

ایجاد پوشش کامپوزیتی نیکل-بور-آلومینا نانو کریستالی به روش الکترولس و بررسی خواص تریبولوژیکی آن

حبیب ا... خنجری*^۱، احمد ایران نژاد پاریزی^۲ و سید علی حسن زاده تبریزی^۳

چکیده

در این پژوهش، پوشش کامپوزیتی نیکل-بور-آلومینا با استفاده از روش الکترولس ایجاد و تأثیر عملیات حرارتی بر ساختار، سختی و رفتار سایشی آن بررسی شده است. به این منظور، پوشش الکترولس نیکل-بور-آلومینا با ضخامت ۳۰ میکرون روی سطح نمونه‌هایی از جنس فولاد Ck45 اعمال شد. جهت ارزیابی خواص پوشش ایجاد شده، پوشش الکترولس نیکل-بور با ضخامت یکسان ایجاد و با این پوشش مقایسه شد. سپس برخی از نمونه‌های پوشش داده شده تحت عملیات حرارتی به مدت یک ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. مشخصه‌یابی پوشش به کمک آنالیز پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت پذیرفت. رفتار سایشی پوشش‌های حاصل به وسیله آزمون پین بر روی دیسک در دمای محیط و سختی آنها به وسیله دستگاه ریزسختی سنج ویکرز اندازه‌گیری شد. نتایج آزمون‌ها نشان داد که ذرات آلومینا توانسته‌اند به خوبی در زمینه Ni-B جای بگیرند و به صورت همگن در پوشش توزیع شوند. اضافه کردن ذرات آلومینا به پوشش الکترولس نیکل-بور، باعث افزایش سختی و مقاومت به سایش پوشش گردید. همچنین عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت باعث ایجاد ساختار نانو کریستالی شده و بنابراین، سختی و مقاومت به سایش پوشش به دلیل تغییر ساختار از آمورف به کریستالی و ایجاد فاز سخت Ni_3B افزایش می‌یابد. پوشش الکترولس کامپوزیتی $Ni-B-Al_2O_3$ عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت بالاترین سختی و مقاومت به سایش را داشت.

واژه‌های کلیدی: الکترولس نیکل-بور، آلومینا، عملیات حرارتی، سختی، مقاومت به سایش.

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد، نجف آباد، ایران

^۲ - استادیار، دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی و مهندسی، کرمان، ایران

^۳ - استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد، نجف آباد، ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: habib_khanjari@yahoo.com

پیشگفتار

عوامل متعددی از جمله خوردگی و سایش سطوح، سبب تخریب و نابودی قطعات و به بار آوردن زیان‌های اقتصادی فراوانی می‌گردند [۱].

استفاده از پوشش‌های مناسب تا حد زیادی می‌تواند این مشکل را برطرف سازد [۲]. در این میان پوشش الکترولس نیکل به دلیل هزینه تولید پایین به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۳].

در روش پوشش‌دهی الکترولس، رسوب فلز به وسیله احیاء یون‌های فلزی موجود در حمام به‌وسیله عامل احیاء کننده و بدون اعمال جریان خارجی انجام می‌شود [۲].

پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر به دلیل داشتن خواص منحصر به فردی نظیر چسبندگی بسیار خوب به زیرلایه، یکنواختی ضخامت، سختی و مقاومت به سایش بالا جایگاه مهم و وسیعی را در کاربردهای صنعتی به خود اختصاص داده‌اند [۲-۴]. امروزه آبکاری الکترولس نیکل - بور به دلیل ایجاد سختی و مقاومت به سایش بالاتر از پوشش نیکل - فسفر محبوبیت زیادی را به دست آورده است [۲]، ولی مقاومت به خوردگی پوشش الکترولس نیکل - بور بسیار کم است [۵، ۷].

پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی با توجه به دارا بودن مجموعه‌ای از خواص ویژه مانند مقاومت به سایش و سختی بالا، به سرعت جای خود را در صنعت باز کرده و کاربردهای بسیار یافته‌اند [۵، ۶].

اضافه کردن ذرات به پوشش الکترولس با هدف بهبود خواص شیمیایی و مکانیکی این پوشش‌ها انجام می‌گیرد [۵، ۷]. در این بین ذرات آلومینا، به دلیل سختی بالا (در حدود ۱۶۰۰ ویکرز)، مقاومت شیمیایی عالی، نقطه ذوب بالا و دانسیته پایین، خاصیت روانکاری مناسب، پایداری در دماهای نسبتاً بالا و ضریب اصطکاک پایین به - عنوان روانکار در مصارف تریبولوژیکی به پوشش اضافه می‌شوند [۶، ۸].

هم‌چنین تحقیقات دانشمندان نشان داده است که انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت، در پوشش‌های الکترولس موجب نانو کریستاله شدن پوشش و بوجود آمدن فازهای سخت در آن گشته و باعث افزایش سختی و مقاومت به سایش این

پوشش‌ها می‌گردد [۷].

به همین منظور، هدف از این پژوهش بررسی تأثیر عملیات حرارتی و توزیع ذرات آلومینا بر خواص تریبولوژیکی پوشش الکترولس نیکل - بور - آلومینا است.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های دیسکی شکل با ضخامت ۵mm و قطر ۵۰mm از جنس فولاد Ck45 تهیه و به‌وسیله ذرات سیلیس با اندازه متوسط ۱۰۰ میکرون ماسه‌پاشی شدند. عملیات ماسه پاشی نمونه‌ها قبل از اجرای مرحله پوشش - دهی، بمنظور افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه صورت گرفت. پس از عملیات ماسه پاشی، بر روی نمونه‌ها پوشش‌های نیکل - بور و نیکل - بور - آلومینا به روش الکترولس داده شد. بمنظور ایجاد پوشش الکترولس نیکل - بور، حمامی مطابق با جدول ۱ ساخته و عملیات پوشش - دهی در pH ۱۲/۵ و دمای ۸۵ درجه سانتیگراد صورت گرفت.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام الکترولس نیکل - بور.

نام ماده	غلظت (گرم بر لیتر)
کلرید نیکل	۲۰
بورهیدرید سدیم	۱
اتیلن دی آمین	۶۴
هیدروکسید سدیم	۴۰
نیتريد سرب (pb ²⁺)	۰/۰۱

جهت تشکیل پوشش کامپوزیتی نیکل - بور - آلومینا، ابتدا پودر آلومینا در محلولی شامل پلی ونیل الکل (۳۰ cc/lit) فعال‌سازی شد [۷]. پس از آن پودر فعال شده دو مرتبه با آب مقطر شستشو و به حمام الکترولس نیکل - بور اضافه شد [۷، ۸].

بمنظور بررسی تأثیر عملیات حرارتی روی پوشش کامپوزیتی، برخی نمونه‌های پوشش داده شده، تحت عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در اتمسفر خنثی قرار گرفتند. بر اساس نتایج به دست آمده به‌وسیله سایر محققین [۸]. بهترین دمای عملیات حرارتی برای پوشش‌های الکترولس دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و بهترین زمان ۱ ساعت است.

برای بررسی مورفولوژی سطوح نمونه‌ها از

دهد که مورفولوژی این پوشش‌ها به صورت گل کلمی است که برای پوشش‌های الکترولس نیکل-بور کاملاً متداول است [۹, ۱۰]. شکل ۱-ب و ۱-ج، مورفولوژی پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-B-Al}_2\text{O}_3$ را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که ذرات آلومینا توانسته‌اند به خوبی در زمینه Ni-B جای بگیرند.

شکل ۱-الف نشان می‌دهد که تخلخل پوشش‌های الکترولس Ni-B زیاد است. وجود ذرات آلومینا باعث بوجود آمدن مناطق جدید جوانه‌زنی شده که این امر سبب ریزتر شدن ساختار و کاهش تخلخل پوشش نسبت به حالت بدون ذره می‌شود (شکل ۱-ب). این پدیده در تحقیقات محققین دیگر نیز گزارش شده است [۱۱, ۱۲].

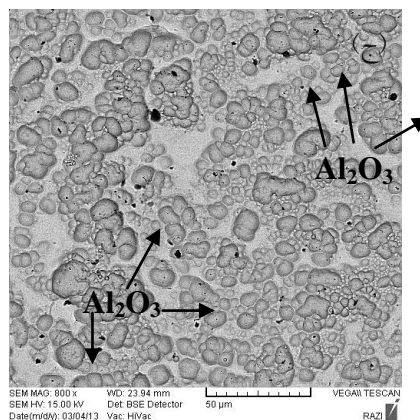
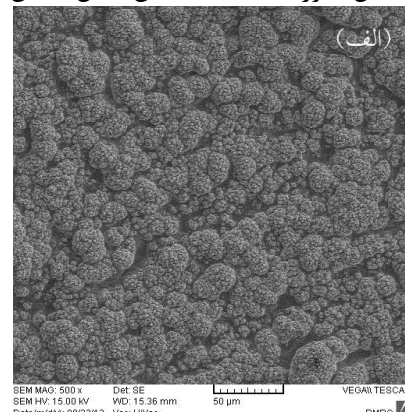
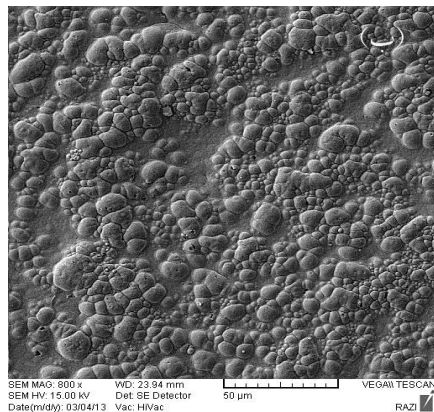
در شکل ۱-ج توزیع همگن ذرات آلومینا در سراسر پوشش به وضوح مشخص است. درصد حجمی پودر آلومینا موجود در پوشش به کمک نرم افزار Clemex بر اساس استاندارد ASTM E2109 محاسبه شد و برابر با ۲۵٪ بود.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و برای تحلیل فازی در سطح نمونه‌ها نیز از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. سختی نمونه‌ها نیز در مقیاس میکرو به روش ویکرز با بار اولیه ۱۰۰ گرم اندازه‌گیری شد. بمنظور افزایش دقت و اعتبار نتایج آزمایش میکروسختی، این آزمون ۵ مرتبه بر روی نمونه‌های مشابه تکرار و میانگین نتایج استفاده شد. برای ارزیابی و مقایسه رفتار تریبولوژی نمونه‌ها، از ماشین سایش پین بر روی دیسک استفاده گردید. در همه آزمون‌های سایش از پین فولادی ۵۲۱۰۰ با سختی حدود RC ۶۵ و قطر ۵ mm به عنوان ماده ساینده استفاده شد. آزمایش سایش در اتمسفر هوا تحت سرعت لغزش 1 m.s^{-1} ، نیروی ۴ نیوتن و مسافت لغزش حداکثر ۱۰۰۰ متر انجام گرفت.

نتایج و بحث

بررسی مورفولوژی پوشش

مورفولوژی پوشش‌های ایجاد شده بر زیر لایه فولادی در شکل ۱ آورده شده است. این شکل نشان می‌-

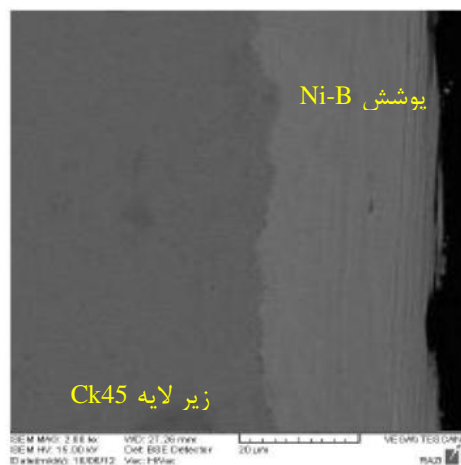
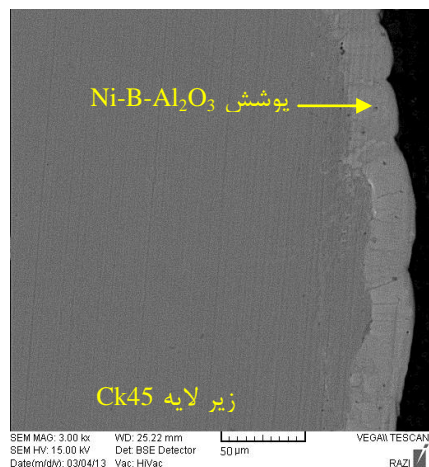


شکل ۱- تصویر گرفته شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی از پوشش الف- نیکل-بور (SE)، ب- کامپوزیتی $\text{Ni-B-Al}_2\text{O}_3$ (SE) و ج- کامپوزیتی $\text{Ni-B-Al}_2\text{O}_3$ (BSE).

بررسی سطح مقطع پوشش

شکل ۲ سطح مقطع پوشش‌های ایجاد شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشخص است این پوشش‌ها، بسیار یکنواخت بوده و اتصال خوبی را به زیر لایه نشان می‌دهند. در روش الکتروپولیس از

جریان خارجی استفاده نمی‌شود در نتیجه ضخامت پوشش یکنواخت شده و تمام گوشه‌ها، زاویه‌ها و حفرات نیز شامل این یکنواختی می‌شوند [۱۳]. شکل ۲ نشان می‌دهد که ضخامت پوشش‌های ایجاد شده حدود ۳۰ میکرون است.



شکل ۲- تصاویر گرفته شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش الکتروپولیس الف-Ni-B و ب-Ni-B-Al₂O₃.

بررسی ساختار پوشش

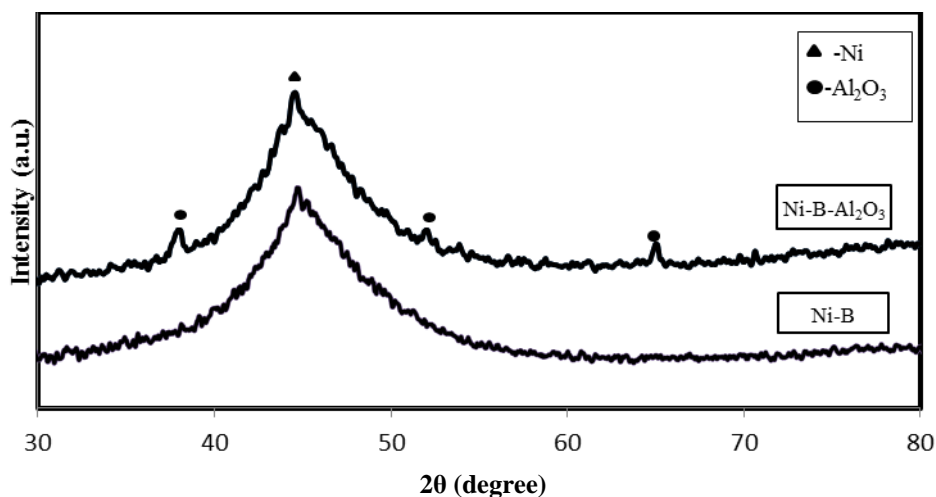
شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های ایجاد شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که پوشش‌های ایجاد شده دارای مخلوطی از ریز-ساختار آمورف و کریستالی است [۱۳].

الگوی مربوط به پوشش الکتروپولیس نیکل-بور-آلومینا علاوه بر حضور فاز آمورف و نانوکریستالی نشان دهنده حضور ذرات آلومینا در پوشش است. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی با نتایج حاصل از الگوی تفرق اشعه ایکس تطابق خوبی دارد.

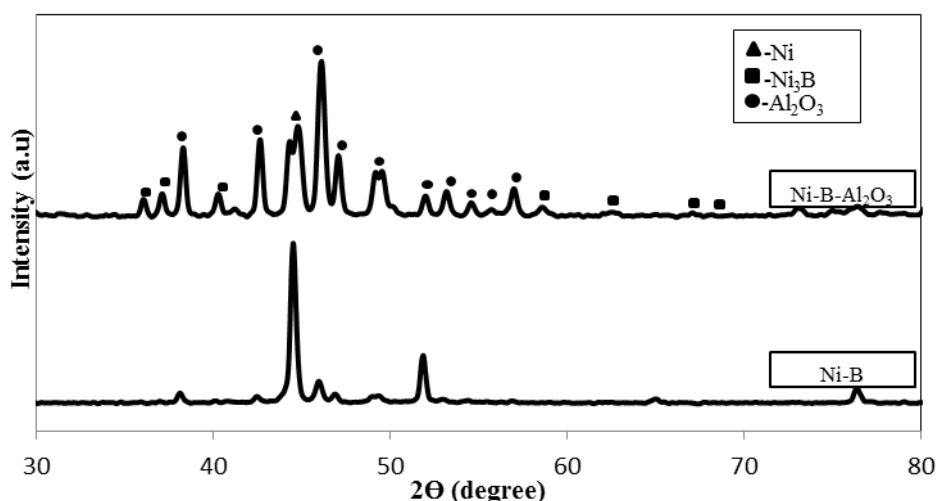
شکل ۴ الگوی XRD پوشش‌های حاصل شده در این پژوهش را پس از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت نشان می‌دهد. این شکل بیانگر تغییر کامل ساختار نسبت به حالت خام می‌-

باشد، بدین معنی که به جای فاز آمورف، پیک‌های واضحی از فاز سخت کریستالی Ni₃B تشکیل شده است. در الگوی XRD پوشش کامپوزیتی نیکل-بور-آلومینا علاوه بر این فازها، پیک‌های آلومینا نیز کاملاً مشخص هستند.

اندازه دانه کریستال‌ها با استفاده از روش اصلاح شده شرر اندازه‌گیری شد. نتایج بیانگر این مطلب است که علاوه بر اینکه عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد باعث نانوکریستاله شدن ساختار می‌شود، حضور ذرات آلومینا نیز به عنوان فاز دوم در زمینه به ریز شدن ساختار پوشش الکتروپولیس کامپوزیتی کمک کرده و تاثیر به سزایی داشته است. پوشش حاصله پس از عملیات حرارتی دارای اندازه متوسط دانه ۳۰ نانومتر است.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های ایجاد شده در این پژوهش قبل از عملیات حرارتی.



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس از پوشش Ni-B و Ni-B-Al₂O₃ عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰°C به مدت ۱ ساعت.

بررسی سختی پوشش

جدول ۲ سختی پوشش‌های ایجاد شده در این پژوهش را قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این جدول مشخص است پوشش‌های ایجاد شده در حالت خام سختی کمتری نسبت به حالت عملیات حرارتی شده دارند. این امر به دلیل نیمه‌آمورف بودن پوشش در حالت خام است. هم‌چنین اضافه کردن ذرات آلومینا به پوشش الکتروپولس نیکل-بور باعث افزایش سختی این پوشش شده است.

عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد سبب نانو کریستاله شدن پوشش و ایجاد فازهای سختی

همچون Ni₃B در ساختار شده است که این امر سختی این پوشش‌ها را تا حد زیادی افزایش می‌دهد [۱۴]. جدول ۲ نشان می‌دهد که بیش‌ترین سختی مربوط به پوشش الکتروپولس کامپوزیتی Ni-B-Al₂O₃ عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت است. علت این افزایش سختی دو عامل است: اولاً تشکیل و رسوب فازهای پایدار بین فلزی Ni₃B و Ni₂B در طی کریستالیزاسیون فاز آمورف (فاز Ni₃B استحکام و مدول برشی بالایی دارد) و ثانیاً وجود ذرات آلومینا توزیع شده در پوشش Ni-B می‌باشد.

این ذرات موجود در زمینه سبب می‌شود که مقدار تغییر فرم پلاستیکی زمینه پوشش کمتر شده و ساختار

پوشش نیز ریزتر شود. لذا سختی پوشش افزایش

چشمگیری پیدا می‌کند [۱۵].

جدول ۲- سختی پوشش‌های ایجاد شده در این پژوهش قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت.

پوشش	عملیات حرارتی	میانگین سختی (ویکرز)
نیکل-بور	-	۶۱۰
نیکل-بور	۴۰۰°C - ۱ساعت	۷۸۰
نیکل-بور-آلومینا	-	۸۵۰
نیکل-بور-آلومینا	۴۰۰°C - ۱ساعت	۱۲۱۰

بررسی رفتار سایشی پوشش

شکل ۵ نمودارهای کاهش وزن بر حسب مسافت طی شده پوشش‌های ایجاد شده در این پژوهش را قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که پوشش کامپوزیتی، مقاومت به سایش بسیار بهتری نسبت به پوشش الکترولس نیکل-بور دارد. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود نمونه‌هایی که عملیات حرارتی شده‌اند، کمترین کاهش وزن را نشان داده و بیشترین کاهش وزن مربوط به نمونه‌های بدون عملیات حرارتی (خام) است. در کل بیشترین کاهش وزن مربوط به پوشش الکترولس نیکل-بور در حالت خام و کمترین کاهش وزن مربوط به پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-B-Al₂O₃ عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت است. این امر در نتیجه تشکیل و رسوب فازهای پایدار بین فلزی Ni₂B و Ni₃B در طی کریستالیزاسیون فاز آمورف می‌باشد که قبلاً در الگوهای پراش پرتو ایکس نیز مشاهده شد. این نتایج حاصل از نمودارهای کاهش وزن با نتایج حاصل از آزمون سختی تطابق خوبی دارد.

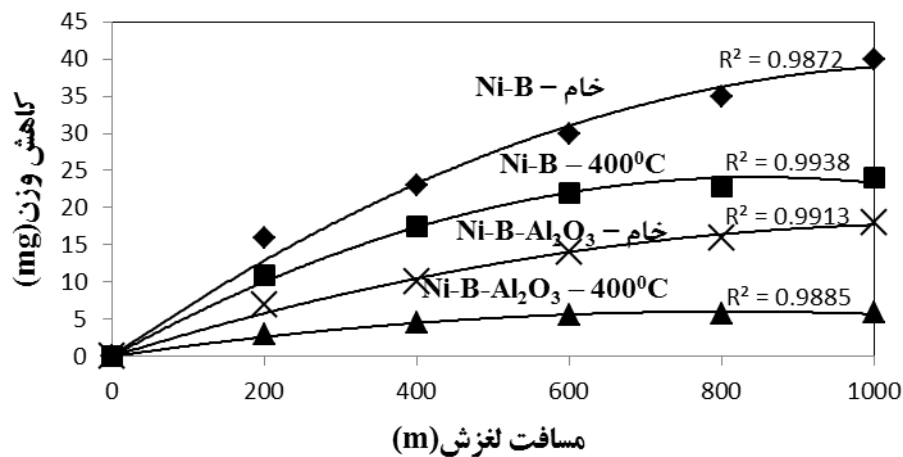
تصاویر گرفته شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطوح سایش پوشش کامپوزیتی

Ni-B-Al₂O₃ قبل و بعد از عملیات حرارتی در شکل ۶ ارائه شده است.

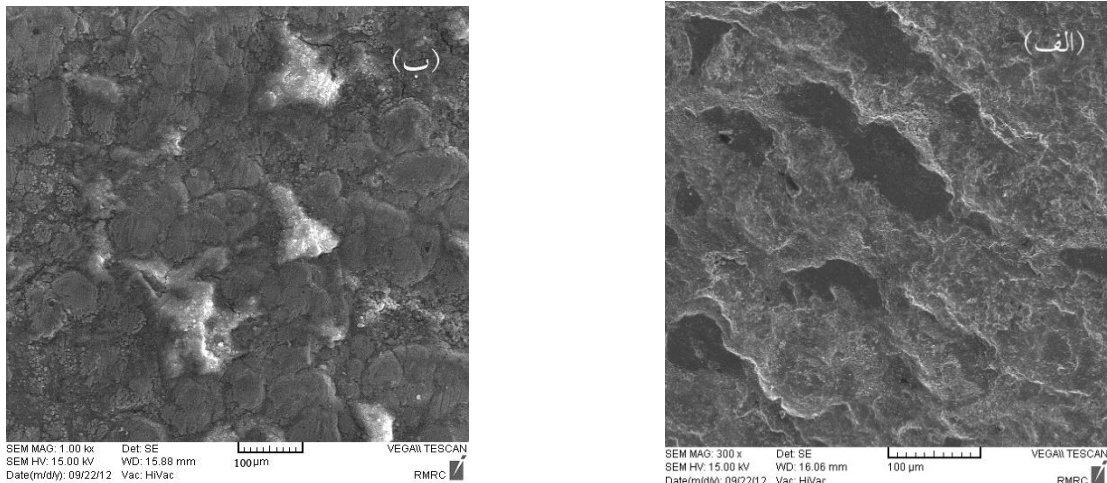
شکل ۶-الف نشان می‌دهد که در سطح سایش پوشش نمونه خام مناطقی ایجاد شده که به دلیل سختی پایین پوشش و عدم تشکیل فاز نانو کریستالی، تغییر شکل پلاستیکی در آن رخ داده که نتیجه این تغییر شکل پلاستیکی، ایجاد اتصالات موضعی در نواحی تماس و از هم گسیختگی این اتصالات در ادامه لغزش است. از این رو می‌توان نتیجه گرفت مکانیزم غالب در سایش این نمونه، مکانیزم سایش چسبان است [۱۶].

شکل ۶-ب نشان دهنده سطح سایش نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت می‌باشد. عملیات حرارتی در این دما سبب می‌شود که ساختار آمورف به ساختار نانو کریستالی تبدیل شده و در نتیجه سطح سایش آن نسبت به حالت خام کاهش یابد.

با توجه به این تصویر می‌توان گفت که پس از طی مسافت لغزش ۱۰۰۰ متر هنوز قسمت عمده‌ای از این پوشش در سطح دیده می‌شود. این امر نشان دهنده مقاومت به سایش بالای این پوشش است. این نتایج با نتایج حاصل از آزمون کاهش وزن تطابق خوبی دارد.



شکل ۵- نمودارهای کاهش وزن بر حسب مسافت طی شده پوشش‌های ایجاد شده در این پژوهش.



شکل ۶- تصاویر گرفته شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح سایش پوشش الکتروکترولس کامپوزیتی Ni-B-Al₂O₃

الف- قبل از عملیات حرارتی ب- بعد از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰°C به مدت یک ساعت.

ایجاد فاز سخت Ni₃B افزایش می‌یابد. بیشترین سختی و مقاومت به سایش مربوط به پوشش الکتروکترولس کامپوزیتی Ni-B-Al₂O₃ عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت است.

References

1. J. N. Balaraju, T. S. N. Sankara Narayanan, and S. K. Seshadri, "Proceedings of the International Conference on Advanced Surface Science Engineering", Indian Society of Analytical Scientists, 2002, Vol. 6, pp. 135-154

نتیجه‌گیری

مورفولوژی پوشش‌های ایجاد شده به صورت گل-کلمی شکل است. همچنین پوشش‌های ایجاد شده بسیار یکنواخت بوده و اتصال خوبی را به زیر لایه نشان دادند. ذرات آلومینا توانسته‌اند به خوبی در زمینه Ni-B جای بگیرند و به صورت همگن در پوشش توزیع شوند. اضافه کردن ذرات آلومینا به پوشش الکتروکترولس نیکل-بور باعث افزایش سختی و مقاومت به سایش پوشش می‌گردد. عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰°C باعث ایجاد ساختار نانو کریستالی شده و بنابراین، سختی و مقاومت به سایش پوشش به دلیل تغییر ساختار از آمورف به کریستالی و

11. L. Guang-yu, " Deposition of electroless Ni-P/Ni-W-P duplex coatings on AZ91D magnesium alloy ", Metal Finishing, 2008, Vol. 18, pp. 323-328.
12. R. Juskenas, I. Valsiunas, V. Pakstas, R. Giraitis, " On the state of Win electrodeposited NiW alloys", Electrochimica Acta, Vol. 54, 2009, pp. 2616-2620.
13. E. Williams, C. Davison, "Review of the capabilities and properties of electroless plated thin film media for rigid memory disks", Electrochemical Society, 2001, Vol. 13, pp. 3260-3269
14. A. Araghi, M.H. Paydar, " Electroless deposition of Ni-P-B₄C composite coating on AZ91D magnesium alloy and investigation on its wear and corrosion resistance" , Materials and Design Vol. 31, 2010, pp. 3095-3099.
15. M. Ebrahimian-Hosseiniabadi, K. Azari Dorcheh, S.M. Moonir Vaghefi, "Wear behavior of electroless Ni-P-B₄C composite coatings", Wear, 2006, Vol. 260, pp. 123-127.
16. W. Chen, W. Gao, Y. He, "A novel electroless plating of Ni-P-TiO₂ nano-composite coatings", Surface & Coatings Technology, Vol. 204 2010, pp. 2493-2498.
2. K. Krishnaveni, T.S.N. Sankara Narayanan, "Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance", Surface & Coatings Technology, 2005, Vol. 190, pp. 115-121.
3. K. Parker, "The formation of electroless nickel baths", Plating and Surface Finishing, 2001, Vol. 74, No. 2, pp. 60-63
4. G. Laitinen, "Electroless nickels and their applications in the aircraft industry", Metal Finishing, 1998, Vol. 90, pp. 13-15
5. A. B. Drovosekov, M. V. Ivanov, V. M. Krutskikh, E. N. Lubnin, and Yu. M. Polukarov, " Chemically Deposited Ni-W-B Coatings: Composition, Structure, and Properties ", Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, 2005, Vol. 37, pp. 61-65.
6. V. Gawne, D.T. Malo, "Engineering Properties of Chromium Plating and Electroless and Electroplate Nickel", Surface Engineering, 1988, Vol. 4, No. 3, pp. 239-244
7. D. Baudrand, ASM Metals Handbook, Surface engineering, 1992, Vol. 5, pp. 401-460.
۸. م. طاهری، ع. سالمی گلعدانی و ک. شیروانی، " تاثیر پوشش آلومینایدی بر رفتار خزشی سوپر آلیاژ پایه نیکلی GTD-111"، مجله مواد نوین مردادشت، سال ۱۳۹۱، شماره ۳، ص ۶۸-۶۱، بهار ۱۳۹۱.
9. S. H. Park, D. N. Lee, " Improving hardness of electroless Ni-B coatings using optimized deposition conditions and annealing ", Materials and Design, Vol. 29, 2008, pp. 1412-1418.
10. R. Parkinson, "Properties and applications of electroless nickel", Surface & Coatings Technology, 1997, Vol. 8, pp. 1-37.

