



## ارزیابی رفتار سایشی پوشش Co-P جهت جایگزینی با پوشش مخرب کروم سخت در صنعت هوایی

علی عسگری رنانی<sup>۱\*</sup>، محمدرضا گرسیوز جزی<sup>۲</sup>، امیرعباس مشاهری فرد<sup>۲</sup>، روزبه رهبرپور<sup>۲</sup>، علی دهقانی پوده<sup>۲</sup>

۱. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲. اصفهان، شرکت صنایع هواپیماسازی ایران

### چکیده

در پژوهش حاضر، پوشش‌های Co-P با مقادیر مختلف فسفر و ساختارهای متفاوت با استفاده از جریان مستقیم بر روی زیر لایه فولاد ساده کربنی اعمال شدند. خواص سایشی و سختی این پوشش‌ها و تاثیر دانسیته جریان بر میزان فسفر، سختی، مورفولوژی و ساختار پوشش‌ها بررسی شد. سپس پوشش کروم سخت به روش رسوب گذاری الکتریکی و پوشش Ni-P به روش پوشش دهی الکترولس، جهت مقایسه خواص مکانیکی و خواص سایشی با پوشش‌های Co-P و Ni-P مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که عملیات حرارتی نقش مثبتی بر روی بهبود سختی و خواص سایشی پوشش‌های Co-P و الکترولس نیکل دارد، به صورتی که در پوشش‌های Co-P، میزان سختی پوشش‌ها از ۴۶۵ ویکرز به ۵۲۳ ویکرز برای پوشش نانوکریستال و از ۴۹۰ ویکرز به ۷۵۶ ویکرز برای پوشش نانو-آمورف افزایش یافت. با این حال میزان مقاومت به سایش این پوشش‌ها با افزایش فسفر پوشش روندی نزولی را طی کرده که این عامل به دلیل تغییر مکانیزم سایشی پوشش در اثر افزایش فسفر می‌باشد. در اثر رسوب فازهای میانی CoP و Co<sub>2</sub>P مقاومت به سایش نمونه‌های پوشش داده شده Co-P با ساختار نانوکریستال بیشتر از نمونه‌های پوشش داده شده Co-P با ساختار نانو-آمورف است و در مجموع نیز میزان مقاومت به سایش نمونه‌های پوشش داده شده با Co-P، بیشتر از نمونه‌های پوشش داده شده با کروم سخت و Ni-P بود.

### واژگان کلیدی:

پوشش‌های Co-P، پوشش کروم سخت، خواص سایشی، نانو کریستال

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۷/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۹/۲۶

DOI: 10.22034/ISSST.2024.719087

## Evaluation of the wear behavior of Co-P coatings to replace the destructive hard chrome coating in the aviation industry

### Abstract

In this study, Co-P coatings with different amounts of phosphorus and different micro structures were applied with direct current on the plain carbon steel substrate. The wear properties and hardness of these coatings and the effect of the current density on the amount of phosphorus, morphology and the micro structure of the coatings were investigated. Then, hard chrome coating obtained by electroplating method and Ni-P coating obtained by electroless plating method were prepared to compare their mechanical and wear properties with Co-P coatings. Also, the effect of heat treatment on the microstructure, hardness and wear properties of Co-P and Ni-P coatings was studied. The results showed that heat treatment had a positive role in improving the hardness and wear properties of the samples of these coatings, so that in Co-P coatings, the hardness increased from 465 to 523 Vickers for Nanocrystal coating and from 490 to 756 Vickers for nano-amorphous coating. However, the wear resistance of these coatings has gone down with the increase in phosphorus, which is due to the change in the wear mechanism of the coating resulting from the increase in phosphorus. As a result of the deposition of intermediate phases CoP and Co<sub>2</sub>P, the wear resistance of Co-P coated samples with a nanocrystal structure is higher than that of samples with a nano-amorphous structure. Overall, the wear resistance of Co-P coated samples is higher than that of hard chrome and Ni-P coated samples.

**Keywords:** Co-P coatings, hard chrome coating, wear resistance and nanocrystal.

\* Corresponding author E-mail: ali.asgari1376.physic@gmail.com

۱- مقدمه

از آنجا که سطح قطعات صنعتی نقش به سزایی در عملکرد آن‌ها داشته و بسیاری از آسیب‌ها از آسیب‌ها از سطح شروع می‌شوند؛ به همین دلیل حفاظت و مقاوم‌سازی سطح، از مسائل بسیار مهم و تعیین‌کننده در کیفیت و عمر مفید قطعات بوده و نقش مستقیم در کارایی و بهای تمام شده محصول خواهد داشت. رسوب‌گذاری الکتریکی، یکی از روش‌های مرسوم برای تولید پوشش‌های فلزی است که به طور گسترده برای ایجاد پوشش‌های مقاوم به خوردگی و سایش (مانند Ni، Cr و Ni-P) بر روی زیرلایه‌های مختلف به کار گرفته می‌شود [۱]. این روش پوشش‌دهی معمولاً در فشار معمولی و دمای محیط با هزینه کم و نرخ رسوب بالا و توزیع یکنواخت ذرات انجام می‌شود [۲]. تاکنون تعداد زیادی از فلزات خالص، آلیاژهای دوتایی، آلیاژهای سه‌تایی و مواد مرکب نانوکریستالی به کمک این روش سنتز شده‌اند. روش رسوب‌گذاری الکتریکی مزایای زیادی نسبت به سایر روش‌های پوشش‌دهی دارد که از جمله آن‌ها، افزایش سختی، مقاومت به سایش، استحکام، مقاومت به خوردگی، مقاومت به اکسیداسیون و خود روانکاری پوشش، هزینه‌های کم، قابلیت صنعتی، اجرای آسان، جامعیت، نرخ تولید بالا و نداشتن محدودیت اندازه و شکل است [۳]. همچنین در این روش امکان تولید فلزات خالص، آلیاژها و مواد مرکب نانوکریستالی بدون تخلخل و کاملاً فشرده به صورت‌های مختلف از لایه‌های نازک گرفته تا لایه‌های ضخیم وجود دارد که به کمک کنترل پارامترهای مختلف رسوب‌دهی الکتریکی انجام می‌گیرد.

کروم سخت که به طور گسترده‌ای به عنوان یک پوشش کاربردی مورد استفاده قرار می‌گیرد، با فرآیند ساده رسوب الکتریکی به دست می‌آید. این فرآیند از محلول‌های کروم شش ظرفیتی بسیار سمی ( $Cr^{6+}$ ) مبتنی بر اسید کرومیک استفاده می‌کند. در نتیجه علی‌رغم عملکرد فنی عالی آن مانند ریزسختی VHN ۸۰۰-۱۲۰۰، نرخ سایش حدود

$10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  و هزینه‌های کم رسوب‌گذاری، مقررات زیست محیطی زیادی در مورد پوشش کروم سخت وجود دارد. جدای از خطرات سلامتی مرتبط با  $Cr^{6+}$ ، چندین اشکال دیگر در فرآیند و عملکرد مرتبط با پوشش کروم سخت وجود دارد که از جمله می‌توان به راندمان و نرخ رسوب‌گذاری پایین، قدرت پرتابی ضعیف، شکنندگی و ترک‌دار بودن پوشش و افت شدید عمر خستگی اشاره کرد [۱].

در سال‌های اخیر به دلیل وجود مشکلات مذکور پوشش‌های جایگزینی که بتوانند کارایی مشابه کروم سخت را داشته باشند، مورد توجه قرار گرفته‌اند و تحقیقات زیادی برای یافتن پوشش‌های مناسب انجام شده است که برخی از این گزینه‌ها نه تنها با خواص کروم سخت مطابقت دارند، بلکه آن‌ها را نیز بهبود می‌بخشند. [۴]. پوشش‌های فلزی و آلیاژی نانوکریستالی رسوب‌گذاری شده، علاوه بر سازگاری کامل با زیرساخت‌های آبکاری کروم سخت فعلی، ویژگی‌هایی را نشان می‌دهند که آن‌ها را جایگزینی برتر برای فناوری پوشش کروم سخت می‌کند. در این راستا، از پوشش‌هایی مانند پوشش رسوب الکتریکی Co-P و یا پوشش الکترولس Ni-P به عنوان جایگزینی مناسب برای آبکاری کروم سخت استفاده می‌کنند که از لحاظ زیست محیطی نیز کاملاً بی‌خطر هستند.

به طور کلی، این پوشش‌های آلیاژی در بسیاری از جنبه‌ها از کروم سخت پیشی می‌گیرند و ممکن است در کاربردهای انتخابی به عنوان جایگزین استفاده شوند. آبکاری کبالت در طی دهه‌های گذشته جهت تولید یک پوشش اقتصادی و مقاوم به خوردگی استفاده شده است. با افزودن عناصر آلیاژی می‌توان خواص این پوشش‌ها را بهبود بخشید. یکی از مهمترین عناصر آلیاژی که به کبالت اضافه می‌شود، فسفر است. افزودن فسفر به زمینه کبالت باعث بهبود خواص سایشی و خوردگی می‌شود. خواص پوشش‌های کبالت-فسفر به‌طور مستقیم وابسته به مقدار

در این پژوهش، جهت انجام رسوب‌گذاری الکتریکی Co-P بر روی نمونه‌های مورد نظر از تجهیزاتی مانند منبع جریان مستقیم، آندکبالت، محلول الکترولیت، هیتر، همزن مغناطیسی، همزن آلتراسونیک، دما سنج، pH متر دیجیتالی، بشر و ظروف شیشه‌ای به همراه آب مقطر استفاده شد.

## ۲-۲- آماده سازی نمونه‌ها

در این پژوهش از نمونه‌های دیسک مانند از جنس فولاد ساده کربنی با قطر ۵۰ mm و ضخامت ۵ mm، به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. این نمونه‌ها با استفاده از سنباده ۸۰ تا ۱۲۰۰ سنباده زنی شدند و همچنین جهت افزایش چسبندگی پوشش و رفع هرگونه آلودگی و نیز مواد اضافی بر روی سطح نمونه‌ها، از فرایند سندبلاست استفاده شد. در ادامه سطح نمونه‌ها با استفاده از اسید سولفوریک ۱۰ درصد حجمی، به مدت ۱ دقیقه اسید شویی شده و سپس با آب مقطر شستشو داده شدند. در نهایت برای جلوگیری از تشکیل لایه اکسیدی و افزایش چسبندگی پوشش به سطح، بلافاصله در محلول الکترولیت قرار داده شدند.

## ۲-۳- سل پوشش دهی الکتروشیمیایی Co-P

مطابق با شکل ۱، سل پوشش‌دهی الکتروشیمیایی Co-P، شامل: (۱) سل پوشش‌دهی الکتروشیمیایی، (۲) کاتد (فولاد ساده کربنی)، (۳) آند (ورق نازک کبالت خالص ۹۹/۹٪)، (۴) گرمکن مجهز به همزن مغناطیسی، (۵) محلول الکترولیت، (۶) منبع تغذیه جریان و (۷) گیره است.

## ۲-۴- عملیات پوشش دهی

پوشش کبالت - فسفر در دو حمام کلریدی با درصدهای مختلف فسفر ایجاد شدند. در این حمام‌ها از اسید فسفریک و اسید فسفرو برای تامین فسفر مورد نیاز پوشش استفاده شد. سورفکتانت (SDS) جهت کاهش انرژی سطحی محلول نیز مورد استفاده قرار گرفت.

فسفر موجود در پوشش است. با تغییر جریان آبکاری و استفاده از حمام‌های با ترکیبات مختلف، میزان فسفر پوشش تغییر می‌کند.

پوشش‌های کبالت-فسفر غالباً به دو روش رسوب‌دهی الکتریکی و الکترولس اعمال می‌شوند. پوشش‌های تولیدی به روش الکترولس اکثراً آمورف بوده و دارای کاربرد مغناطیسی می‌باشند اما به علت کاربرد محدود و روش تولید مشکل، گسترش زیادی نیافته و در مقیاس صنعتی چندان به‌کار گرفته نشده است. اما پوشش‌های تولیدی به روش رسوب‌دهی الکتریکی به علت کارایی بیشتر و روش تولید ساده‌تر، گسترش بیشتری یافته‌اند.

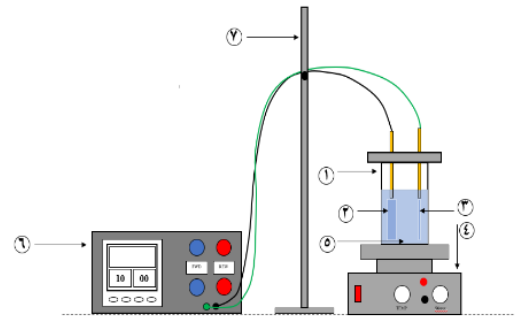
پوشش‌های کبالت-فسفر، در شرایط سخت عملیاتی از جمله دماهای بالا، اصطکاک و قرار گرفتن در معرض عناصر خورنده، در ساخت اجزای مختلف هواپیما به کار برده می‌شود که از جمله می‌توان به قطعات و اجزای هواپیمای T-45 اشاره کرد که شرکت مکدانل داگلاس برای اولین بار از این پوشش به جای پوشش کروم سخت در آنها بهره برد. پوشش‌های Co-P یک لایه حفاظتی اضافی را فراهم می‌کند و دوام و طول عمر این اجزا را افزایش می‌دهد. خواص سخت و مقاوم در برابر سایش این پوشش‌ها به جلوگیری از آسیب و افزایش طول عمر قطعات هواپیما کمک می‌کند. پوشش Co-P به عنوان یک مانع بین سطح قطعه و محیط اطراف عمل کرده و از آن در برابر خوردگی نیز محافظت می‌کند. مقاومت در برابر سایش ارائه شده توسط پوشش Co-P به جلوگیری از تخریب و آسیب‌های پرهزینه کمک کرده و اطمینان و ایمنی قطعات را تضمین می‌کند [۵].

هدف پژوهش حاضر ایجاد پوشش‌های کبالت فسفر با مقادیر مختلف فسفر و بررسی خواص مکانیکی و سایشی آن و مقایسه با پوشش‌های کروم سخت و الکترولس نیکل-فسفر است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- تجهیزات مورد استفاده

در رابطه ۱،  $d$  ضخامت پوشش (cm)،  $Q$  بار مورد استفاده برای پوشش دهی،  $M$  جرم مولکولی پوشش (برای پوشش نانوکریستال  $M=58/3$  gr و برای پوشش آمورف gr  $M=55/5$ )،  $\eta$  بازده حمام پوشش دهی (%)،  $n$  ظرفیت کبالت و فسفر ( $n=2$ )،  $F$  ثابت فارادی ( $F=96487A.s$ )،  $A$  مساحت نمونه ( $cm^2$ ) و  $\rho$  چگالی پوشش (برای پوشش نانوکریستال  $\rho=1/56$  gr.cm<sup>-3</sup> و برای پوشش آمورف  $\rho=7/8$ gr.cm<sup>-3</sup> است.



شکل ۱. تصویری شماتیک از سل پوشش دهی الکتروشیمیایی Co-P.

## ۲-۷- مشخصه یابی پوشش ها

آزمون پراش پرتو ایکس نمونه ها به وسیله یک دستگاه تفرق سنج XRD مدل Philips XPert pro تحت تابش پرتو Cu  $K-\alpha$  ( $\lambda=1.542$  A°) انجام گردید. در کلیه آزمایش ها گام پراش سنج ۰/۰۵ درجه و زمان هر گام ۱ ثانیه، ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر انتخاب گردید. در پایان برای شناسایی فازهای گراف حاصل از آنالیز XRD از نرم افزار X'Pert Highscore استفاده شد.

محاسبات اندازه دانه رسوبات در این تحقیق با استفاده فرمول شرر [۶] انجام شد. مشخص گردیده است که دانه هایی با اندازه کمتر از ۱۰۰nm باعث افزایش پهنای پیک های الگوی XRD می شوند. در نتیجه اندازه دانه ها به وسیله فرمول شرر که در رابطه (۲) ارائه شده است محاسبه می شوند.

$$d = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

در رابطه (۲)،  $d$  میانگین اندازه دانه ماده،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس به کار رفته،  $\beta$  پهنای پیک واقعی با واحد رادیان که از کل پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن محاسبه می شود و  $\theta$  زاویه برگ پیک است.

جهت بررسی میزان فسفر پوشش های نانوکریستال و آمورف، از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد. در آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس با استفاده از انرژی اشعه ایکس منحصر به فرد ساطع شده از نمونه، عنصر فسفر

## ۲-۵- پوشش دهی نمونه ها

در این پژوهش طبق نتایج مربوط به پژوهش های محققان پیشین که دانسیته جریان بهینه برای دستیابی به مطلوب ترین مقدار خواص پوشش را تعیین کرده بودند؛ دانسیته جریان به صورت ثابت  $16$  A/dm<sup>2</sup> و دمای محلول  $70$  °C منظور گردید. همچنین طبق گزارش محققین قبلی عملیات آنیل پوشش برای پوشش نانو کریستالی در دمای  $400$  °C به مدت  $10$  دقیقه و برای پوشش آمورف در دمای  $350$  °C به مدت یک ساعت انجام شد. جداول ۱ و ۲ نتایج پارامترهای مربوط به نمونه های پوشش داده شده را برای هر دو ساختار نانو و نانو-آمورف ارائه داده است.

## ۲-۶- محاسبه بازدهی حمام پوشش دهی با استفاده از

### اندازه گیری ضخامت پوشش

برای اندازه گیری ضخامت پوشش روش های مختلفی وجود دارد که در این پژوهش از میکرومتر دیجیتالی برای اندازه گیری ضخامت نمونه پوشش داده شده قبل و بعد از پوشش دهی استفاده شد. با اندازه گیری ضخامت پوشش و قرار دادن آن در رابطه ۱، می توان بازده حمام های پوشش دهی را محاسبه نمود.

$$d = \frac{Q.M.\eta}{n.F.A.\rho} \quad (1)$$

و همچنین پوشش الکترولس Ni-P، با توجه به استاندارد ASTM-B571 به دو روش خراش و کوئچ حرارتی انجام شد. طبق این استاندارد، در هر دو روش، یک نمونه از فولاد کربنی ساده در ابعاد ۳cm × ۹cm به عنوان زیر لایه انتخاب و پوشش دهی بر روی آن انجام شد.

و درصد وزنی آن تشخیص داده شد. قبل از انجام آنالیز، سطح نمونه‌ها توسط یک لایه از طلا پوشانده شد تا رسانایی لازم ایجاد شود.

جهت بررسی چسبندگی پوشش‌های الکتریکی و الکترولس، روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است. در این مقاله، آزمون چسبندگی پوشش‌های نانو و آمورف Co-P و کروم سخت

جدول ۱. نتایج حاصل از نمونه‌های پوشش داده شده توسط روش رسوب گذاری الکتریکی برای ایجاد ساختار نانو کریستال Co-P

شماره نمونه‌ها	مساحت نمونه‌ها (cm <sup>2</sup> )	جریان الکتریکی (A)	ولتاژ اولیه (V)	ولتاژ نهایی (V)	T <sub>1</sub> <sup>(1)</sup> (°C)	T <sub>2</sub> <sup>(2)</sup> (°C)	زمان پوشش دهی (Sec)	ضخامت پوشش (μm)
۰۱	۷	۱/۱	۱/۶	۲/۳	۷۸	۷۵	۳۵	۱۰۰
۰۲ و ۰۳	۱۴	۲/۲	۱/۲	۲/۴	۷۹	۷۷	۳۵	۶۰
۰۴ و ۰۵	۱۴	۲/۲	۱/۲	۲/۵	۷۳	۸۵	۳۵	۵۵ و ۶۵
۰۶ و ۰۷	۱۴	۲/۲	۱/۳	۲/۴	۸۰	۷۵	۳۵	۶۰ و ۶۵
۰۸ و ۰۹	۱۴	۲/۲	۱/۴	۲/۶	۷۵	۷۹	۳۵	۷۰

T<sub>1</sub>: دمای محلول در شروع عملیات پوشش دهی

T<sub>2</sub>: دمای محلول در پایان عملیات پوشش دهی

جدول ۲. نتایج حاصل از نمونه‌های پوشش داده شده توسط روش رسوب گذاری الکتریکی برای ایجاد ساختار آمورف Co-P

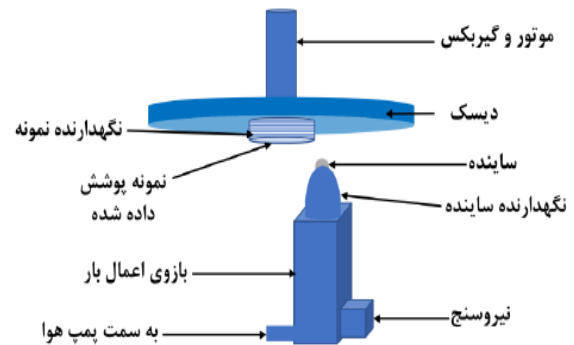
شماره نمونه‌ها	مساحت نمونه‌ها (cm <sup>2</sup> )	جریان الکتریکی (A)	ولتاژ اولیه (V)	ولتاژ نهایی (V)	T <sub>1</sub> <sup>(1)</sup> (°C)	T <sub>2</sub> <sup>(2)</sup> (°C)	زمان پوشش دهی (Sec)	ضخامت پوشش (μm)
۰۱، ۰۲ و ۰۳	۲۱	۳/۳	۱/۲	۲/۸	۷۶	۷۵	۳۵	۵۰، ۵۵ و ۶۰
۰۴، ۰۵ و ۰۶	۲۱	۳/۳	۱/۲	۲/۸	۷۵	۷۸	۳۵	۴۰، ۶۰ و ۵۰
۰۷	۷	۱/۳	۱/۴	۲/۵	۷۵	۷۸	۳۵	۱۰۰

### ۲-۸- اندازه گیری نرخ سایش و ضریب اصطکاک

جهت انجام آزمایش های سایش و همچنین به دست آوردن ضریب اصطکاک در نمونه های دارای پوشش Co-P، کروم سخت و Ni-P، مطابق با شکل ۲، از آزمون پین بر روی دیسک استفاده گردید. در این آزمون، ساچمه مورد نظر از جنس آلومینا با سختی ۲۰۰۰ و یکرز و قطر ۵ میلی متر انتخاب شد. آزمون سایش با سرعت لغزش ۰/۱ متر بر ثانیه، بار اعمالی ۱۵ نیوتون، مسافت لغزش ۵۰۰ متر و در دمای محیط انجام گرفت. اختلاف وزن نمونه ها قبل و بعد از آزمون توسط ترازویی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم به عنوان معیاری از سایش اندازه گیری شد. برای محاسبه نرخ سایش با توجه به چگالی نمونه های تحت آزمون، کاهش جرم به کاهش حجم تبدیل گشت. در ادامه با استفاده از رابطه (۳)، نرخ سایش محاسبه شد.

$$d = \frac{V}{FS}, V(mm^3) = \frac{mass\ loss}{density} * 1000 \quad (3)$$

در رابطه (۳)،  $d$  نرخ سایش بر حسب  $V \text{ mm}^3/Nm$  تغییر حجم بر حسب  $F \text{ mm}^3$  بار نرمال بر حسب نیوتون و  $S$  مسافت طی شده بر حسب متر است. همچنین منظور از  $mass\ loss$  پرت جرم (تغییر جرم) در اثر سایش بر حسب گرم و  $density$  چگالی ماده بر حسب  $g/mm^3$  است.



شکل ۲. شماتیک دستگاه پین روی دیسک جهت انجام آزمون سایش.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ضخامت پوشش

ضخامت پوشش به روش میکرومتر دیجیتالی اندازه گیری شد که مقادیر ضخامت پوشش های Co-P در طول ۳۵ دقیقه پوشش دهی حدود  $100 \mu m$  بود. بنابراین نرخ رسوب گذاری این پوشش با دانسیته جریان  $16 \text{ A/dm}^2$  حدود  $200 \frac{\mu m}{hr}$  است که در مقایسه با کروم سخت ( $15 \frac{\mu m}{hr}$ ) بسیار بیشتر است (بیش از ۱۳ برابر).

#### ۳-۲- آنالیز عنصری طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS)

با انجام آنالیز عنصری طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS) برای هر دو نوع نمونه پوشش نانوکریستالی و آمورف - کریستالی Co-P، درصد وزنی فسفر مطابق با جدول ۳ مشخص گردید.

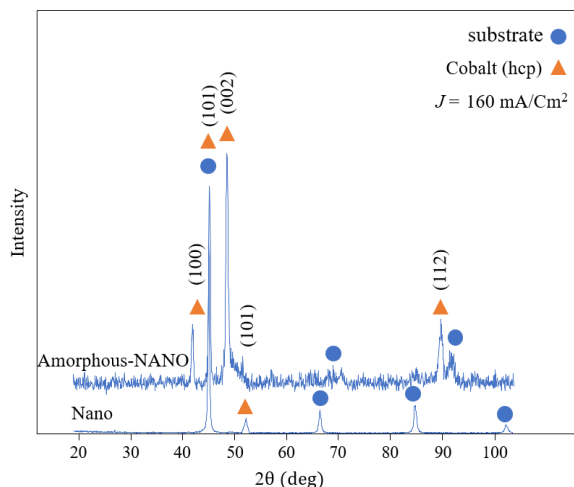
جدول ۳. درصد وزنی عنصر فسفر موجود در پوشش های نانوکریستال و نانو-آمورف Co-P به دست آمده.

ساختار پوشش Co-P	درصد وزنی عنصر فسفر موجود در پوشش
نانو-آمورف	۴/۳
نانو	۲/۴

#### ۳-۳- چسبندگی پوشش به زیرلایه

آزمون چسبندگی پوشش به زیرلایه برای پوشش های نانو و آمورف Co-P و کروم سخت و همچنین پوشش الکتروکلس Ni-P، طبق استاندارد ASTM-B571 به دو روش خراش و کوئچ حرارتی انجام شد. نتایج حاصل از این آزمون بدین صورت بود که در نمونه های دارای پوشش نانو و آمورف Co-P، نسبت به دو نوع نمونه دارای پوشش کروم سخت و Ni-P، پوسته شدن یا کنده شدن رسوب اتفاق نیفتاده که نشان دهنده چسبندگی مطلوب این پوشش ها به زیرلایه است. همچنین در بین پوشش های الکتروشیمیایی کروم سخت و

وزنی فسفر بیشتر دارد. افزودن فسفر آلیاژی به پوشش کبالت طبق مکانیزم سخت‌سازی محلول جامد، باعث افزایش سختی این پوشش‌ها می‌شود [۷].



شکل ۳. الگوهای XRD مربوط به پوشش‌های نانوکریستال و آمورف-نانو Co-P در چگالی جریان  $16 \text{ A/dm}^2$ .

جدول ۴. اندازه کریستالیت پوشش‌های نانوکریستال و مخلوط نانو-آمورف Co-P بدست آمده در چگالی جریان  $16 \text{ A/dm}^2$ .

اندازه کریستالیت (nm)		ساختار پوشش Co-P
قبل از عملیات حرارتی	بعد از عملیات حرارتی	
۲۲	۱۲	نانوکریستال
۳۷	۲۳	نانو-آمورف

طبق مطالعات لین و همکاران [۸] به صورت کلی ریز ساختار و محتوای کبالت و فسفر، مهم‌ترین پارامترهای تاثیرگذار بر خواص مکانیکی پوشش Co-P هستند، به صورتی که ریز ساختار هیبریدی (مخلوطی از آمورف و نانوکریستال) مربوط به پوشش تک لایه Co-P تنش‌های پسماند داخلی در پوشش ایجاد می‌کند و در نتیجه سختی بالاتری نسبت به پوشش نانوکریستالی Co-P حاصل می‌شود. از طرفی طبق مطالعات شیخ الاسلام و همکاران [۹]، سختی مربوط به پوشش‌های کبالت نانوکریستال در

الکترولس Ni-P، پوشش Ni-P نسبت به پوشش کروم سخت، چسبندگی بالاتری را دارا بود.

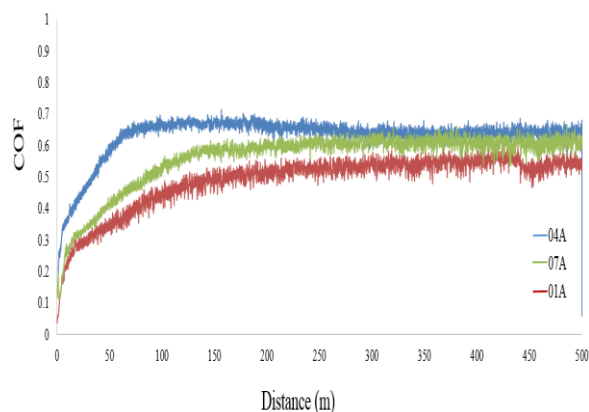
### ۳-۴- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

با بررسی و مقایسه نتایج به دست آمده از الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به پوشش‌های Co-P (شکل ۳) مشخص گردید که این پوشش‌ها دارای دو ساختار نانوکریستالی و نانوکریستال-آمورف هستند. همچنین مشخص شد که الگوهای مورد نظر مربوط به کبالت با ساختار هگزاگونال فشرده (hcp) بوده و عدم وجود فازهای دیگر نشان دهنده حضور فسفر به صورت محلول جامد در شبکه کریستالی کبالت می‌باشد (پایداری حرارتی). با توجه به نمودار تعادلی Co-P، انحلال جامد فسفر در ساختار کبالت تقریباً صفر است و تنها وقتی درصد وزنی فسفر به  $20/5$  و  $21/3$  برسد ترکیب میانی  $\text{Co}_2$  تشکیل می‌شود، در نتیجه پوشش‌های به دست آمده، در حقیقت محلول‌های جامد فوق اشباع در دمای اتاق هستند که تولید چنین پوشش‌هایی از مزایای روش رسوب دهی الکتریکی می‌باشد. جدول ۴ اندازه کریستالیت برای پوشش‌های نانو ساختار و نانو-آمورف را با دانسیته جریان  $16 \text{ A/dm}^2$  که از روش شرر محاسبه شده نشان می‌دهد. این محاسبات به خوبی نشان دادند که ساختار پوشش‌ها نانوکریستالی هستند.

### ۳-۵- آزمون میکروسختی

جدول ۵ مقادیر حاصل از آزمون میکروسختی پوشش‌های کروم سخت، نانو کریستالی و مخلوط نانو-آمورف Co-P و پوشش الکترولس نیکل-فسفر را در قبل و بعد از انجام عملیات حرارتی آنیل نشان می‌دهد. این نتایج نشان دادند که فسفر نقش به سزایی در افزایش سختی پوشش‌ها دارد. به صورتی که با افزایش فسفر پوشش، سختی افزایش می‌یابد و در نتیجه پوشش مخلوط نانوکریستال و آمورف Co-P نسبت به پوشش نانوکریستالی آن، سختی بیشتری را به دلیل درصد

هموار این پوشش مسیر سایش حرکت پین روی سطح آن آسان‌تر صورت می‌گیرد ولی با ادامه حرکت پین روی پوشش، به دلیل ترد و شکننده بودن این پوشش، قسمت‌هایی از پوشش از سطح جدا شده و به صورت ذرات ساییده اکسیدی عمل می‌کنند. در نتیجه با تغییر رفتار سایشی از سایش دو جسمی به سه جسمی، باعث افزایش جرم از دست رفته و ضریب اصطکاک پین و نمونه می‌شود [۱۰ و ۱۱].



شکل ۴. نمودار مسافت بر حسب ضریب اصطکاک نمونه‌های دارای پوشش مخلوط نانو و آمورف Co-P قبل از انجام عملیات حرارتی.

پوشش‌های نانوکریستال Co-P با توجه به داکتیلیتی بیشتر نسبت به پوشش‌های با ساختار مخلوط نانو و آمورف Co-P، قبل از عملیات حرارتی دچار شکستگی نمی‌شود. مطابق با شکل ۵، نمودار مسافت بر حسب ضریب اصطکاک در این پوشش‌ها در طول مسیر سایش به صورت یکنواخت است که می‌تواند نشان‌دهنده ثابت ماندن مکانیزم سایش در طول مسیر سایش باشد [۱۲]. همچنین کاهش سختی این پوشش‌ها نسبت به پوشش‌های مخلوط نانو و آمورف Co-P، باعث ایجاد مناطق تغییر شکل پلاستیک در این پوشش‌ها می‌گردد.

شکل ۶ نمودار مسافت بر حسب ضریب اصطکاک مربوط به پوشش کروم سخت را قبل از انجام عملیات حرارتی نشان می‌دهد. با مقایسه این نمودار با نمودارهای مربوط به پوشش‌های Co-P و الکترولس Ni-P، پوشش کروم سخت

حدود ۵۲۰ ویکرز گزارش شده و همچنین برای بیشتر شدن سختی این پوشش‌ها نسبت به پوشش‌های با اندازه دانه بزرگتر، از مکانیزم هال-پیچ استفاده گردید. بعد از انجام عملیات حرارتی آنیل بر روی دو پوشش مورد نظر با مقادیر مختلف فسفر، استحاله فاز فوق اشباع Co-P به کبالت هگزگونال حاوی رسوبات فسفیدی نظیر CoP و Co<sub>2</sub>P انجام می‌شود. پس از انجام عملیات حرارتی آنیل بر روی پوشش نانوکریستال، با ثابت ماندن اندازه دانه و با استفاده از مکانیزم رسوب سختی می‌توان به مقادیر بالاتر سختی دست یافت.

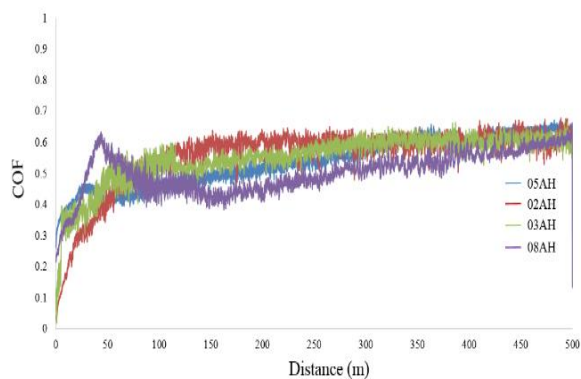
جدول ۵. مقادیر حاصل از آزمون میکروسختی پوشش‌های کروم سخت، Co-P و الکترولس Ni-P در قبل و بعد از انجام عملیات حرارتی آنیل.

میکروسختی (HV0.1)		نوع پوشش
قبل از عملیات حرارتی آنیل	بعد از عملیات حرارتی آنیل	
۴۶۵ (۴۷ HRC)	۵۲۳ (۵۱ HRC)	نانوکریستال Co-P
۴۹۰ (۴۹ HRC)	۷۵۶ (۶۳ HRC)	مخلوط نانو و آمورف Co-P
۸۵۰-۱۰۰۰ (۶۵-۶۸ HRC)	-	کروم سخت
-	۸۰۰ (۶۴ HRC)	Ni-P

### ۳-۶- آزمون سایش پوشش‌ها

در این پژوهش، جهت بررسی رفتار سایشی پوشش‌های Co-P، کروم سخت و الکترولس Ni-P، از آزمون سایش پین بر روی دیسک استفاده شد. شکل ۴ نمودار مسافت بر حسب ضریب اصطکاک (COF) مربوط به پوشش مخلوط نانو و آمورف Co-P را قبل از انجام عملیات حرارتی نشان می‌دهد. در ابتدای نمودار ضریب اصطکاک، به دلیل سطح صاف و

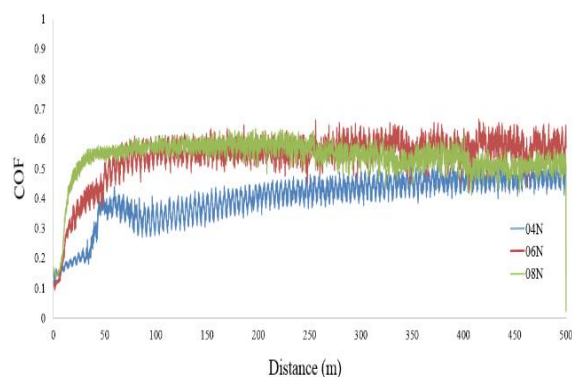
پوشش مخلوط نانو و آمورف Co-P بعد از انجام عملیات حرارتی، پس از مرحله لغزش اولیه، به صورت یک مرحله‌ای می‌باشد. همچنین میزان میانگین ضریب اصطکاک این پوشش‌ها، بعد از عملیات حرارتی به میزان قابل توجهی نسبت به ضریب اصطکاک قبل از انجام عملیات حرارتی، کاهش یافته است. به صورت کلی، بعد از انجام عملیات حرارتی، ساختار پوشش دچار استحاله شده و به زمینه کبالت نانوکریستال شامل رسوبات میانی فسفیدی تبدیل می‌شود. این تغییر ساختار باعث تغییر در مکانیزم سایش و جلوگیری از تبدیل سایش دو جسمی به سایش سه جسمی می‌شود. از طرفی دیگر، مطابق با مطالعات انجام شده، در این پوشش‌ها به دلیل ساختار متشکل از دو فاز مخلوط نانو و آمورف، قسمت‌های نانوکریستال به صورت مجزا درون زمینه آمورف پراکنده شده که این عامل باعث می‌شود در این پوشش‌ها میزان فسفر نسبت به پوشش نانوکریستالی بیشتر گردد و در نتیجه سختی آن نیز بیشتر از پوشش نانوکریستالی می‌شود [۱۴ و ۱۵].



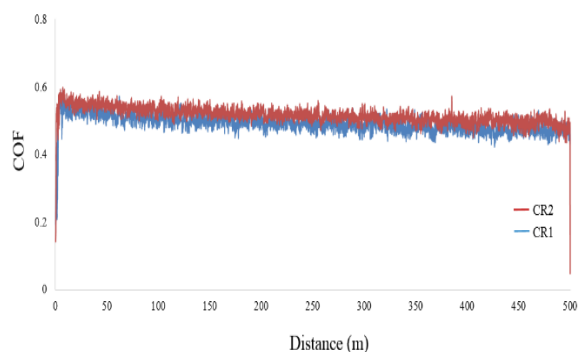
شکل ۷. نمودار مسافت بر حسب ضریب اصطکاک پوشش مخلوط نانو و آمورف Co-P بعد از عملیات حرارتی.

شکل ۸ نمودار مسافت بر حسب ضریب اصطکاک مربوط به پوشش نانوکریستالی Co-P را بعد از انجام عملیات حرارتی نشان می‌دهد. عامل موثر در ضریب اصطکاک این پوشش‌ها، سطح واقعی تماس بین پین و پوشش بوده، که با افزایش سختی و کاهش زبری، این سطح کاهش یافته و

نرخ سایش بیشتری را نسبت به پوشش‌های دیگر، نشان می‌دهد. طبق مطالعات انجام شده، افزایش پلاستیسیته از سطح به عمق پوشش، می‌تواند باعث کاهش مقاومت به ایجاد و رشد میکروتَرَک‌ها و در نتیجه کاهش مقاومت به سایش این پوشش‌ها شود [۱۳]. از طرف دیگر، هنگامی که سطح سایش پوشش مورد نظر، تحت تغییر شکل پلاستیک بسیار شدید و شیپارهای عمیق قرار بگیرد، باعث ایجاد مکانیزم‌های سایش (چسبان، خراشان و ...) در فرایند سایش شده و در نتیجه منجر به کاهش وزن سایشی و ضریب اصطکاک بالا در این پوشش می‌گردد.

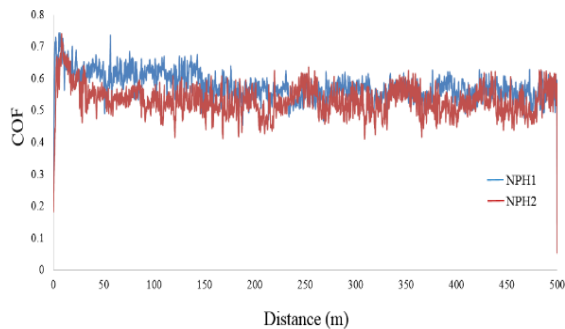


شکل ۵. نمودار مسافت بر حسب ضریب اصطکاک پوشش نانوکریستال Co-P قبل از عملیات حرارتی.



شکل ۶. نمودار مسافت بر حسب ضریب اصطکاک پوشش کروم سخت قبل از انجام عملیات حرارتی.

مطابق با شکل ۷، نمودار مسافت بر حسب ضریب اصطکاک

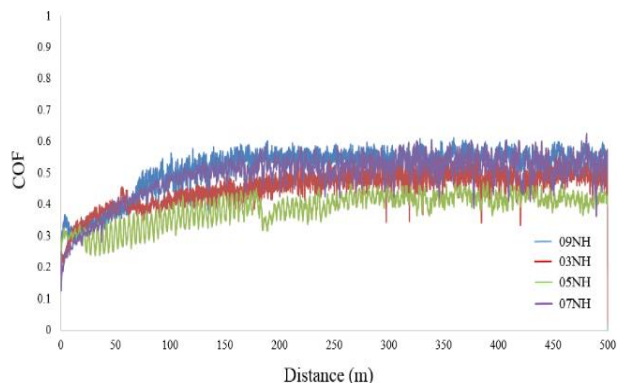


شکل ۹. نمودار مسافت بر حسب ضریب اصطکاک پوشش الکترولس Ni-P بعد از انجام عملیات حرارتی.

میانگین ضریب اصطکاک و نرخ سایش (میزان کاهش وزن نمونه پوشش داده شده) در طول مسیر سایش برای پوشش-های Co-P، کروم سخت و الکترولس Ni-P، قبل و بعد از انجام عملیات حرارتی در جدول ۶ و مقایسه رفتار سایشی پوشش‌ها در شکل ۱۰ ارائه شده است. طبق این شکل پوشش کروم سخت، کاهش وزن بیشتری نسبت به دیگر پوشش‌ها از خود نشان می‌دهد که این مسئله به دلیل افزایش پلاستیسیته از سطح به عمق پوشش و همچنین وجود شیارهای عمیق در پوشش بوده که می‌تواند باعث کاهش مقاومت به ایجاد و رشد میکروتُرک‌ها و ایجاد مکانیزم‌های سایش (چسبان، خراشان و ...) در فرایند سایش شده و در نهایت کاهش مقاومت به سایش این پوشش‌ها را به دنبال دارد. در دو پوشش نانوکریستالی و مخلوط نانو و آمورف Co-P قبل از انجام عملیات حرارتی نیز، با افزایش حرکت پین، نمونه‌ها دچار کارسختی می‌شوند و در نتیجه کاهش جرم کمتری در این دو پوشش رخ می‌دهد. مقدار کاهش جرم در پوشش مخلوط نانو و آمورف نسبت به پوشش نانوکریستال، با توجه به سختی بیشتر آن میزان کمتری است که این مسأله در تطابق با قانون آرچارد است [۱۶]. پس از عملیات حرارتی، ساختار هر دو نوع پوشش Co-P، به صورت نانوکریستال درآمده است که با افزایش میزان فسفر، حجم رسوبات سخت میانی CoP و Co<sub>2</sub>P افزایش می‌یابد و در نتیجه باعث بهبود رفتار سایشی پوشش می‌گردد. از طرفی مطابق با جدول ۴، پس از

باعث کم شدن ضریب اصطکاک می‌شود. بعد از انجام عملیات حرارتی و با تشکیل رسوبات سخت میانی در زمینه کبالت و همچنین کاهش مناطق تغییر فرم پلاستیک، سختی پوشش افزایش یافته که این مسأله می‌تواند عامل مؤثری در کاهش ضریب اصطکاک پوشش بعد از انجام عملیات حرارتی باشد.

مطابق با شکل ۹ که نمودار مسافت بر حسب ضریب اصطکاک مربوط به پوشش الکترولس Ni-P را بعد از انجام عملیات حرارتی نشان می‌دهد، ضریب اصطکاک این پوشش نسبت به پوشش‌های دیگر بعد از انجام عملیات حرارتی کاهش یافته است ولی میزان کاهش وزن آن نسبت به هر دو نوع پوشش Co-P بیشتر شده است. کاهش ضریب اصطکاک در حالت عملیات حرارتی شده نسبت به پوشش کروم سخت نشان دهنده روانکاری بهتر اکسید نیکل نسبت به لایه غنی از کروم و غنی از فسفر برای این پوشش‌ها است. همچنین دلیل کاهش وزن بیشتر این پوشش‌ها نسبت به Co-P قبل و بعد از عملیات حرارتی، ایجاد تغییر شکل پلاستیک شدید و شیارهای عمیق در این پوشش‌ها بوده که باعث ایجاد مکانیزم‌های سایش (چسبان، خراشان و ...) و در نتیجه مقاومت به سایش کمتر این پوشش‌ها نسبت به پوشش‌های Co-P می‌گردد.



شکل ۸. نمودار مسافت بر حسب ضریب اصطکاک پوشش نانوکریستال Co-P بعد از عملیات حرارتی.

عملیات حرارتی به دلیل افزایش سختی حاصل از تشکیل رسوبات CoP و Co<sub>2</sub>P سطح تماس پین با نمونه کاهش یافته و ضریب اصطکاک کمتر می‌شود. در بین دو نوع پوشش الکتروشیمیایی Co-P و پوشش الکتروولس Ni-P بعد از انجام عملیات حرارتی آنیل نیز، به دلیل روان‌کاری بهتر لایه اکسید نیکل تشکیل شده در فیلم روئین نسبت به لایه اکسید کبالت، به صورت محسوس ضریب اصطکاک کمتری را نشان داده ولی از طرف دیگر به دلیل تغییر شکل پلاستیک شدید و وجود شیارهای عمیق در این پوشش‌ها و در نتیجه ایجاد مکانیزم‌های سایش (چسبان، خراشان و ...) در فرایند سایش شده، نسبت به دو نوع پوشش Co-P میزان مقاومت به سایش کمتری را داشت.

۳- پوشش کروم سخت به دلیل افزایش پلاستیسیته از سطح به عمق پوشش و همچنین وجود شیارهای عمیق در پوشش که باعث کاهش مقاومت به ایجاد و رشد میکروترک‌ها شده و این عامل منجر به ایجاد مکانیزم‌های سایش (چسبان، خراشان و ...) در فرایند سایش شده، نسبت به دو نوع پوشش Co-P میزان مقاومت به سایش کمتری را داشت.

۴- پوشش‌های الکتروولس Ni-P نسبت به دو نوع پوشش الکتروشیمیایی Co-P بعد از انجام عملیات حرارتی آنیل، به دلیل روانکاری بهتر لایه اکسید نیکل تشکیل شده در فیلم روئین نسبت به لایه اکسید کبالت، به صورت محسوس ضریب اصطکاک کمتری داشت ولی از طرف دیگر به دلیل تغییر شکل پلاستیک شدید و وجود شیارهای عمیق در این پوشش‌ها و در نتیجه ایجاد مکانیزم‌های سایش (چسبان، خراشان و ...) در حین سایش، کاهش وزن بیشتری را دارا بود و در مجموع میزان مقاومت به سایش این پوشش نسبت به دو نوع پوشش Co-P کمتر بود.

۵- در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان با اطمینان اظهار داشت که پوشش نانوکریستالی Co-P گزینه مناسب و کاربردی برای جایگزین شدن با پوشش کروم سخت است و در مقایسه با کروم سخت از مزایای زیادی برخوردار است.

عملیات حرارتی به دلیل افزایش سختی حاصل از تشکیل رسوبات Co<sub>2</sub>P و CoP سطح تماس پین با نمونه کاهش یافته و ضریب اصطکاک کمتر می‌شود. در بین دو نوع پوشش الکتروشیمیایی Co-P و پوشش الکتروولس Ni-P بعد از انجام عملیات حرارتی آنیل نیز، به دلیل روان‌کاری بهتر لایه اکسید نیکل تشکیل شده در فیلم روئین نسبت به لایه اکسید کبالت، به صورت محسوس ضریب اصطکاک کمتری را نشان داده ولی از طرف دیگر به دلیل تغییر شکل پلاستیک شدید و وجود شیارهای عمیق در این پوشش‌ها و در نتیجه ایجاد مکانیزم‌های سایش (چسبان، خراشان و ...) در حین سایش، باعث کاهش وزن بیشتر و کاهش مقاومت به سایش این پوشش نسبت به دو نوع پوشش Co-P می‌گردد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به طراحی، بررسی و مقایسه رفتار سایشی پوشش Co-P جهت جایگزینی با پوشش کروم سخت در ساخت اجزای مختلف هواپیما از جمله ساخت ارابه فرود (Landing Gear) پرداخته و نتایج زیر حاصل شد:

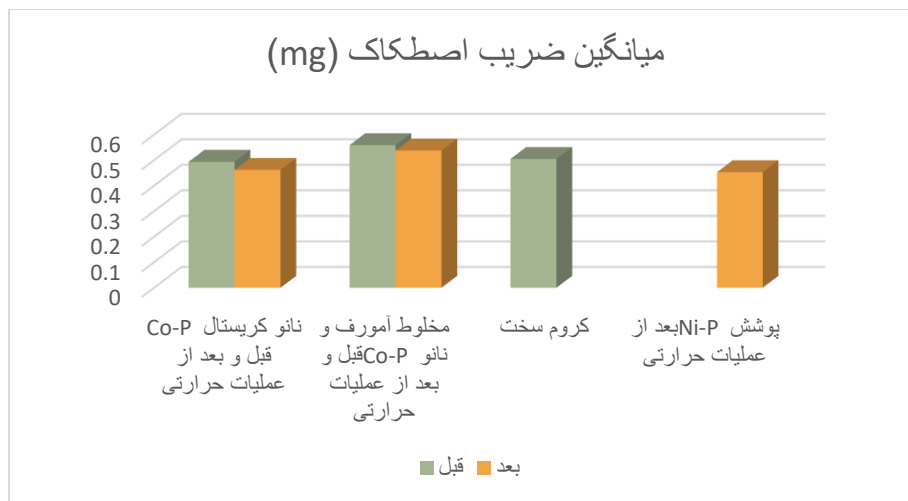
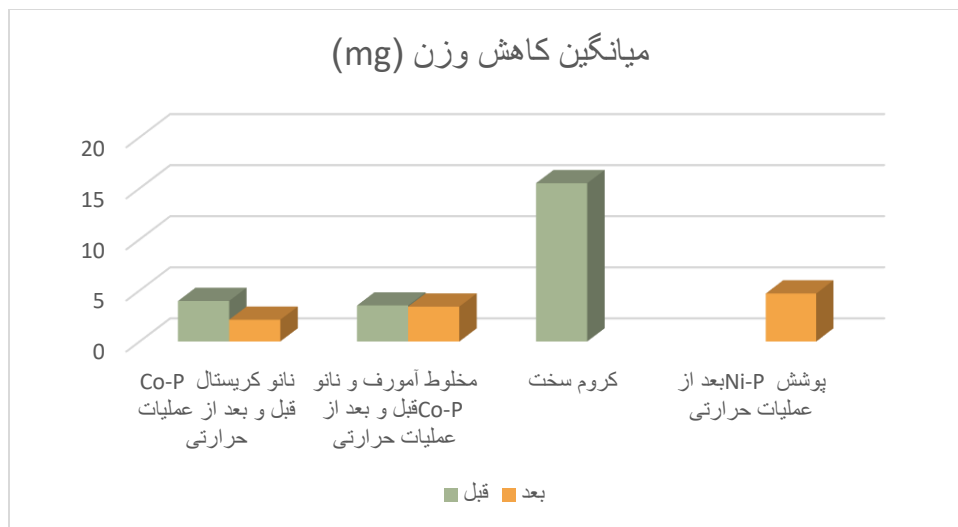
۱- پوشش‌های Co-P براساس درصد فسفر موجود در پوشش و همچنین بررسی الگوهای XRD به دست آمده، به دو نوع ساختار نانوکریستال با درصد فسفر کم و مخلوط نانو و آمورف با درصد فسفر بیشتر تبدیل می‌گردد.

۲- با انجام عملیات حرارتی آنیل بر روی دو نوع پوشش Co-P، اندازه دانه و بافت پوشش‌های نانوکریستال Co-P تغییر زیادی نداشت ولی پوشش‌های مخلوط نانو و آمورف

۲۵.....عسگری و همکاران، ارزیابی رفتار سایشی پوشش Co-P جهت..... علوم و مهندسی سطح، شماره ۶۰ (سال ۱۴۰۳)

جدول ۶. مقادیر کاهش وزن، میانگین کاهش وزن، ضریب اصطکاک و میانگین ضریب اصطکاک حاصل از آزمون سایش نمونه‌های پوشش داده شده در قبل و بعد از انجام عملیات حرارتی

بعد از عملیات حرارتی آنیل				شماره نمونه	قبل از عملیات حرارتی آنیل				شماره نمونه	نوع پوشش
میانگین ضریب اصطکاک	ضریب اصطکاک	میانگین کاهش وزن (mgr)	کاهش وزن (mgr)		میانگین ضریب اصطکاک	ضریب اصطکاک	میانگین کاهش وزن (mgr)	کاهش وزن (mgr)		
	۰/۵۱۲۷		۲/۱	09NH						
	۰/۴۵۴۵		۴/۴	03NH						
	۰/۳۸۷۸		۱/۰	05NH						
	۰/۴۹۲۳		۳/۳	07NH						
	۰/۵۳۹۲		۳/۰	05AH						
	۰/۵۵۵۹		۲/۴	02AH						
	۰/۵۵۰۷		۲/۷	03AH						
	۰/۵۰۳۸		۵/۶	08AH						
	-		-	-		۰/۴۹۲۶		۱۷/۹	CR1	
	-		-	-		۰/۵۱۶۵		۱۳/۱	CR2	
۰/۴۵۲۹	۰/۴۷۵۱	۴/۷	۴/۹	NPH-1	-	-	-	-	-	Ni-P



شکل ۱۰. نمودار مقایسه رفتار سایشی پوشش ها.

## مراجع

coatings for Chrome Replacement, AESF SUR/FIN., (2005), 1-13.  
 [4] R. A. Prado, J. Benfer, D. Facchini, Electrodeposition of nanocrystalline Co-P coatings as a hard chrome alternative, (2011).  
 [5] R. A. Prado, J. Benfer, D. Facchini, N. Mahalanobis, F. Gonzalez. Electrodeposition of nanocrystalline cobalt-phosphorus coatings as a hard chromium alternative for use in DoD acquisition programs, Products Finishing (Cincinnati) 76, 12 (2012), 10-10.

[1] L. J. Durney, Electroplating Engineering Handbook, Van Nostrand Reinhold Company, 4th edition, (1984).  
 [2] H. Gül, F. Kılıç, M. Uysal, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, Effect of Particle Concentration on the Structure and Tribological Properties of Submicron Particle SiC Reinforced Ni Metal Matrix Composite (MMC) Coatings Produced by Electrodeposition, Applied Surface Science, 258 (2012), 4260-4267.  
 [3] J. L. McCrea, S. Kim, D. H. Jeong, F. Gonzalez, G. Palumbo, Nanocrystalline Co-P

- [12] G. S. J. A. Moline, M. Yager, Industrial Implementation of Nanostructured Cobalt-Phosphorus Coatings, Endur. Ind. LLC, (2009).
- [۱۳]. لاری بقال سید محمد، ایجاد پوششهای نانوساختار همگن و تغییر تدریجی Ni-Co/SiC و بررسی رفتار سایشی و خوردگی آنها، پایان نامه دکتری، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، (۱۳۹۱).
- [14] I. Kosta, A. Vincenzo, C. Müller, M. Sarret, Mixed amorphousnanocrystalline cobalt phosphorous by pulse plating, Surf. Coatings Technol., 207 (2012), 443–449.
- [15] J. L. McCrea, M. Marcoccia, D. Limoges, Electroformed Nanocrystalline Coatings: An Advanced, Alternative To Hard Chromium Electroplatings, Integran Technologies Inc., FINAL REPORT, (2003).
- [16] A. Zmitrowicz, WEAR PATTERNS AND LAWS OF WEAR – A REVIEW Alfred Zmitrowic, Theor. Appl. Mech., 44, 1803 (2006), 219–253.
- [6] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffractions, 2nd ed., Addison-Wesley, Massachusetts, (1977).
- [7] K. P. J. McCrea, G. Palumbo, F. Gonzalez, A. Roberson, No Title, in American Electroplaters and Surface Finishers Society, 138 (2001).
- [8] C. Lin, C. Lee, F. Chen, W. Li, Structural evolution and internal stress of nickel-phosphorus electrodeposits, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005), C370-C375.
- [9] M. A. Sheikholeslam, M. H. Enayati, K. Raeissi, Characterization of nanocrystalline and amorphous cobalt-phosphorous electrodeposits, Mater. Lett., 62, 21–22 (2008), 3629–3631.
- [10] P. Bera, H. Seenivasan, K. S. Rajam, V. K. William Grips, Characterization of amorphous Co-P alloy coatings electrodeposited with pulse current using gluconate bath, Appl. Surf. Sci., 258, 24 (2012), 9544–9553.
- [11] M. S. I. Kosta, A. Vincenzo, C. Müller, Mixed amorphous-nanocrystalline Cobalt Phosphorous by pulse plating, Surf. Coat. Technol., (2012).