

بهینه سازی فرایند و مشخصه یابی رسوب الکترولس نیکل - فسفر روی آلیاژ

منیزیم AZ31

مهناز تفضلی، محمود منیر واقفی و مهدی صالحی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله : ۹۱/۱۲/۱۲ - پذیرش مقاله : ۹۲/۰۹/۱۶)

چکیده

در این پژوهش ایجاد پوشش الکترولس نیکل - فسفر روی آلیاژ AZ31 منیزیم توسط حمام تجاری SLOTONIP70 مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا شرایط حمام جهت پوشش دهی با حمام تجاری موجود روی آلیاژ AZ31 منیزیم تعیین شد. سپس نقش هر یک از پارامترهای آماده سازی سطح زیر لایه روی خواص پوشش مورد بررسی قرار گرفت و غلظت و زمان اسید شویی در مرحله تمیز کاری اسیدی و فعال سازی اسیدی بهینه سازی شد. پس از ایجاد پوشش در شرایط تعیین شده، مشخصه یابی آن به کمک آنالیز پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف نگاری تفکیک انرژی (EDS) صورت پذیرفت. نتایج نشان داد انجام عملیات ماسه پاشی یک مرحله آماده سازی ضروری برای ایجاد پوشش الکترولس بدون ترک روی آلیاژ منیزیم AZ31 است. شرایط بهینه ایجاد رسوب غلظت ۳۵ درصد وزنی اسید هیدروفلوریک، pH ۶/۴ و دمای ۸۰ °C تعیین شد. در این شرایط پوشش الکترولس کم فسفر (۳ تا ۴ درصد فسفر)، کریستاله، با ساختاری گل کلمی شکل ایجاد گردید.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ AZ31 منیزیم، پوشش الکترولس نیکل - فسفر، بهینه سازی پارامترها، مشخصه یابی پوشش.

Optimization of Electroless Ni-P deposition on AZ31 Magnesium alloy

M. Tafazoly, M. Monirvaghefi, M. Salehi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

(Received 2 March 2013, accepted 7 December 2013)

Abstract

In this study, the formation Electroless Ni-P coating on AZ31 Mg alloy by commercial bath SLOTONIP70 was investigated. In this regard bath condition was determined and the effect of surface preparation parameter on properties of coating was studied. The time and required amount of acid hydrofluoric was introduced. After coating in optimum conditions, X-Ray analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive spectroscope (EDS) were used to characterize the coatings. The result showed that Sand blast process before coating was necessary stage to inhibit crack formation in the coatings. The optimum condition for coating was 35wt% HF, pH 6/4 and the temperature 80°C. In these conditions the crystallized cauliflower-like structure coating content about 3-4wt% of phosphorus was obtained.

Key words AZ31 magnesium alloy, Electroless Ni-P coating, optimization of parameters, evaluation of coating

E-mail of corresponding author: mah_tafazoly@yahoo.com

مقدمه

توسعه آلیاژهای منیزیم در صنعت محدودیت هایی دارد. به دلیل دمای شکل دهی بالای منیزیم و آلیاژهای آن وضعیت سطحی آن برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مناسب نمی باشد. علاوه بر این که فعال بودن این فلز باعث می شود که در برابر اکثر فلزات پیل گالوانیکی تشکیل داده و به صورت آند خورده شود. جلوگیری از خوردگی گالوانیکی نیاز به روش های سطحی دارد که منیزیم را در تماس با سایر فلزات ایزوله کند؛ ضمن این که سختی و مقاومت به سایش مناسب برای کاربرد های صنعتی را فراهم کند. با توجه به خواص پوشش های الکترولس نیکل، این روش از مناسب ترین روش های پوشش دهی برای غلبه بر مشکلات سطح آلیاژهای منیزیم است. علت اصلی توسعه این فرایند برای پوشش دهی آلیاژهای منیزیم، خواص منحصر به فرد آن نظیر یکنواختی ضخامت، سختی و مقاومت سایشی مناسب، روانکاری مطلوب و مقاومت خوردگی مناسب می باشد [۱].

ایده استفاده از الکترولس نیکل روی آلیاژهای منیزیم از اوایل سال ۲۰۰۰ میلادی قوت گرفت. در پژوهش های اولیه، عمدتاً از حمام های قلیایی کربنات نیکل و استات نیکل برای پوشش دهی استفاده گردید [۱-۴]. علت این انتخاب فعالیت شیمیایی زیاد منیزیم و مشکلات پوشش دهی آن در حمام های اسیدی بود. رفتار یون های نیکل در محیط قلیایی، مشابه رفتار آن ها در محیط اسیدی است و رسوب آن همراه با آزاد سازی هیدروژن و اکسیداسیون هیپوفسفیته به فسفیت می باشد. سرعت رسوب دهی در حمام های قلیایی آهسته تر است و رسوبات تشکیل شده دارای تخلخل بیشتر و مقاومت به خوردگی کمتری هستند؛ به علاوه این حمام ها پر هزینه تر و دارای بازده کمتری می باشند. به همین خاطر در سال های اخیر تلاش هایی برای جایگزینی حمام های قلیایی با حمام های اسیدی جهت پوشش دهی الکترولس آلیاژهای منیزیم شده است. در این حمام ها پوشش، علاوه بر

داشتن نرخ رسوب بیشتر، دارای خواص مطلوب تری نیز می باشد [۵،۶]. حمام SLOTONIP70 از پر مصرف ترین حمام های اسیدی (سولفات نیکل) برای پوشش دهی آلیاژ های فولادی و آلومینیومی در ایران می باشد. از آنجایی که پارامترهای این حمام جهت پوشش دهی روی آلیاژهای فولاد و آلومینیوم تعیین شده است، برای پوشش دهی روی آلیاژهای منیزیم نیاز به بررسی شرایط و تعیین پارامتر های مناسب حمام می باشد. با توجه به خواص پوشش های الکترولس، در صورت دستیابی به شرایط مناسب برای پوشش دهی صنعتی الکترولس نیکل-فسفر روی آلیاژ منیزیم، می توان مشکلات سطحی اشاره شده در مورد آلیاژهای منیزیم را برطرف کرد و از خواص منحصر به فرد این آلیاژ در صنعت استفاده گسترده تری نمود. با وجود استفاده گسترده از این حمام در صنایع مختلف برای پوشش دهی فولادی و آلومینیومی، تا کنون در ایران گزارشی مبنی بر ایجاد پوشش الکترولس نیکل - فسفر روی آلیاژ AZ31 منیزیم با استفاده از حمام SLOTONIP70 ارائه نشده است؛ و تحقیقات اندکی در زمینه ایجاد پوشش الکترولس نیکل - فسفر روی آلیاژهای منیزیم با استفاده از حمام های اسیدی در جهان موجود است [۷-۱۰]. در این تحقیقات جهت پوشش دهی با استفاده از حمام های اسیدی به دلیل فعالیت شیمیایی زیاد آلیاژهای منیزیم و خوردگی آن پس از قرار گیری در حمام، از pH های بالای قلیایی برای پوشش دهی استفاده شده است. قرارگیری در این محدوده pH هر چند از خوردگی منیزیم حین پوشش دهی جلوگیری می کند اما به دلیل قرارگیری در محدوده pH حمام های قلیایی موجب ناپایداری حمام، کنترل مشکل آن و عدم استفاده در شرایط صنعتی می شود. به همین خاطر جهت استفاده در شرایط صنعتی در این پژوهش از حداقل pH که در آن خوردگی منیزیم مشاهده نشد استفاده گردید. سایر پارامترهای حمام نیز مطابق با شرایط آلیاژهای منیزیم و با رویکرد ایجاد شرایط قابل اجرا در صنعت تعیین شد. پس از تعیین شرایط بهینه ایجاد

در مرحله آماده سازی سطح زیر لایه، نخست نمونه ها در محیط متانول به مدت ۵ دقیقه تحت شستشوی آلتراسونیک قرار گرفتند. سپس شستشوی قلیایی در محلول ۱۰ درصد وزنی NaOH به مدت ۵ دقیقه روی نمونه ها انجام شد و زبری آن ها در هر مرحله محاسبه گردید. سپس شستشوی اسیدی روی نمونه ها انجام گرفت. در این مرحله غلظت های ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی HNO₃ برای محلول اسید شویی ساخته شد و نمونه ها به مدت ۱ دقیقه در محلول ساخته شده قرار گرفتند. در حین اسید شویی از همزن مغناطیسی جهت یکنواختی محلول استفاده شد. زبری نمونه ها پس از قرار گیری در هر محلول اندازه گیری شد. در مرحله فعال سازی فلوریدی جهت بررسی تاثیر غلظت اسید روی خواص پوشش و سرعت رسوب دهی غلظت های ۳۰، ۴۰، ۳۵، ۴۵، ۵۰ درصد وزنی HF برای ساخت محلول استفاده شد و نمونه پس از اسید شویی به مدت ۱۰ دقیقه در محلول ساخته شده قرار گرفت. تغییرات ایجاد شده روی سطح در این مرحله توسط میکروسکوپ نوری بررسی شد و سرعت رسوب دهی و زبری سطح مورد اندازه گیری قرار گرفت. جهت اندازه گیری سرعت رسوب دهی، ضخامت رسوب روی سه نمونه هر ۱۵ دقیقه اندازه گیری شد و میانگین مقدار آن بر حسب زمان گزارش گردید. مورفولوژی سطح پوشش ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM Philips ML30) به کمک تصاویر الکترون های ثانویه SE و الکترون های برگشتی BSE مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ضخامت پوشش ها از طریق تصاویر میکروسکوپ نوری و تصاویر SEM تهیه شده از مقطع عرضی نمونه های پوشش داده شده، تعیین شد. آنالیز طیف نگاری انرژی (EDS) نیز جهت تعیین ترکیب شیمیایی پوشش ها به کار گرفته شد. جهت شناسایی فازهای موجود در پوشش از دستگاه Philips X'pert MRD مجهز به نرم افزار فازبندی استفاده شد.

رسوب، خواص پوشش ایجاد شده جهت مقایسه با پوشش های رسوب داده شده با سایر حمام ها بررسی شد. با توجه به صنعتی بودن حمام SLOTONIP 70، نتایج به دست آمده از این پژوهش را می توان جهت صنعتی شدن فرآیند پوشش دهی الکترولس روی آلیاژهای منیزیم استفاده نمود.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از آلیاژ کار شده منیزیم AZ31-H24 به شکل ورق استفاده شد. ترکیب شیمیایی این آلیاژ در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ31.

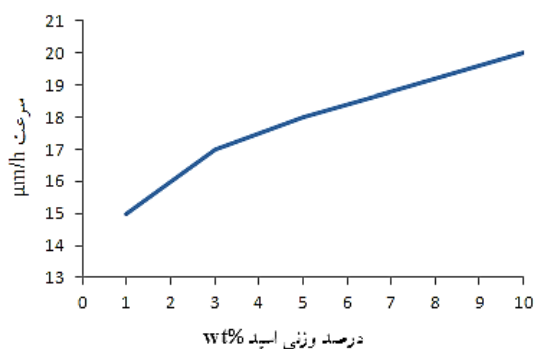
| AL | Zn | Mn | Si | Fe | Cu | Ni | Mg |
|----|----|-----|-----|-------|------|-------|-----|
| ۳ | ۱ | ۰/۵ | ۰/۱ | ۰/۰۰۵ | ۰/۰۴ | ۰/۰۰۵ | bal |

نمونه ها در ابعاد ۲۰×۲۰×۲ mm³ بریده شدند. سوراخی به قطر ۱ mm برای آویزان نمودن نمونه ها در حمام آبکاری در یک گوشه آن ایجاد شد. سپس نمونه ها با سنباده از جنس SiC تا شماره ۶۰۰ سمباده زنی و زبری اولیه آن ها محاسبه شد. برای ایجاد زبری بیشتر نمونه ها تحت عملیات ماسه پاشی با ذرات SiO₂ با اندازه دانه ۷۰-۱۵۰ μm قرار گرفتند. جهت گزارش هر عدد زبری سه نمونه مورد آزمون قرار گرفت و نتایج با خطای ۰/۰۵ میکرو متر گزارش شد. جهت پوشش دهی الکترولس از حمام تجاری SLOPONIP70 ساخت شرکت اشلوتر آلمان استفاده شد. شرایط پوشش دهی در جدول ۲ آورده شده است.

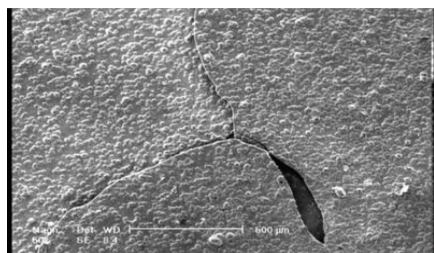
جدول ۲. مشخصات حمام تجاری SLOPONIP70.

| | |
|-------------|-----------------------------|
| ۶-۸(g/l) | Nickel |
| ۴۰-۵۰(ml/l) | Reducer SH |
| ۵-۸(ml/l) | Stabilizer |
| ۶/۴ | pH-range |
| ۸۲°C | Operating temperture |

روی پوشش دهی الکترولس نیکل- فسفر روی آلیاژهای منیزیم ایجاد زبری مناسب یک مرحله ضروری قبل از فعال سازی فلوریدی عنوان شده است [۱]. به همین خاطر نیاز به افزایش زبری سطح برای بهبود چسبندگی است. با توجه به این که افزایش غلظت اسید بیشتر از ۱۰ درصد وزنی برای بهبود چسبندگی موجب خوردگی پایه می شود نیاز به روشی است که بدون خوردگی زیرلایه زبری سطح را افزایش دهد. به همین خاطر تعدادی از نمونه ها تحت عملیات ماسه پاشی با ذرات SiO_2 قرار گرفتند. این عملیات زبری سطح را تا حدود ۳ برابر شستشوی اسیدی افزایش داد و با ایجاد قفل مکانیکی چسبندگی خوب پوشش به پایه را موجب گردید و پوشش بدون تاول و ترک خوردگی مشاهده شد (شکل ۳). لزوم انجام عملیات ماسه پاشی قبل از انجام الکترولس روی سایر آلیاژهای منیزیم با استفاده از سایر حمام ها، توسط برخی محققان اعلام شده است [۴].



شکل ۱. نمودار سرعت رسوب دهی بر حسب درصد وزنی اسید.



شکل ۲. ترک خوردگی و کنده شدن پوشش الکترولس نیکل- فسفر از زیر لایه منیزیمی.

آزمون چسبندگی طبق استاندارد ASTM D 4541، با دستگاه تست چسبندگی کششی^۱، با قطر ابزار چسبنده 10 mm^2 و چسب ARALDITE انجام گرفت.

نتایج و بحث

عملیات آماده سازی سطحی

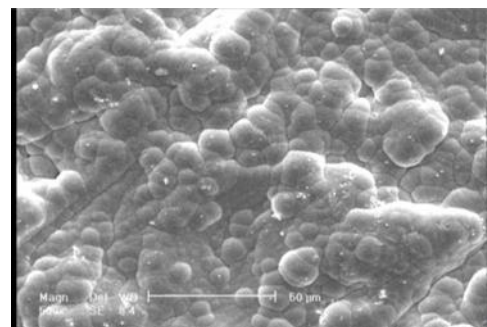
مرحله تمیز کاری التراسونیک و مرحله شستشوی قلیایی صرفاً یک مرحله شستشوی اولیه می باشد و تغییری در سطح نمونه ایجاد نمی کند. مرحله شستشوی اسیدی علاوه بر زدودن آلاینده ها موجب زبر شدن سطح و چسبندگی بهتر پوشش به زیر لایه می شود [۵]. غلظت اسید در این مرحله از اهمیت زیادی برخوردار است. زیرا به خاطر فعالیت شیمیایی زیاد منیزیم اگر این غلظت بیش از حد معین شود منیزیم خورده می شود و در صورت پایین بودن غلظت علاوه بر زدوده نشدن آلاینده های سطحی چسبندگی پوشش نیز کاهش می یابد [۵]. نمودار تغییرات سرعت رسوب دهی بر حسب غلظت اسید در شکل ۱ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود سرعت رسوب دهی وابسته به غلظت اسید می باشد. با افزایش غلظت اسید ناهمواری های سطحی، مکان های مناسب برای جوانه زنی و سرعت رسوب دهی افزایش می یابد. تغییرات زبری سطح در هر مرحله در جدول ۳ آورده شده است. هر چند افزایش غلظت اسید موجب افزایش ناهمواری های سطحی و چسبندگی بهتر پوشش می شود؛ اما همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود حتی پس از پوشش دهی نمونه قرار گرفته در محلول اسید ۱۰ درصد وزنی تاول های سطحی در ضخامت های بیش از $15\text{ }\mu\text{m}$ روی پوشش مشاهده شد و در تقاطعی از پوشش ترک خوردگی و کنده شدن پوشش از پایه رخ داد. علت کندگی پوشش از پایه در ضخامت های بیش از $15\text{ }\mu\text{m}$ را می توان عدم چسبندگی مناسب لایه فلوریدی به MgF_2 تشکیل شده در مرحله فعال سازی فلوریدی به زیر لایه عنوان کرد. زیرا در سایر تحقیقات انجام گرفته

^۱. Pull-Off adhesion test

جدول ۳. تغییرات زبری سطح در مراحل مختلف رسوب دهی

| مراحل | زبری $R_a(\mu m)$ |
|------------------------------------|-------------------|
| سمباده زنی | ۰/۱۲ |
| شستشوی التراسونیک | ۰/۱۵ |
| شستشوی قلیایی | ۰/۱۶ |
| شستشوی اسیدی در محلول ۱ درصد وزنی | ۰/۴۸ |
| شستشوی اسیدی در محلول ۳ درصد وزنی | ۰/۶۵ |
| شستشوی اسیدی در محلول ۵ درصد وزنی | ۰/۹۴ |
| شستشوی اسیدی در محلول ۱۰ درصد وزنی | ۱/۲۳ |

لایه پسیو را تعیین می کند. در صورت پایین بودن غلظت اسید مقدار سطح پوشیده شده با لایه پسیو کم است و خوردگی منیزیم در محلول اتفاق می افتد و در صورتی که غلظت اسید بیش از حد لازم باشد لایه پسیو کل سطح را به صورت پیوسته می پوشاند و واکنش های جاننشینی انجام نمی گیرد به همین خاطر لازم است حد بهینه ای برای غلظت اسید تعیین شود تا با پوشاندن مقدار مناسب سطح با لایه پسیو، سطح در تماس با اسید را کاهش دهد. محدوده غلظت مورد بررسی جهت انتخاب غلظت بهینه با توجه به کارهای سایر محققان تعیین گردید. پس از قرار گیری نمونه به مدت ۱۰ دقیقه دردمای محیط در محلول ۳۰ درصد وزنی خوردگی سطحی روی نمونه پس از قرار گیری در حمام مشاهده شد. بررسی سطح پس از فعال سازی فلوریدی در این محلول نشان داد که سطح پوشیده شده با لایه پسیو کم است و به همین خاطر واکنش جاننشینی در سطح زیادی از منیزیم انجام گرفته و منجر به خوردگی سطح شده است. در محلول ۳۵ درصد وزنی خوردگی نمونه پس از قرار گیری در حمام مشاهده نشد و سرعت رسوب دهی $20 \mu m/h$ اندازه گیری شد. در محلول ۴۰ درصد وزنی سرعت رسوب دهی به $40 \mu m/h$ کاهش یافت و بیشتر سطح با لایه پسیو پوشیده شد و در محلول ۵۰ درصد وزنی تقریباً تمام سطح با لایه پسیو پوشیده شد و پس از قرار گیری در حمام به دلیل انجام نشدن واکنش های جاننشینی رسوب روی سطح ایجاد نشد. با توجه به بحث بالا غلظت مناسب اسید HF در مرحله فعال سازی فلوریدی ۳۵ درصد وزنی تعیین شد. غلظت تعیین شده برای مرحله فعال سازی فلوریدی در کارهای سایر محققان با استفاده از سایر حمام ها ۳۰-۶۰ درصد وزنی تعیین شده است [۸-۱۰]. علت تفاوت در مقادیر تعیین شده، تفاوت در نوع و شرایط تعیین شده برای حمام رسوب دهی است. انتخاب pH های بیشتر برای رسوب دهی به دلیل خوردگی کمتر زیر لایه منجر به کاهش غلظت اسید HF می گردد.



شکل ۳. پوشش الکترولس نیکل- فسفر بدون ترک خوردگی سطحی روی سطح زیر لایه منیزیمی.

از آنجایی که سرعت خوردگی منیزیم در محلول اسیدی زیاد است نیاز به روشی است که از خوردگی منیزیم در محلول اسیدی حمام پوشش دهی جلوگیری کند [۴]. در مرحله فعال سازی فلوریدی یک لایه پسیو MgF_2 روی سطح ایجاد می شود. این لایه به صورت غیر پیوسته است و با ایجاد ناطق پسیو سطح منیزیم در تماس با محلول را کاهش می دهد و باعث می شود واکنش های جاننشینی اولیه برای رسوب نیکل روی سطح در مناطق محدودی که لایه پسیو MgF_2 در آن ایجاد نشده است انجام گیرد و سپس پوشش با رشد عرضی تمام سطح را بپوشاند. غلظت اسید در این مرحله مقدار سطح پوشیده شده با

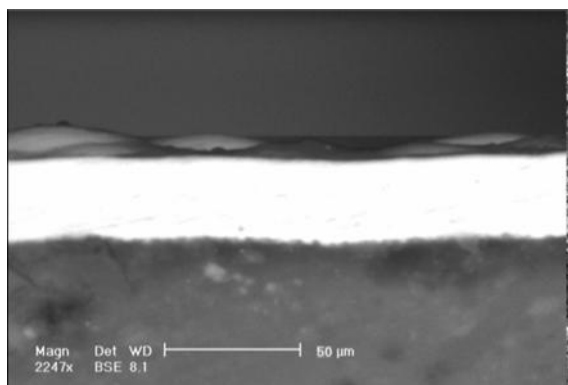
تعیین شرایط پوشش دهی

جهت آماده سازی حمام SLOTONIP70 برای پوشش دهی منیزیم، سایر حمام های مورد استفاده برای پوشش دهی الکترولس منیزیم مورد بررسی قرار گرفت [۱-۴]. این حمام ها اعم از حمام های بازی کربناتی و استاتی و همچنین حمام های جدیدتر اسیدی علاوه بر اجزای اصلی دارای جزء اضافی HF نیز هستند. اضافه شدن این جزء با پسپو کردن سطح منیزیم، موجب جلوگیری از خوردگی آن در طی فرایند پوشش دهی و کنترل سرعت رسوب دهی می شود [۴]. از آن جایی که حمام SLOTONIP70 عمدتاً برای پوشش دهی فولاد و آلومینیوم استفاده شده است، فاقد این جزء می باشد به همین خاطر جهت استفاده از آن برای پوشش دهی منیزیم، پس از آماده سازی حمام و مخلوط کردن اجزای اصلی آن، ۳۵ درصد وزنی به آن HF اضافه شد. این میزان حداقل حجم اسید لازم برای جلوگیری از خوردگی منیزیم در طول پوشش دهی می باشد و در کمتر از آن خوردگی زیر لایه آماده سازی شده پس از قرار دهی در حمام مشاهده شد. در مرحله بعدی تعیین pH حمام برای ایجاد پوشش الکترولس نیکل- فسفر روی آلیاژ AZ31 منیزیم انجام گرفت. به دلیل فعالیت شیمیایی زیاد آلیاژهای منیزیم در محیط های اسیدی در pH های کمتر از ۶/۴ خوردگی زیر لایه پس از قرار گیری در حمام مشاهده شد و رسوب دهی انجام نگرفت. از آنجایی که وارد شدن به محدوده حمام های قلیایی منجر به کاهش سرعت رسوب دهی و افت خواص پوشش می گردد [۵]، حداقل pH ۶/۴ برای رسوب دهی تعیین گردید. در این pH برای رسیدن به سرعت رسوب دهی مناسب (۲۰-۲۲/μm)، دمای ۸۰°C برای رسوب دهی تعیین شد. محدوده pH انتخابی برای رسوب دهی الکترولس روی آلیاژهای منیزیم در کارهای سایر محققان [۶-۱۱] می باشد. انتخاب هر عدد در این محدوده، با توجه به نوع حمام و جهت دستیابی به خاصیت ویژه ای بوده است. pH انتخاب شده در این پژوهش علاوه بر قرار گرفتن در

محدوده pH های اسیدی ضعیف به ۴/۶pH، که مقدار متداول این حمام برای آلیاژهای فولاد و آلومینیوم می باشد نزدیک است. نزدیک بودن این مقدار به مقدار اولیه موجب می شود برای رسیدن به pH حمام مقدار کمتری آمونیاک به آن اضافه شود و تغییر کمتری در شرایط حمام ایجاد گردد.

بررسی مورفولوژی سطح و کیفیت پوشش

مقطع عرضی پوشش نیکل- فسفر پس از ۶۰ دقیقه پوشش دهی در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می شود پوشش پیوسته و فشرده به ضخامت ۲۲ μm بر روی زیر لایه آماده سازی شده رسوب کرده است. با توجه به شکل ۳ مشاهده می شود که سطح این پوشش دارای یک طرح کروی ۱ به همراه ساختار گل کلمی ۲ شکل است. این ساختار از ویژگی های پوشش الکترولس نیکل- فسفر است [۵].



شکل ۴. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه.

بررسی چسبندگی پوشش

چسبندگی پوشش ایجاد شده در ضخامت ۲۰-۲۲ μm، ۲۲۷N/mm² اندازه گیری شد. انجام عملیات حرارتی در دمای ۳۰۰°C به مدت ۱ ساعت میزان چسبندگی پوشش را به مقدار شده ۲۷۰N/mm² رساند. مقدار چسبندگی برای آلیاژهای آلومینیوم ۳۸۰-۶۰ N/mm² و برای فولاد

1. Nodular feature

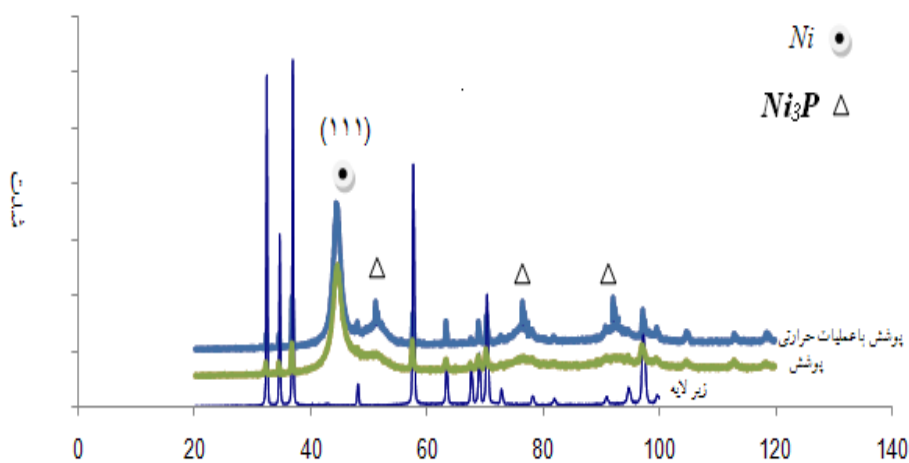
2. Cauliflower-like structure

طبقه بندی می شود. در الگوی پراش پرتوی ایکس پوشش های کم فسفر الکترولس نیکل- فسفر، نیکل به صورت کریستالی ظاهر می شود، که این پیک در الگوی پراش پرتوی ایکس پوشش ایجاد شده در این پژوهش مشاهده شد (شکل ۵). پارامتر عملیاتی تعیین کننده درصد فسفر و به تبع آن میزان کریستاله شدن پوشش pH محلول می باشد. با افزایش pH واکنش کاهش نیکل تسریع می شود و واکنش کاهش فسفر کند می گردد. به همین خاطر با افزایش pH محلول مقدار فسفر پوشش کاهش می یابد. از آن جایی که مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم در محلول های اسیدی بسیار پایین است، معمولا از pH بیشتر از ۶/۴ برای پوشش دهی آن ها استفاده می شود. ایجاد پوشش کم فسفر در شرایط تعیین شده به دلیل سختی اولیه بالا (۷۲۰HV۰/۱) و رفع نیاز به عملیات حرارتی برای آلیاژهای منیزیم بسیار مناسب است [۵]. زیرا عملیات حرارتی در دماهای بالا موجب کاهش سختی آلیاژهای منیزیم می گردد. این در حالی است که این آلیاژها از سختی اولیه پایینی برخوردار هستند (۷۰HV۰/۱) [۱۲-۱۳].

$420-160 \text{ N/mm}^2$ گزارش شده است [۱۱]. مقدار بالای چسبندگی پوشش های الکترولس نیکل نسبت به پوشش های آبکاری الکتریکی نیکل، به ایجاد پیوند های فلز به فلز قوی در حین پروسه الکترولس نسبت داده شده است [۵].

آنالیز فازی و ترکیب شیمیایی پوشش

الگوی پراش زیر لایه منیزیمی و پوشش الکترولس نیکل- فسفر در حالت خام و عملیات حرارتی شده در دمای 300°C به مدت ۱ ساعت در شکل ۵ و نتایج آنالیز EDS پوشش در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۵ مشخص است، پوشش الکترولس نیکل- فسفر پوشش داده شده در شرایط pH ۶/۴ و دمای 80°C دارای ساختار کریستالی است و پیک نیکل کریستالی در $2\theta = 44/5^\circ$ قابل مشاهده است. عملیات حرارتی منجر به رسوب فاز سخت Ni_3P در زمینه نیکل کریستالی شده است که پیک های مربوط به آن قابل مشاهده است. با توجه به شکل ۶ مشاهده می شود، پوشش ایجاد شده، جزء پوشش های کم فسفر الکترولس نیکل- فسفر

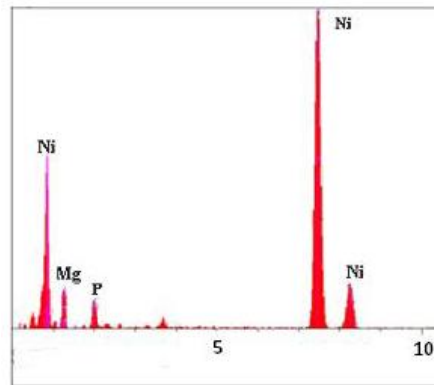


شکل ۵. الگوی پراش زیر لایه منیزیمی و پوشش Ni-P در حالت اولیه و پس از عملیات حرارتی.

بارپذیری موجب جدایش یا تخریب پوشش گردد. به همین دلیل پیشنهاد می شود برای کاهش این شیب سختی با روش های مکانیکی سختی زیر لایه را قبل از پوشش دهی افزایش داد [۱۴].

۳. غلظت مناسب اسید HF در مرحله فعال سازی اسیدی فلوریدی ۳۵ درصد وزنی می باشد.

۴. اگر چه امکان پوشش دهی الکترولس نیکل- فسفر روی اکثر فلزات و آلیاژها در ضخامت های مختلف بدون اعمال عملیات سند بلاست وجود دارد، با این حال نتایج مطالعات حاضر نشان داد که به علت عملیات آماده سازی سطح متفاوت آلیاژهای منیزیم؛ امکان ایجاد پوشش الکترولس نیکل- فسفر مناسب در ضخامت بیش از ۱۵ μm بدون انجام عملیات ماسه پاشی امکان پذیر نمی باشد.



| unit | concentration | element |
|------|---------------|---------|
| Wt% | 4/494 | Mg |
| Wt% | 91/654 | Ni |
| Wt% | 3/852 | P |

شکل ۶. آنالیز EDX پوشش Ni-P با ضخامت ۲۰ μm .

نتیجه گیری

۱. ایجاد پوشش دهی الکترولس نیکل- فسفر روی آلیاژ AZ31 با استفاده از حمام اسیدی تجاری (SLOTONIP 70) در شرایط متعارف ۴/۶pH و دمای ۹۰°C میسر نگردید. دلیل این امر فعالیت شیمیایی بالای منیزیم و عدم امکان پوشش دهی در pH مذکور بود. با تغییر pH به ۶/۴ و دما به ۸۰°C و اضافه کردن HF به میزان ۳۵ درصد به حمام پوشش الکترولس نیکل کم فسفر با شرایط مطلوب روی آلیاژ AZ31 منیزیم ایجاد شد.

۲. پوشش ایجاد شده با ایجاد یک لایه محافظ موجب افزایش مقاومت به خوردگی زیر لایه می گردد. به علاوه به دلیل کیفیت سطحی مناسب و چسبندگی بالا به زیرلایه، سطح نامطلوب ایجاد شده پس از شکل دهی منیزیم در دمای بالا را بهبود می بخشد و امکان استفاده از این آلیاژ را در شرایط صنعتی ممکن می سازد. مزیت دیگر ایجاد این پوشش افزایش سختی سطحی آلیاژ منیزیم می باشد. افزایش سختی موجب بهبود مقاومت سایشی زیرلایه می گردد. هر چند باید در نظر گرفت ایجاد پوشش با سختی بالا به دلیل سختی پایین زیرلایه، باعث ایجاد شیب زیاد سختی بین پوشش و زیر لایه می گردد که می تواند تحت

منابع

- Zhou, W., "Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters", Surface and Coatings Technology 179 , pp. 124-134, 2004
- Huo, H., Li, Y., "Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer", Corrosion Science 46., pp. 1467-1477, 2004.
- Zhenmin L., "The effect of substrate on the electroless nickel plating of Mg and Mg alloys", Surface & Coatings Technology 2000., pp 3553- 3560, 2006.
- Liu, Zh., "Electroless Nickel-Phorus (EN) coatings on Magnesium and Magnesium alloys", Materials Performance., 2006.
- Riedel, W., ASM International, Electroless nickel plating, Ohio, 1991.
- Durney, L., Electroplating engineering handbook, Van Nostrand Reinold Co., New York, 1984.
- Changdong, G., "Electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy from a sulfate

8. *solution*” Journal of Alloys and Compounds 39., pp. 104–109, 2005.
9. Kipouros, G., “*Electroless Nickel Phosphorus Plating on AZ31*” Metallurgical and Materials Transactions 40B., pp. 208-222, 2009.
10. Cu, J., “*A novel method of electroless plating on AZ31 magnesium alloy sheet*” Surface & Coatings Technology 2000.,PP.108-115, 2007.
11. Zhang, W., “*Preparation and property evaluation of electroless Ni-P coatings on AZ91D magnesium alloy*”, Transaction Nonferrous Metallurgy17., pp. 835-840, 2007.

۱۲. دستورالعمل آبکاری الکترولس نیکل 70 SLOTONIP

A، ترجمه: شرکت ایران بورد الکترونیک، ۲۰۰۵

13. Sharma, A.K., “*Electroless plating on Magnesium alloy*”, Metal Finishing., PP. 11-13, 1998.
14. Eliezer, D., aghion, E., “*Magnesium Science,Technology and Applications*”, Advanced Performance Materials 5., pp. 201–212, 1998.
15. Cheng, Y., “*Improvement of Drawability at Room Temperature in Z31Magnesium Alloy Sheets Processed by Equal Channel Angular Rolling*”,Journal of Materials Engineering and Performance, PP.15-19., 2006.