

بررسی شرایط عملیات حرارتی بر استحکام دهی فوم نیکلی تولید شده به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی

اکرم صالحی^۱، فائزه برزگر^۱، احمد مولودی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد و عضو گروه پژوهشی سازمان مواد جهاد دانشگاهی خراسان رضوی، مشهد، ایران

۳- مربی پژوهشی، عضو گروه پژوهشی مواد سازمان جهاد دانشگاهی خراسان رضوی، مشهد، ایران

*عهده دار مکاتبات: a.moloodi@jdm.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۸/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۹/۳۰)

چکیده: فوم‌های فلزی دسته‌ای از مواد نوین هستند که با توجه به وجود تخلخل در ساختار، خواص منحصر به فردی مانند نسبت سطح به حجم بالا، قابلیت جذب انرژی بالا و نسبت استحکام به وزن بالایی دارند. از میان فوم‌های فلزی، فوم‌های نیکلی یکی از پرکاربردترین مواد در ساخت انواع کاتالیست‌ها، فیلترها و صداخفه‌کن‌ها در صنایع مختلف هستند. در این تحقیق فوم نیکلی تخلخل باز به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی بر روی زیر لایه پلیمری تولید شد. فوم‌های تولید شده به منظور حذف فوم پلی اورتان زیر لایه و افزایش داکتیلیتی تحت عملیات حرارتی تفجوشی در محیط خنثی، در دو دمای 600°C و 1000°C قرار گرفتند. بررسی ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی و همچنین آنالیز EDS نمونه‌ها پس از تفجوشی بیانگر نفوذ اتم‌های کربن در دمای 600°C و اکسیداسیون نمونه‌ها در دمای 1000°C است. نتایج آزمون فشار نشان دادند که عملیات تفجوشی موجب داکتیل شدن فوم‌های نیکلی می‌شود. فرایند داکتیل شدن همراه با کاهش استحکام مسطح از $4/79\text{ MPa}$ به $3/6$ و $1/65$ بترتیب برای تفجوشی در دمای 600°C و 1000°C است. نتایج بدست آمده، نشان دادند که علی‌رغم عدم تاثیر عملیات حرارتی بر کرنش چگالش فوم نیکلی، قابلیت جذب انرژی آن‌ها نیز از $1/51\text{ MJ/cm}^2$ به $1/21$ و $0/55$ بترتیب برای تفجوشی در دمای 600°C و 1000°C کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی:

فوم نیکلی تخلخل باز، زیر لایه فومی پلی اورتان، لایه نشانی الکترولس، پوشش دهی الکتروشیمیایی.

۱- مقدمه

نیکلی همچنین بعنوان کاتالیست‌های ارزان قیمت در صنعت تولید گاز هیدروژن و متان به روش‌های الکتروشیمیایی شناخته شده‌اند. در موارد بسیاری این فوم‌ها به منظور کاهش دهنده‌ی صوت نیز به کار می‌روند [۱-۴]. در سال‌های اخیر نیز استفاده از فوم نیکلی بعنوان زیر لایه و انجام عملیات مختلف برای بهبود کارایی آن در شرایط مورد نظر، مورد توجه محققان در جهان قرار گرفته است. از جمله این کاربردها استفاده از فوم نیکلی

امروزه فوم‌های نیکلی دارای جایگاه ویژه‌ای در صنعت هستند. خواص عالی این فوم‌ها از جمله مقاومت به خوردگی مناسب، استحکام مکانیکی بالا، رسانایی الکتریکی و مقاومت در دمای بالا موجب کاربرد گسترده آن‌ها در زمینه‌های مختلف شده است. از جمله کاربردهای مهم این فوم فلزی، باتری‌های قابل شارژ، دیزل‌ها و مبدل‌های حرارتی است که در دماهای بالا نیازمند استحکام و مقاومت به خوردگی بالا می‌باشند. فوم‌های

کوره می‌باشد. روش دوم یک عملیات حرارتی یک مرحله‌ای است. در این روش نمونه از ابتدا در اتمسفر خنثی یا احیایی قرار می‌گیرد. در این روش پلیمر سوخته نمی‌شود بلکه تبخیر می‌شود. بخار حاصل از تبخیر شدن نمونه برای جلوگیری از رسوب مجدد آن بر روی سطح فوم به محفظه‌ای که شامل خنک کننده است، منتقل می‌شود و بر روی سطوح سرد، محصولات کربنی رسوب می‌کند [۱۷-۱۸].

بطور کلی، طبق مطالعات انجام شده در زمینه‌ی حذف فوم زیر لایه‌ی پلیمری از ساختار فوم‌های نیکلی، گرم کردن نمونه تا محدوده دمایی ۴۰۰-۶۰۰ درجه سانتیگراد موجب حذف شدن زیر لایه‌ی پلیمری شده و سپس فوم فلزی با هدف بهبود خواص مکانیکی تا دماهای بالاتر نیز گرم می‌شود [۱۵-۱۸]. لو و همکارانش فوم‌های نیکلی سنتز شده به روش الکتروشیمیایی بر روی فوم پلی‌اورتان را تحت عملیات حرارتی به هر دو روش قرار دادند. در روش دو مرحله‌ای ابتدا نمونه در اتمسفر هوا در دمای ۶۰۰ درجه و به مدت ۴ دقیقه قرار گرفت و سپس در کوره با اتمسفر احیایی گاز آمونیاک در دماهای ۸۵۰ و ۹۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۵ دقیقه زینتر شد. روش یک مرحله‌ای، تنها مرحله‌ی دوم از روش قبل بود، یعنی نمونه‌ها را از ابتدا در کوره‌ی ای با اتمسفر احیایی آمونیاک در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد مورفولوژی نمونه‌ها در دو روش یکسان است و اثری از اکسیداسیون نمونه در اثر پیش گرمایش در اتمسفر هوا پس از تفجوشی در اتمسفر احیایی مشاهده نشده است. هر دو روش عملیات حرارتی موجب افزایش داکتیلیتی فوم نیکلی و حذف زیر لایه‌ی پلیمری شد [۱۴].

در این کار ابتدا فوم نیکلی با استفاده از روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی نیکل بر روی زیر لایه‌ی فوم پلیمری که به روش الکترولس رسانا شده است، تولید شد. به منظور بررسی تاثیر عملیات حرارتی بر خواص مکانیکی این فوم‌های فلزی، نمونه‌ها در اتمسفر گاز آرگون عملیات حرارتی شدند. نمونه‌ها ابتدا داخل لوله‌ی کوارتز قرار گرفته طوریکه گاز آرگون از یک طرف به داخل آن دمیده می‌شود و از طرف دیگر خارج

بعنوان الکتروُد سوپر خازن‌ها در باتری‌های لیتیومی است [۵-۷]. با توجه به کاربرد گسترده‌ی فوم‌های نیکلی گزینش یک روش تولید ارزان قیمت و مناسب برای این فوم‌ها حائز اهمیت می‌باشد. از دیر باز روش رسوب دهی الکتروشیمیایی نیکل برای پوشش دهی کامپوزیتی یا آلیاژی نیکل بر روی قطعات صنعتی مورد توجه بوده است [۸-۹]. از این رو تولید فوم نیکلی به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی نیکل بر روی زیر لایه‌ی پلیمری از جمله روش‌های رایج و مقرون بصرفه بشمار می‌رود. ابتدا با روش‌های مختلفی فوم پلیمری با تخلخل‌های باز رسناسازی می‌شود. سپس با اعمال جریان و ولتاژ مشخص بر روی این پیش ماده، رسوب گذاری از حالت یونی فلز آغاز می‌گردد [۱۰-۱۳]. مرحله‌ی نهایی حذف پلیمر و افزایش داکتیلیتی فوم فلزی است. برای این منظور فوم نیکلی در محیطی عاری از اکسیژن تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرد. تا کنون دو روش برای حذف پلیمر و تفجوشی فوم‌های نیکلی بکار گرفته شده است. روش دو مرحله‌ای که در آن ابتدا فوم پلیمری به مدت زمان‌های کمتر از یک دقیقه تا چند دقیقه در اتمسفر هوا سوزانده می‌شود و سپس فوم نیکلی برای عملیات تفجوشی و افزایش داکتیلیتی در یک اتمسفر غیر اکسیدان عملیات حرارتی می‌شود. گفته شده است علی‌رغم ایجاد یک پوسته‌ی اکسیدی بر روی نمونه در مرحله‌ی اول، این لایه‌ی اکسیدی در مرحله‌ی بعد و قرار گرفتن در اتمسفر احیایی از بین خواهد رفت. وقتی لایه‌ی اکسیدی نازک است با یک فرآیند احیای سریع، اکسید به فلز تبدیل می‌شود و مشکلی در مرحله‌ی تفجوشی در اتمسفر احیایی به دلیل پیش تجزیه در هوا وجود نخواهد داشت [۱۴]. البته لایه‌ی اکسیدی ضخیم، مانع فرآیند نفوذ و عملیات تفجوشی می‌شود. اگر دما و زمان تجزیه‌ی ماده‌ی آلی در هوا زیاد باشد مشکل اکسیداسیون جدی خواهد بود و اکسیداسیون حتی در مرزهای کریستالی داخلی نیز رخ خواهد داد. بنابراین کنترل دما و زمان گرمایش در هوا پارامترهای تاثیر گذاری در این روش هستند [۱۵-۱۶]. علاوه بر مشکل تشکیل لایه‌ی اکسیدی بر روی سطح فوم، از معایب دیگر این روش هزینه‌ی بالای آن به دلیل استفاده از دو

گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد استفاده شد. گرمایش با نرخ ۱۰ درجه بر دقیقه تا دماهای ۶۰۰ °C و ۱۰۰۰ °C صورت گرفت و سپس نمونه‌ها در محیط کوره با نرخ سرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه تا رسیدن به دمای محیط سرد شدند. فوم‌های نیکلی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای مورد نظر نگه داشته شدند.

ریز ساختار نمونه‌ها و آنالیز عنصری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO 1450 VP SEM) و میکروسکوپ نوری (MDA2000) و آنالیز EDS مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور بررسی خواص مکانیکی فوم‌ها، آزمون فشار با استفاده از دستگاه ZWICK (Z250) در پنج تکرار در هر شرایط عملیات حرارتی انجام شد. سرعت حرکت فک طبق استاندارد ISO 13314، ۱ mm/min تنظیم شد. تنش مسطح و میزان استحکام میانگین در بازه‌ی کرنش ۲۰٪-۳۰٪ محاسبه گردید. کرنش چگالش با توجه به استاندارد ISO 13314، در کرنش مطابق با ۱/۳ برابر تنش مسطح بدست آمد [۱۹].

مقدار جذب انرژی یک فوم، با توجه به سطح زیر منحنی تنش-کرنش آزمون فشار و با استفاده از رابطه‌ی ۱ محاسبه می‌شود [۲۰].

$$W = \int_0^{\epsilon_D} \sigma d\epsilon \quad (MJ/m^2) \quad (1)$$

که در این رابطه ϵ_D کرنش چگالش است.

نتایج میانگین این پارامترها به همراه انحراف از معیار برای پنج تکرار در سه گروه فوم عملیات حرارتی نشده، تفسوشی شده در دمای ۶۰۰°C و تفسوشی شده در دمای ۱۰۰۰°C گزارش شده است. سپس برای اینکه نتایج میانگین در هر سه گروه از نظر آماری مورد مقایسه قرار بگیرند از آزمون ANOVA استفاده شد. خروجی این آزمون مقدار P است. اگر این مقدار کمتر از ۰/۰۵ باشد، بیانگر وجود تفاوت معنادار بین میانگین گروه هاست و نشان دهنده‌ی میزان تاثیر گذاری عملیات حرارتی بر پارامترهای خواص مکانیکی است. برای محاسبات از نرم افزار SPSS 22 استفاده شد.

می‌گردد. با قرار دادن لوله‌ی کوارتز در کوره، فوم‌های فلزی در دماهای مختلف و در مدت زمان یکسان مورد عملیات تفسوشی قرار گرفتند. در نهایت خواص مکانیکی و ریزساختاری نمونه‌های تولید شده در شرایط مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این تحقیق فوم‌های پلی‌اورتان سلول باز با اندازه حفرات ۱^۱ ppi، در ابعاد ۲cm×۲cm×۲cm بعنوان زیرلایه اولیه انتخاب گردیدند. روش الکتروولس برای رسانا کردن سطح نمونه‌های فوم پلی‌اورتان استفاده گردید که ترکیب شیمیایی و شرایط حمام الکتروولس مورد استفاده در جدول ۱ ذکر شده است. سپس نمونه‌های رسانا شده در محلول رسوب دهی الکتروشیمیایی قرار گرفتند. ترکیب شیمیایی و شرایط حمام رسوب دهی مورد استفاده در جدول ۲ گزارش شده است. نمونه‌ها با اعمال جریان ۰/۱ A/dm^۲ رسوب دهی شدند. از شمش نیکل با خلوص ۹۹٪ بعنوان آند استفاده شد.

جدول (۱): ترکیب و شرایط حمام الکتروولس

نوع ماده	نیکل سولفات gr/L	هیپوفسفیٹ سدیم gr/L	پیروفسفات سدیم gr/L	دما	pH
مقدار	۳۰	۲۵	۶۰	۴۰	۹-۱۰

جدول (۲): ترکیب و شرایط حمام رسوب دهی الکتروشیمیایی

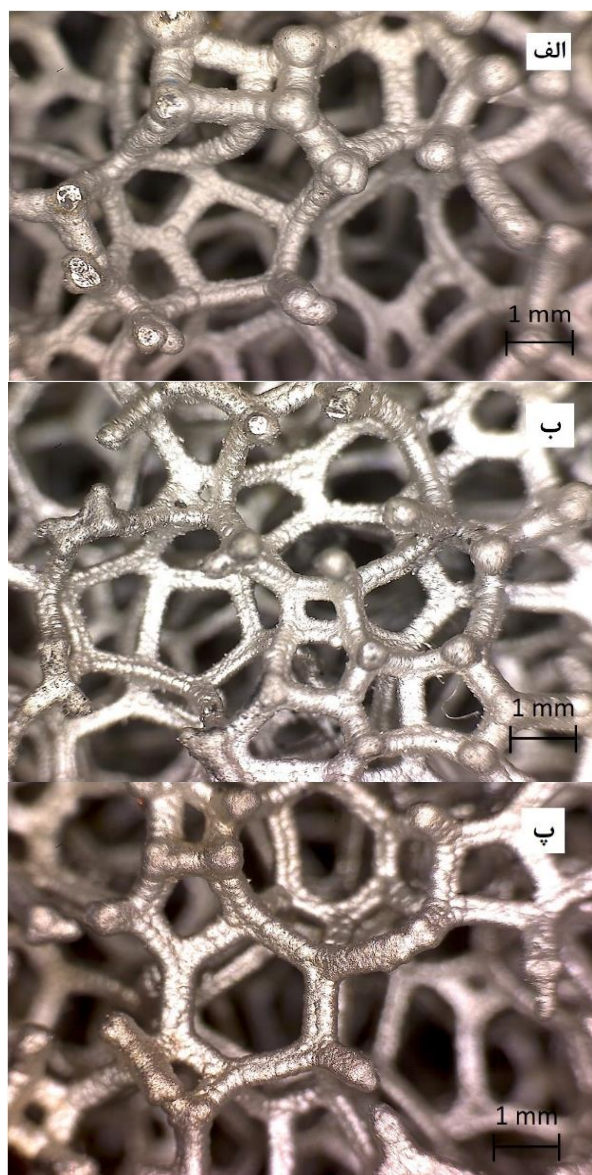
نوع ماده	نیکل سولفات gr/L	کلرید سدیم gr/L	اسید بوریک gr/L	سولفات سدیم gr/L	سولفات منیزیم gr/L	PH
مقدار	۳۳۵	۱۶	۳۰	۷۰	۵۰	۵

پس از رسیدن به ضخامت مورد نظر، زیر لایه‌ی پلیمری باید حذف شود. برای این منظور نمونه‌ها در یک لوله‌ی کوارتز قرار داده شدند که گاز آرگون با فشار ۱ بار از یک طرف لوله به نمونه‌ها دمیده می‌شد و از طرف دیگر آن خارج می‌گردید. از

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریز ساختار

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع فوم نیکلی را نشان می‌دهد. ضخامت استرات بصورت فاصله‌ی عمودی از یک لبه‌ی استرات به لبه‌ی دیگر آن تعریف می‌شود [۲۱]. ضخامت استرات‌ها در فوم نیکل و فوم پلی اورتان مطابق شکل ۱ با نرم افزار Clemex اندازه گیری شد. میانگین ضخامت استرات در فوم پلی اورتان $195/4 \pm 34/8$ میکرون و برای فوم نیکلی $28/3 \pm 178/5$ میکرون است.



شکل (۲): تصاویر نمونه‌های فوم نیکلی قبل و بعد از عملیات حرارتی: (الف): نمونه بدون عملیات حرارتی، (ب): 600°C و (پ): 1000°C

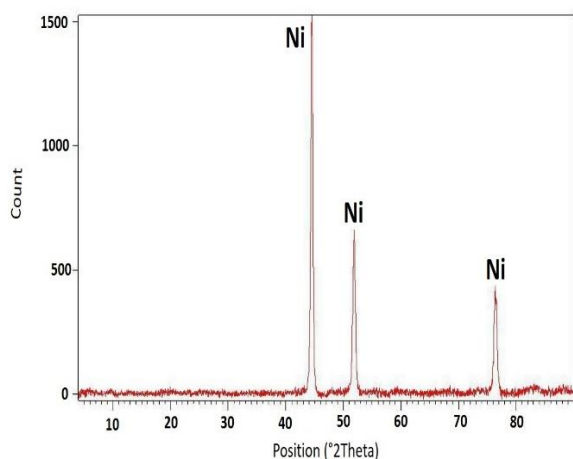
با اعمال جریان‌های پایین، زیاد کردن فاصله‌ی آند و کاتد و ایجاد تلاطم در محلول می‌توان این اختلاف در ضخامت را کاهش داد. اما از طرف دیگر اعمال جریان خیلی کم منجر به طولانی شدن فرایند رسوب دهی می‌شود. ایجاد فاصله‌ی زیاد بین آند و کاتد نیز مقاومت الکتریکی محلول را افزایش داده و در نتیجه نیاز به صرف انرژی بیشتر برای اعمال پتانسیل به سطوح



شکل (۱): نحوه‌ی اندازه‌گیری ضخامت استرات در فوم پلی اورتان و فوم نیکل

شکل ۲ تصویر ماکروسکوپی از فوم‌های تولیدی قبل و پس از عملیات حرارتی در اتمسفر خنثی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است تغییری در ظاهر نمونه‌ها پس از عملیات حرارتی رخ نداده است. از جمله مشکلات رسوب دهی الکتروشیمیایی، غیر یکنواختی در ضخامت رسوب در سطح و مغز قطعه است. دلیل این اختلاف در ضخامت پوشش، محدودیت انتقال جرم به داخل قطعه در اثر سه بعدی بودن ساختار است. این پدیده با ایجاد میدان مغناطیسی ناشی از شارش جریان در داخل تخلخل‌ها که از ورود یون‌ها به مغز قطعه ممانعت می‌کند، رخ می‌دهد و در نتیجه عدم یکنواختی ضخامت پوشش در نمونه را باعث می‌شود [۲۲].

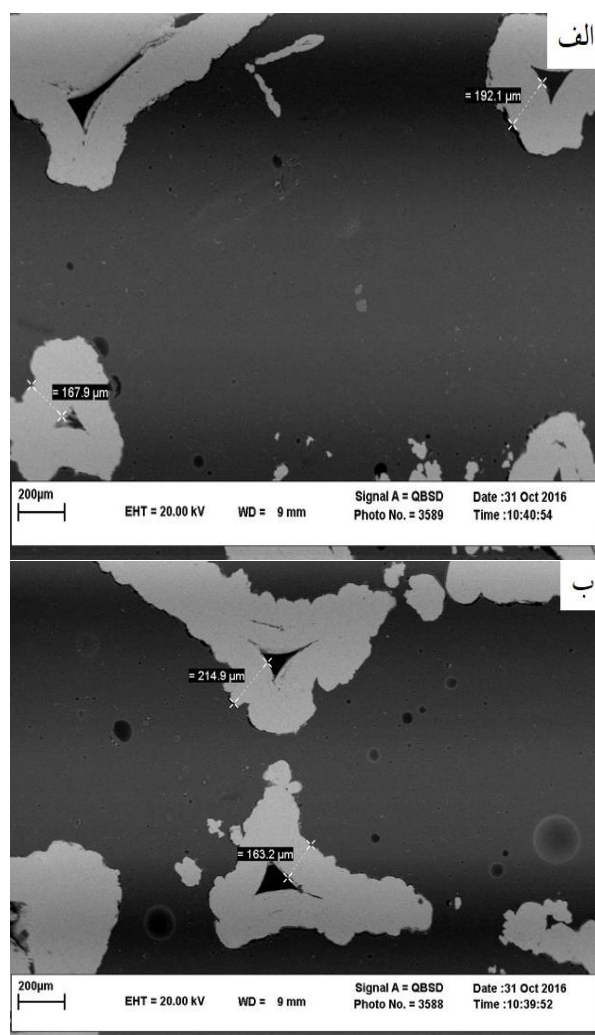
علاوه بر این اختلاف در ضخامت پوشش، احتمال ورود ذرات ناخالصی از حمام به رسوب نیکلی نیز وجود دارد. از جمله این ناخالصی‌ها می‌تواند آهن، آلومینیوم و مس باشد که منبع آن‌ها، مواد اولیه‌ی حمام یا ابزارهایی که در حمام برای کمک به فرایند رسوب دهی استفاده می‌شود، است [۲۳]. شکل ۴ منحنی مربوط به آنالیز XRD نمونه‌ی فوم نیکلی تولید شده را نشان می‌دهد. همان طور که در تصویر مشخص شده است، تنها پیک‌های شناسایی شده مربوط به نیکل است. بنابراین در مراحل تولید در این کار، ناخالصی وارد محلول و در نتیجه رسوب نیکل، نشده است. پس از عملیات حرارتی نیز احتمال نفوذ عناصری از محیط کوره به ساختار فوم نیکلی وجود دارد. به همین منظور آنالیز EDS برای نمونه‌های تفجوشی شده در شرایط متفاوت انجام شد. شکل ۵ منحنی‌های طیف آنالیز EDS را به همراه تصویر SEM نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۵ نمونه‌ی عملیات حرارتی شده در دمای 600°C ، حضور مقداری کربن و نمونه‌ی تفجوشی شده در دمای 1000°C حضور مقداری اکسیژن را در ساختار خود نشان می‌دهند. مقادیر آنالیز عنصری EDS در جدول ۳ گزارش شده است.



شکل (۴): الگوی پراش پرتو X مربوط به فوم تولیدی

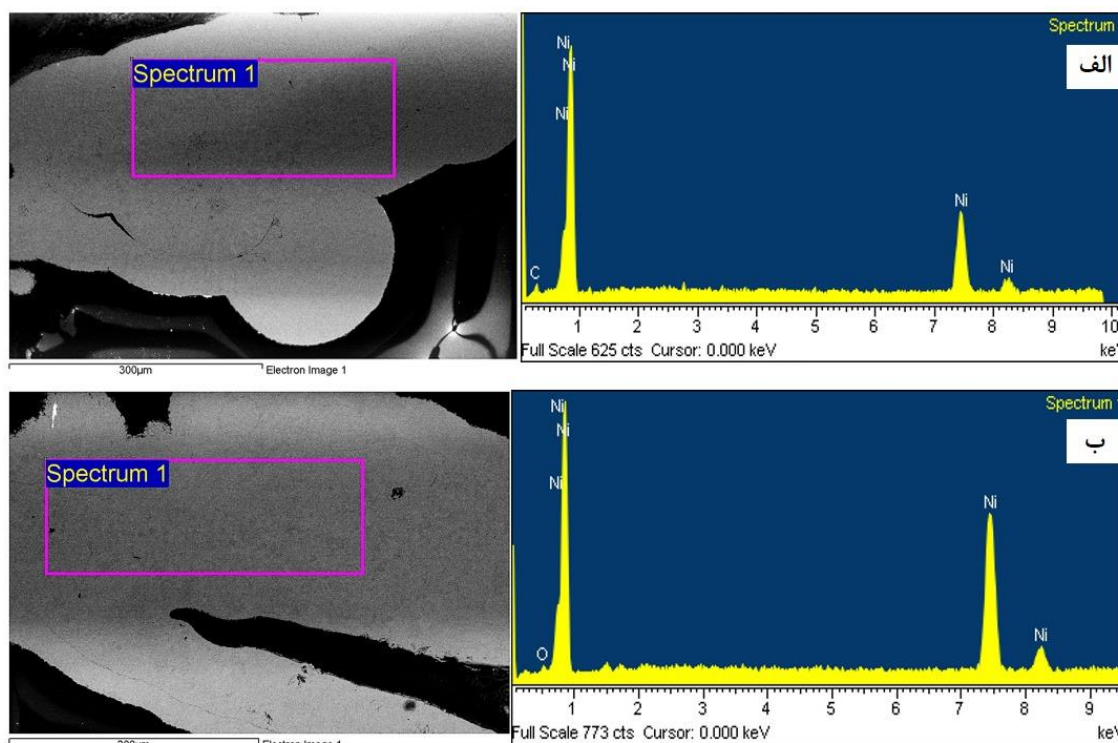
آند و کاتد است که اینها برای فرایند رسوب دهی مقرون بصره نیستند [۲۳].

بنابراین انتخاب یک مقدار بهینه برای جریان و فاصله‌ی مناسب بین آند و کاتد ضروری است. شکل ۳ تصویر SEM مقطع عرضی فوم نیکلی از سطح و مغز فوم تولید شده را نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود با انتخاب جریان 0.1 A/dm^2 برای هر نمونه و فاصله‌ی مناسب آنها از کاتد و ایجاد تلاطم مناسب در محلول، اختلاف ضخامت پوشش در سطح و مغز قطعه به حداقل رسانده شده است.



شکل (۳): تصویر SEM از فوم نیکلی و تعیین ضخامت پوشش نیکل در:

(الف): مغز و (ب): سطح نمونه



شکل (۵): آنالیز EDS به همراه تصویر SEM برای فوم نیکلی عملیات حرارتی شده در: (الف): ۶۰۰ °C و (ب): ۱۰۰۰ °C.

اکتاهدرا ل نسبت به تتراهدرا ل برای اتم‌های کربن ارجحیت دارد چون اعوجاج موضعی شبکه ناشی از انحلال کربن به حداقل می‌رسد [۲۴-۲۷]. لازم به ذکر است نفوذ کربن به داخل نیکل منجر به تشکیل کاربید نمی‌شود زیرا در دیاگرام Ni-C کاربید پایدار وجود ندارد و تنها احتمال تشکیل فاز ناپایدار Ni_3C تحت شرایط خاصی گزارش شده است [۲۸].

آنالیز EDS نمونه تفجوشی شده تا ۱۰۰۰ °C، بیانگر اکسیداسیون داخلی فوم نیکلی است. حضور اکسیژن در نمونه‌های تفجوشی شده در این دما در اتمسفر خنثی، ناشی از گازهای اکسیژن و بخار آب موجود در گاز آرگون است. مکانیزم نفوذ اکسیژن در نیکل از طریق جای خالی است. بعلاوه اکسیداسیون داخلی آلیاژهای نیکل تردی زیان باری را به آن تحمیل می‌کند [۲۹-۳۱]. عدم شناسایی کربن در فوم‌های تفجوشی شده در این دما نیز نشان می‌دهد سرعت خروج گازهای حاصل از تبخیر شدن پلی اورتان نسبت به دمای ۶۰۰ °C افزایش یافته و در نتیجه فرصتی برای نفوذ کربن به ساختار فراهم نشده است [۱۶].

مطابق با جدول ۳ در دمای ۶۰۰ °C مقدار ۱۱/۶۶ درصد وزنی کربن در ساختار فوم شناسایی شده است. کربن در این نمونه‌ها از تجزیه‌ی گازهای محتوی کربن حاصل از تبخیر شدن پلی اورتان ناشی می‌شود [۲۲]. در این دما به علت پایین بودن سرعت خروج گازهای ناشی از تبخیر شدن زیرلایه‌ی پلیمری، مقداری کربن اتمی بر روی سطح تشکیل و به ساختار نیکل نفوذ کرده است [۱۶]. بطور کلی دوشکل انحلال درون شبکه‌ای در شبکه‌ی fcc نیکل در نظر گرفته می‌شود. مکان اکتاهدرا ل در مرکز سلول واحد $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ یا مکانی معادل بر روی یال سلول $(0 \ 0 \ 1/2)$ و دیگری مکان تتراهدرا ل $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ است. فضای تتراهدرا ل، اتمی با شعاع کوچکتر (0.۲۸ \AA) را نسبت به فضای اکتاهدرا ل (0.۵۱ \AA) می‌تواند در خود جای دهد [۲۰]. در حالیکه شعاع اتم کربن 0.۷۷ \AA است، گزارش‌های متعددی نشان داده‌اند، این مکان‌های درون شبکه از نظر انرژی مکان‌های مرجحی برای انحلال اتم‌های کربن هستند و بنابراین انحلال آن‌ها در شبکه‌ی نیکل با یک انبساط همراه خواهد بود. فضای

درصد‌های کرنش متفاوتی وجود دارد. بنابراین فروپاشی پلاستیک یک جزء ساختاری می‌تواند اتفاق بیفتد در حالی که ساختارهای باقی مانده هنوز رفتار الاستیک دارند. بسته به ساختار سلولی و خواص ماده جامد، ناحیه مسطح منحنی تنش-کرنش ممکن است کاملاً مسطح نباشد و شیب کمی داشته باشد و یا ممکن است دندانه‌ای و موج‌دار باشد. منطقه‌ی سوم، منطقه‌ی چگالش است. با افزایش کرنش در منطقه تغییر شکل پایا، باندهای تغییر فرم بیشتری تشکیل می‌شوند و با از بین رفتن بیشتر سلول‌ها، منحنی وارد منطقه چگالش می‌شود. در این منطقه با افزایش کرنش، تنش به سرعت افزایش می‌یابد و فوم، خرد و فشرده می‌شود. کرنشی که در آن ناحیه چگالش آغاز می‌شود به نام کرنش چگالش نامیده می‌شود [۳۳].

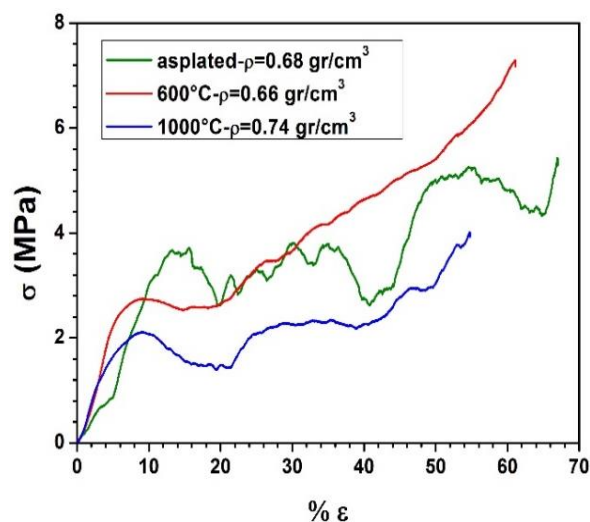
همان‌طور که دیده می‌شود تغییرات تنش در منطقه‌ی پایا برای نمونه‌ی بدون عملیات حرارتی دندانه‌ای است که بیانگر داکتیلیتی پایین فوم‌های نیکلی پس از پوشش دهی می‌باشد. اگر چه نیکل فلز قابل انعطافی است ولی انعطاف‌پذیری ساختار متخلخل نیکلی، به روش پوشش دهی الکتروشیمیایی و درجه‌ی خلوص پوشش بستگی دارد [۱۱]. همان‌طور که در نتایج آنالیز XRD نشان داده شد، فوم نیکلی تولیدی از خلوص بالایی برخوردار است. بنابراین تنش‌های داخلی و عیوب ریزساختاری که طی فرایند رسوب دهی ایجاد می‌شود را می‌توان عامل تردی فوم‌های نیکلی پس از تولید دانست. مرجع تنش‌های داخلی، نیروهای ناشی از فرایند الکتروکریستالیزاسیون^۲ و یا رسوب همزمان عنصر هیدروژن است. هیدروژن تولید شده به شکل اتمی جذب سطح فلز شده و به داخل آن نفوذ می‌کند. این هیدروژن نفوذی باعث اعوجاج شبکه‌ی کریستالی و تنش داخلی و در نهایت منجر به تشکیل عیوبی مانند جای خالی‌ها و حفرات سوزنی می‌شود. این عیوب خود مکان‌های فعال برای ادامه‌ی رسوب دهی هستند و جوانه زنی و رشد غیر منظم دانه‌ها را تشویق می‌کند. متعاقباً نیکل پلی کریستالین شامل عیوب مختلف بدست خواهد آمد [۲۲].

جدول (۳): نتایج آنالیز EDS برای نمونه‌های تفجوشی شده در شرایط

مختلف			
O (% w)	C (% w)	Ni (% w)	دمای تفجوشی
-	۱۱/۶۶	۸۸/۳۴	۶۰۰ °C
۲/۲۲	-	۹۷/۷۸	۱۰۰۰ °C

۳-۲- خواص مکانیکی

شکل ۶ منحنی‌های تنش-کرنش را برای نمونه‌هایی با دانسیته‌ی نزدیک، قبل و پس از عملیات حرارتی در دماهای مختلف نشان می‌دهد.



شکل (۶): منحنی تنش-کرنش فشاری فوم نیکلی قبل و پس از عملیات حرارتی

زمانی که یک فوم فشرده می‌شود، منحنی تنش کرنش آن، سه منطقه را نشان می‌دهد. منطقه‌ی اول، منطقه‌ی الاستیک خطی است که کرنش در این مرحله قابل بازیابی است و تا استحکام بیشینه ادامه می‌یابد. نیروی فشاری در کرنش‌های کم، باعث تسلیم شدن گوشه‌ها و دیواره‌های سلول فوم‌های فلزی می‌شود. بسته به نحوه و جهت قرارگیری دیواره‌های سلول نسبت به نیروی اعمالی، در دیواره‌های فوم، پدیده کشش، فشار و یا خمش می‌تواند اتفاق بیفتد [۱۴، ۳۲-۳۴]. پس از آن منطقه‌ی تغییر فرم پایا و یا مسطح است. در این منطقه، در یک تنش تقریباً یکسان،

همان طور که در شکل ۶ مشخص است نمونه‌ی تفجوشی شده در دمای 600°C در عین برخورداری از رفتار داکتیل، از استحکام نسبتاً بالایی نیز برخوردار است. به عبارت دیگر با اعمال عملیات حرارتی در محدوده 600°C همزمان با حفظ استحکام، تردی ساختار نیز از بین رفته است. نتایج بدست آمده از محاسبه‌ی استحکام مسطح، کرنش چگالش و جذب انرژی برای شرایط مختلف، در جدول ۴ آورده شده است. مقادیر P حاصل از آزمون ANOVA برای مقایسه‌ی میانگین متغیرها در سه حالت شرایط عملیات حرارتی در جدول ۵ گزارش شده است.

تفجوشی فرآیند حرارتی است که نفوذ در حالت جامد با بالا رفتن دما افزایش می‌یابد در حالیکه انرژی سطحی سیستم کاهش می‌یابد [۳۵]. مطابق شکل ۶ نمونه‌ی تفجوشی شده در دمای 600°C و دمای 1000°C در منطقه‌ی تغییر فرم پلاستیک رفتار دندانه‌ای و موج دار را نشان نمی‌دهد که حاکی از داکتیل شدن فوم نیکلی در این دماهاست. انتظار می‌رفت با افزایش دمای عملیات حرارتی نمونه‌ها، طی عملیات تفجوشی که منجر به حصول ساختاری با عیوب کمتر و آزاد شدن تنش‌های داخلی می‌شود، ساختارهای سه بعدی با انعطاف پذیری بالاتر و در عین حال استحکام پایین‌تری نسبت به قبل از عملیات حرارتی حاصل شود که این رفتار در نمونه‌های تفجوشی شده ملاحظه می‌شود.

جدول (۴): پارامترهای مکانیکی استخراج شده از منحنی‌های تنش-کرنش فشاری برای فوم‌های تولیدی در شرایط مختلف

نمونه	چگالی (gr/cm^3)	تنش مسطح (MPa)	کرنش چگالش	جذب انرژی (MJ/m^2)
As-plated	0.790 ± 0.18	4.792 ± 0.81	0.400 ± 0.05	1.510 ± 0.80
600°C	0.640 ± 0.21	3.601 ± 0.04	0.400 ± 0.04	1.210 ± 0.35
1000°C	0.650 ± 0.17	1.650 ± 0.41	0.340 ± 0.07	0.550 ± 0.20

جدول (۵): مقدار P استخراج شده از آزمون ANOVA

گروه‌های مورد مقایسه	مقدار P (چگالی)	مقدار P (تنش مسطح)	مقدار P (کرنش چگالش)	مقدار P (جذب انرژی)
As-plated و 600°C	0.477	0.547	0.992	0.639
As-plated و 1000°C	0.524	0.037	0.242	0.027
1000°C و 600°C	0.996	-	-	-

بطور کلی با استفاده از داده‌های جدول ۴ می‌توان گفت استحکام فوم فلزی پس از عملیات تفجوشی کاهش یافته است و این کاهش با افزایش دمای تفجوشی تشدید شده است. مقایسه‌ی مقدار P بین میانگین تنش مسطح نمونه‌های بدون عملیات حرارتی و تفجوشی شده نشان می‌دهد، از نظر تحلیل آماری تفاوت معناداری بین استحکام فوم as-plated و تفجوشی شده در دمای 600°C وجود ندارد. در حالیکه تفاوت میانگین استحکام فوم‌ها پس از تولید و پس از تفجوشی در دمای 1000°C قابل اغماض نیست و با کاهش شدیدی همراه است. در

یکی از متغیرهای متاثر بر خواص مکانیکی فوم‌ها، چگالی آنهاست [۲۱]. با استفاده از داده‌های جدول ۴، میانگین چگالی نمونه‌های بدون عملیات حرارتی از میانگین چگالی نمونه‌های عملیات حرارتی شده بیشتر است. اما با توجه به جدول ۵ مقایسه‌ی مقدار P برای چگالی در هر سه گروه (دو به دو) بیشتر از 0.05 است. بنابراین می‌توان گفت از نظر آماری تفاوت معناداری بین میانگین چگالی نمونه‌ها در سه گروه وجود ندارد و می‌توان از تاثیر چگالی بر استحکام صرف نظر کرد و تنها اثر شرایط عملیات حرارتی را در نظر گرفت.

جذب انرژی بالایی برخوردارند. در حالیکه با عملیات تفجوشی در دمای 1000°C ، فوم نیکلی جذب انرژی پایینی دارد و مقدار P بین نمونه‌های as-plated و تفجوشی شده در این دما کمتر از $0/05$ است که نشان دهنده تفاوت معنادار در پارامتر جذب انرژی این دو گروه است. با توجه به عدم تاثیر تفجوشی بر کرنش چگالش دلیل این کاهش را می‌توان کاهش تنش مسطح در مقایسه با نمونه‌ی تفجوشی شده در دمای 600°C دانست.

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر نیکل بر روی زیر لایه‌ی فوم پلی‌اورتان که به روش الکترولس رسا شده بود، با اعمال جریان الکتریکی پوشش دهی گردید. آنالیز XRD نمونه‌ها پس از تولید بیانگر عدم ورود ناخالصی‌ها طی فرایند رسوب دهی می‌باشد. در حالیکه آنالیز EDS پس از عملیات تفجوشی در اتمسفر خنثی، حضور عناصر کربن در دمای 600°C و اکسیژن در دمای 1000°C را در ساختار نشان می‌دهد. کربن از فرایند تبخیر و حذف شدن فوم پلی‌اورتان که حاصل آن گازهای محتوی کربن هستند به نمونه‌های تفجوشی شده در دمای 600°C نفوذ کرده است. افزایش سرعت خروج این گازها در دمای 1000°C مانع فرصت نفوذ کربن به ساختار شده است. هدف از عملیات حرارتی فوم‌های نیکلی، افزایش داکتیلیتی در ضمن برخورداری از استحکام مطلوب نمونه‌هاست. این مهم در نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 600°C حاصل شد و با وجود اینکه استحکام نمونه‌ها تفاوت چندانی با استحکام آن‌ها پیش از عملیات حرارتی ندارد، منحنی تنش- کرنش آنها رفتار کاملاً داکتیل را نشان داد. افزایش دمای تفجوشی به 1000°C منجر به کاهش استحکام فوم نیکلی نسبت به نمونه‌های تفجوشی شده در دمای 600°C شد.

۵- مراجع

- [1] N. Nakamura, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa & S. Yoshida, "Ni/SiO₂ catalyst with hierarchical pore structure prepared by phase separation in sol-

واقع نیروی محرکه‌ی تفجوشی از کاهش انرژی آزاد سیستم تامین می‌شود. انرژی آزاد اضافی ناشی از انرژی سطحی و اعوجاج شبکه‌ی کریستالی است. کاهش انرژی سطحی، نفوذ سطحی را افزایش خواهد داد و دانه‌های کریستالی با انرژی سطحی کمتر ایجاد می‌شود. در طول این فرآیند تخلخل‌های کوچک موجود در ساختار رسوب حذف می‌شوند. انرژی مرز دانه نیز با جابجایی مرز دانه‌ها و به هم پیوستن کریستال‌ها کاهش می‌یابد [۳۲]. بنابراین انتظار می‌رود با انجام فرآیند تفجوشی، به فوم‌هایی با داکتیلیتی بالاتر و استحکام پایینتر نسبت به قبل از عملیات حرارتی دست یافت و این کاهش استحکام با افزایش دمای تفجوشی در اثر حذف قابل توجه عیوب ریزساختاری و آزاد شدن تنش‌های باقیمانده تشدید گردد. لو و همکارانش [۱۴] نیز نشان داده‌اند استحکام فوم‌های نیکلی 97% تخلخل با افزایش دمای تفجوشی در اتمسفر احیایی از 850°C به 980°C ، از $0/82\text{ MPa}$ به $0/78\text{ MPa}$ کاهش یافته است. آلوچید و همکارانش [۳۲] فوم نیکلی را با روش CVD بر روی زیر لایه پلی‌اورتان تولید کردند و تفجوشی این فوم نیکلی با چگالی $0/6\text{ gr/cm}^3$ در اتمسفر احیایی و دمای بالا منجر به کاهش استحکام فوم از 4 MPa به $1/5\text{ MPa}$ شد، در حالیکه رفتار فوم تولید شده توسط آنها از کاملاً ترد به کاملاً داکتیل تبدیل شد. همچنین با ارزیابی داده‌های دو جدول فوق می‌توان نتیجه گرفت، عملیات تفجوشی تاثیری بر میانگین کرنش چگالش در شرایط مختلف نداشته است. همان طور که مقدار P آنها حاکی از عدم وجود تفاوت معنادار بین میانگین کرنش چگالش در سه گروه است.

یکی از خواص ویژه فوم‌های فلزی، قابلیت جذب انرژی آن‌هاست که سبب شده است در بسیاری از کاربردهای صنعتی از فوم‌های فلزی استفاده شود. همان طور که در رابطه‌ی محاسبه جذب انرژی (رابطه‌ی ۱) دیده می‌شود، مقدار جذب انرژی فوم‌های نیکلی بر حسب کرنش چگالش، استحکام مسطح و میزان داکتیلیتی فوم در آن‌ها تغییر می‌کند. نمونه‌های بدون عملیات حرارتی و عملیات حرارتی شده در دمای 600°C ، از

- [۹] س. قازانلو، ع. شکوه فر و ح. بخشی، "تولید نانو کامپوزیتی Ni-Co/SiO₂ به روش رسوب الکتروشیمیایی جریان مستقیم"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال دهم، شماره دوم، زمستان ۱۳۹۵.
- [10] H. Adachi, K. Taki, S. Nagamine, A. Yusa & M. Ohshima, "Supercritical carbon dioxide assisted electroless plating on thermoplastic polymers", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 49, No. 2, pp. 265-270, 2009.
- [11] Jung, H. Natter, R. Hempelmann, S. Diebels, M. R. Koblischka, U. Hartmann & E. Lach, "Electrodeposition of nanocrystalline metals on open cell metal foams: improved mechanical properties", *ECS Transactions*, Vol. 25, No. 41, pp. 165-172, 2010.
- [12] Junga, M. Weinmannb & H. Natterb, "Electroforming and Electrodeposition on Complex 3D Geometries: Special Requirements and New Methods", *Handbook of Nanoelectrochemistry*, Springer, 2015.
- [13] N. Kanani, "Electroplating: basic principles, processes and practice", Elsevier, 2004.
- [14] P. S. Liu, T. F. Li & C. Fu, "Relationship between Electrical Resistivity and Porosity for Porous Metals", *Materials Science and Engineering*, Vol. 268, pp. 208-215, 1999.
- [15] J. R. Brannan, A. S. Bean, A. J. Vaccaro & J. J. Stewart, "Continuous electroplating of conductive foams", *U.S. Patent 4*, Vol. 978, pp. 431, 1990.
- [16] K. K. Cushnie & S. T. Campbell, "Process for removal of polymer foams from nickel-coated substrates", *U.S. Patent 5*, Vol. 735, pp. 977, 1998.
- [17] D. Clodic, "Method for eliminating by evaporation a polyurethane substrate from a metallic foam", *W.O. Patent 2*, Vol. 020, pp. 199, 2002.
- [18] V. Ettl, "Apparatus and foam electroplating process", *U.S. Patent 8*, Vol. 110, pp. 076, 2012.
- gel process", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 2, No. 21, pp. 4983-4990, 2000.
- [2] Q. Han, K. Liu, J. Chen & X. Wei, "A study on the electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 28, No. 11, pp. 1207-1212, 2003.
- [3] M. P. Browne, J. M. Vasconcelos, J. Coelho, M. O'Brien, A. A. Rovetta, E. K. McCarthy, H. Nolan, G. S. Duesberg, V. Nicolosi, P. E. Colavita & M. E. Lyons, "Improving the performance of porous nickel foam for water oxidation using hydrothermally prepared Ni and Fe metal oxides", *Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 1, No. 1, pp. 207-216, 2017.
- [۴] ن. سلیمی، د. مولا و ج. قاجار، "روش بهینه سیستم فیلتراسیون گاز طبیعی در ایستگاههای تقلیل فشار گاز شیراز (گزارش پروژه)", دانشکده مهندسی، بخش مهندسی شیمی، نفت و گاز، ۱۳۸۵.
- [5] L. Jinlong, L. Tongxiang, Y. Meng, K. Suzuki & H. Miura, "The plume-like Ni₃S₂ supercapacitor electrodes formed on nickel foam by catalysis of thermal reduced graphene oxide", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 786, pp. 8-13, 2017.
- [6] L. Lin, S. Tang, S. Zhao, X. Peng & N. Hu, "Hierarchical three-dimensional FeCo₂O₄@MnO₂ core-shell nano sheet arrays on nickel foam for high-performance supercapacitor", *Electrochimica Acta*, Vol. 228, pp. 175-182, 2017.
- [7] M. S. Wu, W. A. Chen, F. Y. Chen & F. Y. Chuang, "Nickel cobaltite nanoflakes grown around nickel foam-supported expanded mesocarbon microbeads for battery-like electrochemical capacitors", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 695, pp. 410-417, 2017.
- [۸] آ. وحیدیان، ع. سعیدی و م. گلغذار، "بررسی اثر چگالی جریان و pH بر رسوب دهی الکترونیکی آلیاژ Fe-Ni و پارامترهای راندمانی فرایند آن"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۹۴.

- [29] M. Singleton & P. Nash, "The C-Ni (carbon-nickel) system", *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 10, No. 2, pp. 121-126, 1989.
- [30] S. Garruchet, O. Politano, P. Arnoux & V. Vignal, "Diffusion of oxygen in nickel: A variable charge molecular dynamics study", *Solid State Communications*, Vol. 150, No. 9, pp. 439-442, 2010.
- [31] J. W. Park & C. J. Altstetter, "The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel", *Metallurgical Transactions*, Vol. 18A, pp. 43-50, 1987.
- [32] O. B. Olurin, D. S. Wilkinson, G. C. Weatherly, V. Paserin & J. Shu, "Strength and ductility of as-plated and sintered CVD nickel foams", *Composites science and technology*, Vol. 63, No. 16, pp. 2317-2329, 2003.
- [33] M. F. Ashby & R. F. Mehl Medalist, "The Mechanical Properties of Cellular Solids", *Metallurgical Transactions*, Vol. 14, pp. 1755-1769, 1983.
- [34] M. Shehata Aly, "Behavior of Closed Cell Aluminium Foams Upon Compressive Testing at Elevated Temperatures: Experimental Results", *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 3138-3141, 2007.
- [35] E. Kozaa, M. Leonowicz, S. Wojciechowska & F. Simancik, "Compressive Strength of Aluminium Foams", *Materials Letters*, Vol. 58, pp. 132-135, 2004.
- [36] M. Gauthier, L. P. Lefebvre, Y. Thomas & M. N. Bureau, "Production of metallic foams having open porosity using a powder metallurgy approach", *Materials and manufacturing processes*, Vol. 19, No. 5, pp. 793-811, 2004.
- [19] ISO13314. "Mechanical testing of metals—ductility testing—compression test for porous and cellular metals", 2011.
- [20] U. Ramamurty & A. Paul, "Variability in Mechanical Properties of a Metal Foam", *Acta Materialia*, Vol. 52, pp. 869-876, 2004.
- [21] K. Lee & J. J. Lewandowski, "Effects of microstructural characteristics on mechanical properties of open-cell nickel foams", *Materials science and technology*, Vol. 21, No. 11, pp. 1355-1358, 2005.
- [22] P. T. Tang, H. Dylmer & P. Mller, "Nickel Coatings and Electroforming Using Pulse Reversal Plating", *CiteSeer*, 1995.
- [23] P. S. Liu & K. M. Liang, "Preparation and corresponding structure of nickel foam", *Materials science and technology*, Vol. 16, pp. 575-578, 2000.
- [۲۴] م. قربانی، "پوشش دادن فلزات"، جلد ۱، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، چاپ سوم، ۱۳۹۱.
- [25] Y. C. Dai, D. Chen & W. K. Yuan, "First-principles study of carbon diffusion in bulk nickel during the growth of fishbone-type carbon nanofibers", *Carbon*, Vol. 45, No. 1, pp. 21-27, 2007.
- [26] S. Berry, "Diffusion of carbon in nickel", *Journal of Applied Physics*, Vol. 44.8, pp. 3792-3793, 1973.
- [27] Wiltner, C. Linsmeier & T. Jacob, "Carbon reaction and diffusion on Ni (111), Ni (100), and Fe (110): kinetic parameters from x-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory analysis", *The Journal of chemical physics*, Vol. 129, No. 8, pp. 084-704, 2008.
- [28] F. C. Schouten, O. L. J. Gijzeman & G. A. Bootsma, "Interaction of methane with Ni (111) and Ni (100), diffusion of carbon into nickel through the (100) surface, An aes-lead study", *Surface Science*, Vol. 87, No. 1, pp. 1-12, 1979.

۶- پی نوشت

- [1] Pores per Inch
[2] Electrocrystalization

An investigation of the effect of sintering condition on the strength of Ni foam produced by electroplating method

Akram Salehi¹, Faezeh Barzegar¹, Ahmad Moloodi^{2,*}

1- M.Sc., Materials Research Group, Iranian Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Mashhad Branch, Mashhad, Iran

2- Researcher Instructor, Materials Research Group, Iranian Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Mashhad Branch, Mashhad, Iran

*Corresponding author: a.moloodi@jdm.ac.ir

Abstract

Metal foams are a relatively new class of materials. They provide a high energy absorption ability, large surface to volume ratio, and a high stiffness to weight ratio because of the existence of porosity in their structure. One of the most applicable metal foams is nickel foam used as catalysts, filters, and silencers in different industries. In this work, Ni foam has been prepared by electrodeposition technique on a polyurethane sponge substrate. The produced foams were sintered at 600°C and 1000°C in the neutral atmosphere to eliminate organic substrate and increase their ductility. EDX analysis showed that carbon atoms have diffused into Ni deposition during sintering at 600 °C, and also the samples sintered at 1000 °C have oxidized. The pressure tests indicated that the samples were ductile after the sintering process. By increasing ductility, plateau strength will reduce from 4.79 MPa to 3.6 MPa and 1.65 MPa for the samples sintered at 600°C and 1000°C, respectively. Obtained results showed that heat treatments didn't have any effects on the densification strain, but energy absorption reduced from 1.51 MJ/cm² to 1.21 MJ/cm² and 0.55 MJ/cm² for the sintered samples at 600°C and 1000°C, respectively.

Keywords: Open Cell Nickel Foam, Polyurethane Foam Substrate, Electroless Deposition, Electrodeposition Coating.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Akram Salehi, Faezeh Barzegar, Ahmad Moloodi, An investigation of the effect of sintering condition on the strength of Ni foam produced by electroplating method, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(3), 91-102.