

ارزیابی رفتار سایشی و خوردگی پوششهای کامپوزیتی نانوساختار Ni-P-Al₂O₃

شهرام علیرضایی، سید محمود منیرواقفی، مهدی صالحی و احمد ساعتچی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

مصطفی اورگان

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه استانبول ترکیه

(دریافت مقاله : ۹۱/۰۵/۱۲ - پذیرش مقاله : ۹۲/۰۱/۱۹)

چکیده

در این تحقیق، ذرات آلومینا همراه با پوشش الکترولس Ni-P بر روی زیرلایه فولاد کربنی هم رسوب شدند. ساختار پوششها توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شده و مقدار ذرات در پوشش کامپوزیتی Ni-P-Al₂O₃ توسط نرم افزار آنالیز تصویری و با استفاده از تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین شدند. رفتار تریبولوژی پوششها به روش پین روی دیسک با استفاده از پینهای فولادی از جنس ۵۲۱۰۰ ارزیابی شدند. همچنین جهت مطالعه مقاومت به خوردگی پوششها در محلول ۳/۵wt.% NaCl، روش های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف نگار امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بکار گرفته شدند. نتایج نشان دادند با افزایش مقدار ذرات آلومینا در پوشش کامپوزیتی نانوساختار Ni-P-Al₂O₃، سختی و مقاومت به سایش افزایش یافته در حالی که مقاومت به خوردگی به علت فعال بودن مکانیزم خوردگی حفره ای کاهش یافته است. واژه‌های کلیدی: پوشش کامپوزیتی، الکترولس، سایش، خوردگی، نانوساختار، ذرات آلومینا

Evaluation of wear and corrosion behavior of nanostructure Ni-P-Al₂O₃ composite coatings

Sh. Alirezaei, M. Monirvaghefi, M. Salehi and

A. Saatchi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of technology

M. Ürgen

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Istanbul Technical University,
Turkey

(Received 2 August 2012, accepted 8 April 2013)

Abstract

In this research, alumina particles within Ni-P electroless coating were co-deposited on mild carbon steel substrate. The structure of the coatings was investigated by X-Ray Diffraction (XRD) analysis and the particles content in Ni-P-Al₂O₃ coating was determined by image analysis software and using the micrographs obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM). The tribological behavior of the coatings was evaluated by pin-on-disc method and by using 52100 steel pins. Potentiodynamic polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) methods were also used to study the corrosion behavior of the coatings in 3.5wt.%NaCl solution. The results showed that the hardness and wear resistance have increased with raising the alumina particles in nanostructure Ni-P-Al₂O₃ composite coating, whereas the corrosion resistance has decreased due to the activation of pitting corrosion.

Key words: Composite coating; Electroless; Wear; Corrosion; Nanostructure; Alumina particles

E-mail of corresponding author: s.alirezaei@ma.iut.ac.ir

مقدمه

محلول قلیایی NaOH و استون همراه با شستشوی متناوب با آب مقطر بوده است. از محلول تجاری Schloetter Slotonip 70A به عنوان محلول الکترولس استفاده شد که شامل ۷g/L سولفات نیکل، ۳۰g/L هیپوفسفیت سدیم و مقادیر مشخصی افزودنی و پایدارکننده بوده است. همچنین از ذرات آلومینا با اندازه ۵-۱۵ میکرون و با غلظت ۰-۲۵g/L استفاده گردید. قبل از اجرای فرایند آبرکاری، ترشوندگی ذرات در حمام الکترولس و با استفاده از همزن اولتراسونیک به مدت زمان ۲ ساعت انجام شد. فرایند پوشش دهی کامپوزیتی در بشر آزمایشگاهی با حجم ۶۰۰mL و با شرایط تلاطم آرام محلول توسط همزن مغناطیسی با سرعت چرخش ۳۰۰rpm به مدت ۹۰ دقیقه انجام گردید. در جدول ۱ شرایط فرایند آبرکاری الکترولس نشان داده شده است.

جدول ۱. شرایط فرایند آبرکاری الکترولس.

pH	۴/۶±۰/۱
دما (°C)	۸۸±۲
سرعت همزدن (rpm)	۳۰۰
مقدار ذرات آلومینا در محلول (g/L)	۰-۲۵

سختی پوششها توسط دستگاه ریزسختی سنج Wetzlar با فرورونده الماسی از نوع ویکرز تحت بار اعمالی ۵۰g اندازه گیری شد. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) برای مطالعه ریزساختار پوششهای Ni-P-Al₂O₃ با تیوب اشعه ایکس Cu K α تحت ولتاژ ۴۰ kV انجام شد. همچنین مقادیر ذرات آلومینا در پوشش توسط نرم افزار آنالیز تصویری و با استفاده از تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30 SEM) تعیین گردید. مقاومت سایشی پوششها به روش پین روی دیسک با استفاده از پینهای فولادی از جنس ۵۲۱۰۰ تحت نیروی اعمالی ۳۰ N و سرعت لغزشی ۰/۰۵m/s تعیین شدند. آزمایشات سایش در شرایط خشک و بدون استفاده از

آبرکاری الکترولس از جمله روشهای متداول جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی با ذرات مختلف می باشد. تاکنون کاربردهای متعددی برای پوششهای الکترولس کامپوزیتی Ni-P توسعه و گسترش یافته اند ولی مهمترین ویژگی مورد نظر از این پوششها، خواص روانکاری و مقاومت سایشی بوده است [۶-۱]. خواص فیزیکی و مکانیکی ذرات نظیر نوع، اندازه و شکل ذرات و شرایط آبرکاری نظیر دما، pH و نرخ همزدن از جمله عوامل مؤثر بر خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوششهای کامپوزیتی محسوب می شوند. علاوه بر این پارامترهای دیگری نظیر غلظت و نوع ترکنده ها و نیز غلظت ذرات از جمله عوامل مهم در خواص پوششهای کامپوزیتی به شمار می روند [۷-۱۱]. رسوبات Ni-P-Al₂O₃ از جمله پوششهایی بوده که در سالهای اخیر، مطالعات متعددی بر روی مکانیزم تشکیل و خواص تریبولوژیکی آنها انجام شده اند [۱۲-۱۴]، با این حال در برخی از شرایط کاربردی، احتمال خوردگی پوشش کامپوزیتی در حضور محیط خورنده وجود داشته، لذا ارزیابی رفتار خوردگی این نوع پوشش ضروری به نظر می رسد. اگرچه مطالعات محدودی در خصوص رفتار خوردگی و سایش پوشش Ni-P-Al₂O₃ انجام شده اند [۱۵ و ۱۴] ولی در مورد تأثیر مقدار ذرات بر مقاومت خوردگی و سایش آنها اطلاعاتی وجود ندارد. در این تحقیق، رفتار خوردگی و سایشی پوششهای الکترولس Ni-P-Al₂O₃ و ارتباط آنها با مقدار ذرات تقویت کننده آلومینا مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته اند.

مواد و روش تحقیق

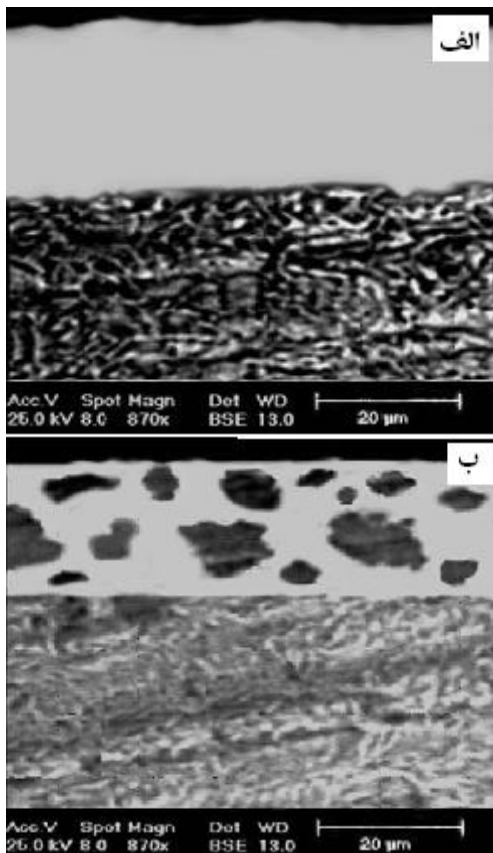
نمونه های مورد آزمایش به شکل دیسکهای با قطر ۴ سانتیمتر و ضخامت ۵ میلیمتر از فولاد AISI 1045 تهیه شدند. آماده سازی سطحی نمونه ها قبل از فرایند پوشش دهی شامل سنباده زنی تا سنباده ۶۰۰، چربی زدایی در

روانکار در دمای 25°C و رطوبت نسبی ۳۰٪ انجام شدند. علاوه بر این رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ توسط پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و آزمایش طیف‌نگار امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول ۳/۵ wt.% NaCl ارزیابی شد.

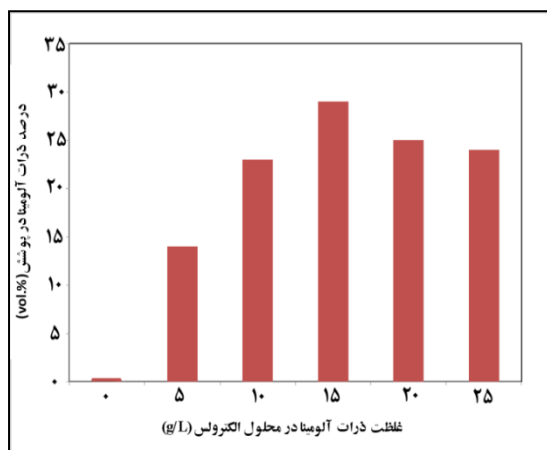
نتایج و بحث

مشخصه یابی ساختار پوشش‌ها

همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، ذرات آلومینا با توزیع نسبتاً یکنواختی در زمینه Ni-P هم رسوب شده اند. هنگامی که ذرات آلومینا به حمام آبکاری وارد می شوند بر اثر تلاطم حمام ناشی از همزدن به سطح زیرلایه برخورد کرده و در اثر فرایند احیاء نیکل و فسفر بصورت همزمان و رشد پوشش Ni-P، در زمینه پوشش به دام می افتند. گزارش شده که مکانیزم‌های جذب فیزیکی از نوع جذب لانگ مویر^۱ و جذب شیمیایی از نوع جذب تمکین^۲ مهمترین مکانیزم‌های هم رسوبی ذرات در پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی به شمار می روند [۱۶]. شکل ۲ نشان می دهد که درصد ذرات هم رسوب در پوشش ارتباط مستقیمی با مقدار ذرات در حمام داشته به نحوی که در غلظت 15g/L ذرات آلومینا در حمام آبکاری، حداکثر هم رسوبی ذرات در حدود ۳۰ درصد حجمی حاصل شده است. با افزایش بیشتر غلظت ذرات در محلول الکترولس، مقدار ذرات تقویت کننده کاهش یافته است. این تغییرات به علت افزایش برخورد ذرات با یکدیگر و نیز با سطح زیرلایه به وجود آمده است. همچنین تلاطم حمام نقش بسیار زیادی در مقدار ذرات تقویت کننده در پوشش دارد به طوری که اگر سرعت حرکت سیال در محدوده انتقال جریان آرام به جریان متلاطم نگهداشته شود، ذرات به راحتی می توانند در زمینه Ni-P هم رسوب شده و پوشش کامپوزیتی ایجاد شود [۱۷ و ۱۳].



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش‌های (الف) Ni-P و (ب) $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$

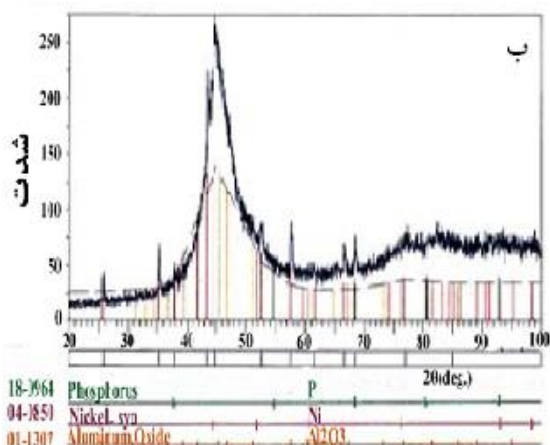


شکل ۲. تأثیر غلظت ذرات در حمام الکترولس بر درصد ذرات هم رسوب شده در پوشش الکترولس $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$

آنالیز EDX نشان داد که پوشش کامپوزیتی با زمینه Ni-P در طبقه بندی پوشش‌های با فسفر متوسط قرار دارد (شکل ۳). همچنین الگوی پراش پرتو ایکس در شکل ۴، وجود

¹ Langmuir

² Temkin

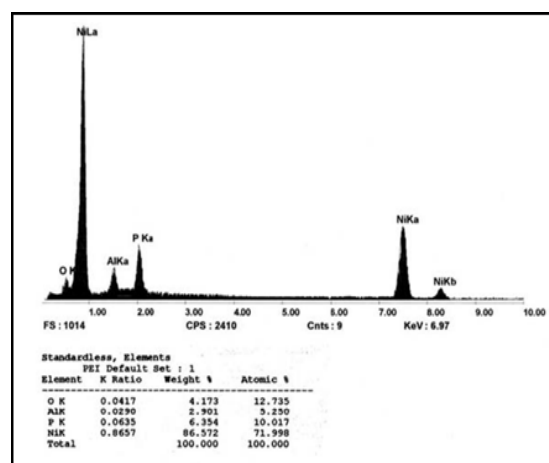


ادامه شکل ۴.

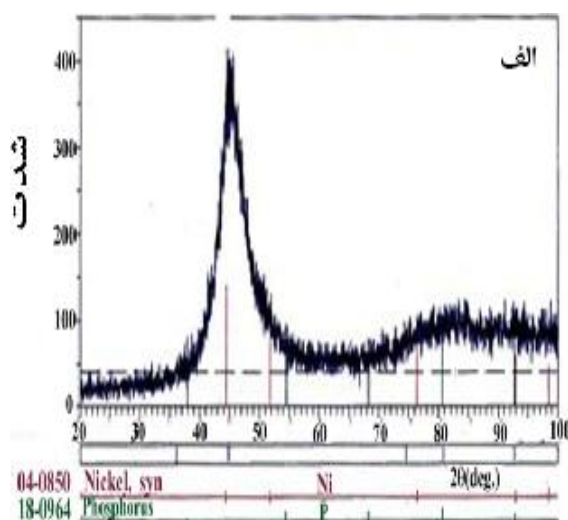
سختی و مقاومت سایشی

سختی پوشش $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ تحت تأثیر مقدار ذرات قرار داشته بطوری که حداکثر سختی در حدود ۷۰۰ ویکرز در غلظت ذرات آلومینا 15 g/L معادل با بیشترین مقدار ذرات هم رسوب (حدود ۳۰ درصد حجمی) بدست آورده شده است (شکل ۵). با توجه به حضور ذرات آلومینا در پوشش، انتظار این است که ذرات سخت در نقش تقویت کننده عمل کرده و لذا سختی را بر مبنای مکانیزم پراکنده سختی^۲ افزایش دهند. همچنین نتایج آزمایشات سایش نشان دادند که روند تغییرات مقاومت سایشی مشابه روند تغییرات سختی بوده و بیشترین مقاومت به سایش در پوشش حاوی بیشترین مقدار ذرات (غلظت 15 g/L) حاصل شده است (شکل ۶). مکانیزمهای غالب در تخریب ناشی از سایش پوشش $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ عملیات حرارتی نشده نیز مکانیزمهای سایش چسبان و خراشان گزارش شده اند [۱۸]. بالاراجو^۳ و وانگ^۴ نیز بیان داشته اند که با افزایش مقدار ذرات سخت در زمینه پوشش الکترولس Ni-P ، سختی و مقاومت به سایش بعلا تأثیر مثبت مقدار تقویت کننده بر سختی کل کامپوزیت (قانون مخلوط در کامپوزیتها) افزایش می یابند [۱۲ و ۱۴].

یک پیک نسبتاً پهن و عریض را در زاویه 45° در پوششهای Ni-P و $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ نشان داده است. محاسبات توسط روش ویلیامسون-هال^۱ نشان داده اند که اندازه دانه در حدود $1/9 \text{ nm}$ بدست می آید. گزارشات متعددی وجود دارند که نانوساختار بودن پوششهای الکترولس دارای ذره و بدون ذره را در حالت خام (عملیات حرارتی نشده) تأیید کرده اند [۱۲ و ۱۷].



شکل ۳. آنالیز EDX از پوشش $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$



شکل ۴. آنالیز پراش پرتو ایکس از پوششهای (الف) Ni-P و (ب) $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$

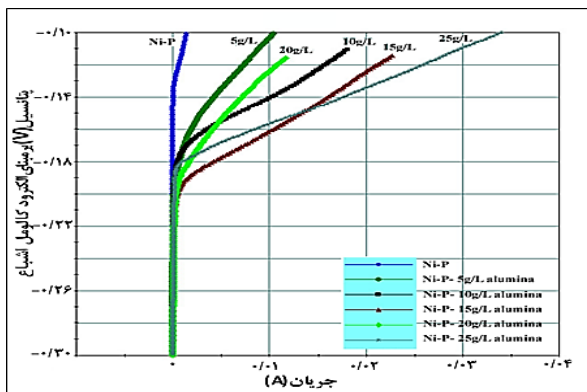
² Dispersion hardening

³ Balaraju

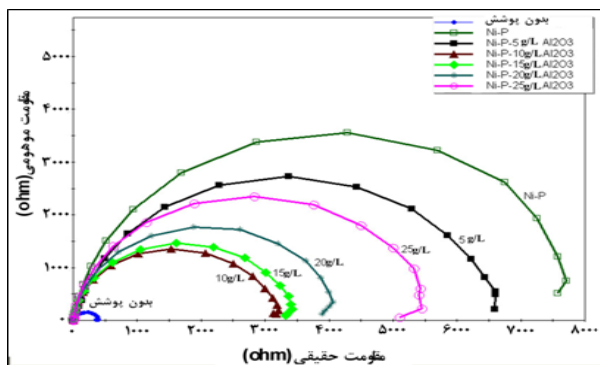
⁴ Wang

¹ Williamson-Hall

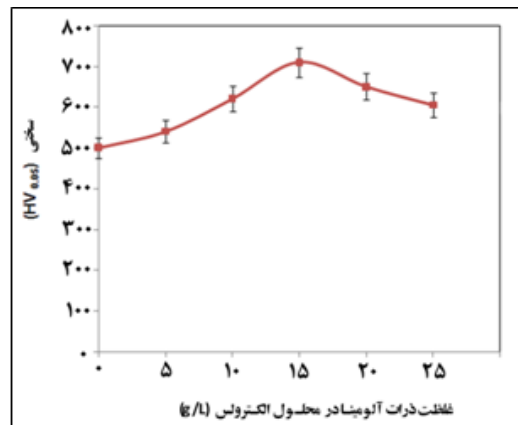
مقادیر نسبتاً زیاد تخلخل را در پوشش تأیید کرده است (شکل ۹). این تخلخلها می‌توانند مکانهایی مناسب جهت خوردگی حفره ای محسوب شوند. در تحقیقات انجام شده دیگر پیرامون پوششهای کامپوزیتی به روش آبرکاری الکتریکی و الکترولس، رفتار خوردگی پوششهای کامپوزیتی به حضور تخلخلها در پوشش نسبت داده شده اند [۲۰ و ۱۹]. هر چقدر مقدار ذرات در پوشش افزایش یابد، مقدار تخلخل نیز افزایش یافته بطوری که می‌توانند موجب افزایش عیوب در پوشش شوند. در حقیقت با افزایش ذرات، تعداد برخوردهای ذرات با یکدیگر و با زمینه پوشش افزایش یافته و فضاهای خالی متعددی به ویژه در پوششهای با درصد ذرات بیشتر ایجاد می‌گردد و در نهایت، مقاومت به خوردگی کاهش خواهد یافت.



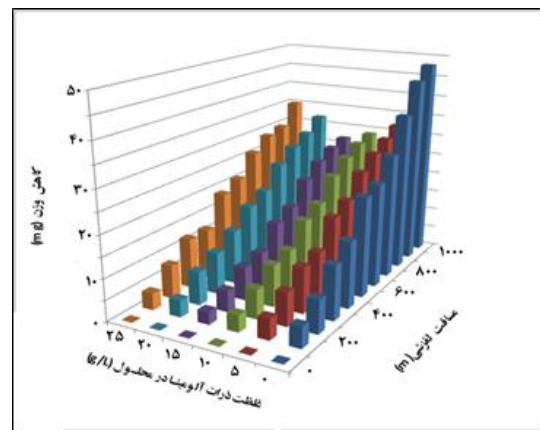
شکل ۷. منحنی های پلاریزاسیون خطی پوششهای Ni-P-Al₂O₃ در غلظتهای مختلف ذرات آلومینا.



شکل ۸. تغییرات مقاومت پوششهای Ni-P-Al₂O₃ با مقدار ذرات در محلول الکترولس.



شکل ۵. تغییرات سختی پوششهای Ni-P-Al₂O₃ در غلظتهای مختلف ذرات آلومینا.



شکل ۶. تأثیر مقدار ذرات بر مقاومت سایشی پوششهای Ni-P-Al₂O₃.

مقاومت به خوردگی

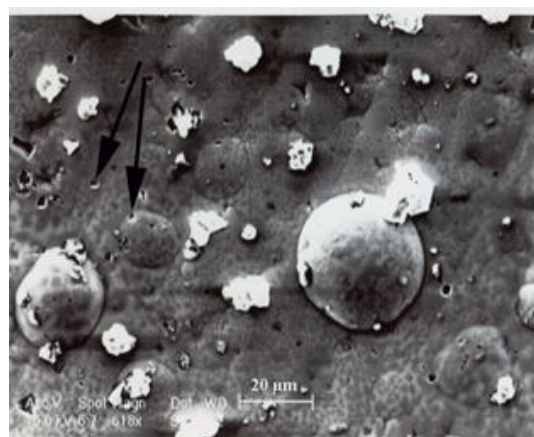
پوشش نانوساختار Ni-P-Al₂O₃ تحت شرایط خوردگی، رفتار متفاوت و متضادی نسبت به رفتار سایشی از خود نشان داده است. همانطور که در شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود با افزایش درصد ذرات آلومینا در پوشش کامپوزیتی، مقاومت به خوردگی کاهش یافته است. ارزیابی منحنی های پلاریزاسیون خطی حاکی از آن است که شرایط حفره دار شدن در پوشش وجود داشته و کمترین پتانسیل حفره دار شدن در پوشش کامپوزیتی با حدود ۳۰ درصد حجمی ذرات آلومینا (معادل با غلظت ۱۵ g/L) حاصل شده است. از طرفی شیب زیاد در منحنی، شدت زیاد خوردگی حفره ای را نشان می‌دهد. ارزیابی مورفولوژی سطح پوشش Ni-P-Al₂O₃، وجود

تشکر و قدردانی

در اینجا لازم است از زحمات فراوان و بی دریغ خانم فریده طباطبایی در انجام آزمایشات خوردگی کمال تشکر و قدردانی گردد.

منابع

1. K. Hari-Krishnan, S. John, K. N. Srinivasan, J. Praveen, M. Ganesan, P. M. Kavimani, *An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions-A Review Article*, Metallurgical and Materials Transaction A, 37(2006)1917-1926.
2. R. C. Agarwala, V. Agarwala, *Electroless alloy/composite coatings-A review*, Sadhana, 28(2003)475-493.
3. X. Liu, C. Wu, X. Wang, *Synthesis, characterization, and infrared-emissivity study of Ni-P-CB nanocomposite coatings by electroless process*, Journal of Coatings Technology and Research, 7(2010)659-664.
4. A. Zarebidaki, S. R. Allahkaram, *Porosity measurement of electroless Ni-P coatings reinforced by CNT or SiC particles*, Surface Engineering, 28(2012)400-405.
5. I. Apachitei, F. D. Tichelaar, J. Duszczyk, L. Katgerman, *The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings*, Surface and Coatings Technology, 149(2002)263-278.
6. S. Sukkasi, U. Sahapatsombut, C. Sukjamsri, S. Saenapitak, Y. Boonyongmaneerat, *Electroless Ni-based coatings for biodiesel containers*, Journal of Coatings Technology and Research, 8(2011)141-147.
7. B. Bozzini, C. Martini, P. L. Cavallotti, E. Lanzoni, *Relationship among crystallographic structure, mechanical properties and tribological behavior of electroless Ni-P(9%)B4C films*, Wear, 225-229(1999) 806-813
8. S. M. Monirvaghefi, A. Saatchi, J. Hejazi, *Deposition and properties of electroless nickel-phosphorus-molybdenum disulfide composites*, Metal Finishing, 95 (1997) 46-52



شکل ۹. مورفولوژی سطح پوشش Ni-P-Al₂O₃ (علامت پیکان موقعیت تخلخلها را نشان می دهد).

نتیجه گیری

ذرات آلومینا به آسانی در زمینه پوشش الکترولس Ni-P هم رسوب شده و مقدار بهینه ذرات از لحاظ سختی و مقاومت سایشی در پوشش کامپوزیتی نانوساختار Ni-P-Al₂O₃ در حدود ۳۰ درصد حجمی (معادل با غلظت ۱۵ g/L بدست آورده شد. اگر چه حداکثر مقدار سختی (در حدود ۷۰۰ ویکرز) و مقاومت سایشی در پوشش حاوی ۳۰ درصد حجمی ذرات تقویت کننده بدست آمده است ولی مقاومت به خوردگی به حداقل مقدار کاهش یافته است. مکانیزم پراکنده سختی عامل افزایش سختی و مقاومت سایشی بوده در حالی که مکانیزم خوردگی حفره ای ناشی از وجود تخلخل در پوشش کامپوزیتی به عنوان مکانیزم غالب خوردگی شناسایی شده است. با توجه به نتایج بدست آمده می توان گفت که تغییرات مقاومت سایشی و مقاومت به خوردگی پوششهای Ni-P-Al₂O₃ با افزایش درصد ذرات در پوشش، نسبت به یکدیگر روند معکوسی داشته اند.

9. A. Grosjean, M. Rezaei, P. Bercot, *Some morphological characteristics of the incorporation of silicon carbide (SiC) particles in electroless deposits*, Surface and Coatings Technology, 130(2000)252-256.
10. K. Zielinska, A. Stankiewicz, I. Szczygiel, *Electroless deposition of Ni-P-nano-ZrO₂ composite coatings in the presence of various types of surfactants*, Journal of Colloid and Interface Science, 377(2012) 362-367.
11. S. Shawk, Z. Abdel-Hamid, *Deposition of high wear resistance of Ni composite coatings*, Anti Corrosion Methods and Materials, 44(1997)178-185.
12. J. N. Balaraju, T. S. N. Sankaranarayanan, S.K. Seshadri, *Electroless Ni-P composite coatings*, Journal of Applied Electrochemistry, 33(2003)807-816.
13. Z. Abdel-Hamid, M. T. Abou-Elkhair, *Development of electroless nickel-phosphorus composite deposits for wear resistance of 6061 aluminum alloy*, Materials Letter, 57(2002)720-726.
14. R. Wang, H. Sawada, M. Kido, *Corrosion and Wear Resistances of Ni-P-Al₂O₃ Composite Film Prepared by Electroless Plating*, Materials Science Forum, 654-656(2010)2767-2770.
15. J. N. Balaraju, Kalavati, K.S. Rajam, *Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings*, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 3933-3941.
16. J. N. Balaraju, S.K. Seshadri, *Synthesis and corrosion behavior of electroless Ni-P-Si₃N₄ composite coatings*, Journal of Materials Science and Letter, 17(1998)1297-1299.
17. E. C. Lee, J. W. Choi, *A study on the mechanism of formation of electrodeposited Ni-diamond coatings*, Surface and Coatings Technology, 148 (2001) 234-240.
18. S. Alirezaei, S.M. Monirvaghefi, M. Salehi, A. Saatchi, *Wear behavior of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ electroless coatings*, Wear, 262(2007)978-985.
19. X. G. Hu, W. J. Cai, Y. F. Xu, J. C. Wan, X. J. Sun, *Electroless Ni-P-(nano-MoS₂) composite coatings and their corrosion properties*, Surface Engineering, 25(2009)361-366.
20. L. M. Wang, *Effect of surfactant BAS on MoS₂ codeposition behavior*, Journal of Applied Electrochemistry, 38(2008)245-249.