

تأثیر ضخامت پوشش و زبری سطح زیرلایه روی رفتار خوردگی پوشش های الکترولس Ni-P ایجاد شده بر روی آلیاژ Al5083

سعید احمدی زاده، سید محمود منیرواقفی و احمد ساعتچی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده

در این پژوهش، پوششهای الکترولس Ni-P بر روی زیرلایه Al5083 ایجاد شدند و تأثیر زمان پوشش دهی بر روی مورفولوژی، درصد فسفر و رفتار خوردگی این پوشش ها مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در زمان های مختلف پوشش دهی، مورفولوژی سطوح و همچنین ضخامت و یکنواختی پوشش بررسی و مقایسه گردید. مشخص شد که مورفولوژی سطح همه پوششها، یک ساختار کروی به همراه یک ساختار گل کلمی شکل را نشان می دهند. مقاومت به خوردگی پوششها در محلول ۳/۵ wt.% NaCl توسط روشهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش ضخامت روکش، بر میزان تخلخل کاسته شده، ضخامت پوشش زیاد گردیده و مقاومت به خوردگی افزایش می یابد. همچنین مقاومت به خوردگی پوششهای ایجاد شده روی سطح صاف در مقایسه با سطح زبر، بیشتر می باشد چرا که با افزایش زبری سطح زیرلایه، عیوب و تخلخل پوشش افزایش می یابد.

واژه های کلیدی: پوشش، الکترولس، Ni-P، زبری، Al5083 خوردگی.

The effects of coating thickness and substrate roughness on corrosion behavior of electroless Ni-P deposits on Al5083 alloy

S. Ahmadizadeh, S.M. Monirvaghefi and A. Saatchi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

Abstract

In the present research, electroless Ni-P deposits were obtained on Al5083 substrate and the effects of the coating time on morphology, phosphorus content and corrosion behavior of the deposits were investigated. The scanning electron microscopy (SEM) of specimens obtained in various coating times, were studied and compared in their surface morphology, thickness and uniformity of the coatings. Surface morphology of the coatings exhibited a nodular feature with a typical cauliflower-like structure. Corrosion resistance of the coatings was evaluated in 3.5 wt.% NaCl solution by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance (EIS) methods. The results indicated that by increasing thickness of coatings, the number of porosities decreases and the corrosion resistance and coating thickness increases. The corrosion resistance of electroless deposits on a smooth substrate in comparison to a rough substrate is higher, probably due to the fact that by increasing substrate surface roughness, the number of defects and porosities of the coatings increases.

Keywords: Thickness, Ni-P electroless deposits, Roughness, Al5083, Corrosion

E-mail of corresponding authors: saeed_ahmadizadeh@yahoo.com, vagh-mah@cc.iut.ac.ir, asaatchi@cc.iut.ac.ir

مقدمه

سبکی و نسبت استحکام به وزن بالای آلیاژهای آلومینیم و همچنین خواص دیگر آنها از جمله مقاومت به خوردگی خوب این آلیاژها باعث کاربرد بسیار آنها در صنایع مختلف شده است [۲۱]. اما محدودیتهایی در استفاده از آنها وجود دارد که در این رابطه می‌توان نرمی و مقاومت سایشی پایین آنها را نام برد. یکی از روش‌های غلبه بر این محدودیت‌ها، ایجاد پوشش الکترولس نیکل-فسفر روی این آلیاژها می‌باشد [۲]. فرآیند الکترولس نیکل از زمانی که توسط برنر و ریدل در سال ۱۹۴۴ میلادی ابداع گردید بواسطه خواص مناسب که در پوشش ایجاد می‌کند در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته است [۳ و ۴]. از جمله این خواص می‌توان به مقاومت خوردگی و سایشی خوب، سختی بالا و یکنواختی پوشش صرفنظر از شکل هندسی زیر لایه اشاره کرد [۵ تا ۸]. پوشش‌دهی الکترولس نسبت به پوشش‌دهی الکتریکی علاوه بر اینکه باعث ایجاد پوشش یکنواخت‌تر می‌شود معمولاً باعث ایجاد پوششی با مقاومت خوردگی و سایشی بهتری نیز می‌گردد [۹ و ۱۰]. فرآیند الکترولس Ni-P یک فرآیند خودکاتالیتیکی است که در آن، یونهای کمپلکس نیکل بصورت شیمیایی و به کمک هیپوفسفیته سدیم بعنوان عامل احیاکننده روی زیرلایه‌ای که از لحاظ کاتالیتیکی فعال است احیا می‌شوند [۱۱ و ۱۷]. پوشش‌های حاصل از فرآیند الکترولس Ni-P از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار بوده و شامل دو فاز آمورف و کریستالی هستند و هر چه مقدار فسفر پوشش بیشتر باشد درصد فاز آمورف آن پوشش بیشتر خواهد بود [۱۱ تا ۱۳].

رفتار خوردگی پوشش‌های الکترولس Ni-P به پارامترهای مختلفی از جمله زیرلایه بکار رفته در فرآیند، مقدار فسفر پوشش و نحوه توزیع آن، مورفولوژی سطح پوشش، آمورف یا کریستالی بودن ساختار پوشش و حضور تخلخل‌ها و حفره‌های موجود در پوشش بستگی دارد

[۱۰]. پوشش الکترولس Ni-P نسبت به زیرلایه‌های فولادی و آلومینیمی از لحاظ الکتروشیمیایی نجیب‌تر است و در تماس با محیط خورنده بعنوان فداشونده عمل نمی‌کند بلکه همانند سدی است که بین زیرلایه و محیط خورنده قرار می‌گیرد و اجازه نفوذ محلول خورنده را نمی‌دهد [۱۲ و ۱۳]. بنابراین تخلخل‌های موجود در پوشش‌های الکترولس Ni-P نقش اساسی در رفتار خوردگی آنها دارند چرا که آن‌دسته از نواحی زیرلایه آلومینیم که در اثر وجود تخلخل در تماس با محیط خورنده قرار می‌گیرند به عنوان نواحی آندی کوچک موجود در کوپل گالوانیک ایجاد شده عمل کرده و در اثر وجود نواحی کاتدی بزرگ پوشش Ni-P به شدت خورده می‌شوند [۱۴].

به گفته مائنگ و همکارانش [۱۵] زبری سطح زیرلایه نیز می‌تواند روی رفتار خوردگی مؤثر باشد. آنها رفتار خوردگی پوشش‌های α -Ta ایجاد شده روی زیرلایه فولاد AISI 4340 را مقایسه کردند و نتیجه گرفتند که با افزایش زبری سطح زیرلایه، عیوب و تخلخل پوشش افزایش می‌یابد که البته این مقدار افزایش برای پوشش‌هایی با ضخامت زیاد (بالای ۵۰ میکرون) ناچیز است.

در این تحقیق، تأثیر زمان پوشش‌دهی روی ضخامت، مورفولوژی، درصد فسفر و رفتار خوردگی پوشش‌های الکترولس Ni-P روی زیرلایه Al5083 در محیط ۳/۵ درصد وزنی NaCl بررسی شده و دلیل تغییرات پارامترهای خوردگی در اثر افزایش ضخامت پوشش بیان گردیده است. زبری سطح نیز یکی از پارامترهایی است که در این بخش به بررسی تأثیر آن پرداخته شده است.

مواد و روش تحقیق

این تحقیق، روی نمونه‌های ورق آلومینیمی آلیاژ ۵۰۸۳ به عنوان زیرلایه با ترکیب (wt.%): ۵/۴۱ Mg، ۰/۵۰ Mn، ۰/۵۲ Fe، ۰/۰۹ Cu، ۰/۰۷ Zn، ۰/۰۹ Cr، ۰/۱۵ Si و بقیه Al انجام شد. میانگین مقادیر R_a بدست آمده برای سطح زیر لایه در دو حالت سنباده شده تا درجه ۱۲۰۰

انجام گردید. مساحت سطحی از نمونه که در معرض محیط خورنده قرار داشت تقریباً ۲ سانتی متر مربع بود. تست پتانسیودینامیک، با استفاده از یک سیستم پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G 263A و با نرخ روبشی ۱ mV/s انجام شد. تست EIS نیز با استفاده از دستگاه EG&G AC responser 1025 متصل شده به یک سیستم پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G 263A و در محدوده فرکانس بین ۱۰ KHz تا ۰/۱ Hz انجام گردید. قبل از شروع اندازه‌گیری‌های EIS، به منظور برقراری پتانسیل مدار باز (E_{OCP})، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محیط خورنده قرار داده شدند. پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) با استفاده از روش برونیابی تافل^۱، تعیین شدند. مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و ظرفیت لایه دوگانه (C_{dl}) نیز از منحنی‌های نایکوئیست^۲ و با استفاده از نرم افزار PowerSuite و ZView 2 اندازه‌گیری شدند.

یافته‌ها و بحث

۱- بررسی سطح مقطع پوششها با استفاده از تصاویر

SEM و اندازه‌گیری ضخامت آنها

با استفاده از تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، سطح مقطع پوششهای ایجاد شده روی هر دو سطح صاف و زبر زیرلایه، مورد بررسی قرار گرفت و از روی این تصاویر، میانگین ضخامت پوششها پس از مدت زمانهای مختلف پوشش‌دهی اندازه‌گیری شد که نتایج حاصل، در جدول ۱ مشاهده می‌شوند. پوششهای ایجاد شده روی هر دو سطح صاف و زبر زیرلایه در یک زمان پوشش‌دهی معین، دارای ضخامت تقریباً یکسانی بودند که نشان دهنده اینست که ضخامت پوششها تقریباً مستقل از زبری سطح زیرلایه می‌باشد. شکل ۱ و شکل ۲، سطح مقطع پوششهای ۲۰ میکرونی نشان می‌دهند. همانطور که از این تصاویر مشخص است،

(سطح صاف) و سند بلاست شده (سطح زبر) نیز به ترتیب ۰/۱۱ و ۴/۳۵ میکرون می‌باشد. مراحل آماده‌سازی زیرلایه قبل از آبکاری عبارتند از: پولیش با کاغذ سنباده SiC تا درجه ۱۲۰۰، گریس زدایی، شستشوی قلیایی در محلول ۴۰% Na₂CO₃ و در دمای ۶۰±۵ °C به مدت ۲ تا ۳ دقیقه، شستشو با آب سرد، اسید شویی در محلول اسیدی ۵۰% H₂SO₄ به مدت ۳۰ ثانیه، شستشو با آب سرد و زینکاته کردن به مدت یک دقیقه در محلولی شامل هیدروکسید سدیم (NaOH)، سولفات روی (ZnSO₄.7H₂O) و تارتارات پتاسیم سدیم و در دمای اتاق (۲۵±۵ °C). عملیات زینکاته به منظور حذف فیلم اکسیدی تشکیل شده پس از شستشوی قلیایی و اسید شویی و جلوگیری از اکسیداسیون مجدد و ایجاد سطح کاتالیتیکی که برای آبکاری الکتروکاتالیز نیکل ضروری است انجام می‌گردد.

حمام مورد استفاده برای ایجاد پوششهای الکتروکاتالیز، شامل ۴۰ g/l سولفات نیکل، ۲۰ g/l هیپوفسفات سدیم و ۱۰ سیترات سدیم می‌باشد. شرایط انجام فرآیند آبکاری عبارتند از: pH ۴/۷، ۹۰ °C.

مورفولوژی سطح پوشش اولیه Ni-P با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM model Philips XL30) مشخص شد. همچنین ضخامت پوششها از طریق تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده که به دقت جهت متالوگرافی آماده‌سازی شده بودند اندازه‌گیری گردید. ترکیب شیمیایی پوشش اولیه Ni-P نیز توسط دستگاه EDS (مدل Tescan Vega) در انرژی پرتو ۲۰ keV تعیین شد.

رفتار خوردگی، با استفاده از تکنیکهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد بررسی قرار گرفت. تستهای الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ wt.% NaCl و با استفاده از یک پیل سه الکترودی استاندارد شامل یک الکتروکاتالیز مرجع Ag/AgCl،

و یک سیم پلاتینی به عنوان الکتروکاتالیز شاهد

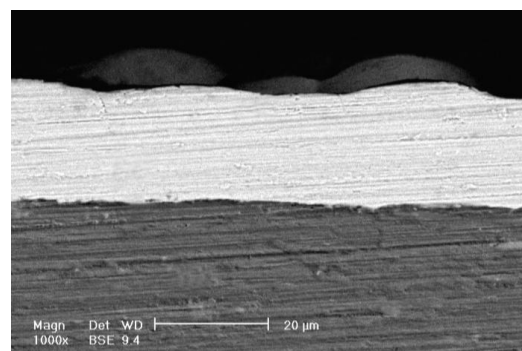
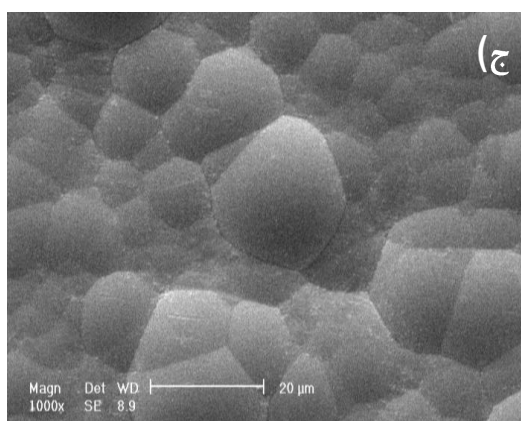
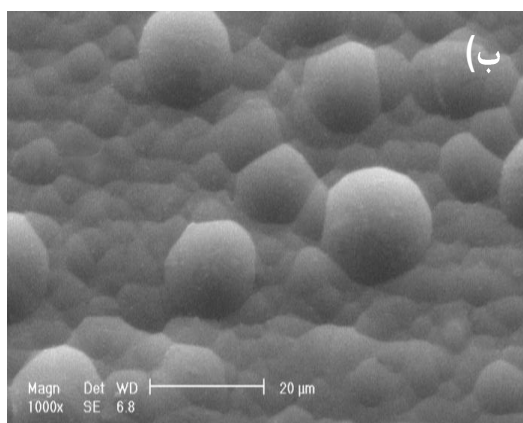
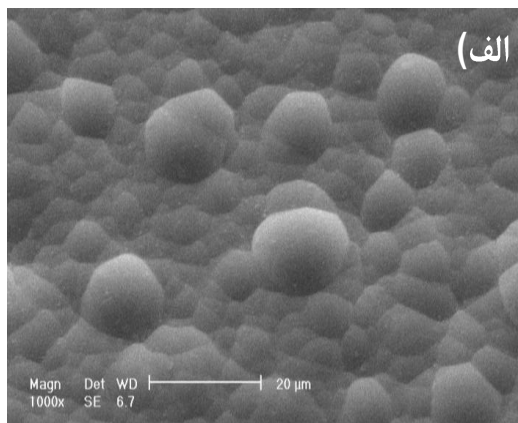
¹ Tafel Extrapolation Method

² Nyquist

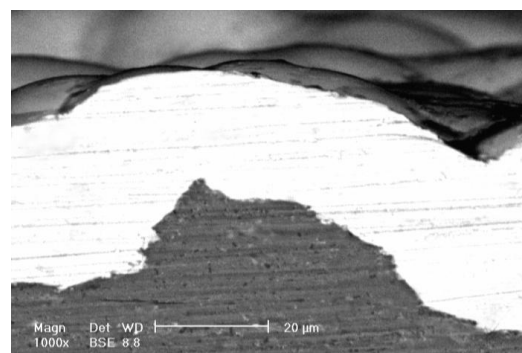
جدول ۱. میانگین ضخامت پوشش‌ها پس از مدت زمان‌های مختلف

| | | | | | |
|-----|-----|----|----|----|------------------------|
| ۱۵۰ | ۱۱۰ | ۷۵ | ۴۵ | ۲۰ | زمان پوشش‌دهی (دقیقه) |
| ۲۰ | ۱۷ | ۱۳ | ۱۰ | ۵ | میانگین ضخامت (میکرون) |

را به ترتیب روی سطوح صاف و زیر زیرلایه Al5083 پوشش‌های Ni-P که روی زیرلایه Al5083 رسوب کرده‌اند بسیار یکنواخت می‌باشند و اتصال خوبی به زیرلایه دارند. دیگر پوشش‌ها نیز چنین حالتی دارند و اشکال مربوط به سطح مقطع آنها در اینجا آورده نشده است. پوچی- کبریا و همکارانش [۲] نیز در مقاله خود، تصویر SEM مربوط به سطح مقطع پوشش Ni-P را روی زیرلایه Al7075 مورد بررسی قرار داده و به یکنواختی این پوششها اشاره کرده‌اند.



شکل ۱. تصویر SEM از سطح مقطع پوشش ۲۰ میکرونی ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه Al5083. ضخامت پوشش و فصل مشترک پوشش- زیرلایه بوضوح قابل مشاهده هستند

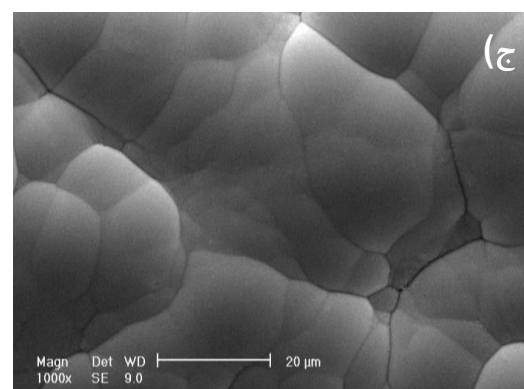
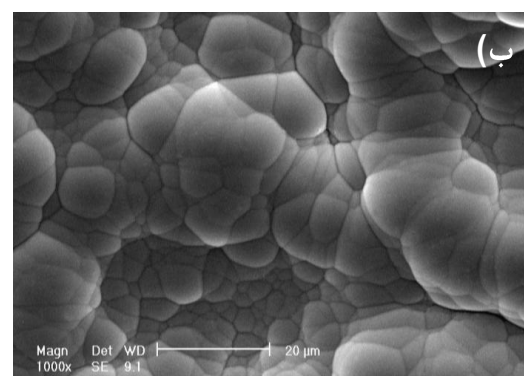
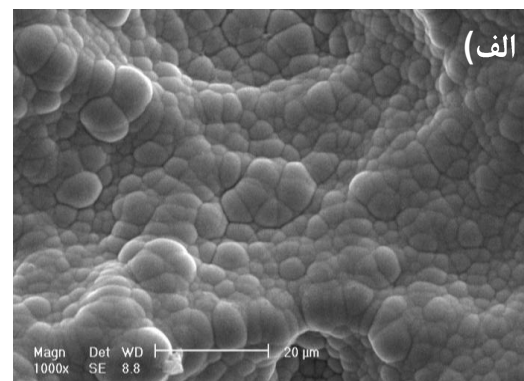


شکل ۲. تصویر SEM از سطح مقطع پوشش ۲۰ میکرونی ایجاد شده روی سطح زیر زیرلایه Al5083. ضخامت پوشش و فصل مشترک پوشش- زیرلایه بوضوح قابل مشاهده هستند

شکل ۳. تصاویر SEM سطح پوشش‌های الکترولس Ni-P ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه Al5083، (الف) ضخامت پوشش: ۵ μm، (ب) ضخامت پوشش: ۱۳ μm، (ج) ضخامت پوشش: ۲۰ μm

۲- بررسی مورفولوژی سطح پوشش‌ها

از سطح پوشش‌های ایجاد شده روی هر دو سطح صاف و زبر زیرلایه، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تصاویری تهیه شد و مورفولوژی سطح آنها مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳، تصاویر SEM سطح پوشش‌های ۵، ۱۳ و ۲۰ میکرونی ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه و شکل ۴، تصاویر SEM سطح پوشش‌های ۵، ۱۳ و ۲۰ میکرونی ایجاد



شکل ۴. تصاویر SEM سطح پوشش‌های الکترولس Ni-P ایجاد شده روی سطح زبر زیرلایه Al5083 (الف) ضخامت پوشش: ۵ μm (ب) ضخامت پوشش: ۱۳ μm، (ج) ضخامت پوشش: ۲۰ μm

شده روی سطح زبر زیرلایه Al5083 را نشان می‌دهند. مورفولوژی سطح همه پوشش‌ها، یک طرح کروی^۱ به همراه یک ساختار گل کلمی شکل^۲ را نشان می‌دهند. مشاهدات مشابهی در مراجع [۱۶ تا ۱۸] آورده شده است. کره‌های موجود در سطح این پوشش‌ها، اندازه‌های مختلفی دارند و به نظر می‌رسد که اندازه متوسط آنها با افزایش ضخامت پوشش‌ها زیاد می‌شود.

۳- درصد فسفر پوشش

ترکیب شیمیایی سطح پوشش‌های ایجاد شده با ضخامت‌های مختلف روی زیرلایه صاف آلیاژ Al5083، با استفاده از نمودارهای EDX، در جدول ۲ لیست شده است. نتایج حاصل از این جدول نشان می‌دهد که با افزایش ضخامت پوشش، درصد فسفر کاهش می‌یابد. کتونگ و همکارانش [۱۹] نیز در مطالعه‌ای که روی پوشش‌های الکترولس Ni-P با ضخامت‌های بالاتر از ۵۰ میکرون انجام داده‌اند به این نتیجه رسیدند که با افزایش ضخامت پوشش، از مقدار فسفر موجود در سطح کاسته می‌شود.

۴- بررسی رفتار خوردگی

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های الکترولس Ni-P ایجاد شده روی هر دو سطح صاف و زبر زیرلایه، در محلول ۳/۵ wt.% NaCl به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شوند. پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) با استفاده از روش برونیابی تافل، اندازه‌گیری شده و مقدار آنها برای پوشش‌های ایجاد شده روی سطوح صاف و زبر زیرلایه، به ترتیب در جدول ۳ و ۴ آورده شده‌اند. همچنین منحنی‌های نایکوئیست پوشش‌های ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه، در محلول ۳/۵ wt.% NaCl و در پتانسیل مدار بازشان در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. پوشش‌های ایجاد

¹ Nodular Feature

² Cauliflower-like Structure

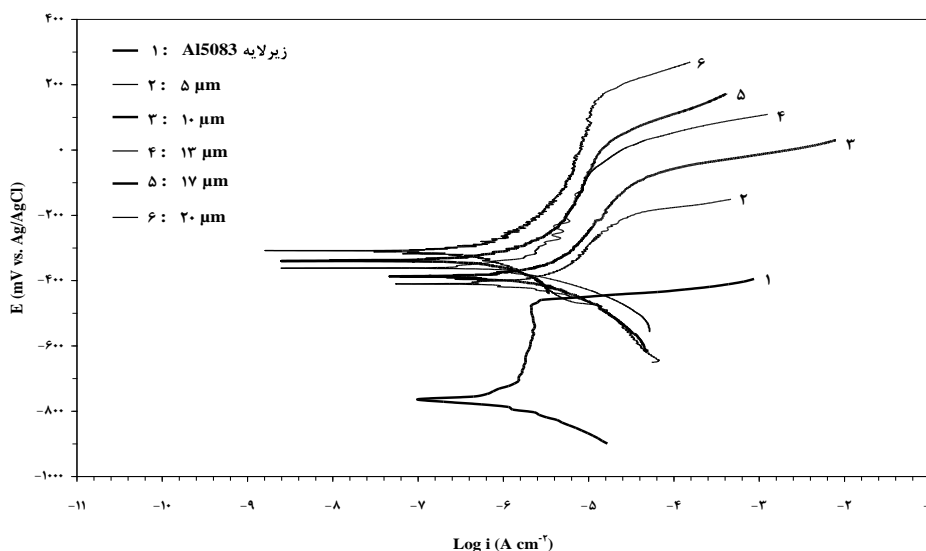
جدول ۲. درصد وزنی فسفر سطح پوششهای ایجاد شده با ضخامتهای مختلف روی زیرلایه صاف آلیاژ

Al5083 (با استفاده از آنالیز EDX) پوشش دهی

| ضخامت پوشش (میکرون) | ۵ | ۱۰ | ۱۳ | ۱۷ | ۲۰ |
|---------------------|------|------|------|------|------|
| درصد وزنی فسفر | ۸/۶۲ | ۸/۱۴ | ۷/۵۱ | ۷/۰۷ | ۶/۷۳ |

نارایانان و همکارانش [۲۰]، کوئی و همکارانش [۱۰] و بالاراجو و همکارانش [۱۳] نیز مدل مشابهی را به منظور مطالعه رفتار الکتروشیمیایی پوششهای الکتروکترولس Ni-P در محلول NaCl ۳/۵ wt.% مورد استفاده قرار دادند. پیدایش یک نیم دایره در منحنیهای نایکوئیست نشان می دهد که فرآیند خوردگی پوششهای الکتروکترولس Ni-P درگیر تنها یک ثابت زمانی است. پیدایش تنها یک نقطه انحناء^۲ در منحنیهای |Z| بر حسب f (منحنیهای |Z| Bode) و یک ماکزیمم زاویه فازی در منحنیهای زاویه فازی بر حسب f (منحنیهای Bode phase) تأیید می کند که فرآیند دارای یک ثابت زمانی می باشد. این منحنیها برای پوشش ۱۰ میکرونی ایجاد شده روی زیرلایه صاف Al5083 در شکل ۹ مشاهده می شوند. f و |Z| به ترتیب، فرکانس و قدر مطلق امپدانس می باشند. بنابراین مشخص است که فصل مشترک پوشش/محلول رفتار

شده روی سطح زبر زیرلایه، به دلیل زبری سطح آنها، منحنیهای نایکوئیست مناسبی را نتیجه ندادند، بنابراین از آوردن آنها خودداری به عمل آمد. منحنیهای نایکوئیست تمام پوشش های ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه، یک نیم دایره در محدوده فرکانسی مطالعه شده (۱۰ KHz تا ۰/۰۱ Hz) نشان می دهند اما اندازه این نیم دایرهها با یکدیگر تفاوت دارد. بنابراین فرآیندی که روی تمام این پوششها روی می دهد یکسان بوده اما در هر مورد، مساحت مؤثر، متفاوت است. یک مدل مدار الکتریکی معادل در شکل ۸ نشان داده شده است که به منظور شبیه سازی فصل مشترک فلز/محلول و همچنین تحلیل داده های بدست آمده استفاده می شود. این مدار شامل یک ظرفیت لایه دوگانه (C_{dl}) است که موازی با مقاومت انتقال بار (R_{ct}) می باشد و هر دوی اینها با مقاومت محلول بین الکتروود کاری (WE) و نوک لاگین^۱ سری هستند.



شکل ۵. منحنیهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سطح صاف زیرلایه و پوششهای ایجاد شده با ضخامتهای مختلف روی آن، در

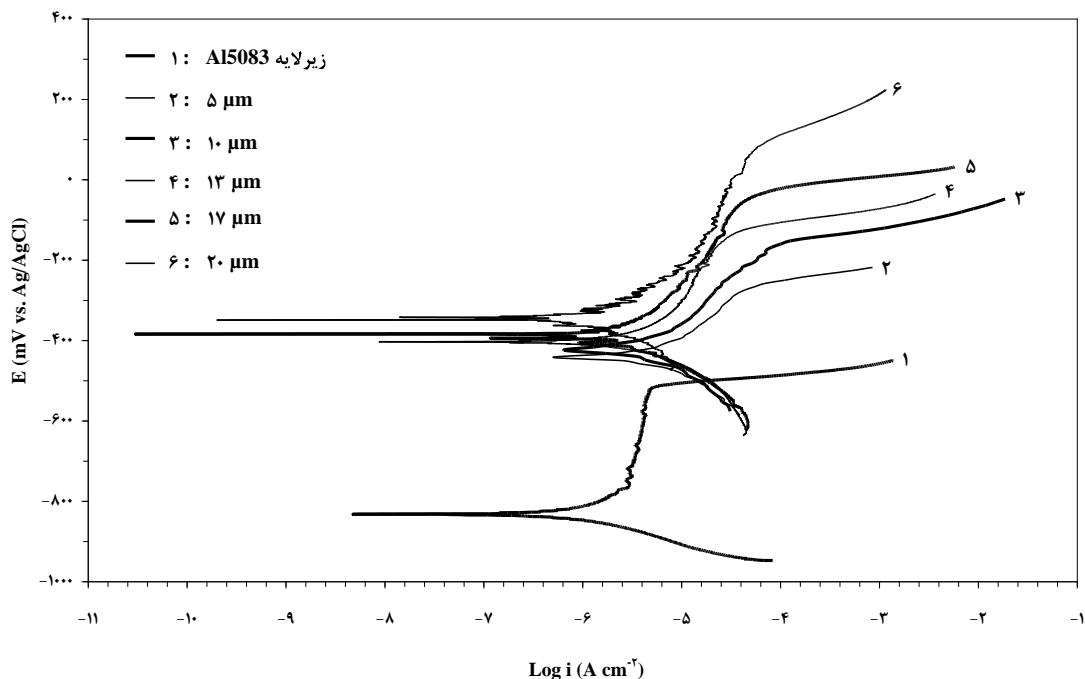
محلول ۳/۵ wt.% NaCl

¹ Luggin

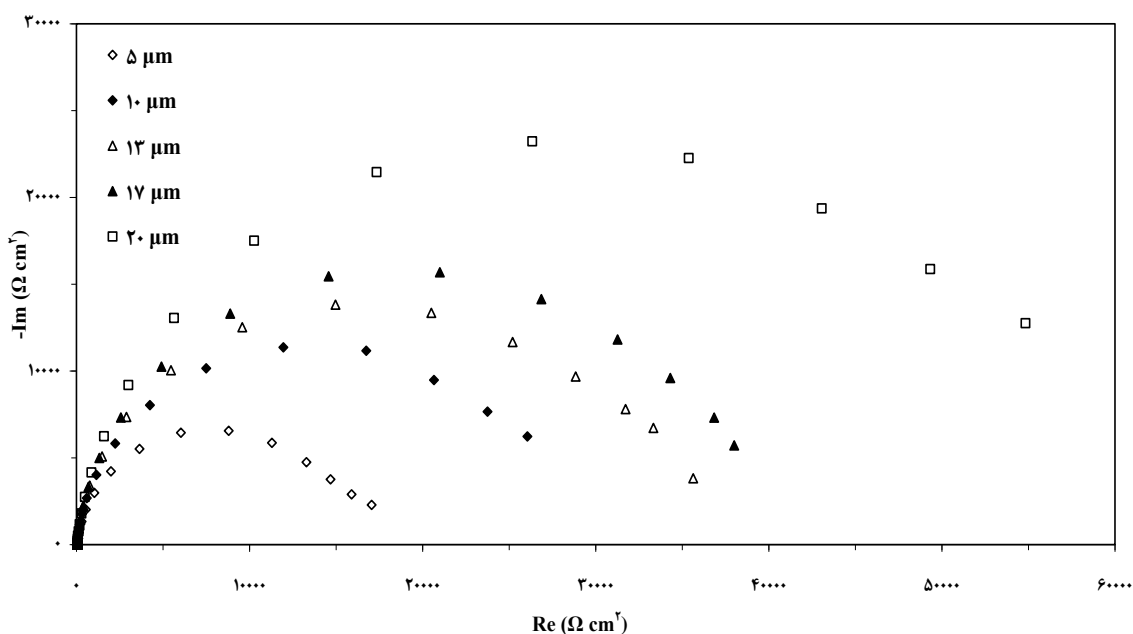
² Inflection Point

اندازه‌گیری و مقدار آنها برای پوشش‌های ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه، در جدول ۵ آورده شده‌اند. نتایج مطالعات امپدانس الکتروشیمیایی، یک روند مشابه با مطالعات پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را در رابطه با مقاومت به خوردگی نشان می‌دهد.

انتقال بار نشان می‌دهد و انتقال بار از این لایه دوگانه است که کنترل کننده فرآیند خوردگی می‌باشد. مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و ظرفیت لایه دوگانه (C_{dl}) پوششها، از روی منحنی‌های نایکوئیست و با استفاده از نرم افزار PowerSuite و ZView 2



شکل ۶. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سطح زیر لایه و پوشش‌های ایجاد شده با ضخامت‌های مختلف روی آن، در محلول ۳/۵ wt.% NaCl



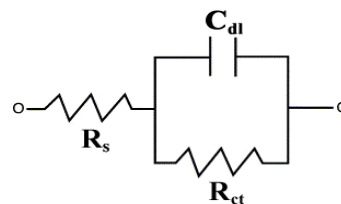
شکل ۷. منحنی‌های نایکوئیست پوشش‌های ایجاد شده با ضخامت‌های مختلف روی سطح صاف زیرلایه، در محلول ۳/۵ wt.% NaCl، در پتانسیل مدار باز مربوط به آنها

جدول ۵. پارامترهای خوردگی حاصل از منحنی‌های نایکوئیست پوششهای ایجاد شده با ضخامتهای مختلف روی سطح صاف زیرلایه، در محلول ۳/۵ wt.% NaCl

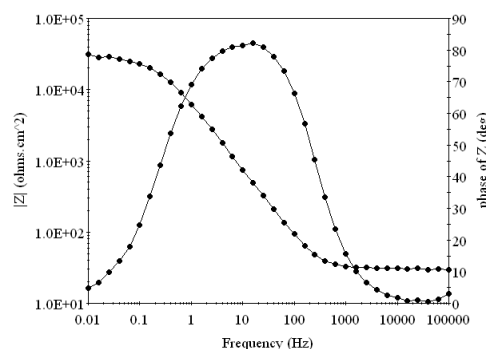
| C_{dl} ($\mu F cm^{-2}$) | R_{ct} ($k\Omega cm^2$) | R_s (Ωcm^2) | ضخامت پوشش (میکرون) |
|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------|
| ۶۱/۸۷ | ۱۶/۲۳ | ۵۸ | ۵ |
| ۴۸/۱۱ | ۲۷/۷۱ | ۳۰ | ۱۰ |
| ۳۹/۲۷ | ۳۳/۸۴ | ۴۸ | ۱۳ |
| ۳۳/۴۵ | ۳۸/۷۱ | ۳۸ | ۱۷ |
| ۲۷/۳۲ | ۵۸/۲۶ | ۴۰ | ۲۰ |

جداول ۳، ۴ و ۵ نشان می‌دهند که با افزایش ضخامت پوششها، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) افزایش و دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) کاهش می‌یابد و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) به سمت پتانسیلهای مثبت تری میل می‌کند. بنابراین می‌توان گفت که با افزایش ضخامت پوششهای الکتروکترولس، مقاومت به خوردگی آنها زیاد می‌شود. چندین گزارش مبنی بر اینکه برای مقایسه تخلخل پوشش‌های الکتروکترولس می‌توان C_{dl} آنها را با هم مقایسه کرد وجود دارد بنحوی که هرچه C_{dl} پوشش کمتر باشد میزان تخلخل آن نیز کمتر است [۱۲ و ۱۳ و ۲۰]. بنابراین با توجه به مقادیر C_{dl} ذکر شده در جدول ۵، می‌توان گفت که با افزایش ضخامت پوششها، از میزان تخلخل آنها کاسته شده است.

در فرآیند آبرکاری الکتروکترولس، ذرات ناخالصی و همچنین تعداد زیاد حباب‌های گاز هیدروژن تولید شده منجر به تشکیل حفره در پوشش می‌شوند. این حفره‌ها می‌توانند حفره‌های بسته یا باز باشند. از این بین تنها حفره‌های باز هستند که روی مقاومت به خوردگی تأثیر می‌گذارند [۹]. گزارشات اندکی در رابطه با ارزیابی تخلخل‌های موجود در پوشش‌های الکتروکترولس وجود دارد که از آن جمله می‌توان به ارزیابی تخلخل‌های موجود در پوشش الکتروکترولس Ni-P بر روی زیرلایه آلایژ منیزیم AZ91D و تأثیر پارامترهای حمام روی مقدار آنها که توسط جیانژانگ لی و همکارانش [۹] انجام شده اشاره کرد.



شکل ۸. مدل مدار الکتریکی معادل مورد استفاده جهت آنالیز داده‌های EIS پوششهای الکتروکترولس Ni-P



شکل ۹. منحنی‌های باد^۱ برای پوشش ۱۰ میکرونی ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه Al5083

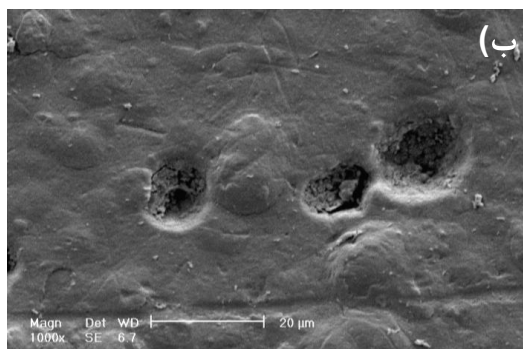
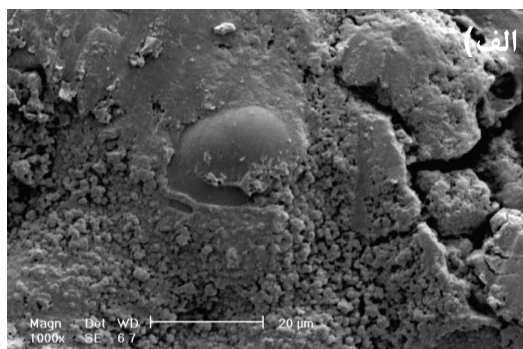
جدول ۳. پارامترهای خوردگی حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوششهای ایجاد شده با ضخامتهای مختلف روی سطح صاف زیرلایه، در محلول ۳/۵ wt.% NaCl

| i_{corr} ($\mu A cm^{-2}$) | E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl) | ضخامت پوشش (میکرون) |
|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| ۰/۴۴۷ | -۷۶۳ | صفر |
| ۱/۵۴۹ | -۴۱۱ | ۵ |
| ۱/۰۹۶ | -۳۸۷ | ۱۰ |
| ۰/۸۹۱ | -۳۶۲ | ۱۳ |
| ۰/۳۸۹ | -۳۴۰ | ۱۷ |
| ۰/۳۰۱ | -۳۰۸ | ۲۰ |

جدول ۴. پارامترهای خوردگی حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوششهای ایجاد شده با ضخامتهای مختلف روی سطح زیرلایه، در محلول ۳/۵ wt.% NaCl

| i_{corr} ($\mu A cm^{-2}$) | E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl) | ضخامت پوشش (میکرون) |
|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| ۰/۷۵۹ | -۸۳۲ | صفر |
| ۲/۵۱۱ | -۴۴۲ | ۵ |
| ۱/۶۹۸ | -۴۲۴ | ۱۰ |
| ۱/۴۷۹ | -۴۰۳ | ۱۳ |
| ۰/۹۳۳ | -۳۸۴ | ۱۷ |
| ۰/۷۷۶ | -۳۴۹ | ۲۰ |

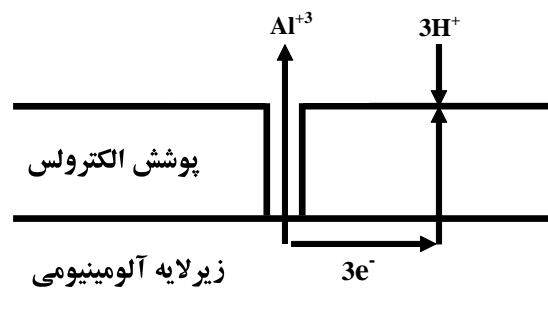
شکل‌های ۱۱ و ۱۲، تصاویر SEM سطح پوشش‌های الکترولس Ni-P ایجاد شده با ضخامت‌های مختلف روی سطوح صاف و زیر زیرلایه Al5083 را پس از تست پلاریزاسیون در محلول ۳/۵ wt.% NaCl، نشان می‌دهند. همانطور که در این شکلهای مشخص است علاوه بر اینکه پوشش دچار خوردگی یکنواخت شده، حفره‌های باز کوچک موجود، باعث نفوذ محلول به داخل پوشش و رسیدن آن به زیرلایه می‌شوند. بنابراین در اثر ایجاد پیل‌های کوچک گالوانیکی، خوردگی تشدید شده و در این مناطق، خوردگی حفره‌ای مشاهده می‌گردد.



شکل ۱۱. تصاویر SEM سطح پوشش‌های الکترولس Ni-P ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه Al5083 پس از تست پلاریزاسیون در محلول ۳/۵ wt.% NaCl (الف) ضخامت پوشش: ۲۰ μm، (ب) ضخامت پوشش: ۵ μm

گزارش شده که فیلم هیپوفسفیت چسبنده که در نتیجه غنی شدن فسفر سطح تشکیل می‌شود نقش مهمی را در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش Ni-P ایفا می‌کند چرا که سطح را ایزوله کرده و از واکنش‌های سطح با مولکول‌های آب جلوگیری می‌کند [۱۳ و ۲۰ و ۲۱ و ۲۲]. مطابق بسیاری از

پوشش الکترولس Ni-P ایجاد شده روی زیرلایه Al5083 مثالی از یک پوشش کاتدی بر روی یک زیرلایه آندی است و از این رو تخلخل‌های موجود (منظور حفره‌های باز موجود) در پوشش‌های الکترولس Ni-P نقش اساسی در رفتار خوردگی آنها دارند چرا که آن‌دسته از نواحی زیرلایه آلومینیمی که در اثر وجود تخلخل در تماس با محیط خورنده (در اینجا محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl) قرار می‌گیرند به عنوان نواحی آندی کوچک موجود در کوپل گالوانیک ایجاد شده عمل کرده و در اثر وجود نواحی کاتدی بزرگ پوشش Ni-P به شدت خورده می‌شوند. واکنش‌های الکتروشیمیایی مربوطه بطور شماتیک در شکل ۱۰ مشاهده می‌شوند. در این حالت که پوشش نجیب‌تر از زیرلایه است محلول کلرید سدیم از طریق حفره‌های باز به زیرلایه رسیده و یک پیل گالوانیکی بین زیرلایه آندی و پوشش کاتدی ایجاد می‌گردد که این امر منجر به خوردگی موضعی شدید زیرلایه می‌شود، چرا که دانسیته جریان یون Al^{3+} به داخل محلول به علت نواحی کوچک آندی، بسیار بالاست در حالیکه احیای هیدروژن بر روی کل سطح پوشش اتفاق می‌افتد.



شکل ۱۰. تصویر شماتیک خوردگی گالوانیکی پوشش الکترولس - زیرلایه آلومینیمی در حضور حفره‌های باز

در این حالت ممکن است میزان خوردگی بیشتر از حالتی باشد که زیرلایه بدون پوشش در تماس با محیط خورنده قرار داده می‌شود [۱۴].

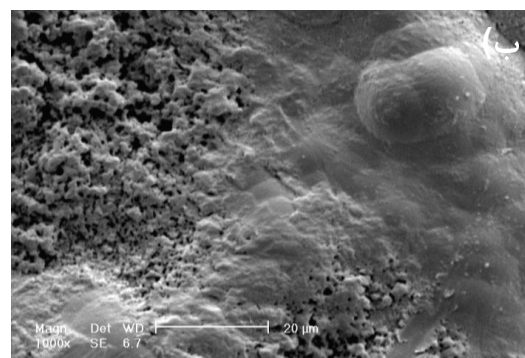
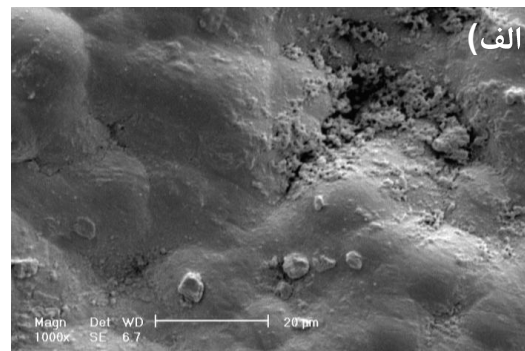
جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش ضخامت پوشش ها، درصد فسفر کاهش پیدا می‌کند و در ابتدا به نظر می‌رسد که با افزایش ضخامت پوشش ها، پایداری فیلم پسیو H_2PO_2^- ایجاد شده روی سطح پوشش، کمتر باشد ولی منحنی‌های پلاریزاسیون نشان داده شده در شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهند که هر چه ضخامت پوشش بیشتر باشد به دلیل کاهش میزان تخلخل آن، پیوستگی فیلم اکسیدی بیشتر شده و پایداری آن افزایش می‌یابد. همانطور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، در پوشش های ضخیم‌تر، فیلم پسیو در محدوده پتانسیل بیشتری پایدار است. بنابراین پایداری این لایه چسبنده نیز می‌تواند عاملی در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های ضخیم باشد.

از مقایسه پوشش‌های ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه و پوشش‌های ایجاد شده روی سطح زبر زیرلایه (جداول ۳ و ۴) می‌توان دریافت که در هریک از ضخامت‌ها، پوشش های ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) کمتری دارند. بنابراین می‌توان گفت که مقاومت به خوردگی پوشش های ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه بیشتر می‌باشد که ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش زبری سطح زیرلایه، عیوب و تخلخل پوشش افزایش می‌یابد. به گفته مائنگ و همکارانش [۱۵] زبری سطح زیرلایه نیز می‌تواند روی رفتار خوردگی مؤثر باشد. آنها رفتار خوردگی پوشش‌های $\alpha\text{-Ta}$ ایجاد شده روی زیرلایه فولاد AISI 4340 را مقایسه کردند و نتیجه گرفتند که با افزایش زبری سطح زیرلایه، عیوب و تخلخل پوشش افزایش می‌یابد که البته این مقدار افزایش برای پوشش‌هایی با ضخامت زیاد (بالای ۵۰ میکرون) ناچیز است.

نتیجه‌گیری

۱- مورفولوژی سطح همه پوشش ها، یک طرح کروی به همراه یک ساختار گل کلمی شکل را نشان می‌دهند. کره‌های موجود در سطح این پوشش‌ها، اندازه‌های مختلفی دارند و به نظر می‌رسد که اندازه متوسط آنها با افزایش

مطالعاتی که بر روی پوشش‌های الکترولس Ni-P انجام گرفته، در محلول خورنده ۳/۵ wt.% NaCl، انحلال ترجیحی نیکل حتی در پتانسیل مدار باز منجر به غنی شدن فسفر روی سطح پوشش می‌شود. این فسفر غنی شده، با آب واکنش داده و لایه چسبنده‌ای از آنیون‌های H_2PO_2^- روی سطح تشکیل می‌گردد. این لایه به نوبه خود از واکنش مولکول‌های آب با نیکل و در نتیجه هیدراسیون نیکل جلوگیری می‌کند. هیدراسیون نیکل اولین مرحله برای تشکیل Ni^{+2} یا فیلم پسیو نیکل (NiO) است [۱۳ و ۲۰].



شکل ۱۲. تصاویر SEM سطح پوشش‌های الکترولس Ni-P ایجاد شده روی سطح زبر زیرلایه Al5083 پس از تست پلاریزاسیون در محلول ۳/۵ wt.% NaCl (الف) ضخامت پوشش: ۱۳ μm (ب) ضخامت پوشش: ۱۰ μm

واکنش تشکیل لایه هیپوفسفیته را می‌توان بصورت زیر نشان داد [۲۲]:

$$\text{P} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$$
 آنیون‌های H_2PO_2^- می‌توانند با کاتیونهای Ni^{+2} ، فیلم نیمه پایداری را روی سطح پوشش تشکیل دهند [۲۲].

مراجع

1. V. Saxena, R.U. Rani and A.K. Sharma, *Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application*, Surface & Coatings Technology, 201, 2006, 855-862.
2. H. Yong-jun, X. Ling and M. Ji-long, *Electron microscopic study on interfacial characterization of electroless Ni-W-P plating on aluminium alloy*, Applied Surface Science, 253, 2007, 5029-5034.
3. G. Jiaqiang, W. Yating, L. Lei, S. Bin and H. Wenbin, *Crystallization temperature of amorphous electroless nickel-phosphorus alloys*, Materials Letters, 59, 2005, 1665-1669.
4. K.G. Keong, W. Sha and S. Malinov, *Crystallization and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with low and medium phosphorus contents under continuous heating*, Materials Science, 37, 2002, 4445-4450.
5. W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, 1991, ASM International, Ohio.
6. E.S.P. Cabrera, C.V. Gutierrez, I. Irausquin, J. L.B. Sosa and G. Mesmacque, *Fatigue behavior of a 7075-T6 aluminum alloy coated with an electroless Ni-P deposit*, International Journal of Fatigue, 28, 2006, 1854-1866.
7. J.T.W. Jappes, B. Ramamoorthy and P.K. Nair, *A study on the influence of process parameters on efficiency and crystallinity of electroless Ni-P deposits*, Journal of Materials Processing Technology, 169, 2005, 308-313.
8. H.A. Sorkhabi and S.H. Rafizadeh, *Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposit*, Surface & Coatings Technology, 176, 2004, 318-326.
9. J. Li, Y. Tian, Z. Huang and X. Zhang, *Studies of the porosity in electroless nickel deposits on magnesium alloy*, Applied Surface Science, 252, 2006, 2839-2846.
10. W.J. Cheng, B.L. Luan and D.W. Shoesmith, *Protective coating on Mg AZ91D alloy-The effect of electroless nickel (EN) bath stabilizers on corrosion behaviour of Ni-P deposit*, Corrosion Science 49, 2007, 1777-1798.
11. D. Takacs, L. Sziraki, T.I. Torok, J. Solyom, Z. Gacsi and K. Gal-Solymos, *Effect of pretreatments on the corrosion properties of electroless Ni-P layers*

ضخامت پوشش ها زیاد می شود.

۲- منحنی های نایکوئیست تمام پوشش های ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه، یک نیم دایره در محدوده فرکانسی مطالعه شده (۱۰ KHz تا ۰/۰۱ Hz) نشان می دهند. پیدایش یک نیم دایره در منحنی های نایکوئیست نشان می دهد که فرآیند خوردگی پوشش های الکترولس Ni-P درگیر تنها یک ثابت زمانی است.

۳- با افزایش ضخامت پوشش های الکترولس، از میزان تخلخل آنها کاسته شده و مقاومت به خوردگی آنها زیاد می شود.

۴- هر چه ضخامت پوشش بیشتر باشد با اینکه درصد فسفر سطح آن کاهش پیدا می کند ولی به دلیل کاهش میزان تخلخل آن، پیوستگی لایه هیپوفسفیت بیشتر شده و پایداری آن افزایش می یابد.

۵- از مقایسه پوشش های ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه و پوشش های ایجاد شده روی سطح زیرلایه می توان گفت که مقاومت به خوردگی پوشش های ایجاد شده روی سطح صاف زیرلایه بیشتر می باشد که ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش زبری سطح زیرلایه، عیوب و تخلخل پوشش افزایش می یابد.

تشکر و قدردانی

در اینجا لازم است از پژوهشگره زیر دریایی (زیرسطحی) مالک اشتر شاهین شهر اصفهان که در امر تهیه نمونه های مورد آزمایش و همچنین آقای مهندس شکرالله حسینی که کمک فراوانی کردند سپاس و تشکر به عمل آید.

Deposited on AlMg₂ alloy, Surface & Coatings Technology, 201, 2007, 4526-4535.

12. J.N. Balaraju, T.S.N.S. Narayanan and S.K. Seshadri, *Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni-P and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy*, Solid State Electrochem, 5, 2001, 334-338.

13. J.N. Balaraju, V. E. Selvi, V.K. William Grips and K.S. Rajam, *Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni-P based alloys*, *Elect-rochimica Acta*, 52, 2006, 1064-1074.
14. S. Rossi, F. Chini, G. Straffelini, P.L. Bonora, R. Moschini and A. Stampali, *Corrosion protection properties of electroless Nickel/PTFE, Phosphate/MoS₂ and Bronze/PTFE coatings applied to improve the wear resistance of carbon steel*, *Surface & Coatings Technology*, 173, 2003, 235-242.
15. S.M. Maeng, L. Axe, T.A. Tyson, L. Gladczuk and M. Sosnowski, *Corrosion behavior of magnetron sputtered α -Ta coatings on smooth and rough steel substrates*, *Surface & Coatings Technology*, 200, 2006, 5717-5724.
16. J.N. Balaraju, S.M. Jahan, A. Jain and K.S. Rajam, *Structure and phase transformation behavior of electroless Ni-P alloys containing tin and tungsten*, *Journal of Alloys and Compounds*, 436, 2007, 319-327.
17. J.W. Yoon, J.H. Park, C.C. Shur and S.B. Jung, *Characteristic evaluation of electroless nickel-phosphorus deposits with different phosphorus contents*, *Microelectronic Engineering*, 84, 2007, 2552-2557.
18. K.Z. Madar and S.M.M. Vaghefi, *The effect of thermochemical treatment on the structure and hardness of electroless Ni-P coated low alloy steel*, *Surface & Coatings Technology*, 182, 2004, 65-71.
19. K.G. Keong, W. Sha and S. Malinov, *Hardness evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with thermal processing*, *Surface & Coatings Technology*, 168, 2003, 263-274.
20. T.S.N.S. Narayanan, I. Baskaran, K. Krishnaveni and S. Parthiban, *Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance*, *Surface & Coatings Technology*, 200, 2006, 3438-3445.
21. M. Anik and E. Korpe, *Effect of alloy microstructure on electroless NiP deposition behavior on Alloy AZ91*, *Surface & Coatings Technology*, 201, 2007, 4702-4710.
22. W.J. Cheng, B.L. Luan and D.W. Shoesmith, *Protective coating on Mg AZ91D alloy-The effect of electroless nickel (EN) bath stabilizers on corrosion behaviour of Ni-P deposit*, *Corrosion Science*, 49, 2007, 1777-1798.