دراسة تأثير العوامل المختلفة على الطلي الكيميائي للألياف الكربونية بطبقة النيكل- بور

الدكتور: أسامة عجمي

مدرس، قسم العلوم الأساسية، كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية، جامعة دمشق

ملخص

في بحثنا هذا نقدم تأثير دراسة تأثير بعض العوامل المعروفة بفاعليتها على سرعة الطلي الكيميائي بالنيكل في الأوساط القلوية الحاوية على هيدريد الصوديوم و البور كمادة مرجعة. تم استخدام كلوريد القصدير كمادة مثبتة غير ضارة بالبيئة عوضاً عن أملاح الرصاص الأوسع انتشارا وتم تحديد النسبة الملائمة للحصول على أعلى سماكة ضمن شروط التجربة.

تمت دراسة تأثير كل من االpH و تركيز كل من المادة المرجعة و المادة المخلبية و درجة الحرارة ودرجة التحميل على سرعة ترسيب طبقة نيكل–بور في الأوساط القلوية.

كلمات مفتاحية:

الطلي بدون تيار كهربائي، الطلي الكيميائي ، طبقة نيكل–بور، ألياف كربونية، وسط قلوي، كلوريد القصدير، هيدريد الصوديم و البور، مادة مخلبية، مادة مثبتة.

Study of the effect of different factors on the chemical coating of carbon fibers with a layer of nickel-bor

Dr. Osama Ajami

Doctor, Department of Basic Sciences, Faculty of mechanical and electrical Engineering, Damascus university, Syria

Abstract

In this paper, we present the effect of studying the effect of some factors known to be effective on the speed of chemical nickel plating in alkaline media containing $NaBH_4$ as a reducing agent. Tin chloride was used as a stabilizer that is not harmful to the environment instead of the more widespread lead salts, and the appropriate ratio was determined to obtain the highest thickness within the conditions of the experiment.

The effect of pH, concentration of the reducing agent, chelating agent, temperature and loading degree on the deposition rate of Nickel-Bor layer in alkaline solutions was studied.

Keywords:

Electroless plating, Chemical coating, graphite fibers nickel-borate layer, alkaline medium, tin chloride, sodium hydride and boron, chelating agent, stabilizer.

دراسة مرجعية:

تشغل الألياف الكربونية المطلية بطبقة معدنية اهتماماً متزايداً في التطبيقات الصناعية المختلفة مثل صناعة السيارات و المركبات المختلفة ولذلك فإن تحسين مواصفات هذه الألياف يعتبر هدفاً لكثير من الدراسات.

توجد عدة طرق لانشاء طبقة معدنية على الأسطح المختلفة مثل الطلي الكيميائي و الطلي الالكتروكيميائي و الترسيب من الطور الغازي. و لكن الطريق الأهم هي الطلي الكيميائي بسبب تساوي سماكة طبقة التلبيس على طول الليف الكربوني.

يكتسب طلي المواد المختلفة مثل البلاستيك و الزجاج و الألياف الكربونية أهمية خاصة بسبب الصلابة و القساوة ومقاومة التآكل التي تبديها القطعة المطلية.

يتم ترسيب النيكل كيميائياً بدون استخدام التيار الكهربائي بطريقين أساسين: في وسط حمضي بترسيب طبقة نيكل–فوسفور أو بوسط قلوي و أهمها ترسيب طبقة نيكل–بور في هيدريد الصوديوم و البور[3].

اكتشفت طريقة التلبيس الكيميائي بالنيكل بوجود هيدريد الصوديوم و البور في منتصف القرن العشرين و لكن ما يحد من استخدامها حالياً متطلبات حماية البيئة بسبب استخدامها لأملاح المعادن الثقيلة مثل الرصاص كمثبتات لمحلول الطلي الكيميائي القلوي[2,1]. و لذلك حاولت بعض الأبحاث إيجاد الشروط الملائمة للاستغناء عن هذه المثبتات [5] مما تطلب تخفيض تركيز $NaBH_4$ مما سبب انخفاضاً كبيرا في سرعة الترسيب.

تم التركيز في أبحاث أخرى على استبدال هذه المثبتات بمواد أقل ضرراً مثل شوارد البزموث[2] أو كلوريد القصدير أو أكسيد التنغستين[1].

يمكن تقسيم تفاعلات تكون طبقة Ni–B الى المراحل التالية[6]:

- تتألف المرحلة الأولى من تفاعل ارجاع النيكل:

$$BH_4^- + 4\ H_2O = B(OH)_4^- + 2H_2 + 4H^+ + 4e$$

$$2Ni^{2+} + 4e = 2Ni$$

$$BH_4^- + 4\ H_2O + 2Ni^{2+} = 2Ni + B(OH)_4^- + 2H_2 + 4H^+$$

- تتألف المرحلة الثانية من تفاعل ارجاع هيدريد البور:

$$BH_4^- + H^+ = BH_3 + H_2 = B + 5/2\ H_2$$

- في المرحلة الثالثة تتحلمه هيدريدات البور:

$$BH_4^- + 4\ H_2O = B(OH)_4^- + 4H + 4H^+ + 4e = B(OH)_4^- + 4H_2$$

هدف البحث

هدف هذه الدراسة ترسيب طبقة من النيكل على السطح الخارجي للألياف الكربونية في الأوساط القلوية باستخدام هيدريد الصوديوم و البور و كلوريد القصدير كمادة مرجعة غير ضارة بالبيئة ودراسة تأثير العوامل المختلفة سرعة العملية وسماكة الطبقة المعدنية المترسبة.

المواد المستخدمة و طريقة العمل:

1. تحضير الألياف الكربونية: تم غلي الألياف الكربونية في الماء المقطر لمدة 30 دقيقة للتخلص من الدهون و الأوساخ المحتملة ثم نقعها في محلول مؤلف من كلوريد القصدير (100غ/ل) وحمض كلور الماء المركز (50 مل/ل) و أخيرا تمت عملية التنشيط في محلول كلوريد البالاديوم(4 غ/ل) و ايتلين دي أمين تترا حمض الخل (12 غ/ل) و هيدروكسيد الأمونيوم (130 مل/ل).
2. تم استخدام المواد التالية كمحلول للطلي الكيميائي: كلوريد النيكل سداسي الماء كمصدر للنيكل- هيدروكسيد الصوديوم لتثبيت قلوية مكونات الحوض- ايتلين دي أمين كمادة مخلبية – كلوريد القصدير كمادة مثبتة-هيدريد الصوديوم و البور كمادة مرجعة. جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت درجة نقاوتها خاصة بالتحليل (Analytical grade) كما استخدمنا الماء المقطر لتحضير المحاليل.

3. طريقة العمل: تم حساب سرعة ترسيب النيكل R من خلال حساب فرق الوزن بين العينة المجففة عند الدرجة 90^oC قبل التلبيس و بعده باستخدام ميزان حساس درجة حساسيته 0.1 mg من خلال العلاقة[6]:

$$R = \frac{w.10^4}{A.\rho.t}$$

حيث:

W الفرق في الوزن(غ)

A=LX2.6 مساحة السطح الجانبي لليف الكربوني(سم^2)

L طول الليف الكربوني و 2.6 محيط مقطعه.

ρ الكثافة الوسطية لطبقة Ni–B المترسبة مع الأخذ بعين الاعتبار أن النسبة التقريبية للبور في هذه الطبقة 6%.

4. تم اجراء التجارب بين مرتين و أربع مرات و سجلت النتائج الوسطية.

5. حجم محلول الترسيب الكيميائي لطبقة نيكل–بور في كل التجارب كان 250 مل.

أهم نتائج البحث

1. تأثير تركيز المادة المثبتة:

تم اختيار التركيب الكيميائي التالي لدراسة تأثير تركيز كلوريد القصدير على سماكة الطبقة المترسبة و سرعة عملية الطلي:

المادة	$NiCl_2.6H_2O$	NaOH	Ethylenediamine	$NaBH_4$
التركيز	30 g/l	40 g/l	90 ml/l	0.7 g/l

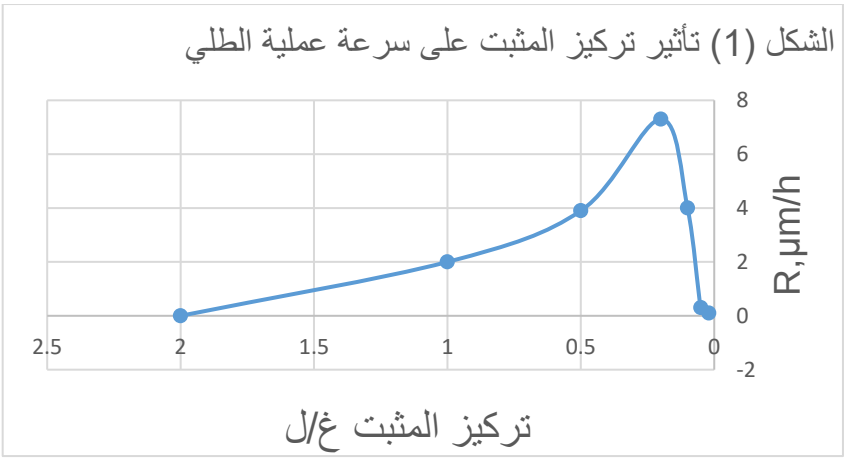
تمت العملية عند درجة حرارة 90^oC و لمدة ساعة واحدة و كمية تحميل تساوي متر واحد من الليف الكربوني مع تغيير تركيز المادة المثبتة ضمن المجال(0.02–2.0)غ/ل.

تم عرض النتائج في الجدول (1)

جدول (1) تأثير تركيز المثبت على سرعة عملية الطلي

$SnCl_2$, g/l	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2.0
R, µm/h	0.1	0.3	4	7.3	3.9	2	0

عند ازدياد تركيز كلوريد القصدير تزداد سرعة الترسيب حتى التركيز 0.2 غ/ل بسبب زيادة سرعة تفكك هيدريد الصوديوم و البور بواسطة المثبت ثم تتناقص بسرعة حتى الصفر تقريباً عند الوصول للتركيز 2.0 غ/ل و ذلك بسبب ادمصاص شوارد القصدير على الليف الكربوني و شغل و تعطيل المراكز الفعالة للبالاديوم. الشكل(1)



2. تأثير تركيز المادة المرجعة *(NaBH4)*:

تم اختيار التركيب الكيميائي التالي لمكونات الحوض من أجل لدراسة تأثير المادة المرجعة على سماكة الطبقة المترسبة و سرعة عملية الطلي:

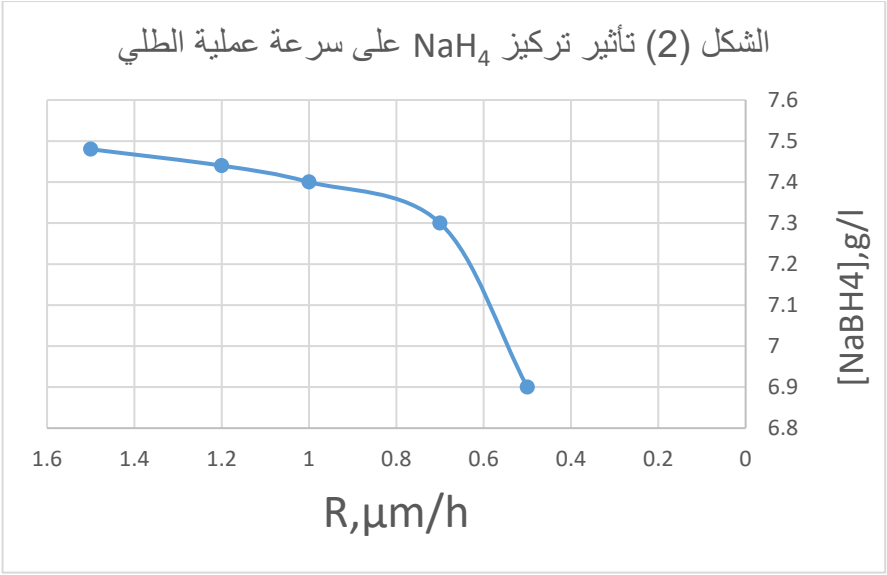
المادة	$NiCl_2.6H_2O$	NaOH	Ethylenediamine	$SnCl_2$
التركيز	30 g/l	40 g/l	90 ml/l	0.2 g/l

تمت العملية عند درجة حرارة 90^oC و لمدة ساعة واحدة و كمية تحميل تساوي متر واحد من الليف الكربوني مع تغيير تركيز المادة المرجعة ضمن المجال (0.5–1.5 g/l). تم عرض النتائج في الجدول (2)

جدول (2) تأثير تركيز NaH_4 على سرعة عملية الطلي

NaBH4, g/l	0.5	0.7	1	1.2	1.5
R, µm/h	6.9	7.3	7.4	7.44	7.48

لا تؤثر كمية $NaBH_4$ سماكة الطبق المترسبة بشكل ملحوظ ضمن المجال المدروس من التراكيز (الشكل 2) لذلك تم اختيار التركيز 0.7 غ/ل لدراساتنا اللاحقة على اعتبار أن زيادة تركيز هيدريد الصوديوم و البور ستزيد من نسبة البور في الطبقة المترسبة.



3. تأثير تركيز دي ايتيلين أمين:

لدراسة تأثير دي ايتيلين أمين على طبيعة العملية تم تغيير تركيز هذه المادة ضمن المجال (60–140)مل/ل واجراء التلبيس عند درجة حرارة 90°C و لمدة ساعة واحدة و كمية تحميل تساوي متر واحد من الليف الكربوني في الحوض الطلي:

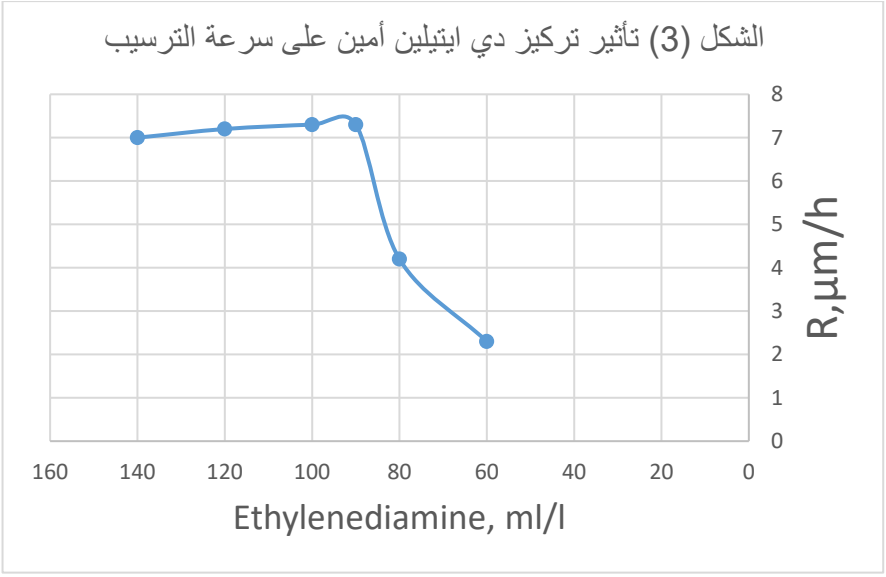
المادة	$NiCl_2.6H_2O$	NaOH	$NaBH_4$	$SnCl_2$
التركيز	30 g/l	40 g/l	0.7 g/l	0.2 g/l

تم عرض النتائج في الجدول (3)

الجدول (3) تأثير تركيز دي ايتيلين أمين على سرعة الترسيب

Ethylenediamine, ml/l	60	80	90	100	120	140
R, µm/h	2.3	4.2	7.3	7.3	7.2	7

تزداد سرعة التلبيس زيادة ملحوظة عند رفع تركيز ايتيلين دي أمين في التركيب الكيميائي للحوض بسبب الطبيعة المخلبية لهذه المادة التي تمنع تحويل شوارد النيكل إلى هيدروكسيد النيكل في الأوساط شديدة القلوية. تبلغ سرعة التلبيس حدها الأعظمي عند التركيز 90 مل/ل ثم تنخفض بعد ذلك بكل ضئيل. شكل 3.



4. تأثير الـ *pH* المحلول على سرعة الترسيب:

لدراسة تأثير كمية هيدروكسيد الصوديوم (الـ *pH*) على سرعة الطلي للنيكل تم حساب سرعة طلي النيكل على الألياف الكربونية من حوض التلبيس التالي:

	$NiCl_2.6H_2O$	NaBH4	Ethylenediamine	$SnCl_2$
التركيز	30 g/l	0.7 g/l	90 ml/l	0.2 g/l

عند درجة حرارة 90^oC و لمدة ساعة واحدة و كمية تحميل تساوي متر واحد من الليف الكربوني. عند تغيير تركيز NaOH ضمن المجال (20–120) غ/ل تزداد سماكة طبقة التلبيس بشكل مضطرد كما هو متوقع حيث كان مجال سماكة طبق التلبيس عند الشروط السابقة من 4.7 و حتى 15 ميكرومتر.

5. تأثير درجة الحرارة على سرعة الترسيب

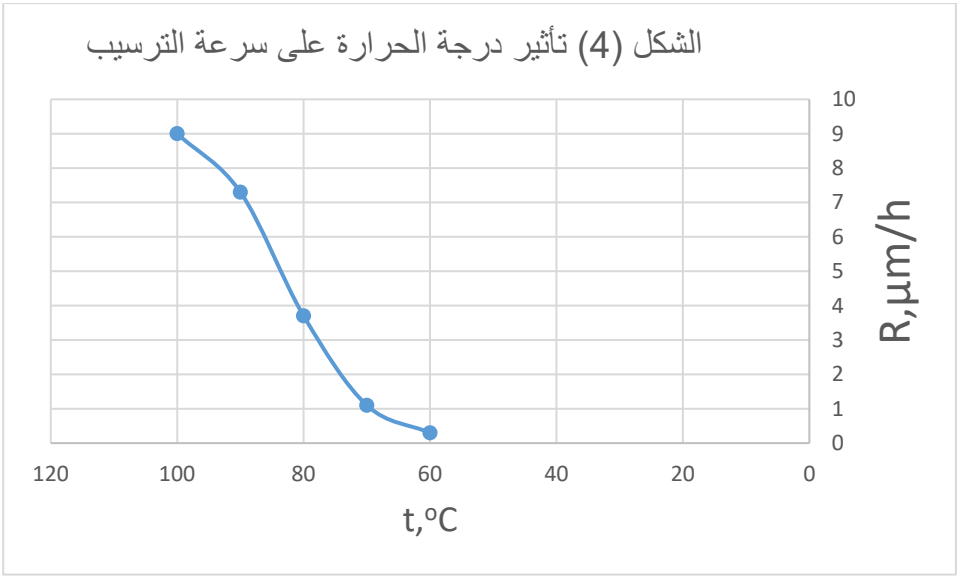
كما هو معلوم تزداد سرعة الترسيب للنيكل من المحاليل القلوية الحاوية على هيدريد البور بزيادة درجة الحرارة لذلك تمت دراسة العملية عند مجال من درجات الحرارة من 60^oC و حتى 100^oC باستخدام حوض الترسيب المماثل في الشروط و التركيب للحوض الوارد في الفقرة 4. تم تسجيل النتائج في الجدول4.

الجدول (4) تأثير درجة الحرارة على سرعة الترسيب

T, °C	60	70	80	90	100
R, µm/h	0.3	1.1	3.7	7.3	9.0

كما هو ملاحظ تزداد سرعة التلبيس بزيادة درجة الحرارة. (الشكل 4)

الشكل (4) تأثير درجة الحرارة على سرعة الترسيب



6. تأثير كمية التحميل على سرعة الترسيب

تمت دراسة تأثير كمية التحميل على سرعة عملية التلبيس باستخدام حوض الترسيب المماثل في الشروط و التركيب للحوض الوارد في الفقرة 4 عند درجة الحرارة 90^oC

وذلك بتغيير طول الليف الكربوني من 1 متر و حتى 5 م. تم تسجيل النتائج في الجدول 5.

طول الليف الكربوني، م	1	2	3	4	5
R, μm/h	7.3	3.7	1.6	1.38	1.2

تنخفض سماكة الطبقة المترسب بزيادة درجة التحميل بشكل واضح.

الاستنتاجات و التوصيات

1) استخدام كلوريد القصدير كمثبت لمحلول التلبيس الكيميائي للنيكل على الألياف الكربونية عوضاً عن أملاح الرصاص السامة و الضارة بالبيئة أعطى نتائج جيدة خلال الفترة المدروسة و كانت أفضل سرعة تلبيس عند التركيز 0.2 غ/ل
2) لاتؤثر كمية هيدريد الصوديوم و البور في المجال المدروس من التراكيز على سرعة الترسيب بينما تبلغ هذه السرعة قيمة حدية تساوي 90 مل/ل عند تغيير تركيز دي ايتلين أمين.
3) ارتفاع كل من درجة الحرارة و الـ pH يزيد من سماكة طبقة نيكل–بور وتبلغ حتى 15 ميكرومتر خلال ساعة من الزمن.
4) الاقتراح بدراسة تفصيلية للخواص الميكانيكية و البنيوية لطبقة التلبيس من المحلول المقترح على الألياف الكربونية.

References

1) L. Bonin, V. Vitry, F. Delaunois,2020, Inorganic salts stabilizers effect in electroless nickel–boron plating: Stabilization mechanism and microstructure modification, j Surface & Technology 401 126276.
2) L. Bonin, V. Vitry, F. Delaunois, 2019, Replacement of Lead stabilizer in electroless Nickel-Boron baths: Synthesis and characterization of coatings from bismuth stabilized bath, Journal Pre-proof.
3) MORDECHAY SCHLESINGER and Milan Paunovic, 2010, Modern Electroplating, Fifth Edition Copyright John Wiley & Sons, Inc. p 44-458
4) Mustafa Anik, Erhan Körpe, Esin Şen, 2008, Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel–boron films, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 1718–1727.
5) Muslum Yunacti , AlexandreMégret , Mariana Henriette Staia , Alex Montagne and Véronique Vitry, 2021, Characterization of Electroless Nickel–Boron Deposit from Optimized Stabilizer-Free Bath, Coatings 2021, 11, 576.
6) Q. Barati , Seyed Mohammad Mehdi Hadavi, 2020, Electroless Ni-B and Composite Coatings: A Critical Review on Formation mechanism, Properties, Applications and Future trends, Journal Pre-proof.