

# تأثیر عملیات حرارتی روی ساختار، میکروسختی و رفتار خوردگی پوشش‌های الکترولس Ni-P ایجاد شده بر روی آلیاژ Al 5083

سعید احمدی‌زاده، سید محمود منیرواقفی و احمد ساعتچی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

## چکیده

در این کار، پوشش‌های الکترولس Ni-P با ضخامت تقریبی ۲۰ میکرون و مقدار فسفر متوسط ۶/۷۳ درصد وزنی، روی زیرلایه Al5083 ایجاد شدند و تأثیر عملیات حرارتی روی ساختار، میکروسختی و رفتار خوردگی این پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. این پوشش‌ها در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت یک ساعت حرارت داده شدند. مشخصات ساختاری پوشش‌ها توسط آنالیز اشعه ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. پوشش اولیه، بازتاب‌های پهنی از پرتو ایکس را که بیان‌کننده یک ساختار نیمه آمورف است، از خود نشان می‌دهد. عملیات حرارتی، فاز آمورف را کاهش می‌دهد و فازهای تعادلی نهایی، کریستال‌های Ni<sub>3</sub>P و Ni به ترتیب با اندازه‌های ۳۲ و ۱۸ نانومتر هستند. نتایج آزمایش میکروسختی ویکرز نیز نشان داد که پس از عملیات حرارتی در دمای ۲۰۰ °C، سختی کاهش می‌یابد و ماکزیمم سختی برای نمونه‌هایی که در دمای ۴۰۰ °C عملیات حرارتی شدند حاصل می‌شود. دلیل این امر، تشکیل فاز پایدار بین فلزی Ni<sub>3</sub>P در این دما می‌باشد که باعث رسوب سختی می‌گردد. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها در محلول NaCl ۳/۵ wt.% توسط روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج مربوطه نشان داد که با عملیات حرارتی تا دمای ۲۴۰ °C، مقاومت به خوردگی افزایش و سپس در دماهای بالاتر کاهش می‌یابد. عملیات حرارتی در ۴۰۰ °C منجر به کریستاله شدن فاز آمورف و افزایش تعداد مرزانه‌های موجود که بسیار مستعد به خوردگی هستند می‌شود. بنابراین عملیات حرارتی نمونه‌های الکترولس در ۴۰۰ °C مقاومت به خوردگی آنها را به شدت کاهش می‌دهد.

کلمات کلیدی: پوشش‌های الکترولس Ni-P، عملیات حرارتی، خوردگی، ساختار، میکروسختی.

## The effects of heat treatment on structure, microhardness and corrosion behavior of electroless Ni-P deposits on Al 5083 alloy

S. Ahmadizadeh, S.M. Monir Vaghefi and A. Saatchi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

**Abstract:** In this work, electroless Ni-P deposits, of approximately 20  $\mu\text{m}$  in thickness and a medium phosphorous content, of approximately 6.73 wt.%, were obtained on Al5083 substrate and the effects of heat treatment on structure, microhardness and corrosion behavior of the deposits were investigated. Deposits were heated at temperatures ranging from 200 to 400 °C for 1 h. The structural characterization was done by means of X-ray diffraction studies. As-deposited coating exhibit broadened X-ray reflections indicative of a semi-amorphous structure. Heat treatment decreased the amorphous phase and after heat treatment at 400 °C for 1 h, the final equilibrium phases were Ni<sub>3</sub>P and Ni crystals with size of 32 and 18 nm, respectively. The results of Vickers microhardness testing showed that after heat treatment at 200 °C, the hardness decreases and the maximum hardness was achieved for the samples which have been heat treated at 400 °C. This is caused by the formation of intermetallic Ni<sub>3</sub>P stable phase at this temperature, acting as a function of precipitation hardening. Corrosion resistance of the coatings was evaluated in 3.5 wt.% NaCl solution by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance (EIS) methods. The fitting results indicated that on heating to 240 °C, the corrosion resistance increased and then reduced at higher temperatures. Heat treatment at 400 °C leads to crystallization of the amorphous phase, making available more number of grain boundaries which are highly prone to corrosion attack. Therefore, the heat treatment of electroless specimens at 400 °C significantly decreases their corrosion resistance.

**Keywords:** Ni-P electroless deposits; Heat treatment; Corrosion; Structure; microhardness.

**E-mail of corresponding author (s):** saeed\_ahmadizadeh@yahoo.com

## مقدمه

شده از ساختار آمورف، به قیمت از دست دادن مقاومت به خوردگی آنها به دست می‌آید [۸]. بنابراین لازم شد که بررسی‌های بیشتری روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکریستالی ایجاد شده توسط آبکاری الکترولس صورت بگیرد.

غالباً ایجاد پوشش‌های الکترولس Ni-P روی آلیاژهای آلومینیم، ترکیب خوبی از خواص مختلف (دانسیته پائین و استحکام قابل قبول آلومینیم همراه با سختی و مقاومت سایشی بالای لایه Ni-P را نتیجه می‌دهد. به علاوه، توسط عملیات حرارتی، می‌توان سختی این پوشش‌ها را بیش از این افزایش داد [۱۰]. هدف این کار، مطالعه تأثیر عملیات حرارتی روی ساختار، میکروسختی و رفتار خوردگی پوشش‌های الکترولس Ni-P در محلول wt.% NaCl ۳/۵ می‌باشد.

## 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. اندازه نمونه‌ها ۲۵×۲۵×۶ میلی‌متر بود. مراحل آماده‌سازی زیرلایه قبل از آبکاری عبارتند از: پولیش با کاغذ سنباده SiC تا درجه ۱۲۰۰، گریس‌زدایی، شستشوی قلیایی در محلول Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ۴۰% و در دمای ۶۰±۵ °C به مدت ۲ تا ۳ دقیقه، شستشو با آب سرد، اسیدشویی در محلول H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ۵۰% به مدت ۳۰ ثانیه، شستشو با آب سرد و زینکاته‌کردن به مدت یک دقیقه در محلولی شامل هیدروکسید سدیم (NaOH)، سولفات روی (ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) 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 الکترولس نیکل ضروری است انجام می‌گردد.

آلومینیم و آلیاژهای آن امروزه به دلیل سبکی، نسبت استحکام به وزن بالا و مقاومت به خوردگی بالا، کاربردهای بسیاری دارند، اما محدودیت‌ها و معایبی دارند که از آن جمله می‌توان نرمی و مقاومت سایشی پائین آنها را نام برد [۲۱]. روش‌های عملیات سطحی، فرایندهای خوبی برای غلبه بر این کمبودها هستند که از این بین می‌توان آبکاری الکترولس را نام برد که روش مناسبی برای ایجاد پوشش‌های آلیاژی آمورف یا غیرآمورف می‌باشد [۱]. آلیاژهای الکترولس نیکل از زمانی که توسط برنر<sup>۱</sup> و ریدل<sup>۲</sup> در سال ۱۹۴۴ ابداع شدند بواسطه خواص بی‌نظیرشان مانند مقاومت سایشی و خوردگی، لحیم‌پذیری و یکنواختی ضخامت پوشش، مورد توجه قرار گرفته و در بسیاری از صنایع به کار گرفته شدند [۳ تا ۶]. پوشش‌های الکترولس Ni-P بر اساس مقدار فسفرشان معمولاً به سه طبقه فسفر کم (P ۱-۵ wt.%)، فسفر متوسط (P wt.% ۵-۸) و فسفر زیاد (P wt.% ۹ و بیشتر) تقسیم بندی می‌شوند [۷]. مطالعات نشان می‌دهد که پوشش‌های اولیه با مقدار متوسط فسفر، ترکیبی از فازهای آمورف و نانوکریستالی نیکل می‌باشند [۸ و ۹]. آلیاژهای آمورف Ni-P از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار بوده و در اثر عملیات حرارتی کریستاله شده و در نهایت، کریستال‌های پایدار نیکل با ساختار fcc و ترکیبات فسفید نیکل (Ni<sub>3</sub>P) با ساختار bct شکل می‌گیرند [۴]. اندازه دانه، تابعی از دما و زمان آنیل است و در پوشش‌هایی با مقدار متوسط فسفر، اندازه نهایی دانه در محدوده اندازه نانوکریستالی می‌باشد [۹].

مواد نانوکریستالی به دلیل اندازه بسیار کم دانه و زیاد بودن کسر حجمی مرزدانه و محل‌های اتصال سه‌گانه‌شان، خواص مکانیکی، شیمیایی و الکتریکی غیر معمولی را از خود نشان می‌دهند. از طرفی تصور می‌شود که مقاومت سایشی بالای پوشش‌های الکترولس نانوکریستالی ایجاد

<sup>1</sup> - Brenner

<sup>2</sup> - Riddell

الکترودی استاندارد شامل یک الکتروود مرجع M شامل  $Ag/AgCl$ ،  $۳/۵KCl$  و یک سیم پلاتینی به عنوان الکتروود شاهد انجام گردید. مساحت سطحی از نمونه که در معرض محیط خورنده قرار داشت تقریباً ۲ سانتی‌متر مربع بود. تست پتانسیودینامیک، با استفاده از یک پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G 263A و با نرخ رویشی  $۱\text{ mV/s}$  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 ۰/۰۱ 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 برونیایی تافل<sup>۷</sup>، تعیین شدند. مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) و ظرفیت لایه دوگانه ( $C_{dl}$ ) نیز از منحنی‌های نایکوئیست<sup>۸</sup> و با استفاده از نرم افزار PowerSuite اندازه‌گیری شدند.

#### یافته‌ها و بحث

۱-۳- ترکیب، ضخامت و مورفولوژی پوشش‌ها (EDS/SEM) مشخص گردید که پوشش‌های اولیه دارای میانگین فسفر ۶/۷۳ درصد وزنی می‌باشند. همچنین ضخامت پوشش‌ها از طریق تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده تعیین شد و مشخص گردید که تمام پوشش‌ها دارای ضخامت تقریبی  $۲۰\text{ }\mu\text{m}$  می‌باشند. تصویر SEM سطح پوشش اولیه، در شکل ۱ نشان داده شده است. مورفولوژی سطح پوشش اولیه، یک طرح کروی<sup>۹</sup> به همراه یک ساختار گل کلمی<sup>۱۰</sup> شکل را نشان می‌دهد. مشاهدات مشابهی در نوشته‌ها وجود دارد [۱۳ تا ۱۱].

حمام مورد استفاده برای ایجاد پوشش‌های الکترولس، شامل  $۴۰\text{ g/l}$  سولفات نیکل،  $۲۰\text{ g/l}$  هیپوفسفیست سدیم و  $۱۰\text{ g/l}$  سیترات سدیم می‌باشد. شرایط انجام فرایند آبکاری عبارتند از:  $۹۰\text{ }^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{pH } ۴/۷$  و زمان آبکاری ۲ ساعت.

نمونه‌های پوشش داده شده، به منظور عملیات حرارتی، در یک کوره خنثی از پیش گرم شده در دماهای مختلف عملیات حرارتی ( $۲۰۰\text{--}۴۰۰\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) و به مدت یک ساعت قرار داده شده و پس از عملیات حرارتی، در کوره سرد شدند. سختی پوشش‌ها توسط یک آزمایش گر میکروسختی ویکرز (مدل Leitz Wetzlar) با بار  $۵۰\text{ گرم}$  و زمان  $۲۰$  ثانیه اندازه‌گیری شد. سختی هر پوشش،  $۵$  بار اندازه‌گیری و میانگین آنها ثبت گردید.

میکروساختار پوشش‌ها، توسط پراش پرتو ایکس (XRD) و استفاده از دستگاه Philips X'pert MRD (با مونوکروماتیک Cu-K $\alpha$ ) مورد بررسی قرار گرفت. محدوده زاویه روبشی<sup>۱</sup> ( $2\theta$ ) از  $۳۰^{\circ}$  تا  $۸۰^{\circ}$  با اندازه گام<sup>۲</sup>  $۰/۰۳^{\circ}$  و زمان محاسبه<sup>۳</sup>  $۱\text{ sec/step}$  انتخاب گردید. مورفولوژی سطح پوشش اولیه<sup>۴</sup> 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<sup>۵</sup>  $۲۰\text{ keV}$  تعیین شد.

رفتار خوردگی، با استفاده از تکنیک‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد بررسی قرار گرفت. تست‌های الکتروشیمیایی در محلول  $۳/۵\text{ wt.}\%$  NaCl و با استفاده از یک پیل سه

<sup>۶</sup>- Scan Rate

<sup>۷</sup>- Tafel Extrapolation Method

<sup>۸</sup>- Nyquist

<sup>۹</sup>- Nodular Feature

<sup>۱۰</sup>- Cauliflower-like Structure

<sup>۱</sup>- Scanned Angle

<sup>۲</sup>- Step Size

<sup>۳</sup>- Counting Time

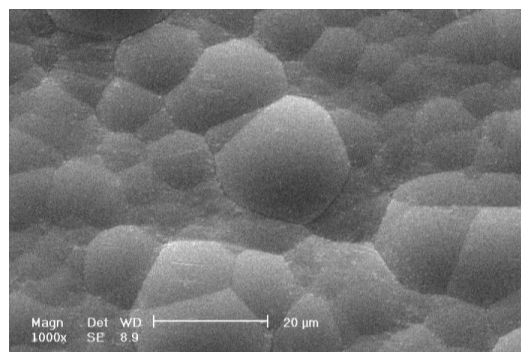
<sup>۴</sup>- As-deposited Coating

<sup>۵</sup>- Beam Energy

۲۸۰ °C، ۳۲۰ °C و ۳۶۰ °C و زمان یک ساعت، یک پیک بلند مربوط به صفحه {۱۱۱} Ni و دو پیک ضعیف مربوط به صفحات {۲۰۰} Ni و {۲۲۰} Ni که همه آنها روی یک پیک پهن مربوط به فاز آمورف قرار گرفته‌اند وجود دارد. بنابراین تغییر مشاهده شده تا دمای ۳۶۰ °C محدود به تیز شدن و افزایش شدت پراش‌های نیکل است و این نتایج، بیانگر انجام کریستالیزاسیون جزئی و بزرگ شدن دانه‌های f c c نیکل از قبل موجود می‌باشند. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای آنیل، شدت پیک {۲۰۰} Ni با سرعت بیشتری نسبت به شدت پیک {۱۱۱} Ni افزایش می‌یابد. حرارت دادن در دمای ۴۰۰ °C و به مدت یک ساعت، منجر به تیزتر شدن و افزایش شدت بازتاب‌های نیکل و همچنین رسوب فسفید نیکل (Ni<sub>3</sub>P) و نمایان شدن پیک‌های آن در محدوده ۲θ حول و حوش بازتاب {۱۱۱} Ni می‌گردد. در مراجع [۹۷ و ۱۴ و ۱۵] هیچ اثری از فاز آمورف، در پوشش‌هایی با مقدار فسفر متوسط که در دمای ۴۰۰ °C به صورت ایزوترمال و به مدت یک ساعت عملیات حرارتی شدند مشاهده نگردید. بنابراین با عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ °C و به مدت یک ساعت، پوشش به طور کامل کریستاله شده و هیچ فاز نیمه پایداری مشاهده نمی‌گردد. در این حالت، اندازه دانه‌های کریستالی نیکل و فسفید نیکل با استفاده از معادله شرر تخمین زده شد. با استفاده از این معادله مشخص گردید که متوسط اندازه دانه‌های کریستالی پوشش‌های نانوکریستالی Ni و Ni<sub>3</sub>P به ترتیب برابر ۱۸ و ۳۲ نانومتر می‌باشند.

### آزمایش میکروسختی

میکروسختی پوشش‌های Ni-P به عنوان تابعی از دمای عملیات حرارتی، در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. میانگین میکروسختی پوشش اولیه، HV<sub>۰.۰۵</sub> ۵۹۳ است که تقریباً معادل با بسیاری از فولادهای آلیاژی سخت شده می‌باشد. پس از اینکه پوشش Ni-P در دمای ۲۰۰ °C حرارت داده شد سختی آن به حدود HV<sub>۰.۰۵</sub> ۵۷۶ کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۱. تصویر SEM سطح پوشش اولیه الکترولس Ni-P

### آنالیز XRD

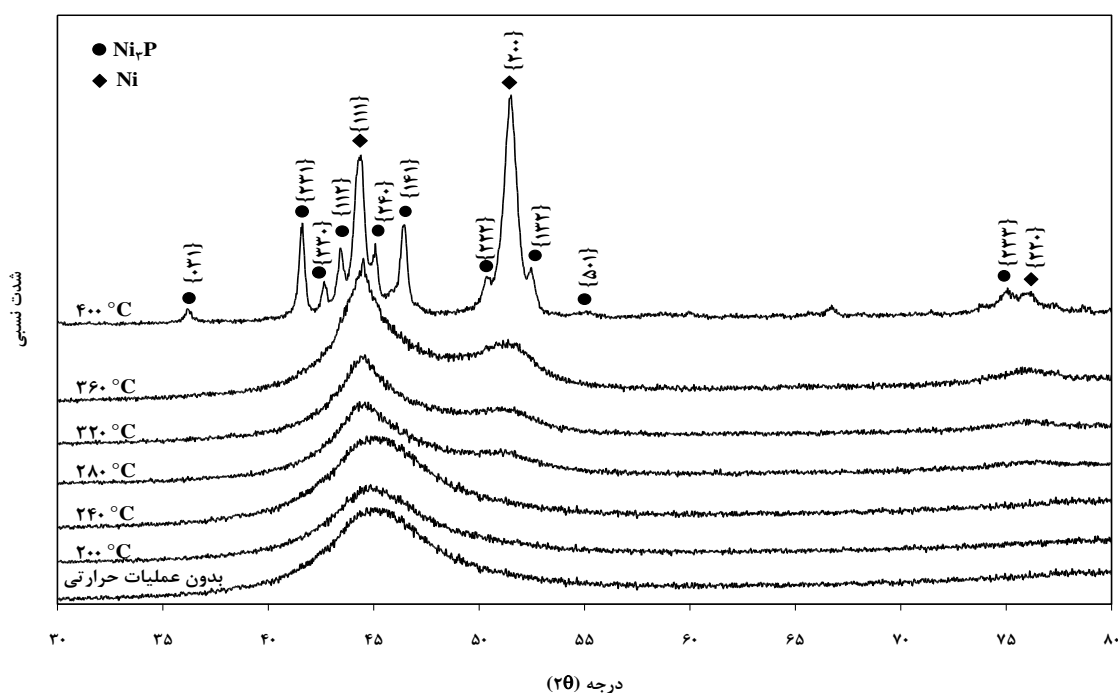
شکل ۲، پروفیل‌های XRD پوشش‌های الکترولس Ni-P آنیل شده در دماهای مختلف و زمان یک ساعت را در شرایط ایزوترمال نشان می‌دهد. مطالعات نشان می‌دهند که پوشش‌های اولیه با مقدار فسفر متوسط (۵-۸ wt.% P)، ترکیبی از فازهای آمورف و نانوکریستالی نیکل هستند [۸ و ۹]. بنابراین ساختار پوشش اولیه [Ni-۶/۷۳ wt.% P] نه کاملاً آمورف است و نه اینکه کاملاً نانوکریستالی است بلکه ترکیبی از فازهای آمورف و نانوکریستالی می‌باشد. در رابطه با پوشش اولیه Ni-P، پیک نشان داده شده، از روی هم قرار گرفتن یک پیک تیز و یک پیک زمینه پهن در ۲θ بین ۳۵ تا ۵۵ درجه بدست آمده است. پیک تیز مربوط به پراش {۱۱۱} فاز نانوکریستالی نیکل و پیک زمینه پهن مربوط به فاز آمورف پوشش می‌باشد. پیک‌های {۲۰۰} Ni و {۲۲۰} Ni نیز به دلیل وجود فاز نانوکریستالی نیکل می‌بایست ظاهر می‌شدند اما این دو پیک به سختی می‌توانند در نمونه پراش مشاهده گردند. دلیل این موضوع ممکن است درصد بسیار کم فاز نانوکریستالی موجود در پوشش و اندازه دانه بسیار کوچک آنها باشد که منجر به ناپدید شدن پیک‌های {۲۰۰} Ni و {۲۲۰} Ni در پوشش اولیه Ni-P می‌گردد. عملیات حرارتی تا دمای ۲۴۰ °C تأثیری روی بازتاب‌های {۲۰۰} Ni و {۲۲۰} Ni ندارد و در این حالت، افزایش اندکی در شدت {۱۱۱} Ni مشاهده می‌شود. برای پوشش‌های حرارت داده شده در دماهای

سختی بیشتر پوشش‌های تجاری کروم سخت برساند.

### رفتار خوردگی

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های الکتروکلس Ni-P اولیه و همچنین عملیات حرارتی شده، در محلول ۳/۵ wt.% NaCl در شکل ۴ مشاهده می‌شوند. پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) و دانسیته جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) با استفاده از روش برونیابی تافل، اندازه‌گیری و در جدول آورده شدند. همچنین منحنی‌های نایکوئیست این پوشش‌ها در محلول ۳/۵ wt.% NaCl و در پتانسیل مدار باز<sup>۱</sup> در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. منحنی‌های نایکوئیست تمام پوشش‌ها، یک نیم دایره در محدوده فرکانسی مطالعه شده (۱۰ KHz تا ۰/۰۱ Hz) نشان می‌دهند اما اندازه این نیم‌دایره‌ها با یکدیگر تفاوت دارد. بنابراین فرایندی که روی تمام انواع پوشش‌های Ni-P روی می‌دهد یکسان بوده اما در هر مورد، مساحت مؤثر، متفاوت است. یک مدل مدار الکتریکی معادل در شکل ۶ نشان داده شده است که به منظور شبیه‌سازی فصل مشترک

این امر نه تنها می‌تواند به دلیل حذف عیوب نقطه‌ای و نابجایی‌های داخل دانه‌ها و مناطق مرزدانه باشد بلکه ممکن است به دلیل رشد دانه‌های نانوکریستالی نیکل (شکل ۲) و همچنین به دلیل جدایش فسفر در مرزدانه‌ها نیز باشد. عملیات حرارتی از ۲۴۰ °C تا ۳۶۰ °C باعث افزایش سختی و رسیدن مقدار آن به حدود ۷۱۲ HV<sub>۰.۰۵</sub> می‌گردد که نشان دهنده کریستالیزاسیون جزئی و در نتیجه پیدایش عیوب مختلف کریستالی مربوط به آن می‌باشد. پس از اینکه پوشش در دمای ۴۰۰ °C عملیات حرارتی شد سختی آن به شدت افزایش می‌یابد و به حدود ۷۱۲ HV<sub>۰.۰۵</sub> مطالعات نشان می‌دهند که این افزایش سختی مربوط به رسوب فاز پایدار بین فلزی Ni<sub>3</sub>P در طی کریستالیزاسیون فاز آمورف می‌باشد [۱۸ تا ۱۶۵]. گزارش شده است که فاز Ni<sub>3</sub>P، استحکام و مدول برشی بالایی دارد که باعث اثرگذاری روی سختی این پوشش‌ها می‌شود [۱۷ و ۱۶]. این مشاهدات، با نتایج آنالیز XRD (شکل ۲) سازگاری دارند. بنابر این می‌توان نتیجه گرفت که عملیات حرارتی پوشش‌های الکتروکلس Ni-P می‌تواند سختی آنها را به

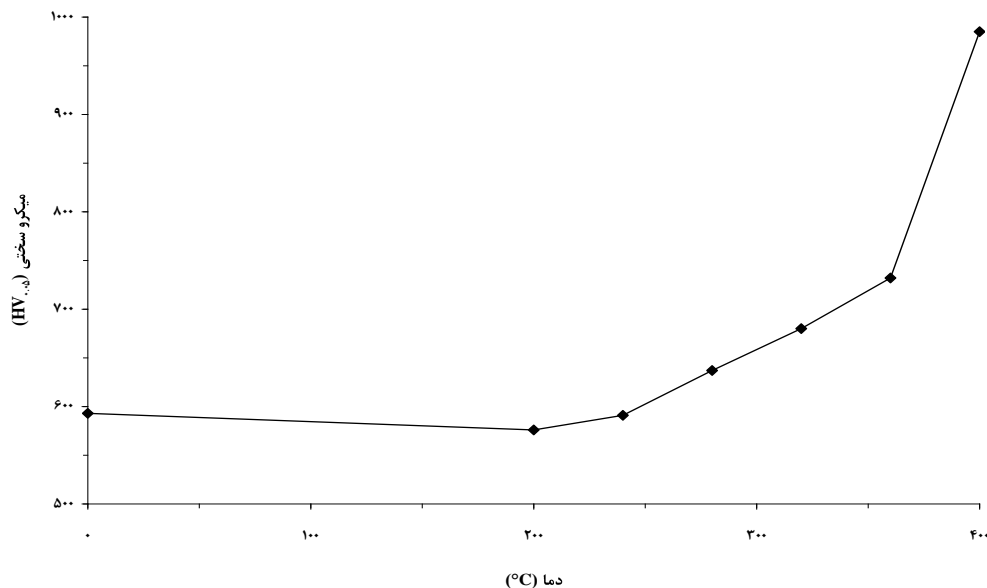


شکل ۲. نمونه پراش پرتو ایکس پوشش‌های اولیه و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان یک ساعت.

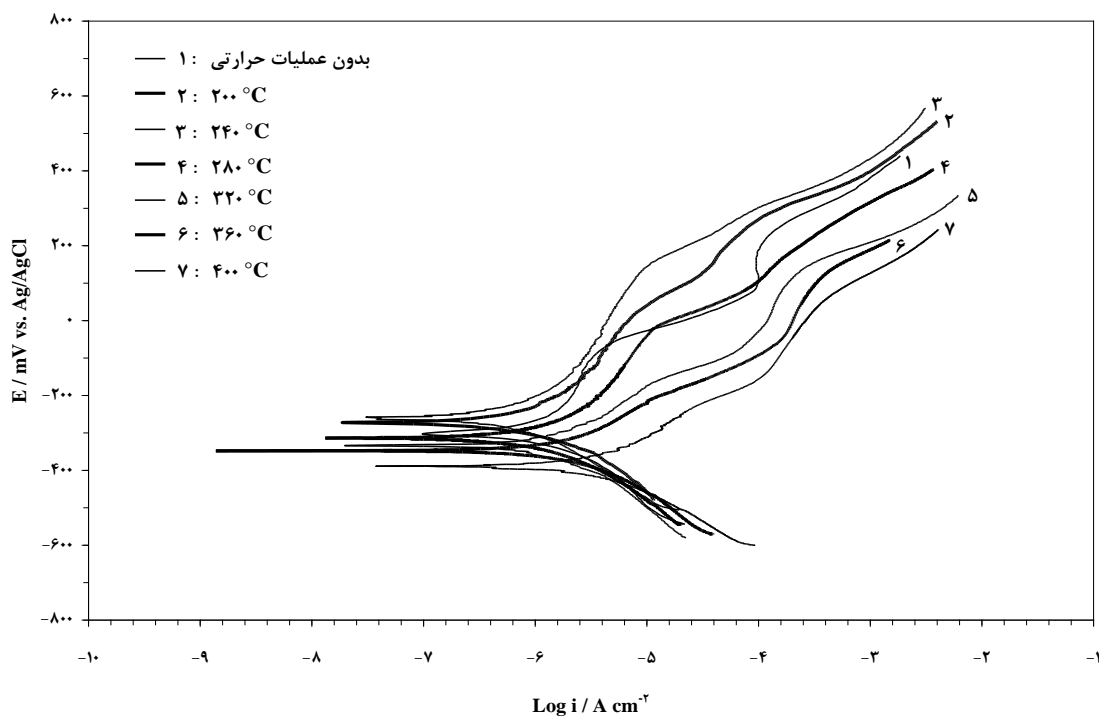
<sup>۱</sup>- Open Circuit Potential

نوک لاگین<sup>۱</sup> سری هستند. نارایانان و همکارانش [۱۴]، کوئی و همکارانش [۶] و بالاراجو و همکارانش [۱۹] نیز مدل مشابهی را به منظور مطالعه رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های الکتروسل Ni-P در محلول wt.% NaCl

فلز/محلول و همچنین تحلیل داده‌های بدست آمده استفاده می‌شود. این مدار شامل یک ظرفیت لایه دوگانه ( $C_{dl}$ ) است که موازی با مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) می‌باشد و هر دوی اینها با مقاومت محلول بین الکتروود کاری (WE) و



شکل ۳. میکروسختی ویکرز پوشش‌های اولیه و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان یک ساعت.



شکل ۴. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های اولیه و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان یک ساعت، در محلول wt.% NaCl ۳/۵

<sup>۱</sup>- Luggin

هیچ عنصر سومی که موجب پسیواسیون شود وجود نداشته باشد، از بین رفتن فاز آمورف و تشکیل ساختار نانو به نوبه خود برای مقاومت به خوردگی پوشش‌ها مضر خواهد بود.

این نتیجه با تئوری خوردگی کلاسیک سازگار است که می‌گوید ساختار نانو، خوردگی را به دلیل تشکیل بسیاری از پیل‌های الکتروشیمیایی میکرو بین مقدار عظیم مرزدهانه‌ها و زمینه تشدید می‌کند در حالیکه ساختار آمورف، ذاتاً مقاومت به خوردگی بالایی را به دلیل همگن بودن بسیار زیاد ساختارش که عاری از مسیرهای ترجیحی خوردگی مانند مرزها یا دیگر عیوب ساختار است از خود نشان می‌دهد. بنابر این عملیات حرارتی در دمای بالا تنها زمانی می‌تواند ترجیح داده شود که مقاومت به خوردگی، در درجه اول دارای اهمیت نباشد.

گزارش شده که فیلم هیپوفسفیت چسبنده که در نتیجه غنی سازی 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 [۱۹و۱۵و۱۴]. عملیات حرارتی در  $400^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت به تشکیل  $\text{Ni}_3\text{P}$  منجر می‌شود (شکل ۲) که به نفوذ فسفر کمک می‌کند. این فرایند نفوذ ممکن است پایداری فیلم هیپوفسفیت چسبنده را کاهش دهد. بنابراین از بین رفتن این لایه چسبنده نیز ممکن است سبب کاهش بیشتر در مقاومت به خوردگی پوشش گردد.

#### نتیجه‌گیری

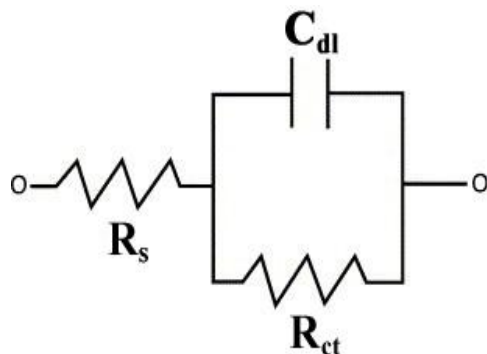
تأثیر عملیات حرارتی روی ساختار، میکروسختی و رفتار خوردگی پوشش‌های الکترولس Ni-P ایجاد شده روی زیرلایه Al5083، با مقدار فسفر متوسط، مورد بررسی و تحقیق واقع شد. نتایج نشان دادند که:

۱. مورفولوژی سطح پوشش‌های اولیه، یک طرح کروی به همراه یک ساختار گل کلمی شکل را نشان می‌دهد.

۳/۵ مورد استفاده قرار دادند. پیدایش یک نیم‌دایره در منحنی‌های نایکوئیست نشان می‌دهد که فرایند خوردگی پوشش‌های الکترولس Ni-P درگیر تنها یک ثابت زمانی است. بنابراین مشخص است که فصل مشترک پوشش/محلول رفتار انتقال بار نشان می‌دهد. مقادیر مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) و ظرفیت لایه دوگانه ( $C_{dl}$ ) پوشش‌ها، از روی منحنی‌های نایکوئیست و با استفاده از نرم افزار PowerSuite اندازه‌گیری و در جدول ۱ آورده شده‌اند. نتایج مطالعات امپدانس الکتروشیمیایی، یک روند مشابه با مطالعات پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را در رابطه با مقاومت به خوردگی نشان می‌دهند.

مشاهده می‌شود که پس از عملیات حرارتی در دمای  $200^{\circ}\text{C}$ ، مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) افزایش و دانسیته جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) کاهش می‌یابد (جدول ۱). بنابراین عملیات حرارتی در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  مقاومت به خوردگی پوشش‌های الکترولس را بهبود می‌بخشد که ممکن است به این دلیل باشد که آنیل کردن می‌تواند سبب رشد دانه‌های نانوکریستالی نیکل و آزادسازی تنش‌های داخلی و حذف عیوب پوشش مانند تخلخل‌ها، عیوب نقطه‌ای و نابجایی‌های داخل دانه‌ها و مناطق مرزدهانه شود. عملیات حرارتی در دمای  $240^{\circ}\text{C}$  باعث افزایش اندکی در مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود (جدول ۱). عملیات حرارتی از  $280^{\circ}\text{C}$  تا  $360^{\circ}\text{C}$  مقاومت به خوردگی را کاهش می‌دهد که بیانگر کریستالیزاسیون جزئی و در نتیجه پیدایش عیوب مختلف کریستالی مربوط به آن می‌باشد. عملیات حرارتی در  $400^{\circ}\text{C}$  منجر به کریستالیزاسیون فاز آمورف می‌شود که در نتیجه، تعداد مرزدهانه‌ها را که بسیار مستعد به خوردگی هستند افزایش می‌دهد. بنابراین عملیات حرارتی نمونه‌های الکترولس در  $400^{\circ}\text{C}$ ، به شدت مقاومت به خوردگی آنها را کاهش می‌دهد. کاهش توانایی حفاظت از خوردگی این پوشش‌ها، به محض عملیات حرارتی در  $400^{\circ}\text{C}$  با توجه به تغییر پارامترهای خوردگی موجود در جدول ۱ (افزایش  $i_{corr}$  و کاهش  $R_{ct}$ ) به وضوح مشخص است و دلالت بر این دارد که هرگاه

مقاومت به خوردگی پوشش را به شدت کاهش می‌دهد.



شکل ۶. مدل مدار الکتریکی معادل مورد استفاده جهت آنالیز داده‌های EIS پوشش‌های الکتروکترولس Ni-P.

#### تشکر و قدردانی

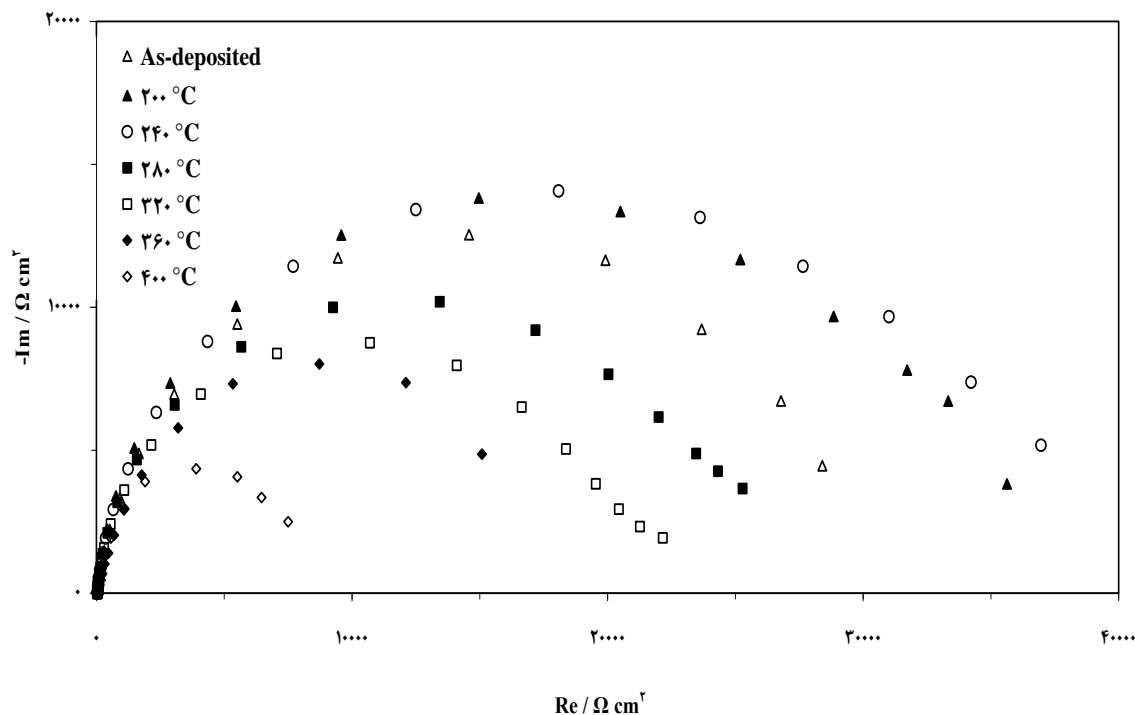
در اینجا لازم است از پژوهشگره زیر دریایی (زیرسطحی) مالک اشتر شاهین شهر اصفهان که در امر تهیه نمونه‌های مورد آزمایش یاری رساندند و همچنین آقای مهندس شکرالله حسنی که کمک فراوانی کردند سپاس و تشکر به عمل آید.

۲. پوشش اولیه، بازتاب‌های پهنی از اشعه ایکس را از خود نشان می‌دهد که نشان دهنده ساختار نیمه آمورف آن است. عملیات حرارتی، فاز آمورف را کاهش می‌دهد و پس از عملیات حرارتی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  و به مدت یک ساعت، فازهای تعادلی نهایی، کریستال‌های Ni و  $\text{Ni}_3\text{P}$  به ترتیب با اندازه‌های ۳۲ و ۱۸ نانومتر می‌باشند.

۳. عملیات حرارتی در دمای پائین ( $200^{\circ}\text{C}$  و به مدت یک ساعت) سبب کاهش ناچیزی در سختی سطح می‌شود. عملیات حرارتی از  $240^{\circ}\text{C}$  تا  $360^{\circ}\text{C}$  سبب افزایش سختی می‌گردد که بیانگر کریستالیزاسیون جزئی و در نتیجه، پیدایش عیوب مختلف کریستالی مربوط به آن است.

۴. عملیات حرارتی مناسب ( $200^{\circ}\text{C}$  و به مدت یک ساعت) ساختار پوشش را بهبود می‌بخشد و در نتیجه، مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد.

۵. عملیات حرارتی در دمای بالا ( $400^{\circ}\text{C}$  و به مدت یک ساعت) سختی سطح را بهبود می‌بخشد اما



شکل ۵. منحنی‌های نایکوئیست پوشش‌های اولیه و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان یک ساعت، در محلول wt.% NaCl ۳/۵، در پتانسیل مدار باز مربوط به آنها.



جدول ۱. پارامترهای خوردگی پوشش های اولیه و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان یک ساعت، در محلول ۳/۵ wt.% NaCl

$C_{dl}$ ( $\mu F cm^{-2}$ )	$R_{ct}$ ( $k\Omega cm^2$ )	$i_{corr}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$E_{corr}$ (mV vs. Ag/AgCl)	نوع پوشش
۲۹/۵۳	۲۹/۸۶	۰/۳۸۰	-۳۰۴	پوشش اولیه
۲۳/۱۶	۳۲/۹۳	۰/۲۸۸	-۲۷۲	پوشش عملیات حرارتی شده در دمای ۲۰۰ °C
۲۱/۸۸	۳۴/۸۲	۰/۲۴۶	-۲۶۲	پوشش عملیات حرارتی شده در دمای ۲۴۰ °C
۳۹/۳۸	۲۵/۵۰	۰/۳۹۸	-۳۱۴	پوشش عملیات حرارتی شده در دمای ۲۸۰ °C
۳۱/۱۰	۲۰/۳۷	۰/۵۱۳	-۳۳۴	پوشش عملیات حرارتی شده در دمای ۳۲۰ °C
۳۲/۴۹	۱۷/۶۱	۰/۶۹۲	-۳۴۸	پوشش عملیات حرارتی شده در دمای ۳۶۰ °C
۳۶/۱۹	۷/۶۹	۱/۵۴۹	-۳۸۹	پوشش عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ °C

#### مراجع

- Hu Yong-jun, Xiong Ling, Meng Ji-long, *Electron microscopic study on interfacial characterization of electroless Ni-W-P plating on aluminium alloy*, Applied Surface Science, 253 (2007) 5029-5034. W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, ASM International, Ohio, 1991.
- Vishal Saxena, R. Uma Rani, 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.
- W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, ASM International, Ohio, 1991.
- Gao Jiaqiang, Wu Yating, Liu Lei, Shen Bin, Hu Wenbin, *Crystallization temperature of amorphous electroless nickel-phosphorus alloys*, Materials Letters, 59 (2005) 1665-1669.
- T.S.N. Sankara Narayanan, K. Krishnaveni, S.K. Seshadri, *Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance*, Materials Chemistry and Physics, 82 (2003) 771-779.
- Guofeng Cui, Ning Li, Deyu Li, Jian Zheng, Qinglong Wu, *The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel - phosphorus black coatings*, Surface & Coatings Technology, 200 (2006) 6808-6814.
- K.G. Keong, W. Sha, 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.
- Y. Gao, Z.J. Zheng, M. Zhu, C.P. Luo, *Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures*, Materials Science and Engineering A, 381 (2004) 98-103.
- Nichilas M. Martyak, Kerry Drake, *Peak-profile analysis of electroless nickel coatings*, Journal of Alloys and Compounds, 312 (2000) 30-40.
- Apachitei, J. Duszczuk, L. Katgerman, P.J.B. Overkamp, *Electroless Ni-P Composite Coatings: The Effect of Heat Treatment on the Microhardness of Substrate and Coating - Structure and Properties*, Scripta Materialia, 38 (1998) 1347-1353.
- J.N. Balaraju, S. Millath Jahan, Anjana Jain, 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.

12. Jeong-Won Yoon, Jong-Hyun Park, Chang- Chae Shur , Seung - Boo Jung , *Characteristic evaluation of electroless nickel-phosphorus deposits with different phosphorus contents*, *Microelectronic Engineering*, 84 (2007) 2552-2557.
13. K. Zangeneh-Madar, S.M. Monir 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.
14. T.S.N. Sankara Narayanan, I. Baskaran, K. Krishnaveni, S. Parthiban, *Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance*, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 3438-3445.
15. Mustafa Anik, Erhan Korpe, *Effect of alloy microstructure on electroless NiP deposition behavior on Alloy AZ91*, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) 4702-4710.
16. K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov, *Hardness evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with thermal processing*, *Surface & Coatings Technology*, 168 (2003) 263-274.
17. Yong-jun Hu, Tian-xu Wang, Ji-long Meng, Qian-yang Rao, *Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni-W-P on aluminum alloy*, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 988-992.
18. Y.Z. Zhang, Y.Y. Wu, M. Yao, *Characterization of electroless nickel with low phosphorus*, *Materials Science Letters*, 17 (1998) 37-40.