

استفاده از جریان پالسی در فرایند الکترولیز

هادی عادل خانی

پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای

نویسنده مسئول: hadelkhani@aeoi.org.ir , adelkhani@hotmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۷/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۲/۲۰

چکیده:

در فرایند الکترولیز شدت و شکل جریان اعمالی تاثیر زیادی بر فرایند و محصول آن دارد. از این رو استفاده از جریان های پالسی به عنوان روشی جالب در فرایند الکترولیز در سالیان اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در الکترولیز با جریان پالسی پدیده های انتقال جرم و الکتروکریستالیزاسیون تحت تاثیر قرار گرفته و این تاثیر معمولا در جهت اصلاح خواص محصول الکترولیز است. در این مقاله ضمن معرفی جریان پالسی و پدیده های مرتبط با آن، مروری بر استفاده از این نوع جریان در فرایند های الکترولیز همانند آبکاری تک جزئی فلزی، آبکاری آلیاژی، آندایزینگ، سنتز الکتروشیمیایی اکسید فلزات و کامپوزیت ها ارائه شده است. در این میان به نحوه تاثیرات جریان پالسی بر توزیع دانسته جریان، ترکیب، ساختار و خواص محصول حاصل از الکترولیز اشاره شده است.

کلمات کلیدی: الکترولیز، جریان پالسی، پوشش

Application of Pulse Current in Electrolysis Process

Hadi Adelkhani
NSTRI, Tehran, Iran

*Corresponding Author: hadelkhani@aeoi.org.ir , adelkhani@hotmail.com

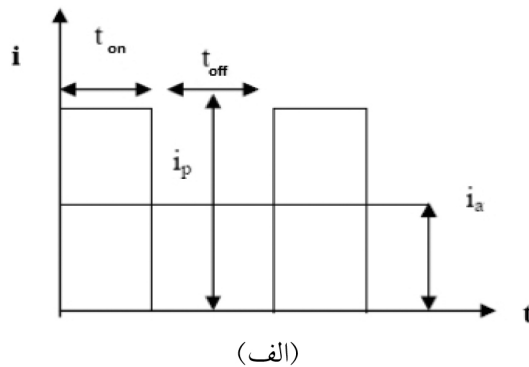
Submission: 2013,10,21 Acceptance: 2014,05,10 2014,02,23

Abstract:

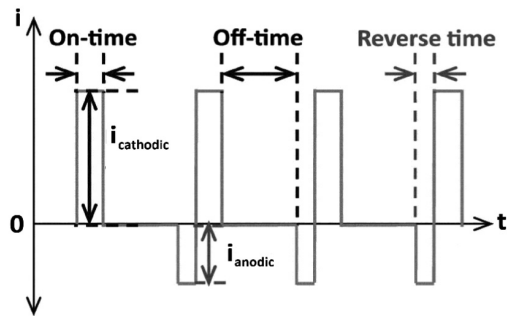
In recent years, the pulse current has been received much attention in electrolysis process such as electroplating, electrodeposition, anodizing and electrosynthesis of metal oxide and composites. The mechanical, chemical and other properties of the electrolysis products can be improved by using Pulse current. In electrolysis, mass transfer and electrocrystallization phenomena are affected by the pulse current. This paper reviews the effects of pulse current on the electrolysis and related phenomena such as current distribution, composition, structure and properties of the products of electrolysis.

Keywords: Electrolysis, Pulse Current, Coating

زمان قطع جریان (t_{off}) جریان عبوری برابر صفر است. چرخه کاری (Duty Cycle, θ) در محدوده ۱۰-۱٪ تغییر نموده و بر اساس رابطه (۱) محاسبه می‌شود. دیگر پارامتر جریان پالسی، فرکانس پالس (f) است که بر اساس رابطه (۲) محاسبه می‌شود. شدت جریان متوسط (i_a) عبارت است از جریان عبوری در زمان کل الکترولیز ($t_{on} + t_{off}$) و همانند شدت جریان در الکترولیز با جریان مستقیم است. ارتباط جریان متوسط (i_a) و جریان حداکثر (i_p) بر اساس رابطه (۳) تعریف می‌شود.



(الف)



(ب)

شکل ۱: شکل موج (الف) جریان پالسی یکسویه و (ب) جریان پالس برگشتی و پارامترهای مرتبط [۱]

$$\theta = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100 \quad (1)$$

$$f = \frac{1}{t_{on} + t_{off}} \quad (2)$$

$$i_a = i_p \times \theta = i_p \times \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100 \quad (3)$$

در بین پارامترهای فوق سه پارامتر شدت جریان حداکثر (i_p)، زمان قطع جریان (t_{off}) و زمان برقراری جریان (t_{on}) به صورت مستقل قابل تغییر هستند. وجود این سه پارامتر مستقل، امکان به وجود آوردن وضعیت‌های متعدد را در شرایط الکترولیز فراهم می‌کند. این مزیت جریان‌های پالسی باعث ایجاد زمینه‌های متنوع و جدید در الکترولیز پالسی شده است. بر اساس شکل ۱-ب، در جریان‌های پالس برگشتی، علاوه بر

۱- مقدمه

جریان به عنوان یک پارامتر بسیار مهم در فرآیندهای الکتروشیمیایی (همانند الکترولیز)، با تاثیر بر ترمودینامیک و سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی، مشخصات و خواص فرآورده فرآیند را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد. اگر چه معمولاً در فرآیند الکترولیز از جریان مستقیم (Direct Current, DC) (بدون انقطاع زمانی و به شکل پیوسته) استفاده می‌شود، اما جریان پالسی (Pulse Current, PC) (با انقطاع زمانی و به شکل ناپیوسته) به عنوان یک جایگزین مناسب مطرح است. اولین گزارش استفاده از این نوع جریان در فرآیند الکترولیز به اوایل قرن بیستم باز می‌گردد. اما مطالعات جدی در این زمینه از سال ۱۹۷۰ آغاز شده و تئوری‌های شارژ و دشارژ لایه دوگانه، انتقال جرم و الکتروکریستالیزاسیون برای الکترولیز با جریان پالسی ارائه شده است. این تئوری‌ها با توجه و تفسیر نتایج الکترولیز پالسی، از هماهنگی مناسبی با نتایج تجربی برخوردار هستند [۱-۲].

مقالات متعددی که در زمینه استفاده از جریان پالسی در فرآیند‌های الکترولیز همانند آبکاری، آبکاری آلیاژی، آندایزینگ و سنتز الکتروشیمیایی اکسید فلزات، ترکیبات نیمه هادی و مواد کامپوزیتی منتشر شده تاکید بر این نکته دارند که در حالت الکترولیز پالسی ساختار و خواص فرآورده نسبت به حالت استفاده از جریان مستقیم تغییر نموده و این تغییرات معمولاً در جهت اصلاح خواص و ساختار فرآورده است [۱۱-۲]. در این مقاله ضمن معرفی جریان پالسی و تئوری‌های الکترولیز با جریان پالسی، به مزایای استفاده از این نوع جریان در فرآیندهای الکترولیز اشاره شده است.

۲- مشخصات جریان پالسی

نحوه تغییر جریان نسبت به زمان را شکل موج جریان می‌نامند. شکل موج‌های مربعی، سینوسی و مثلثی شکل در الکترولیز پالسی مورد استفاده قرار می‌گیرد. جریان‌های پالسی با شکل موج مربعی (به صورت متقارن و نامتقارن) در الکترولیز از کاربرد بیشتری برخوردارند. جریان‌های پالسی یکسویه (Unipolar pulse) رایج‌ترین شکل موج جریان پالسی مورد استفاده در الکترولیز است (شکل ۱-الف). در این شکل موج، جریان عبوری در زمان برقراری جریان صرفاً کاتدی یا آنودی (برحسب نوع الکترولیز مورد نظر) است.

در شکل (۱) دو شکل موج جریان‌های پالسی و پارامترهای مرتبط به نمایش درآمده است. پارامترهای شکل (۱-الف) عبارتند از شدت جریان حداکثر (i_p)، شدت جریان متوسط (i_a)، زمان برقراری جریان (t_{on}) و زمان قطع جریان (t_{off}) [۱]. شدت جریان حداکثر (i_p) نشان دهنده جریان عبوری در زمان برقراری جریان (t_{on}) است. در

در چنین شرایطی فقط افت و خیزی از جریان مشاهده می‌شود. در این حال شرایط به الکترولیز با جریان مستقیم شباهت بیشتری داشته و مزایای الکترولیز با جریان پالسی مشاهده نخواهد شد.

۴- انتقال جرم (Mass transfer) در الکترولیز پالسی

برای انجام واکنش الکتروشیمیایی در سطح الکتروود، لازم است که گونه‌های واکنش دهنده از توده محلول به سطح الکتروود منتقل شوند. هم چنین در مواردی بایستی که فرآورده‌های واکنش از سطح الکتروود به توده محلول منتقل شوند. انتقال گونه‌های واکنش دهنده از توده محلول به سطح الکتروود و بالعکس را انتقال جرم می‌نامند. در فرآیند الکترولیز، انتقال جرم اثر مهمی بر جریان حدی و در نتیجه سرعت رسوب دهی و خواص رسوب دارد [۱۵].

در نظریه لایه نفوذ نرنست (Nernst diffusion layer)، تغییرات غلظت در محدوده نزدیک به سطح الکتروود خطی فرض شده و (δ) به عنوان ضخامت لایه پخش نرنست در نظر گرفته می‌شود. در این حال حداکثر دانسیته جریان قابل اعمال به دانسیته جریان حدی (i_c) موسوم است (رابطه ۴) و بیانگر ارتباط بین حداکثر سرعت الکترولیز و انتقال جرم است. در این رابطه C_{ab} : غلظت گونه a در توده محلول، D_a : ضریب نفوذ یونی، n : تعداد الکترون مبادله شده و F ثابت فارادی است.

$$i_l = -nFD_a \frac{C_{a,b}}{\delta} \quad (۴)$$

در یک غلظت ثابت، مهم ترین تفاوت الکترولیز با جریان پالسی و جریان مستقیم از نظر انتقال جرم، تفاوت در ضخامت لایه پخش (δ) و در نتیجه میزان جریان حدی است. تئوری $|b|$ نشان می‌دهد که ضخامت لایه پخش جریان پالسی (δ_p) بسیار کوچکتر از ضخامت لایه پخش جریان مستقیم (δ_{DC}) است $(\delta_p \ll \delta_{DC})$. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که دانسیته جریان حدی پالسی (i_p) بسیار بزرگتر از دانسیته جریان مستقیم (i_{dc}) است $(i_p \gg i_{dc})$. به عبارت دیگر در حالت جریان پالسی امکان الکترولیز در محدوده وسیعتری از دانسیته جریان وجود دارد. مطالعات نشان می‌دهد که این نسبت می‌تواند تا ۵ برابر باشد [۱].

۵- الکتروکریستالیزاسیون در الکترولیز پالسی

الکتروکریستالیزاسیون (Electrocrystalization) عبارتست از مرحله ای که اتم‌های فرآورده واکنش‌های الکترولیز با قرار گرفتن در کنار یکدیگر، شبکه‌ای دو یا سه بعدی را ایجاد و ساختار فرآورده الکترولیز تشکیل می‌دهند. در فرآیند الکترولیز، الکتروکریستالیزاسیون از اهمیت زیادی برخوردار بوده و ساختار و خواص پوشش را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱].

انقطاع جریان (در زمان های t_{off})، در برخی مقاطع زمانی، قطبیت (پلاریته) الکتروودها تغییر می‌کند (تبدیل آند به کاتد و بالعکس). در حالت تغییر قطبیت (پلاریته) الکتروودها، واکنش‌های الکترولیز نیز تغییر می‌کند.

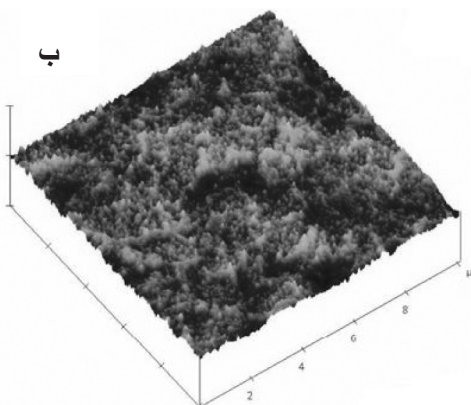
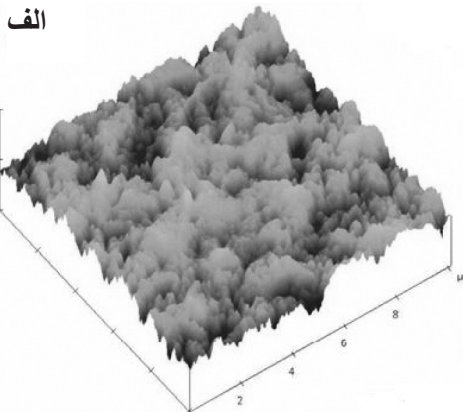
۳- شارژ و دشارژ لایه دوگانه الکتريکی (Double layer) در الکترولیز پالسی

در یک سیستم الکتروشیمیایی لایه دو گانه الکتريکی در فصل مشترک الکتروود-الکترولیت به وجود می‌آید. بر اساس مدل هلمولتز (Helmholtz model) لایه دو گانه شامل دو صفحه فرضی می‌باشد: صفحه داخلی هلمولتز در نزدیکی سطح الکتروود و صفحه خارجی هلمولتز که به طرف الکترولیت قرار گرفته است [۱، ۱۲]. با توجه به ساختار لایه دو گانه الکتريکی، این لایه همانند یک خازن (با ظرفیت معین) عمل نموده و شارژ آن در ابتدای برقراری جریان و دشارژ آن در انتهای برقراری جریان الکترولیز اتفاق می‌افتد. شارژ و دشارژ لایه دو گانه مستلزم صرف زمانی به ترتیب برابر با (t_c) و (t_d) است. در الکترولیز با جریان مستقیم شارژ و دشارژ لایه دو گانه الکتريکی به ترتیب در ابتدا و انتهای الکترولیز صورت می‌گیرد. اما در الکترولیز پالسی با توجه به انقطاع زمانی موجود، شارژ و دشارژ لایه دو گانه الکتريکی در ابتدا و انتهای هر پالس، به صورت متناوب و در فواصل معین زمانی (بر حسب مقادیر t_{on} و t_{off}) انجام می‌شود. از این رو نسبت زمان شارژ به t_{on} و نسبت زمان دشارژ به t_{off} در الکترولیز پالسی اهمیت فراوان دارد. تئوری‌های الکترولیز پالسی تاکید می‌کند که زمان برقراری جریان باید به قدری طولانی باشد که لایه دو گانه الکتريکی فرصت کافی برای شارژ را داشته باشد $(t_c \gg t_{on})$. همچنین زمان قطع جریان باید آنقدر طولانی باشد که لایه دو گانه الکتريکی کاملاً دشارژ شود $(t_d \gg t_{off})$. به عبارت دیگر فقط بخشی از t_{on} و t_{off} صرف شارژ و دشارژ لایه دو گانه الکتريکی شود. در الکترولیز پالسی شرایط ایده آل عبارتست از [۱]:

$$t_{off} \gg t_d \text{ و } t_{on} \gg t_c$$

این دو شرط، تعیین کننده حدود پارامترهای جریان پالسی (فرکانس و سیکل کاری) است. در الکترولیز با جریان پالس مربعی، از پالس‌هایی در محدوده فرکانسی ۱۰ Hz الی ۱۰ KHz استفاده می‌شود [۱، ۱۴-۱۳]. اگر فرکانس و یا سیکل کاری جریان پالسی به گونه انتخاب شود که زمان برقراری جریان کوچکتر از زمان شارژ $(t_c < t_{on})$ و یا زمان قطع جریان کوچکتر از زمان دشارژ $(t_d < t_{off})$ باشد، لایه دو گانه الکتريکی به طور کامل شارژ و دشارژ نمی‌شود.

الکترولیز دارد. در صورت مناسب بودن شرایط (از نظر شکل هندسی الکتروود، ترکیب و دمای الکترولیت، شرایط همزدن الکترولیت و دانسیته جریان اعمالی) تعادلی بین سرعت جوانه زایی و رشد جوانه ها به وجود می آید. با برقراری این تعادل در کلیه نقاط الکتروود، رسوبی یکنواخت و یک دست در سطح الکتروود حاصل می شود. در این حال گفته می شود که دانسیته توزیع جریان مناسبی در فرآیند الکترولیز وجود دارد [۱]. معمولاً در نقاط تیز و برجسته دانسیته جریان بیشتر بوده و عدم توزیع جریان در این نقاط بیشتر به وجود می آید. توزیع جریان نامناسب همواره به عنوان یک مشکل در فرآیند الکترولیز مطرح و سعی بر این است که در فرآیند الکترولیز توزیع دانسیته جریان را اصلاح نمود تا فرآورده ای با خواص فیزیکی / شیمیایی مناسب به دست آورد. نتایج تحقیقات نشان می دهد که استفاده از جریان پالسی یک راهکار مناسب در بهبود توزیع جریان و در نتیجه پوششی با سطحی یکنواخت در پایان الکترولیز است.



شکل ۲: تصاویر AFM پوشش مس تهیه شده با (a) جریان مستقیم و (b) جریان پالسی [۱۷]

نتایج نشان می دهد که علاوه بر مورفولوژی، خواص پوشش نیز تحت تاثیر جریان پالسی قرار می گیرد. در جدول (۱) تاثیر زمان قطع جریان بر اندازه ذرات و سختی نانو بلورهای مس تهیه شده الکترولیز

الکتروکریستالیزاسیون تحت تاثیر همزمان دو پدیده جوانه زایی و رشد جوانه است. سعی بر این است که با ایجاد و انتخاب شرایط مناسب، تعادلی بین جوانه زایی و رشد جوانه ها برقرار شود. به طوری که بعد از جوانه زایی همگن در سطح الکتروود، کلیه جوانه ها با سرعت یکسان رشد نمایند، تا در نهایت فرآورده هایی یکدست و یکنواخت تر به دست آید. عواملی همچون دانسیته جریان اعمالی، غلظت گونه های شرکت کننده در واکنش های الکتروودی و حضور مواد افزودنی بر ارجحیت هر یک از این دو پدیده اثر دارند. به عنوان مثال در صورت الکترولیز با دانسیته جریان نزدیک به جریان حدی، رشد جوانه ها در ارجحیت قرار گرفته و پوششی غیر یکنواخت و ناهمگون به دست می آید. در این حال استفاده از مواد فعال سطحی (به عنوان مواد افزودنی که غالباً مواد آلی هستند) باعث توقف رشد بیش از حد جوانه ها، ایجاد تعادل بین جوانه زایی و رشد جوانه ها و در نتیجه ایجاد پوششی یکنواخت تر می شود. ایراد استفاده از مواد سطحی، تغییرات غلظت آن با زمان و امکان تجزیه آن در فرآیند الکترولیز است. استفاده از جریان پالسی به عنوان یک جایگزین مناسب استفاده از مواد افزودنی در ایجاد پوششی یکنواخت مطرح است. همان طور که قبلاً اشاره شد در الکترولیز پالسی در صورت انتخاب مناسب پارامترهای پالس (t_{off} و t_{on}) الکترولیز تحت شرایط انتقال بار انجام می شود. این شرایط به ایجاد فرآورده ای یکنواخت و یکدست منجر می شود. هم چنین سایر خواص پوشش (به عنوان فرآورده الکترولیز) نیز تحت تاثیر پالسی شدن جریان قرار می گیرد.

۶- آبکاری یک جزئی

استفاده از جریان پالسی در آبکاری فلزات یک جزئی (همانند مس، نیکل، کروم و ...) بسیار معمول است و نتیجه آن ایجاد پوششی با مورفولوژی و خواص منحصر فرد است [۳ و ۱۷-۱۶]. تصاویر AFM مربوط به آبکاری مس با جریان مستقیم و پالسی در شکل ۲ به نمایش در آمده است. بر این اساس ریشه مجذور متوسط (Root Mean Square, RMS) زبری سطح برای نمونه جریان مستقیم 98 ± 10 nm و برای نمونه جریان پالسی 26 ± 5 nm است. مشاهده می شود که در نمونه جریان پالسی میزان زبری سطح به میزان قابل توجهی کم شده است. در الکترولیز با جریان پالسی، شرایط جوانه زایی بیشتر مساعدتر است، در نتیجه الکترولیز پالسی محصولی با دانه بندی ریزتر و سطحی یکنواخت تر را ایجاد می کند. هم چنین توزیع دانسیته جریان بهتر موجب افزایش یکنواختی پوشش و ایجاد سطحی صاف تر می شود [۱۷].

همان طور که قبلاً اشاره شد در فرآیند الکترولیز، تناسب در سرعت جوانه زایی و رشد جوانه ها، تاثیر زیادی بر مورفولوژی فرآورده

پالس در آبکاری آلیاژی دو جزئی و یا سه جزئی پرداخته اند. در یک کار تحقیقاتی تاثیر پارامترهای پالس بر ترکیب، خواص و مقاومت خوردگی پوشش Fe-Ni-Cr مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۹]. در شکل ۳ اثر فرکانس و چرخه کاری بر ترکیب آلیاژی Fe-Ni-Cr در دانسیته جریان های مختلف به نمایش در آمده است. نتایج نشان می دهد که در حالت کلی آبکاری پالسی، سبب افزایش مقدار نیکل و کاهش مقدار کروم در پوشش نسبت به حالت جریان مستقیم می شود. این تغییرات بر اساس غلظت نیکل در الکترولیت و مکانیسم احیای کروم قابل توجیه است. با توجه به غلظت Ni^{2+} ، احیاء نیکل تحت کنترل مکانیسم نفوذ است. پالسی شدن جریان و حضور زمان قطع جریان (t_{off})، با حذف کنترل نفوذ بر احیای Ni^{2+} همراه است. در نتیجه با پالسی شدن جریان مقدار نیکل در پوشش نسبت به جریان مستقیم افزایش می یابد. احیاء کروم طی دو مرحله $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ و $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$ انجام می شود که مرحله دوم از سرعت کمتری برخوردار است. در زمان قطع جریان (t_{off})، گونه های Cr^{2+} از سطح کاتد دور شده، در نتیجه کاهش کروم در جریان پالسی مشاهده می شود. هم چنین در آبکاری پالسی (در سیکل کاری ثابت)، افزایش فرکانس با کاهش میزان کروم و افزایش میزان نیکل در پوشش همراه است. در این حال میزان آهن تغییر چندانی را از خود نشان نمی دهد (شکل ۳). در آبکاری پالسی (در فرکانس ثابت)، کاهش سیکل کاری (افزایش t_{off}) موجب افزایش میزان نیکل و کاهش کروم در پوشش می شود.

در ساختار پوشش آلیاژی Fe-Ni-Cr ترک هایی مشاهده می شود. تشکیل هیدریدهای کروم در طول آبکاری و تجزیه آنها علت اصلی ایجاد ترک در پوشش است. تعداد ترک ها با افزایش میزان کروم در پوشش افزایش می یابد. در حالت آبکاری با جریان پالسی، کاهش قابل ملاحظه ای در تعداد ترک ها مشاهده می شود، که نشان از مشارکت کمتر هیدروژن در پوشش دارد. در پوشش آلیاژی آهن-نیکل-کروم، افزایش میزان کروم سبب افزایش سختی پوشش می شود. از سوی دیگر با اعمال جریان پالسی و در پوشش های با مقدار کروم برابر، در سختی پوشش افزایش قابل توجه ای مشاهده

پالسی ارائه شده است. بر اساس جدول (۱) در مقادیر کوچک جریان پیک ($i_p = 0.2 \text{ m A.dm}^{-2}$) با افزایش زمان قطع جریان (t_{off})، ذرات بزرگ تر شده و به علت افزایش اندازه ذرات میزان نانو سختی نیز کاهش پیدا می کند. با افزایش جریان پیک به مقدار ($i_p = 1 \text{ m A.dm}^{-2}$) این روند تغییر کرده و افزایش زمان قطع موجب کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش نانو سختی نانو بلورهای مس می شود. این نتیجه تاکید می کند که در انتخاب زمان قطع جریان بهینه (t_{off}) دو نکته باید لحاظ شود. اولاً زمان قطع جریان باید آنقدر طولانی باشد که امکان انتقال گونه های یونی مس از توده محلول به سطح الکتروود و جبران مناسب غلظت وجود داشته باشد. این امر به ویژه در شرایطی که سرعت جوانه زائی زیاد است، از اهمیت بیشتری پیدا می کند. در غیر این صورت ضخامت لایه پخش (δ) نزدیک به الکتروود، افزایش یافته و در نتیجه دانسیته جریان حلدی کاهش می یابد. ثانیاً در بررسی تعیین میزان زمان قطع جریان بایستی که به مقدار جریان پیک توجه داشت. در حالت جریان پیک بالا، جوانه زائی بیشتر است، در نتیجه زمان های طولانی تر قطع جریان برای تشکیل ذرات ریز مناسب است.

۷- آبکاری چند جزئی

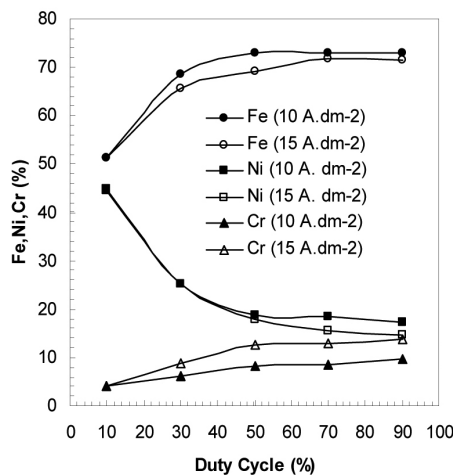
رسوب دهی هم زمان دو یا چند جزء فلزی یا غیر فلزی از یک محلول، طی فرایند الکترولیز را اصطلاحاً «آبکاری آلیاژی» می نامند. آبکاری آلیاژی یک شاخه مهم و بسیار جالب در روشهای پوشش دهی است که محصول آن دارای خواص منحصر بفرد و گاه متفاوت از هر جز به تنهایی می باشد. در آبکاری آلیاژی، دانسیته جریان دارای نقش مهمی است به طوریکه تغییر در آن باعث حصول پوششهایی با ترکیب و خواص متنوع می شود [۴، ۲۳-۱۸]. در صورت استفاده از جریان پالسی در آبکاری آلیاژی این تنوع خواص پوشش بیشتر می شود. از طرفی تعدد پارامترهای مستقل در آبکاری پالسی، موجب افزایش قابلیت در کنترل آبکاری آلیاژی می گردد. کنترل ترکیب و خواص پوشش بوسیله پارامترهای پالس را اصطلاحاً «کنترل الکترونیکی آبکاری» می نامند. در سالیان گذشته اغلب محققین که در زمینه آبکاری پالسی کار کرده اند، به بررسی تاثیر پارامترهای

جدول ۱: تاثیر زمان قطع جریان بر اندازه دانه ها و سختی پوشش مس [۱۷]

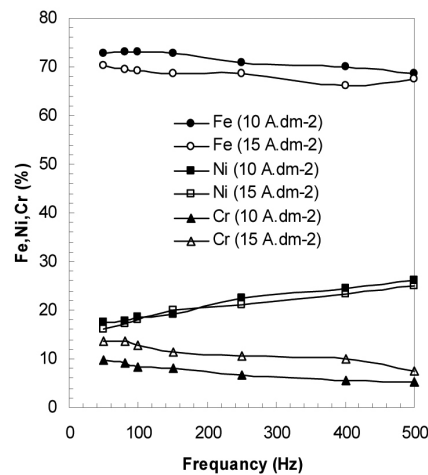
محلول شماره ۴	محلول شماره ۳	محلول شماره ۲	محلول شماره ۱	نوع محلول	
				ترکیب (درصد حجمی)	فرمول شیمیایی
۶۱.۵	۹۰	۷۴.۵	۷۷.۵	اتانول	CH_3CH_2OH
۳.۷۵	-----	۴.۱۳	۴.۳	اتیل استو استات	$C_6H_{10}O_3$
۱۴.۹۵	-----	۱۶.۴۴	۱۷.۱	آلکو کسید آلومینیوم	$C_{12}H_{27}AlO_3$
۰.۵۳	-----	۰.۵۷	۰.۶	اسید نیتریک	HNO_3
۰.۴۱	-----	۰.۴۸	۰.۵	آب دی یونیزه	H_2O
-----	-----	۳.۸۸	-----	پلی ایتیلن گلیکول	$C_4H_{10}O_3$

و خواص این ترکیب شدیداً متأثر از جریان پالسی و پارامترهای پالسی است. در شکل (۵) تاثیر فرکانس و سیکل کاری جریان پالسی بر میزان آلومینای مشارکت کننده این کامپوزیت به نمایش در آمده است. همان طور که مشاهده می شود، تغییرات فرکانس در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز تغییری ۱۰ درصدی بر ترکیب پوشش کامپوزیتی دارد. در حالی که تغییر سیکل کاری باعث تغییراتی بیشتر (۵۰ درصدی) در میزان حضور آلومینا در پوشش می شود. چنین اثری از سیکل کاری بر سختی پوشش را نیز می توان مشاهده نمود [۲۷-۲۸].

نتایج مشابهی در زمینه تاثیر بیشتر سیکل کاری نسبت به فرکانس جریان پالسی، بر ترکیب و خواص کامپوزیت Cu-ZrB_2 وجود دارد. نتایج تاثیر فرکانس و سیکل کاری بر میزان ZrB_2 موجود در پوشش در شکل (۶) به نمایش در آمده است. مشاهده می شود که در محدوده وسیعی از فرکانس (۲۰۰-۲۰۰۰ هرتز) تغییرات ترکیب کم است، ولی اثرات سیکل کاری بیشتر است [۲۶].

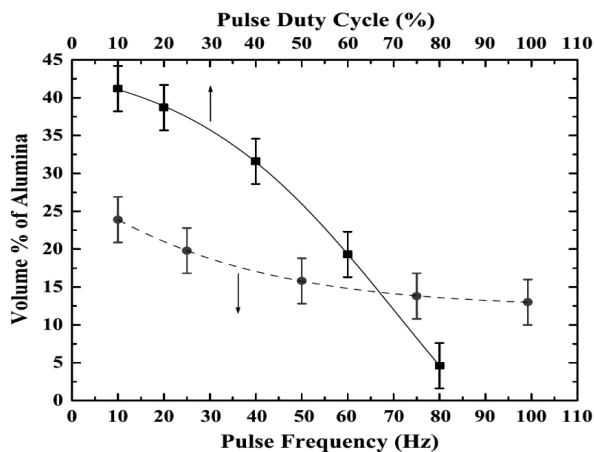


(ب)

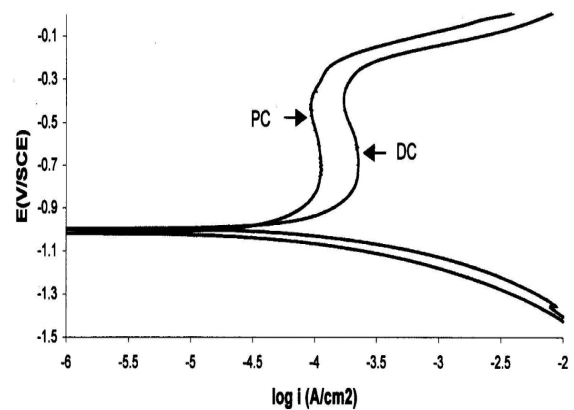


(الف)

شکل ۳: اثرات (الف) فرکانس در شرایط (θ=۵۰٪) و (ب) چرخه کاری در شرایط (f=۱۰۰ Hz) بر ترکیب آلیاژی Fe-Ni-Cr در دانسیته جریان های مختلف [۱۹]



شکل ۵: تاثیر چرخه کاری و فرکانس پالس بر ترکیب پوشش کامپوزیتی [۲۷] Ni-Al₂O₃

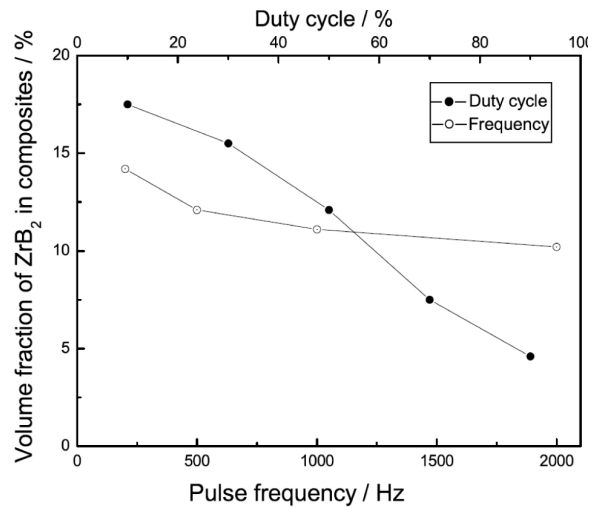


شکل ۲: منحنی پلایزاسیون پوشش های Fe-Ni-Cr با ترکیب یکسان تهیه شده به روش جریان مستقیم (DC) و جریان پالسی (PC) در محلول ۳.۵٪ NaCl [۱۹]

اکسیدی با ضخامت مناسب بدست می آید. در طول فرآیند آندایزینگ با جریان پالسی، فرآیند انحلال لایه های اکسیدی در زمان های خاموشی نیز تشدید می شود. این انحلال بیشتر در سایت های پراثری و ناپایدارتر از لایه اکسیدی اتفاق می افتد. در نتیجه ساختاری که در نهایت بدست می آید از ساختار یکنواخت و منظم تری برخوردار خواهد بود. به بیان دیگر احتمال حصول پوششی با ساختار منظم و یکدست تر در حالت استفاده از جریان پالسی افزایش پیدا می کند.

در فرایند آندایزینگ، نقش t_{off} از دیدگاه کاهش احتمالی تشکیل لایه اکسیدی نیز قابل بررسی است. وجود زمان خاموشی جریان در جریان پالسی، احتمال دور شدن گونه ای O_2^- (که در سطح الکتروود تولید می شود) از سطح الکتروود و در نتیجه کاهش احتمال ترکیب آن با Al^{3+} و حصول اکسید آلومینیم نیز را بدنبال دارد. بنابراین انحلال و کاهش احتمال تشکیل لایه اکسیدی در t_{off} ، پوششی با ضخامت کمتر را نسبت به نمونه جریان مستقیم بدنبال خواهد داشت. به عنوان مثال در نمونه های شکل ۷، ضخامت نمونه جریان پالسی ($f=200Hz, \Theta=50\%$) و مستقیم به ترتیب ۶ و ۲۵ میکرومتر گزارش شده است. اما علی رغم این کاهش شدید ضخامت در نمونه جریان پالسی (به دلایل انحلال و عدم تشکیل اکسید آلومینیم)، جریان خوردگی افزایش چشمگیری را نشان نمی دهد، به طوری که سرعت خوردگی در این دو نمونه در محلول $0.5M$ کلرید سدیم به ترتیب $1.25 \mu A/cm^2$ و $0.64 \mu A/cm^2$ است. این مقایسه نشان می دهد که علی رغم کم شدن ضخامت لایه ای اکسیدی به دلیل استفاده از جریان پالسی، به دلیل نظم و استحکام ساختاری- کریستالی بیشتر در نمونه ای جریان پالسی نسبت به نمونه جریان مستقیم (شکل ۷)، مقاومت خوردگی این دو نمونه چندان تفاوت ندارد. این نشان می دهد که بخشی از انحلال اکسید آلومینیم در زمان خاموشی جریان، مربوط به مکان های پراثری است که حذف آن ها موجب ادامه رشد و تشکیل لایه اکسیدی با ساختار کریستالی بهتر شده است.

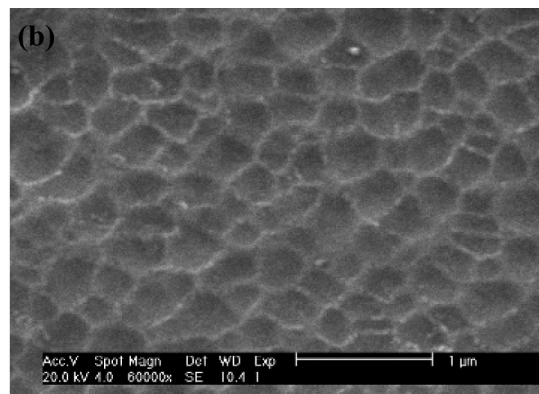
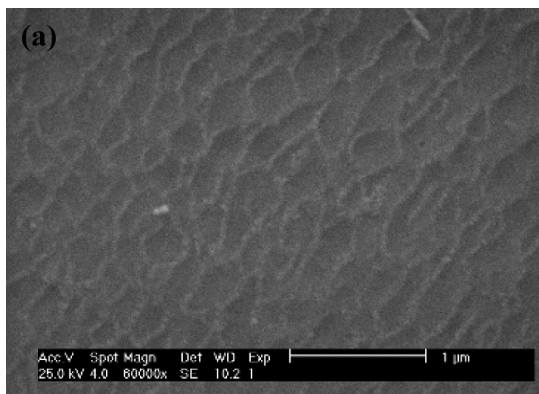
۹- طراحی ساختارهای نانومتری با استفاده از جریان پالسی
همان طور که قبلاً گفته شد در الکترولیز با جریان پالسی قابلیت کنترل



شکل ۶: تاثیر فرکانس و سیکل کاری بر میزان ZrB_2 موجود در پوشش کامپوزیتی [۲۶] Cu-ZrB₂

۸- آندایزینگ آلومینیم با جریان پالسی

آندایزینگ یک روش الکتروشیمیایی مفید برای ایجاد لایه اکسیدی با ساختار شش وجهی در سطح آلومینیوم و آلیاژهای آن و بهبود خواص سطحی است. در آندایزینگ، همانند سایر فرایندهای الکتروشیمیایی، مورفولوژی و در نتیجه سایر خصوصیات لایه اکسیدی تحت تاثیر نوع جریان (جریان مستقیم و پالسی) اعمالی می باشد [۵-۶]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه های آندایز شده با جریان مستقیم و جریان پالسی در فرکانس ۲۰۰ هرتز و چرخه کاری ۵۰ درصد به ترتیب در شکل ۷a و ۷b نشان داده شده است [۶]. این تصاویر نشان می دهد که آندایزینگ با جریان پالسی موجب بهبود مورفولوژی سطح می شود. لایه اکسیدی متشکل سلول های شش وجهی در نمونه ای آندایز با جریان پالسی حالت های منظم تری را نسبت به نمونه های آندایز شده با جریان مستقیم نشان می دهند. برای توجیه این تفاوت باید به نقش زمان خاموشی جریان (t_{off}) در الکترولیز پالسی اشاره نمود. در فرایند آندایزینگ هم زمان با ایجاد اکسید، انحلال آن نیز اتفاق می افتد، اما به دلیل انتخاب دانسیته جریان بهینه، سرعت ایجاد بیشتر بوده و در پایان فرایند لایه



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه های آندایز شده با (a) جریان مستقیم و (b) جریان پالسی در شرایط $f=200Hz, \Theta=50\%$ [۶].

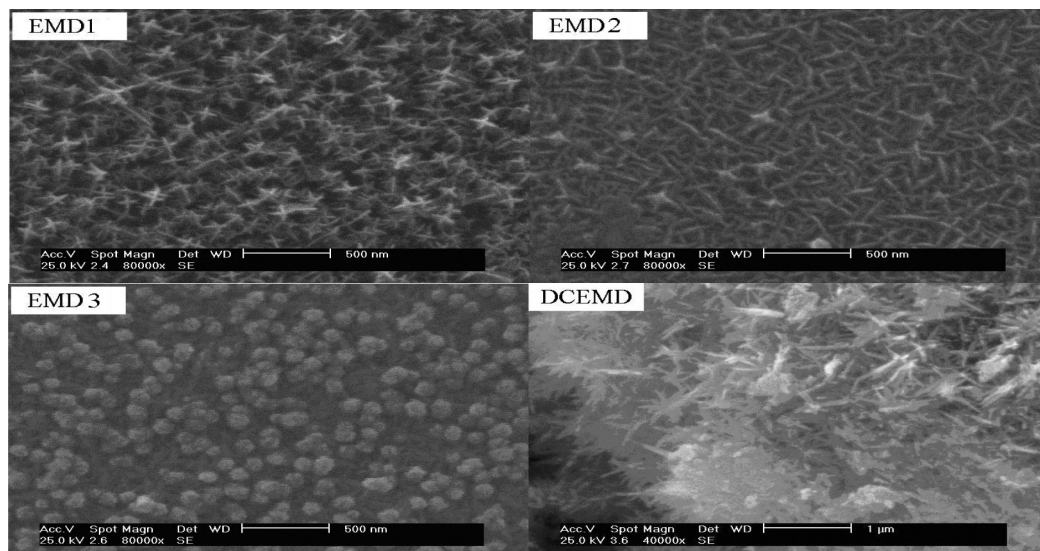
الکترونیکی برای طراحی ساختارهای مختلف نانومتری انجام داد. بر اساس شکل ۸، الکترولیز با جریان مستقیم، فرآورده های با ساختاری سست، غیر یکنواخت، پرز مانند و یا سوزنی شکل را تولید نموده است (DCEMD).

علاوه بر مورفولوژی سطح ویژه و مشخصات سطحی نمونه حاصل از الکترولیز نیز تحت تاثیر جریان پالسی و پارامترهای مرتبط با آن است. در جدول (۲) سطح ویژه نمونه های شکل ۸ بر اساس آنالیز ایزو ترم BET ارائه شده است. مشاهده می شود با تغییر در شرایط الکترولیز پالسی، سطح ویژه ای نمونه و در نتیجه خواص آن شدیداً دستخوش تغییر خواهد شد.

۱۰- جمع بندی

با توجه به ایجاد محصولی با خواص ویژه بواسطه استفاده از جریان پالسی در الکترولیز و امکان کنترل الکترونیکی این خواص با انتخاب پارامترهای پالس، از این روش در فرآیندهای همانند آبکاری تک جزئی فلزی، آبکاری آلیاژی، آندایزینگ، سنتز الکتروشیمیایی اکسید فلزات، نیمه هادی ها و کامپوزیت ها، شکل دهی (Electroforming) و ماشین کاری الکتروشیمیایی (Electromachining) استفاده می شود [۳۱-۳۲]. بهبود توزیع دانسیته جریان و افزایش یکنواختی ساختاری و کاهش تعداد حفره، نیاز کمتر به استفاده از مواد افزودنی و افزایش مقاومت خوردگی از جمله مزایای محصولات الکترولیز با جریان پالسی است.

بر شرایط الکترولیز و در نتیجه ساختار، مورفولوژی و خواص محصول الکترولیز افزایش می یابد. در حالی که در الکترولیز با جریان مستقیم تنها پارامتر مستقل دانسیته جریان می باشد و در نتیجه ایجاد وضعیت های مختلف با محدودیت روبرو است. این مزیت باعث ایجاد زمینه های متنوع و جدید در الکترولیز شده است. در این میان طراحی ساختارهای نانومتری از یک نوع الکترولیت، صرفاً با تغییر در پارامترهای پالس، در سالهای اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۲۱-۲۰، ۳۰-۲۹]. در یک کار تحقیقاتی تاثیر جریان پالسی بر مورفولوژی و سطح ویژه ای دی اکسید منگنز الکترولیتی (EMD) حاصل از فرایند الکترولیز مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج آن در شکل ۸ و جدول ۲ ارائه شده است. در حالت کلی مشاهده می شود که تغییر پارامترهای جریان پالسی، تاثیر شدیدی بر مورفولوژی و ساختار فرآورده الکترولیز در ابعاد نانو دارد. به طوری که ساختارهای نانو-صلیبی (EMD1)، نانومیله (EMD2) و نانوکره (EMD3) را می توان از یک الکترولیت بر حسب پارامترهای پالس به دست آورد. این رفتار به دلیل تاثیر جریان پالسی بر فرآیند های انتقال بار، انتقال جرم و فرآیند الکتروکریستالیزاسون (سرعت هسته زایی و رشد هسته ها) قابل توجه است. این مزیت الکترولیز پالسی تحت عنوان کنترل الکترونیکی الکترولیز شناخته می شود. در الکترولیز MnO_2 با جریان پالسی این قابلیت وجود دارد که بر اساس تنظیم پارامترهای پالس، ساختارهای مختلف در ابعاد نانو (نانومیله، نانوستاره و نانوکره) به دست آورد. به عبارت دیگر یک کنترل



شکل ۸: تصاویر نمونه های دی اکسید منگنز الکترولیتی (EMD) تهیه شده طی فرایند الکترولیز تحت شرایط جدول ۲ [۲۹]

جدول ۲: سطح ویژه و اندازه حفره ها در نمونه های مختلف دی اکسید منگنز الکترولیتی [۳۰]

عنصر	Si	Fe	Mg	Mn	Cu	Al
درصد وزنی	0.31	0.38	1.5	0.6	4.6	92.61

مراجع

- [1] J. Cl. Puipe, F. Leaman, Theory and practice of pulse plating, Orlando, FL, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986.
- [2] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam "Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications" *Electrochimica Acta*, 53, 2008, Pp 3313–3322.
- [3] E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, "Influence of pulse plating conditions on the structure and properties of pure and composite nickel nanocrystalline coatings" *Russian Journal of Electrochemistry*, 44, 2008, Pp 745-754.
- [4] H. Ashassi-Sorkhabi, A. Hagrah, N. Parvini-Ahmadi, J. Manzoori, "Zinc–nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current" *Surface & Coating Technology*, 140, 2001, Pp 278-283.
- [5] H. Shih, Sh. Tzou, "Study of anodic oxidation of aluminum in mixed acid using a pulsed current" *Surface & Coating Technology*, 124, 2000, Pp 278–285.
- [۶] هادی عادل خانی، حمزه فراتی "مطالعه مقاومت خوردگی آلومینیم آندایز شده با جریان مستقیم و پالسی" علوم و مهندسی سطح، ۱۶، ۱۳۹۱، صفحه ۹–۱۷.
- [7] M. Aliofkhazraee, A. Sabour Rouhaghdam, T. Shahrabi, "Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburising for corrosion protection of a gama-TiAl alloy , part 1 Effect of frequency and duty cycle" *Journal of Alloys & Compounds*, 460, 2008,. Pp 614-618.
- [8] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, G. Ravi, J.P. Chu, P.J. Sebastian, "Characterization of pulse plated Cu₂O thin films" *Surface & Coating Technology*, 168, 2003, Pp 111–114.
- [9] V Swaminathan, K.R Murali, "Influence of pulse reversal on the PEC performance of pulse-plated CdSe films" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 63, 2000 Pp 207-216.
- [10] T. Gandhi, K.S. Raja, M. Misra, "Synthesis of ZnTe nanowires onto TiO₂ nanotubular arrays by pulse-reverse electrodeposition" *Thin Solid Films*, 517, 2009, Pp 4527-4533.
- [۱۱] محمد سجادنژاد، محمد قربانی، عبد... افشار، حمید امیدوار "بررسی تاثیر پارامترهای پالس بر روی رفتار خوردگی و مورفولوژی نانوکامپوزیت Zn–TiO₂ تولید شده به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی" فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۴، تابستان ۱۳۹۱
- [12] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Fifth Edition, Oxford. University. Press, 1994.
- [13] D. Landolt, "Electrodeposition science and technology in the last quarter of the twentieth century" *Journal of Electrochemical Society*, 149, 2002, Pp S9S20
- [14] K. Viswanathan, M.A.F. Epstein, H.Y. Cheh, "The Application of Pulsed Current Electrolysis to a Rotating-Disk Electrode System: I . Mass Transfer" *Journal of Electrochemical Society*, 125, 1978, Pp 1772-1776.
- [15] J. Koryta, J. Dvorak, L.Kavan, "Principles of Electrochemistry" New York, John Wiley & Sons Press, 1993.
- [16] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, J.P. Chu, P.J. Sebastian, "Characterization of pulse plated Cu₂O thin films" *Surface & Coating Technology*, 168, 2003, Pp 111-114.
- [17] S. Tao, D. Y. Li, "Tribological, mechanical and electrochemical properties of nanocrystalline copper deposits produced by pulse electrodeposition" *Nanotechnology*, 17, 2006, Pp. 65-78.
- [18] R.K. Ghavami, Z. Rafiei, S.M. Tabatabaei, "Effects of cationic CTAB and anionic SDBS surfactants on the performance of Zn–MnO₂ alkaline batteries" *Journal of Power Sources*, 164, 2007, Pp 934-936.
- [19] H. Adelhani, M.R; Arshadi, "Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition" *Journal of Alloys & Compounds* 476, 2009, 234-237.

- [20] B. Tury, G.Z. Radnóczy, G. Radnóczy, M.L. Varsányi, "Microstructure properties of pulse plated Ni-Co alloy" *Surface & Coating Technology*, 202 ,2007, Pp 331-335.
- [21] P. Ganesan, S.P. Kumaraguru, B.N. Popov, "Development of Zn-Ni-Cd coatings by pulse electrodeposition process" *Surface & Coating Technology*, 201, 2006, Pp 3658-3669.
- [22] S.W. Donne, F.H. Feddrix, R. Glockner, S. Marion, T. Norby, "Water and protons in electrodeposited MnO₂ (EMD)" *Solid State Ionics*, 152-153, 2002 Pp 695-701.
- [23] D. Qu, "The ac impedance studies for porous MnO₂ cathode by means of modified transmission line model" *Journal of Power Sources*, 102, 2001, Pp 270-276.
- [۲۴] وحید ضرغامی، محمد قربانی، اثر چرخه کار و فرکانس جریان پالسی بر خواص پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیکل- کاربیدسیلیسیم، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۶، زمستان ۱۳۹۱
- [۲۵] نوید حق مرادی، چنگیز دهقانیان، حمید رضا خانلر خانی، سعید یاری، ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی ZnNi/SiC به روش الکتروشیمیایی با استفاده از جریان پالسی مستقیم و پالسی معکوس و بررسی رفتار خوردگی آن، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۶، زمستان ۱۳۹۱
- [26] D. Guo, M. Zhang, Z. Jin, R. Kang, "Pulse Plating of Copper-ZrB₂ Composite Coatings" *Journal of Materials Science & Technology*, 22, 2006, Pp 514-518.
- [27] M.E. Bahrololoom, R. Sani, "The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel-alumina composite coatings" *Surface & Coating Technology*, 192, 2005, Pp. 154-163.
- [28] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, T. Xu, "Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings" *Surface & Coating Technology*, 201, 2006, Pp. 599-605.
- [29] H. Adelhani, M. Ghaemi, "Nano-structural tailoring of manganese dioxide by using pulse current electrodeposition" *Solid State Ionics*, 179, 2008, Pp. 2278-2283.
- [30] H. Adelhani, M. Ghaemi, M. Ruzbehani, "Evaluation of the porosity and the nano-structure morphology of MnO₂ prepared by pulse current electrodeposition" *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 2011, Pp 123-135.
- [31] J Kozak, K.P Rajurkar, Y. Makkar, "Selected problems of micro-electrochemical machining" *Journal of Materials Processing Technology*, 149, 2004, Pp 426-431.
- [32] K.P. Wong, K.C. Chan, T.M. Yue, "Process for making nickel electroforms" *U.S.Pat.*, 6,620,303, 2003.

