خیلی مشکل است. افزون بر آلاینده ها، باقی مانده فرایندهای تمیزکاری با قلیایی شویی و اکسیدشویی نیز در تخلخل قطعه ها باقی می ماند. بنابراین می توان با شست و شوی پیپی و دقیق با آب سرد و گرم و غوطه ور کردن قطعه ها در محلول های خنثی و پرهیز از محلول های مرطوب کننده و شیمیایی خورنده، تا اندازه ای از پیامدهای نامطلوب جلوگیری کرد. بهتر است که بار نخست این قطعه ها قلیایی شویی شوند، چنانچه شست و شو نیز خوب انجام نشود، خطر آن کمتر از مواد اسیدی است.

فولاد زنگ نزن (ASTMB254):

فولاد زنگ نزن اصطلاحی است برای آلیاژهای آهن، کروم و نیکل و یا هر دوی آنها که در اغلب موارد، مواد افزودنی دیگری نیز به همراه دارند که شامل تیتانیم، نیوبیم، تانتال، مولیبدن و تنگستن است عمده ترین مساله در آبکاری فولادهای زنگ نزن، روینه شدن آنهاست، این امر تصادفی نیست، زیرا این نوع فولادها در برابر خوردگی مقاوم اند و به این سبب نمی توان با آبکاری آنها را تکمیل کرد، ولی با ایجاد شرایطی که در بخش های مربوطه خواهد آمد، می توان آنها را بخوبی آبکاری کرد.

برای آماده کردن قطعه ها نخست تمیزکاری قلیایی و سپس عمل آکتیواسیون بر روی آنها انجام می شود که اکسید نازک زدوده شود و پس از آن به سرعت به وان آبکاری انتقال داده می شوند. برای عمل آکتیواسیون معمولاً کاتدی اسیدی به کار برده می شود. در موارد ویژه نیز برای این کار از مخلوط اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک، بدون استفاده از جریان، استفاده می شود.

که فرمول عمومی آن به این شرح است:

هیدروکلریک اسید	۲۰-۴۰ ml
آب مقطر	با اسیدها به یک لیتر می رسد

مس و آلیاژهای آن (ASTMB281):

عملیات پیش از آبکاری برای مس و آلیاژهای آن استاندارد شده است. اگر محلولهای آبکاری اسیدی باشند، محلول های تمیزکاری بخار و محلول دستند چربی زدایی به وسیله آنها انجام می شود، تمیزکاری قلیایی الکترولیتی و غوطه ورسازی اسیدی و آب کشی در بین هر یک از عملیات تمیزکاری به صورت پیاپی انجام می شود. در صورتی که محلول های آبکاری قلیایی باشند، یک فرایند غوطه ورسازی پیش از آبکاری نیز به فرایند اضافه می شود. تمیزکاری الکترولیتی در فرایند آندی است و یا در هر دو صورت پلاریته به کار می رود که در آن صورت فرایند آندی مرحله بعدی است. فرمول های عمومی تمیزکاری آنها به این شرح است:

سدیم تری فسفات	403/Gal
سدیم متاسیلیکات	403/Gal
ماده آکتیو	0.103/Gal

از این محلول در درجه حرارت ۸۰-۹۰ درجه سانتی گراد استفاده می شود. ترکیب دیگری نیز برای این کار وجود دارد:

۴۰-۵۰ درصد وزنی	سدیم کربنات
۲۵-۴۰ درصد وزنی	تری سدیم فسفات
۱۰-۲۵ درصد وزنی	سدیم هیدرواکسید

و از این محلول در درجه حرارت ۱۴۰-۱۶۰ درجه سانتی گراد استفاده می شود.

روی و آلیاژهای آن (ASTMB251):

چنانچه گفته شده استفاده از محلول های قلیایی، به ویژه محلول های قلیایی

قدی، باعث خورده شدن قطعه های روی می شود. چون آلیاژهای روی با روش ریخته گری تحت فشار تولید می شوند، باید دقت زیادی در تمیزکاری آنها مبدول داشت. اصولاً دارای آلیاژهای روی حدود ۴ درصد آلومینیوم ۰/۰۴ درصد منیزیم، حدود ۰/۲۵ درصد مس و ناخالص هایی مانند سرب، کادمیم و آهن دارند.

مراحل آماده سازی قطعه های روی و آلیاژهای آن به این شرح است:

۱- پرداختکاری که خود می تواند با وسایل و ابزارهای مختلف و برحسب نیاز باشد.

۲- پولیشکاری و سوهانکاری،

۳- تمیزکاری مقدماتی و آبکشی،

۴- تمیزکاری الکترولیتی قلیایی و آبکشی،

۵- اسیدشویی و آبکشی،

۶- آبکاری مس،

آلومینیوم و آلیاژهای آن (ASTMB213):

آلیاژهای آلومینیوم مشکلات خاصی را در آبکاری به وجود می آورند، زیرا آلومینیوم فلز بسیار اکتیوی است و باعث به وجود آمدن اکسید محکم و طبیعی بر سطح آن می شود که پیش از آبکاری باید زدوده شود. این قشر اکسید به سرعت به وجود می آید و به راحتی هم زدوده نمی شود. آلومینیوم خالصی به ندرت بکار برده می شود و آلیاژهای آن نیز ساختاری دارند که نمی توان همه آنها را با محلول های قلیایی چربی زدایی کرد. عمده ترین مواد آلیاژی آلومینیوم عبارت اند از مس، منیزیم، منگنز و هر نوع فلزی را که نجیب تر از آلومینیوم باشد، می توان بر روی آن پوشش داد.

عملیات تمیزکاری برای آلومینیوم و آلیاژهای آن همانند سایر فلزها از ضروریات آبکاری است شامل چربی گیری با حلال ها و یا سایر روش های چربی گیری است که فرمول عمومی یکی از آنها به این شرح است:

سدیم کرینات ۲۵g/L

تری سدیم فسفات ۲۵g/L

این کار در ۸۵ درجه سانتی گراد و در مدت ۳ دقیقه انجام می شود. فرمول محلول تمیزکاری برای آلومینیوم خالص و آلیاژ Al-Mn محلول ۵۰ درصد حجمی نیتریک اسید است و برای آلیاژ Al-Mg-Si همین محلول به مدت ۲-۳ دقیقه در محلول ۲۵ درصد اسید سولفوریک اچ می شود و درجه حرارت محلول نیز ۸۵ درجه سانتی گراد است. برای هر نوع آلیاژ آلومینیوم فرمول های خاصی وجود دارد که با توجه به درجه خلوص آلیاژها به کار می روند. با توجه به اینکه در متن های گوناگون در زمینه تمیزکاری قطعه ها روش های متعددی مطرح شده است. برای پرهیز از هر نوع روندی که ممکن است بدون توجه به کیفیت قطعه های کار انجام شود، آبکاران را به مطالعه اختصاصی منابعی که در آخر کتاب آمده اند، دعوت می کنیم.

اچ کاری:

اچ کاری یک فرایند شیمیایی کنترل شده ای برای آماده کردن سطوح قطعه ها برای آبکاری است. با انتخاب محلول های اچ کاری مناسب می توان سطوح مورد نظر را به دست آورد. ترکیب این محلول ها متفاوت است و کاربردهای ویژه ای دارند.

آماده سازی مکانیکی قطعه ها:

گرچه در برخی کتاب ها و متن های آبکاری، فرایندهای مکانیکی را برحسب توالی عملیات پس از تمیزکاری شیمیایی، فیزیکی و الکتروشیمیایی می آورند، اما با توجه به پاره ای ملاحظات، متالورژی و فرایندهای مکانیکی آماده سازی قطعات پس از فرایندهای تمیزکاری آورده می شوند. عملیات مکانیکی بعضی از قطعه های آبکاری، ارتباط بسیار زیادی با کلیه عملیات سطحی که در آبکاری تزیینی بکار

می روند، دارد به عبارت دیگر، عملیات مکانیکی آماده سازی قطعه های آبکاری کم و بیش شبیه یکدیگرند. همچنین با استفاده از مدرن ترین روش های تمیزکاری الکتریکی و شیمیایی، باز هم قطعه های کار را باید با روش های پرداختکاری نهایی آماده آبکاری کرد تا آثار ساخت و جز آنها از روی آنها زدوده شود. قطعه های کار را در ۲ و یا ۳ مرحله پرداخت و آماده آبکاری می کنند. نخستین مرحله سنگ زدن و سنباده کاری است، بدین منظور از سنگ سنباده نرم، پارچه های نمدی و یا دیسک هایی که اطراف آنها را مواد ساینده پوشانیده است، استفاده می کند نرمی و زبری و سایل ساینده، به نوع قطعه های بستگی دارد.

چنانچه اشاره شده، در عمل صیقل کاری از مواد مختلفی استفاده می شود، که روغن های خاص و واکس ها از آن شمارند و حتی در مراحل آخر می توان از مایعات ساینده مانند (Slurry) یا محلول های چربی که بر روی پارچه های نرم کشیده می شود، استفاده کرد.

برای سرعت دادن به پرداختکاری سطوح قطعه ها و صیقل دادن آنها از ساز و کار چرخش سریع، برای اعمال فشار بیشتر بر روی قطعه های کار، امتحان می شود تا گرمای موضعی ایجاد و باعث آسانی پرداختکاری شود.

در پرداختکاری نهایی برای اینکه آثاری از مواد افزودنی ساز و کار پرداختکاری در سطوح قطعه ها باقی نماند، معمولاً این فرایندها بدون کمک این مواد انجام می شود.

در عملیات صیقل کاری اولیه، سطوح قطعه های کار به شدت در مقابل کرنش قرار می گیرد و مقدار یعنی از سطوح قطعه ها در این فرایندها زدوده و تمیز می شود. احتمالاً در این عملیات کریستال های سطوح فلزها شکسته و خشن می شود و ویژگی های مکانیکی آنها نیز تغییر می یابد، مثلاً ممکن است مقاومت کشش فولادها تا ۴۰ درصد تغییر و پلاستیسیته و سختی سطحی آنها نیز تغییر کند.

بنابراین، با عمل صیقل کاری، سطوح فلز از نظر مکانیکی فرایندی را می گذرانند که هیچ گونه لکه و یا عیبی در آن، به گونه ای که مطابق نقشه های

مربوطه باشند، مشاهده نشود. بنابراین، میزان صیقل کاری سطوح فلزها دارای درجات متفاوتی از دقت عمل است که ممکن است عمل صیقل کاری از مات تا حد آینه ای انجام شده باشد در صیقل کاری آینه ای هیچگونه عیبی با چشم دیده نمی شود، در روش براق پرداختکاری نیز هیچ گونه عیبی با چشم مشاهده نمی شود. حالت آینه ای دارای انعکاس است، در روش ساتن روشن عیب، پرداختکاری با چشم دیده نمی شود، ولی خطوط صیقل کاری مشاهده می شود در روش ساتن منظم، عیب ها با چشم دیده نمی شود ولی عیب های جزئی با خط های پرداختکاری درشت ملاحظه می شود. در روش ساتن عیب ها جزئی و خط های درشت مشاهده می شود. در ساتن مات پرداختکاری خط های درشت مشاهده می شود، در روش مات براق دارای درخشندگی اچکاری است. در مات تیره بدون درخشندگی و ویژگی اچکاری است. به طور کلی پرداختکاری قطعه ها در ۴ مرحله انجام می شود:

- ۱- پرداختکاری مقدماتی و اولیه با استفاده از سنباده های ۱۰-۸۸ میکرون که در این مرحله جرم گیری تقریباً سنگین انجام می شود.
 - ۲- پرداخت زیر که بلافاصله پس از مرحله نخست با سنباده های ۱۸-۳۱ میکرون انجام می شود.
 - ۳- صیقل کاری مقدماتی با سنباده ۸-۱۱ میکرون انجام می شود.
 - ۴- صیقل کاری نهایی که سنباده حدود ۵ میکرون انجام می شود.
- صیقل کاری مکانیکی قطعه های آبکاری بر حسب نیاز و امکانات موجود با روش ها و مواد گوناگونی انجام می شود.
- ۱- صیقل کاری با دستگاه های تراش پولیش کاری، این روش از رایج ترین روش های صیقل کاری است و به رغم آنکه سال ها است که از این روش استفاده می شود، باز هم امروزه کاربرد فراوانی دارد مانند ماشین سنگ دو طرفه که می تواند با سوار کردن قطعه های ساینده مانند سنگ سنباده، نمد و تسمه های مواد که سطوح آنها به مواد ساینده آغشته و با چسب های مناسب مهار شده اند، انجام

شود. بدین وسیله سطوح قطعه‌ها را برحسب نوع مواد ساینده با دقت کم و زیاد پولیش می‌کنند. عمل صیقل کاری باید طوری انجام شود که حتی الامکان خط‌های حاصل از این عمل با پرداخت بعدی که در جهت عمود بر خط‌های قبلی انجام می‌شود، از بین برده شوند. تعداد تغییر جهت در یک پرداختکاری، به کیفیت قطعه و اهداف مورد نظر بستگی دارد. بنابراین، با توجه به نوع قطعه‌های کار و اهداف آن باید روش صیقل کاری مورد نظر را انتخاب کرد، تا ضمن پاسخ‌گویی به اهداف، از هزینه کمتری نیز برخوردار باشد در آماده‌سازی با عمل سنباده کاری. معمولاً از پودرهای آلومینیوم اکسید، کاربید، سیلیس و موادی که قدرت پرداختکاری و پولیش دارند، استفاده می‌شود. این ذرات با روغن و یا واکس‌های مناسب مخلوط می‌شوند، ضمن چرخش دستگاه پولیشکاری اگر ذرات مورد نظر نامناسب باشند، عمل پولیش یا به خوبی انجام نمی‌شود و یا اصلاً قطعه پولیش نخواهد شد. در انتخاب پودرهای پولیشکاری باید دقت شود که در حد استاندارد باشند زیرا اگر ذرات ساینده بیش از حد درشت باشند، ضمن چرخش دستگاه، از روی، نمد، پارچه و هر ماده، دیگری که به آن چسبیده‌اند، کنده به اطراف پراکنده می‌شود. همچنین در پولیشکاری قطعه‌ها، پودرهای مختلف که ذرات ریز و درشت دارند، بنابراین باید یکدیگر مخلوط کرد، زیرا، تنها ذرات درشت روی قطعات را می‌خراشند و عملاً ذرات ریز کارایی ندارند. باید توجه کرد که در پولیشکاری گرچه هدف زدودن موادی است که به نحوی مانع آبکاری می‌شوند و باید برداشته شوند، اما شبکه کریستالی آنها هم ضمن عملیات مکانیکی در سطوح پرداختکاری تغییر می‌کند، زیرا گرمای حاصل از عملیات باعث تبلور دوباره سطوح آنها می‌شود و در اغلب موارد شکل کریستال‌های منظم به بی‌نظم و بی‌شکل تغییر می‌کند، مثلاً در درجه حرارت حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بلورهای آهن تغییر شکل می‌دهند. بلورهای آلومینیوم نیز در درجه حرارت حدود ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد تغییر شکل می‌دهند. بنابراین، باید پرداختکاری طوری انجام شود که حتی الامکان با ساز و کار خنک کاری همراه باشد تا از تغییر کریستالی

سطوح قطعه ها جلوگیری شود.

در صیقلکاری قطعات افزون بر تغییر شبکه بلوری سطوح قطعه ها، احتمال واکنش های فیزیکی و حتی شیمیایی، در صورتی که ماده ساینده مناسب انتخاب نشده باشد، وجود دارد. زیرا گرمای حاصل به امکان رخداد واکنش ها نیز کمک و آنها را تسریع می کند.

در پرداختکاری برنج ها، احتمال نفوذ ذرات FeO و Fe_2O_3 به داخل آن زیاد است و افزون بر اینکه ممکن است در سیستم بلوری آنها تغییرات ساختاری رخ بدهد، ضمن فرایند آبکاری تجزیه و باعث تاول زدن سطوح قطعه ها می شوند. چنانچه اشاره شد برخی پودرها که در واکنش ها مصرف می شوند، احتمالاً واکنش شیمیایی انجام خواهند داد. با توجه به اینکه استانداردهای آماده سازی قطعه های آبکاری با روش های مکانیکی به طور جداگانه در نظر گرفته شده است، بنابراین در اینجا به طور مختصر به آنها اشاره می شود.

قدیمی ترین دستگاه پولیشکاری همان دستگاه تراش پولیش است که مانند ماشین سنگ دو طرفه است و با بستن مواد ساینده به دو طرف آن، قطعه ها پولیش و یا در اصطلاح صیقل خواهند خورد. امروزه برای صیقل کاری قطعه های آبکاری از وسایل و روش های متعددی استفاده می شود مانند تسمه های ساینده که سرعت عمل بیشتری دارند و سطوح صیقلی تا ۳ میکرون را فراهم می سازند، زیرا تسمه ها سطح ساینده بیشتری در مقایسه با چرخ های ساینده که بر سر ماشین سنگ بسته می شوند، دارند، پاره ای از این تسمه ها حدود ۳/۵ متر طول و ۱۰ سانتی متر عرض و سطح ساینده ای حدود ۳۵ دسی متر مربع دارند.

این سطح امکان می دهد که درجه حرارت ضمن صیقل کاری بالا نرود و تغییرات ناخواسته در قطعه های کار به وجود نیاید. همچنین با توجه به امکان تغییر نوع تسمه و سرعت چرخش آن می توان به طور مطلوب قطعه ها را پولیش کرد. در مقابل مزایا، احتمال ترک برداشتن در آنها زیاد است که یکی از عوارض عمده به شمار می آید.

تسمه های ساینده انواع گوناگونی مانند مسطح، چرخ های تماس و متحرک دارند که هر کدام کاربرد خاصی دارند.

امروزه با پیشرفت فن آوری، از دستگاه های خودکار پولیشکاری قطعه های آبکاری در سطح گسترده ای استفاده می شود. گرچه سرعت عمل در این نوع دستگاه ها خیلی بیشتر از پرداختکاری و پولیشکاری دستی است، ولی برای استفاده استاندارد از این دستگاه ها، باید قطعه های مورد نظر نیز به صورت استاندارد آماده شوند و شکل های معینی داشته باشند، زیرا خود دستگاه نمی تواند این کارها را انجام دهد. که برای بهره برداری مطلوب از این دستگاه ها باید از نیروی انسانی کمک گرفت، افزون بر ماشین های خودکار از ماشین های دیگری که انعطاف کاری بیشتری دارند، در عمل استفاده می شود. یکی از مفیدترین روش های پرداختکاری که از بسیار مقرون به صرفه است، پولیشکاری بارل است. تنها عیب این روش آن است که نمی توان قطعه های درشت را با این روش پولیش داد.

اصول کار پولیشکاری بارل به این صورت است که قطعه ها را در داخل ظرفی که معمولاً شبکه گردان دارند می ریزند و سپس ساچمه های فلزی و یا پودرهای بارل به آن می افزاینند بر اساس اهداف، قطعه با سرعت معینی می چرخد و ضمن چرخش، ساچمه و یا گلوله های فلزی بر روی هم و سطوح قطعه ها می غلتید و با این عمل سطوح آنها را پرداخت می کنند. هرچه قطر ساچمه و ذرات ساینده ریزتر باشد، دقت پولیش نیز همان اندازه بیشتر خواهد بود. بارل های متعددی در این زمینه وجود دارد که ۳ نمونه آن به این شرح است:

۱- بارل های افقی دراز با قطر کم

۲- بارل های افقی کوتاه با قطر زیاد

۳- بارل های مایل با دهانه باز

افزون بر دستگاه های پولیشکاری که ذکر آنها رفت، قطعه های آبکاری را معمولاً پیش از آنکه با روش های دیگر پرداخت کنند، می توانند با استفاده از روش های شات بلاست و سندبلاست جرم زدایی کنند. البته امروزه با استفاده از

فشار بالای مایعات، به ویژه آب که امکان فراهم کردن آن تا حدود ۲۰۰۰ اتمسفر ممکن است، می توان سطوح قطعه ها را پرداخت کرد. معمولاً از سندبلاست و شات بلاست برای ایجاد سطوح یکنواخت بدون پلیسه استفاده می شود.

مواد ساینده ای که برای این کار به کار می روند، عبارت است ساچمه های فولادی، پودرهای آلومینیومی کار کردن با روش پاشش ساچمه و پودرها دقت بیشتری می خواهد، زیرا بی دقتی باعث ناهمگونی قطعه های پرداختکاری می شود.

چنانچه اشاره شد، عملیات آماده سازی مکانیکی قطعه ها برای آبکاری، با استاندارد جداگانه ای انجام می شود، زیرا ساز و کار آن با ساز و کار آبکاری متفاوت است، در این قسمت با ذکر مشخصات مواد مصرفی آماده سازی مکانیکی قطعه ها و مزایا و معایب آن، به این بخش پایان می دهیم و آن را به کتاب دیگری که در این زمینه تهیه و تدوین می شود موكول می كنیم.

مواد مصرفی در پرداختکاری و پولیش کاری مکانیکی ویژگی هایی دارند که امکان پرداخت و پولیش کاری بر روی قطعه ها آبکاری را فراهم می سازند، اگر این مواد ضمن فرایند باعث تخریب سطوح قطعه ها شوند و یا در آنها عارضه ای را به وجود آورند، نباید از آنها استفاده کرد. بدین منظور پیش از کار باید ویژگی های آنها را شناسایی کرد.

در پولیشکاری قطعه های آبکاری، در اغلب موارد از واکس ها که مخلوطی از روغن های مختلف، به ویژه معدنی و پودرهای ساینده اند، استفاده می شود در این واکس ها از پودرهای ساینده که معمولاً از اکسیدهای آلومینیوم است و کاربرد آنها برای انسان خطر کمتری دارد، استفاده می شود. همچنین از دولومیت های قلیایی و سایر مواد مشابه نیز استفاده می شود. پس مانده های واکس ها بر روی قطعه های کار در حین تمیزکاری صابونی و از روی آنها به راحتی زدوده می شوند. بنابراین، در تهیه واکس ها که از مخلوط کردن روغن و چربی ها با مواد ساینده به وجود می آیند،

باید دقت کرد که PH مناسب داشته باشند تا صدمه ای به قطعه ها نزنند. از موادی که در ساییدن قطعه ها از آن استفاده می شود، کربوراند (Silicium Carbide=SiC) است که ذرات خیلی سخت و قدرت سایندگی بسیاری دارد. این ماده ضمن سنباده کاری خرد می شود و با این کار می تواند، دقت پرداختکاری را نیز بالا ببرد.

پودر سیلیس (SiC_2) از مواردی است که در پرداختکاری به کار می رود، ولی این پودر ضمن کار از راه مجاری تنفسی وارد شش ها می شود و صدمه جبران ناپذیری به کارگران وارد می کند که مرض سیلیکوس نامیده می شود. بنابراین، در استفاده آن باید تمام نکته های ایمنی و حفاظتی و بهداشت کار مورد توجه قرار گیرد.

دولومیت ($MgOCaO$) در پرداختکاری با مخلوط شدن با مواد روغنی مورد مصرف قرار می گیرد و بیشتر برای پرداخت قطعه های برنجی و نیکلی به کار می رود. با توجه به فرمول دولومیت، معلوم می شود که ویژگی قلیایی زیادی دارد و ضمن اینکه بر روی فلزها اثر می گذارد، در کار با آن نیز مانند پودر سیلیس باید دقت فراوانی کرد.

با توجه به موادی که در پولیشکاری قطعه های آبرکاری به کار می رود، مشخص شد که اکسید آلومینیوم مناسب ترین آنها در سطح رایج است. این ماده از برشته کردن آلومینیوم هیدرواکسید $Al(OH)_3$ در ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد تهیه و پس از فرایندهای دانه بندی، بر حسب موارد کاربرد در کارگاه های آماده سازی مکانیکی قطعه ها مورد مصرف می شود. نکته قابل توجه در پودرهای اکسید آلومینیوم این است که این ماده ضمن پرداختکاری تغییر چندانی نمی کند و با خردتر شدن نیز درجه پرداختکاری را بالا می برد.

برای تهیه خمیر و واکس های پرداختکاری از اکسیدهای فلزهای دیگر نیز می توان استفاده کرد، که اکسید فریک (Fe_2O_3)، کروم اکسید (Cr_2O_3)، دیاتومه ها، زغال، اکسید زیرکونیم و خمیرهای امولسیون که با استفاده از پیستوله

عمل پولیشکاری را انجام می دهند از آن شمارند. کروم اکسید یکی از قدیمی ترین مواد پولیشکاری است و از آن برای پولیش قطعه های سخت، مانند فولادها می توان استفاده کرد.

از اکسید فریک (Fe_2O_3) که به روش عادی تهیه شده است، نمی توان برای پولیشکاری استفاده کرد بلکه باید از اکسید فریکی که تنها از برشته کردن آهن آستات به دست می آید در پولیشکاری قطعه های آبکاری نرم استفاده کرد.

بنابراین از مخلوط پودرهای ساینده مختلف با روغن ها و چربی ها که بر روی تسمه و یا نمدهای پرداختکاری پاشیده و یا مالیده می شوند، می توان قطعه های آبکاری را در حد مطلوب پرداخت کرد.

آب و عملیات شست و شو با آن

زمانی که قطعه های کار پس از تمیزکاری برای فرایند بعدی فرستاده می شوند، پیش از هر عملی باید بدون مواد تمیزکاری و به عبارت دیگر فرایند تمیزکاری باشند، زیرا قطعه ها ضمن ترک فرایندهای مورد نظر کم و بیش مقداری از محلول های تمیزکاری را با خود انتقال می دهند. بنابراین، این مواد باید پیش از ورود به فرایند بعدی با آب نرم و استاندارد شسته و آبکشی شوند. همچنین پیش از ورود به فرایند بعدی که مرتبط با فرایند قبلی نیز هست، خشک و سپس فرایند شوند. در گذشته به علل فراوان، مانند کمی صنایع مصرف کننده آب، آب مورد نظر به مقدار فراوان و ارزان در دسترس بوده و کیفیت بالایی نیز داشت. با توجه به کثرت صنایع و مسایل محیط زیست که صنایع عمده ترین آلاینده آن هستند، باعث میزان آب شده اند از نظر کیفی نیز افت زیادی در آب های مصرفی ایجاد شده است. آب های مورد مصرف در صنایع به علل مختلف آلوده می شوند و آب های آلوده در اغلب کشورها بدون اینکه تصفیه شوند، به فاضلاب آب هدایت و یا به طور مستقیم به رودخانه ها باز می شوند. گرچه روند رو به رشد مصرف آب در صنایع ادامه دارد، ولی معلوم نیست این رویه غیر استاندارد مصرف آب تا کی ادامه خواهد یافت و نتایج نامطلوب

آن چه فاجعه ای را به بار خواهد آورد. معلوم است که این وضع نمی تواند به مدت طولانی دوام داشته باشد، آلودگی آبها، کاربرد دوباره آنها را مشکل کرده است و توأم با کمیاب شدن آب، هزینه های مصرف آن نیز به ناچار بالا خواهد رفت بنابراین روش های شست و شوی قطعه ها در صنایع به ویژه در آبکاری که آب زیادی هم مصرف می شود، اهمیت ویژه ای دارد.

چنانچه اشاره شد، هدف از شست و شو و آبکشی قطعه های تمیزکاری، زدودن پس مانده های مواد محلول های تمیزکاری است، همچنین پاره ای از آلودگی های گذشته که به طور جزئی در سطوح قطعه ها باقی می ماند، دور می شود که این کار هم مرتبط با اهداف آبکاری است، مثلاً اگر فرایند پس از شست و شو، آبکاری سیابندی است، نخست این قطعه ها وارد محلول می شوند تا کدروی سطوح قطعه ها از بین برود و سپس در وان سیابندی آبکاری می شوند. در این وضعیت با توجه به اهداف کار می توان مرحله آبکشی را حذف کرد. ولی اگر هدف، آبکاری سیابندی باشد، نخست قطعه ها وارد وان مس سیابندی شده و سپس وارد وان نیکل براق می شوند، در این هنگام وان نیکل به وسیله محلول های وان سیابندی مس آسیب خواهد دید و سرانجام به فرایند آبکاری نیکل براق صدمه خواهد خورد. اگر شست و شو، فرایند نهایی آبکاری باشد، در آن صورت باید قطعه ها را کاملاً خشک کرد، زیرا باقی ماندن ذرات آب بر روی قطعه هایی که می خواهند بسته بندی شوند، سبب ایجاد مشکلات فراوانی خواهد شد.

بنابراین، پیش از هر اقدام پس از آبکاری، باید قطعه ها را کاملاً شست و سپس خشک و سپس بسته بندی کرد، اگر قطعه ها خشک نشوند، پساب های باقیمانده بر سطوح قطعه ها باعث زنگ زدگی و خوردگی آنها خواهند شد.

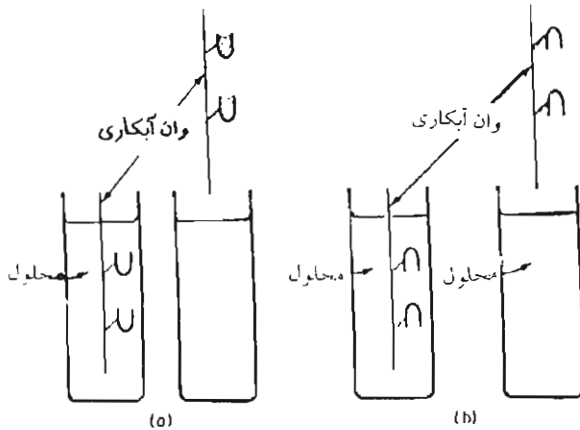
در فرایندهای آبکاری، مقداری از محلول های آن، به ناچار به همراه قطعه ها، آویزها و سیم و کابل های مربوطه از وان آبکاری خارج می شود که در اصطلاح (Drag-Out) و هنگامی که همراه قطعه ها وارد وان بندی می شود، آن را (Drag-In) می نامند. اهمیت ورود و خروج ناخواسته محلول های آبکاری، پیرو ویژگی های

فرایند آبکاری مورد نظر است. خروج مواد آبکاری به همراه قطعه ها و متعلقات آن اهمیت و ارزش اقتصادی و کاربردی دارد و از نظر فنی نیز ورود مواد به وان های بعدی موجب آلودگی محلول های مورد نظر خواهد شد، که سرانجام باعث افت کیفیت محصول می شود. بنابراین، باید از ورود و خروج محلول های آبکاری به وان های دیگر جلوگیری کرد. اگر محلول های ورودی و خروجی از محلول های ارزان قیمت، مانند سولفات مس و یا اسید سولفوریک و جز آنها باشند، از نظر اقتصادی به سیستم صدمه چندانی وارد نمی شود و می توان از آن چشم پوشی کرد. ولی اگر محلول آبکاری از محلول های گران قیمت مانند طلا و نقره و پالادیم و جز آنها باشد، از نظر اقتصادی، باعث بالا رفتن هزینه ها می شود و باید هدر رفتن آنها جلوگیری کرد. بنابراین، بازبایی این نوع محلول اهمیت زیادی دارد. همچنین ورود مواد به وان های دیگر از نظر میزان آلودگی نیز مهم است یکی از عمده ترین اهداف شست و شوی قطعه ها، به حداقل رسانیدن مقدار مواد خروجی از وان هاست سرانجام سبب کاهش میزان ورود آنها به وان های دیگر می شود.

طراحی قطعه های آبکاری و نحوه قرار گرفتن آنها در وان های آبکاری، اثر چشمگیری در ورود و خروج محلول های دارد. اگر قطعه های حفره های کور و یا خلل و خرج و یا پستی و بلندی داشته باشند، در صورتی که این فضاها رو به بالا باشند، محلول بیشتری از وان ها جا به جا خواهد شد نمونه ای از آن در شکل ۳-۳ ملاحظه می شود.

بنابراین، باید قطعه ها را طوری طراحی کرد، که محلول بتواند پس از فرایند شدن از آنها خارج شود و مزاحمتی برای فرایندهای بعدی به وجود نیاورد. مدت زمان محلول گیری از قطعه ها نیز اهمیت زیادی دارد. اگر این مدت بحد کافی باشد، در آن صورت محلول ها در سطوح قطعه ها باقی نمی ماند و تا اندازه ای از آلوده شدن قطعه ها در وان های دیگر جلوگیری می شود. همچنین زمان محلول گیری از سطوح قطعه ها نیز نباید طولانی باشد، زیرا در این مدت محلول قطعه ها بر اثر تماس با محیط اطراف تبخیر می شود و نمک آنها بر سطوح قطعه ها

می چسبد که مشکلات حاصل از آن اصل محلول نیز بیشتر خواهد شد. اگر درجه حرارت وان زیاد باشد، این پدیده بیشتر خود را نشان خواهد داد. بنابراین، باید در این فرایندها طوری عمل کرد که هماهنگی لازم از هر نظر فراهم شود.



(شکل ۳-۳) - نشان دهنده وضعیت قرار گرفتن قطعه های کار در وان آبکاری است

(a) نادرست (b) درست

یکی از موثرترین روش های شست و شو، اسپری مستقیم آب بر روی قطعه هاست، استفاده از این روش با محدودیت های مصرف آب روبه روست. به رغم تمام این تذکرات، اغلب محلول ها در فرایندها (تمیزکار و آبکاری) به قطعه ها می چسبند. در مواردی نیز به جای آب از سایر محلول های شست و شو استفاده می شود.

با توجه به اینکه امروزه تهیه آب مناسب و ارزان قیمت برای شست و شوی نهایی با مشکلات زیادی روبه روست و تقریباً وجود ندارد، برای کاهش میزان مصرف آن از روش های گوناگونی مانند فشار زیاد آب شست و شو، استفاده می شود این روش با توجه به کاربردهای آب شست و شو دارای قوانینی است که با استفاده از قوانین ریاضی و فیزیک قابل محاسبه و کاربرد است.

معادله شست و شوی قطعه ها

در زمینه فرمولاسیون محلول های شست و شوی قطعه ها، فرمول های متعددی وجود دارد که برخی از آنها در بخش های گذشته اشاره شد.

امروزه برای آب های شست و شوی قطعه ها آبکاری نیز روابطی تعیین شده است که به طور مختصر بررسی می شود. بنابراین، پیش از ورود به بحث های مربوطه، نمادهای این روابط را معرفی می کنیم و سپس به کاربرد آنها می پردازیم.

(c°): غلظت محلول فرایندهای وان ها بر حسب g/L؛

(θ): حجم محلولی که به قطعه ها می چسبد و از وان های فرایند، در زمان

معینی خارج می شود. بر حسب L/min؛

(w): نسبت محلول های ورودی و خروجی آب به مخزن های شست و شو

بر حسب L/min؛

(m): میانگین بارهایی که در هر دقیقه وارد وان می شود؛

(c): حداکثر غلظت محلول پس از شست و شوی قطعه ها بر حسب g/L،

افزون بر عوامل یاد شده، موارد دیگری نیز وجود دارد که در روابط شست و شو به صورت موردی دخالت دارند.

هنگامی که سیستم شست و شو به تعادل می رسد، معادله زیر برقرار می شود:

$$C=C_0 \frac{\theta}{mw+\theta}$$

زمانی که مقدار (θ) خیلی کم باشد، فرمول به صورت زیر در می آید:

$$C=C_0 \left(\frac{\theta}{mw} \right)$$

غلظت محلولی که ضمن شستشو از بدنه قطعه ها جمع آوری می شود، برابر است با: حاصلضرب غلظت محلول وان با حجم محلول خروجی همراه قطعه ها تقسیم بر حجم آبی که برای شست و شوی قطعه ها مصرف می شود. بنابراین،

غلظت (c) را می توان با کارهای زیر کم کرد:

۱- زیاد کردن فواصل فرایندها ۲- زیاد کردن میزان جریان آب ورودی و خروجی که هزینه زیادی نیز دارد.

با توجه به اینکه عملیات کلی آبکاری در وان های مختلفی انجام می شود غلظت متفاوتی دارد که با C_1 و C_2 . . . مشخص می شوند، رابطه زیر نشانگر شکل ساده شده آنهاست:

$$C_2 = C_1 \left(\frac{\theta}{mw} \right)$$

$$\left[C_0 \theta (mw) \right] (\theta / mw) = C_2 C_1 \left(\frac{\theta}{mw} \right) = C_1 = C_0 \left(\frac{\theta}{mw} \right)$$

$$C_2 = C_0 \left(\frac{\theta}{mw} \right)^2$$

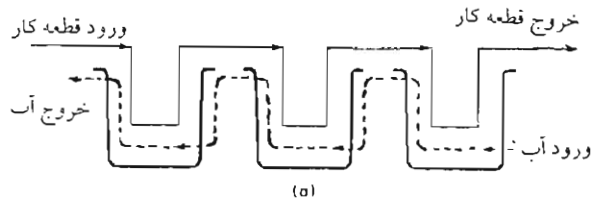
با توجه به مخزن های دیگر، مثلاً مخزن سوم، خواهیم داشت:

$$C_3 = C_0 \left(\frac{\theta}{mw} \right)^3$$

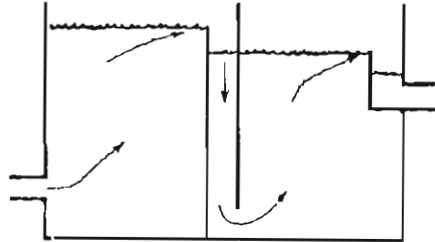
و اگر فرمول را به صورت کلی بنویسیم:

$$C = C_0 \left(\frac{\theta}{mw} \right)^n$$

گرچه از رابطه کلی، می توان میزان شست و شو و آب مصرفی مورد نیاز را می توان محاسبه کرد، ولی با استفاده از جریان که در آن آب خالص به آخرین وان شست و شو وارد می شود، می توان بازده کار را بالا برد که در شکل ۴-۳ نمونه ای از آن مشاهده می شود.



(a)



شکل (۳-۴) - (a) جریان معکوس (سری) شست و شو

(b) جریان معکوس دو جداره شست و شو

اکنون اهمیت استفاده از معادله شست و شو را با یک مثال بیان می‌کنیم: اگر قطعه کاری از وان آبکاری که دارای محلول کرومیک اسید با غلظت 375 g/L است خارج شود. در صورتی که غلظت محلول شست و شو برابر 0.007 g/L ، و حجم محلول خروجی برای هر قطعه و آویزان آن $0.04 \text{ l}(\theta)$ و مدت زمان لازم برای ورود و خروج هر قطعه نیز ۲ دقیقه باشد، مقدار آب شست و شو چقدر است؟

$$(w=?)$$

$$C = 0.007 \text{ g/L}$$

$$C_0 = 0.375 \text{ g/L}$$

$$m = 2 \text{ دقیقه}$$

$$\theta = 0.04 \text{ L}$$

$$C = C_0 \left(\frac{\theta}{mw} \right)$$

$$w = \frac{(375 \times 0.04)}{0.007 \times 2} = 10.7 \text{ l/min}$$

اگر میزان آب مصرفی در هر ۲ دقیقه ۱۰۰۷ لیتر باشد، مقدار آن در ۸ ساعت چقدر است؟

$$\frac{107 \times 60 \times 8}{2} = 51400 \text{ L/day}$$

$$25680 \times 360 = 9240000 \text{ L/y در یک سال}$$

اکنون اگر به جای یک مخزن از دو مخزن که با جریان مخالف عمل می کنند، استفاده شود.

$$w = \left(\frac{\theta}{m}\right) \left(\frac{C_0}{C}\right)^{\frac{1}{2}} = 0.46 \text{ L/min}$$

با این روش مقدار آن در هر روز ۲۲۳ لیتر و در هر سال ۶۷۰۰۰ لیتر خواهد بود. چنانچه مشاهده می شود، با این روش مقدار آب مصرفی خیلی کمتر از روش عادی است؛ یعنی ۲۳۰ برابر کمتر می شود. اگر تعداد مخزن های آب شست و شو به ۳ عدد برسد مقدار آب مصرفی براساس فرمول:

$$W = \left(\frac{\theta}{m}\right) \left(\frac{C_0}{C}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{برابر } 0.7076 \text{ L/min و } 11000 \text{ لیتر در سال}$$

شش برابر کاهش می یابد. اکنون اگر تعداد مخزن ها ۴ عدد شود، در آن صورت مقدار آب مصرفی در سال ۴۴۰۰ L/y می شود که دو و نیم برابر کاهش می یابد. چنانچه مشاهده شد، اضافه شدن مخزن سوم ۲۳۰ برابر آب مصرفی را کاهش می دهد، در حالی که مخزن های سوم و چهارم به این مقدار بر میزان کاهش اثر نمی گذارند. همچنین باید هزینه های نصب و نگه داری را نیز در نظر گرفت و بر تعداد مخزن ها افزود؛ ولی بهترین حالت استفاده از دو مخزن شست و شو است.

«هم زدن وان های شست و شو»

هنگامی که عملیات آبکاری با دست انجام می شود، آبکار بارها آویزها را بالا و پایین می برد و با این کار به طور غیر مستقیم محلول وان را هم می زند. اگر از فرایندهای خودکار و نیمه خودکار استفاده شده باشد، این کار با روش های دیگر انجام می شود.

ممکن است این کار با سیرکولاسیون آب انجام شود. در این صورت، مقدار زیادی از آب هدر خواهد رفت. در بعضی مواقع از هم زن مکانیکی، پمپ، انرژی اولتراسونیک، هوا و جز آنها استفاده می شود. با تنظیم ورودی و خروجی محلول نیز می توان محلول های آبکاری را همزد. نکته قابل توجه این است که در تمامی موارد هم زدن، باید قشر چسبیده به قطعه ها (ماده خروجی همراه قطعه ها) با آب کاملاً شسته، سپس وارد وان بعدی شود. بهم زدن محلول وان ها اهمیت زیادی دارد، زیرا با عمل الکترولیز غلظت محلول در آند و کاتد اختلاف زیادی پیدا می کند، به ویژه که اگر از آندهای حل شونده استفاده شود. همچنین با توجه به آنکه نمک ها ویژگی انحلال زیادی دارند برخی نمک ها قابلیت انحلال کمی دارند و در صورتی که همزده نشود، تا اندازه ای ته نشین می شوند و آسیب فراوانی به ساز و کار آبکاری وارد می سازد.

با استفاده از روش های شست و شو می توان تا به مقدار زیادی هم زدن سیستم را از بین برد، مثلاً اگر از روش اسپری برای شستن قطعه ها استفاده شود، دیگر به هم زدن نیازی نیست.

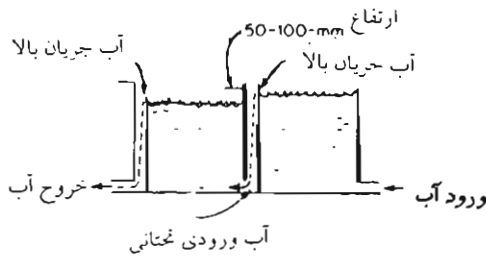
کیفیت هم زدن سیستم را می توان با اضافه کردن مواد مرطوب کننده (Surfactant) به شست و شوی پایانی قطعه ها، بالا برد. استفاده از محلول های گرانو و ویسکوز مشکل تر از محلول هایی است که گرانووی (ویسکوزیته) کمتری دارند. استفاده از آب گرم با فشار بالا بازده فرایند شست و شو را بالا می برد. همچنین با استفاده از پساب های شست و شو در مراحل بعدی، می توان به اندازه کافی از هرز رفتن آب جلوگیری کرد. بدین سبب است که از پساب های پایانی برای شست و شوی دوباره قطعه ها در مرحله اولیه استفاده می شود.

«مخزن های شست و شو»

در مخزن های شست و شو، معمولاً آب از بخش زیرین وارد و در بخش بالایی مصرف می شود. بنابراین، اگر از دو مخزن و یا بیشتر برای فرایند شست و شو

استفاده شود، قطعه ها در جهت عکس جریان آب وارد سیستم می شوند. شکل ۳-۵

طبیعی است که مخزن های شست و شو باید به اندازه ای بزرگ باشند، که قطعه ها و آویزها به راحتی در آن جای بگیرند. در این مورد نیز نباید بیش از اندازه زیاده روی کرد. این کار هزینه های بیشتری را به سیستم تحمیل می کند و افزون بر آن در فرایند مشکل به وجود می آورد. معمولاً مدت زمان شستن قطعه ها در وان های شست و شو ۳۰-۶۰ ثانیه طول می کشد.



(شکل ۳-۵) - مخزن مشبک شست و شو

بررسی آبکشی قطعه ها و پسآب ها

هنگامی که در شست و شوی پایانی، مواد چسبیده به قطعه ها از آنها جدا و دور می شود، باید غلظت پسآب ها کنترل و اندازه گیری شود. در صورتی که آب مصرفی از درجه خلوص زیادی نداشته باشد، آب بیشتری مصرف خواهد شد. اگر غلظت پسآب ها زیاد باشد، پس از مدتی قطعه های شسته شده زنگ می زنند و یا به عبارت بهتر، دچار خوردگی می شوند. بنابراین، با استفاده از روش های شیمیایی باید آب های مصرفی آنالیز و سپس پسآب ها نیز کنترل شوند. مناسب ترین روش برای کنترل آب، استفاده از کندانکتیوی متر است.

خشک کردن قطعه ها

اگر قطعه ها شسته شده بلافاصله وارد مراحل آبکاری نشوند، باید آنها را خشک کرد. در صورتیکه قطعه ها با آب گرم شسته شوند، حرارت موجود موجب می شود که قطعه ها به سرعت خشک شوند. افزون بر آن از روش های مختلفی برای خشک کردن قطعه ها استفاده می شود که خاک اره، سانتریفوژ، اشعه مادون قرمز، هوای گرم، آوون، حلال های آلی از آن شمارند. شایان گفتن است که اگر بخواهند قطعه ها را با آب گرم بشویند و با حرارت خود آنها خشک کنند، باید آب مصرفی در مرحله پایانی، آب مقطر باشد تا از هر نوع جرم گذاری بر روی قطعه ها جلوگیری شود.

آب:

با آنچه که در فرایندهای شست و شو شرح داده شد، معلوم گردید که آب یکی از عمده ترین عنصر در فرایندهای آبکاری است، زیرا آب در فرایندهای آبکاری و سایر عملیات جانبی آن اهمیت ویژه ای دارد. بنابراین، آب مناسب در صنایع آب کاری باید تامین شود و سپس سیستم شست و شو را راه اندازی کرد. در برخی کشورها یا برخی مناطق آب یا کم است و یا کیفیت مطلوبی ندارد. در بعضی از کشورها براساس مقررات و آیین نامه های محیط زیست، نمی توان پساب ها را بدون تصفیه به فاضلاب ها هدایت کرد و باید پس از خنثی کردن آنها، نسبت به تصفیه آنها اقدام جدی به عمل آورد. در مورد تصفیه آب و پساب ها در جای مناسب بحث خواهد شد، اکنون به تهیه آب مناسب که اهمیت زیادی در صنایع شیمیایی دارد، می پردازیم.

هدف عمده این موضوع جلب توجه کسانی است که به اهمیت آب و جلوگیری از هدر رفتن آن پی برده اند، زیرا آب در صنایع فلزی و شیمیایی با اهمیت ترین حلال است، تنها جایی در آبکاری که آب کاربرد ندارد، چربی زدایی با حلال های آلی است. دو عامل کمی و کیفی آب که از عمده ترین مسایل صنایع آبکاری هستند.

عبارت اند: ۱- مقدار آب باید کافی باشد، ۲- کیفیت آن نیز در سطح قابل قبول باشد. با توجه به اینکه کیفیت آب مصرفی باید مناسب آن صنعت باشد، باید به این امر توجه بیشتری شود، ممکن است آبی برای نوشیدن کاملاً مناسب باشد، ولی برای مصارف صنعتی کاربرد نداشته باشد، زیرا هر صنعتی به آب مناسب خود نیاز دارد.

ناخالصی‌ها آب شهر اغلب به سبب این عوامل است: نمک‌های معدنی، آلی، گازها جامدات سوسپانسیون، میکروارگانیسم‌ها، مانند مخمرها، قارچ‌ها، میکرووب‌ها و در پاره‌ای موارد ماکروارگانیسم، ماهی‌های کوچک، حشرات، سخت‌پوستان آبی و جز آنها که ناخالص‌های اخیر را می‌توان با صافی دور کرد. گازهای محلول در آب کمتر به فرایند آبکاری صدمه می‌زنند و مواد آلی محلول در آب نیز کمتر اثر گذارند، تنها نمک‌های معدنی هستند که به آبکاری صدمه جدی می‌زند که نمک‌های کلسیم و منیزیم در رأس آنها هستند و در اغلب آب‌ها نیز وجود دارند. این نمک‌ها نخست قدرت تمیزکاری را کاهش می‌دهد. ساز و کار صابون‌ها که استر اسیدهای چرب هستند و کاتیون آنها سدیم یا پتانسیم است، ضمن تماس با این نمک، کاتیون‌های آنها جا به جا می‌شود و در نتیجه از قدرت شویندگی آنها به مقدار زیادی کاسته می‌شود، زیرا نمک‌های کلسیم با اسیدهای چرب در آب نامحلول اند. سختی آب را که به سبب نمک‌های معدنی به ویژه از یون‌های کلسیم است، براساس کلسیم کربنات CaCO_3 می‌سنجند (ppm). بنابراین، آب‌هایی را که یون‌های کلسیم و منیزیم... دارند آب سخت و اگر مقدار این مواد خیلی کم باشد، آب نرم می‌گویند. البته مرز مشخص بین آب سخت و نرم وجود ندارد، ولی اگر ناخالصی بیش از ۱۲۰ ppm قسمت در میلیون باشد آب سخت می‌گویند. باید توجه کرد، که یون‌هایی مانند سدیم، پتاسیم و آمونیم باعث سختی آب نمی‌شوند، ولی در مواردی برای آبکاری مضرند. برای تعیین سختی آب از اصطلاح کل جامدات محلول (TDS) استفاده می‌شود. استانداردهای مربوطه در

جدول‌ها ۳-۴ و ۳-۵ قید شده‌اند. باید توجه کرد که درجه خلوص بعضی از آب‌های مصرفی در صنایع بیشتر از آب شرب است.

کاربرد	تولرانس ppm										
	Turbidity	Color	Taste, odor	Hardness as CaCO ₃	Alkalinity as CaCO ₃	Iron	Manganese	Organics as O ₂ consumed	Chlorides as Cl	Total solids	pH
Electroplating	1	5	Low	0	1	0.1	0.1	1	1	2	7.0
Carbonated beverage	0.2	10	None	250	50	0.2	0.2	10	-	850	-
Brewing	5-10	10	Low	100	75-100	0.1	0.1	10	100	500-1000	7.0
Canning	5	5-10	None	25-50	25-50	0.2	0.2	-	-	850	7-8
Laundries	1	2	Low	50	60	0.1	0.1	10	-	-	6-6.8
Kraft paper	40	25	-	100	75	0.2	0.1	-	200	300	6.8-7.3
Textile, cotton	1.5	5	-	10	75-100	0.05	0.05	-	-	200	-

Quality Tolerances for Ultrapure Water											
	Turbidity	Color	Taste, odor	Hardness as CaCO ₃	Alkalinity as CaCO ₃	Iron	Copper	Organics as O ₂ consumed	Chlorides as Cl	Resistivity MΩ	pH
Semiconductor	0	0	-	0	0	0.005	0.005	0.1	0	18	7.0

جدول ۳-۴

اجزای	حداکثر غلظت ppm
کل جامدات	500
Chloride, as Cl ⁻	250
Sulfate, as SO ₄ ²⁻	250
Nitrate, as NO ₃ ⁻	45
Copper(Cu)	1.0
Lead(Pb)	0.05
Iron(Fe)	0.3
Manganese (Mn)	0.01
Cadmium(Cd)	0.01
Zinc (Zn)	5.0
Chromium (hexavalent, Cr ⁶⁺)	0.05
Cyanide, CN ⁻	0.2

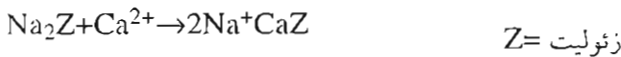
جدول ۳-۵

تصفیه آب

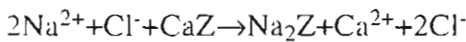
آب سخت مصرفی را باید در حد نیاز با عمل تصفیه نرم کرد، بدین منظور نخست باید یون های کلسیم و منیزیم را دور کرد. بنابراین برای دور کردن یون های محلول در آب، برحسب موارد مصرف اقدام شود که کدام یون و به چه مقدار باید از آب دور شود. روش های گوناگونی برای تصفیه آب وجود دارد که از آن شمار است:

۱- روش تعویض یونی (Ionexchange)

در این روش از زین های کاتیونی، آنیونی و زئولیت ها استفاده می شود، بدین ترتیب عامل سختی آب با یون های موجود در زین های کاتیونی و یا آنیونی و زئولیت جا عوض می کند و سرانجام آب نرم و قابل مصرف می شود. این مواد در ستون های تعویض یونی به کار می روند زئولیت ها بیشتر از ترکیبات سدیم سیلیکات هستند که فرمول کلی آن $(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ و فرایند آن به صورت زیر است:

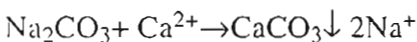


زئولیت به صورت طبیعی یافت می شود و سنتز نیز می شود. هنگامی که رزین ها پس از مدتی مصرف، خاصیت تصفیه کنندگی شان کم می شود، می توان با واکنش های عکس، دوباره آنها را احیا کرد.



چنانچه مشاهده می شود، با استفاده از محلول نمک، می توان زئولیت های کار کرده را دوباره احیا کرد.

همچنین برای تصفیه آب می توان از روش آب آهک و سودا براساس فرمول زیر



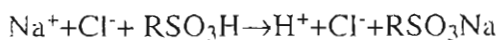
نیز استفاده کرد.

برای احیای رزین ها نیز می توان از اسید سولفوریک و یا محلول نمک طعام استفاده کرد و رزین های تعویض یونی مورد مصرف در جدول ۳-۶ آورده شده اند.

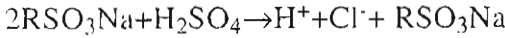
Type	Active group	Typical Configuration
Cation exchange		
Strong acid	Sulfonic acid	$\text{G-SO}_3\text{H}$
Weak acid	Carboxylic acid	$\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\sim$
Weak acid	Phosphonic acid	$\text{G-PO}(\text{OH})_2$
Anion exchange		
Strong base	Quaternary ammonium	$\text{G-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
Weak base	Secondary amine	$\text{G-CH}_2\text{NHR}$
Weak base	Tertiary amine (aromatic)	$\text{G-CH}_2\text{NR}_2$
Weak base	Tertiary amine (aliphatic)	$\begin{array}{c} \text{---CHCH}_2\text{NCH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_2 \end{array}$

جدول ۳-۶

سیستمی که برای دور کردن سدیم کلرید بر اساس ناخالصی معدنی طراحی شده، است بر اساس فرمول زیر است:



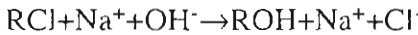
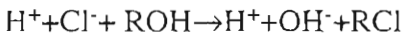
و فرمول آن برای احیا نیز بدین شرح است :



چنانچه مشاهده می شود، تعویض پذیری یون های سدیم با یون های هیدروژن با استفاده از اسید سولفوریک امکان پذیر است .

هنگامی که رزین، یون های هیدروژن خود را به میزان چشمگیری حین تصفیه آب از دست می دهد رزین های کار کرده را می توان با استفاده از اسید سولفوریک ۵ درصد دوباره احیا کرد . با این رزین ها می توان ساعت ها آب را تصفیه کرد، در حالی که مدت زمان احیای دوباره آنها حدود ۳۰ دقیقه است .

جمع آوری NaCl از آب (Deionifation) با استفاده از تعویض یونی کاتیونی طبق فرمول زیر انجام می شود .



۲- روش تقطیر

در روش تعویض یونی، احتمال وجود املاح حتی به مقدار خیلی کم هم وجود دارد، زیرا اصولاً ساز و کار این روش طوری است که قدرت دور کردن تمامی املاح موجود در آب را ندارد. البته این ناخالصی ها به فرایندهای آبکاری صدمه ای نمی زند. ولی باز هم برای آبکاری نیکل براق می توان از این آب استفاده کرد. مناسب ترین روش تهیه آب خالص، تقطیر آب است، اما هزینه تهیه آب خالص با روش تقطیر گران است. بنابراین از این نوع آب فقط در مواردی که کاملاً ضرورت دارد استفاده می شود.

۳- روش اسمز برگشتی

از روش اسمز برگشت (RO) بیشتر برای تصفیه پساب ها استفاده می شود که قابلیت ویژه ای برای این کار دارند. روش اسمز برگشتی بدین صورت است که آب

خام با فشار $۴/۲\text{ mpa}$ - $۱/۴$ و یا ۶۰۰ psi - ۲۰۰ به داخل سیستم نیمه تروا تزریق می شود.

سیستم دارای پرده ای با منافذ مشخص است که امکان عبور آب را فراهم از ورود سایر مواد (نمک های محلول، مواد آلی، ذرات ریز) جلوگیری می کند و آنها را پس می زند آب به دست آمده از پرده نیمه تروا می گذرد و محلول آب نمک دار را رقیق می کند که به این واکنش اسمزی می گویند. با رقیق شدن محلول آب نمک، فشار جدیدی در آن به وجود می آید که آن را فشار اسمزی گویند. با پدید آمدن این فشار فرایند اسمز برگشتی می شود و در فرایند برگشتی آب از پرده عبور می کند و در پشت آن جمع می شود و آب جمع شده که در حقیقت تصفیه شده است، در موارد خاص خود به کار می رود.

روش های دیگر نیز برای تصفیه آب طراحی شده اند، ولی امروزه بیشترین مورد کاربردی، همچنان روش تعویض یونی است.

فصل چهارم

الکتروشمی کاربردی در آبکاری

مبانی

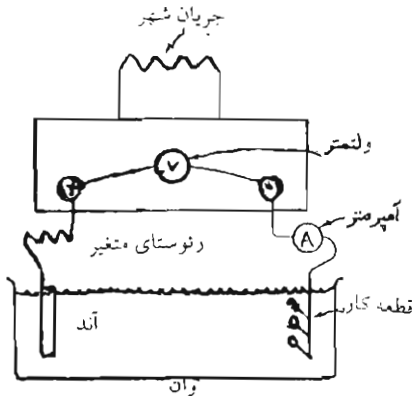
آبکاری به مفهوم انباشت الکتریکی پوشش فلزی بر سطوح قطعه های فلز مینا، برای حفاظت آنها در برابر عوارض محیطی، است. کاربردهای دیگری نیز وجود دارند که به طور مختصر در مقدمه به آنها اشاره شده است. گرچه معمولاً آبکاری بر روی فلزها و آلیاژها انجام می شود، ولی امروزه به طور گسترده ای بر روی برخی پلاستیک ها و قطعه های سرامیکی و مواد مصنوعی دیگر نیز آبکاری انجام می شود. الکترولیز فلزها و یا به طور عمومی برقکافت، رشته های متعددی دارد. اساس آبکاری بر مبنای، ویژگی چسبندگی فلز پوششی است، دو اصل دیگر آبکاری، تصفیه الکتروشیمیایی و الکترونیک هستند. در هر دو مورد، پوشش باید کاملاً به کاتد بچسبد و در کاربرد قطعه ها به هر منظوری که باشد، باید پاسخگو باشد و این کار در فرایندهای الکتروفرمینگ و الکتروتاپینگ به گونه ای خاص خاصی مطرح می شود.

فرایندهای الکترودی ای وجود دارد که جالب ترین آنها فرایند آندی است و آندایزینگ آلومینیوم یکی از اصولی ترین نمونه آنها است. در اغلب موارد، مفهوم الکتروود در آبکاری به کاتد اطلاق می شود. بنابراین عمده ترین فرایندهای آبکاری از ۴ بخش تشکیل می شود:

۱- مدار خارجی که شامل منبع تغذیه ای (dc) است که خارج از سیستم آبکاری قرار دارد و بخش های مختلفی مانند آمپر متر، ولت متر، رگلاتورهای ولتاژ دارد.

۲- الکتروود منفی و یا قطعه های کار که فرایندهای آبکاری بر روی آنها انجام می شود.

۳- محلول آبکاری که محلول الکترولیت نمک های مورد نظر در آب است.

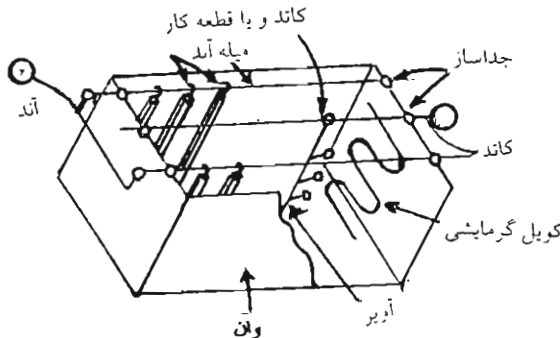


(شکل ۴-۱) - شمای کلی یک سیستم آبکاری

۴- اندک‌قطعه‌های کار از آن فلز آبکاری می‌شود و به عنوان هادی جریان نیز کار می‌کند، اگر هدف تنها هدایت جریان الکتریکی باشد در آن صورت از آندهای خنثی که در اصطلاح آندهای نامحلول نامیده می‌شوند استفاده می‌شود که در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود. معمولاً محلول آبکاری در وان‌ی که فرایند آبکاری در آن انجام می‌شود،

بارگیری می‌شود و نمک‌های آبکاری در آن حل شده‌اند. جنس وان‌های آبکاری از فولادهای زنگ‌نزن متوسط است و آنها را با پوشش‌های مناسب مقاوم در برابر عوارض خوردگی حاصل از مواد قلیایی و اسیدی می‌سازند. این پوشش‌ها می‌توانند مواد پلاستیکی، لاستیکی، شیشه و سرب باشند برخی از وان‌های را نیز مستقیماً از جنس مواد پلیمری می‌سازند.

معمولاً وان‌های آبکاری سه میله مسی بدون پوشش، برای هدایت جریان الکتریکی دارند که بر روی وان‌های آبکاری قرار داده می‌شوند و در اصطلاح (Bus-Bus) نامیده می‌شوند، که با مواد مختلفی عایق می‌شوند. چنانچه در شکل ۴-۲ مشاهده می‌شود. از این سه میله مس، دو عدد آن به قطب مثبت که آن‌ها از آنها، با چنگک‌هایی آویزان می‌شوند متصل می‌گردند.



(شکل ۴-۲) یک وان آبکاری نمونه

از میله و سطلی نیز برای آویزان کردن قطعه های کار و اتصال منفی استفاده می شود و این کار با استفاده از آویزهای آبکاری انجام می شود. آویزها طوری طراحی شده اند که بتوان یک یا چند قطعه کار را از آن آویزان کرد، در آویزها غیر از محل هایی که برای عبور جریان برق مورد نیاز سایر قسمت کاملاً عایق بندی می شوند. در صورتیکه قطعه های آبکاری خیلی کوچک باشند، به طوری که نتوان در آبکاری آنها از آویزها استفاده کرد، از بارل استفاده می شود. بارل ظرفی شبیه بشکه و از جنس پلاستیک است که سوراخ هایی دارد و محلول های الکترولیت به راحتی می توانند به آن وارد و از آن خارج شوند، ولی قطعه های کار از آن خارج نمی شوند، همچنین جریان الکتریکی هم با روش های خاص از این سوراخ ها تامین می شود. بارل ها انواع گوناگونی دارند که ضمن اینکه اصول کلی آنها با هم یکی است، با آبکاری غیر بارلی هم چندان تفاوتی ندارد. تفاوت آنها فقط از نظر شکل ظاهری است.

حمام آبکاری

از کل موارد آبکاری به چهار بخش عمده آن اشاره می شود که عبارت اند از:

۱- محلول های آبکاری

۲- قطعه کار

۳- آندها

۴- مدارهای خارجی برقی

مدارهای خارجی جریان برق از منبع تغذیه، هادی های الکتریکی، ابزار دقیق که در حیطه کاری مهندسی برق اند تشکیل شده اند و در این جا، در حدی که مرتبط با فرایندهای آبکاری است، درباره آنها بحث خواهد شد.

و ان های آبکاری محلول های الکترولیتی از نمک های مورد نظر دارند که ترکیبات فلز پوشش هستند، اغلب این نمک ها در آب حل می شوند، همچنین محلول هایی نیز وجود دارند که حلال آنها غیر از آب است و یا در آنها از نمک های

مذاب نیز استفاده می شود ساز و کار این نوع پوشش دهی با آبکاری الکتریکی فرق دارد. در آبکاری باید از نمک هایی استفاده کرد که مقرون به صرفه و تجاری باشند. در مواردی نیز از موادی که جنبه آزمایشگاهی و تحقیقاتی دارند استفاده می شود که آبکاری آلومینیوم و یا استفاده از الکترولیت های آلی در کارگاه های تخصصی انجام می شود، از آن شمارند. استفاده از فلزهای رفراکتوری مانند: تانتال، نیوبیم، زیرکونیم و تنگستن با استفاده از الکترولیت های مذاب و متوسط و توسط متخصصان مربوطه انجام می شود.

به طور کل آبکاری عمومی در اغلب موارد با استفاده از محلول های آبی نمک ها که اغلب معدنی اند انجام می شوند.

اجزای تشکیل دهنده حمام های آبکاری و وظایف آنها

حمام آبکاری الکتریکی معمولاً شامل اجزایی با وظایف زیر است:

- ۱- تامین منبع فلز و یا فلزهایی برای پوشش مورد نظر؛
- ۲- بوجود آوردن یون های فلزهای انباشت شونده؛
- ۳- تامین هدایت الکترولیتی سیستم آبکاری؛
- ۴- ایجاد قابلیت و توان متعادل، در برابر هیدرولیز؛
- ۵- ایجاد قابلیت و قدرت تامپونی متعادل در برابر تغییرات PH سیستم الکترولیتی

۶- به وجود آوردن پوشش همگون و یکنواخت و مسطح در فرایندهای مربوطه

۷- کمک به انحلال متعادل آند بر حسب نیاز و شدت الکترولیز

۸- کمک به اصلاح ویژگی های آبکاری در فرایندهای انباشت فلز در کاتد

نکته های یاد شده بدین معنی نیستند که تمام وان های آبکاری دارای اجزایی هستند که بتوانند نیازهای وان های مربوطه را برآورد سازند. برخی از آنها به بخش هایی بیشتر از آنچه که گفته شده است، تقسیم می شوند و برخی به کمتر از آنها نیاز دارند، موارد فوق یک شکل کلی از عناصر وان های آبکاری است که انتظار

می رود، موارد هشت گانه را برآورده کنند.

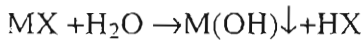
چرا به موارد عمومی یاد شده نیاز داریم، پاسخ این پرسش را تا اندازه ای می شکافیم.

۱- حمام و یان های آبکاری باید دارای یون های فلزاتی باشند که قطعه ها با آن پوشش داده می شوند.

۲- در تمام موارد به یون های کمپلکس نیاز نیست، زیرا اغلب فرایندهای آبکاری با نمک های ساده معدنی انجام می شوند. ولی نتایج حاصل از آبکاری با یون های کمپلکس رضایت بخش تر است.

۳- همه محلول های یونی (الکترولیت ها) رسانای جریان الکتریکی نوع دوم هستند، ولی نمک های فراوانی وجود دارند که رسانایی الکتریکی خوبی ندارند (ضمن اینکه کمتر یونیزه می شوند و یون های حاصل نیز تحرک کمتری دارند) در این موارد به ولتاژ بالا نیاز داریم. و برای پرهیز از به کارگیری ولتاژ بالا، با استفاده از عواملی که رسانایی سیستم را بالا می برند، الکترولیت را تامین می کنند. (اسیدهای معدنی قدی به کار برده می شود)

۴- اغلب نمک ها هیدرولیز می شوند، در حالی که هیدرواکسیدهای حاصل نامحلول اند.



در پاره ای از وان های آبکاری قلیایی، کربن دی اکسید هوا بوسیله الکترولیت وان جذب می شود و نمک های نامحلول به وجود می آورد. در این نوع موارد باید از وسیله ای که کربن دی اکسید را جذب کرده و یا از نفوذ آن جلوگیری می کند، استفاده کرد.

۵- چون اغلب محلول های آبکاری به شدت ویژگی اسیدی و یا قلیایی دارند، بنابراین PH آنها باید کنترل شود، و محلول های آبکاری ای که در اصطلاح خشی نامیده می شوند دارای PH (۵-۸) هستند، بنابراین استفاده از محلول های تامپونی در این موارد تجویز می شود.

۶- هنگامی که جریان الکتریکی یکسو (dc) از آند به طرف کاتد عبور می کند و کاتیون ها را به همراه خود در کاتد می نشانند، در مواردی این انباشت به پوشش مورد نظر تبدیل نمی شود، بلکه به صورت شاخک و سوزنی شکل در می آید و یا اصولاً به کاتد نمی چسبند، در این صورت باید با افزودن مواد اضافی به حمام از رخدادهای نامطلوب آبکاری جلوگیری می شود.

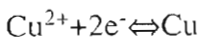
۷- فقط هنگامی که از آندها به عنوان رسانای الکتریکی استفاده می شود و به اصطلاح آندها خنثی هستند و غلظت وان با استفاده از نمک های مورد نظر تامین می شود، ممکن است آندها روئینه شوند، در این موارد با اضافه کردن یون های ویژه، سد روئینگی می شکند و آند دوباره فعال می شود و رسانای الکتریکی پیدا می کند.

۸- برخی از وان های آبکاری به مواد افزودنی خاصی نیاز دارند، مثلاً اضافه کردن سدیم پلی سولفید به حمام سیانیدی روی، برای رسوب دادن ناخالصی هایی که مانع آبکاری مطلوب می شوند، مفید است و آبکاری مورد نظر را تامین می کند. این نوع مواد با توجه به ویژگی های وان های آبکاری و با توجه به مطالعات و آنالیزهای لازم، توجه به طور اختصاصی که در فرایندهای آبکاری هر یک از فلزها این نکته به تفصیل توضیح داده خواهد شد.

جنبه های مختلف فرایندهای انباشت الکتروشیمیایی

پتانسیل الکتروود:

با توجه به جدول تانسینون، مشاهده می شود که نیروی الکتروموتوری (emf) مس ۰/۳۴۵ ولت است، در مقایسه با رفرانس بودن هیدروژن در این جدول، از آن مثبت تر است. اگر به واکنش محلول مس (Cu^{2+}) براساس واکنش زیر توجه شود، معلوم می گردد که نیروی الکتروموتوری سیستم براساس تعادل دینامیک استوار است:



این مقدار ولتاژ (۰/۳۴۵) بیانگر پتانسیل دشارژ مس در شرایط استاندارد است

و با استفاده از مدار ولتاژ خارجی، می توان آن را به $0/340$ ولت کاهش داد. بر این اساس، با استفاده از مدار جریان الکتریکی و ولتاژ خارجی می توان یون های مس را در شبکه بلوری آن نشانید، همچنین با استفاده از الکترون مدار خارج، یون های هیدراته مس (II) در محلول افزایش می یابند و سرانجام در کاتد می نشینند. به طور خلاصه باید اشاره کرد که سرعت واکنش های انباشت در کاتد بیشتر از سرعت تجزیه آنها است به عبارت دیگر، سرعت برقکافت در آند کمتر از سرعت الکتروود پوزیت در کاتد است.

اگر پتانسیل سیستم به $0/350$ برسد، در آن صورت ساز و کار واکنش تغییر می کند و سرعت انحلال آند سریع تر از سرعت انباشت آن در کاتد می شود. با توجه به اینکه تغییرات جزئی ولتاژ در آبکاری چندان چشمگیر نیست، بنابراین تغییر ولتاژی حدود پنج میلی ولت چندان اثری بر ساز و کار آبکاری ندارد، ولی به تغییرات بیشتر از این مقدار باید توجه کرد. تغییرات ولتاژ در ساختار کریستالی بلورهای انباشت شده اثر غیر قابل انکاری دارند.

در اغلب محلول های الکترولیت که حلال آنها آب است، یون های هیدروژن وجود دارد. این امر باعث خروج گاز هیدروژن در حین آبکاری می شود. مثلاً برای جلوگیری از دشارژ هیدروژن، ضمن الکترولیز کردن محلول سولفات مس، باید PH را در محدود ۴ نگه داشت. همچنین به پتانسیل کاتدی منفی تر نیاز داریم. که حدوداً $0/24-$ ولت است و حداکثر باید کمتر از (۰) باشد. اگر آکتیویته اسید ۱ باشد و یون های مس (II) نیز دارای آکتیویته واحد باشند، در آن صورت پتانسیل نمی تواند از $0/35$ ولت منفی تر باشد، در مواردی که آکتیویته مس کمتر از واحد باشد، در آن صورت احتمالاً این مقدار نیز کمتر از حد مورد نظر است، زیرا پتانسیل به سرعت افت می کند و یون های مس، انباشت می شوند و تمامی الکترون ها را مصرف خواهند کرد. به این ترتیب، دیگر پتانسیل افت نخواهد کرد، تا زمانی که تقریباً همه یون های مس آزاد شوند در این شرایط است که پتانسیل برای آزاد شدن گاز هیدروژن فراهم می شود. تا هنگامی که حداقل یون های مس اطراف کاتد آزاد

نشوند این امر رخ نخواهد داد. و بنابراین بازده الکتریکی ۱۰۰ درصد می شود. این مورد را با توجه به فرمول نرنست می توان acu^+ اثبات کرد.

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log acu^{2+} \quad n = 2$$

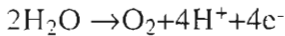
$$0 = 0.345 - \frac{0.059}{2} \log acu^{2+}$$

$$\log acu^{2+} = \frac{-0.345}{0.0295} = -11.695 \Rightarrow aCu^{2+} \approx 10^{-11.695}$$

در وان آبکاری نیکل با پتانسیل استاندارد -0.23 ولت، ضمن دشارژ نیکل هیدروژن نیز متصاعد می شود، ولی به ندرت بازده الکتریکی به ۱۰۰ درصد می رسد. به طور کلی، فرایند آبکاری در کاتد به حداقل پتانسیل منفی نیاز دارد، به ویژه اگر پتانسیل انباشت فرایندها خیلی منفی و پتانسیل آترناتیو به طور محسوس منفی باشد. اگر پتانسیل منفی به طور موثر زمینه واکنش دوم را فراهم کرد، در آن صورت آن واکنش خود به خود انجام خواهد شد. بعضی از فلزها را نمی توان از محلول های آبی آزاد کرد، زیرا پتانسیل مورد نیاز مثلاً در آلومینیوم 0.87 منفی تر از پتانسیل دشارژ هیدروژن است، حتی اگر این محلول ها قلیایی نیز باشند، تنها گاز هیدروژن از آند آزاد خواهند شد (گرچه بعضی از منابع قدیمی عکس این ادعا را دارند) که می توان سدیم را نیز از محلول های آبی الکترولیز کرد. در صورتی که ولتاژ اضافی هیدروژن در کاتد زیاد باشد و مواد کاتدی نیز بایون های آزاد شده، آلیاژ بوجود آورند که هر دوی این شرایط را می توان با استفاده از کاتد جیوه فراهم کرد، در نتیجه فلزهایی از محلول های آبی به صورت استثناء آزاد می شوند. اساس کار پلاروگرافی نیست بر این اصل استوار است که فلزاتی که در حالت عادی انباشت الکتریکی نمی شود، با استفاده از کاتد جیوه این امکان برای آنها به وجود می آید. فلزهای قلیایی را نیز می توان با کاتد جیوه الکترولیز کرد و ملغمه به دست آمده برای تهیه سود به کار می رود.

واکنش های آندی الکترولیز را نیز می توان بر اساس موارد گفته شده توضیح

داد. برای انجام این واکنش ها نیاز به پتانسیل مثبت نیاز است و معمولاً این واکنش ها به همراه انحلال آند پیش می روند مگر اینکه پتانسیل خیلی مثبت باشد که واکنش دهد: اگر پتانسیل سیستم به اندازه کافی مثبت باشد، از الکترولیز آب، اکسیژن نیز آزاد خواهد شد.



ممکن است آند اکسیده شود و واکنش های مربوطه در آن رخ دهد. اگر در الکترولیز از آندهای مسی استفاده شود، خروج گاز اکسیژن به ۲ ولت مثبت تر از انحلال مس نیاز دارد. بنابراین آندهای مسی در محلول های اسیدی با بازده ۱۰۰ درصد حل می شوند.

در اغلب وان های ساده مسی که دارای نمک مس (II) در محیط اسیدی هستند، در صورت نبودن پتانسیل خارجی، پتانسیل آند و کاتد یکسان هستند. در صورتی که در این شرایط کاتد نیز از جنس مس باشد، پس از مدت کمی قشری از مس بر روی آن خواهد نشست. و مقدار کمی از جریان خارجی باعث عبور جریان از سیستم خواهد شد. اگر آند از سرب پلاتین و فلزهایی که در وان حل نمی شوند، باشد در آن صورت تار سیدن پتانسیل به محدوده خروج گاز اکسیژن، جریانی از الکترولیت عبور نخواهد کرد.

آندهای قطبی شده:

در مواردی که انتظار می رود آندها در وان های آبکاری حل شوند، از قشرهای اکسید و یا سایر ترکیب های فلزی می شوند. اگر امکان داشته باشد که این قشرها نیز دیده نشوند، از انحلال آن در محلول جلوگیری می کنند و انحلال آند متوقف می شود که در اصطلاح آن را قطبی شدن و یا در مورد آندها، پاسیو (رویینه) می گویند. (از نظر مفهوم فن آوری درست نیست) بعضی از این قشرها، به عنوان عایق عمل می کنند و از این ویژگی در آندایزینگ استفاده می شود که در این صورت به جریان زیادی برای انجام واکنش نیاز است تا بتواند جریان الکتریکی را از قشر

حاصل عبور دهد. سایر قشرهای آندی هادی هستند آند بصورت خنثی باقی می ماند، ولی واکنش با متصاعد شدن گاز اکسیژن ادامه می یابد که نمونه آن پلاتین است. در این صورت باید پتانسیل به قدری زیاد باشد که بتواند یون ها را در سیستم جا به جا کند. در پاره ای موارد ممکن است انحلال آندی نیز ادامه داشته باشد، این وضع هنگامی که فلزها ظرفیت زیادی دارند، پیش می آید، مثلاً این حالت در محیط قلیایی محلول استانات پیش می آید، که در پتانسیل پایین در حالت دو ظرفیتی حل می شود، در حالی که در قلع چهار ظرفیتی، تنها اکسیژن آزاد می شود.

یون های کمپلکس:

در اغلب محلولهای آبی، یون های فلزهای نمک های مربوطه با مولکول های آب جوش می خورند، مثلاً نمک مس (II) در آب به صورت Cu^{2+} و در مواقع به صورت $Cu(OH)_n^{2+}$ در می آید. n عدد کوچکی است که اغلب (۴) است. سایر یون های فلزها نیز چنین اتحادی با تعدادی از مولکولهای آب به وجود می آورند. این اتحاد و یا جوش خوردن مولکول های آب با یون های فلزهای مختلف به مقدار خیلی کم در پتانسیل الکتروود بر اساس معادله نرنست وجود دارد.

$$E = E_{Mn} + 0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) (\ln a_{Mn^{n+}})$$

سایر یون های متحد با مولکول های آب، پیوندهای کم و بیش محکمی را به وجود می آورند. که به تشکیل یون های کمپلکس منجر می شود. عوامل کمپلکس ساز (لیگاند) که کم و بیش به یون های فلزها جوش می خورند، عامل اصلی به وجود آوردن یون های کمپلکس اند.

لیگاندها در تغییر پتانسیل الکتروودی، تاثیر زیادی دارند، در محلول های غیر کمپلکس ساده برای محاسبه های نه چندان دقیق، می توان آکتیویته یون را همسان با غلظت محلول در نظر گرفت. این فرض اشتباهی را در پی دارد که بر حسب دقت محاسبه ممکن است قابل توجه باشد.

مثلاً در محلول نمک مس (II) به غلظت یک مولار، دارای $E^{\circ} = 0,377$ است. اگر غلظت یک مولار باشد (a) نیز حدود $0,5$ خواهد بود.

$$E = 0,34 + \frac{0,059}{4} \log a \Rightarrow 0,34 + 0,0295(-0,3)$$

$$E = 0,257 \text{ ولت}$$

چنانچه مشاهده می شود، مقدار $E = 0,257$ قابل توجه است اگر به این محلول به مقدار لازم، سدیم و یا پتاسیم سیانید اضافه شود، در آن صورت کمپلکس $Cu(CN)_2^{2-}$ به وجود می آید، در این شرایط مس (II) به سرعت به مس (I) کاهش خواهد شد و در این شرایط E° نیز عوض خواهد شد، ولی غلظت مس در محلول ثابت می ماند و غلظت موثر و یا اکتیویته آن نیز به حدود 10^{-18} می رسد، از آنجا که کمپلکس سیانید مس بسیار پایدار است و E° برای مس (I) نیز برابر $0,55$ ولت است، در این شرایط پتانسیل الکتروود مس برابر است با:

$$E = 0,55 + (0,059)(\log 10^{-18}) \Rightarrow 0,55 - 1,04 = -0,05 \text{ ولت}$$

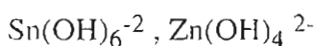
چنانچه مشاهده می شود، با عمل کمپلکس سازی، مس از یک عنصر الکتروپوزیته (اصیل) به یک عنصر الکترونگاتیو تبدیل می شود.

برخی یون ها، مانند سیانید، کمپلکس های پایداری را با یون های فلزها به وجود می آورند. طبیعی است که یون فلزات در به وجود آوردن کمپلکس ها با لیگاندهای مختلف، استعداد متفاوتی دارند. به طور کلی فلزهای عناصر واسطه تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس های پایدار دارند، در حالیکه اغلب فلزی کمپلکس های کم پایداری را به وجود می آورند و یا اصولاً تشکیل کمپلکس نمی دهند.

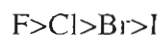
عناصر واسطه با اوربیتال های پر نشده f و d در حالت های آسایش، شرایطی را به وجود می آورند که به راحتی کمپلکس های پایدار به وجود می آید. فلزهای مهمی مانند مس، نقره، طلا، کروم، آهن، نیکل، پلاتین که در آبکاری مصرف فراوانی دارند از این شمارند. بعضی از فلزها، مانند سرب، قلع و روی که از فلزات واسطه نیستند، کمپلکس های چندان پایداری ندارند.

مهم ترین کمپلکس ساز در آبکاری، یون سیانید است که با فلزهایی مانند، مس، نقره، طلا، پلاتین، آهن، کبالت، نیکل، روی و کادمیم کمپلکس های کم و بیش پایدار به وجود می آورد (روی و کادمیم کمپلکس ضعیفی دارند) به طور کلی یون سیانید بر آکتیویته یون روی کمتر از مس اثر می گذارد. چون کمپلکس های سیانیدی نیکل و آهن بسیار پایدارند، از سیانید این فلزها نمی توان در آبکاری استفاده کرد. (ممکن است این یک استثنا باشد) همچنین قلع و سرب نیز نمی توانند کمپلکس های سیانیدی به وجود آورند، این امر باعث می شود که نتوان آلیاژهای قلع-مس را از این نوع نمک ها تولید کرد.

سایر لیگاندها از نظر تعداد فراوان هستند، مانند اتیلن دی آمین تترآستات (EDTA) است که در شیمی تجزیه کاربرد زیادی دارد و در آبکاری نیز جایگزین مناسبی برای سیانید مورد مصرف است. با توجه به اینکه کاربرد سیانیدها خطرات جانی و عوارض زیست محیطی دارد و در پساب های محلول های آبکاری به خارج هدایت می شوند، با استفاده از EDTA می توان از بروز این عارضه جلوگیری کرد و در اغلب موارد در صورت شرایط مناسب، جایگزین یون های سیانیدی می شود. یون پیروفسفات با یون اغلب فلزات، کمپلکس های محلولی به وجود می آورد که کاربرد آن در بعضی از وان های آبکاری از نظر تجاری حایز اهمیت است. فلزهای آموخته تر حلالیت خود را در محیط های قلیایی به صورت کمپلکس هیدرواکسیدیل بروز می دهند که از آن شمارند.



یون های هالیدها کمپلکس به وجود می آورند، ولی پایدار نیستند، مثلاً اغلب کلریدهای فلزها دارای کلری بیشتر از حد ظرفیت عادی یک ترکیب شیمیایی هستند نمونه یک کمپلکس کلرو به صورت $\text{M}^n\text{Cl}_{n+x}^{+x-x}$ است که فرمول های دیگر آن SnCl_6^{2-} و SnF_6^{2-} و توالی کمپلکس سازی آنها به این صورت است:



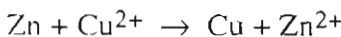
کمپلکس سازی از عمده ترین عوامل آبکاری است، زیرا ترکیب های کمپلکس با

ویژگیهای خاصی که دارند، به آبنکاران امکان به وجود آوردن شرایط مورد نظر را می دهند.

از نمک های کمپلکس اغلب در آلیاژ سازی آبکاری الکتریکی استفاده می شود. زیرا بدون این نمک ها، انباشت همزمان فلزهایی که پتانسیل دشارژ متفاوتی دارند، یا امکان پذیر نیست و یا خیلی مشکل است.

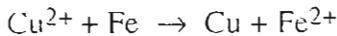
مثلا، پتانسیل استاندارد دشارژی حدود ۱/۱ ولت که منفی تر از پتانسیل دشارژ مس است. اکنون اگر به محلول به مقدار کافی یون سیانید اضافه شود، کمپلکس های $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ و $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ به وجود خواهد آمد که در آن صورت، با توجه به توضیحات بالا، پتانسیل دشارژ منفی می شود و در این شرایط پتانسیل دشارژ روی چندان تغییری نخواهد کرد، زیرا کمپلکس $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ خیلی ضعیف است. چنانچه گفته شد، می توان با کمپلکس سازی، پتانسیل دشارژ فلزهایی را که اختلاف پتانسیل دشارژ آنها با یکدیگر زیاد است، به همدیگر نزدیک و آلیاژ سازی کرد. و آلیاژهای روی مس نمونه های بارزی از این روش هستند. آلیاژهای مس-قلع نیز با همین ساز و کار به راحتی تهیه می شوند و در آنها یون های سیانید مس $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ وجود دارد و قلع هم به صورت کمپلکس سیانیدی قلع ظاهر می شود.

یون های هیدرواکسید (OH⁻) با قلع کمپلکس به صورت $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ به نام هیدراکس استانات (IV) به وجود می آورند. چون مس کمپلکس های هیدرواکسید قابل توجهی ندارد. بنابراین پتانسیل دشارژ مسی با یون های سیانید و پتانسیل دشارژ قلع با کمپلکس هیدرواکسید تنظیم می شوند. اثرات یون های کمپلکس از نظر دیگری نیز قابل توجه است، هرگاه ورقه ای از روی، وارد محلول سولفات می شود. که سرعت مس بر روی ورقه روی خواهد نشست و جای یون مس را در نمک روی خواهد گرفت:



این کار در اصطلاح انباشت جایگزینی و یا آبکاری بدون برق نامیده می شود

اسفنجی است و قدرت چسبندگی کمتری دارد، زیرا سرعت انباشت با توجه به تفاوت های پتانسیل دشارژ، غلظت، درجه حرارت و سایر عوامل الکتروشیمیایی سریع تر بوده و عمل کریستالیزاسیون الکتروشیمیایی است و در پایان دانه های ریز به وجود نمی آید. این ساز و کار در بخش های مربوطه مورد بحث قرار خواهد گرفت. بنابراین آبکاری مس از نمک های ساده آن چندان مورد توجه نیست. اگر به جای این حمام ها از نمک های ترکیب های سیانیدی مس استفاده شود، در آن صورت پتانسیل دشارژ به میزان چشمگیری منفی می شود و می توان با استفاده از منبع تغذیه جریان (dc) خارجی، آبکاری مس را به طور مطلوب انجام داد. زمانیکه ورقه ای از آهن دارد محلول سولفات مس می شود، آنچه که برای روی اتفاق افتاد، برای مس نیز اتفاق می افتد.



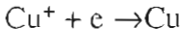
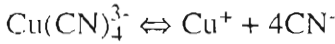
و به طور معدل در آبکاری قطعه های فولادی از محلول های سیانیدی مس استفاده می شود (حداقل برابر پوشش آستری از حمام های سیانیدی استفاده شده و سپس از حمام های اسیدی برای آبکاری مس بیشتر بر روی قطعه های فولادی استفاده می شود).

آبکاری مطلوب محلول های سیانیدی مس بر روی همه فولادها و به عبارت دیگر آلیاژهای آهن یکسان نیست. در مواردی برای انباشت مس بر روی قطعه های آلیاژی آهن به پتانسیل چشمگیری نیاز دارد، در این نوع شرایط فرضی بر این است که ضمن وارد کردن قطعه های فولادی در محلول های سیانیدی پتانسیل غوطه وری قوی تر از پتانسیل انباشت نهایی که در بالا شرح داده شده است این شرایط واکنش بین یون آهن و سیانید کند است و به حد پتانسیل محاسبه شده نمی رسد.

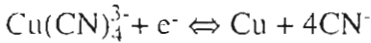
در مواردی که گفته شد، انباشت از ترکیب های کمپلکس در مقایسه با آنهایی که از وان های نمک های ساده به دست می آید، برتری دارد. نمونه اخیر بیانگر این است که پوشش محلول های سیانیدی دارای بلورهای ریزتری است که بر اثر جذب سطحی یون های سیانیدی ممکن شده است. در مواردی نیز پوشش حاصل چندان

رضایت بخش نیست .

در تئوری های دیگر فرمول های آبکاری سیانیدی، برای نشست کاتیون چند مرحله را در نظر می گیرند:



از بررسی های گوناگون مشخص شده است که هیچ گونه ساز و کاری بر اساس فرمول، در انباشت پوشش های سیانیدی مس مشاهده نشده است و پوشش الکتریکی مستقیماً بر اساس فرمول زیر انباشت می شود .



در وان های کمپلکس سیانیدی روی، حداقل دو نوع یون کمپلکس در سیستم وجود دارد:

$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ و $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$. برخی بر این باورند که انباشت یا از کمپلکس $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ یا $\text{Zn}(\text{OH})_2$ انباشت می شود .

سیانید آزاد:

اغلب وان های سیانیدی بر حسب سیانید کل و سیانید آزاد طبقه بندی و مشخص می شوند و دستورالعمل آنالیز آنها نیز تهیه شده است . مقدار سیانید کل معلوم است و بر حسب CN^- و یا سدیم و پتاسیمی بیان می شود که در محلول وجود دارد و ممکن است به یون کمپلکسان بسته شده باشد، و با دستورالعمل استاندارد به آسانی قابل محاسبه است .

مفهوم سیانید آزاد در محلول های سیانیدی، چندان روشن نیست، زیرا در واقع یک سیانید آزاد، یون های سیانیدی است که در تشکیل سیستم کمپلکس سیانیدی مورد نظر شرکت ندارد و برای درک و اندازه گیری آن نیز شناسایی مفهوم کمپلکس سیانیدی مورد نظر شرکت ندارند و برای درک و اندازه گیری آن نیز شناسایی موضوع کمپلکس سیانیدی فلز لازم است . برای رسیدن به این هدف آگاهی از

فرمول کمپلکس سیانیدی فلز ضروری است و در اغلب موارد نیز این مورد چندان مشخص نیست. در مورد مس، کمپلکس دارای یون های $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ و $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ است و شاید این کمپلکس سیانیدهای دیگری نیز داشته باشد. مشابه این وضعیت برای سایر فلزها نیز وجود دارد. هنگامی که نتوان تشخیص داد چه مقدار از یون های سیانید با فلز تشکیل کمپلکس داده اند، در این صورت شناسایی مقدار سیانید آزاد نیز ناممکن است بنابراین، در جایی که امکان داشته باشد مقدار سیانید کل تعیین می شود، در صورتی که نیاز به شناسایی سیانید آزاد باشد، فرمول کمپلکس مورد نظر به طور اختیاری که احتمال موجودیت آن در سیستم زیاد است، انتخاب و براساس آن سیانید آزاد براساس سیانید کل تعیین می شود.

معادله نرنست برای یون های کمپلکس:

چنانچه پیشتر نیز مشاهده شده است، پتانسیل الکترودی با معادله نرنست برای

یون های کمپلکس به این صورت است:

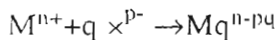
$$E = E_{Mn} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \log a_{M^{n+}}$$

E برابر پتانسیل الکترودی، E_{Mn}° پتانسیل استاندارد کاهش (Mn^{n+}) به فلز آزاد (M°)، R ثابت گاز T درجه حرارت بر حسب کلوین، F فارادی، n ظرفیت فلز در حالت اکسایش و $a_{M^{n+}}$ اکتیویته یون فلز محلول در الکترولیت آبکاری است، باید در نظر داشت که مقادیر R و F همیشه ثابت اند، بنابراین،

$$E = E_{M^{n+}}^{\circ} + \left(\frac{0.059}{n}\right) (\log a)$$

اگر در سیستم یون های کمپلکس وجود داشته باشد، در آن صورت تعیین مقدار

(a) ضروری است که فرمول تشکیل یون کمپلکس به صورت زیر است:



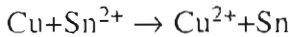
(x) بار یون کمپلکس کننده با بارهای p و q نیز عدد کوئوردیناسیون است. در آن

صورت معادله نرنست به صورت زیر درمی آید:

$$E = E_M^{n-pq} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln k_1 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \left[\ln \left(\frac{a^{n-pq} M^{p-q}}{a^{p-q}} \right) \right]$$

k_f ثابت پایداری کمپلکس و a اکتیویته نمونه های مختلف است. در این مورد مباحث مفصل تری وجود دارد که در منابع مورد نظر می توان یافت و این منابع در آخر کتاب آورده شده اند.

چنانچه مشاهده شد، با کمپلکس سازی، می توان از انباشت های غوطه وری جلوگیری کرد، آن نیز، آبکاری مس بر روی، روی است. از عکس این پدیده نیز می توان استفاده کرد، در این صورت می توان فلز آکتیور را بر روی فلز کمتر آکتیو نشانید، مثلاً می توان آبکاری قلع بر روی قطعه های مسی را ذکر کرد که فرایند آن به این صورت است:



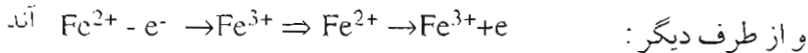
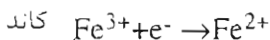
واکنش یاد شده به صورت عادی جریان نمی یابد، جایی که قلع در مقایسه با مس الکترونگاتیو باشد، اگر به محلول نمک های قلع تیر اوره اضافه شود، در آن صورت پتانسیل دشوارتر مس به میزان چشمگیری منفی می شود و در پایان قلع بر روی قطعه های مس می نشیند. این امر یکی از روش های متداول آبکاری است. سایر لیگاندها نیز می توانند چنین ساز و کاری را در سیستم های آبکاری به وجود آورند و همچنین از این فرایند برای پوشش دادن سطوح سیم های مس از قلع به طور گسترده ای استفاده می شود، و بدین وسیله در مدارهای چاپی امکان لحیم کاری بر روی قطعه های مس فراهم می شود.

فرایند های آبکاری و عناصر آن:

پیش از وارد شدن به بحث آبکاری هر یک از فلزات، باید فرایندهای کلی و عناصر موثر بر کیفیت و کمیت آنها را بررسی کرد که عبارت است از: اثر بخشی جریان برق، توزیع و رشد انباشت فلزی، . . . و شناخت مباحث مهم تئوری آنها که درک ساز و کار آبکاری را آسان می کند.

بازده جریان الکتریکی :

بازده جریان الکتریکی در آبکاری بر حسب نسبت فلزی که با عبور جریان در کاتد می نشیند، با مقداری که از محاسبات تئوریک به دست می آید، تعریف می شود و معمولاً بر حسب درصد بیان می شود و به آن را بازده کاتدی نیز می گویند. اگر واکنش هایی را که بر اساس عبور جریان الکتریکی در کاتد رخ می دهد، در نظر بگیریم، می توان ادعا کرد که بازده در اغلب موارد آبکاری صددرد صد است. همین مورد را می توان به الکتروآندی نیز تعمیم داد. واکنش هایی که در آبکاری پدیدار می شوند شامل: خروج گازهای هیدروژن، اکسیژن و سایر پدیده هایی است که بر حسب شرایط آبکاری پیش می آید. تجزیه آب الزماً باعث آزاد شدن گاز هیدروژن و اکسیژن از کاتد و آند می شود که البته استثناهایی نیز وجود دارد. اگر یون فریک (Fe^{3+}) در نظر گرفته شود، این یون در کاتد به فرو (Fe^{2+}) کاهش می شود، در این صورت بدون متصاعد شدن گاز، انباشت فلز انجام می گیرد و آهن (III) به آهن (II) تبدیل می شود و عکس این واکنش در آند رخ می دهد. در صورتی که محلول دارای هر دو یون Fe^{2+} و Fe^{3+} باشد، احتمالاً الکترولیز به صورت نامشخص و بدون هیچ گونه تغییری در آند و کاتد رخ خواهد داد:



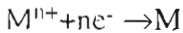
این واکنش های آندی و کاتدی به آسانی یکدیگر را به تعادل می رسانند و به عبارت دیگر متعادل می شوند. سایر یون های احیاء شده نیز می توانند باعث کاهش بازده کاتدی شوند، بدون اینکه از سیستم هیدروژن آزاد شود. در صورتی که یون نیترات در محلول وجود داشته باشد، به آسانی به والانس پایین تری کاهش می شوند، و به صورت نیتريت، نیتروژن و یا آمونیاک در می آیند البته این واکنش های کاهش دگی انباشت فلز محسوب خواهند شد.

جرم کل فلز انباشت شده در آبکاری کاربردی، چندان مورد توجه نیست، زیرا توزیع یکنواخت آن بر سطوح قطعه ها مورد توجه است در آبکاری یکی از

عمده‌ترین مسایل مورد توجه یکنواختی پوشش آبکاری است که بر روی قطعه‌ها نشانیده می‌شود. همچنین یکنواخت بودن این پوشش با ضخامت کمتر پاسخ‌گویی اهداف آبکاری نیز هست، زیرا پوشش‌های ضخیم یعنی مصرف فلز و نمک آبکاری بیشتر و هزینه زیادتر، همچنین زمان آبکاری نیز طولانی خواهد شد. برای رسیدن به پوشش‌های آبکاری یکدست و یکنواخت، با قرار دادن مناسب قطعه‌ها در وان‌های آبکاری و تنظیم وضعیت و فواصل آند و کاتد و با فراهم شدن سایر تجهیزات و وسایل، آبکاری امکان‌پذیر است، بدین منظور می‌توان از آندهای چند طرفه که کاتد را محاصره می‌کنند استفاده کرد. همچنین با استفاده از محلول‌های با قدرت توزیع مناسب بر پوشش‌های آبکاری با استفاده از ولتاژ می‌توان به مناسب آبکاری مطلوب دست یافت.

رشد پوشش آبکاری:

به طور کلی، فرایند انباشت پوشش فلزی بر سطوح قطعه‌ها با فرمول زیر داده



شده است:

که بیانگر مجموعه واکنش‌های الکتروشیمیایی آبکاری است که در کاتد اتفاق می‌افتد این فرمول به رغم آنکه مقادیر کلی استوکیومتری کل واکنش را نشان می‌دهد، اما فرایندهای میانی را که سرانجام به این فرمول منتهی می‌شوند، بیان نمی‌کند. فلزها به صورت مداوم و یک پارچه بر سطوح قطعه‌های کار در کاتد نمی‌نشینند، تا ورق همگونی را به وجود آورند و در سرتاسر کاتد به صورت همگون ادامه پیدا یابند، زیرا یون‌های آنها به همراه خود، لیگاندهای (مولکول‌های آب و یون‌های کمپلکس) را حمل می‌کنند و ضمن رسیدن به کاتد و برخورد با سطوح مشخص آنها، پاره‌ای از مولکول‌های آب و یون‌های کمپلکس را از دست می‌دهند، هنگامی که بار آنها در کاتد خنثی می‌شود، پیوندهای فلزی به وجود می‌آورند. رسیدن یون‌های فلزی به سطوح کاتد و نفوذ و ایجاد شبکه فلزی بر روی فلز مینا با ناهمگونی‌هایی از شمار: پیچیدگی قطعه‌ها، لبه و یا عواملی در شبکه

فلزی شرکت نمی کنند همراه است. این مناطق رشد به اطراف سطح بلور حرکت می کنند و لایه یک اتمی را به وجود می آورند و این لایه با شبکه بلوری یعنی تا زمانی که ناخالصی در آنها نفوذ نکند، رشد می کند تا شبکه های بلوری چندین لایه تا حد مورد نظر در سطوح قطعه های مینا وجود آورد. به هر یک از اجزای ساختاری شبکه بلور می گویند که با یک مرز مشخص از یکدیگر متمایز می شوند.

اپیتاکس:

هنگامی که در آبکاری یون های فلزها به صورت اتم به سطح کاتد می نشینند، سعی بر این دارند که شبکه بلوری خود را همانند فلز مینا کنند، حتی اگر شبکه کریستالی مشابه آن را نیز نداشته باشند. اگر شبکه بلوری پوشش های آبکاری همانند قطعه های کار باشد (شکل هندسی و ابعاد آنها)، در آن صورت شبکه بلوری پوشش تا بیکران می تواند رشد کند و بلورهای آن نیز همانند بلورهای فلز مینا خواهد بود، این نوع رشد شبکه بلوری فلزها را در آبکاری اپیتاکسی می گویند.

در صورتی که شبکه بلوری پوششی با قطعه کار تفاوت داشته باشد، نخست پوشش از شبکه بلوری قطعه کار الگو می گیرد و همانند آن شبکه ای بلوری خواهد داشت، ولی پس از مدتی رشد، به صورت شبکه اصلی در می آید و با توجه به اینکه با شبکه فلز مینا متفاوت است رشد خواهد کرد. اگر عناصر دیگر بتوانند در رشد بلورها اثر بگذارند می توانند حتی بر رشد عادی بلور اثر گذارند و بر اساس اعمال قدرتی که باعث تغییر روند رشد کریستال خواهد شد، آن را در جهتی که تمایل دارند سوق می دهند. در صورتی که هماهنگی بین شبکه بلوری پوشش و فلز مینا به هر دلیل انجام نگیرد، در آن صورت ساز و کار اپیتاکسی هم از بین خواهد رفت. در مواردی ممکن است پاره ای از دانه های بلوری سریع تر از بقیه رشد کنند. جهت گیری خاصی در دانه های بلوری ایجاد کنند، مثلاً اگر جریان زیاد باشد، ممکن است اتم ها فرصت کافی برای جایگیری مناسب را پیدا نکنند و به صورت عادی در جایی که شرایط ایجاب می کند، قرار نگیرند، در این صورت شبکه

بلوری دوباره از حالت ایتاکسی خارج می شود، چرا که عوامل بیرونی در تشکیل شبکه بلوری پوشش های آبکاری اثر انکارناپذیری دارند.

تنش در پوشش آبکاری:

گاهی انباشت های آبکاری در شرایط پرفشار و یا تنشی (اغلب اینگونه است) و یا در حالت تراکم به وجود می آیند. فشار در آبکاری اهمیت چندانی ندارد، به ویژه در آبکاری فلزهای نرم و چکش خوار، مانند سرب، قلع، کادمیم که قدرت انباشت ضعیفی دارند، چندان مطرح نمی شود، ولی در عمل می تواند باعث ترک خوردن پوشش و یا پوسته کردن آن را فراهم کند. تنش در آبکاری به سبب عوامل گوناگونی است که کنترل عوامل تنش، بخشی از فرایندهای آن محسوب می شود. عواملی که در تنش دخالت دارند، شامل ناهمگونی شبکه های بلوری، همراه بودن مواد خارجی از شمار اکسیدها، هیدرواکسیدها، آب، گوگرد، کربن (معمولاً به سبب مواد افزودنی است) هیدروژن و ناخالصی های فلزی است. این عوامل یا موانع، در پاره ای موارد برعکس انتظار، باعث به وجود آمدن شبکه های بلوری عادی می شوند و یا شبکه های بلوری شکننده را به وجود می آورند که پیرو شرایط آبکاری است. بنابراین، اگر عوامل مداخله گر خارجی در آبکاری وجود نداشته باشند، ویژگی های پوشش قطعه های آبکاری شده، همانند فرایندهای متالورژیکی استخراج فلزها پیش خواهد رفت.

چسبندگی در آبکاری:

به جز در موارد خاصی الکتروفرمینگ که در آن پوشش از روی قطعه کار برداشته می شود، در سایر موارد فرایندهای آبکاری، چسبندگی پوشش آبکاری بر روی فلز مبنای مورد نظر است که تا آخر عمر کاربردی آنها همراه قطعه های کار باشد. این امر با نیروی جذب متقابل قطعه کار و پوشش حاصل می شود. نخستین لایه حاصل از اتم های پوشش، با نیروهای جاذبه قطعه مبنای کار، پایه گذار بلورهای اولیه اند و

قدرت پیوندی آنها نیز همانند فلز مبنا است، مگر اینکه یک ناهماهنگی بین دو شبکه پوششی و فلز مبنا به وجود آید. قدرت چسبندگی قشر پوششی آبکاری خیلی نزدیک به قدرت کششی قطعه های کار است. هنگامی که پوسته شدن پوشش آبکاری پیش می آید، بیانگر آن است که قطعه های کار خوب آماده نشده اند و یا در فرایند کاری مشکلاتی وجود داشته است روش های کنترل قطعه های آماده برای آبکاری در بخش آنالیز خواهد آمد.

فرمولاسیون قطعه های آبکاری:

به طور کلی حمام های آبکاری از دو نوع محلول اسیدی و قلیایی تشکیل می شوند. حمام های اسیدی بر اساس نمک های نسبتاً ساده که با تشکیل کمپلکس های کوچک همراه است وان های قلیایی آبکاری بر اساس تشکیل کمپلکس استوارند.

نوع دیگری از وان های آبکاری خنثی وجود دارد که گروه سوم محلول های آبکاری را تشکیل می دهند و میدان تغییر PH آنها ۵-۸ است که این محلول ها می توانند نمک های ساده مانند نیکل و یا ترکیب های کمپلکس یون های محلول های پیروفسفات ها باشند.

محلول های وان های آبکاری تقریباً از غلظت زیادی دارند. اگر محلول رقیق باشد، یون فلز در محلول کاتولیت (محلول اطراف کاتد) کاهش می یابد و ساز و کار آبکاری بر اساس تغییر غلظت و پس آمدهای آن از حالت عادی خارج می شود. گرچه تئوری های الکترولیتیک بر اساس مطالعه های مربوط به محلول های رقیق است، ولی دانستنی ها درباره وان های آبکاری، مربوط به تجربیاتی است که از فرایندهای عینی آبکاری به دست آمده اند.

انتخاب نمک های آبکاری:

برای به دست آوردن محلول های آبکاری غلیظ مورد نظر، به نمک هایی نیاز

است که در حلال های مورد نظریه مقدار زیاد حل شوند. مواردی پیش می آید که امکان انحلال نمکی که برای آبکاری انتخاب می شود، در شرایط موجود محدود می شود. گرچه اغلب نمک های نیتراتی به مقدار چشمگیری محلول اند، ولی پتانسیل دشوار این نوع نمک ها زیاد است، به عبارت دیگر، با داشتن ویژگی مثبت انحلال پذیری زیاد، به پتانسیل زیاد آبکاری نیاز دارند. و الکترولیز آنها با مانع پتانسیل روبه رو می شود. از نمک های محلول دیگر پرکلرات ها هستند که به کارگیری این نمک ها نیز با خطرهایی همراه است، بنابراین، می توان از فلذبورات ها به جای پرکلرات ها استفاده کرد بدون اینکه عارضه مربوط به پرکلرات ها پیش بیاید.

اثرات آنیون ها را نیز در آبکاری باید تشریح کرد، آنیون های به طور مستقیم در وان های آبکاری وارد فرایند نمی شوند نیز اثرات هر یک از انواع آنیون ها دقیقاً بر ساز و کار آبکاری مشخص نشده است، این اثرات ممکن است با جذب شدن در کاتد بر روی اکتیویته فلزات آبکاری اثر بگذارد.

اغلب وان های آبکاری اسیدی از محلول های سولفات تهیه می شود، مثال بارز آن وان های آبکاری نیکل، کبالت، روی، قلع و مس است. چون سولفات سرب نامحلول است، بنابراین باید برای آبکاری آن از نمک های دیگری استفاده شود، این نمک ها می توانند فلذبورات ها باشند، همچنین از فلو سیلیکات و سولفات ها نیز می توان استفاده کرد. اغلب نمک های کلریدی محلول اند برای آبکاری نیکل آهن و روی می توان از آنها استفاده کرد، در آبکاری نیکل به مقدار کم از ترکیب های سولفات ها نیز استفاده می شود که از رویینه شدن آنها جلوگیری می کند.

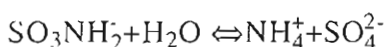
در فرمولاسیون وان های آبکاری باز باید مسایل اقتصادی را مانند مسایل فنی در نظر گرفت، ممکن است فرمول هایی وجود داشته باشند که از نظر فرایندهای آبکاری بسیار جالب توجه اند، ولی هزینه زیادی دارند.

فلذبورات ها نمک های محلولی هستند و اکتیویته یون فلز آنها در مقایسه با سولفات ها بیشتر است این دو عامل انحلال پذیری و اکتیویته در سولفات ها نیز زیاد

است و سبب استفاده از نمک های سولفات می شود. با توجه به اینکه نمک های فلوبورات، در مقایسه با سولفات ها بسیار گران اند و اغلب به صورت محلول در دسترس اند، بنابراین حمل و نقل آنها ضمن گران بودن مشکلات ویژه ای نیز به همراه دارد.

سیاری از فلزات از فلوبورات ها آبکاری می شوند، مانند نیکل، مس، سرب و آلیاژهای آنها از فلوبورات های دیگر غیر از موارد خاص چندان در آبکاری، به سبب عوامل یاد شده، استفاده نمی شود.

سولفات ها نیز مانند فلوبورات ها، قابلیت انحلال زیادی دارند. نیکل سولفات کاربرد مهندسی دارد. سرب را نیدیم سولفات نیز برای آبکاری به کار می روند و اگر شرایط فراهم شود، سولفات ها هیدرولیز می شوند که یکی از عیب های کاربردی آنهاست.



اصولاً از آنیون های آلی کمتر در آبکاری استفاده می شود، مثلاً قلع را می توان با محلول های فنل و یا کروسل سولفامیک اسید آبکاری کرد. همچنین از سولفونیک اسید نیز در آبکاری استفاده می شود.

اسیدهای آلی قدرت اسیدی کمتری دارند و در نتیجه کمتر یونیزه می شوند که نمونه بارز آن استیک اسید است که اسید ضعیفی است. اسیدهای آلی ای که قدی هستند، از نظر ارزش قیمت زیادی دارند. انتخاب مواد مصرفی آبکاری را باید با توجه به عوامل مختلف، مانند قیمت، در دسترس بودن و موثر بودن در آبکاری انجام داد، مثلاً سولفات مس و نیکل به راحتی در دسترس اند، در حالی که برخی از نمک های آبکاری این ویژگی ها را ندارند.

وان های اسیدی دارای یون های هیدراته شده اند و در مواردی نیز به صورت کمپلکس وارد فرایند آبکاری می شوند، ضعیف ترین کمپلکس های فلزی با سولفات ها به وجود می آید، در حالی که کلریدها کمپلکس های قوی تری را به وجود می آورند. تنها آنیون هایی که استعداد کمپلکس سازی ندارند و مانند لیگاندها

عمل می کنند، فلوروبورات ها و پرکلرات ها هستند.

حمام های قلیایی یا کمپلکس :

عمده ترین عامل کمپلکس سازی در حمام های قلیایی، یون های سیانید هستند. از کمپلکس های سیانیدی برای آبکاری از مسی، کادمیم، نقره، روی، طلا، ایندیوم و روی استفاده می شود. اغلب کمپلکس های سیانیدی (سیانید کمپلکس) در محیط های اسیدی تجزیه می شوند و گاز هیدروژن سیانید (HCN) که گاز بسیار سمی ای است، آزاد می کنند. بنابراین، وان های آبکاری سیانیدی باید قلیایی باشند، در این میان تنها محلول آبکاری سیانیدی طلا (Cyanaurate) استثناست. که در $PH=3$ و حتی پایین از آن نیز پایدار است. یون سیانید با اغلب فلزها مانند آهن، نیکل، کبالت و پلاتین، کمپلکس به وجود می آورد، ولی این کمپلکس ها در آبکاری چندان کاربردی ندارند.

تعداد عدد کوئوردیناسیون یون های سیانید با اتم فلز مرکز دقیقاً مشخص نمی شود. ولی در حقیقت، کمپلکس ها با افزایش لیگاندها به وجود می آیند و پایدار می شوند که این امر به غلظت سیانید محلول بستگی دارد. چنانچه در گذشته اشاره شده، محاسبه مقدار سیانور آزاد در محلول های سیانوری از نظر کنترل ساز و کار آبکاری مهم است، ولی از نظر واکنش شیمیایی نقش چندانانی در سیستم ندارند.

وان های سیانیدی آبکاری، در مقایسه با وان های اسیدی، قدرت توزیع خوبی دارند. فلزی همراه آنیون مربوطه است، از طرف کاتد حرکت می کند و در این شرایط نیز دارای عدد انتقال منفی است و این فرایندها با آزاد شدن سیانید همراه شده و باعث پلاریزاسیون غلظت بالا می شود. همچنین با افزایش شدت جریان نیز بیشتر می شود و در نتیجه بازده کاتدی انباشت، فلز با افزایش شدت جریان؛ کاهش شدیدی می یابد، بدین معنی که در حداکثر شدت جریان (نزدیک به آند) بازده جریان کمتر از سطوح پایین شدت جریان است و توزیع فلز بیشتر از توزیع جریان

حفظ می شود، و پلاریزاسیون غلظت بالا نیز بطرف قدرت توزیع ضعیف سوق می یابد.

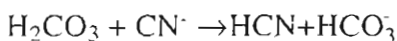
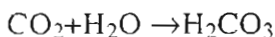
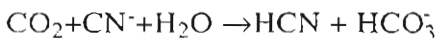
یون سیانید عملکرد مهمی در آند دارد. مگر اینکه سیانید به عللی با فلز، مثلاً با مس ترکیب شود و یون مس (I) سیانید نامحلول را به وجود آورده و $CuCN$ اطراف آند را می پوشاند و از عبور کردن جریان زیاد جلوگیری می کند و در نتیجه باید یون زیادی باشد تا $CuCN$ بر اساس فرمول زیر عمل کند.



در این شرایط الکترولیز ادامه می یابد و در مورد محلول های نمک های نقره، روی و کادمیم نیز صادق است.

سیانید زیادی در کاتد نتیجه معکوس دارد و باعث کاهش بازده جریان می شود. بنابراین غلظت سیانید بین این دو اثر متضاد، تعادل به وجود می آورد. از نمک های تارات در آبکاری مس برای جلوگیری از تشکیل قشر نامحلول آندی استفاده می شود و به کار بردن آن در بازده کاتدی اثر کمتری دارد.

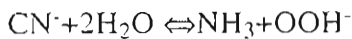
سدیم و پتاسیم به علل مختلفی به وان های آبکاری اضافه می شوند، یون هیدروکسیل رسانایی الکتریکی محلول های آبکاری را بالا می برد، زیرا محلول هایی که تنها یون فلز و سیانید قلیایی را به همراه دارند، رسانایی الکتریکی خوبی ندارند. از طرف دیگر، یون هیدرواکسیل به عنوان جذب کننده کربن دی اکسید محیط کار عمل می کند و در غیاب آن، یون های سیانید تجزیه خواهند شد، زیرا کربنیک اسید به رغم آنکه اسید ضعیفی است، ولی با توجه به اینکه از هیدروسیانیک اسید (HCN) قوی تر است سیانیدها را به آن تبدیل می کند که فرایند مختصر شده آن به قرار زیر است:



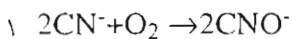
و یا

در وان های سیانیدی قلیایی روی، وضع پیچیدتر از موارد یاد شده است، زیرا در آن روی به صورت های کمپلکس هیدرواکسید $Zn(OH)_4^{2-}$ و سیانید $Zn(CN)_4^{2-}$ وجود دارد، یعنی آبکاری کمپلکس اولی آسانتر از کمپلکس دومی است. باور بر این است که قطعه ها آماده آبکاری از $Zn(OH)_2$ در کاتد هستند. در حقیقت روی را می توان از وان هایی که دارای محلولهای قلیایی هستند، بدون اینکه نیازی به یون سیانید باشد و تنها یون روی دارند، آبکاری کرد. وجود یون های سیانید باعث افزایش کیفی بعضی از ویژگی های پوشش آبکاری روی می شود و علت این موارد نیز کاملاً مشخص نشده است.

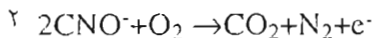
یون های سیانید به کندی هیدرولیز می شوند و آمونیاک و فرمیات به وجود می آورند.



در این شرایط آمونیاک متصاعد و از محیط آبکاری دور می شود و فرمیات ها نیز بدون ضرر در سیستم باقی می مانند. از آندها نیز اکسیژن آزاد می شود و سیانید نیز ممکن است با سیانات اکسیده شود. در حقیقت از این روش نیز برای انهدام سیانیدهای پساب های آبکاری استفاده می شود.



و امکان ادامه واکنش نیز براساس فرمول ۲ وجود دارد.



یون های کربنات بدون شک در وان های آبکاری سیانیدی وجود دارند که از جذب اتمسفر و اکسیداسیون آندی در سیستم پدید می آیند. اگر غلظت آنها زیاد نباشد، چندان صدمه ای به سیستم نمی زنند و حتی می توان سدیم کربنات را با انجماد محلول الکترولیت و جدا کردن آنها به حداقل رسانید، زیرا درجه انحلال $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ در درجه حرارت پایین خیلی کم است، ولی پتاسیم کربنات در درجه انحلال بالایی دارد و در صورت نیاز می توان کربنات ها را با رسوب دادن از محیط عمل دور کرد.

اگر مقدار سدیم کربنات در محلول های آبکاری زیاد باشد، احتمال انباشت بلورهای آن در کاتد زیاد است.

با توجه به انحلال پذیری پتاسیم سیانید و هیدرواکسیدهای آن، به رغم گران بودنشان در آبکاری قلیایی به ترکیبات سیانیدی سدیم و سدیم هیدرواکسید ترجیح داده می شوند و وان های آبکاری پتاسیم سیانید دارای مزایایی از شمار بازده کاتدی بالا و رسانایی الکتریکی بهتر است. علت رسانایی زیاد آن کاملاً روشن نشده است، ولی تحرک زیاد یون های پتاسیم در این امر دخالت دارند. از طرف دیگر، اثرات یون های مثبت، جز سدیم و پتاسیم، در وان های آبکاری قلیایی تشریح نشده است.

کربنات ها باعث کاهش پلاریزاسیون آندها می شوند و احتمالاً این امر به سبب تشکیل کمپلکس های کربوناتو و یا از اثر تامپونی آنهاست.

سیانیدها مواد کمپلکس سازی هستند که کاربردهای عملی دارند. در آبکاری قلع از ترکیبات یون استانات که دارای کمپلکس های چهار ظرفیتی قلع اند، استفاده می شود، یون استانات یا هگزا هیدروکس استانات $(IV) Sn(OH)_6^{2-}$ (در مواردی به صورت SnO_3^{2-} نوشته می شود و نمک قلیایی $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ و $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ که فرمول کامل آن $Na_2Sn(OH)_6$ و یا $K_2Sn(OH)_6$ است) که در کاتد به صورت یون استانیت (ترا هیدراکسو استانات $Sn(OH)_4$ در می آید. به هر صورت، انباشت مقدار زیاد قلع دو ظرفیتی در وان در اغلب موارد باعث خرابی پوشش آبکاری می شود. معمولاً هیدرواکسید قلیایی به وان های آبکاری قلع، برای افزایش رسانایی و جلوگیری از هیدرولیز استانات به نمک نامحلول استانیک هیدرات، اضافه می شود.

از یون های کمپلکس گوناگونی برای آبکاری های مختلف استفاده می شود، مثلاً مس از محلول های پیروفسفات با فرمول $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$ و یا $CuP_2O_7^{2-}$ آبکاری شده که در این ترکیب مس دو ظرفیتی است. آبکاری کروم از اسید کرومیک (CrO_3) در آب کمپلکس های مختلفی که در آن به صورت آنیون عمل می کند، به

وجود می آورد آنیون شناخته شده آن $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ است، همچنین کروم حالت های اکسایش متفاوتی (Cr(II)، Cr(III)، Cr(IV)) دارد.

از ترکیبات کمپلکس کلرو برای آبکاری اغلب فلزها استفاده می شود، حتی طلا را می توان از ترکیب کمپلکس تروکلرو طلا (III) $(\text{AuCl}_4)^-$ آبکاری کرد. همچنین آنیون رانیز می توان با ترکیبات کمپلکس کلرو آبکاری کرد که دارای کلورین و به آنیمونی انفجاری معروف است.

با ترکیبات کمپلکس گوگرد می توان اغلب فلزها را آبکاری کرد، تیواستانات تیوسولفات و یا تیوسیانات در آب کاری کاربرد فراوانی دارند.

از ترکیبات کمپلکس ید برای آبکاری نقره استفاده می شود و از وان های نمک های تارتارات و نیترات برای آبکاری پاره ای از فلزات مانند آنیمون استفاده می شود. به سبب گرانی، وان های یاد شده در اغلب موارد کاربرد تجاری ندارند، زیرا افزون بر گرانی مواد مصرفی، کاربرد آنها از طرف آبکاران کم تجربه نیز ممنوع شده است.

مواد مرطوب کننده آبکاری:

مواد مرطوب کننده (سطوح فعال) در آبکاری نیکل برای دور کردن حباب های متصاعد شده هیدروژن از کاتد به کار می روند، زیرا گاز هیدروژن تشکیل شده در کاتد از چسبیدن فلز جلوگیری می کند و ضمن جدا شدن از سطح کاتد باعث به وجود آمدن حفره در آن می شود. این مواد مرطوب کننده، به عنوان ضد حفره و یا حفره زدا به وان های آبکاری اضافه می شوند. وان های آبکاری قلع از ترکیبات استانات بسیار قلیایی هستند و بازده الکترودی آن کمتر از ۱۰۰ درصد است خروج گاز از الکتروود باعث به وجود آمدن اسپری محتوی قلیایی کاستیک می شود. این اسپری باعث تحریک و سوختن پوست کارگران می شود و باننشستن بر روی تجهیزات آبکاری، قشری از نمک سفید ایجاد می کند.

با توجه به مواردی که برای وان های استانات مطرح شده است، برای دور کردن

گازها و جلوگیری از عوارض بعدی آنها، استفاده از مواد مرطوب کننده در وان های آبکاری ضروری است.

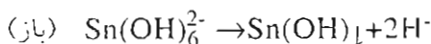
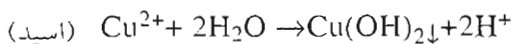
اضافه کردن این مواد به نمک های آبکاری تجاری به صورت جداگانه ضرورت ندارد، زیرا که این مواد قبلاً به آنها اضافه می شود.

آبکاری کروم از کرومیک اسید نیز گاز هیدروژن تولید می کند (بازده کاتدی در بهترین شرایط ۲۰ درصد است) و با استفاده از آندهای نامحلول گاز اکسیژن با بارده ۱۰۰ درصد آزاد می شود. اغلب مرطوب کننده آلی با اکسیژن آزاد شده ترکیب می شود و امروزه با استفاده از مواد فعال سطحی مناسب که امکان پخش شدن را کاهش می دهند، می توان از عوارض حاصل از متصاعد شدن اکسیژن جلوگیری کرد.

نمک های رسانات و بافرها:

یون های اغلب فلزها مانند سولفات مس (II) و یا ترکیبات کمپلکس آنها مانند سیانو کوپرات (I)، در وان سیانیدی و یون وابسته آنها مانند کلرید، سولفات و یا سایر یون های مشابه مانند سدیم، پتاسیم و جز آنها، چندان هادی جریان الکتریکی نیستند. و به اغلب وان های آبکاری چه اسیدی و چه قلیایی به مقدار کافی مواد شیمیایی اضافه می شود تا رسانایی الکترولیتی آنها را در حد مطلوب تامین کند. مثلاً یون های H^+ و OH^- رسانایی الکترولیتی خوبی دارند، قدرت تحرک زیادی دارند. بنابراین اغلب به وان های اسیدی، اسید سولفوریک و به وان های قلیایی، سدیم و یا پتاسیم هیدرواکسید اضافه می شود همچنین به وان های سولفات مس و سولفات قلع، اسید سولفوریک و به وان های سیانیدی قلیایی سدیم و یا پتاسیم هیدرواکسید اضافه می شود.

افزودن این ماده به وان های آبکاری اثرات جانبی دیگری نیز دارد.



کربنات ها نیز با جذب شدن CO_2 محیط در محلول های آبکاری قلیایی در سیستم به وجود می آیند. مواد افزودنی به طور حساب شده به وان ها آبکاری اضافه می شوند تا عوارض بعدی نداشته باشند مانند اضافه کردن آنها به وان های آبکاری قلیایی سیانیدی مس، نقره و طلا با این همه چگونگی اثرات رسانی آنها بر کل سیستم آبکاری چندان روشن نیست، مگر اینکه محرک سریع آنها در سیستم را به کل سیستم تعمیم دهیم که سایر یون ها را نیز با خود ببرند.

همچنین ادعا شده است که آنها رسانی را افزایش می دهند، به صورت بافر عمل می کند، پلاریزاسیون کاتد را افزایش داده و در عوض پلاریزاسیون آند را کاهش می دهند.

کربنات ها نیز بعضی از وان های آبکاری را آلوده می کنند و باید میزان آنها را در وان ها در حد پایینی نگه داشت.

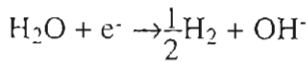
در آبکاری نیکل، بوریک اسید غلیظ به وان آبکاری اضافه می شود که به صورت پلی متریک در سیستم تشکیل می شود و PH محلول را در محدوده ۵-۶ حفظ می کند زیرا PH عامل مهمی در آبکاری نیکل از نیکل کلرید است. از دیگر نمک هایی که بعنوان بافر و یا تامپون مورد استفاده قرار می گیرند، سیترات ها، تارتارات ها هستند، ولی کاربرد آنها کمتر است، نمک های فورمیات نیز در آبکاری نیکل و نیکل-کبالت و طلا به کار می روند.

مواد افزودنی برای انحلال آند:

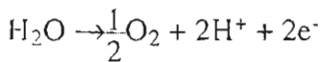
غیر از موارد آبکاری کروم، طلا و پلاتین که در آنها از آندهای حل شونده استفاده نمی شود، در موارد دیگر از آندهای حل شونده استفاده می شود و آنها را طوری انتخاب می کند که مقدار یون های فلزات آبکاری شد که در کاتد انباشت می شود، با انحلال خود در آنیون های آندهای حل شونده بتواند نقصان یون های انباشت شده جبران کند. در صورتی که از آندهای خنثی استفاده شود، باید برای ثابت نگه داشتن غلظت محلول الکترولیت در فواصل معینی افت از نمک های مورد

نظر اضافه کرد که این مورد از دو جنبه قابل توجه است: ۱- قیمت نمک های فلزهای مورد آبکاری بسیار گران تر از خود آنهاست. ۲- اضافه کردن نمک های مورد نظر در نهایت باعث بالا رفتن غلظت آنیون های همراه فلز مورد نظر می شود و تعادل الکترولیز را به هم می زند.

آبکاری با نمک های ساده فلزها به ندرت با افزایش PH محلول اطراف کاتد همراه می شود مگر اینکه بازده کاتد ۱۰۰ درصد باشد.



اگر بازده آندی ۱۰۰ درصد باشد، در آن صورت PH کاهش می یابد.



اگر بازده الکترودی آند و کاتد یکسان باشد، اثر یکدیگر را خنثی می کنند و PH سیستم ثابت باقی می ماند. در صورتی که بازده الکتروآند در وان های اسیدی کمتر از کاتد باشد، در آن صورت PH محلول کاهش می یابد و یون هیدروژن (H^+) پدیدار خواهد شد که باید کنترل های لازم از این نظر بر روی سیستم انجام شود. در شرایط مساعد، حرکت مکانیکی مناسب یون های فلز از آند به طرف کاتد ممکن می شود و در این حالت تعادلی بین بازده کاتدی و آندی به وجود می آید در پایان به پایداری PH محلول آبکاری می انجامد، بنابراین محلولهای آندی نقش مهمی در وان های آبکاری دارند و به این سبب به محلولهای آبکاری مواد افزودنی اضافه می شود تا بازده محلول آندی را حفظ کنند.

به ندرت در آبکاری از آندهای نامحلول استفاده می شود. زیرا کنترل وان های آبکاری به صورت شیمیایی انجام می شود، مثلاً در آبکاری کروم از کرومیک اسید، نمی توان آند حل شونده مناسبی برای این کار تهیه کرد و به ناچار از کرومیک اسید (CrO_3) برای جبران کاهش غلظت وان های آبکاری استفاده می شود.

در آبکاری فلزات قیمی مانند: طلا و نقره پلاتین عوامل اقتصادی نسبت به روش های آبکاری و کنترل فرایندهای مربوطه اهمیت بیشتری دارد. البته این یک مورد در آبکاری استثناءست.

در آبکاری قلع از نمک استانات، کنترل آند با مشکلاتی مواجه می شود. گرچه بعضی از آبکاران بر این اعتقاد که می توان این موانع را با مواد شیمیایی از میان برداشت. در پاره ای از فرایندهای آبکاری، پوشش گیری در کاتد با شدت جریان پیش می رود، در حالی که در آند این میزان جریان پدیدار نمی شود انحلال آند پایه پای پوشش گیری کاتد نیست همچنین افت انحلال آند نیز به سبب روئینه شدن آند نیست. اینجاست که با اضافه کردن مواد افزودنی مناسب می توان از عارضه جلوگیری کرد. در هر صورت باید میزان انحلال آند و پوشش گیری کاتد فرموله و قانونمند گردد. بنابراین، با افزایش سطوح آند و تنظیم فرایندها بر حسب ساز و کار آبکاری مربوطه، می توان تعادل آند و کاتد را به نحو مطلوب فراهم کرد.

نیکل را می توان از محلول سولفات نیکل آبکاری کرد، در این صورت آند روئینه می شود در اینجا با اضافه کردن مواد افزودنی مناسب می توان جلوی این عارضه را گرفت، از مواد شیمیایی ای که در این مورد به کار برده می شود، کلریدها هستند در وان های سیانیدی که در آنها یون سیانید زیادتر است (آزاد) کمکی به محلول آندی است، به عبارت دیگر قشری از سیانید فلز بر روی آند شکل می گیرد و از عبور جریان بیشتر جلوگیری می کند. تارتارات ها و کربنات ها به حفظ قشر محافظ وان های سیانیدی کمک می کنند، در حالی که هیدرواکسید همین عمل را در حمام های قلع از نمک های استانات انجام می دهند.

ساز و کار انباشت فلز در آبکاری:

بلور و یادانه ای از فلزها از شکل گیری منظم یون های فلزات در یک شبکه هندسی به وجود می آید. ابر الکترونی با بار الکتریکی منفی، شبکه بلوری فلزات

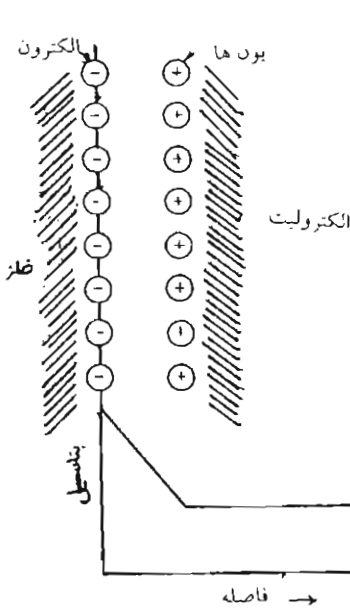
را محاصره و بار الکتریکی آنها را نیز خنثی می کند. همچنین یون های فلزی در دریایی از الکترون های آزاد غوطه ورنند و نمی توان آنها را به صورت جداگانه در نظر گرفت. بارهای یونی، به صورت آماری به وسیله ابر الکترونی یون ها را محاصره می کنند و به صورت تناوبی خنثی می شوند مجموعه شبکه فلزی از نظر بار الکتریکی خنثی می ماند.

ابر الکترونی که از الکترون های آزاد به وجود می آید، تحت تاثیر ولتاژ خارجی قرار می گیرد بر حسب میزان آنها در شبکه فلزی از قدرت رسانایی زیاد، متوسط و کم برخوردار می شود. الکترودها (اند و کاتد) جریان الکتریکی (dc) را از خارج به داخل محلول الکترولیت می رسانند و در این میان مولکول های آب که نا حدودی قطبی هستند از طریق جریان الکتریکی جذب می شوند. (مواد قطبی بار الکتریکی متضاد در دو سر خود دارند، ولی در کل از نظر بار الکتریکی خنثی هستند که شمای آن در مولکول آب نشان داده می شود. $^{\ominus} \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array} \right]^{\ominus}$) چنانچه اشاره شد

الکترودها جریان الکتریکی یک سو را وارد محلول آبکاری می کند و افزون بر آن کلیه واکنش های الکتروشیمیایی که در وان های آبکاری پدیدار می شود، در الکترودهای مربوطه انجام و یا در آن جا کامل می شود.

چنانچه اشاره شد، یون های فلزها در شبکه منظم کریستالی جا گرفته اند و به وسیله نیروی الکتروستاتیکی به یکدیگر چسبیده اند. با توجه به شکل ۳-۴ مشاهده می شود که یون های فلزی ممکن است با دو لایه ای الکتریکی، همانند خازن با یک ظرفیت قابل اندازه گیری عمل کنند.

یون های فلزی ممکن است از این دو لایه به سطح فلز برسند و از آنجا راه خود را در مسیری که پایداری آنها در شبکه فلزی تامین می کند، بیابند، در این شرایط آنها لیگاند (مولکول آب و یا یون کمپلکس ساز) خود را آزاد و بار یون ها را در سطح فلز یکدیگر خنثی می کنند. کل فرایندها باعث به وجود آمدن یک جریان کاتدی خودبه



(شکل ۳-۴) - دو لایه الکتریکی

خود می شود. در این شرایط ممکن است یون های شبکه های همجوار، انرژی شبکه ای خود را از دست بدهند و با مولسکول های آب اطراف خود کوئوردینه شوند و به طرف لایه مضاعف یونی حرکت کنند و داخل محلول الکتروولت شوند. این فرایند باعث به وجود آمدن جریان آندی و یا انحلال آن می شود.

هنگامی که پتانسیل الکتروودی متعادل شد، جریان های کاتدی و آندی نیز برابر می شوند، در اینجا نه جریانی وجود دارد و نه واکنش عادی الکتروشیمیایی به

جریان دو طرفه ای که در حالت تعادل به وجود می آید، جریان تعویض می گویند. بعضی از فلزها با جریان تعویض بالا مشخص می شوند، مانند سرب و قلع. باید توجه کرد که این جریان تعویض در سایر فلزات ۱۵ برابر کمتر است. میزان جریان های تعویض در بررسی واکنش های الکتروودی اهمیت زیادی دارد. زیادی آن نشان می دهد که الکتروولت با حداقل پلاریزاسیون پیش می رود و برعکس.

وجود ناخالص های جذب شده و یا مواد افزودنی بیش از حد لزوم، باعث کاهش جریان تعویض می شود. زیرا این مواد باعث به وجود آمدن پیوندهای قوی فلزی از لیگاندهای آب می شوند. پس از چند ثانیه که فرایند آبکاری در وان آبکاری با آند حل شونده آغاز شد، ولتاژ سیستم آبکاری همانند کل پلاریزاسیون خواهد شد و ولتاژ وان را باید بین کاتد و آند خواند و ولتاژ را نباید با توجه به ولتاژ یکسوساز و منبع تغذیه در نظر گرفت، زیرا در این شرایط ولتاژ حاصل از آویزها نیز در آن قرار خواهند گرفت. در آبکاری باید ولتاژ بین آند و کاتد را معیار قرار داد.

انتقال ماده :

هنگامی که در ضمن الکترولیز، یون های فلز بر روی کاتد انباشت می شود، یون های فلز محلول در الکترولیت اطراف آن کاهش می یابند. و به عبارت دیگر، غلظت محلول الکترولیت و آن آبکاری در تمام نقاط آن یکسان نیست، اگر از آند حل شونده استفاده شده باشد، در اطراف آند غلظت محلول خیلی بیشتر از غلظت آن در اطراف کاتد می شود. برای ادامه آبکاری باید غلظت محلول اطراف کاتد نیز ترمیم شود و به غلظت مورد نظر برسد. برای رسیدن به این هدف سه روش وجود دارد.

کمترین اهمیت این روش ها کوچ یونی محلول ها است که به علل زیادی انجام می شود، همین کوچ یونی است که می تواند، کاتیون های مورد نیاز انباشت فلزها را در کاتد و آنیون های مورد نیاز آند را تامین کند. باید در نظر داشت که به ندرت در وان های اسیدی آبکاری، کاتیون با آنیون موجود در سیستم، کمپلکس آنیونی به وجود می آید، زیرا این کمپلکس ها معمولاً در محیط های قلیایی به وجود می آیند. در وان های آبکاری میزان انباشت فلز را می توان با شدت جریان کنترل کرد. اگر عدد انتقال یون ها باشد، برای اغلب فلزات مقدار آن کمتر از ۰/۵ است. در صورتی که وان دارای سایر رساناهای نمکی و یا اسیدی باشد، در آن صورت کاتیون فلز مورد نظر تمامی جریان را هدایت نخواهد کرد و عدد انتقال آن ممکن است به صفر هم برسد. در وان های قلیایی و سیانیدی و در اندکی از وان های اسیدی فلز به کمپلکس آنیونی می چسبد و همراه با آن از کاتد کوچ می کند.

انتقال یونی با ساز و کاری که گفته می شود که در تامین یون فلز در اطراف کاتد چندان نقشی ندارد، روش رساندن یون های مورد نیاز، با جابه جایی همرفت (Convection) طبیعی - مصنوعی و یا هر دو با هم است. در جابه جایی همرفت، ماده در وان آبکاری به طرف الکترودها حرکت می کند. برای رساندن یون ها به الکترودها اگر از روش جابه جایی همرفت استفاده شود، ممکن است از الکترودهای چرخان نیز استفاده شود و یا می توان به روش دیگری محلول را به

حرکت در آورد و یا هر دو ساز و کار با هم عمل کنند. با دمیدن هوا، استفاده از هم‌زن‌های مکانیکی و گرم کردن سیستم می‌توان غلظت محلول‌های وان‌های آبکاری را متعادل کرد. در اغلب موارد اگر محلول آبکاری هم زده نشود، غلظت بخش بالایی و زیرین محلول از تعادل خارج می‌شود. جریان الکتریکی ضمن عبور از محلول، با مقاومت الکتروولت روبه‌رو می‌شود و در پایان محلول گرم باعث کاهش مقاومت اهمی می‌شود. برای گرم کردن محلول‌ها از کویل‌های حرارتی استفاده می‌شود همچنین از این کویل‌ها می‌توان برای سرد کردن محلول‌ها نیز استفاده کرد. به هر صورت، حرارت در انتقال ماده نقش مهمی دارد. اگر در آبکاری جابه‌جایی حجم زیادی مطرح باشد، می‌توان از هم‌زن کاتدی و یا از هم‌زن مکانیکی استفاده کرد و حتی می‌توان با دمیدن هوای گرم ضمن هم‌زدن محلول، حرارت آن را نیز بالا برد. در سیستم‌های آبکاری خودکار، کاتد به‌طور خودکار با ساز و کار مربوطه عمل می‌کند و با کاهش غلظت محلول اطراف خود به صورت خودکار آن را تنظیم می‌کند.

دیفوزیون:

با جابه‌جایی همرفت محلول‌های، اطراف الکترودها تازه می‌شود و به عبارت دیگر همگونی غلظتی در وان آبکاری به وجود می‌آید، ولی در فاصله بسیار کمی از الکترودها، دیگر کنوکسیون (جابه‌جایی همرفت) چندان نقشی ندارد و اثر آن قابل چشم‌پوشی است، زیرا با روش‌های قابل قبولی، همگونی محلول در سطح کل وان یکسان می‌شود. در فاصله‌های بسیار کم از الکترودها، عوامل دیگری از شمار کوچ‌یونی و دیفوزیون نقش عمده‌ای را بازی می‌کنند به عبارت دیگر در صورتی که سیستم از نظر کارایی مناسب باشد، عامل دیفوزیون از حرکت ذرات یونی و غیر یونی در یک محلول و از تفاوت غلظت حاصل می‌شود که خود از حرکت اتفاقی یون و مولکول‌هاست و در پایان به توزیع یکنواخت عناصر تشکیل‌دهنده محلول منجر می‌شود. اگر بر اثر الکتروولیز نوعی از یون‌ها در کاتد و یا در آند جمع

شدند این عناصر دوباره با عمل دیفوزیون کمبود حاصل را دیگر بار جبران می کنند و این همگون سازی تسلسلی تا پایان فرایند ادامه می یابد .

به بخشی از محلول الکتروود که غلظت آن از غلظت کل محلول متفاوت است . لایه دیفوزیون می گویند مرز مشخصی بین لایه دیفوزیون و سایر بخش های کل محلول وجود ندارد . تنها می توان تا اندازه ای تفاوت غلظت لایه های دیفوزیون را از سایر بخش ها به طور اختیاری در حد یک درصد و یا بیشتر معین کرد . در این محدوده نیز می توان از دیفوزیون چشم پوشی کرد .

میزان دیفوزیون برحسب یون گرم و یا مول بر سانتی متر مکعب بر ثانیه $(\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s})$ بیان می شود که گویای نسبت غلظت الکتروودی است . ثابت تناسب (D) را ثابت دیفوزیون می گویند که برحسب (cm^2/s) بیان و به صورت زیر فرموله می شود .

$$R = \frac{D(C_0 - CE)}{dN}$$

C^0 غلظت محلول وان ، CE غلظت محلول اطراف الکتروود . dN ضخامت لایه دیفوزیون است که در مواردی ضخامت نرنست نیز گفته می شود اگر dN کاهش یابد ، میزان دیفوزیون افزایش می یابد که در فرمول بالا (R) مشاهده می شود . هم زدن محلول باعث کاهش dN افزایش میزان دیفوزیون (R) می شود . در صورتی که محلول هم زده نشود مقدار dN به حدود 0.2 میلی متر می رسد ، در صورتی که با هر ساز و کاری محلول الکتروولیت آبکاری خوب هم زده شود این مقدار به 0.15 میلی متر خواهد رسید ضخامت لایه دیفوزیون بسیار بیشتر از لایه مضاعف الکتريکی است مقدار لایه مضاعف الکتريکی حدود $6 - 10$ میلی متر (1 nm) است .

سطح الکتروود اغلب کاملاً صاف نیست ، اگر ابعاد پروفیل الکتروود برابر ابعاد dN باشد ، ضخامت لایه دیفوزیون در پست و بلندی الکتروود تفاوت خواهد بود ، به طوریکه ضخامت آن در جاهای بلند نازک تر خواهد شد . این موضوع در بخش قدرت پرتاب میکرو و همسان سازی بحث خواهد شد .

اورولتاژ هیدروژن :

اگر هیدروژن اورولتاژ نداشت، هرگز بسیاری از فلزها را نمی شد از محلول های آبی انباشت کرد. در $\text{PH}=5$ که در اغلب موارد برای آبکاری نیکل مناسب است، پتانسیل آزاد شدن هیدروژن 0.295V - است، اگر محیط قلیایی باشد ($\text{PH}=10$) در آن صورت این ولتاژ به 0.59V - می رسد. چنانچه می بینید، این ولتاژها بسیار مثبت تر از ولتاژهای احیای اغلب فلزات است و در این شرایط فقط هیدروژن متصاعد خواهد شد. میزان پلاریزاسیون فعال سازی آزاد شدن گاز هیدروژن، ضمن متصاعد آن خیلی، زیاد است: بنابراین باعث انباشت نشدن فلز و یا جلوگیری از آزاد شدن هیدروژن خواهد شد.

اورولتاژ هیدروژن تابع شرایط سطح کاتد است. در کاتدهای قلع، سرب و روی مقدار آن بیش از یک ولت است، در حالی که مقدار آن در پلاتین خیلی کمتر و حتی در پلاتین سیاه (اسفنجی و آبکاری شده) قابل چشم پوشی است. بر این اساس، الکترودهای هیدروژنی را از پلاتین اسفنجی می سازند.

ناخالصی های جذب شده در سطوح کاتد، باعث زیاد شدن اورولتاژ هیدروژن می شود. اغلب این ناخالصی ها به سبب موادی هستند که برای براق کردن و متعادل کردن سیستم آبکاری به وان ها اضافه می شوند. در پاره ای از محلول های سیانیدی آبکاری، پتانسیل انباشت فلز وارد ولتاژ هیدروژن، تابع یکدیگرند. بنابراین ممکن است آزاد شدن هیدروژن با انباشت فلز توأم باشد. به عبارت دیگر بازده کاتدی کم است. اورولتاژ هیدروژن بر روی گرافیت بسیار کم است، بنابراین نمی توان آهن ریخته گر را با روی آبکاری کرد، زیرا در این شرایط تمامی جریان الکتریکی صرف آزاد شدن گاز هیدروژن از کاتد می شود. راه عملی آبکاری روی بر روی قطعه های ریخته گری آهن دادن یک پوشش بسیار نازک (flash) از قلع و یا کادمیم است در این صورت، اورولتاژ هیدروژن زیاد است و سپس می توان بر روی این قشر نازک پوشش روی را آبکاری کرد.

تاکنون آزاد شدن گاز هیدروژن را بر اساس انباشت فلزها و پتانسیل الکترودی

مورد بحث قرار دادیم، در حالی که اینها عوامل تعیین کننده انباشت فلزها، چنانکه ساز و کار فرایندهای آبکاری هستند، نیستند. با توجه به پتانسیل الکتروود ممکن است انباشت تنگستن و مولیبدن را در $\text{PH}=5$ از محلول های آبی آنها آبکاری کرد. برخلاف ادعاها، نمی توان آنها را از محلول های خالص انباشت و این مورد در خصوص آبکاری نیکل و آهن از محلول های کمپلکس آنها نیز صادق است.

علل ترمودینامیکی برای ناموفق بودن آبکاری از این محلول ها وجود ندارد، زیرا نمی توان این فلزها را از محلول های سیانیدی آنها آبکاری کرد (مگر بصورت قشر بسیار نازک تک اتمی) علت این ناکارایی آبکاری را باید عوامل نیتیکی نسبت داد که کند شدن سرعت واکنش به سبب عوامل کمپلکس آنهاست و امکان رخداد آن را نیز می توان با پایین بودن اورولتاژ هیدروژن توجیه کرد.

انباشت کروم راز کرومیک اسید مغایر با انباشت آن از کرومات و یا از کمپلکس های آندی مشابه است. در حالی که شیمی کروم حداقل شبیه مولیبدن و تنگستن است، و انتظار می رود که انباشت الکتریکی آنها هم شبیه یکدیگر باشد. باید توجه کرد، در بهترین شرایط، بازده جریان الکتریکی، انباشت کروم بسیار کم است و حداکثر به ۲۰ درصد بهره وری می رسد. به رغم تلاش و پژوهش های فراوان، ساز و کار واقعی انباشت کروم به طور کامل روشن نشده است. بر اساس نظر برخی متخصصان آبکاری، اصولاً انباشت یک واکنش ثانوی است که با کاهش هیدروژن، زمانی که به مقدار زیاد آزاد می شود، ممکن می شود. فلزهایی را که می توان از محلول های آبی آنها انباشت در جدول تناوبی با خطوط سیاه در شکل ۴-۴ دیده می شوند.

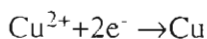
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

(شکل ۴-۴) - جدول تناوبی عناصر و هیدروژن و فلزهایی که از محلول های آبی

انباشت می شوند، با خط های ضخیم مشخص شده اند.

الکتروکریستالیزاسیون :

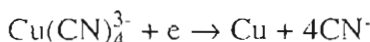
مشخص شده است که ، انباشت فلزات بر اساس آبکاری با ساز و کار الکترولیز انجام می شود، انباشت فلزها با روش آبکاری یکی از روش های کارآمد موجود است . الکتروکریستالیزاسیون به این مفهوم است که در این فرایند ، یون های فلزها از محلول های الکترولیت با اثر جریان الکتریکی (dc) به طرف کاتد کشیده می شوند و با جایگیری مناسب در شبکه ای که به وجود می آورند ، شبکه بلوری و یا کریستالی فلز را می سازند ، مثلاً انباشت مس از سولفات مس به صورت زیر است :



باید توجه داشت که این فرمول خلاصه ای از مجموعه فرایندهایی است که ضمن کریستالیزاسیون انباشت مس رخ می دهد . شایان گفتن است که ، انباشت حاصل از فرایند الکترولیز تنها در کاتد تشکیل نمی شود ، بلکه این انباشت در آند هم

به وجود می آید. همچنین تمام انباشت های ایجاد شده در کاتد نیز فلز نیستند، مثلاً انباشت های آلی می توانند نمونه ای از این موارد باشند. همچنین بعضی از فلزها و نیمه فلزها مانند سلینیم، می توانند در آند انباشت شوند.

اگر به انباشت مسی از محلولهای سیانیدی نیز توجه شود، می بینیم که در پایان مس آزاد می شود.



در این فرمول، برخی فرایندهای بینابینی نهفته اند که بین واکنشگرها و محصول انجام می شوند و عواملی هستند که بررسی الکتروکریستالیزاسیون را ضروری می سازند. در مواردی نیز این امر را الکترودیوک (Electroodic) می گویند که علت این نامگذاری معلوم نیست و تنها در ستون آبکاری می توان به آن برخورد.

کل انرژی ای که برای پیشرفت تمامی فرایند آبکاری، که در آن یون فلز محصول شده است. احتمالاً نخست یون فلز با سطح کاتد واکنش می دهد، که این واکنش در سطح صاف کریستال در حال رشد رخ می دهد، در این شرایط آند بین جذب شدن در محیط یونی محلول آبکاری و حالتی که در حال به وجود آمدن شبکه فلزی است، در نوسان است. بنابراین، در این شرایط مقداری از بار الکتریکی یونی و بعضی از سیگاندها، آب و واکنشگرهای کمپلکس را حفظ می کند که به وضعیت موجود نیز آدیون (ation) می گویند. آدیون به طرف سطوح کاتد حرکت و در آن نفوذ می کند و شبکه کریستالی تک لایه ای را به وجود می آورد. (شبکه تک اتمی) ممکن است رشد این لایه متوقف شود و لایه جدیدی به وجود آید که با ادامه فرایند بلور و یا دانه های کریستالی به وجود می آید. در لایه های دوتایی بعدی کاتد، یون فلز در لیگاندهای مختلف کوئوردینه می شود مولکول های آب، زمانی که یون ها ساده باشند مطرح نمی شوند. لیگاندها ممکن است تک تک آزاد شوند و یا ممکن است عدد کوئوردیناسیون فلز به طور موقت برابر عدد کوئوردیناسیون فلز در لایه انباشتی شود. در هر دو صورت فضای کوئوردیناسیون یون می شکند و انرژی آزاد

می شود و در اینجا کوئوردیناسیون لیگاند در محلول به کوئوردیناسیون شبکه تبدیل می شود. در کوئوردیناسیون خالی و یا گیردار در فلز، در مقایسه با کوئوردیناسیون سطح صاف، انرژی بیشتری آزاد می شود که این مراحل به طور خلاصه به شرح زیر است:

- ۱- ورود به لایه مضاعف،
- ۲- آزاد شدن تک تک لیگاندها از آدیون،
- ۳- انباشت در سطح مسطح کاتد
- ۴- جایگیری نهایی در شبکه بلوری فلزی

الکتروکریستالیزاسیون از نظر اصولی با سایر انواع کریستالیزاسیون تفاوتی ندارد و از یک مذاب، محلول اشباع و یا بخار به وجود می آید. تنها تفاوت اصولی آن، همانند سایر فرایندهای الکترولیتی، پتانسیل قابل دسترسی آن است که در اختیار اپراتور است.

جریان نفوذی:

هنگامی که پتانسیل سل الکترولیتیک افزایش می یابد، پایه پای آن، مطابق قانون اهم $E=IR$ جریان افزایش می یابد و همانند هادی های فلزی عمل خواهد شد. اگر پلاریزاسیون الکترودی از پتانسیل به کار رفته کم شود. در صورتی که غلظت یون های انباشتی به طور نسبی کوچک باشد و یون غیر انباشتی (الکترولیت حامی، مانند سولفوریک اسید در وان سولفات مس) نسبتاً زیاد باشد، شرایطی فراهم می شود که افزایش پتانسیل باعث افزایش پلاریزاسیون کاتدی می شود و سرانجام جریان ثابت باقی می ماند (همانند چیزی که در پلاروگرافی مطرح می شود) این حالت جریان ثابت، هنگامی که یون های انباشتی در سطح کاتد به سرعت نشست می کنند، رخ می دهد و سپس جریان پیرو میزان نفوذیون ها در کاتد می شود که بیانگر میزان نفوذی است که بدان اشاره شده است. این جریان را جریان نفوذی و یا جریان محدود کننده می گویند، که غلظت یون انباشتی در لایه مضاعف عملاً صفر

است. سطح کاتد را در حد شدت جریان نفوذی یا جریان محدود کننده در نظر بگیرید. اگر پتانسیل خیلی منفی باشد در آن صورت واکنش های دیگری، از شمار آزاد شدن هیدروژن و بالا رفتن شدت جریان نیز پیش خواهد آمد. اغلب وان های آبکاری به این شرایط نمی رسند، زیرا غلظت یون های انباشتی در بیشتر موارد، بیشتر از غلظت صفر مورد نظر لایه های مضاعف است، ولی به آن مقدار نزدیک می شوند، یک تعریف عملی شدت جریان محدود کننده عبارت است از حداکثر شدت جریانی که در آن انباشت مطلوب به دست آید. افزون بر این نکته، انباشت عملاً صورت می گیرد ولی کدر، پودری شکل و ناچسبان است و در اصطلاح آن را پوشش سوخته می نامند. انباشت های سوخته شده، معمولاً در کنار و نوک کاتدها مشاهده می شود که از پوشش کافی نیز برخوردارند. این موضوع بیانگر آن است که از این نقاط سوخته جریان بیشتری عبور می کند که از حد متوسط جریان مورد نظر تجاوز کرده است. برای جلوگیری از این وضعیت باید احتیاط های لازم به عمل آید.

سوختن پوشش های آبکاری در لبه و کناره های کاتد رانمی توان بایک علت تشریح کرد. علت آن را می توان به خروج شدید گاز هیدروژن که خود باعث افزایش PH محلول اطراف کاتد می شود، دانست. در این شرایط هیدرواکسیدهای فلزی و نمک های قلیایی رسوب می کنند و این رسوب ها وارد انباشت می شوند و آن را کدر می کنند، اگر غلظت سوختن این باشد، می توان با استفاده از محلول های تامپون، مانند آبکاری نیکل، از این مشکل جلوگیری کرد. ساز و کار سوختن تمامی پوشش های الکتریکی بطوری که تشریح شد، نیست، بلکه وارد شدن مولکول های آب و یون های هیدروکسیل و سایر مواد سطحی جذب شده قوی، مانند آمیون ها و مواد آلی، نیز در این امر دخالت دارند. بدون توجه به ساز و کار سوختن پوشش ها، اثر تجربی شدت جریان محدود کننده، بر سوختن پوشش ها اثر انکارناپذیری دارد. بنابراین، می توان با توجه به برخی مسایل از سوختن آنها جلوگیری کرد. پایین آوردن شدت جریان آبکاری هم زدن محلول الکترولیت و

گرم کردن آن و متعادل کردن غلظت یون ها و افزودن مواد تامپونی از این شمار این عوامل اند.

اثر PH :

با توجه به نوع وان آبکاری، اثر PH می تواند بر اهمیت و یا کم اهمیت باشد. در بعضی از وان های آبکاری که محلول های اسیدی بالایی دارند، مانند فلده پورات و کرومیک اسید که دارای یون غنی هیدروژن است، تغییرات کم PH در ساز و کار سیستم، چندان اثر گذار نیست. در، وان هایی که PH بالایی دارند، یا محلول های آنها قلیایی است و در سیستم یون های OH^- آزاد به مقدار زیاد وجود دارد، مانند آبکاری قلع از نمک های استانات، نیز تغییرات کم PH در فرایندهای آبکاری چندان موثر نیستند. وان های آبکاری که PH آنها بین این دو مورد قرار دارد از تغییرات PH متاثر می شوند و سرانجام در فرایند آبکاری تغییری به وجود می آید.

PH به پتانسیل دشارژ هیدروژن اثر می گذرد و ارد شدن عوامل قلیایی امکان به وجود آمدن رسوب را فراهم می کند. PH میزان و ترکیب نمک های کمپلکس را که فلز از آن انباشت می شود، و همچنین جذب سطحی مواد افزودنی و کارایی آن و کاتدرا کنترل می کند. شایان گفتن است که در اغلب موارد، عوامل یاد شده غیر قابل پیش بینی هستند، باید مناسب ترین PH آبکاری را به طور تجربی و بر حسب شرایط وان های مربوطه، بدست آورد. PH محلول های آبکاری بر سختی و تنش پوشش ها اثر می گذارد، این اثر احتمالاً ناشی از ورود مواد به داخل پوشش است و به طور غیر مستقیم آنها را تحت تاثیر قرار می دهد. در وان های با الکتروولت کمپلکس PH می تواند عامل متعادل کننده، کمپلکس های موجود در سیستم باشد، مثلاً یون های روی به صورت کمپلکس هیدرواکسی (هیدرواکسی زینکات) و یا سیانید زینکات در محلول های آبکاری وجود دارند و تعادل این دو کمپلکس با PH قابل تنظیم است.

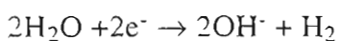
PH محلول می تواند به صورت دوطرفه بازده انحلال فلز آندی و انباشت آن را تحت تاثیر قرار داده و در ضمن خود نیز تحت تاثیر آنها قرار گیرد. در وان هایی که آند نامحلول دارند و ترمیم غلظت محلول با اضافه کردن نمک های مورد نظر انجام می شود، با پایین آمدن PH، اسیدیته محلول بالا می رود که فرمول کلی آن به صورت زیر است:



بر اثر اسید (یون هیدروژن) ممکن است وان خنثی شود و در صورتی که ترکیب های فلز مورد نظر در دسترس باشد در سیستم حل شود، به شرطی که آنیون ناخواسته به محلول اضافه نشود که در این صورت اثر PH در محلول آشکارا مشاهده خواهد شد.

مثلاً در وان سولفات روی، فلز روی به صورت تراشه و اکسید و یا کافی برشته شده آن در فرایند بتانایزینگ برای پوشش سیم، عمل می کند بدیهی است که تغییر PH بر آن بی اثر نخواهد بود اضافه کردن سولفات روی به سیستم موجود، میزان یون روی را افزایش می دهد ولی نمی تواند از تشکیل فرایند اسیدی جلوگیری کند و سرانجام غلظت سولفات در آن بالا خواهد رفت این وضعیت در صورتی پیش خواهد آمد که بازده انحلال آند کمتر از ۱۰۰ درصد باشد، البته این عمل با سرعت کمتری در مقایسه با مورد قبل، انجام می شود.

اگر از کاتد، هیدروژن متصاعد شود، PH محلول بالا می رود و قلیایی



می شود.

اگر بازده کاتد و آند برابر و انحلال آند نیز کمتر از ۱۰۰ درصد باشد، این دو اثر یکدیگر را خنثی می کند و تعادل وان ثابت می ماند (از خارج شدن الکترونیت چشم پوشی می شود). اگر کارایی جریان در آند بیشتر از کاتد باشد، وان قلیایی می شود و یون فلز جمع خواهد شد، برعکس اگر حمام اسیدی باشد، یون های فلز

از بین خواهند رفت و این فرایندها در وان های استانات صدق نمی کند. زیرا از یون های $[Sn(OH)_6]^{2-}$ ، هیدروکسیل آزاد می شود، بدون اینکه یون قلع به وجود آید و وان نیز از حد معمول قلیایی تر می شود.

مواد افزودنی :

ویژگی های پوشش های الکتریکی، با اضافه کردن مقدار کمی از مواد افزودنی، به میزان چشمگیری تغییر می کند که اغلب هم این مواد آلی و یا کلوئیدی نیستند. افزودن بعضی مواد به وان های آبکاری باعث صافی سطوح پوشش می شود و یکنواختی برآقی را فراهم می کند و تنش های داخلی پوشش را نیز کاهش می دهد. به هر ماده ای که ضمن اضافه شدن به وان های آبکاری، ویژگی های یاد شده را در پوشش های الکتریکی به وجود آورند، ماده افزودنی گویند.

با توجه به ویژگی هایی که مواد افزودنی بر قطعه های کار می گذارند، آنها را با عناوین براق کننده، یکنواخت کننده، تنش گیر و جز آنها نامگذاری می کنند. بعضی از محلول های ساده اسیدی، مانند نمک های استانوکلرید و یا سولفات آن برای ایجاد پوشش مفید، به مواد افزودنی نیاز دارند. زیرا اگر این مواد افزودنی در سیستم نباشند، پوششی شل و نچسب، شاخه ای و با بلورهای درشت ناهمگون به وجود خواهد آمد. شرایط حتی این انباشت نیز به درد تصفیه فلزها نیز نمی خورد.

مقدار مواد افزودنی که بتواند ویژگی های پوشش ها را در حد مطلوب اصلاح بکنند، خیلی کم است. چنانچه، یک مولکول مواد افزودنی بر روی هزاران یون فلز اثر می گذارد. در مواردی که این مواد افزودنی باید به صورت جذب سطحی و حتی نفوذ در پوشش عمل کنند. باز هم مانند بسیاری از اثرات فرایندهای آبکاری، ساز و کار مواد افزودنی بر روی پوشش های آبکاری به دقت مشخص نشده است. به هر صورت، بر اساس تجربیات کاری، اغلب مواد افزودنی باعث افزایش پتانسیل اضافی اکتیواسیون کاتد می شود. البته در این مورد استثنایی نیز وجود دارد.

ساز و کار مواد افزودنی در فرایندهای آبکاری، به هر صورتی که باشد، باعث

رشد بلورها می شود و از رشد غیر عادی آنها جلوگیری می کند و شرایط رشد ریز و ظریف آنها را فراهم می کند.

حساسیت فلزها در برابر مواد افزودنی نیز متفاوت است، قانون مندی این امر، تقریباً از قوانین نقطه ذوب، سختی و مقاومت کشش پیروی می کند. و در فلزات $Ag, Sn, Pb, Ni, Fe, Cu, Zn, Cd$ به صورت های مختلف خود را نشان می دهد. مثلاً از صدها مواد براق کننده ای که برای آبکاری نیکل براق به کار می روند، از محلول های تهیه شده از مواد افزودنی استفاده می شود.

مواد افزودنی ای که ضمن آبکاری استفاده می شوند باید پس از مدتی تجزیه شوند. مواد تجزیه شده، اغلب با پوشش های آبکاری کشیده می شوند که بیشتر گوگرد، کربن و یا هر دو با هم هستند.

گرچه صدها مواد افزودنی براق کننده برای وان های آبکاری شناسایی شده اند، ولی در عمل از تعداد معدودی استفاده می شود. با توجه به اینکه اغلب مواد افزودنی به وان های آبکاری و حتی مواد شیمیایی مورد مصرف، با نام های تجاری به بازار عرضه می شوند، آبکاران، به ویژه آبکاران تجربی، بدون آموزش های کلاسیک، از فرمول آنها کاملاً ناآگاه اند و آگاهی اندکی دارند و به ناچار براساس دستورالعمل سازنده آنها عمل می کنند و از هر اقدامی برای رفع عیب های به وجود آمده در محلول ها ناتوان اند.

توزیع انباشت آبکاری:

به دست آوردن سطوح یکنواخت در آبکاری تقریباً ناممکن است، مگر اینکه سطوح قطعه های مورد آبکاری کاملاً ساده و صاف باشند، زیرا در آبکاری به لبه، کناره و نقاط تیز و بلند قطعه ها، جریان بیشتری، در مقایسه با دیگر بخش ها می رسد.

در غیاب پلاریزاسیون، توزیع جریان الکتریکی (dc) را در محلول های الکترولیت، را در اصطلاح توزیع اولیه جریان می گویند که پیرو قانون اهم است و

می توان آن را از تئوری پتانسیل محاسبه کرد. (گرچه این روش مشکل و پیچیده است) اگر مقدار آن زیاد باشد می توان وسایل اندازه گیری الکتریکی آن را اندازه گرفت بالاتر از ۱۰۰۰ میلی لیتر با کاغذ رسانایی سنجی تعیین می شود که از شکل هندسی سیستم پیروی می کند و از ویژگی های الکتروولیت و رسانایی آن متاثر نمی شود.

هنگامی که آند و کاتد بسیار به هم نزدیک اند و یا از پروفیل های نامنظم ساخته شده اند، در آغاز کار، توزیع جریان یکنواخت نخواهد بود. اگر فاصله الکترودها به صورت متعادل باشد، پوشش به صورت یک دست نشست خواهد کرد. باید توجه کرد، زمانی پوشش یکنواخت به دست خواهد آمد که فاصله الکترودها در حد استاندارد باشد. به عبارت دیگر کمترین فاصله استاندارد بهترین پوشش را ایجاد می کند، در حالیکه با بیشترین فاصله پوشش با کیفیتی به دست نمی آید.

با آغاز پلاریزاسیون کاتدی، فلز از یون های موجود در محلول شروع به انباشت می کنند و توزیع جریان عوض می شود. اکنون پلاریزاسیون آکتیواسیون در سیستم خود را نشان می دهد و الکتروولیز موثری برای مدت یعنی ادامه می یابد، سپس پلاریزاسیون غلظت ظاهر و با گذشت زمان ثابت و پایدار می شود. هر دو نوع پلاریزاسیون با افزایش شدت جریان افزایش می یابند و باعث توزیع جریان انباشت می شوند، اما دومین توزیع جریان که پس از نخستین توزیع جریان به وجود می آید، یکنواخت تر است. همچنین مقاومت اهمی و پلاریزاسیون به مقیاس سیستم بستگی دارد و با بزرگ شدن ابعاد قطعه ها و زمختی آنها، باعث افزایش نسبی مقاومت اهمی می شود و توزیع ثانویه را به اولیه نزدیک تر می کند بنابراین معلوم می شود که چرا سل هارینگ-بلوم (Haring-Blum Cell) که برای اندازه گیری قدرت پرتاب نسبی مناسب است، نمی تواند نتایج بالفعلی از وضعیت آبکاری به دست دهد.

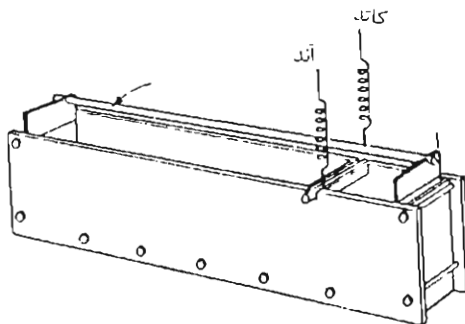
قدرت پرتاب :

چنانچه اشاره شد، توزیع انباشت فلزی بر سطوح قطعه ها و کاتد تحت تاثیر توزیع جریان بالفعل است که خود آن نیز با تغییرات بازده جریان کاتد و شدت جریان تغییر می کند. در وان های آبکاری که بازده کاتد به سرعت کاهش می یابد، شدت جریان کاتد (cd) افزایش می یابد و انباشت های اضافی، در نوک، لبه و کناره های قطعه های کار به وجود می آید. همچنین از بخش هایی که cd بالایی دارند و انتظار می رود که پوشش مناسبی ایجاد کنند، اما چنین نیست. تعدادی از وان های سیانیدی و استانات قلیایی از این موضوع استثناء می شوند که در آنها افت سریع بازده با افزایش cd همراه می شود و در نتیجه از قدرت توزیع زیاد نیز جلوگیری می شود.

در وان های آبکاری کروم، افزایش بازده با افزایش جریان یکی است و سرانجام نیز محدود می شود.

قدرت پرتاب ماکرو :

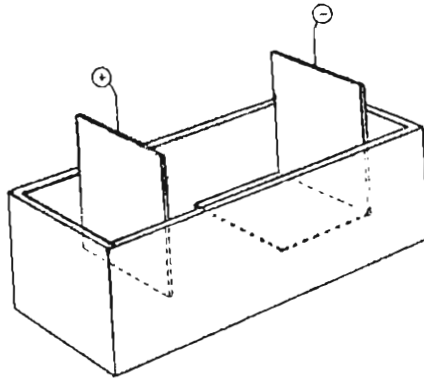
قدرت پرتابی که در بالا نیز بدان اشاره شد، بهتر است قدرت توزیع ماکرو نامگذاری کرد. اگر انباشت در سطوح کاتد به مقدار زیاد نشست بکند، توزیع آن به صورت ماکرو و نامنظم خواهد بود. در صورتی که انباشت منظم و ظریف با فرایندی که برای ماکرو مطرح می شود فرق می کند. بنابراین، مفهوم قدرت پرتاب ماکرو نیز تشریح خواهد شد.



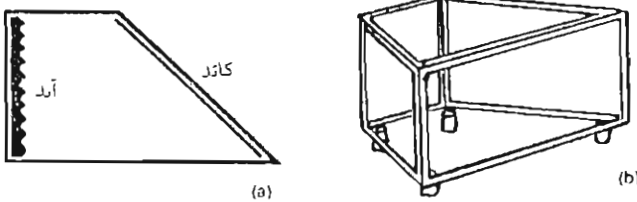
(شکل ۴-۵) - سل قدرت

پرتاب هارینگ - بلوم

قدرت پرتاب ماکرو را می توان با استفاده از سل ، هارینگ بلوم شکل ۴-۵ تعیین کرد و با اندازه گیری نسبت ضخامت دو پوشش از نقاط مختلف کاتد شکل ۴-۶ که معمولاً از بخش های فوقانی و تحتانی آن انجام می شود .



(شکل ۴-۶) - آزمون نسبی انباشت در دو نقطه کاتد



(شکل ۴-۷) - هال سل (a) نمای از بالا (b) طرح ۲۶۷ mm سل

و یا اندازه گیری این نسبت در هال سل شکل ۴-۷ و مقایسه آن با نسبت توزیع اولیه جریان . چنانچه در بالا انجام شد، می توان آن را اندازه گرفت . مقادیر اندازه گیری شده، بر اساس معیارهای تجربی هستند و نتایج مطلق نیستند . به طور کلی اگر محلولی قدرت پرتاب مطلوبی را نشان دهد، در عمل نیز آن را به احتمال زیاد نشان خواهد داد . اگر (P) نسبت شدت جریان های اولیه و M بیانگر توزیع فلز باشد، در این صورت بر اساس سل هارینگ - بلوم $n=5$ خواهد بود در این شرایط فاصله دورترین کاتد از آند نسبت به نزدیک ترین کاتد به آند پنج برابر خواهد بود .

ولی در سل مورد نظر $p=2$ است. اکنون اگر براساس فاصله دو کاتد از $p=5$ عمل شود. جرم انباشت در نزدیک ترین کاتد ۴ برابر بیشتر از دورترین کاتد خواهد بود و در این صورت نسبت فلز انباشت شده نیز ۴ است. رابطه قدرت پرتاب در

$$T = \frac{P-M}{P} \times 100 \quad \text{سل هارینگ - بلوم برابر است با:}$$

$$T = \frac{5-4}{5} \times 100 = 20\%$$

در عمل P فواصل کاتدها از آند است و با توجه به نسبت کاتدها به آندها، قدرت پرتاب محاسبه می شود.

در حالی که قدرت پرتاب واقعی $M=1$ مانده در آن صورت جرم در هر دو کاتد (دور و نزدیک) معادل یکدیگر است و بازده به ۸۰ درصد می رسد در حقیقت می توان گفت که قدرت پرتاب ۱۰۰ درصد است اگر T به حداقل برسد. در آن صورت کاتد انباشتی به وجود نخواهد آمد و قدرت پرتاب منفی شده و عوامل نامعلوم می شوند. در هر صورت نتایج پیرو انتخاب مقدار P هستند که اغلب ۵ و ۲ است در حالت مطلوب $P=2$ و $M=1$ است. لازم به یادآوری است T مطلوب ضخامت یکنواخت دارد. از فرمول زیر برای پرهیز از این موارد استفاده می شود و در آن فاصله های کاتدها از آند ۱ و ۲ است.

$$T = \frac{P-M}{P+M} \times 100 \quad \text{و} \quad T = 100\%$$

اکنون اگر $M=1$ باشد در آن صورت $T=100$ خواهد بود. اگر $P=M$ باشد، در آن صورت قدرت پرتاب برابر صفر است. اکنون اگر M نامعلوم باشد (انباشتی در کاتد نباشد)، قدرت پرتاب (-100) خواهد بود. هیچ کدام این فرمولها اساس تئوری مطلوب ندارند، اما آبکاران نتایج عملی به دست آمده را به کار می برند.

اغلب وان های آکاری اسیدی، سولفات، کلرید و فلورورات های مسی، روی، نیکل و قلع نشان دهنده میزان قدرت پرتاب کم با ولی مثبت اند، باید توجه کرد که نوع فلز خود عامل مهمی در قدرت پرتاب است. علت اصلی آن این است

که بازده کاتدی در این وان ها نزدیک ۱۰۰ درصد در شدت جریان حداکثر است . وان های قلیایی سیانیدی و قلیایی استاناتی قدرت پرتاب مثبتی دارند . در تمامی این وان ها، فلز با کمپلکس آنیونی همراه است که نشان دهنده پلاریزاسیون غلظت است . در این صورت حداقل در قشر فلز کاتد، کوچ یونی مشاهده می شود . افزون بر آن، این حمام ها قدرت توزیع مناسب برای ماکروپروفیل ها دارند، در حالی که پلاریزاسیون غلظت بالا، سبب توزیع ضعیف، قدرت پرتاب میکرو می شود . مواد افزودنی به طور جدی پلاریزاسیون را تحت تاثیر قرار می دهند و بر روی قدرت پرتاب کرد و یا مکرو نیز اثر می گذارند . بنابراین بعضی از وان های آبکاری اسیدی با مواد افزودنی مشخص از این قانون مستثنی هستند .

آبکاری کروم یک مورد استثنا در بین حمام های اسیدی است که فلز به کمپلکس آنیون بسته می شود و بازده جریان و منحنی شدت آن شیب مثبت دارد و در عین حال قدرت پرتاب ماکرو آن منفی است .

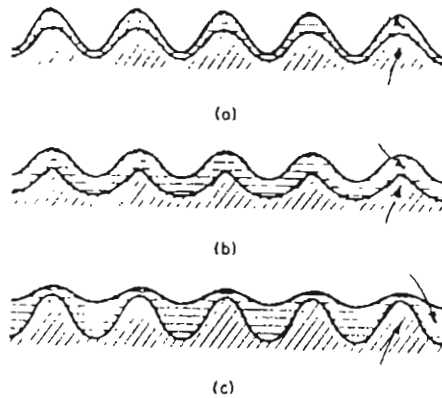
به صورتی دیگر ولی با ویژگی های مشابه، حمام ها ویژگی قدرت پوششی دارند که این ویژگی می تواند با شدت جریان کم پوششی مطلوبی به وجود آورد، در بعضی از وان های آبکاری با شدت جریان کم، پتانسیل لازم برای انباشت فلزات فراهم نمی شود، در حالی که در پاره ای از وان ها ممکن است این امکان فراهم شود که در آن صورت هیدروژن آزاد خواهد شد و یا مواد افزودنی کاهیده خواهند شد و یا امکان کاهیده شدن یون هایی از شمار $Fe(II)$ ، $Fe(III)$ ، $Cu(I)$ ، $Cu(II)$ فراهم می شود . قدرت پوشش ضعیف با کمی انباشت فلز در بخش های گود و یا سایر بخش های قطعه ها مشخص می شود . به عبارت دیگر، آبکاری ضعیف با شدت جریان کم، بیانگر قدرت پوشش کم است . یکی از مواردی که باید همیشه در آبکاری از آن پرهیز کرد، استفاده از شدت جریان زیاد در آغاز الکترولیز و یا ضمن استفاده از فرمولاسیون جدید و خاص برای آبکاری اولیه انباشت استرویک است که باید در شرایط استاندارد آبکاری شوند .

قدرت پوشش را می توان با اندازه گیری فاصله کاتد هال سل از پوشش فلز،

نوک قطعه که حداکثر شدت جریان را دارد و جایی که اصلاً پوشش ندارد، تعیین کرد.

قدرت پرتاب میکروهمسان سازی:

عوامل حاکم بر قدرت پرتاب میکروهمگامی که عمق پروفیل کوچک است و ابعاد پستی و بلندی آن را نیز بتوان با لایه دیفوزیون مقایسه کرد، زیاد دوام ندارند. با توجه به محلول های آبکاری و مواد افزودنی آنها، انباشت بر روی سطوح بلند قطعه، ضخیم تر (میکروپیک) از سطوح گود است در این صورت قدرت پرتاب ضعیف حاکم است و یا عکس آن است در این صورت محلول آبکاری توان همسان سازی دارد. معمولاً همسان سازی سطوح قطعه های آبکاری با مواد افزودنی آلی انجام می شود که در شکل ۴-۸ نحوه نشست پوششی بر روی سطوح قطعه هایی که پستی و بلندی دارند و پوشش با سه حالت مختلف آنها را می پوشانید مشاهده می شود.



(شکل ۴-۸) - انواع قدرت پرتاب میکرو

(a) قدرت پرتاب منفی (b) قدرت پرتاب هندلی (c) قدرت پرتاب صحیح

چنانچه از شکل ۴-۸a پیدا است، در این پوشش قدرت پرتاب منفی و یا همسان سازی ضعیف حاکم است. در شکل ۴-۸b قدرت پرتاب هندسی عمل می کند و به

دقت تمام سطوح قطعه را در جاهای گود و بلند به یکسان پوشش می دهد و در شکل قطعه هیچ گونه تغییری بوجود نمی آید. در شکل ۴-۸ قدرت پرتاب و همسان سازی صحیح انجام می شود و ضخامت انباشت در محل های گود زیادتراً از محل های بلند است و سرانجام سطح قطعه پس از آبکاری یکسان می شود و به عبارت دیگر سطح قطعه پس از آبکاری صاف تر از پیش است.

همسان سازی در عمل اهمیت زیادی دارد. زیرا با همسان سازی می توان پاره ای از فرایندهای پرداخت و پولیش را، در صورتی که خوب جواب بدهد، حذف کرد.

تئوری های مربوطه به همسان سازی، مانند مواد براق کننده، کاملاً توسعه نیافته است ولی فرضیه های امیدوار کننده ای در این راستا وجود دارد، اما به دقت روشن نشده است که هر یک از فرایندهای پلاریزاسیون و جذب سطحی مواد افزودنی تا چه اندازه در این امر دخالت دارند.

براق کننده ها :

براق کنندگی قطعه های آبکاری و همسان سازی سطوح پوشش آنها کاملاً وابسته به یکدیگر است، گرچه محلول های زیادی وجود دارند که پوشش های براق به وجود می آورند ولی همه آنها ویژگی همسان سازی ندارند. قطعه های آبکاری شده براق، با ویژگی بازتاب، نوری، مانند آئینه عمل می کنند و در شرایط معین آبکاری، فرایند می شوند. در صورتی که قطعه های آبکاری براق باشند، پوشش آبکاری شده براق که بصورت قشر نازکی روی آن انباشت می شود، نیز براق خواهد بود. اگر قطعه کار مات باشد پوشش آبکاری باید در حدی براق باشد که بتواند قطعه کار را پوشش دهد و براق بماند.

وان های آبکاری براق به ندرت می توانند بدون مواد افزودنی قطعه ها را پوشش براق بدهند. معمولاً مواد افزودنی ای که در این مورد به کار می روند، مواد آلی هستند که پوشش مات و تیره را براق می کنند و در اصطلاح به هر نوع ماده افزودنی

که پوشش های عادی را براق کند براق کننده می گویند. مواد براق کننده در بخش های بلند قطعه های کار بیشتر از بخش های گود و فرو رفته انباشت و جذب می شوند.

با توجه به اهمیت تجاری قطعه های آبکاری، موضوع براق کننده ها بیشتر از نظر تئوری عملی در آبکاری نیکل براق مطرح می شود، گرچه سایر فلزها را نیز می توان با استفاده از مواد افزودنی براق کننده به طور مطلوب براق کرد.

آبکاری کروم با اهداف مختلف، به روش براق کردن نیز انجام می شود. آبکاری در وان های براق، به کنترل و دقت عمل بیشتری در مقایسه با سایر وان های آبکاری نیاز دارد، زیرا اغلب مواد براق کننده افزودنی به آلودگی حساس اند. بنابراین، مواد حاصل از تجزیه محلول های آبکاری و حتی مواد افزودنی باید در توالی مناسب آبکاری با استفاده از مواد پالایند تصفیه شوند. استفاده از مواد براق کننده بیش از حد نیاز باعث شکنندگی پوشش می شود و ممکن است عوارض دیگری نیز در پی داشته باشد که البته می توان با تمهیدات لازم از این عوارض جلوگیری کرد.

آنها:

برای آبکاری الکتریکی، الزاماً از دو الکترود، آند و کاتد که به صورت های مختلف، بسته با نوع آبکاری ساخته می شوند، استفاده می گردد نقش کاتد با آند فرق دارد.

معمولاً آنها را به صورت میله و یا ورقه می سازند و باید بدون هر نوع آلودگی خارجی باشد. از آنها در آبکاری، حداقل به دو منظور استفاده می شود، در مدار جریان الکتریکی که جریان (dc) مدار خارج از وان را به داخل هدایت می کند که آن هم با ولتاژی که دارد، یون های مثبت را به طرف کاتد به حرکت درمی آورد، هنگامی که یون ها به کاتد رسیدند، با توجه به بار الکتریکی منفی ای که کاتد دارد (الکترون)، یون های مثبت دشارژ می شوند و به صورت فلز آزاد می شوند اگر

مولکول و یا اتمی دیگر از فلز باشند که بار مثبت باشد، به حالت آزاد در می آید که ممکن است، هر یک از سه حالت ماده را نیز داشته باشد.

همچنین به عنوان ترمیم کننده غلظت محلول الکترولیت ها (آند حل شونده) عمل می کند و با آنچه که در کاتد از یون های محلول انباشت می شود و با انحلال متناسب خود، غلظت وان آبکاری را ثابت نگه می دارد.

آنها را می توان به صورت قطعه از فلز آبکاری تهیه کرد و با استفاده از قلاب ها به میله مربوطه بست و یا به صورت قطعه های کوچک در کیسه و سبدریخت و به میله مربوطه اتصال داد و مورد استفاده قرار داد. در پاره ای از وان های آبکاری مانند: نیکل، آنها را در کیسه های مخصوص می ریزند تا از نفوذ ذرات فلز و یا لایه های ناخواسته ای که از تجزیه آنها به وجود می آید به محلول آبکاری جلوگیری شود.

آنها، به دو صورت نامحلول و محلول به کار می روند، ولی آند های حل شونده بیشتر در آبکاری مصرف می شوند. آند های حل شونده از نظر بازده جریان الکتریکی قدرت پرتاب و ترمیم غلظت الکترولیت (به عبارت دیگر ثابت نگهداری آن) را دارند. البته هر کدام آنها معایب و مزایای ویژه ای نیز دارد، زیرا آند های حل شونده با انحلال خود، غلظت وان ها را ثابت نگه می دارند و اضافه کردن مواد شیمیایی مورد نیاز آبکاری را که وقت گیر پرهزینه ای است. به حداقل می رساند، از طرف دیگر آنالیز و تهیه آند های حل شونده خیلی راحت تر از نمک های مورد نظر است. ولی کاربرد آنها هزینه زیادی دارد. بنابراین، آند های حل شونده باید ویژگی های زیر را دارا باشند:

- ۱- ایجاد کمترین آلودگی و مواد ناخواسته در محلول،
- ۲- بازده بالای آبکاری و انحلال،
- ۳- درجه خلوص بالا و ارزان بودن،
- ۴- محدوده جریان بالای داشته باشید که می توان با انتخاب سطح بزرگ به این امر دست یافت.

ویژگی‌هایی مثبتی را که از آندهای حل شونده انتظار می‌رود، می‌توان با روش‌های ساخت مطلوب، تا حد زیادی، به دست آورد معمولاً آندهای مورد شده، در این مورد بهتر عمل می‌کنند.

اصولاً آندهای حل شونده با انحلال خود، باعث آلودگی وان‌های آبکاری می‌شوند، گرچه با کیسه کردن و به کارگیری روش‌های حفاظتی می‌توان از این نقیصه جلوگیری کرد.

آندهای نامحلول که به عنوان هادی جریان الکتریکی به تنهایی و در مواردی نیز برای رسانایی الکتریکی با آندهای حل شونده در آبکاری به کار می‌روند، هزینه زیادی ندارند و ضمن آبکاری نیز عوامل مزاحم به وجود نمی‌آورند. اساسی‌ترین کاستی آنها، ترمیم نشدن غلظت وان‌ها با این آندهاست به ناچار در فاصله زمانی معینی باید به وان‌های آبکاری مواد شیمیایی اضافه کرد که کنترل دقیق تری، در مقایسه آندهای حل شونده، نیاز دارند. زیرا کنترل دقت گیرند و مواد شیمیایی نیز گران‌اند هستند. آندهایی که به صورت قطعه فلز بزرگ به کار می‌روند، ویژگی‌هایی متفاوت از آندهایی دارند که به صورت گلوله و یا تراشه فلز در سبد و کیسه‌ها به کار می‌روند. آندهایی را که جداگانه از میله و یا تسمه‌ها برای آبکاری قطعه‌ها آویزان می‌شوند، باید مانند سایر قطعه‌های فلزی تلقی کرد چنانچه اشاره شد. ساخت آنها، روش‌های خاصی دارد و استفاده از آنها در فرایندهای آبکاری چندان هم ساده نیست، برای استفاده از این آندها به آبکاران با تجربه نیاز است، تا در مواردی که مشکلات نصب و راه‌اندازی و به کارگیری وجود دارد، بتوانند از عهده انجام این کارها برآیند.

از طرف دیگر پس از مدتی که از آندهای حل شونده استفاده شد، آنها با انحلال خود کارایی لازم را از دست می‌دهند و بصورت تیغه‌ای و یا هر شکل دیگری درمی‌آیند در این صورت باید آنها را از محل نصب جدا و برای استفاده دوباره که معمولاً با ذوب تعداد زیادی از آنها ممکن می‌شود، به کارگاه‌های آندسازی فرستاده شوند تا ضمن عملیات تصفیه متالورژیکی و جز آنها آماده شوند.

آندهای گلوله ای و تراشه ای شکل که در سبد و کیسه های از آنها استفاده می کنند، یا اصلاً این مشکلات را ندارند و یا تا این اندازه نیست، زیرا پس از مدتی که از مصرف آنها گذشت و از نظر کمی کاهش یافتند، می توان با اضافه کردن آندهای گلوله و یا تراشه، واحد آنرا ترمیم و تازه کرد و بدون مشکل چندانی، آبکاری را ادامه داد. چنانچه مشاهده می شود، از این آندها می توان تا آخر کار استفاده کرد بدون اینکه مسایل و مشکلات چندان چشمگیری را پیش بیاورند. افزون بر مزایای اشاره شده، جابه جا کردن آنها نیز آسان تر از آندهای بزرگ و ننگه داری آنها نیز راحت تر است و حتماً در پاره ای موارد جریان برق با استفاده از خود سبد فراهم می شود.

آندهای حل شونده، در محیط های قلیایی ای حل می شوند که کمترین حالت اکسایش را دارند. اگر در سطوح آندها قشر نامحلولی به وجود آید که ممکن است از اکسید فلز مربوطه و یا عوامل دیگر باشد، (معمولاً در مواقعی که پتانسیل آند بالا رخ می دهد)، در هدایت الکترولیتی محلول آبکاری مشکلاتی پیش خواهد آمد. در آندهای مسی، به صورت سیانید مس (I)، در نیکل به صورت اکسید نیکل و در هر کدام از فلزها بنوعی از قشری که باعث افت رسانایی الکتریکی می شود، پوشیده می شوند، مثلاً در وان سولفات - کلرید (Watts) می توان با وارد کردن کلریدها از رویینه شدن آند جلوگیری کرد عملکرد آندهای قلع در وان های استانات بسیار پیچیده است، زیرا که قلع با حالات اکسایش ۲ و ۴ در محلولهای الکترولیت آبکاری وجود دارد و این ماده (قلع) تابع شرایط آبکاری که عبارتند از پتانسیل آند و ویژگی قشر حاصله در آند جابجا می شود.

از آندهای سرب و آلیاژهای آن در آبکاری کروم استفاده می شود و محلول الکترولیت نیز از اسید کرومیک ساخته می شود و ویژگی خنثی بودن آن باعث به وجود آمدن قشر اکسید در این وان ها می گردد. قشر اکسید فلزی پایدار، مانند پلاتین و یا آکتیو، مانند آهن را در وان های قلیایی به وجود می آورند. در آبکاری از آندهای تیتان با روش گلوله ای و یا تراشه ای که در سبد و کیسه قرار داده می شوند؛

استفاده می شود که مقاوم بودن آن نیز به سبب قشر اکسیدی است که در سطوح آند به وجود می آید. این قشر را می توان با آنیون هایی مانند فلوریدها شکست، بنابراین استفاده از آندهای تیتان برای وان های آبکاری ویژه توصیه نمی شود.

فقط فلزات غیر تجاری به صورت صددرصد خالص وجود دارند، و ناخالصی های آنها، می تواند یکی از عمده ترین منابع آلودگی اغلب وان های آبکاری باشد، دانه ها و مرزهای دانه ای آنها در بعضی مواقع زودتر از سایر بخش ها حل می شوند و این امر سبب می شود که سایر دانه های فلزی زودتر سُئل شوند پیش از آنکه در الکترولیت به صورت عادی حل شوند، باعث آلودگی آن شوند و حتی به کاتد نیز بچسبند که باعث به وجود آمدن پوشش سوزنی زمخت و با حفره می شوند. این ناخالصی ها ممکن است از خود فلز و یا از ذرات نامحلول دیگری که در الکترولیت وجود دارد ایجاد شود (البته این اثرات در تصفیه فلزها برعکس آبکاری، به ویژه در تصفیه مس کاربرد دارد). از این اثر نامطلوب در پوشش الکتریکی می توان با استفاده از کیسه های آندی و یا دیافراگم و یا با عمل فیلتراسیون جلوگیری کرد. کیسه های آند از موادی ساخته می شوند که می توانند از خروج آلودگی های آندی به خارج از آن جلوگیری کنند آنها مقابل الکترولیت ها مقاوم اند و امکان ورود الکترولیت به داخل کیسه را نیز فراهم می کنند. گرچه استفاده از دیافراگم کمتر رایج است ولی ساز و کار آن طوری است که از این نوع عوارض پیشگیری می کند و دیافراگم را بین آند و کاتد قرار می دهد و محلول های آندلیت و کاتولیت را از هم دیگر جدا می کند.

با استفاده از فیلتراسیون، ضمن اینکه محلول صاف می شود، هم زدن و مخلوط شدن دائمی آن نیز مکمل می شود. با توأم کردن آنها با مبدل های حرارتی، درجه حرارت محلول نیز به نحو مطلوبی کنترل می شود. اگر از کربن آکتیو، به عنوان صافی استفاده شود، می توان جلوی ناخالصی های آلی را نیز گرفت.

بعضی از آنها، در بعضی از محلول های الکترولیتی، برای حل شدن به پتانسیل خارجی نیاز ندارند. این نوع آند، هنگامی که فرایند آبکاری کار نیز نمی کند در

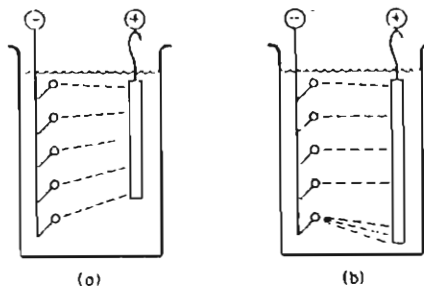
محللول حل می شود. نمونه ای از آن، آند روی در محللول های سولفات اسیدی است. اکسیژن هوا نیز می تواند باعث انحلال مس در محللول های اسیدی و سیانید می شود. ممکن است این ساز و کار در وان های سیانیدی که سیانید آزاد بالایی دارند، رخ دهد. همچنین ممکن است در برخی محللول های الکترولیتی اثر جریان در آند بیشتر از کاتد باشد که در مواردی این اتفاق برای آبکاری مطلوب است، زیرا سبب جبران خروج موادمی شود. در اغلب وان هایی که آندهای نامحللول با شرایط پتانسیلی آندهای محللول بکار می روند، استفاده از آنها محدودیت هایی را دارد که نمونه ای از آن وان های آبکاری مس ورودی با سولفات و سیانیدهاست. زیرا با توجه به پتانسیل مورد نیاز، نمی توان غلظت یون های محللول را که در آن پتانسیل دشارژ اکسیژن یک ولت بیشتر از پتانسیل انحلال آندهای حل شونده است تنظیم کرد. در این صورت تمام جریان از آندهای حل شونده عبور خواهد کرد و آندهای نامحللول جریانی نخواهند داشت. اگر در سیستم آندهای نامحللول وجود نداشته باشد، آندهای فلز سریع تر حل خواهند شد، مگر اینکه شدت جریان در آنها زیاد باشد که واکنش های دیگری نیز رخ می دهد. کمی حمله شیمیایی الکترولیت به آن، به علت کوچکی سطح آن در مقایسه با سطح آند حل شونده است و به عبارت دیگر، سطح آند نامحللول در آبکاری بدون استفاده باقی می ماند. آندهای نامحللول نمی توانند جریانی را حمل کنند، مگر اینکه آنها را در مدار جداگانه ای قرار دهند. که پتانسیل زیادی داشته باشد. این اثر عدم انحلال در اغلب موارد مفید است، مثلاً می توان از آندهایی که پوشش سربی دارند، در وان های سولفات استفاده کرد، زیرا تا زمانی که آندهای حل شونده در مدار قرار دارند از اتصالات آنها جریانی عبور نمی کند.

این مسایل در مورد محللول و آندهای خالص به کار می رود، ولی در عمل به علت ناخالصی های مواد در مدار شیمیایی و آندها، استفاده از آندهای نامحللول نتیجه بهتری می دارد.

محتوای بعضی از وان ها ممکن است اکسیده شود، مانند وان های آهن (II)

اسیدی و یا فروسیانید در وان های سیانیدی و می توان برای تامین عبور جریان می توان از آندهای ختشی ، بدون اینکه اکسیژن متصاعد شود ، استفاده کرد . در عمل می توان آندهای فولادی را با آندهای حل شونده در محلول های سیانیدی و آندهای پلاتینی را با نیکل در وان های آبکاری نیکل به کار برد .

در اغلب وان های آبکاری شکل آندها چندان اهمیتی ندارد . می توان آنها را به صورت های میله ای ، چهار گوش ، بیضی ، دایره ای ، دنده ای مصرف کرد . نکته قابل توجه این است طول آندها معمولاً کوتاه تر از کاتدهاست که باعث توزیع یکنواخت جریان برق می شود .



(شکل ۹-۴) - طول آندها

(a) آند کوتاه تر از آویز (کاتد) که جریان زیادی از بخش تحتانی عبور نمی کند .

(b) آند بلندتر از کاتد ، جریان زیادی عبور می کند .

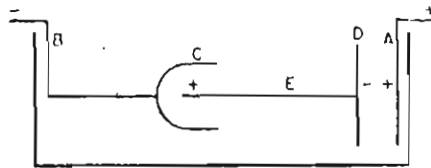
در پاره ای از آبکاری ها ، به جریان کمی در الکتروود آند نیاز هست به عبارت دیگر ، جریان دیگر جریان آند کمتر از تکاثف جریان کاتد است (سطح آند بیشتر از سطح کاتد است) که نمونه های از این آند شکل های مختلف در شکل ۱۰-۴ دیده می شود .



(شکل ۴-۱۰) - برش عرضی آندها

با استفاده از شکل های مختلف آند، می توان سطوح مورد نظر را بدون اینکه به طول و عرض آن زیاد اضافه شود، آبکاری کرد.

در محلول های آبکاری که قدرت پوشش مطلوبی دارند، می توان از شکل های عادی آند استفاده کرد. در آبکاری های پیچیده که قطعه های پستی و بلندی دارند و حفره هایی در آنها تعبیه شده است، لوله ها و یا قطعه هایی که از آندها دور هستند باید با استفاده از شیوه های خاص و آندهای کمکی، عمل آبکاری انجام می شود. از روش های دیگری که برای تامین جریان الکتریکی کاتد مطرح می شود، استفاده از آندهای دو قطبی است، این آندها از فلزهایی ساخته می شوند که در الکترولیت ها حل نمی شوند و به طور مستقیم نیز با جریان برق اتصالی ندارند، بلکه ارتباط الکتریکی آنها غیر مستقیم است و بین آند و کاتد، چنانچه در شکل ۴-۱۱ دیده می شود عمل می کنند.



(شکل ۴-۱۱) - الکترو دو قطبی

A : آند B : اتصال کاتد C : کاتد D : انتهای کلکتور E : انتهای دشارژ

با توجه به اینکه مقاومت کلکتور کمتر از مقاومت محلول است، در نتیجه جریان الکتریکی از این مسیر کوتاه، خود را به کاتد خواهد رسانید با این عمل دو

قطبی، کاستی مورد نظر تا حد زیادی برطرف می‌شود، زیرا وقتی جریان محلول را ترک می‌کند وارد فلز (دو قطبی) می‌شود، فلز حالت کاتدی به خود می‌گیرد، و زمانی که آن را ترک می‌کند و وارد سیستم الکتروولیت می‌گردد، در آن موقع فلز به صورت آند عمل می‌کند، از این روش برای آبکاری قطعه‌هایی که زوایای تند و تیزی دارند، استفاده می‌شود.

اثر درجه حرارت بر آبکاری:

اثر درجه حرارت یکی از مهم‌ترین عوامل آبکاری است که باید با دقت زیادی کنترل شود و انحراف معیار آن نیز حدود ۲ درجه سانتی‌گراد است (۲۲). افزایش درجه حرارت محلول‌های آبکاری باعث بالا رفتن میزان دیفوزیون می‌شود و در نتیجه تحرک یونی افزایش خواهد یافت. و رسانایی الکتریکی در آن بیشتر خواهد شد. افزون بر اثرات یاد شده، باعث هیدرولیز، تجزیه و تبخیر محلول و مواد افزودنی خواهد شد. حلالیت مواد شیمیایی همراه درجه حرارت بالا می‌رود، البته برخی از مواد از این موضوع استثنا هستند.

اثرات درجه حرارت را باید با توجه به تجربه‌های آبکاری به دست آورد، زیرا در مواردی نتایج معکوس بر ساز و کار فرایندها خواهد گذاشت.

برای اغلب فرایندهای آبکاری از کویل‌های گرمایشی و در جایی که لازم باشد سرمایشی استفاده می‌شود. از کویل‌های عبور جریان برق از محلول الکتروولیت که مقاومت الکتریکی زیادی دارد، باعث گرم شدن محلول می‌شود. باید توجه داشت که حرکت و گرما از نظر ساز و کار درونی آنها نیز از یک مقوله سرچشمه می‌گیرد، یعنی گرما یا انرژی جنبشی ماده، به عبارت ساده‌تر هر چه ماده بیشتر حرکت کند به همان نسبت گرمای بیشتری تولید خواهد شد، یعنی می‌توان گفت حرکت همان گرماست. پس اگر در آبکاری از محلول گرم استفاده شود، هم زدن محلول نیز خودبه‌خود انجام خواهد شد. با توجه به درجه حرارت‌های مختلفی که هر یک از وان‌های آبکاری نیاز دارند، درباره کاربردهای خاصی بحث خواهد شد.

عوامل متالورژیکی آبکاری و نمک های کمپلکس :

پیش از هر چیز ذکر این نکته ضروری است که به جای عوامل متالورژیکی باید از عنوان «ویژگی های ماده در آبکاری» استفاده می شود، با توجه به اینکه در آبکاری فلزات بیشترین نقش را دارند، بنابراین به ویژگیهای ماده، بیشتر پرداخته می شود. اگر ماده را به صورت «هویتی بعددار» تلقی کنیم و کوچک ترین ذره آن را اتم که سازنده عناصری است که تعداد آنها تا امروز به ۱۱۴ عدد رسیده است (طبقی و نستری)، بدانیم به حساب بیاوریم از میان این عناصر فلزها را می توان با توجه به ویژگی های فیزیکی و شیمیایی، تا حدی که در فرایندهای آبکاری به آنها نیاز داریم، معرفی کنیم

بیش از $\frac{3}{4}$ عناصر موجود در طبیعت را فلزها تشکیل می دهند و خط پلکانی در جدول تناوبی بیانگر این موضوع است غیر فلزات بیشتر در بخش فوقانی سمت راست جدول تناوبی قرار گرفته اند و غیر از هیدروژن که ویژگی نامعینی از این نظر دارد، و عناصری که ظرفیت (۳) دارند، بقیه عناصر فلزند. البته در برخی موارد استثنائهایی وجود دارد.

فلزها ویژگی های فلزی مشخصی از شمار جرم مخصوص، نقاط ذوب و جوش، تورق پذیری، چکش خواری براقی، مفتول شدگی، رسانایی حرارتی و الکتریکی و مقاومت های مکانیکی سختی و سفتی دارند و بعضی از ویژگی های آنها گرچه با عنوان های مختلف طبقه بندی می شود، ولی جز خواص فیزیکی آنها محسوب می شود اغلب ویژگی های فیزیکی فلزها به سبب از الکترون های آزاد آنهاست.

از ویژگی های شیمیایی آن خاصیت الکتروپوزیتیو آن است که در کلیه واکنش های شیمیایی که ویژگی شیمیایی دارند، می توانند به صورت ترکیب یونی و یا الکترووالانس که با الکترون دهی فلزات همراه است، شرکت کنند. البته در این بخش هدف اشاره به ساختمان ترکیبات کمپلکس فلزهاست که در آبکاری نقش مهمی دارند. پیش از این مقوله به عوامل اصلی متالورژی مربوط به آبکاری اشاره

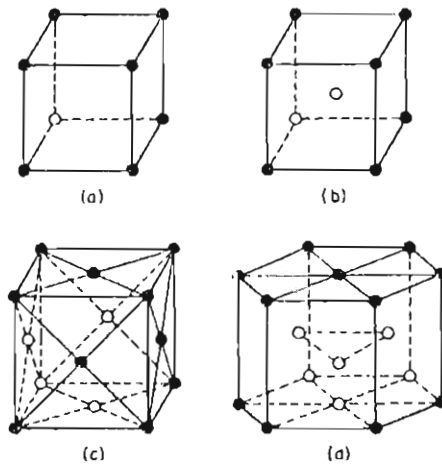
می کنیم و سپس به ترکیبات کمپلکس می پردازیم.

از بررسی و پژوهش های فلزشناسی مشخص شده است که ساختارهای پوشش های الکتریکی نیز مانند ساختار خود فلزها هستند و تفاوتی با آنها ندارند.

اگر جیوه را کناری بگذاریم، همه فلزها در درجه حرارت عادی، جامدند و از بلورهایی که کمتر از ۰/۱ میلی متر طول دارند، تشکیل شده اند که آنها نیز براساس پیوند فلزی که حاصل الکترون های آزاد است، به وجود آمده اند و جرم مخصوص آنها در اسمیم $d = 22/4$ و در لیتیم برابر $d = 0/58$ است. ویژگی انقباض و انبساط آنها براساس ساختارهای فلزها متفاوت است که از رابطه زیر پیروی می کند و به صورت حجمی $k = \frac{1}{V} \times \frac{dV}{d\theta}$ و براساس ازدیاد طولی $\frac{k}{3} = \frac{dL}{L} \times \frac{1}{d\theta}$ است λ که V حجم و L طول فلزها را مشخص می کند و k و λ ضرایب مربوطه بدین سبب انبساط و انقباض مورد نظر قرار می گیرند که در فرایندهای آبکاری که در برخی موارد درجه حرارت های بالا انجام می شوند، پوشش و فلز مبنا دچار تنش های مرز پوشش نشوند. شبکه های کریستالی یا شکل و اندازه دانه های بلوری بر روی انباشت فلزها اثر می گذارند، مثلاً شبکه های F.C.C انعطاف پذیرند در حالی که شبکه های h.c.p انعطاف پذیری کمتری دارند. شبکه های b.c.c از انعطاف پذیری متوسطی دارند نمونه ای از شبکه های فلزی در شکل ۱۲-۴ مشاهده می شود.

اصولاً دانه های پوشش ها، ویژگی بلوری دارند و ریزی و درشتی آنها بر کیفیت پوشش ها اثر می گذارد نسبت مرز دانه به حجم آنها عامل مهمی است. کریستالیزاسیون در آبکاری شرایط مساعدتری در مقایسه به انجماد فلزها و بلوری شدن آنها دارد. بنابراین، پوشش های الکتریکی فلز معین، در مقایسه با بلورهای همان فلز از نظر انجماد مذاب، ظریف ترند همچنین، ضمن آبکاری، احتمالاً از موادی که در محلول به عنوان افزودنی وجود دارند، وارد ساختمان پوششی می شوند و معایبی را در آب به وجود آورند، بنابراین، نباید انتظار داشت که شبکه کریستالی حاصل از دو فرایند متفاوت در تمام موارد مشابه هم باشند. مثلاً هنگامی که Mn بر اثر الکترولیز در شرایط متعارفی تهیه می شود، ساختمان بلوری γ یعنی

مکعبی ساده دارد، ولی پس از چند ساعت به آلیاژی پایدار دیگری که ساختمان کریستالی دیگری دارد، تبدیل می شود که اولی انعطاف پذیر است، در حالی که دومی عکس آن است.



(شکل ۱۲-۴) - شبکه های فلزی (a) مکعب ساده b.CC(b) مکعب مرکزی

f.CC(c) مکعب سطوح مرکز (d) h.c.p شش گوش

ساختارهای بلوری فلزات بر اساس مطابقت های تعادل فازها به دست می آید و انباشت های الکترولیزی نیز بر همین اساس، فازهای پیش بینی شده ای دارند، ولی استثناهایی وجود دارند اگر آلیاژ ۲۵ درصد w یا ۷۵ درصد Co را در نظر بگیریم، در درجه حرارت کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی گراد باید دو فاز داشته باشیم، در صورتی که آلیاژ مورد نظر یک محلول جامد است و بیش از یک فاز ناپایدار ندارد در آلیاژ نیکل و قلع (Ni-Sn) حاصل از الکترولیز، فاز بین فلزی مشاهده می شود، در حالی که این مورد از آلیاژی که از حالت مذاب بدست می آید، مشاهده نمی شود. بنابراین نباید انتظار داشت که شبکه کریستالی حاصل از روش الکترولیز همانند شبکه کریستالی حاصل از انجماد فلزهای مذاب باشد. البته در بخش آنالیز پوشش ها به این موارد بیشتر می پردازیم. هدف از متالورژیکی فلزها بیشتر ترکیب های شیمیایی مواد مصرفی، به ویژه ترکیب های است. بنابراین ساختمان الکترونیکی فلزها که

فلزها که در سمت چپ و میانه جدول تناوبی قرار دارند، استعداد ترکیب با عناصر الکترونگاتیو با پیوند الکترو والانس را دارند، چون الکترون از دست می دهند و بعد مستعد اشتراک در سیستمی که الکترون ناپیوندی دارند، هستند. گرچه برای ترکیب های کمپلکس تعریف کاملی که دربرگیرنده تمام ویژگی های آنها باشد، مشکل است ولی می توان گفت که تعداد پیوندهای برقرار شده به وسیله یکی از اتم های آن بیشتر از ظرفیت معمولی فلز است مثلاً یون $3-$ ظرفیتی آهن در ترکیب کمپلکس که دارای شش پیوند $[Fe(CN)_6]^{3-}$ است در کمپلکس $[Cu(CN)_4]^{2+}$ که دارای چهار پیوند است چنانچه دیده می شود، آهن سه پیوند و مس دو پیوند، بیشتر از ظرفیت خود دارد.

بنابر این اگر یک ترکیب کمپلکس یونیزه شود، به صورت آنیون $[M_2(x)_n]^{y-}$ و کاتیون $(M_1)^{y+}$ یونیزه خواهد شد، مثلاً پتاسیم فروسیانید $K_4[Fe(CN)_6]$ به صورت $4k+$ و $[Fe(CN)_6]^{4-}$ یونیزه خواهد شد. اکنون براساس تفکیک ساختاری باید ظرفیت یون های کمپلکس را که در آبکاری مطرح اند، فرموله کرد. در این باره قانون ورتنر می گوید: اگر n_1 ظرفیت یون فلز اصلی که به وسیله لیگاندها احاطه شده اند، مانند آهن که به وسیله $(CN)^-$ محاصره شده است است و n_2 مجموع ظرفیت های لیگاندها باشد، در آن صورت با رابطه $N = n_1 + n_2$ ظرفیت کل یک یون کمپلکس به دست خواهد آمد.

در یون فروسیانید $[Fe(CN)_6]^{4-}$ این عدد برابر ۴- است زیرا کاتیون آهن دارای ظرفیت ۲+ و هر یون CN^- دارای ظرفیت ۱- است.

$$N = +2 + (-1 \times (-6)) = -4 \quad \text{بنابراین}$$

در هگزا کلروپلاتینات $PtCl_6$ ، پلاتین ۴+ و کلر ۱- است بنابراین

$$N = 4 + (-1 \times 6) = -2$$

در یون $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$ کروم ۳ ظرفیتی و کلر ۱- است.

$$N = 3 + (-1) = 2$$

و در کمپلکس $Cr(NH_3)_3Cl_3$ که کروم ۳ و کلر ۱- است:

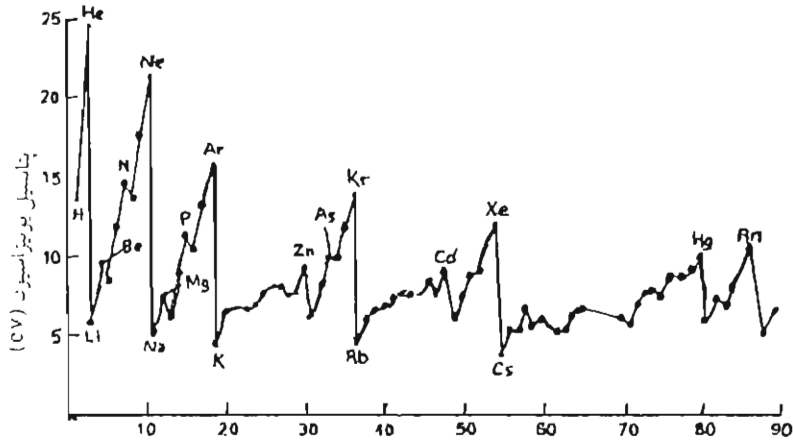
$$N = 3 + (-1 \times 3) = 0$$

تعدادی از عناصر لیگاندی که ترکیب های کمپلکس با عناصر گروه واسطه به وجود می آورند به این شرح است :

:ONO⁻, :NO₂⁻, F⁻, Br⁻, Cl⁻, I⁻, CO:, :NH₃, H₂O:, :OH⁻, :NCS⁻, :SCN⁻, :CN⁻

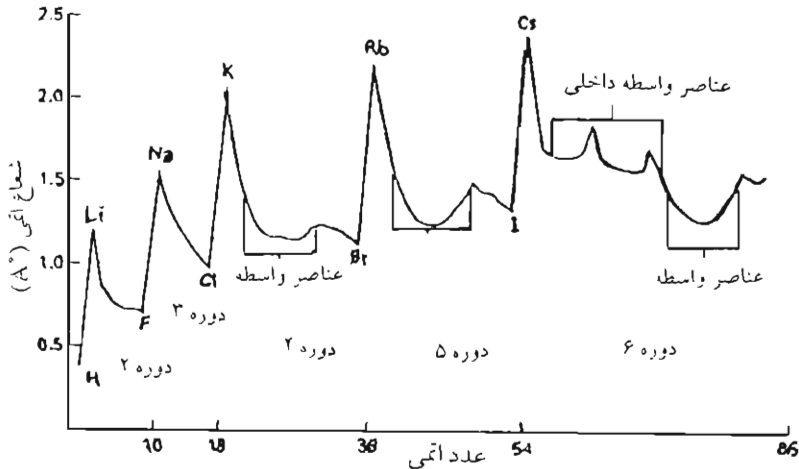
مسایل و موارد زیادی که آبکار باید در مورد فلزها و متالورژی آنها بداند فراتر از آن است که بتوان آنها را در داخل مقوله ای با عنوان «ساز و کار آبکاری» جای داد . بنابراین به طور خلاصه گفته می شود که آبکاران باید در فرایندهای آماده آبکاری به جنبه هایی از ویژگی های فلزات توجه بکنند ، که در غیر این صورت عوارضی را به وجود خواهد . مثلاً آبکار باید بداند که ضمن عملیات سنباده کاری سنبلاست کاری ، سوهانکاری و پولیش کاری حرارت حاصل چه عوارضی بر روی قطعه ها خواهد داشت ، و یا استفاده از مواد شیمیایی تمیزکاری نامناسب چه اثراتی بر آنها خواهد گذاشت و یا اینکه در آماده سازی آلیاژها به چه نکته هایی باید توجه کرد .

همچنین آبکار با ویژگی های فیزیکی ، متالورژیکی و مکانیکی قطعه ها و پوشش های آبکاری آشنا باشد تا کاربردهای آنها را شناسد و پوشش های مناسب را براساس آنها انجام دهد . بنابراین ، هدف از بحث در این زمینه تنها اشاره به نکته هایی است که به مطالعه های اختصاصی فراوانی نیاز دارد . با توجه به اینکه فلزها به صورت نمک های مختلف مصرف می شوند و یا از آند حل شونده مورد نظر فراهم می شوند با در شکل ۱۳-۴ جدول تغییرات نخستین پتانسیل یونیزاسیون عناصر بر حسب عدد اتمی نشان داده شده است .



(شکل ۴-۱۳) - تغییرات اولین پتانسیل یونیزاسیون عناصر بر حسب عدد اتمی

هرچه شعاع اتمی عناصر کوچکتر باشد، انرژی یونیزاسیون آنها بیشتر می شود و برعکس، در شکل ۴-۱۴ این ویژگی نیز بر حسب عدد اتمی نشان داده شده است.



(شکل ۴-۱۴) - شعاع اتمی عناصر

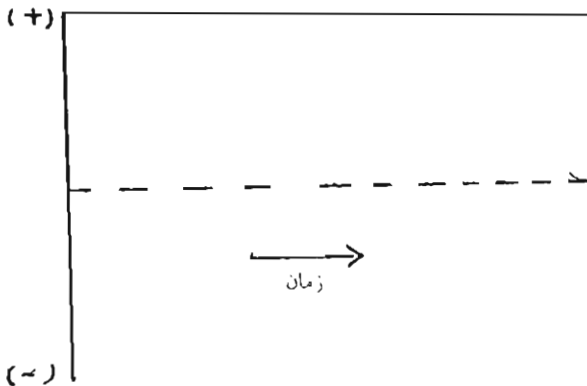
چنانچه می بینید، عناصر ستون اول سمت چپ جدول (Li، Na، پتاسیم، Rb و Cs) بیشترین شعاع را دارند بنابراین الکتروپوزیتیوترین عناصر در این ستون جای

دارند و Cs الکتروویوزتیوترین عنصر شناخته شده است از طرف دیگر F، Cl، Br، I الکترونگاتیوند و فلور سردسته آنهاست، بنابراین، در آبکاری عناصر، عنصری که شعاع اتمی بزرگ تری داشته باشد، به سختی الکترولیز خواهد شد و برعکس.

الکتریسیته و آبکار:

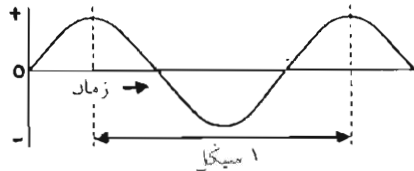
به حرکت الکترون های آزاد در یک مدار الکتریکی جریان الکتریکی می گویند این جریان از طرف آند به طرف کاتد است. در آبکاری با توجه به اصطلاح قبلی با ترمینال مثبت باتری، یکسوساز و یا ژنراتور، جریان الکتریکی معرفی می شود، به عبارت دیگر جریان از قطب مثبت به طرف قطب منفی جریان دارد، در صورتی که، الکتریسیته حاصل از حرکت الکترون های آزاد. رساناهای درجه ۱، باشد که از قطب منفی به طرف قطب مثبت جاری است.

الکتریسیته در هادی های به دو صورت جریان می یابد. مستقیم (dc) و غیرمستقیم (ac)، در جریان مستقیم جهت جریان ثابت است که در شکل ۴-۱۵ دیده می شود.



(شکل ۴-۱۵) - جریان مستقیم یک باتری

در جریان غیرمستقیم و یا متناوب جهت جریان بر حسب زمان تغییر می یابد و تناوب آن نیز به شرایط تولید آن بستگی دارد که در شکل ۴-۱۶ دیده می شود.



(شکل ۱۶-۴) - جریان متناوب

در آبکاری نمی توان از جریان غیر مستقیم به علت تغییر قطب های جریان، استفاده کرد، تنها از جریان مستقیم در این زمینه استفاده می شود.

جریان برق شهری که در شبکه مصرف توزیع می شود، جریان متناوب است و ولتاژ آن نیز برای آبکاری زیاد است حتی بعد از تقلیل فشار نیز ولتاژ آن (ac) ۲۲۰V، ۶۰ HZ است، البته در بعضی از کشورها این ولتاژ ۱۱۰-۱۲۰ کاهش می یابد و بیشتر در کشورهای پیشرفته برای مصارف خانگی مصرف می شود.

در آبکاری از ولتاژی که برق شهری دارد، به علت اینکه ولتاژ دشارژ عناصر در حد چند ولت است، نمی توان استفاده کرد. بنابراین، جریان شهری در کارگاه های آبکاری، ضمن یکسوس شدن، به ولتاژهای مورد نظر کاهش داده می شود، البته با کاهش ولتاژ مصرفی در سیستم های آبکاری مقدار آمپر بالا خواهد رفت. باید توجه کرد که محاسبه های ریاضی مربوط به جریان متناوب پیچیده تر از جریان مستقیم است.

جریان الکتریکی نیز مانند جریان آب است. در هر سیستم هیدرولیکی میزان عبور آب، تابع دو فاکتور است: ۱- فشار و یا ارتفاع پمپاژ آب ۲- مقاومت لوله که با قطر و طول آنها ارتباط دارد، بنابراین، میزان جریان آب از رابطه زیر به دست می آید:

$$K = \text{ثابت نسبی} \quad \text{میزان جریان} = K \frac{\text{فشار}}{\text{مقاومت}}$$

چنانچه از این معادله بر می آید، میزان عبور جریان آب (لیتر در دقیقه)، تابع فشار آب و قطر و طول لوله است. همچنین مقدار جریان آب به زمان نیز بستگی دارد.

در جریان الکتریکی، از هر نوع که باشد، پتانسیل و یانیروی الکتروموتوری (emf) که در صنعت. موارد کاربردی با ولتاژ (V) نشان داده می شود، دقیقاً همان کار فشار آب در لوله ها را، در رساناهای الکتریکی (درجه ۱ و ۲) انجام می دهد. در اینجا نیز قطر و طول (سیم و الکترولیت) و یا هر رسانای الکتریکی دیگر و نیز مقاومت آنها باعث عبور کم و یا زیاد جریان برق از سیستم مورد نظر خواهد شد. مقاومت الکتریکی با علامت (Ω) نشان داده می شود و واحد اهم است. اگر داخل لوله های ناقل آب صاف و بدون پیچ و خم باشد، بدیهی است آب با مقاومت کمتری روبه رو می شود، حال اگر سیم برق از فلزی ساخته شود که الکترون های آزاد زیاد (نقره، طلا و مس) و قطر زیاد و طول کمتری داشته باشد، در آن صورت مقاومت اهمی سیم کم می شود و بر اساس رابطه ای که می توان برای الکتریسیته در نظر گرفت، جریان بیشتری از سیم عبور خواهد کرد:

$$A = \text{جریان}$$

$$V = \text{ولتاژ (E)}$$

$$R = \text{مقاومت}$$

$$I = \frac{V}{R}, \quad E(V) = IR, \quad R = \frac{E(V)}{R}$$

$$\text{جریان (A)} = K \frac{E(V) \text{ پتانسیل}}{R \text{ مقاومت}}$$

این روابط از قوانین است که در آن رابطه شدت جریان، ولتاژ و مقاومت الکتریکی مشاهده می شود.

تشخیص رابطه شدت جریان (I)، مقدار جریان و کل مقدار انرژی مصرفی در سیستم های آبکاری اهمیت زیادی دارد، با توجه به اینکه واحد شدت جریان آمپر و مقدار و یا میزان جریان کولن (آمپر عبوری در یک ثانیه) است، می توان کل انرژی مصرفی را در زمان معین محاسبه کرد.

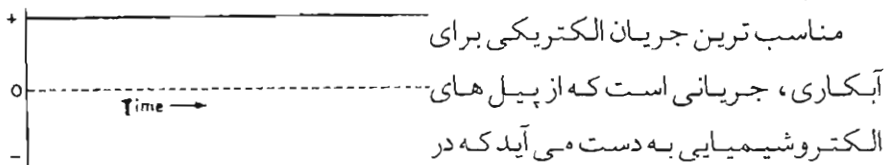
این رابطه دقیقاً همان مقدار کل مصرف آب در یک زمان معین است، زیرا قدرت ریزش و یا جریان الکتریکی در مدار مربوطه، ارتفاع و یا پتانسیل و مقدار آب و الکتریسته هستند. همچنین کار انجام شده و یا گرمای ایجاد شده در یک مقاومت، به دو عامل مقدار و پتانسیل بستگی دارد. بنابراین قدرت الکتریکی برابر حاصل ضرب مقاومت های در مجذور شدت جریان است.

$$W = RI^2, V = RI, W = VI \quad W = \text{وات}$$

اگر قدرت انرژی در ثانیه حساب شود، آن را با واحد ژول (J) نشان می دهند.

$$J = W \times S$$

جریان برق شهری در اغلب موارد به صورت ac با تناوب ۶۰ هرتز با ولتاژ ۲۲۰ ولت در شبکه توزیع می شود. و به توان اقتصادی کشورها بستگی دارد، ولتاژ مورد نظر ممکن است بیشتر و یا کمتر از ۲۲۰ ولت و ممکن است تک فاز، دو فاز و یا سه فاز باشد. غیر از موارد خاص، نمی توان از جریان متناوب در آبکاری استفاده کرد. بنابراین باید این جریان را یکسو و مستقیم کرد.



(شکل ۱۷-۴) - جریان ac، آبکاری

شکل زیر مشاهده می شود.

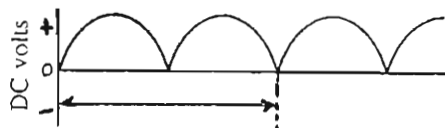
با توجه به اینکه در اغلب فرایندهای آبکاری از ولتاژ کم و جریان بالا استفاده می شود، بدین منظور از ترانسفورماتور و یکسوسازها استفاده می شود و برای این کار روش های مختلفی وجود دارد. در گذشته جریان الکتریکی در ژنراتورها به صورت dc تولید می شد این جریان به علت عوارضی که ضمن تهیه جریان مستقیم پیش می آید، برای آبکاری چندان مناسب نیست. با پیشرفت فن آوری این عوارض از بین رفته است و ژنراتورهای جدید این عوارض را ندارند زیرا این ژنراتورها به یکسوسازهای مدرن مجهز شده اند.

امروزه جریان الکتریکی از شبکه شهری گرفته می شود و بایکسوسازهای مدرن، بر حسب نیاز، ولتاژ آن را پایین می آورند و یکسو می کنند. جریان متناوب را با روش های مختلف یکسو می کنند. چنانچه گفته شد، در گذشته از موتور-ژنراتور استفاده می شده است که به علت قیمت بالا و هزینه های نگه داری و خطرهای دیگر، جای آنها را امروزه روش یکسو سازی گرفته است. گرچه برخی کارگاه های آبکاری قدیمی باز هم از ژنراتور استفاده می شود، ولی دیگر موتور ژنراتور کاربردی ندارد.

یکسوسازها، وسایل الکتریکی ای هستند که عبور به جریان از یک جهت را ممکن می سازند. در مقابل، جریان مخالف مقاومت شدیدی نشان می دهد و از عبور آن جلوگیری می کند و بدین صورت جریان DC تولید می شود. همچنین یکسوسازها در ترینال های خودبه ترانسفورماتور مجهز که ولتاژ جریان AC را کاهش می دهند. از مواد مختلفی برای ساختن یکسوسازها استفاده می شود، نخست از اکسید مس استفاده می شد که جریان را از یک طرف هدایت می کرد و سپس از سنگ کالن و کوپرسولفید و پس از آن از ژمانیم و سلینیم استفاده شد. اکنون از یکسوسازهای سیلیکونی استفاده می شود.

اگر از یکسوساز جریان تک فاز عبور داده شود معمولاً کارگاه های کوچک که دارای خط های ۱۲۰-۱۱۰ هستند، شکل جریان یکسو شده برابر شکل ۱۸-۴ خواهد بود در این نوع جریان های یکسو از منبع جریان تک فاز تولید می شود و

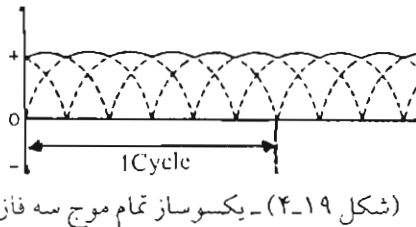
نوسان هایی نیز دارد که برای کاربردهای تجربی و مشابه آن به کار می رود. این نوسان در آبکاری کم و بیش تاثیر خواهد گذاشت.



بنابراین، در کارگاه های بزرگ و تولید انبوه از جریان برق سه فاز استفاده می شود که هر سه فاز یکسو شده اند، و

(شکل ۱۸-۴) - یکسوساز تمام موج تک فاز

جریان یکسوی صاف و یک دستی را تولید می کند. شکل ۴-۱۹.



با سیم پیچی دقیق و حساب شده، می توان از یکسوساز، جریانی با ولتاژ پایدار و ثابت به دست آورد که همپای جریان باتری نیز باشد.

(شکل ۴-۱۹) - یکسوساز تمام موج سه فاز

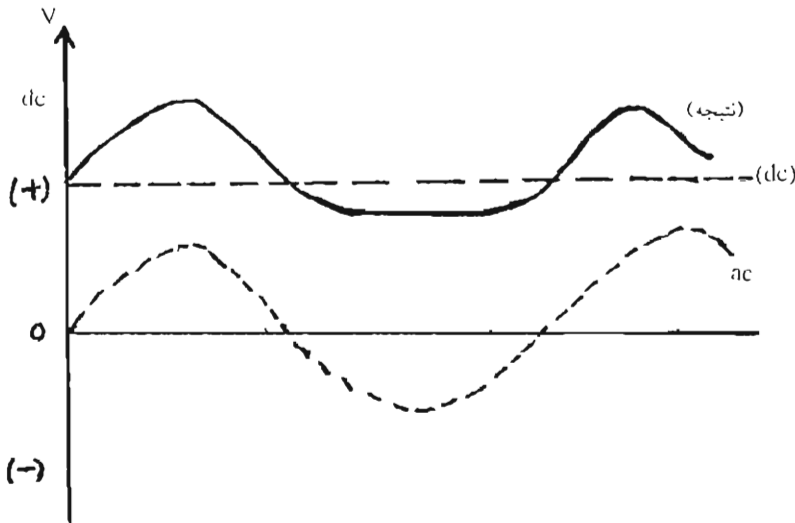
سایر شکل های دیگر جریان های آبکاری:

در مواردی شکل موج از حالت جریان یکسو (dc) انحراف می یابد، برای جبران این نقیصه بر روی ساز و کار شکل های موج در اصلاح کیفیت پوشش های آبکاری تحقیقات زیادی انجام شده است و در موارد نتایج امیدوار کننده ای نیز به دست شده است. براساس قوانین آبکاری، این نوع جریان های الکتریکی می توانند لایه های مضاعف و یا لایه نفوذی را در کاتد به وجود آورند تا پوشش را اصلاح کنند و یا ساز و کار الکتروکریستالیزاسیون را به نحو مطلوب در آورند.

انواع شکل های موج های الکتریکی که برای آبکاری و تلمی کاری فلزات مناسب باشند، در دسترس اند و کاربردهای ویژه ای دارند. بنابراین استفاده از جریان dc حاصل از برق سه فاز بیشترین کاربرد را در صنعت آبکاری دارد.

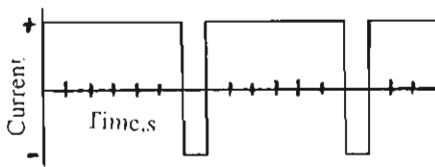
ساده ترین این نوع جریان ها، تزریق بالای جریان (ic) بر روی جریان (dc) است که در این شرایط جریان dc تقویت می شود. که در شکل ۴-۲۰ دیده می شود.

جریان حاصل که به صورت منحنی بالا خود را نشان می دهد، نتیجه تلفیق دو جریان است که برای آبکاری مفید است، به ویژه در تصفیه طلا و زدودن گل و لای آندها کاربرد فراوانی دارد.



(شکل ۴-۲۰) - جریان تزریقی ac بر روی dc که نتیجه آن بصورت منحنی بالاست

نوع دیگر از این جریان های الکتریکی که کاربردهای خاصی دارد، جریان PR (Periodic-Revers) است. در این نوع جریان، جریان dc در مدت زمان کوتاهی جهت عوض می کند که میزان این تعویض بیش از ۶۰ سیکل است که جریان ac دارد. در این مدت جریان در جهت نادرست حرکت می کند. جریان معکوس مدت زمان کوتاهی باقی می ماند که در این مدت آمپر کمتری نیز دارد. در پاره ای موارد ممکن است آمپر عادی داشته باشد که در شکل ۴-۲۱ دیده می شود.

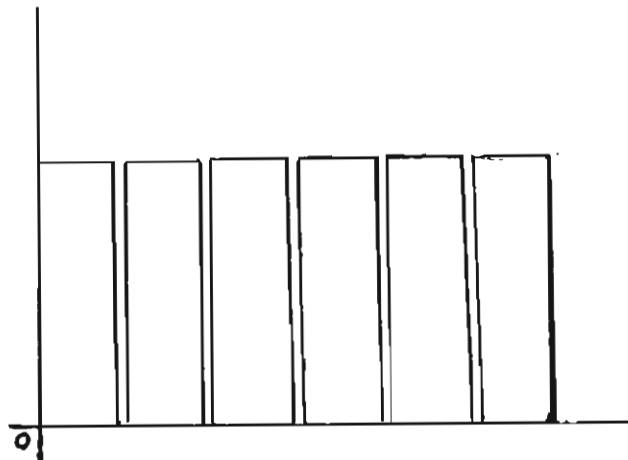


(شکل ۴-۲۱) - جریان PR

ممکن است جریان (PR) در آبکاری مفید باشد و یا نباشد، بنابراین ممکن است در فرایند الکتروپولیشینگ کارایی زیادی داشته باشد. مثلاً پوشش صاف بدون نقصی بدست دهد. به ویژه در آبکاری طلا و مس نتایج مطلوبی به دست دهد.

در جریان مستقیم منقطع که جریان dc، مدت کوتاهی گسیخته می شود، جریان

از مدار عبور می‌کند، ولی عبور این جریان مداوم نیست. از این جریان برای به دست آوردن پوشش‌های صاف و براق در آبکاری استفاده می‌شود. هنگامی که جریان عبور نمی‌کند این مدت را در اصطلاح، تازه کردن قشر آند می‌گویند که بر اثر دیفوزیون و یا جریان همسو به دست می‌آید و بنابراین پلاریزاسیون کاهش می‌یابد و بازده کاتدی بالا می‌رود. بنابراین، می‌توان با استفاده از جریان بالا، در مدت زمان یعنی، انباشت بیشتری به دست آورد، حتی اگر جریان به طور مداوم عبور نکند. شکل ۴-۲۲ استفاده از جریانی که پالسی (Pulsed) نامیده می‌شود، مزایای زیادتری دارد شکل ۴-۲۲.

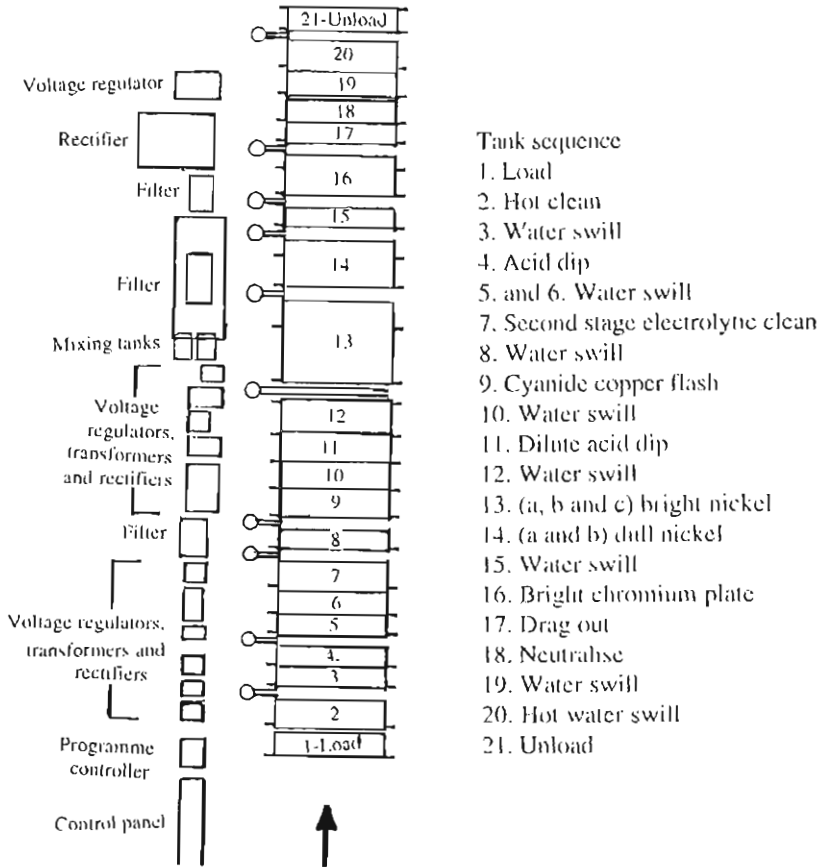


(شکل ۴-۲۲) - جریان پالس زمان ms، جریان گسیخته زمان S (جریان پالس و گسیخته)

این جریان در مواردی مشابه جریان گسیخته است، تنها تفاوت آنها کوتاهی زمان قطع جریان است که در منقطع کوتاه تر است. گرچه استفاده از جریان‌های تغییر شکل یافته (dc) در آبکاری مزایایی دارد، ولی کاربرد آنها نیز به تکنیک و دستگاه‌های خاصی نیاز دارد، که هر کسی بسته به محاسبات خود، آنها را به کار می‌برد و یا به کار نمی‌برد.

تجهیزات آبکاری:

در وان های آبکاری و تمیزکاری های الکتروشیمیایی و شیمیایی از مواد مختلفی استفاده می شود، فولادهای مخصوص که با لایه های پلیمری پوشانیده می شوند و یا از موادی که در مقابل اسید و قلیاها مقاوم باشند، تهیه می شوند، با توجه به اینکه طیف این تجهیزات بسیار زیاد و هر یک طرز کار مخصوص دارند، برای پرهیز از هر گونه ابهام تنها به نکته های اصولی این موارد، به طور اجمال اشاره می شود که شمای کلی آن در زیر مشاهده می شود.



(شکل ۲۳-۴) - شمای کلی آبکاری ها

در جدول زیر نیز، وان های آبکاری و کاربرد آنها برای موارد مورد نظر همچنین روکش کاری آنها آورده شده است. توصیه می شود R = مفید است S = .

Process									
Alkaline Cleaners	R								
Cyanide Cleaners	R		S	S	S	S	S		
Acid Dips Dilute sulphuric acid Dilute hydrochloric acid Dilute hydrofluoric acid Sulphuric acid etch Aquafortis bright dip Chromic sulphuric acid		S R S	R S S R	S ⁶ R R S ⁶ R	S ⁶ S S S ⁶ S	S ⁶ S S S ⁶ S	S ⁶ S S S ⁶ S	S ⁶ S	R ⁶ S ⁶
Stepping Solutions Layere for nickel Caustic Chrome strip	R	S	R S	S ⁶	S ⁶ S ⁶	S ⁶ S ⁶	S ⁶ S ⁶		
Nickel Dull nickel. Bright nickel.			R ³ R ³	S S	S S	S S	S S	S	
Bright and Hard Chromium		S ²		R ⁷		S	S		
Copper Cyanide. Acide. Pyrophosphate	R ¹	S	S R ³ R ⁴	S ⁴ S S	S S	S S	S S		
Brass	R ¹		S	S	S	S	S		
Silver		S	S ⁴	S	S	S	R		
Gold					S		R		S ⁵
Cadmium	R		S	S	S	S	S		
Zinc Alkaline. Cyanide. Acid.	R R		S ⁴ S S ³	S ⁶ S R	S ⁶ S S	S ⁶ S S	S ⁶ S S		
Tin Alkaline Stannate Acid.	R		S R ¹	S ⁶	S ⁶	S ⁶	S S ⁶		
Lead and Tin/Lead Fluoroborate			R ³	S	S	S	S		
Anodic Oxidation Chromic acid Sulphuric acid	R	S	R	S ⁶	S S ⁶	S S ⁶	S S ⁶		S ⁵
Electroless Nickel Hot. Cool.					R	S	S	S	R ⁸ S ⁸
Simplex etches for A B S. and P P		R							

جدول ۱-۴- وان ها و روکش کاری آنها برای موارد مورد نظر

فصل پنجم

آبکاری روی

پس از توضیحات مقدماتی در مورد ساز و کار آبکاری و عوامل موثر بر آنها، اینک تئوری و دستورالعمل های آبکاری هر یک از فلزات را تشریح می کنیم و فرمول های عمومی وان های مربوطه را نیز می آوریم. پیش از وارد شدن به هر یک تک بحث های مربوطه، به طور مختصر به کاربرد روش های آبکاری اشاره می شود:

۱- پوشش های فدا شونده بیشتری برای حفاظت قطعه های آهنی و فولادی (بعضی مواقع پوشش آندی نیز گفته می شود) به کار می روند؛

۲- پوشش های تزینی، برای جلوه دادن و ایجاد جذابیت در فلزات مینا به کار می روند؛

۳- پوشش های مهندسی، کاربردهای متنوع صنعتی دارند، و در موارد افزایش میزان لحیم کاری، مقاومت پوششی، قدرت انعکاس، قدرت رسانایی و جز آنها به کار می روند؛

۴- پوشش های موردی، که چنانچه از نام آنها پیداست، به راحتی آبکاری می شوند ولی کاربرد محدودی دارند؛

۵- پوشش های نامرسوم، که معمولاً از الکترولیت های غیر آبی، آبکاری می شوند و کاربرد محدودی دارند و به ندرت از آنها برای آبکاری استفاده می شود.

۶- پوشش های آلیاژی، اغلب آلیاژ فلزات در صورتی که شرایط کاری ایجاب کند، با روش پوشش الکتریکی تهیه می شوند و مزایای زیادی نیز در مقایسه با آلیاژهای معمولی دارند. البته تولید این نوع آلیاژها در میزان بزرگ تر، پرهزینه است بنابراین، از این آلیاژها، بیشتر برای موارد خاص استفاده می شود.

چنانچه بیشتر نیز اشاره شده است با استفاده از آبکاری، انواع عناصر و ترکیب های آنها را می توان تهیه کرد مقرون به صرفه بودن و امکانات کاربردی آنها تولید انبوه را ممکن می سازد اکنون با توجه به موارد اشاره شده، آبکاری فلزات صنعتی و تزینی و جز آنها با دید کاربردی تشریح می شود.

روی:

از روی و کادمیم بعنوان پوشش فداشونده برای حفظ قطعه های آهنی و فولادی استفاده می شود. فلز روی نیز می تواند به عنوان پوشش براق به کار رود که مورد اخیر از نظر مقاومت دوام چندانی ندارد، زیرا آکتیو بودن فلز روی با عواملی محیطی ترکیب های، متناسب با این عوامل به وجود می آورد و کدر می شود. با توجه به اینکه کادمیم گرانتراز روی است، کمتر از این فلز برای پوشش حفاظتی استفاده می شود. لازم به توضیح است که کادمیم سمی بوده و ارزش ریالی آن ده برابر روی است.

تنها هنگامی از این فلز به عنوان پوشش حفاظتی استفاده می شود که روی پاسخگوی نیز حفاظتی مورد نظر نباشد. کادمیم در مقایسه با روی قابلیت لحیم کاری بهتری دارد و از روی در برابر اثرات نمک ها از روی مقاوم تر است. محصولات حاصل از خوردگی کادمیم در برابر عوامل محیطی مقاومت نمی کنند و حتی باعث سرعت خوردگی نیز می شوند. کنترل پوشش های کادمیم راحت تر از روی است.

روی ارزان ترین فلز است که از فولادها در برابر خوردگی محافظت می کند با غوطه ور کردن قطعه های فولادی در روی مذاب، این پوشش بر آنها داده می شود که در اصطلاح به آن گالوانیزاسیون می گویند.

قطعه های بسیار بزرگ فولادی با آروش گالوانیزاسیون پوشش داده می شوند، زیرا سرعت عمل در این روش زیادتر و هزینه آن نیز کمتر از پوشش آبکاری است البته کارشناسان آبکاری، معتقدند که در آینده پوشش الکتریکی از این نظر اهمیت زیادتری خواهد یافت. روی و کادمیم هر دو به صورت گالوانیکی و فداشونده از قطعه های کار محافظت می کنند ضخامت آنها می تواند یک میلی متر و یا بیشتر باشد و وجود خلل و فرج در پوشش نیز چندان اهمیتی ندارد. زیرا پوشش ضخیم زمان بیشتری قدرت محافظت خواهد داشت و خلل و فرج هم عوارض خطرناکی به وجود نمی آورند. افزون بر روش گالوانیزاسیون، می توان روی را با روش متال

اسپری و دیفوزیون سطحی نیز بر روی قطعه های مورد نظر نشانید .

روی و کادمیم از عناصر گروه IIB جدول تناوبی هستند و سومین عنصر این گروه نیز جیوه است، ذخیره روی در کانی های طبیعی آن محدود است، بطوری که در مقایسه با سایر عناصر هم گروه خود، زیر کونیم، وانادیم و استرانسیم نسبتاً کم، ولی از مس زیادترند .

روی و کاربرد آن قدمت زیادی دارند و از نخستین آلیاژها می توان از برنج نام برد که آلیاژ مس با روی است و از این نظریک فلزی تاریخی است ریشه نام روی (ZinK) چندان دانسته نیست، ولی به احتمال خاستگاه آن واژه لفظ آلمانی (ZinK) است .

کانی روی در طبیعت به صورت های ZnS و یا سولفید روی یافت می شوند و می توان از آنها روی به دست آورد . ترکیب های روی برای رشد گیاهان و حیوانات اهمیت فراوانی دارند، کمبود آن باعث بروز بیماری های مختلفی در گیاهان و جانوران می شود، زیرا بعضی از آنزیم های متابولیکی، به این عنصر نیاز دارند . روی از سولفید آن و طی فرایندهایی که در متن های متالورژی وجود دارد به دست می آید و میزان تولید سالانه آن نیز بیش از ۸ میلیون تن است .

مصرف روی :

بیشترین مقدار روی تولید شده، برای تهیه آلیاژهای آن، در ریخته گری مصرف می شود و این قطعه ها معمولاً آبکاری نیز می شوند . دومین مورد مصرف روی برای آبکاری قطعه های فولادی و گالوانیزاسیون گرم است که حدود ۳۸ درصد روی تولید شده در این موارد مصرف می شود سهم گالوانیزاسیون گرم خیلی زیادتر از گالوانیزاسیون سرد است . با توجه به اینکه اهمیت آبکاری روی هر روز رونق بیشتر می شود، در آینده سهم آن چشمگیر خواهد شد . در تولید برنج ها ۲ درصد روی مصرف می شود به عبارت دیگر، بخش اعظم روی در آلیاژسازی و گالوانیزاسیون به روش های گوناگون کاربرد دارد و در واقع حدود ۹۲ درصد روی در این سه مورد مصرف می شود .

	30
	65.37
	0.339
t. g/A.h	1.22
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
°C	419.5
°C	907.0
g/cm ³ , 25°C	7.133
	hcp
μΩ-cm, 20°C	5.92
400-g	55
p. 400g	47
MPa	4.43
MPa	1.86
MPa	1-2.3
25°C, V	-0.7628
$Zn^{++} + 2e^- \rightarrow Zn$	

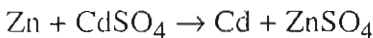
جدول ۵-۱- ویژگی های روی

ویژگی های روی که در جدول ۵-۱ مشاهده می شود.

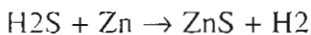
روی فلزی است نرم، چکش است و به سبب بخاطر ویژگی های فیزیکی کاربرد کمتری دارد. چون روی مقاومت مکانیکی کمتری دارد، تحقیقات وسیعی درباره آن انجام نگرفته است و نمی گیرد. روی اگر تازه بریده شود، آبی سفیدرنگ است، سختی روی هم به اندازه مس است. در آلیاژسازی با سایر فلزها سختی آن افزایش می یابد. روی تجاری خیلی ترد و شکننده است، به همین سبب نمی توان آن را نورد کرد. ولی در درجه حرارت ۱۰۰-۱۵۰ درجه سانتی گراد تورق پذیر می شود و به راحتی می توان در این شرایط آن را نورد کرد. روی خالص در درجه حرارت عادی نیز قابلیت چکش خواری دارد. در درجه حرارت عادی هوای خشک بر روی اثر نمی کند ولی اگر درجه حرارت به ۲۲۵ درجه سانتی گراد برسد بر آن اثر می کند. هوای مرطوب در درجه حرارت عادی با روی واکنش می دهد. اگر در محیط کربن دی اکسید، سولفور دی اکسید نیز وجود داشته باشد، سرعت واکنش بیشتر خواهد شد. اگر قوام بادمش هوا، حرارت داده شود، توأم با رنگ سبز می سوزد

و ZnO تولید می‌کند. در هوای مرطوب پودر روی به سرعت مشتعل می‌شود، مخلوط کردن پودر روی، با مواد اکسنده آتشگیر و خطرناک است. در محیط گداخته، بخار خشک روی و کربن دی‌اکسید واکنش می‌دهد و ZnO به وجود می‌آورند. واکنش‌های خوردگی در شرایط عادی کربنات هیدراته تولید می‌کند که فرمول آن فرق دارد (ZnO/CO₂/H₂O) شدت خوردگی به نوع خوردگی و ناخالصی‌های موجود در روی بستگی دارد. زیرا هر چه روی خالص‌تر باشد، به همان نسبت از شدت خوردگی کاسته می‌شود. روی با هالوژن‌ها، به ویژه در حضور رطوبت، واکنش می‌دهد، بخارها و محلول‌های هیدروکسید باروی واکنش می‌دهند. روی با اسیدهای معدنی واکنش می‌دهد و هر چه روی خالص‌تر باشد، از شدت اثر اسیدها کاسته می‌شود. روی یک عنصر کاهنده قوی است، و بر اساس این ویژگی، از پودر خالص آن برای تصفیه وان‌های آبکاری از فلزهای استخراجی، مانند آهن استفاده می‌کنند.

روی در ساخت پیل‌های الکتروشیمیایی، به ویژه کلان‌شده مصرف، می‌شود. همچنین برای احیای کادمیم از نمک‌های مربوطه مورد استفاده قرار می‌گیرد.



هیدروژن سولفید، در درجه حرارت عادی با روی ترکیب می‌شود



روی در اغلب ترکیب‌های شیمیایی به صورت دو ظرفیتی عمل می‌کند و در موارد کمی به صورت Zn⁺ و Zn²⁺ مشاهده می‌شود. از ترکیب‌های روی، هیدرات‌ها و کمپلکس‌های آن برای آبکاری بیشتر مورد مصرف قرار می‌گیرند و بی‌رنگ‌اند.

گرچه روی در گروهی قرار دارد که کادمیم و جیوه نیز در آن گروه هستند، اما ویژگی‌های شیمیایی روی بیشتر شبیه منیزیم است که تا اعضاء گروه خود. روی ترکیب‌های کمپلکس کوئوردینانسی و نیز ترکیب‌های الکترووالانسی و کوئوووالانسی دارد در اغلب ترکیب‌های کمپلکس، عدد کوئوردیناسیون آن ۴ است.

بهترین ترکیب های کمپلکس مورد مصرف در آبکاری روی، کمپلکس سیانید روی $Zn(Cn)^{2-}_4$ و کمپلکس هیدرواکسی و یا یون $Zn(OH)^{2-}_4$ ، کلرو کمپلکس ها و نمک های ساده کلرید، سولفات و فلو بورات ها هستند.

خطرهای روی و نمک های آن:

به طور کلی روی و ترکیب های آن به تنهایی چندان سمی نیستند، مگر اینکه با یون های سمی همراه باشند، که نمونه بارز آن یون سیانید است، نمک های درجه پایین روی مقادیری سرب و کادمیم به همراه دارند. از ترکیب های روی برای صنایع غذایی، فضایی و پمادها استفاده می شود، ولی کاربرد آن در تابع قوانین حکومتی است. همچنین نوشابه های اسیدی را نباید در ظرف های که دارای پوشش روی دارند، نگه داشت و بسته بندی کرد.

درجه خلوص:

فلز روی در تجارت به ۵ درجه تقسیم و فروخته می شود درجه ۱ آن خلوص ۹۹/۹۹ درصد و درجه ۵ نیز خلوص ۹۸ درصد دارد. آندهایی که در آبکاری روی به کار می روند، باید درجه خلوص بالایی باشند. معمولاً آندهای آبکاری روی را با منیزیم و آلومینیوم آلیاژ می کنند، تا ضمن آبکاری از برخی واکنش های احتمالی مضر آن جلوگیری شود.

آبکاری روی:

با توجه به پتانسیل الکترونگاتیوی روی (۰٫۷۶۷-)، انتظار می رود که نتوان آن را از محلول های آبی با روش الکتریکی انباشت کرد. ولی به علت پتانسیل بالای هیدروژن، امکان آبکاری برای اغلب قطعه های کار ممکن می شود در پاره ای موارد، مانند گرافیت که اورولتاژ کمتری در مقایسه به هیدروژن دارد، امکان انباشت از محلول های آبی مشکل و یا ناممکن است، این موضوع بیانگر آن است که آبکاری چدن هایی که دانه های گرافیت دارند را نمی توان با محلول های آبی روی، آبکاری کرد.

روی، آبکاری کرد.

وان های آبکاری روی را به سه گروه تقسیم می شوند:

۱- قلیایی سیانیدی

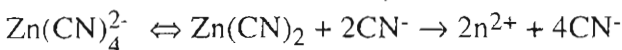
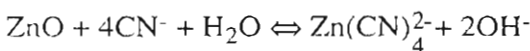
۲- قلیایی غیر سیانیدی

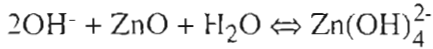
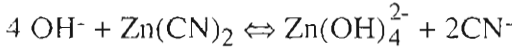
۳- اسیدی

در ضمن، هر یک از این گروه ها نیز به زیر مجموعه هایی تفکیک می شوند، مثلاً وان های سیانیدی به دو گروه سیانیدی قوی و سیانیدی ضعیف و وان های اسیدی به اسیدی سولفات، اسیدی کلرید و اسیدی فلورید تقسیم می شوند از وان های سیانیدی عادی روی، برای آبکاری معمولی آن استفاده می شود که قدرت پوشش دهی زیادی دارد. و کنترل آن نیز راحت تر است و به سبب تجربه سال ها، شرایط کاری مناسبی دارد. زیاد شدن آلاینده ها در ترکیب های سیانیدی و خنثی کردن آنها در کانال ها مشکل ساز است و هزینه های آبکاری را بالا می برد، در این راستا، استفاده از وان های کم غلظت سیانیدی، قلیایی و اسیدی برای جلوگیری از مشکل کاربردی وان های سیانیدی موثر است در این مورد تحقیقات زیادی انجام گرفته است، ولی با امتیازهایی که وان های سیانیدی معمولی دارند، در موارد مورد نظر به کار می روند.

وان های آبکاری روی سیانیدی:

وان های آبکاری سیانیدی روی، دارای یون های کمپلکس سیانید روی یون روی، سیانید آزاد و یون های هیدرواکسید هستند و برای متعادل کردن بار الکتریکی به کاتیون های سدیم و یا پتاسیم نیاز دارند. هنگامی که هر دو یون سیانید و هیدرواکسید کمپلکس می شوند، تعادل پیچیده می شود و فرمول های زیر که خلاصه ای از واکنش های فرایند مربوطه است، نشانگر این امر است.





به طور کلی، در وان های سیانیدی یون های سدیم و پتاسیم حضور دارند و یون های کمپلکس هیدروکسو در وان های سیانیدی مانند مس، نقره، طلا و قلع وجود دارند، ولی آنها در وان های روی این برتری را ندارند و احتمالاً عدم انحلال کافی نمک های روی در این وان پیش می آید ترکیب محلول های آبکاری سیانید روی در جدول ۵-۲ مشخص شده اند.

	g/L		مولاریته	
	تزیینی	حفاظتی	تزیینی	حفاظتی
روی	۲۰-۴۵	۴۵-۶۰	۰/۳-۰/۷	۰/۷-۰/۹
کل NaCN	۵۰-۱۴۰	۹۰-۱۵۰	۰/۷-۲	۱/۳-۲/۲
کل NaOH	۶۰-۱۲۰	۹۰-۱۴۰	۱/۵-۳	۲/۵-۳/۵
Na ₂ CO ₃	۲۰-۱۲۰	۳۰-۷۵	۰/۲-۱/۱	۰/۳-۰/۷
نسبت $\frac{\text{NaCN}}{\text{Zn}}$	۲/۵-۳/۱	۲-۲/۵	۲/۴-۲/۹	۱/۸-۲/۴
شدت جریان کاتدی A/m ^۲			۱۰۰-۹۰۰	
شدت جریان آندی A/m ^۲			۳۰-۴۵۰	
درجه حرارت C°			۲۰-۵۰	

جدول ۵-۲ - مشخصات حمام سیانیدی روی

در این فرمول عمده ترین موضوع نسبت غلظت عناصر کمپلکس سازهای هیدرواکسید، سیانید و غلظت روی است، روش های مختلفی برای کنترل این

عامل مطرح شدند که فرمول زیر نمونه ای از آنها است :



گرچه با روش های آنالیز می توان مقادیر مورد نظر را مستقیماً بر حسب گرم در لیتر به دست آورد، فرمول های بالا، اما فرمول دوم برای محاسبه هایی به کار می رود که نسبت $\frac{\text{NaCN}}{\text{Zn}}$ معمولاً ۲/۵-۳/۱ باشد و میانگین آن ۲/۷ است که برای آبکاری تزئینی به کار می رود. در مواردی نیز این مقدار ۲-۲/۵ است. اگر هدف از آبکاری بیشتر جنبه های حفاظتی باشد که معمولاً بر روی تسمه های فولادی و لوله های قطور و طویل انجام می شود، از این محدوده استفاده می شود. با توجه به پاره ای مشکلات و پیچیدگی هایی که در سیستم تعادلی بوجود می آید، مشکل بتوان به طور کامل سیانید، قلیایی ست و یون های هیدرواکسید آزاد را به دقت تعیین کرد.

با روش های آنالیز کمی می توان مقادیر سیانید و هیدرواکسید کل را تعیین کرد و با در دست داشتن نسبت های آنها وان های آبکاری را کنترل کرد.

کمپلکس های روی زمینه آبکاری را برای قطعه های کار فراهم می سازند، در حالی که انواع دیگر وان های آبکاری روی به طور نسبی تغییر می یابند. به هر صورت غلظت و تعداد روی در طیف گسترده ای، بدون اینکه به ویژگی پوشش ضرری برساند، تغییر می کند، همچنین باید در نظر داشت که کاهش غلظت مشکلاتی را در کنترل فرایندها و سایر عوامل وان های روی به وجود خواهد آورد. بنابراین، حفظ تعادل در وان های آبکاری روی مهم است و در همچنین اضافه کردن مواد شیمیایی و سایر مواد دیگر در غلظت های بالا ممکن است.

در وان های سیانیدی روی، بازده آند بیشتر از کاتد است، زمانی که سیستم آبکاری کار نمی کند، روی بر اثر واکنش های شیمیایی در الکترولیت حل می شود.

بنابراین، در این شرایط نمی توان با اضافه کردن نمک های روی وان را تنظیم کرد. و از فرمول های صفحه های قبل نیز مشهود است که تفاوت کمی بین مصرف اکسید روی (ZnO) و سیانید روی در نگه داری وان های آبکاری روی پدید می آید.

برخی از کمپلکس های روی در وان های قلیایی نتایج مطلوبی دارند و افزون بر این می توان پوشش های قابل قبولی را نیز از نمک زنکات قلیایی به دست آورد، که بعداً در این مورد بحث خواهد شد. از مواد افزودنی زیادی می توان برای براق کردن پوشش های روی استفاده کرد. با توجه به اینکه پوشش های روی معمولاً از ترکیبات کمپلکس زنکات (هیدرواکسو) به دست می آیند، بنابراین پژوهش ها نشان داده است که اضافه کردن مقدار کمی از سیانیدها، باعث افزایش کیفیت حمام های آبکاری می شود.

مناسب ترین غلظت سیانید در وان های آبکاری روی، تابع شرایط فرایند و دیگر اجزای تشکیل دهنده وان های آبکاری است. این مورد با نسبت های سیانید به روی برحسب گرم در لیتر و سیانید به گرم در لیتر روی بیان و کنترل می شود.

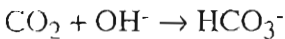
در مواردی نیز این نسبت با درجه حرارت تغییر می کند که این میدان تغییر بین ۲۰-۴۰ درجه سانتی گراد است این نسبت معمولاً ۲/۷ و میزان اپتیم تترانس درجه حرارت نیز ۳ درجه سانتی گراد است.

اگر نسبت $\frac{\text{NaOH}}{\text{Zn}}$ خیلی کم باشد، راندمان کاتد افزایش پیدا می کند و قدرت پوشش دهی و یا قدرت پرتاب تحلیل می رود. افزایش این نسبت اگر با شدت جریان بالا همراه باشد، در آن صورت بازدهی کاتد کاهش و قدرت پرتاب افزایش می یابد، هنگامی که این نسبت در حد مطلوب باشد، بخش هایی که به آنها جریان کمی می رسد، از پوشش بهتری برخوردار می شوند. میانگین بازده کاتدی در شدت جریان های ملایم، نمی تواند سطوح آبکاری را بیشتر تحت تاثیر قرار دهند در شدت جریان های بیشتر این بخش ها تحت تاثیر قرار می گیرند و نسبت به جریان دریافتی کمتر پوشش می گیرند. اگر این نسبت خیلی زیاد باشد، سرعت فرایند آبکاری قابل قبول است، اما با متصاعد شدن گاز همراه خواهد بود.

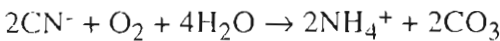
سیانیدهای آبکاری به روش های گوناگون در وان های تحلیل می روند، خارج شدن از وان، اکسیده شدن با مواد مختلف و ترکیب با گاز کربن دی اکسید محیط اطراف از واکنش های دیگر است. بنابراین اضافه کردن سیانید بر اساس آنالیزهایی که در فواصل معین از آبکاری ها انجام می شود ضروری است.

هیدرواکسیدها نقش های متفاوتی در وان های آبکاری روی بازی می کنند، آنها به هدایت الکتریکی و انحلال آن در وان کمک و میزان قدرت پوشش دهی را تنظیم می کنند، بنابراین، مقدار زیادی از سیانید روی در محلول های آبکاری به صورت زنکات (کمپلکس هیدرواکسو) است.

کربنات های موجود، و روان های آبکاری سیانید، همگی از ترکیب کربن دی اکسید هوا با محلول های سیانیدی به وجود می آیند.



و با اکسیده شدن سیانید



باید توجه کرد که معمولاً مقدار کربنات در وان های آبکاری سیانیدی کم و قابل چشم پوشی است. همچنین وجود مقدار کمی از آن نیز برای آبکاری مفید است، زیرا متعادل کردن غلظت الکترولیت را با خروج محلول تنظیم می کند و که مقدار آن ۵۰-۱۰۰ g/L است. در صورتی که لازم باشد می توان آن را با انجماد الکترولیت در ۵-۱۰ درجه سانتی گراد از سیستم خارج کرد در مواردی نیز با اضافه کردن آب آهک آن را رسوب می دهند.

برای براق کردن پوشش های آبکاری روی از مواد افزودنی مناسبی استفاده می شود، که معمولاً ترکیب های آلی هستند ترکیب های آلدئید و بیولفیت.

با توجه به اینکه روی عنصر الکترونگاتیو است (البته در سیستم علمی آن را جزء فلزهای الکتروپوزیو گروه بندی می کنند) در مواردی می توان آن را از محلول های آبی پوشش داد. جای تعجب نیست که وان های آبکاری روی، به مواد آلاینده حساس اند، برای جلوگیری از این نقیصه، معمولاً مقداری از نمک های سولفید و

یا پلی سولفید به وان های آبکاری اضافه می شود تا کادمیم و سایر فلزها به صورت رسوب نامحلول سولفید از محیط عمل دور شوند. از طرف دیگر سولفید رزی نیز در آب کم محلول است در صورتی که یون های سانیید و هیدرواکسید زیاد باشند. این رسوب حل خواهد شد. رسوب ایجاد شده برای فرایند آبکاری هیچ گونه مزاحمتی ندارد، زیرا در داخل لجن ته نشین می شود. با توجه به اینکه، رسوبات و لجن های موجود، در پایان برای سیستم مزاحمت فراهم می کنند، بنابراین با روش مناسب باید آنها را صاف کرد.

درجه حرارت وان های آبکاری سیانیدی روی معمولاً ۲۰-۵۰ درجه سانتی گراد است و در موارد خاص می تواند تا ۶۵ درجه سانتی گراد نیز برسد. در هر صورت، برای هر غلظت محلول آبکاری درجه حرارت معینی در نظر گرفته می شود. در کنترل درجه حرارت باید دقت کرد، زیرا مواد افزودنی پایدارتر می شوند و در این شرایط تجزیه سیانیدها نیز کاهش می یابد. باید توجه داشت. بعضی از مواد افزودنی، در درجه حرارت بالاتر پایدارتر می شوند. در صورتی که در آبکاری سیانید سرعت عمل بیشتر مد نظر باشند تا ظاهر آنها مثلاً، در قطعه های تسمه ای و پروفیل و امثال آنها که با روش مداوم نیز انجام می شود، از محلول های با درجه حرارت بالا استفاده می شود که در این شرایط می توان از محلول های رقیق نیز استفاده کرد. آندهای روی بر اثر عبور جریان الکتریکی حل می شوند، حتی زمانی که از وان جریانی عبور نمی کند، روی بر اثر برخی واکنش های شیمیایی حل می شود که بازده آن در مواردی ۱۰۰ درصد است. برای تنظیم انحلال آندها، سطوح آنها را با قشری از فولاد می پوشانند. البته در این شرایط باید جریان آندی زیاد باشد، در غیر این صورت بازده کم می شود. مناسب ترین شدت جریان آندی، تابع فرمول و درجه حرارت محلول الکترولیت است. با افزایش سیانید، هیدرواکسید و درجه حرارت، می توان از جریان بیشتر استفاده کرد هم زدن محلول آبکاری به طور مرتب انجام نمی شود، بنابراین، با هم زدن محلول نیز می توان شدت جریان بیشتر را فراهم کرد.

برای کم کردن هزینه های کنترل و نگه داری وان های قلیایی با توجه به مزایاهایی که دارند، اقدام های مهمی انجام شده است. وان بسیار رقیق سیانیدی در جدول ۵-۳ دیده می شود.

	مولار تیه	g/L
روی	0.1-0.3	7-20
کل سیانید	0.1-0.7	7-50
کلی NaOH	1.9-2.8	75-100
Na ₂ CO ₃	0.2-1	20-100
نسبت $\frac{NaCH}{Zn}$	1-2.3	1.0-2.5

جدول ۵-۳ وان سیانیدی رقیق آبکاری روی

این وان ها همانند وان های رایج (Conventionals) هستند و تنها کنترل آنها حساس است.

استفاده از حمام های رقیق باعث، کاهش فلزهای سنگین و سیانیدها، در پساب ها می شود تلاش های زیادی برای رفع آلاینده های محلول های سیانیدی انجام شده است. اساسی ترین راه استفاده از وان های غیر سیانیدی است، که نمونه ای از فرمول این نوع وان ها در جدول ۵-۴ دیده می شود که به نام های L.C.Z و N.C.Z مشهورند.

این نوع وان های محلولی را «سیانید آزاد منفی» می گویند ولی در این مورد فرمولاسیون خاصی توصیه نمی شود، زیرا که سیانید موجود در این محلول ها، آماده کمپلکس سازی با همه روی نیست. در این شرایط تنها به عنوان یک ماده افزودنی به شمار می روند تا یک لیگاند مورد نیاز کمپلکس سازی با توسعه کیفی عملکرد براق کننده ها، می توان حمام های آبکاری روی را بدون محلول های سیانیدی فرموله کرد (بدون سیانید روی = N.C.Z) که با بازده مناسبی عمل می کنند.

LCZ		NCZ	
g/L	مولاریته	g/L	مولاریته
5-15	0.08-0.2	5-15	0.08-0.2
70-100	1.8-2.5	70-100	1.8-2.5
5-15	0.07-0.2	0	0

جدول ۴-۵. وان های L.C.7 و N.C.7

فرایندهای وان های آبکاری L.C.Z و N.C.Z همانند وان های آبکاری معمولی هستند و کاستی های مربوطه نیز با استفاده از مواد افزودنی مناسب قابل پیشگیری است .

آبکاری روی اسیدی:

پوشش های روی را می توان از محلولهای اسیدی مختلف و در رأس آنها از سولفات و کلرید روی به دست آورد . تا سال ۱۹۶۰ از این روش بیشتر برای حفاظت ورق ، تسمه و سیم های فولادی استفاده می شد ، زیرا که در این روش سرعت عمل بالاست و هزینه آن نیز کم است و قدرت پرتاب و برآقیب نسبتاً قابل قبولی نیز دارد .

بر اساس پژوهش هایی که انجام شد ، با توجه به میزان آلایندهی پساب های وان های سیانیدی ، معلوم شد که اگر به محلول های کلریدی که به محلول های خنثی نیز معروف اند ، مواد افزودنی مناسب اضافه و شرایط آبکاری نیز فراهم شود ، می توان پوشش های براق و محکم و قابل رقابت با آبکاری سیانیدی و قلیایی روی به دست آورد .

گرچه وان های آبکاری سیانیدی و قلیایی از نظر برخی از عوامل آبکاری ویژگی های قابل قبول تری دارند ، ولی آلوده شدن محیط از پساب های آنها حمام های سولفاتی و کلریدی در اغلب موارد جایگزین این وان ها شده اند که نمونه ای از آنها را در جدول ۵-۵ می بینید .

عناصر تشکیل دهنده وان های آبکاری غیر سیانیدی g/L						
	I	II	III	IV	V	VI
ZnSO ₄ .7H ₂ O	۲۴۰	۳۶۰	۴۱۰	۲۴۰	۱۶۰	۴۸۰
NH ₄ Cl	۱۵	۳۰				
Na ₂ SO ₄			۷۵			
NaC ₂ H ₃ O ₂ .3H ₂ O		۱۵		۱۵		
NaCl					۳۰	۳۰
Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O				۳۰		
AlCl ₃ .6H ₂ O			۲۰			
H ₃ BO ₃					۲۰	۲۰۰
Licorice	۱			۱		
Glucose		۱۲۰				

جدول ۵-۵ - حمام اسیدی روی

جدول ۵-۵ که کاربرد فراوانی دارد، نمونه ای از وان های سولفاتی روی است. نمونه های کلریدی، فلوریدی، پرکلرات و سولفامیت نیز وجود دارند، ولی کاربرد آنها به اندازه سولفات نیست. همچنین فرایندهای غیر اسیدی مانند پروفوسفات، نیز در این چهارچوب قرار دارند.

می توان وان های آبکاری روی را از نمک های سولفات روی و کلرید روی تهیه کرد و در این مورد می توان از واکنش دادن روی با سولفوریک اسید و یا کلرید اسید

نیز استفاده کرد. همچنین برای افزایش رسانایی الکتریکی می توان به این نمک ها، املاح سدیم، آمونیوم و آلومینیوم، نیز اضافه کرد و بدین منظور به محلول وان ها اسید اضافه می کنند. مواد افزودنی باعث یکنواختی و براقی پوشش ها می شوند. که رایج ترین آنها دکسترین، لوریک اسید گلوکز، ژلاتین، B نفتول، گلوکول و مواد مشابه دیگر است که در جدول قبلی نشان داده شده اند. همچنین استفاده از جریان آلترناتیو معکوس (PR) پوشش نیز مناسب است.

برتری عمده این فرمول در آن است که می توان آنرا مستقیماً بدون عملیات قبلی بر روی چلن و آهن ریخته گری اعمال کرد. شدت جریان کاتدی حدود 1000 A/m^2 تا $300-500 \text{ A/m}^2$ است، اگر محلول هم زده شود، می توان آن را تا 1000 A/m^2 افزایش داد. شدت جریان آندی اهمیتی ندارد، درجه حرارت حدود $25-30$ درجه سانتی گراد است. PH محلول $3/5-4/5$ است و اگر آبکاری با آویز انجام شود، مقدار آن تا $0/3$ واحد PH قابل تنظیم است. با آبکاری به روش بارلی ممکن است به 5PH نیز برسد که در این شرایط اگر مواد شلاتی اضافه نشوند، احتمال رسوب روی وجود دارد. بازده آندی و کاتدی حدود 100 درصد است. همچنین آندبه طور شیمیایی نیز در وان حل می شود. در این شرایط قدرت پرتاب آن در مقایسه با قبل ضعیف است این وان های به آلودگی ها حساسیت زیادی دارند، بنابراین هنگامی که وان کار نمی کند، باید قطعه های کار را از آن بیرون کنید.

وان های آبکاری را می توان با استفاده از پودرهای روی تصفیه کرد. در حمل و نقل این پودر، باید دقت کرد. زیرا قابل اشتعال اند. اگر انحلال روی با بازده بیش از 100 درصد پیش می رود، به ندرت نیاز به افزودن نمک به وان احساس خواهد شد. فقط اضافه کردن مقدار کمی اسید به وان ها کافی است که رسانایی الکتریکی را متعادل سازد. آندهای ویژه (ZAM) که دارای آلومینیوم و جیوه اند، کمتر تحت تاثیر واکنش های شیمیایی قرار می گیرند و پوشش های بهتری نیز می توان از آنها به دست آورد. واهای جدید کلریدی خنثی که به عنوان جانشین وان های سبانییدی مطرح شده اند، با استفاده از یون آمونیوم تشکیل کمپلکس های روی می دهند.

برای تشکیل کمپلکس بیشتر باید از مواد شلاتی استفاده کرد که چگونگی آن در جدول ۵-۶ دیده می شود.

	g/L
روی	۲۵-۵۰
کلرید به صورت (Cl ⁻)	۱۰۰-۱۶۵
مواد شلاتی	۴۵-۹۰
PH	۶/۸-۷/۵

جدول ۵-۶ - وان خشی کلرید روی

چنانچه پیشتر نیز به وان LNZ و NCZ اشاره شده، این وان ها تابع فرایند عمومی آبکاری روی هستند با براق کننده های مناسب به کار می روند. اکنون چندین نمونه از وان های آبکاری روی که کاربرد آنها معلوم شده است، برای آشنایی با ترکیب و عملکرد آنها معرفی می شوند جدول ۵-۷.

اجزای تشکیل دهنده	07/gal	g/L
کل سدیم سیانید	۱۲/۳	۹۲
روی (فلز)	۴/۵	۳۴
سود (NaOH)	۱۰/۵	۷۹
درجه حرارت	۷۰-۱۰۰ F°	۲۱-۳۸ °C
شدت جریان	۱۰-۷۰ A/ft ²	۱-۸ A/dm ²

روی در کیسه های فولادی آنها

جدول ۵-۷ - وان سیانیدی روی که یک نمونه عمومی آن است .
با استفاده از غلظت بالای وان، می توان از شدت جریان باتری استفاده کرد که در آن صورت سرعت آبکاری نیز زیاد خواهد شد. نمونه زیر یکی از وان های

آبکاری سریع سیانیدی است.

اجزای تشکیل دهنده	oz/gal	g/L
روی (فلز)	۶/۵	۴۹
کل سیانید	۱۹	۱۴۲
NaOH	۱۶	۱۲۰
سدیم سولفید	۰/۱	۰/۷۵
شدت جریان	۳۰-۴۰ A/ft ²	۳/۲-۴/۳ A/dm ²
درجه حرارت	۱۰۴ F°	۴۰ C°

روی ۹۹/۹ درصد ورقی آند

(جدول ۵-۸)

فرمول زیر یکی از عمومی ترین فرمول های آبکاری سیانیدی است که در جدول ۵-۹ دیده می شود.

اجزای تشکیل دهنده	تزیینی		حفاظتی
	رقیق	معمولی	
Zn	۷-۲۰	۲۰-۴۵	۴۵-۶۰
کل ZnCN	۷-۵۰	۵۰-۴۰	۹۰-۱۵۰
کل NaOH	۷۵-۱۱۰	۶۰-۱۲۰	۹۰-۱۴۰
Na ₂ CO ₃	۲۰-۱۰۰	۲۰-۱۲۰	۳۰-۷۵
نسبت $\frac{NaCN}{Zn}$	۱-۲/۵	۲/۵-۳/۱	۲-۲/۵

(جدول ۵-۹)

فرمول زیر برای آبکاری قطعه های آلومینیوم به کار می رود .

اجزای تشکیل دهنده	07/gal	g/L
Zn(CN) ₂	۸	۶۰
NaCN	۵٫۶	۴۲
NaOH	۱۰/۵	۷۸٫۵
درجه حرارت	۷۵-۹۵	۲۴-۳۵
شدت جریان	۵-۵۰	۰٫۵۴-۵٫۴

(جدول ۵-۱۰)

فرمول وان زیر برای آبکاری منیزیم از وان سیانیدی روی در نظر شده است که با غوطه وری، روی بر سطح منیزیم می نشیند و سپس در وان سیانیدی، روی آبکاری می شود .

اجزای تشکیل دهنده	07/gal	g/L
(۱) Na ₄ P ₄ O ₇	۱۶	۱۲۰
ZnSO ₄ H ₂ O	۴	۳۰
NaF	۰٫۶۷	۵
Na ₂ CO ₃	۰٫۶۷	۵
PH	۱۰٫۲-۱۰٫۴	
(۲) Na ₂ EDTA	۳۰	۲۲۵
ZnCO ₃	۴٫۵	۳۴
اسید بوریک	۶	۴۵

(جدول ۵-۱۱)

فرمول وان زیر نیز نمونه هایی برای آبکاری با بارل سیانید روی می باشد .
فرمول (۱)

اجزای تشکیل دهنده	oz/gal	g/L
روی (فلز)	۴٫۵	۳۴
Zn(CN) ₂	۸	۶۰
NaOH	۱۰-۱۲	۷۵-۹۰
NaCN	۵-۶	۴۰-۴۵
شدت جریان	۲-۱۰ A/ft ²	۰٫۲-۱٫۱ A/dm ²
درجه حرارت	۸۰-۸۵ F°	۲۷-۲۹ C°
ولتاژ	۱۰-۱۵ ولت	
آنها	روی و فولاد	
براق کننده	۰٫۰۳	

(جدول ۵-۱۲)

فرمول (۲)

اجزای تشکیل دهنده	oz/gal	g/L
فلز روی	۴٫۵	۳۴
NaOH	۱۰٫۵	۷۹
کل سیانید	۱۲٫۵	۹۲

(جدول ۵-۱۳)

سایر شرایط همانند فرمول (۱)

فرمول (۳)

اجزای تشکیل دهنده	07/gal	g/L
فلز روی	۴/۵	۳۴
NaOH	۸	۶۰
کل سیانید	۱۰/۵	۷۹

(جدول ۱۴-۵)

در آبکاری سیانیدی نسبت‌هایی بین درجه حرارت و سیانید به روی وجود دارد.

درجه حرارت C°	نسبت
۲۱-۲۷	۲/۷
۲۹	۲/۷۵
۳۲	۲/۸
۳۵	۳
۳۸	۳/۱

(جدول ۱۵-۵)

پس از آبکاری قطعه‌های فولادی با کروم و مولیبدن ، غلظت وان به صورت زیر خواهد بود .

اجزای تشکیل دهنده	07/gal	g/L
روی (فلز)	۶-۶/۵	۴۵-۴۹
NaCN	۱۴-۱۶	۱۰۵-۱۲۰
NaOH	۱۴-۱۶	۱۰۵-۱۲۰

(جدول ۱۶-۵)

فرمولهای آبکاری اسیدی روی به قرار زیر است:

(۱)

اجزای تشکیل دهنده	07/gal	g/L
ZnSO ₄ .7H ₂ O	۴۰	۳۰۰
آمونیم کلرید	۲٫۵	۲۰
آلومینیوم سولفات	۵	۳۸
بوریک اسید	۳	۲۲
اکسترین	۲	۱۵

(جدول ۵-۱۷)

(۲)

اجزای تشکیل دهنده	07/gal	g/L
ZnSO ₄ .7H ₂ O	۳۲	۲۴۰
آمونیم کلرید	۲	۱۵
آلومینیوم سولفات	۴	۳۰
سدیم استات	۲	۱۵
لیکوریس (Licorice)	۰٫۱۳	۱

(جدول ۵-۱۸)

(۳)

اجزای تشکیل دهنده	07/gal	g/L
ZnSO ₄ .7H ₂ O	۴۸	۳۶۰
آمونیم کلرید	۴	۳۰
سدیم استات	۲	۱۵
گلوکز	۱۶	۱۲۰

(جدول ۵-۱۹)

(۴)

اجزای تشکیل دهنده	g/L
استات روی	۳۰-۹۰
سیتریک اسید	۴۵-۲۷۰
تامپون	PH۴-۵/۵

(جدول ۵-۲۰)

اجزای تشکیل دهنده	g/L
سولفات روی	۱,۳-۱,۶
اسید سیتریک (برحسب یون)	۰,۱۵-۰,۳
ساکارین (ساخارین)	۰,۰۸-۰,۱۲
پاراتولوئن سولفونامید	۰,۰۰-۰,۰۲
PH	۲,۳-۲,۵

(جدول ۵-۲۱)

(۵)

اجزای تشکیل دهنده	g/L
سولفات روی	۱۵۰
استات روی	۲۰۰
آمونیم کلرید	۳۰
بوریک اسید	۳۰
مانیتول	۵۰
HCL	۱۰۰cc

(جدول ۵-۲۲)

(۶) از این محلول برای آبکاری قدی استفاده می شود .

اجزای تشکیل دهنده	g/L
ZnSO ₄ .7H ₂ O	۳۰۰
سدیم استات	۱۵
آمونیم کلرید	۳۰
Aquadag (محلول	۳۰
کلویدی گرافیت در	
آب)	

(جدول ۲۳-۵)

لازم به یادآوری است که حساسیت وان های اسیدی در شدت جریان های بالاتر نسبت به آلودگی ها خیلی بیشتر از شدت جریان کم است . البته حساسیت در جریان های بالاتر بیشتر نسبت به آلاینده های فلزی است .

نمونه ای از وان های اسیدی فلوروبورات روی :

(۱)

اجزای تشکیل دهنده	g/L
روی فلوروبورات	۳۰۰
آمونیم کلرید	۲۷
آمونیم فلوروبورات	۳۵
لیکوریس	۱
درجه حرارت	۵۴°C
شدت جریان کاتدی	۸۶٫۴ A/dm ²
PH	۳٫۵-۴

(جدول ۲۴-۵)

اجزای تشکیل دهنده	g/L	(۲)
روی فلوپورات	۳۷۵	
آمونیم کلرید	۳۴	
آمونیم فلوپورات	۴۵	
لیکوریس	۱٫۵	
PH	۳٫۵-۴	

(جدول ۵-۲۵)

اجزای تشکیل دهنده	g/L	(۳)
روی فلوپورات	۲۰۰	
آمونیم کلرید	۵۴	
آمونیم فلوپورات	۳۵	
لیکوریس	۱	
و یا دکستروز	۸۰	
درجه حرارت	۲۶-۴۰°C	
PH	۳٫۵-۴	

(جدول ۵-۲۶)

اجزای تشکیل دهنده	g/L	(۴)
روی فلوپورات (Zn(BF ₄) ₂)	۱۸۰	
آمونیم فلوپورات	۳۰	
بوریک اسید	۲۵	
بتانفتول	۱	
درجه حرارت	۲۰-۳۰°C	
شدت جریان کاندی	۴٫۳-۹٫۷	
PH	۵-۵٫۴	

(جدول ۵-۲۷)

تنظیم شرایط آبکاری وان های روی حایز اهمیت است ، مثلاً اگر درجه حرارت از حد اپتیم ۵ درجه سانتی گراد انحراف پیدا بکنند ، در بازده و کیفیت پوشش اثر فراوانی خواهد داشت فرمول های زیر برای وان های NCZ و LCZ هستند .

اجزای تشکیل دهنده	NCZ	g/L
Zn فلز		۵-۱۵
NaOH		۷۰-۱۵۰
براق کننده آلی		حدود ۱

(جدول ۵-۲۸)

اجزای تشکیل دهنده	LCZ	g/L
روی (فلز)		۵-۱۵
NaOH		۷۰-۱۰۰
NaCN (کل)		۵-۱۵
براق کننده آلی		۱

(جدول ۵-۲۹)

نمونه ای از وان های کلریدی آبکاری روی
(۱)

اجزای تشکیل دهنده	g/L
ZnCl ₂	۱۳۵
NaCl	۲۳۵
AlCl ₃ -6H ₂ O	۲۲٫۵
PH	۳-۴

(جدول ۵-۳۰)

اجزای تشکیل دهنده	g/L	(۲)
ZnCl ₂	۷۶-۱۵۲	
NaCl	۷۶-۱۵۲	
NaF	۲,۳-۱۶,۶	
AlCl ₃	۱,۵	
PH	۳,۵-۵,۴	

(جدول ۵-۳۱)

نمونه ای از وان فلوبورات

اجزای تشکیل دهنده	g/L
Zn(BF ₄) ₂ روی فلوبورات	۲۰۰
NH ₄ Cl	۵۴
NH ₄ BF ₄	۳۵
لیکوریس	۱

(جدول ۵-۳۲)

PH محلول باید حدود ۳/۵-۴، درجه حرارت ۲۷-۳۵ درجه سانتی گراد، شدت جریان کاتدی ۲,۵-۸,۵ A/dm² نسبت آند و کاتد ۱/۱ باشد.

ضخامت و ویژگی های پوشش های آبکاری روی :

در استانداردهای ASTM حداقل ضخامت روی برای کاربردهای مختلف در نظر گرفته شده است و براساس طبقه های LS-GS و RS هستند که ضخامت ۲۵μ، ۱۳μ و ۳,۸μ مورد نظرند.

فصل ششم

آبکاری کادمیم

کادمیم عنصری است در ردیف IIB و پایین روی در جدول تناوبی قرار گرفته است و عنصر کم یابی است و بمقدار $0.5/1000$ در لیتوسفر وجود دارد. پراکندگی آن در سطح زمین به اندازه نقره و جیوه است. نخستین بار در سال ۱۸۷۱ در کانی روی کشف شد و نام سنگ معدن آن کالامین است.

تهیه آن با کمک ذوب کردن کافی های روی است و بطور غیر مستقیم به دست می آید. میزان تولید سالیانه آن حدود ۲۰۰۰۰ تن است و قیمت آن نیز در بازارهای جهانی همواره در نوسان است، و حدود نیمی از کادمیم تولید شده، صرف آبکاری می شود. سایر موارد مصرف آن در ساختن پیل های الکتروشیمیایی و آلیاژهای زودگداز است. همچنین برای جذب نوترون های کند در واکنش های صنایع هسته ای به کار می رود و از ترکیب های آن در تهیه رنگ و تثبیت کننده رزین ها و سل های فتوولتایی استفاده می شود. اگر استفاده از سلهای خورشیدی از نظر اقتصادی به صدمه شود، در این زمینه نیز کاربرد خواهد یافت. درجه خلوص کادمیم ۹۹/۹۹ درصد است و با این درجه خلوص به عنوان آند در آبکاری مصرف می شود ویژگی های مورد نظر آن در آبکاری، در جدول شماره ۱-۶ گردآوری شده است. کادمیم نیز مانند روی از نظر سختی و چکش خواری مورد توجه قرار نمی گیرد و در ترکیب های شیمیایی به صورت دو ظرفیتی عمل می کند و ترکیب یک ظرفیتی آن قابل توجه نیست میل ترکیبی کادمیم نسبت به ترکیب های کمپلکس و تشکیل کوئوردیناسیون با لیگاندهای مختلف از روی بیشتر است، این ترکیب های نیز به پیوندهای کووالانسی و پیوندهای یونی گرایش دارند، از طرف دیگر، برعکس روی عنصر آمفوتر نیست و بنابراین نمی تواند کمپلکس های هیدراکسی آنیونیک به وجود آورد ولی می تواند با لیگاندهای مختلف کمپلکس های متفاوتی به وجود می آورد. مهم ترین کمپلکس مورد مصرف در آبکاری کادمیم، سیانیدها

$\text{cd}(\text{CN})_4^{2-}$ هستند که بر اساس واکنش زیر به دست می آید:



Atomic number.	48
Atomic weight	112.40
Electrochemical equivalent, mg/C	0.5824
Electrochemicalt equivalent, g/A.h	2.097
Electronic configuration	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d$
Melting point, °C	321
Boiling point, °C	767
Density, g/cm ³ , 25°C	8.65
Crystal structure	hcp
Electrical resistivity. $\mu\Omega\text{-cm}$, 0°C	6.83
Hardness, MPa*	300-500
Stress. MPa ^{1/2}	-3.5 i to 21
Tensile strength. MPa ⁺	70
Standard electrode potential, E°, 25°C, V	-0.4029
$\text{Cd}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	

جدول ۱-۶- ویژگی های کادمیم

میزان الکترونگاتیویته کادمیم همسان روی نیست، زیرا اگر پودر روی به محلول های کادمیم اضافه شود، کادمیم از محلول آزاد خواهد شد. به رغم این ویژگی، پوشش های کادمیم می توانند به عنوان پوشش محافظ از خوردگی قطعه های فولادی و آلیاژهای دیگر آهن جلوگیری کنند، کادمیم در پاره ای از اسیدهای آلی و نمک های معدنی حل می شود، اغلب نمک های کادمیم محلول اند. نمک های نامحلول آن کادمیم فری سیانید، کادمیم فروسیانید، کادمیم آرسنات، کادمیم کربنات، کادمیم فسفات و کادمیم اگزالات هستند.

خطره های کادمیم:

بر خلاف روی که ترکیب های آن چندان سمی نیستند، ترکیب های کادمیم سمی

هستند و اثرات مسمومیت آنها در حد جیوه و آرسنیک است بنابراین، در ظروف هایی که با کادمیم پوشش داده می شوند، نباید مواد غذایی و موادی مشابه آنها نگه داری شوند. میزان تبخیر کادمیم در درجه حرارت متوسط هم بالاست و بدین سبب، ذوب و ریخته گری آن در محیط های کاملاً مناسب انجام می شود. همچنین فرایندهای جوشکاری و آبکاری با کادمیم به خوبی انجام می شود. در جوشکاری آن نیز باید نکته های ایمنی و حفاظتی را کاملاً رعایت کرد. ورود بخارهای آن سیستم منفی عوارض خطرناکی در پی خواهد داشت.

آبکاری کادمیم:

در جایی که نمی توان از روی برای آبکاری استفاده کرد، از کادمیم استفاده می شود. با توجه به گرانی و سمی بودن آن، تنها زمانی از آبکاری کادمیم استفاده می شود که امکان آبکاری روی ممکن نباشد. گرچه بعضی از ویژگی های ایجاد شده توسط کادمیم بسیار بالاتر از روی است، عوارض آن بیشتر از روی است. خوردگی حاصل از حرکت و چرخش قطعه های کار بر روی پوشش های کادمیم چندان اثر گذار نیستند و نیز در پوش های آن حباب های هوا که عوارض بعدی دارند، کمتر پدیدار می شود. به آسانی بر روی آهن ریخته گری و فولاد مالیس آبکاری می شود، بنابراین، پیش از آبکاری روی، به عنوان آستری نازک کاربرد زیادی دارد. برعکس روی در مقابل مواد قلیایی مقاوم است بنابراین، برای حفاظت روی در برابر عوارض نمک های دریایی و اتمسفر نیز به کار می رود. از این ویژگی ها در وسایل و تجهیزات نظامی بیشتر استفاده می شود. ولی قیمت زیاد و عوارض دیگر آن باعث شده است که کاربرد کمتری داشته باشد.

آبکاری کادمیم معمولاً با محلول های سیانیدی انجام می شود، در اینجا نیز عارضه آلاینده گی سیانید باعث شده است که از محلول های دیگری از شمار فلوبورات، سولفات و کلریدها نیز برای این کار استفاده شود که نمونه هایی از این وان های آبکاری در جدول های صفحه بعد مشاهده می شود.

	Still	Barrel
Cadmium oxide, g/L	25-35	17-23
molarity	0.19-0.27	0.13-0.18
cadmium metal, g/L	22-31	15-20
Sodium hydroxide, g/L*	15-22	10-14.5
Sodium cyanide, g/L	75-90	90-100
molarity	1.1-1.3	1.3-1.45
Addition agents, g/L	0.1-15	0.1-15
Cathode current density, A/m ²	150-400	-
Anode current density, A/m ²	200	
Temperature, °C	20-30	

(جدول ۲-۶) - وان سیانیدی کارمیم

نمونه دیگری از وان با بازده بالای سیانیدی به صورت زیر است :

اجزای تشکیل دهنده	07/gal	g/L
کادمیم اکسید	۱۳٫۸	۱۰۲٫۷
سدیم سیانید	۳۱٫۷	۲۳۶٫۳
شدت جریان	۳۶	۴ A/dm ²

این وان در شدت جریان زیاد بازده کاتدی زیادی دارد، ولی پوشش آن دانه دانه به نظر می رسد نمونه دیگری از وان بارلی کادمیم سیانید

اجزای تشکیل دهنده	07/gal
کادمیم اکسید	۲٫۳-۳
کل سدیم سیانید	۱۶-۱۸
سدیم هیدرواکسید	۲-۳
شدت جریان	۵-۱۰ A/ft ²

معمولاً برای ترمیم وان های سیانیدی کادمیم، کادمیم اکسید به آنها اضافه می شود این ماده باعث به وجود آمدن سدیم هیدرواکسید در سیستم می شود که در فرمول قبلی نشان داده شده است. ترکیب کمپلکس کادمیم سیانید به طور کادل روشن نشده است و اغلب آن را به صورت $cd(CN)_4^{2-}$ می نویسند. در کنترل وان های سیانید کادمیم، معمولاً کل سیانید سیستم به جای سیانید آزاد کنترل و تعیین می شود. زیرا کل سیانید و عنصر کادمیم برای آنالیز وان های آبکاری کادمیم مورد توجه است. کم و زیاد شدن عادی سدیم هیدرواکسید و روان آبکاری کادمیم چندان مهم نیست. همچنین با زیاد شدن فلز کادمیم که در حقیقت به صورت cdn به وان اضافه می شود، میزان سدیم هیدرواکسید هم زیاد می شود. این مورد نیز کم و بیش با تفاوت های بازده کاتدی و آندی به طور خودکار کنترل می شود. بنابراین، ترمیم وان های آبکاری با کادمیم اکسید نباید از حد عادی تجاوز کند.

شاید نخستین بار از مواد افزودنی براق کننده در آبکاری کادمیم استفاده شده باشد. ساز و کار این مواد بر اساس ترکیب های گوناگونی دارند، متفاوت است این مواد شامل ترکیب های کلوئیدی چسب، ژلاتین، مواد پروتئینی، ترکیب های هتروسیکل، آلدئیدهای اروماتیک و مواد براق کننده دیگر معدنی است که بیشتر ترکیب های نیکل و کبالت هستند.

بازده کاتدی آبکاری کادمیم ۹۰-۹۵ درصد است و با زیاد شدن محتوای کادمیم در وان، این مقدار نیز افزایش می یابد، هم زدن و بالا بودن درجه حرارت نیز بر بازده آبکاری اثر مثبت دارد، ولی با زیاد شدن مقدار مواد براق کننده و سیانید، بازده آبکاری کاهش می یابد. کربنات اثر چندانی بر بازده آبکاری ندارد، بازده آند ۱۰۰ درصد است، مگر اینکه سیانید زیادتی داشته باشد و به طور موثری نیز پلاریزه شده باشد.

قدرت پرتاب و پوشش وان های آبکاری سیانیدی بالا و کنترل آنها نیز خیلی راحت است. زیرا با هال سل و سایر روش های ساده آنالیزی پاسخگوی موارد مورد نظرند.

این وان‌ها نیز، مانند تمامی وان‌های آبکاری احتمال آلوده شدن به مواد آلی و غیرآلی را دارند، تالیم، سرب، آنتیمون، آرسنیک، قلع، نقره، در پلاریزاسیون کاتدی نیترات‌ها و کرومات‌ها موثرند. این آلودگی‌ها را می‌توان با استفاده از اسفنج کادمیم یا پودرهای روی و یا با جریان کم دور ساخت.

سدیم کربنات از تجزیه سیانیدها و با جذب کربن دی‌اکسید هوا، به وجود می‌آید، تا زمانی که میزان آن به 50 g/L نرسد، خطرناک نیست. سدیم کربنات را می‌توان با روش که در وان‌های سیانیدی روی مطرح شد (با روش خنک کردن) از محیط آبکاری دور کرد. پیشتر اشاره شد که شاید نخستین بار از مواد براق‌کننده در وان‌های آبکاری کادمیم استفاده شده باشد و فرمول‌های زیر نمونه‌ای از این وان‌هاست:

اجزای تشکیل دهنده	g/L
کادمیم اکسید	۱۹-۴۷
سدیم سیانید	۶۰-۱۵۰
ژلاتین	۰٫۱-۰٫۵
نیکل سولفات	۰٫۲-۰٫۸
درجه حرارت	$20-40^\circ\text{C}$
شدت جریان	$0.5-5 \text{ A/dm}^2$
ولتاژ	۱٫۵ ولت
لیست سطح آند به کاتد	۲:۱

فرمول دیگری به این شرح زیر است:

اجزای تشکیل دهنده	g/L
کادمیم اکسید	۲۵-۵۰
سدیم سیانید	۶۰-۱۱۲
روغن قرمز ترک	۰٫۵-۱
نیکل سولفات	۰٫۲-۰٫۵
سدیم هیدر اکسید	۱۲-۲۵
درجه حرارت	۲۰-۴۰°C
شدت جریان کاتدی	۰٫۵-۵ A/dm ²
ولتاژ	۱٫۵ ولت
نسبت سطح آند به کاتد	۲:۱

نکته مهم در هر دو وان نسبت سدیم سیانید به کادمیم است که حدود ۳/۵ است و یا کل سیانید به کادمیم است که حدود ۰٫۳ است که باعث انحلال آند و رسانایی الکتریکی محلول می شود.

هنگامی که با اضافه کردن روغن قرمز ترکی، قدرت پرتاب عادی می شود. وقتی که کادمیم از محلول های سیانیدی آبکاری می شود، در پوشش های آن نیز مانند، روی ترک های حاصل از گاز هیدروژن مشاهده می شود. وقتی که این ترک های جدی می شوند، به ناچار باید از وان های اسیدی استفاده کرد. فرمولی که در زیر آمده است یک وان سیانیدی با ترک های کم در پوشش و یا فلز بالا و سیانید کم است.

اجزای تشکیل دهنده	g/L
کادمیم اکسید	۹۰-۱۳۱
سدیم سیانید	۱۳۵-۱۶۵
سدیم نیترات	۲۹٫۲-۷۱٫۲
مواد افزایش دهنده قدرت پرتاب	۰٫۱۲-۰٫۲۶
شدت جریان	۲٫۲-۱۱٫۱ A/dm ²
درجه حرارت	۲۵-۴۹°C
نسبت سطح آند به کاتد	۲:۱

کاتدی این وان ۸۵-۹۵ درصد است و آند نیز از گلوله های کادمیم به وجود می آید. و وان نیز باید به طور مرتب صاف شود. میزان سدیم هیدرواکسید نیز باید درصد ۳۰-۹۰ g/L ثابت نگه داشته شود. مقدار سیانور آزاد نیز باید ۳۰ g/L باشد و گر نه ترک در پوشش به وجود خواهد آمد.

وان های اسیدی کادمیم:

با توجه به کاستی های مطروحه در مورد وان های سیانیدی کادمیم، استفاده از وان های اسیدی، به ویژه فلوبورات، مطرح شده است که نمونه ای از این وان ها در زیر دیده می شود.

	Range	Average
Cadmium fluoborate, Cd(BF ₄) ₂ g/L	150-300	250
Molarity	0.5-1	0.87
Ammonium fluoborate, NH ₄ BF ₄ g/L	60-120	90
Molarity	0.6-1.1	0.86
Boric acid, H ₃ BO ₃ g/L	20-30	25
Molarity	0.3-0.5	0.4
Fluoboric acid, HBF ₄ , to PH	1-4	2.5-3
Licorice, g/L	1-2	1
Temperature, °C	10-40	25
Current density, A/m ²	100-600	300

وان های فلوپورات نیز مانند وان های خنثی کلریدی هستند و نتایج به دست آمده از این نوع وان ها به اندازه وان های سیانیدی است .

وان آبکاری کادمیم فلوپورت سمی نیست . این وان پایدار و به سادگی قابل کنترل است و قدرت پرتاب رسانایی کمتری در مقایسه با وان های سیانیدی کادمیم دارد . ولی مزایایی از شمار بازده ۱۰۰ درصد الکتریکی دارد و به کنترل کمتری نیاز دارد .

هنگامی که از کافتین و یا سدیم پارافنل سولفونات ، به عنوان براق کننده استفاده می شود باید غلظت آنها ۱g/L باشد در این صورت پوشش دانه ای به وجود می آید که نمونه ای از این فرمول ها در زیر ارائه می شود .

اجزای تشکیل دهنده	g/L
کادمیم فلوپورات	۲۴۰
آمونیم فلوپورات	۹۰
بوریک اسید	بمقدار کافی
براق کننده	۱
PH	۳
درجه حرارت	۲۰-۳۰°C
شدت جریان	۲٫۲-۶٫۵ A/dm ²

غلظت کادمیم فلوپورات بر حسب شرایط کار ، می تواند به میزان ۱۸۸-۳۰۰/L و در لیتر تغییر کند ، ولی معمولاً ۲۴۰-۲۱۰ g/L است و PH نیز ۳-۴/۲ است و راندمان آندی نیز ۱۰۲-۱۰۴ درصد و نسبت سطح آند به کاتد ۱ : ۲ است . افزون بر وان های فلوپورات از وان های سولفامات کادمیم نیز برای آبکاری استفاده می شود .

وان های آبکاری سولفامات کادمیم:

وان های آبکاری کادمیم سولفامات اولیه دارای قدرت پرتاب و پوشش کس- داشتند و پوشش به دست آمد دانه ای و چسبندگی نیز ناکافی بود. با پژوهش و تحقیق در زمینه مواد افزودنی به این وان ها، باعث توسعه و کارایی آبکاری آنها شد. که نمونه از آن های مشاهده می شود.

اجزای تشکیل دهنده	g/L
کادمیم سولفامات	۳۱۵
کادمیم فلز	۱۱۵/۵
بوریک اسید	۳۰
درجه حرارت	۲۵°C
PH	۳/۷
آند	کادمیم با درجه خلوص بالا
بازده کاتدی	٪۱۰۰

نمونه دیگری از وان های سولفامات کادمیم:

اجزای تشکیل دهنده	g/L
کادمیم سولفامات	۳/۵
کادمیم (فلز)	۱۱۵/۵
آمونیم سولفات	۳۰
نیکل سولفات	۱/۸
درجه حرارت	۲۵°C
PH	۴/۱
آند	کادمیم خالص
بازده کاتدی	٪۱۰۰

پوشش به دست آمده، از این وان دارای هسته است ولی سفید است و خلل و فرج کمتری در مقایسه با سایر وان ها دارد. این امر نیز باعث ترک خوردگی می شود، زیرا هییدروژن محبوس می ماند و سرانجام باعث ترک در پوشش می شود.

در این راستا می توان از سدیم B که نفتالین با غلظت 1g/L به عنوان براق کننده استفاده کرد برای آبکاری کادمیم وان های متعددی به کار می روند که نمونه ای از آنها به این شرح است:

۱- وان گلیسینات

اجزای تشکیل دهنده	g/L
گلیسین	۱۷۰
کادمیم سولفات ($\text{cdso}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	۲۵۶
آمونیاک	۵۰۰ ml
آب	تا یک لیتر
درجه حرارت	25°C
شدت جریان	$1,66\text{ A/dm}^2$

۲- وان، کادمیم آستات متانول

اجزای تشکیل دهنده	g/L
متیل الکل	یک لیتر
کادمیم آستات ($\text{cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	۲۴۰
درجه حرارت	0°C
شدت جریان	$1,66\text{ A/dm}^2$

۳- وان تری اتانول آمین

اجزای تشکیل دهنده	g/L
تری اتانول آمین	۲۰۰ ml
کادمیم سولفات (cdSo ₄ .8H ₂ O)	۲۵۶
آب	تا یک لیتر
درجه حرارت	۲۵c°
شدت جریان	۲/۷۷A/dm ²

همچنین برای زدودن پوشش کادمیم از روی قطعه های کار، مانند فولاد، برنج، مس قطعه های ریخته گری روی، از محلول الکترولیتی زیر استفاده می شود، البته در این مورد محلول های فراوان دیگری نیز وجود دارد.

اجزای تشکیل دهنده	درصد وزنی
اورتد نفریک اسید	۶۱-۸۶
سولفوریک اسید	۵-۱۲
استیک اسید گلاشیل	۳-۶٫۵
آب	۶-۲۵

برای زدودن پوشش کادمیم از کاتدهای مسی استفاده می شود. شدت جریان نیز $۵٫۵-۱۶٫۶A/dm^2$ و سطح کاتد نیز ۲-۴ برابر آن است.

ویژگی های پوشش های کادمیم:

بر اساس استانداردهای ASTM سه نوع پوشش بر پایه NS، OS و TS برای پوشش های کادمیم وجود دارد. این استانداردها نیز، مانند استانداردهای روی اختیاری هستند و اجباری در اجرای آنها وجود ندارد.

بنابراین، بر اساس این استاندارد، ضخامت کادمیم $۱۳\mu m$ ، $۸\mu m$ و $۴\mu m$

است .

باید توجه کرد که این ضخامت های پیشنهادی ، نصف ضخامت پوشش های روی است . این موضوع بیانگر آن است که مقاومت کادمیم در شرایط یکسان ، دو برابر روی است . برای براق کردن پوشش کادمیم نیز می توان از محلول های ۵/۰-۱ درصد نیتریک اسید استفاده کرد و افزون بر نیتریک اسید ، می توان از برومیک اسید و کرومیک اسید نیز استفاده کرد . مدت انجام این فرایندها حدود یک دقیقه است ، گرچه مقداری از پوشش کادمیم نیز از بین می رود .

فصل هفتم

آبکاری مس (cu)

مس فلزی سابقه کشف و کاربرد آن به ۶۰۰۰ سال پیش می‌رسد نماد آن از نام لاتین آن (Cuprum) گرفته شده است که ریشه آن از جزیر قبرس (Cyprus) است. کانی‌های این فلز در تمام نقاط دنیا پخش شده است و مقدار آنها نیز زیاد است. مهم‌ترین سنگ معدن آن سولفید، اکسید و کربنات مس است. حدود ۰/۰۰۷ درصد سنگ‌های زمین را تشکیل می‌دهد به عبارت دیگر حدود ۷۰ g/t لیتوستن است در آب‌ها نیز به مقدار ۰/۱-۰/۱۱ ppm یافت می‌شود.

مس در اغلب کشورهای جهانی حدوداً ۵۰ کشور کانی‌آرایی و تصفیه می‌شود. مس ناخالص کاربرد چندانی ندارد، تنها زمانی که درجه خلوص آن به ۹۹/۹۸ درصد برسد، می‌تواند برای کاربردهای صنعتی مفید باشد، زیرا کمترین مقدار ناخالصی در ویژگی آن، به ویژه در رسانایی الکتریکی آن تاثیر منفی می‌گذارد.

مس موارد مصرف فراوانی دارد. گرچه مصرف آن به صورت خالص زیاد است ولی ترکیب‌های شیمیایی و آلیاژهایی که از آن تهیه می‌شوند نیز کاربردهای فراوانی دارند، کاربرد آن تابع هدایت حرارتی و الکتریکی آن در صنایع است، تنها نقره در این ویژگی بالاتر از مس است. در گذشته از مس برای ساختن کلیه وسایل زندگی، از جنگ افزار گرفته تا لوازم خانگی و تزئینی استفاده می‌شد، سپس با آلیاژهایی که از مس تهیه شد، این کاربرد توسعه زیادی یافت. تا این اواخر، اغلب ظروف پخت و پز از مس و آلیاژهای آن بود و حتی امروزه نیز در اغلب کشورهای جهان سوم ظرف‌های مسی کاربرد فراوانی دارند.

مس دارای ویژگی یعنی است. کلیه ویژگی‌های لازم در آبکاری در جدول ۷-۱ گردآوری شده است.

مس فلزی است چکش‌خوار و نرم، در مجاورت هوا، قشری از آن اکسید می‌شود که اغلب به صورت هیدرواکسی و کربنات درمی‌آید در تماس با گازهای

سولفوردار. به صورت هیدروکسی سولفیت درمی آید که باعث جلوگیری از لحیم کاری آن می شود و به این سبب اغلب قطعه های مس که در وسایل ارتباطی به کار می رود با قلع و یا سرب - قلع پوشش داده می شوند.

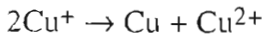
Atomic number.	29
Atomic weight	63.55
Electrochemical equivalent, Cu(t), mg/C	0.659
Electrochemicalt equivalent, Cu(I), g/A.h	2.37
Electrochemical equivalent, Cu(II), mg/C	0.329
Electrochemical equivalent, Cu(II), g/A.h	1.19
Electronic configuration	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
Melting point, °C	1083
Boiling point, °C	2582
Density, g/cm ³ . 20°C (g/ml for 1-µm deposit)	8.94
Crystal structure	fcc
Electrical resistivity, µΩ-cm, 20°C	1.673
Electrical conductivity, % IACS	101.8
Brinell hardness, • annealed*	43
Brinell hardness, hard rolled*	103
Tensile strength, annealed, MPa*	220-255
Tensile strength, drawn, MPa+	380-420
Standard potential, E°, 25°C, V	
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0.52
$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34

(جدول ۱-۷) - ویژگی های مس

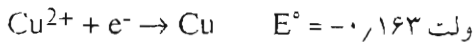
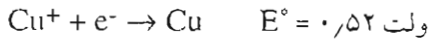
اشاره شده است که مس در شرایط عادی به صورت سطحی اکسیده می شود، ولی اگر درجه حرارت بالا برود اکسیدهای CuO، Cu₂O و ترکیب Cu₂S که پاره ای از آنها نیز غیر استوکیومتری هستند به دست می آیند.

ترکیب های مس اغلب به صورت Cu⁺ و Cu²⁺ هستند و با هر دو ظرفیت ترکیب های کمپلکس به وجود می آورند، در محیط های آبی ترکیب های دو ظرفیتی پایدار ترند، اغلب ترکیب های یک ظرفیتی آن، اگر شرایط مساعد باشد به ترکیب های دو ظرفیتی تبدیل می شوند. ترکیب های یک ظرفیتی با بعضی از آنیون،

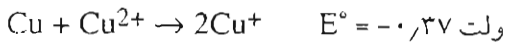
مواد نامحلول در آب به وجود می‌آورد، که کلرید، برومید، یدید، اکسید و سیانیدها از آن شمارند.



با توجه به ویژگی الکتروننگاتیویته آن (اصیل)، توسط فلزهای الکتروپوزیتر از ترکیب‌های خود آزاد می‌شود. نمونه‌های زیر مثالی از این نوع هستند:

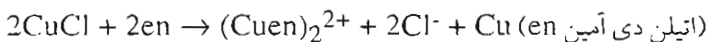


بنابراین



$$K = \frac{(\text{Cu}^{2+})}{(\text{Cu}^+)^2} = 10,16$$

پایداری نسبی ترکیبات Cu(I) و Cu(II) در محلول‌ها، تابع قدرت آنیون و یا حضور لیگاندهاست. در محلول‌های آبی ترکیب‌های مس، تعادل کمی در غلظت‌های پایینی برای Cu(I) که کمتر از $0,01 \text{ M}$ است، وجود دارد. تنها ترکیب‌های که از غلظت‌های پایین برای Cu(I) که کمتر از $0,01 \text{ M}$ است وجود دارد. تنها ترکیباتی که از Cu(I) نامحلول هستند، پایدارند. CuCl و یا CuCN از این شمارند. اگر به تعادل فرمول زیر توجه شود، $2\text{Cu(I)} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu(II)}$ دیده می‌شود که به راحتی به طرف عکس برمی‌گردد و در این شرایط نیز با یون‌های CN^- و I^- واکنش می‌دهد به Cu(II) تبدیل می‌شود و آن هم به Cu(I) تبدیل می‌شود، یعنی واکنش دوطرفه است، با آنیون‌های کوئوردینه نمی‌شود و گروه‌های رابط نیز به وجود نمی‌آورند، مثلاً نمی‌تواند با پرکلرات، فلوپورات، سولفات و یا واکنشگرهایی که گرایش به Cu(II) با Cu(I) دارند، واکنش‌های مورد نظر را ایجاد کنند. در صورتی که اتیلن دی‌آمین با Cu(I) که به صورت CuCl باشد با محلول آبی KCl واکنش می‌دهد و به صورت کمپلکس Cu(II) درمی‌آید.

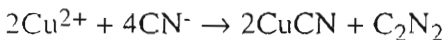


ترکیبات Cu(I):

از میان ترکیب های مسی یک ظرفیتی، سولفید و اکسیدها در درجه حرارت بالا پایدارتر از مس دوظرفیتی هستند. هالیدهای CuCl، CuBr می توان از جوشانیدن نمک های Cu(II) با مس زیاد در محلولهای اسیدی مورد نظر، به دست آورد. با اضافه کردن یون I⁻ به محلول های Cu²⁺ رسوبی به دست می آید که بعداً تجزیه می شود و CuI به دست می آید. تاکنون ترکیب CuF شناسایی نشده است.

غیر از CuF بقیه هالیدهای مس در آب نامحلول اند که به حساب پایداری این ترکیب های گذشته می شود. با زیاد شدن یون های هالیدی، میزان انحلال نمک های آنها بالا می رود که نتیجه اثر یون مشترک است. از آن شمار می توان به کمپلکس CuCl²⁻ و مشابه آن که در سیستم به وجود می آیند، اشاره کرد، یزن کمپلکس کننده ای مانند سیانید و آمونیاک و تیوسولفات نیز همین واکنش را خواهند داد.

با اضافه کردن محلولهای قلیایی سیانیدی به نمک های Cu(II)، نمک های CuCN به دست می آید.



نمک CuCN در زیادی سیانید حل خواهد شد و کمپلکس Cu(CN)₄²⁻ به وجود خواهد آورد.

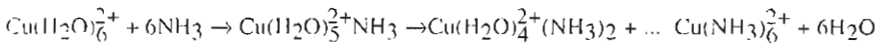
همچنین مس یک ظرفیتی با لیگاندهای آلی کمپلکس های مختلفی به وجود می آورد که کاربرد فراوانی در شیمی صنعتی دارند. از آن شمار می توان مس نورمات را نام برد. که برای زدودن کربن منواکسید از مخلوط گازها مورد استفاده قرار می گیرد.

ترکیب های مس (II):

به طور کلی، نمک های مس دوظرفیتی پایدارتر از ترکیب های مس یک ظرفیتی هستند، زیرا در این ترکیب ها، یکی از الکترون های اوربیتال d همانند اوربیتال s

در ترکیب شرکت می کنند ترکیب های سه ظرفیتی مسی نیز شناسایی شده اند . ترکیب های Cu(II) عمده ترین نمک های کاربردی مس را تشکیل می دهند ، که اغلب نیز محلول اند و بیشتر به صورت $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در صنایع ، کشاورزی - نساجی ، و آبکاری مصرف می شود .

از انحلال نمک های مس در ظرفیتی یون آبی $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ به وجود می آید ، که دو مولکول آب های هیدراته ، چندان به مولکول وابسته نیستند . لیگاندها به راحتی با جایگیری مولکول های آب ترکیب های کمپلکس بوجود می آورند ، فرمول زیر نمونه ای از این واکنش هاست :



باید توجه کرد که جای گیری مولکول های پنجم و ششم آمونیاک با مشکل انجام می شود . لیگاندهای دیگر مانند آمین در EDTA و یون های هالیدها و مولکول های دیگر ، می توانند با ترکیب های دو ظرفیتی مس کمپلکس به وجود آورند .

از ترکیب های یک و دو ظرفیتی ، از نظر آبکاران بیشتر ترکیب های کمپلکس سیانیدی اهمیت دارند که آن نیز به صورت مس یک ظرفیتی است سولفات مس دو ظرفیتی نیز از این نظر برای آبکاران کاربرد فراوانی دارد . همچنین فلوپورات ، کلرید ، آمین ، آمونیاک و پیروفسفات به صورت کمپلکس از نمک های کاربردی ترکیب های مس در آبکاری به شمار می روند .

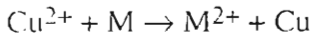
خطرها :

به طور کلی ، نمک های مس یک ظرفیتی یا کم محلول اند و یا نامحلول نمک های مس دو ظرفیتی خطری ندارند ، و به این سبب از وسایل مسی نیز در آشپزی و صنایع غذایی استفاده می شود . سولفات مس به عنوان ماده ضد عفونی کننده کاربرد دارد و در پزشکی و دامپزشکی از آن استفاده می شود . همچنین از سولفات مس به عنوان پادزهر و سموم فسفوری استفاده می شود . باید توجه کرد که کاربرد مقدار

زیادی از سولفات مس ایجاد مسمومیت می کند. با توجه به اینکه یکی از ترکیب‌های که در آبکاری به کار می رود، ترکیب کمپلکس سیانیدی مس است که سمی است، در کاربرد آن باید دقت کرد.

آبکاری مس:

با توجه به پتانسیل دشارژ و الکترون‌گاتیویته مس، انتظار می رود که بتوان آن را از محلول‌های الکترولیتی آبی انباشت. در این میان یکی از عوامل مشکل در آبکاری مس، انباشت شیمیایی آن از محلول‌های مورد نظر است که بر روی فلزات الکتروپوزیتیو تر از خود نشست می کند.



با توجه به اینکه این رسوب چندان چسبان نیست و اغلب پودری شکل است، بنابراین در آبکاری مس مشکل ایجاد می کند. همچنین باید از تشکیل هر نوع کمپلکس فرایندی جلوگیری کرد، زیرا آکتیویته یون‌های مس را کاهش می دهد. تنها کمپلکس که معمولاً در این مورد به کار می رود، سیانید است. پس از نخستین پوشش که توسط این نوع وان‌های آبکاری انجام می شود، می توان قطعه‌ها را برای پوشش‌های بعدی به وان‌هایی که بتوانند ویژگی بهتر و سریع تر، براق کنندگی، تعادل کننده و پوشش‌های ضخیم ایجاد کنند، منتقل کرد. از نظر وزنی آبکاری، پس از نیکل قرار دارد و علت این موضوع نیز به این شرح است:

۱- به راحتی باروش‌های مختلف بر روی اغلب قطعه‌های کار آبکاری

می شود؛

۲- مس تنها فلزی است که مستقیماً بر روی قطعه‌های ریخته‌گری روی آبکاری

می شود که پس از آن می توان فرایندهای آبکاری دیگری را اعمال کرد؛

۳- پوشش‌های مسی آبکاری قدرت پرتاب و پوشش مطلوبی دارند؛

۴- مس در بین فلزهای که در آبکاری مصرف می شود، مس پس از روی ارزان

ترین است؛

- ۵- عیب های آبکاری آن کم و مدت زمان آبکاری نیز کوتاه است؛
- ۶- مس آستر مناسبی برای فرایندهای آبکاری بعدی فراهم می کند و می شود آن را به راحتی پرداخت، پولیش و سمباده کاری کرد.
- ۸- برای آبکاری فولادها خیلی مقرون به صرفه است و می توان سیم های فولادی را از مس پوشش داد که برای رسانایی الکتریکی کاربرد فراوانی دارد،
- ۹- می تواند از قطعه های کار در برابر عوارض جوی و محیطی محافظت کند.
- ۱۰- اکیوالانس الکتروشیمیایی مناسبی برای آبکاری دارد و مصرف برق آن برای 2.3 g/A.h Cu(I) و برای $1.18 \text{ g/A.h Cu(II)}$ است. این مقدار برای نیکل 1.09 و برای کروم 0.32 است. افزون بر ویژگی های مناسبی که در بالا بدان ها اشاره شد، قابلیت های دیگری نیز دارد که از ذکر آنها خودداری می شود.
- آندهای خالص آن را می توان به راحتی تهیه کرد و نمک های مورد مصرف نیز درجه خلوص بالایی دارند و به نسبت ارزان هستند. از طرف دیگر از مس در تحقیقات علمی و آکادمیک نیز زیاد استفاده می کنند.
- معمولاً در آبکاری مس از سه نوع ترکیب آن استفاده می شود. ترکیب های سیانیدی سولفات و فلوبورات از آن شمارند، ترکیب های پیروفسفات نیز از ترکیب هایی هستند که در آبکاری مس فراوانی استفاده می شوند.

وان های آبکاری مس سیانیدی:

وان های آبکاری ای که برای قطعه های فولادی و روی از محلول های آبکاری کمپلکس استفاده می کنند، وان های سیانیدی هستند، که در شامل یون مس یک ظرفیتی به صورت های Cu(CN)_3^{2-} و Cu(CN)_4^{3-} هستند (از این فرمول ها برای محاسبه مقدار سیانور آزاد استفاده می شود) باید توجه کرد که احتمال فرمول ۴ کوئوردینانسی آن زیاد است.

چنانچه مشخص شده است، پایداری کمپلکس مس سیانید خیلی بیشتر از پتانسیل الکتروود مس است که حتی می تواند پتانسیل آن را تا حد پتانسیل روی

برسانند و با این ساز و کار از انباشت شیمیایی و غوطه وری آن جلوگیری کند. با توجه به میزان آلایندگی وان های سیانیدی مس، تلاش های فراوانی برای جایگزینی آن با وان های دیگر انجام شده است، ولی هیچ کدام از آنها کیفیت وان های مس سیانیدی را ندارند و موفقیت چندانی نداشته اند. گرچه وان های آبکاری سیانیدی از نظر ترکیب محتوایی چندان حساسیتی ندارند، ولی به هر صورت، به سه گروه تقسیم می شوند که شامل مس سیانیدی، راشل و استرایک هستند و وان های راشل وان های سریع و با بازده نیز نامیده می شوند.

آبکاری در وان های سیانیدی، به علت یک ظرفیتی بودن مس در ترکیب آنها، برای هر اتم مس یک الکترون مبادله می شود، بنابراین، هم ارز الکتروشیمیایی آن دو برابر مس دو ظرفیتی است و این از مزایای وان های سیانیدی است. در مقابل کاستی هایی از شمار کم بودن رسانایی الکترولیتی دارد، که سبب می شود آبکاری به کندی انجام می شود. همچنین کنترل این نوع وان ها نیز مشکل تر از سایر وان های ونمک های آن نیز گران تر است و محیط را نیز آلوده می کنند نمونه ای از وان های سیانیدی در جدول ۷-۲ دیده می شود.

	Strike		Rochelle		High-efficiency	
	g/L	Molarity	g/L	Molarity	g/L	Molarity
CuCN	15	0.17	45	0.50	75	0.84
NaCN	28	0.57	56	1.14	100* or	2.04
KCN و Na	-	-	-	-	133*	2.05
NaOH و Na	-	-	-	-	30* or	0.75
KOH	-	-	-	-	42*	0.75
Na ₂ CO ₃	15	0.14	30	0.28	-	-
KNO ₃ .4H ₂ O	-	-	45	0.16	optional	
O	10.5	0.17	31.5	0.50	53	0.83
مس آزاد	11	0.22	6	0.12	19	0.39
NaCN ⁺ آزاد و یا	-	-	-	-	25	0.39

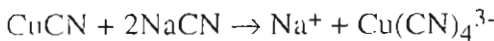
(جدول ۷-۲) - وان های آبکاری سیانیدی مس

ضمناً ویژگی های کارکرد وان ها در جدول ۷-۳ دیده می شود .

	Strihe	Rochelle	High-efficiency
Cathode cd. A/m ²	100-300	150-600	100-1000
Anode cd. limiting. A/m ²	100	300	500
Temperature, °C	50-63	55-70	63-82
Limiting thickness, μm	2.5	133	>25

(جدول ۷-۳) - ویژگی های کارکردی وان های سیانیدی مس

گرچه CuCN در آب نامحلول است، ولی در مجاورت سدین و پتاسیم سیانید در آب حل می شود .



نمک های مضاعف $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ و $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ نیز در آب محلول اند وان های آبکاری استرویک نمونه ای از وان هایی هستند که برای آبکاری قشر کم قطعه ها به کار می روند و به عنوان آستری هستند که بعداً می توان پوشش های مورد نظر را با هر ضخامتی که مورد نظر باشد، بر روی آن فراهم کرد . این وان ها یون کم از فلز مورد نظر و غلظت زیاد مواد کمپلکس کننده دارند و بازده کمی دارند و بدون رسوب شیمیایی فرایند می شوند .

از این وان ها برای آغاز آبکاری قطعه های ریخته گری روی، فولاد به خوبی استفاده می شود . اما زمان آبکاری بر اساس پوشش مورد نظر محدود می شود .

از وان های راشل نیز مانند وان های استرایک برای پوشش اولیه استفاده می شود، در برخی موارد غلظت محلول آنها غلیظ است و نمک های افزودنی راشل (سدیم پتانسیل تارتارات) به خورده شدن آن کمک می کند . بنابراین، پوشش های آبکاری با نمک راشل را امکان پذیر می سازد، برای آبکاری تکمیلی نیز می توان از آنها استفاده کرد .

معمولاً وان های آبکاری راشل و استرایک با سدیم سیانید فرموله شده اند. ولی در وان های با بازده زیاد، هر دو نمک سدیم و پتاسیم سیانید به کار می روند. ممکن است غلظت هر دو یکسان باشد و یا اینکه آن را براساس پتاسیم سیانید فرموله کنند، این وان ها دارای هیدرواکسیدهای قلیایی نیز هستند. همچنین می توان سدیم سیانید را برای یون سیانید و پتاسیم سیانید را برای یون هیدرواکسید به کار برد.

معمولاً به وان های راشل هیدرواکسید اضافه نمی شود، اما در مواردی برای آبکاری قطعه های فولادی به وان های استرایک اضافه می شود. تارسنایی الکتریکی مطلوبی به دست آید. در آبکاری قطعه های ریخته گری روی، باید در استفاده از مواد قلیایی احتیاط کرد، زیرا این مواد با روی واکنش شیمیایی می دهند، در این راستا، به مقدار سنجیده از پتاسیم هیدرواکسید در این راستا استفاده می شود.

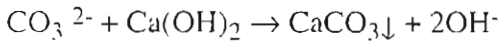
در وان های راشل می توان از مواد افزودنی مناسب استفاده کرد و حتی این مواد را می توان به جای نمک راشل جایگزین کرد. از سیترات نیز می توان به جای تاراتات استفاده کرد، ولی کاربرد آن زیاد نیست.

زیادی سیانید آزاد برای هر سه نوع وان آبکاری ضروری است، سیانید آزاد مقدار سیانیدی است که برای تشکیل کمپلکس $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ضروری است و مقدار آن $1/23$ گرم CN^- برای گرم مس و یا $2/32$ گرم برای گرم NaCl و $3/1$ گرم برای KCN است.

بنابراین، نه تنها سیانید زیاد از نشست غوطه وری مس، بلکه از به وجود آمدن قشر نامحلول CuCN بر روی آند نیز جلوگیری می کند. گرچه ساز و کار دقیق عملکرد یون سیانید در به وجود آمدن پوششی براق، به ویژه در وان های با بازده زیاد، مشخص نشده است، بنابراین می توان ادعا کرد، که در این فرایند، ویژگی ای مواد افزودنی پیدا می کند، می تواند علت فرایندهای مورد نظر باشد.

از کربنات ها در وان های استرایک و راشل برای کنترل PH و کاهش پلازاسیون آند استفاده می شود. همچنین مقدار کمی از آن برای تفکیک سیانید و جذب کربن

دی اکسید هوا به کار می رود. این یون های کربنات را می توان با استفاده از آب آهک و یا یون های محلول باریم به صورت کربنات نامحلول رسوب داد.



این واکنش در عین حال باعث افزایش یون هیدرواکسید الکترولیت می شود. اگر این روش صدمه ای به سیستم بزند، می توان کربنات را با روش سرد کردن، از محیط عمل دور کرد. در این مورد باید دقت کرد که درجه حرارت به کمتر از ۳۲- درجه سانتی گراد نرسد، زیرا در این شرایط نمک های مس نیز رسوب خواهند کرد برای رسوب دادن می توان از آب باریت (Ba(OH)₂) نیز استفاده کرد، زیرا در این صورت قلیااست محلول چندان تغییر نمی کند.

استفاده از جریان PR و منقطع و یا گسیخته در وان های با بازده بالا مفید واقع می شود، سیکل جریان الکتریکی PR $\frac{1}{3}$ جریان مستقیم و $\frac{2}{3}$ جریان معکوس است. سیکل های جریان منقطع معمولاً ۱۰ ثانیه روشن و یک ثانیه خاموش اند ($\frac{1}{10}$)، امتیاز این تکنیک ایجاد پوشش براق و صاف است.

وان های با بازده زیاد مس سیانیدی به آلاینده ها حساس اند (مانند سایر وان های سیانیدی که در مواردی کمتر حساس اند) در رأس این آلاینده ها ترکیب های گوگردی، کرومات، روی پس مانده های پرداختکاری هستند. ذرات اکسید مس نیز باعث ناصافی پوشش می شود. چون اکسیدهای مس سبک هستند و ته نشین نمی شوند، اگر به کاتد برسند، احیاء می شوند و پوشش سوزنی شکل به وجود می آورند.

مناسب ترین روش برای جلوگیری از این عارضه، کیسه کردن آنها صاف کردن الکترولیت است.

با توجه به فرمول های متعددی که در وان های سیانیدی مس به کار می روند و نمونه ای از آن در صفحه های قبل در یک جدول برای هر سه مورد ملاحظه شد؛ اکنون نمونه هایی نیز برای هر یک از آنها آورده می شود در جدول ۴-۷ نمونه نرمال آن دیده می شود.

اجزای تشکیل دهنده	g/L
سیانید مس (I)	۲۲٫۴
کل سدیم سیانید	۳۳٫۷
سدیم سیانید آزاد	۷٫۵
سدیم کربنات	۱۵
درجه حرارت	۴۰°C
شدت جریان	۰٫۵۴A/dm ²

(جدول ۷-۴)

در جدول ۷-۵ نمونه ای از فرمول محلول استرایک دیده می شود.

اجزای تشکیل دهنده	g/L
سیانید مس (I)	۱۵-۲۲
سدیم سیانید آزاد	۷٫۱۱
PH	۱۱-۱۲
درجه حرارت	۴۳-۶۰°C
شدت جریان	۲٫۱-۲٫۷
نسبت آند - کاتد	۲: ۱

(جدول ۷-۵)

در این فرمول می توان به جای سدیم سیانید، از پتاسیم سیانید نیز استفاده کرد.

در جدول ۷-۶ نمونه ای از فرمول های وان راشل دیده می شود:

اجزای تشکیل دهنده	g/L
سیانید مس (I)	۲۶٫۲
کل سدیم سیانید	۳۴٫۵
سدیم سیانید آزاد	۵٫۹
سدیم کربنات	۳۰
نمک راشل	۴۵
درجه حرارت	۷۰°C
شدت جریان	۶/۴ A/dm ²

(جدول ۶-۷)

همچنین می توان با استفاده از سدیم تیوسولفات و سدیم سولفیت دانه های بلوری را اصلاح کرد. فرمول زیر که در جدول ۷-۷ دیده می شود، برای آبکاری با بارل مطرح شده است.

اجزای تشکیل دهنده	oz/gal
مس (فلز)	۴
سیانید آزاد	۲٫۵
PH	۱۲٫۵-۱۳
درجه حرارت	۱۲۰°F
ولتاژ	۹ ولت

(جدول ۷-۷)

همچنین می توان نمک راشل را نیز اضافه کرد. در وان های ملدن سیانیدی مس که برای افزایش سرعت آبکاری طراحی

شده اند. وان ها با فلز زیادی (یون) که دارند مشخص می شوند، همچنین درجه حرارت زیاد به کار نمی رود و مقدار سیانید نیز کاهش می یابد و بازده کاتد و آند تقریباً ۱۰۰ درصد است. رسانایی خوب و شدت جریان بالا از ویژگی های این وان هاست که به نام «سرعت و بازده بالا» معروف اند، فرمول نمونه ای از این وان ها در جدول ۷-۸ دیده می شود.

اجزای تشکیل دهنده	g/L
مس	۶۰-۹
سدیم سیانید آزاد	۳-۱۰
پتاسیم هیدرواکسید	۳۰-۳۵
درجه حرارت	۶۰-۹۰°C

(جدول ۷-۸)

اضافه کردن براق کننده های آلی، سولفوسیانید، ل تیم، روی و سلینیم باعث براقی پوشش می شود. از کربن اکتیو برای جذب ذرات موجود در محلول استفاده می شود.

آندهای مس:

برای آبکاری سیانیدی مس از آندهای بسیار خالص به صورت های مختلف استفاده می شود. آندهایی که مقدار یعنی ۰/۲-۰/۳ درصد فسفر دارند برای آبکاری مس اسیدی مناسب ترند. اگر در این آندا به مقدار ۵ درصد آهن و یا نیکل وجود داشته باشد، می توان از آنها زمانی که بازده آندی سیستم خیلی زیاد است، استفاده شود.

پلاریزه شدن آندهای مسی را می توان از به وجود آمدن فشار کدر بر روی آندا تشخیص داد. اگر به محلول ۰/۰۶ mol/L ساکارات اضافه شود، باعث متعادل شدن بازده آند می شود.

کنترل وان های آبکاری مسی سیانیدی :

ترکیب محلول الکترولیت باید در محدوده مورد نظر باقی بماند. این مورد از نظر سیانید آزاد باید بیشتر مورد توجه قرار گیرد. اگر این مقدار خیلی کم باشد، در آن صورت آندها پلاریزه و ذرات نامحلول از جای خود کنده و باعث متخلخل شدن پوشش می شوند. سیانید آزاد زیاد نیز باعث به وجود آمدن محدودیت هایی برای آبکاری براق خواهد شد، و کاهش بازده کاتدی را نیز در پی خواهد داشت. اگر از مواد افزودنی استفاده می شود، باید با هال سل کنترل شوند تا عوارض ناخواسته ای در سیستم به وجود نیآورند. همچنین تصفیه مداوم محلول آبکاری، برای جلوگیری از اثرات آلاینده ها، باید مورد توجه آبکاران باشد.

آبکاری مس اسیدی:

وان های آبکاری مس اسیدی بر اساس مس (II) بنا شده اند، و مقدار برق مصرفی در این وان ها بر اساس تعداد یعنی از مس پوشش داده شده، نصف وان های سیانیدی است. بنابراین، افزون بر نداشتن ویژگی آلاینده گی، در مقایسه با وان های سیانیدی، از نظر کاربردی مزایای دیگری نیز دارند، البته کاستی هایی نیز دارند و نمی توان از این وان ها به طور مستقیم بر روی قطعه های ریخته گری روی و فولاد استفاده کرد. چنانچه پیشتر نیز بحث شده، بدین منظور باید از وان های استرایک، سیانیدی استفاده کرد.

از وان های مسی اسیدی غیر از موادی که ذکر شد، می توان به راحتی بهره برداری کرد. از این وان ها نه تنها در آبکاری پوشش، بلکه در الکتروفرمینگ، الکتروفرمینگ نیز به طور گسترده ای استفاده می شود.

از مزایای دیگر این وان ها، ارزانی مواد، کنترل آسان آلاینده ها، جمع و جبر بودن حجم وان ها، بالا بودن بازده آند و کاتد، تواتر شدت جریان زیاد، پایین بودن ولتاژ و کمی پلاریزاسیون است.

چنانچه گفته شد، نمی توان از وان های اسیدی به طور مستقیم برای قطعه های

فولادی و ریخته گری روی استفاده کرد، بنابراین نخست سیم های فولاد، در وان های استرایک قشر نازکی می گیرند و سپس در وان های اسیدی پوشش مورد نظر به آنها داده می شود که ضخامت $200 \mu\text{m}$ آن را نورد می کنند و سپس برای حکاکی که مورد نیاز صنعت چاپ است آماده می کنند، به ظرف های آشپزی که از استیل ساخته می شوند، برای توزیع یکنواخت حرارت، پوششی از مس می دهند تا حرارت فقط در نقاطی که منبع قرار دارد تمرکز نشود.

ترکیب وان های اسیدی مس خیلی ساده است، زیرا فقط دارینامک مس (II) است، مثلاً سولفات مس و سولفوریک اسید و یا مس فلوپورات و فلوپوریک اسید عناصر اصلی آن هستند. محلولهای زیادی در این راستا وجود دارند که فرمولهای آنها ارایه خواهد شد.

با اضافه کردن مواد افزودنی، می توان پوشش براق و یکنواختی که بتوان به طور مستقیم بر روی آن نیکل و سایر فلزها را آبکاری کرد، فراهم ساخت.

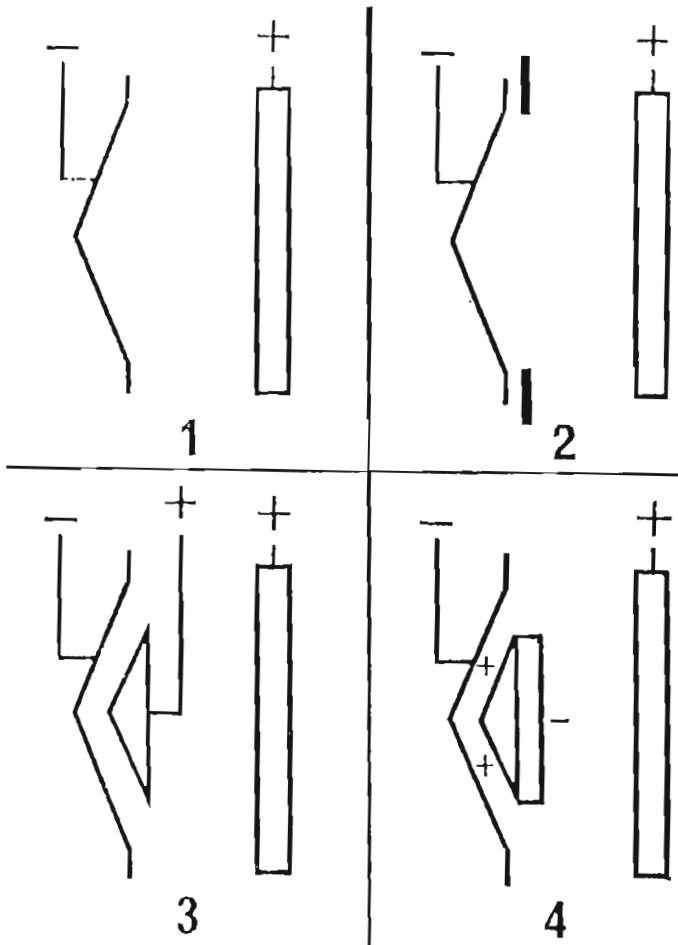
سولفات مس فرمول $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و مس فلوپورات با فرمول $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ که به صورت محلول غلیظ است در دسترس اند.

با ترکیبی که از ۴۵ درصد $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ با مقدار زیاد بوریک اسید تهیه می شود، می توان از هیدرولیز در فرایند آبکاری جلوگیری کرد.



یون مس (II) با آنیون سولفات (SO_4^{2-}) کمپلکس ضعیفی می دهد، گرچه یون های فلوپورات به صورت علمی بررسی نشده اند، ولی واکنشگرهای ضعیفی برای ایجاد ترکیب های کمپلکس هستند. در هر دو وان باید اسید به مقدار زیاد وجود داشته باشد تا انباشت فدا شونده در سیستم ایجاد شود. این مقدار اسید زیاد، در شدت جریان کم برای رسانایی الکتریکی بهتر، پلاریزاسیون آند و کاتد، قابل چشم پوشی است، حتی اگر در شدت جریان زیاد برای کاتد 2150 A/m^2 با ولتاژ ۶ ولت، اگر محلول هم زده شود، مفید خواهد بود. هم زدن محلول اهمیت زیادی دارد و در آن صورت می توان از شدت جریان زیاد استفاده کرد.

بازده جریان آند و کاتد تقریباً ۱۰۰ درصد است، بر اساس توزیع جریان مورد نظر، از قدرت پرتاب کمی برخوردار است (در مقایسه با آن‌های سیانیدی)، ولی قطعه‌های پیچیده را می‌توان با استفاده از سیرهای مناسب که بتوانند، توزیع جریان را اصلاح‌کننده، آبکاری کرد در شکل قطعه‌ها در دو حالت عادی و سپردار می‌بینید.



(شکل ۱-۷) - قطعه‌ها در حالت ۱ و ۲ عادی هستند و در حالت ۳ و ۴ با سیر توزیع اصلاح شده‌اند.

اگر محلول خوب هم زده شود، فواصل آند و کاتد تنظیم و شرایط استاندارد بر وان های آبکاری حاکم باشد، می توان پوشش های مطلوبی با ضخامت مورد نظر از وان های اسیدی به دست آورد.

باید توجه کمرد که از وان های اسیدی بیشتر از وان های فلئوروات استفاده می شود، زیرا با حجم یکسان، وان های سولفات بسیار ارزان تر تمام می شوند. همچنین وان های فلئوروات از نظر شدت جریان تفرانس بیشتری دارند، افزون بر هزینه، با این وان ها نمی توان پوشش های براق و یکنواختی همانند وان های مدرن سولفات به دست آورد که وان مس سولفات در جدول ۷-۹ دیده می شود.

	Average		Limits	
	g/L	Molarity	g/L	Molarity
Copper sulfate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	188	0.75	150-250	0.6-1
(Cu as metal)	48	0.75	38-63.5	0.6-1
Sulfuric acid, H_2SO_4	75	0.76	45-110	0.45-1.12
temperature, °C	32-43		18-60	
Cathode cd, A/m^2	300-5000 depending on conditions			
Anode cd, A/m^2	to 1700			
Specific gravity, 25°C	1.165		1.115-1.21	
Resistivity, $\mu\Omega\text{-cm}$	4.2-4.3			

(جدول ۷-۹) - وان آبکاری سولفات مس

در جدول ۷-۱۰ فرمول وان آبکاری مس فلئوروات دیده می شود.

	Low concentration		High-efficiency	
	g/L	Molarity	g/L	Molarity
Copper fluoborate, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	225	0.95	450	1.90
(Cu as metal)	60	0.95	120	1.90
Fluoboric acid, HBF_4	15	0.17	30	0.34
Boric acid, H_3BO_3	15	0.24	30	0.49
PH, colorimetric	1.2-1.7		0.2-0.6	
Specific gravity, 27°C	1.17-1.18		1.135-1.36	
Cathode cd, A/m^2	up to 21.000 under special conditions			
Anode cd, A/m^2	to 5500 with agitation			
Temperature, °C	18-50			
Resistivity, $\mu\Omega\text{-cm}$, 27°C	7.3			

(جدول ۱۰-۷) - آبکاری مس فلوپورات

به هر دو وان باید اسید اضافه کرد تا از رسوب محلول بر اثر هیدرولیز جلوگیری شود. اسید باعث افزایش رسانایی الکتریکی می شود، همچنین افزایش غلظت محلول در محلول های سولفات مس، باعث کاهش رسانایی الکتریکی وان می شود. در مواردی که غلظت مس بیشتر از یک مول بر لیتر است، پلاریزاسیون کاتدی زیاد می شود. اگر غلظت محلول کمتر از ۶۰ g/L باشد، کیفیت پوشش کمی افت خواهد کرد، اسید سولفوریک با اثر یون مشترک، میزان انحلال سولفات مسی را کاهش می دهد.

مس فلوپورات محلول تر از سولفات مس است، اگر آبکاری سریع مورد نظر باشد، باید غلظت یون فلز دو برابر وان های سولفاتی باشد. در صورتی که PH محلول های مورد نظر کمتر از (۱/۷) باشد پوشش مات و کدر و شکننده به دست خواهد آمد.

برای جلوگیری از تجزیه فلوپورات به فلوراید، به وان های آبکاری اسیدبوریک اضافه می شود. بدین منظور می توان از اسید بوریک صنعتی نیز استفاده کرد.

مواد افزودنی فراوانی برای وان های اسیدی وجود دارد، که باعث افزایش شدت جریان محدود کننده می شوند و از شاخه زدن پوشش جلوگیری می کنند و باعث اصلاح دانه های پوشش می شوند. از براق کننده هایی که در این مورد استفاده می شوند می توان از، تیواوره، ترکیب های گوگرددار و سایر براق کننده نام برد.

از جریان الکتریکی PR هم که در آن ۲ سیکل جریان مستقیم و ۰/۴ سیکل جریان معکوس است، استفاده می شود.

آندها:

آندهای مورد مصرف در آبکاری وان های سولفات و فلوپورات را می توان از پوشش که شامل مس خالصی و اکسید مس است تدارک دید. تناسب نداشتن $Cu(I)$ با فلز و یون های $Cu(II)$ ممکن است باعث به وجود آمدن ذرات ریزی در آند شود که سبب خوردگی درون دانه و سفتی کاتد می شوند، سایر آلاینده ها از شمار آرسنیک، فلور، سلینم، سرب، نقره که نامحلول اند، همان مشکلات قبلی را به وجود خواهند آورد.

با کیسه کردن آندها، می توان از رسیدن برخی ذرات به کاتد جلوگیری کرد. همچنین اضافه کردن ۰/۰۲-۰/۰۴ درصد فسفر به محلول، چسبندگی آند را افزایش می دهد و از جدا شدن ذرات و وارد شدن آنها به محلول جلوگیری می کند.

با توجه به شرایط آبکاری مس اسید و ویژگی های فیزیکی و ساختاری پوشش خیلی تغییر می کنند که پاره ای از این شرایط در جدول ۱۱-۷ دیده می شود.

	Tensile strength, MPa	Elongation Percent, 5cm	Internal stress, MPa*	Hardness VHN ₂₀₀ , MPa	Electrical resistivity, $\mu\Omega\text{-cm}$
High strength	450-620	4-18	-40 to 54	1280-1560	1.75-2.02
Hardness	34-540	0-10	-40 to 30	1890-3420	1.96-4.60
Low resistivity	180-265	15-41	-0.5 to -1.5	470-625	1.70-1.73
Low stress	135-155	8-24	-0.7 to -0.6	550-560	1.71-1.72
Leveling	350-355	14-19	20	1250-1340	1.82
thermal stability	220-295	26-39	5-28	540-1040	1.73-1.76

(جدول ۱۱-۷) - ویژگی های انتخابی پوشش مسی

آبکاری مس براق :

هنر آبکاری مس سولفاتی پیشینه ای تاریخی دارد، آگاهی های فراوانی درباره مواد افزودنی و اثر آنها بر ویژگی های شرایط آبکاری و چگونگی پوشش گیری قطعه ها، شکل و ساختار آنها به دست آمده است، پیشرفت هایی که به تازگی بدست آمده اند، کاربرد این وان ها را در چندان کرده اند، و بطوری که می توان سطوح صاف و براق و یکنواختی از این نوع آبکاری به دست آورد، حتی می توان این ویژگی را در آبکاری های مس - نیکل - کروم نیز فراهم کرد.

با این روش می توان روی پلاستیک نیز آبکاری کرد و نتایج خوبی هم تاکنون به دست آمده است. برای گرفتن نتایج مطلوب باید یون کلرید این وان ها به حداقل برسد فرمول نمونه ای از این وان ها در جدول ۱۲-۷ دیده می شود.

	g/L	Molarity
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	195-240	0.78-0.96
(Cu metal)	50-61	0.78-0.96
H_2SO_4	45-60	0.46-0.61
Chloride, Cl^-	0.02-0.08 (20-80ppm)	0.0005-0.002
Addition agent	as recommended	
Temperature, °C	24-32	
Anode current density, A/m^2	150-300	
Cathode current density, A/m^2	300-600	

(جدول ۷-۱۲) - یک وان آبکاری براق اسیدی

آندهای فسفر داده شده که پیشتر مورد بحث قرار گرفته بودند، ۰٫۰۳-۰٫۰۲ درصد فسفر دارند. با این وجود، برای آبکاری فولادها و روی ریخته گری باید نخست آبکاری استرایک انجام شود. که نمونه ای از این وان ها در جدول ۷-۱۳ دیده می شود.

	g/L	Molarity
CuCN	52.5	0.59
(Cu metal)	37.5	0.59
KCN	103	1.58
Free KCN	26	0.4
Temperature, °C	50-60	
Cathode current density, A/m^2	50-250	
Plating time, min	4-5	
Anodes	OFHC	

(جدول ۷-۱۳) - وان استرایک براق اسیدی

در جدول ۷-۱۴ نمونه ای از وان اسیدی عمومی مشاهده می شود.

اجزای تشکیل دهنده	g/L
سولفات مسی	۲۱۰
اسید سولفوریک	۵۲٫۵
درجه حرارت	۱۶-۴۹°C
شدت جریان	۲/۲ - ۵/۵ A/dm ²

(جدول ۷-۱۴)

این وان باید به طور مرتب هم زده شود.

در جدول ۷-۱۵ نمونه ای از وان اسیدی نیمه براق مشاهده می شود.

اجزای تشکیل دهنده	g/L
سولفات مس	۲۴۸
اسید سولفوریک	۱۱
تیواوره	۰٫۰۰۸
مواد مرطوب کننده	۰٫۲

(جدول ۷-۱۵)

در جدول ۷-۱۶ نمونه ای از وان اسید براق مشاهده می شود.

اجزای تشکیل دهنده	g/L
سولفات مس	۲۰۰
اسید سولفوریک	۳۰
تیواوره	۰٫۰۴
ملاس	۰٫۷۵g

(جدول ۷-۱۶)

وان های آبکاری پیروفسفات :

یون پیروفسفات $P_2O_7^{4-}$ با کاتیون ها کمپلکس های گوناگونی به وجود می آورد، گرچه وان های مختلفی با آنیون فرموله شده اند، ولی جز وان های مسی، بقیه عمر کوتاهی دارند. گرچه در این میان وان های روی پیروفسفات نیز کارایی خوبی داشته است.

سال هاست که محلول مس پیروفسفات، وجود دارند، ولی به تازگی کاربرد آن زیاد شده است و در صنایع مدار چاپی (P.C) کاربرد زیادی یافته است. این وان ها دارای محاسن قدرت پرتاب بالا، غیرخورندگی و غیرسمی هستند و آلایندهایی خیلی کمی دارند، افزون بر کاربرد آنها در صنایع الکترونیک، وان پیروفسفات برای آبکاری عمومی مس نیز کاربرد زیادی دارد.

این محلول از حل کردن مس پیروفسفات ($Cu_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$) در پتاسیم فسفات ($K_4P_2O_7$) که کمپلکس $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$ به دست می آید، تهیه می شود. (در مواردی نیز سدیم پیروفسفات به کار می رود) کنترل PH این وان ها اهمیت زیادی دارد، زیرا اگر PH بالاتر از ۱۱ باشد، در آن صورت مس به صورت $Cu(OH)_2$ رسوب خواهد کرد. در PH کمتر از ۷ نیز $Cu_2P_2O_7$ و یا $CuH_2P_2O_7$ رسوب خواهد کرد. اگر اسیدیته به کمتر از PH ۷ برسد، در آن صورت یون پیروفسفات ($P_2O_7^{4-}$) به $(H_2P_2O_7)^{2-}$ و با سایر یون های اورتدفسفات HPO_4^{2-} تبدیل و سرانجام کمپلکس تجزیه خواهد شد.

معمولاً اسیدی کردن سیستم با پیروفسفریک اسید و قلیایی کردن آن هم با پتاسیم هیدرواکسید انجام می شود که نمونه ای از این وان در جدول ۷-۱۷ دیده می شود.

	g/L	Molarity
Copper, Cu	22-38	0.35-0.6
Pyrophosphate, P ₂ O ₇ ⁴⁻	150-250	0.86-1.44
Nitrate, NO ₃ ⁻	5-10	0.08-0.16
Ammonia, NH ₃	1-3	0.06-0.18
Orthophosphate, HPO ₄ ⁻	<115	<1.20
Additives	as recommended	

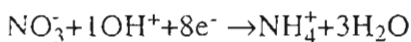
(جدول ۱۷-۷) - ترکیب وان مس پیروفسفات

همچنین شرایط کار این وان ها در جدول ۱۸-۷ دیده می شود .

PH	8.0-8.8
P ₂ O ₇ /Cu ratio	7:1 to 8:1
Temperature, °C	50-60
Cathode current density, A/m ²	100-800
Anode/cathode area ratio	1:1 to 2:1
Anode and cathode efficiency, %	≈100
Agitation (air) m ³ /min/m ² surface	1-1.5

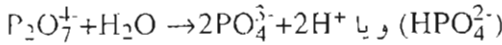
(جدول ۱۸-۷) - شرایط کاد کردن وان های پیروفسفات

چنانچه مشاهده می شود نسبت پیروفسفات به مس ، در این وان ها اهمیت زیادی دارد . یون های نیترات برای نگه داری شدت جریان در حد بالا به کار می روند و با جذب یون های هیدروژن از پلاریزاسیون کاتد جلوگیری می کند .



یون نیترات معمولاً به صورت آمونیم نیترات به سیستم اضافه می شود . اضافه کردن مقدار کمی از آمونیاک باعث یکنواختی و براقی پوشش می شود و به انحلال آند نیز کمک می کند . شایان گفتن است ، باید از افزودن آمونیاک زیاد پرهیز کرد ، زیرا زیادی آن باعث به وجود آمدن ذرات Cu(I) خواهد شد . با توجه به اینکه آمونیاک ضمن فرایندهای آبکاری تبخیر و از محیط عمل دور می شود ، باید در

فواصل معین و کنترل شود و به سیستم آمونیاک لازم را اضافه کرد. پیروفسفات و پیروفسفریک اسید، اغلب در شرایط آبکاری حالت ناپایداری دارند و به تدریج به اورتوفسفات هیدرولیز می شوند.



برخی مواد موجود در اورتوفسفات ها مضر نیستند، در حقیقت، در حد محدود و به صورت تامپون انحلال آند کمک می کنند که این مقدار حدود ۱۰۰ g/L است. بیش از این مقدار به براقی و رسانایی الکتریکی محلول لطمه می زند. اگر PH کم و نسبت $\frac{P_2O_7}{CuO}$ بالا و درجه حرارت بیشتر از ۶۰ درجه سانتی گراد باشد، اورتوفسفات در سیستم به وجود خواهد آمد که امکان دور کردن آن در این شرایط یا دکانتاسیون و یا بازسازی آن ممکن می شود.

هم زدن شدید برای وان های آبکاری مطلوب و ضروری است، عمومی ترین روش نیز، هوادهی و حرکت دادن مکانیکی کاتد (کاتد دوار) و روش اولتراسونیک است.

از مواد افزودنی زیادی می توان استفاده کرد، پاره ای از وان های آبکاری بدون این مواد نیز کار می کنند. انتخاب مواد افزودنی مناسب به شرایط کار بستگی دارد که معمولاً آبکاران با تجربه خود آن را انتخاب می کنند.

با توجه به اینکه پیروفسفات در وان های آبکاری مس به صورت کمپلکس آئیرنی وجود دارد. این کمپلکس آنقدر پایدار نیست که بتوان آبکاری مستقیم روی آن با فولاد را با آن انجام داد. بر این اساس مانند وان های اسیدی، باید قبلاً این نوع قطعه ها را با روش استرایک پوشش داد و سپس فرایند آبکاری با محلول پیروفسفات را بر روی آن انجام داد. وان های استرایک پیروفسفات را می توان برای آبکاری های مورد نظر با موفقیت به کار برد.

عمده ترین کاربرد وان های پیروفسفات در صنایع الکترونیک است که برای آبکاری سوراخ کاری تابلوهای مدارهای چاپی به کار می رود. ساختار و قدرت پرتاب بالای آن، باعث به وجود آمدن قشری کنواخت در طول حفره و سطوح قطعه ها می شود که فرمول آن در جدول ۱۹-۷ دیده می شود.

	MakeUP		Control limits	
	g/L	Molarity	g/L	Molarity
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	82.5	0.23		
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	3.38	1.0	375-450	1.13-1.37
NH_3	0.75	0.04	0.75-3	0.04-0.18
Cu			27-33	0.42-0.52
Temperature, °C			52-58	
Cathode current density, A/m^2			100-800	
PH			8.2-8.8	
Brightener			۴	
Agitation			Au	

(جدول ۱۹-۷) - فرمول وان پیروفسفات برای مدارهای چاپی

وان های مدار چاپی از نظر کیفیت و بازده کاری با وان های اسیدی رقابت می کنند.

در جدول ۲۰-۷ نمونه دیگری از وان پیروفسفات مس دیده می شود.

اجزای تشکیل دهنده	g/L
مس فاز	۲۲-۳۸
پیروفسفات	۱۵۰-۲۵۰
اگزالات	۱۵-۳۰
نیترات	۵-۱۰
آمونیم	۱-۳
نسبت ($\text{P}_2\text{O}_7/\text{Cu}$)	۷-۸
PH	۸٫۲-۸٫۸
درجه حرارت	۵۰-۶۰°C
ولتاژ	۱٫۵-۴
شدت جریان	۱-۷٫۵ A/dm^2
بازده جریان	٪۱۰۰
نسبت آند به کاتد	۲:۱ و ۱:۱

(جدول ۲۰-۷)

در جدول زیر نیز نمونه ای از وان های پیروفسفات با اتیل آمین دیده می شود.

اجزای تشکیل دهنده	g/L
آمونیم پیروفسفات	۱۰۰
اسید اگزالیک	۶۰
اکسید مس	۲۰
تری اتیلن آمین	۵۰
PH	۵٫۶-۵٫۸
درجه حرارت	۶۰°C
شدت جریان	۲/۷ A/dm ²

(جدول ۷-۲۱)

1. Elektrokima praktikomi : prof.Dr A.B-Berkem "1988"
2. Nickel and chromium plating : J.K.Dennis and T.E such. "1993"
3. Theoretical Electrochemistry .L.Antropov "1997"
4. Chemical and Electro-plated Finishes : H.Silman (1948)
5. Corrosion Engineening. Mars.G.Fontana Norbert D.Greene (1982)
6. Die galvanisch verchromung. Dr-Ing Robert weiner(1974)
7. Modern Analysis for Electroplating : peter.w.wild (1974)
8. Electroless and other Nonele ctroytic plating techniques J.I.Duffy (1980)
9. Modern Electroplating Fredcrich.A.Lowenheim (1974)
10. Canning Hanelbook on Electroplating (1978)
11. Electroplating Engineering Handbook : Lawrence J.Durney(1984)
12. Electrfinishing Marjorie A.Brimi James .K.Luck 1965

۱۳- آبکاری جلد اول و دوم - محسن غفاری ۱۳۶۹

۱۴- الکتروشیمی برای آبکاری - ناصر میرزاپور ۱۳۶۲

۱۵- آبکاری روی - ناصر میرزاپور ۱۳۶۳

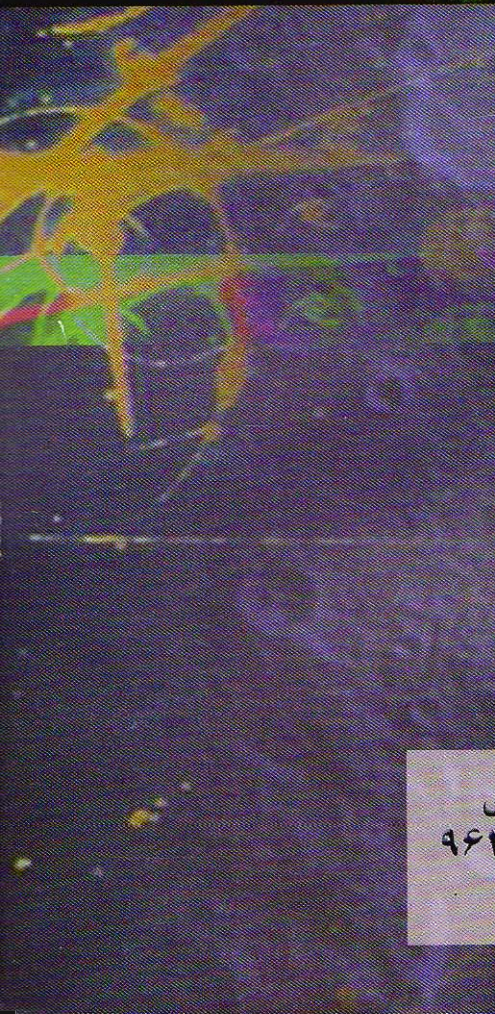
۱۶- آبکاری مس - ناصر میرزاپور ۱۳۶۳



Training Book

ELECTRO PLATING

Based On National Standard Skills



انتشارات مدیریت پژوهش
شابک: ۹۶۴-۷۳۲۵-۲۷-۶
قیمت: ۶۵۰۰ ریال