

بررسی تأثیر افزودن نانوالماس و عملیات حرارتی بر سختی و مقاومت سایشی

پوشش‌های نانوکامپوزیتی الکترولس نیکل فسفر – نانوالماس

محمد نیک نژاد^{۱*}، مسعود میرجانی^۲، سعید برجی^۳

چکیده

در بین ذرات هم‌رسوبی پوشش‌های کامپوزیتی الکترولس نیکل فسفر، نانوالماس دارای پایداری شیمیایی بالا، خواص خودروانکاری خوب و مقاومت به سایش عالی است. در این پژوهش، نانوذرات الماس با غلظت‌های ۰/۶-۲-۶-۱۲ گرم برلیتر به محلول آبکاری اضافه شده و فرایند پوشش‌دهی روی زیرلایه‌های فولادی انجام گرفت. تأثیر اضافه شدن نانوالماس و عملیات حرارتی بر تغییرات مورفولوژی، ساختار کریستالی، سختی و مقاومت به سایش به ترتیب با FESEM، XRD، میکروسختی و روش پین روی دیسک بررسی شدند. نتایج نشان داد که پوشش ایجاد شده از محلولی با غلظت ۰/۶ گرم برلیتر حداکثر مشارکت نانوذرات الماس، سختی و مقاومت به سایش را در بین پوشش‌های کامپوزیتی داشته است. با انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت سختی و مقاومت به سایش افزایش چشم‌گیری یافت.

واژه‌های کلیدی: الکترولس - سختی - مورفولوژی - نانوذرات - هم‌رسوبی.

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۲- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: hamidnik4u@gmail.com

بیشگفتار

فرایند آبکاری الکترولس (خودفعال‌شونده) شامل حضور یک عامل احیایی در محلول برای احیای یون فلزی به فلز است [۱]. فرایند آبکاری الکترولس نیکل توانایی پوشش‌دهی روی انواع مواد به عنوان زیرلایه و پوشش‌دهی با ضخامت یکنواخت در قطعات با اشکال هندسی پیچیده را دارد. این نوع پوشش‌ها، کاربردهای وسیعی به دلیل ایجاد خواص مکانیکی، فیزیکی و الکتریکی بالا، محدوده ضخامت متفاوت و هم‌چنین مقاومت به خوردگی و سایش عالی در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند و به عنوان پوشش‌های محافظتی و تزئینی در صنایع مختلف از جمله نفت، شیمیایی، پلاستیک، اپتیک، چاپ، معدن، هوافضا، هسته‌ای، اتومبیل، الکترونیک، کامپیوتر، نساجی، کاغذ و غذا استفاده می‌شوند [۵-۲]. سختی پوشش‌های الکترولس نیکل متأثر از میزان فسفر پوشش و عملیات حرارتی است؛ هم‌چنین مقاومت به سایش این پوشش‌ها نیز وابسته به طبیعت تنش وارده، مورفولوژی سطح، محتوای فسفر و نوع عملیات حرارتی بعدی است [۶]. هم‌رسوبی ذرات درون پوشش‌های الکترولس نیکل در سال ۱۹۶۰ انجام گرفت [۷].

هم‌رسوبی ذرات مختلف فاز ثانویه در روش الکترولس نیکل و به موجب آن مقاومت به سایش و خوردگی بیش‌تر، منجر به توسعه پوشش‌های کامپوزیتی الکترولس نیکل شده است. برای استفاده از پوشش‌های الکترولسی در کاربردهای مختلف، اضافه کردن عناصر آلیاژی یا هم‌رسوبی ذرات نرم وسخت در زمینه Ni-P به کار گرفته می‌شود [۸]. موفقیت هم‌رسوبی ذرات وابسته به شکل، چگالی و توزیع اندازه نسبی ذرات، غلظت ذرات در حمام آبکاری، روش و میزان تلاطم، جهت‌گیری اجزای آبکاری، بار ذرات، نوع هم‌زدن ذرات، ترکیب محلول، سرعت آبکاری و سازگاری ذرات با زمینه فلزی است؛ از طرف دیگر مقاومت به سایش پوشش نیز به اندازه ذرات و درصد حجمی ذرات در پوشش بستگی دارد [۹-۱۰]. از جمله پوشش‌های کامپوزیتی الکترولس نیکل می‌توان به پوشش‌های Ni-P-Al₂O₃, Ni-P-SiC, Ni-P-C Ni-P- B₄C, Ni-P-PTFE, Ni-P-MoS₂ اشاره نمود [۹-۱۱]. در سال‌های اخیر با توسعه روش‌های تولید نانوذرات و دارا بودن خواص مکانیکی، شیمیایی و اپتیکی منحصربه‌فرد،

استفاده از آن‌ها در پوشش‌های کامپوزیتی الکترولس گسترش یافته است [۱۳-۱۲]. با تولید نانوذرات الماس (ND)^۱ با روش انفجاری توسط دانشمندان شوروی سابق استفاده از نانوذرات الماس در هدایت‌کننده‌های حرارتی، پوشش‌های کامپوزیتی آبکاری الکتریکی و الکترولس، روغن‌های روان‌کننده و به عنوان عامل اضافه‌شده در محلول‌های برش، بیوشیمی، پزشکی و هم‌چنین کامپوزیت‌های نانوالماسی و پلیمر، رو به گسترش است [۱۴]. از طرفی، نانوذرات الماس خواص مکانیکی و شیمیایی فوق‌العاده بالایی دارند؛ این خواص شامل پایداری شیمیایی بالا، خواص خودروانکاری خوب و مقاومت به سایش عالی هستند [۱۶-۱۵]. ماتسوبا [۱۵] نشان داد که با افزایش محتوای نانوالماس در محلول آبکاری الکترولس میزان نانوالماس درون پوشش افزایش خواهد یافت؛ اما از طرف دیگر، بازدهی هم‌رسوبی ذرات نیز به همان نسبت کاهش می‌یابد. ردی [۱۷] و ژو [۱۸] نشان دادند که پوشش کامپوزیتی با ذرات الماس کوچک‌تر مقاومت به سایش بالاتری خواهند داشت؛ هم‌چنین با انجام عملیات حرارتی در دمای بالای ۳۵۰ درجه سانتیگراد به دلیل نفوذ نیکل در زیرلایه، تشکیل ساختار کریستالی و فازهای میانی مقاومت به سایش افزایش خواهد یافت. در پژوهش‌های انجام شده توسط مظاهری [۱۹] و عبدلی [۲۰] متوسط اندازه نانوذرات الماس استفاده شده به ترتیب ۲۰ و ۵ نانومتر بوده و از محلولی تجاری به منظور ایجاد پوشش کامپوزیتی استفاده شده است. در پوشش‌های کامپوزیتی الکترولس نیکل فسفر نانوالماس ایجاد شده توسط مظاهری و هوی ژو [۲۱]، با قرارگیری نانوذرات الماس درون پوشش الکترولس نیکل فسفر، سختی، مقاومت به سایش و خوردگی پوشش افزایش یافته و با انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد سختی پوشش به حداکثر مقدار خود رسیده است. از طرف دیگر عبدلی تأثیر مواد فعال‌ساز سطح با غلظت‌های مختلف را بر توزیع نانوذرات الماس در پوشش بررسی نمود و نشان داد، پوشش ایجاد شده از محلول حاوی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر ماده فعال‌ساز سولفات دودسیل سدیم بیش‌ترین سختی و مقاومت به سایش و کم‌ترین ضریب اصطکاک را ایجاد خواهد کرد.

سه دقیقه؛

۴) فعالسازی الکترولیتی سطح در محلول رقیق اسید سولفوریک ۱۰٪ به مدت ۳۰ ثانیه بود. بین هر مرحله نمونه‌ها توسط آب مقطر شستشو داده شدند. فرایند آبکاری در حمام گرم کن آبی‌المنتی صورت گرفت؛ دلیل این موضوع حساس بودن فرایند الکترولس به گرمایش موضعی محلول می‌باشد. برای انتخاب محلول آبکاری الکترولس نیکل تمام محلول‌های اسیدی ارائه شده در مراجع [۱] و [۲۳] از لحاظ سرعت رسوب‌دهی، پایداری حمام در دما و pHهای مختلف، ایجاد شدن یا عدم ایجاد ترک در ضخامت‌های بالا و اقتصادی بودن بررسی شده و حمام مورد نظر با ترکیبات ارائه شده در جدول ۱ انتخاب شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام

الکترولس نیکل فسفر [۲۲]

غلظت (g/l)	ترکیب
۱۲	کلراید نیکل
۱۰	سدیم هیپوفسفیٹ
۱۵	اسید بوریک
۵	آمونیم بی فلوراید

محدوده pH محلول بین ۵/۵-۵ و دما بین ۸۳-۸۲ درجه سانتیگراد تنظیم شد. در ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه پوشش-دهی بدون اضافه کردن نانو ذرات صورت گرفت، سپس نانو ذرات الماس بدون استفاده از مواد فعال‌ساز سطح با غلظت‌های ۰/۶، ۲، ۶ و ۱۲ گرم بر لیتر به محلول آبکاری اضافه شده و سپس زیرلایه به مدت ۱۵۰ دقیقه پوشش-دهی شد. پس از اتمام فرایند پوشش‌دهی میزان مشارکت نانو ذرات الماس در پوشش و سختی پوشش‌ها بررسی شدند. چون بیش‌ترین جذب نانوالماس و سختی در پوشش ایجاد شده از محلولی محتوی ۰/۶ گرم بر لیتر نانوالماس به دست آمد، مورفولوژی سطحی و ساختار کریستالی این پوشش نیز بررسی شد؛ هم‌چنین این پوشش برای داشتن حداکثر سختی طبق استاندارد

در اکثر پژوهش‌های صورت گرفته نانوالماس به صورت خشک تهیه شده سپس عملیات معلق‌سازی در آب انجام شده است. در حالی که در این تحقیق، نانوالماس موجود از همان ابتدا به صورت معلق در آب تهیه شد؛ هم‌چنین مقدار بهینه نانوالماس در محلول برای داشتن حداکثر سختی و مقاومت به سایش بیش از یک گرم بر لیتر گزارش شده‌اند. استفاده از محلول‌های تجاری در کاربردهای صنعتی و استفاده از مقادیر بالای نانوالماس در محلول مصرف آن را افزایش داده و از لحاظ اقتصادی پوشش ایجاد شده مقرون به صرفه نخواهد بود. هم‌چنین در اکثر پژوهش‌های انجام شده نتایج جامعی از مقاومت به سایش پوشش‌های کامپوزیتی نیکل فسفر نانوالماس ارائه نشده است. با توجه به موارد ذکر شده هدف از انجام این پژوهش، ایجاد پوشش کامپوزیتی نیکل فسفر نانوالماس با کاربردی صنعتی بدون استفاده از ماده فعال-ساز سطح (به دلیل کنترل دقیق غلظت آن در محلول و فراوانی انواع ماده فعال‌ساز)، استفاده از پراکنده ساز مکانیکی [۲۲] به منظور پراکنده سازی ذرات نانوالماس با رعایت انواع استانداردهای بین‌المللی به‌منظور داشتن داده‌هایی واقعی و بهینه‌سازی غلظت نانوالماس موجود در محلول برای داشتن حداکثر میزان مشارکت نانو ذرات الماس در پوشش می‌باشد. در ادامه نیز تاثیر نانو ذرات الماس بر تغییرات مورفولوژی سطح، ساختار کریستالی، سختی و مقاومت به سایش پوشش‌ها قبل و بعد از انجام عملیات حرارتی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

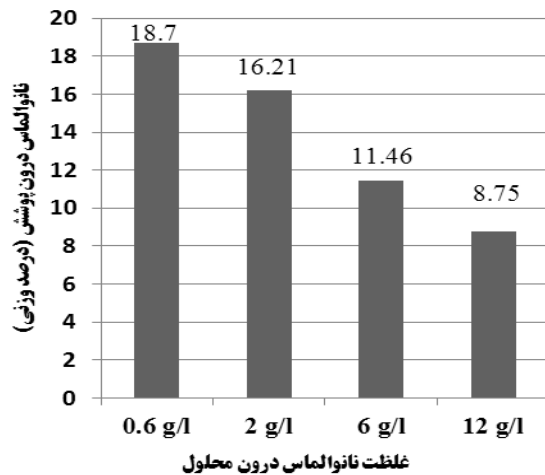
مواد و روش‌ها

به منظور بررسی یکنواختی پوشش و تغییرات مقاومت به سایش لوله‌های فولادی در شرایط کاری، زیرلایه لوله فولادی کم کربن St37 (DIN 17100) با قطر بزرگ ۱۶، قطر کوچک ۱۰ و ارتفاع ۲۰ میلی‌متر انتخاب شده و در ابتدا با سمباده کاربید سیلیسیمی تا شماره ۱۰۰۰ آماده‌سازی شد. مراحل تمیزکاری شامل: ۱) تمیزکاری و اکسیدزدایی در محلول تجاری فروکلین (این محلول محتوی مخلوطی از ترکیبات قلیایی سدیمی مانند هیدروکسید، کربنات، سیلیکات، فسفات و مواد فعال‌ساز سطح آلی می‌باشد) در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد؛ ۲) شستشو با آب گرم به مدت دو دقیقه؛ ۳) تمیزکاری در استون در دستگاه تراسونیک به مدت

پوشش و نانوذرات الماس با میکروسکوپ الکترونی philips ESEM مدل XL30 مجهز به UltraEDS و از سطح پوشش‌ها انجام گرفت؛ اما با توجه به این که با افزایش زمان پوشش‌دهی میزان جذب نانوذرات الماس درون پوشش متغییر بود، محتوای نانوالماس پوشش توسط اسکن خطی از کل زیرلایه و از مقطع عرضی صورت گرفت و متوسط میزان جذب نانوذرات الماس از کل ضخامت به دست آمد. تغییرات مورفولوژی سطح پوشش‌ها و همچنین نحوه توزیع نانوذرات الماس توسط میکروسکوپ الکترونی FESEM مدل MIRA\ TESCAN بررسی شد. نمونه‌های بدون مانت در دستگاه التراسونیک با استون چربی‌زدایی شده و کاملاً با آب مقطر شستشو داده شدند. نمونه‌های مانت شده برای داشتن وضوح تصویر بالاتر به وسیله دستگاه کندوپاش با طلا لایه‌نشانی شدند. ساختار کریستالی پوشش نیکل فسفر معمول و پوشش کامپوزیتی با استفاده از دستگاه XRD STOE مدل STIDY-MP ساخت کشور آلمان (با مونوکروماتیک Cu-ka) با اندازه گام 0.5° و زاویه روبش صفر تا 110° تعیین شدند؛ اما با توجه به نداشتن پیک مشخصه در شمارش‌های پایین از پوشش کامپوزیتی، شمارش آنالیز اشعه ایکس از بالای ۱۶۰۰ CPS آغاز شده است. آنالیزهای انجام شده بر روی الگوهای به‌دست آمده توسط نرم‌افزار Xpert Highscore صورت گرفت. برای تعیین اندازه دانه سه پوشش (ب)، (ج) و (د) و تایید فوق‌ریز شدن ساختار، از میکروسکوپ تونلی روبشی (STM) مدل SS.1 ساخت شرکت ناتسیکو^۱ استفاده شد. میکروسختی پوشش با روش میکرو ویکرز توسط دستگاه Koopa مدل MH₃ با بار ۱۰۰ گرم اندازه‌گیری شد؛ از هر نمونه ۵ سختی گرفته شد و متوسط آن‌ها گزارش شد. عملیات حرارتی نمونه‌ها در کوره المنتی تحت گاز محافظ آرگون صورت گرفته و در هوای آزاد خنک‌سازی آن‌ها انجام شد. بررسی مقاومت به سایش نمونه‌ها توسط روش پین روی دیسک و با استفاده از دستگاه ساخت داخل کشور صورت گرفت. به منظور تهیه نمونه‌های مناسب قابل استفاده در دستگاه پین روی دیسک و با توجه به یکسان بودن ترکیب شیمیایی دو فولاد و هدف‌گذاری پژوهش جهت کاربرد پوشش بر روی یک نمونه قطعه

ASTM B733-97 در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. سختی و مقاومت به سایش پوشش کامپوزیتی نیکل فسفر نانوالماس عملیات حرارتی شده (نمونه الف) با پوشش‌های کامپوزیتی نیکل فسفر نانوالماس (نمونه ب)، نیکل فسفر عملیات حرارتی شده (نمونه ج) و پوشش نیکل فسفر معمول (نمونه د) مقایسه شد. نانوالماس مورد استفاده در این پژوهش، ساخت شرکت سینتا از کشور روسیه سفید با محدوده اندازه کریستالیت‌های ۵ تا ۱۸ نانومتر بود. طبق استاندارد ASTM B 656-97 حجم محلول آبکاری در حالت بهینه $170-85$ cm³ می‌باشد و با توجه به سطح مقطع نمونه انتخاب شده از بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری استفاده شد. نانوذرات الماس به دلیل انرژی سطحی زیادشان به راحتی کلوخه خواهند شد. در نتیجه، پراکنده نمودن آن‌ها قبل و در حین فرایند پوشش‌دهی بسیار حائز اهمیت است؛ بدین منظور طبق کار صورت گرفته توسط عبدی [۲۴] به منظور بهترین پراکندگی با حداقل میزان کلوخه شدن، نانوذرات با مشخصات بهینه (شدت موج ۲۵٪، درصد پالس ۵۰٪ و زمان ۴۵ دقیقه) قبل از اضافه شدن به محلول به وسیله دستگاه التراسونیک پراکنده شدند که پس از فرایند التراسونیک متوسط اندازه کلوخه‌های نانوالماس به ۸۰ نانومتر رسید؛ از طرفی طبق کارهای صورت گرفته توسط قادری [۲۵] و ژو [۲۶] زتا پتانسیل نانو الماس در محلول‌های اسیدی مثبت است. در نتیجه، بهترین عامل یکنواخت شدن توزیع نانوذرات در محلول و جذب آن‌ها در پوشش نیروی مکانیکی پراکنده‌سازی می‌باشد؛ بدین منظور از همزن پروانه‌ای و توسط نیروی همزن مکانیکی از بالا محلول آبکاری درحین پوشش‌دهی همزده شد. طبق استاندارد ASTM B 733-97 همزدن نه تنها باعث یکنواخت شدن و عاری از نواقص شدن پوشش شده بلکه ذرات نانوالماس نیز درحین پوشش‌دهی به‌خوبی پراکنده شده و کلوخه نخواهند شد. همچنین طبق استاندارد ASTM B 578-97 برای ارزیابی سختی پوشش‌های الکترولس زمانی ملزم به گرفتن سختی از سطح نمونه خواهیم بود که حداقل ضخامت پوشش ۷۰ میکرومتر باشد، بدین منظور برای داشتن داده‌های دقیق به دلیل ضخامت پایین این پوشش از مقطع عرضی پوشش‌ها ارزیابی سختی صورت گرفت. در این پژوهش، آنالیز عنصری عناصر درون

فسفر محسوب می‌شود. شکل ۲، نمودار آنالیز اسکن خطی از مقطع عرضی پوشش‌های ایجاد شده از محلول-هایی با غلظت‌های متفاوت نانوالماس را نشان می‌دهد. مشخص است که پوشش ایجاد شده از محلول با غلظت ۰/۶ گرم برلیتر نانوالماس بیش‌ترین مشارکت نانوالماس (۱۸/۷٪ وزنی) را در بین پوشش‌ها دارد. هم‌چنین شکل ۳، آنالیز عنصری از سطح این پوشش را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود پیک مشخصه کربن به آنالیز EDS اضافه شده است و پوشش ایجاد شده از محلول محتوی ۰/۶ گرم بر لیتر دارای ۲۳/۹۵٪ الماس در سطح است. طبق کار صورت گرفته توسط ژانگ ژنگ [۲۷]. نانوالماس قرار گرفته در پوشش الکترولس نیکل می‌تواند از ۱۴٪ وزنی تا ۲۴٪ وزنی باشد؛ هم‌چنین ژیاوتینگ هوان [۲۸] و همکارانش موفق به نشان دادن ۱۵/۴۴٪ نانوالماس در پوشش الکترولس نیکل خود شده‌اند. دلیل مشارکت بالای نانوالماس را می‌توان به غلظت پایین، ویسکوزیته کم محلول آبکاری، پراکنده شدن و شکسته شدن بیش‌تر نانوذرات کلوخه شده توسط نیروی برشی پروانه همزن، پراکنده شدن بهتر نانوذرات توسط دستگاه التراسونیک قبل از اضافه شدن به محلول و قرارگیری بیش‌تر نانوذرات در پوشش نسبت داد.



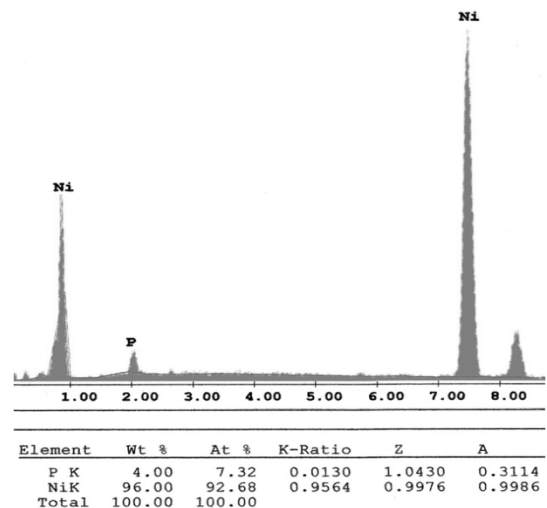
شکل ۲- آنالیز اسکن خطی از پوشش‌های ایجاد شده با غلظت‌های مختلف نانوالماس

صنعتی لوله‌ای شکل، نمونه‌های فولادی دیسکی شکل به قطر ۵۰ میلیمتر و ضخامت ۴ میلیمتر تهیه شده و بر روی آن‌ها پوشش‌دهی صورت گرفت. پین استفاده شده در این آزمون از جنس اکسید آلومینیوم و با سختی ۲۵۰۰ ویکرز بود. آزمون در دمای محیط و میزان رطوبت ۳۰٪ تحت بار ۳۰ نیوتن با سرعت خطی ۳۰ cm/s (۱۴۲ rpm)، در دایره‌ای به قطر ۴cm و به مسافت ۱۰۰۰ متر روی نمونه‌ها انجام شد. در انتها برای بررسی مقاومت به سایش نمونه‌ها و مقایسه آن‌ها باهم نمودار کاهش وزن به مسافت ترسیم شد. برای بررسی نواحی ساییده شده از نمونه‌های (الف) تا (د) نیز از میکروسکوپ استریو مدل ZSM-1001 ساخت شرکت صایران و میکروسکوپ الکترونی استفاده شد.

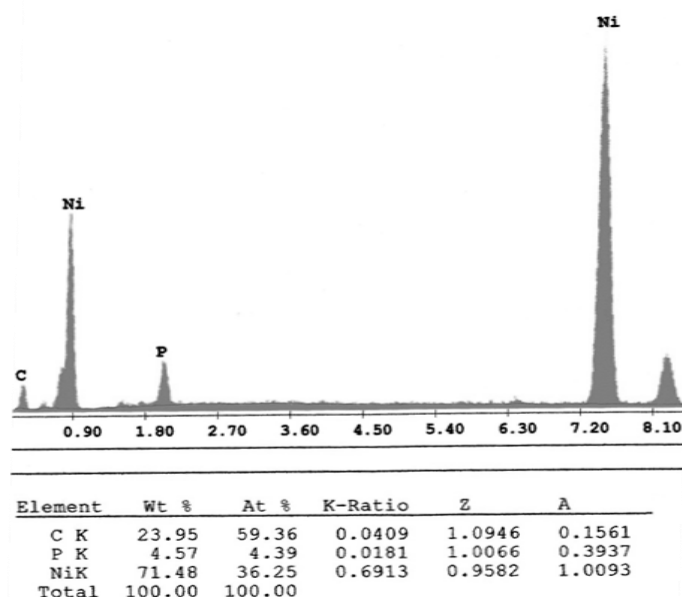
نتایج و بحث

آنالیز عنصری پوشش‌های نیکل فسفر و کامپوزیتی

شکل ۱، آنالیز اسکن خطی از کل مقطع عرضی پوشش نیکل فسفر معمول (بدون نانوذرات الماس) را نشان می‌دهد؛ همان‌گونه که دیده می‌شود، پوشش حاصله دارای ۴٪ وزنی فسفر بوده و جزء پوشش‌های کم



شکل ۱- آنالیز اسکن خطی از کل مقطع عرضی پوشش نیکل فسفر



شکل ۳- آنالیز عنصری از سطح پوشش ایجاد شده از محلولی با غلظت ۰/۶ گرم بر لیتر نانوالماس

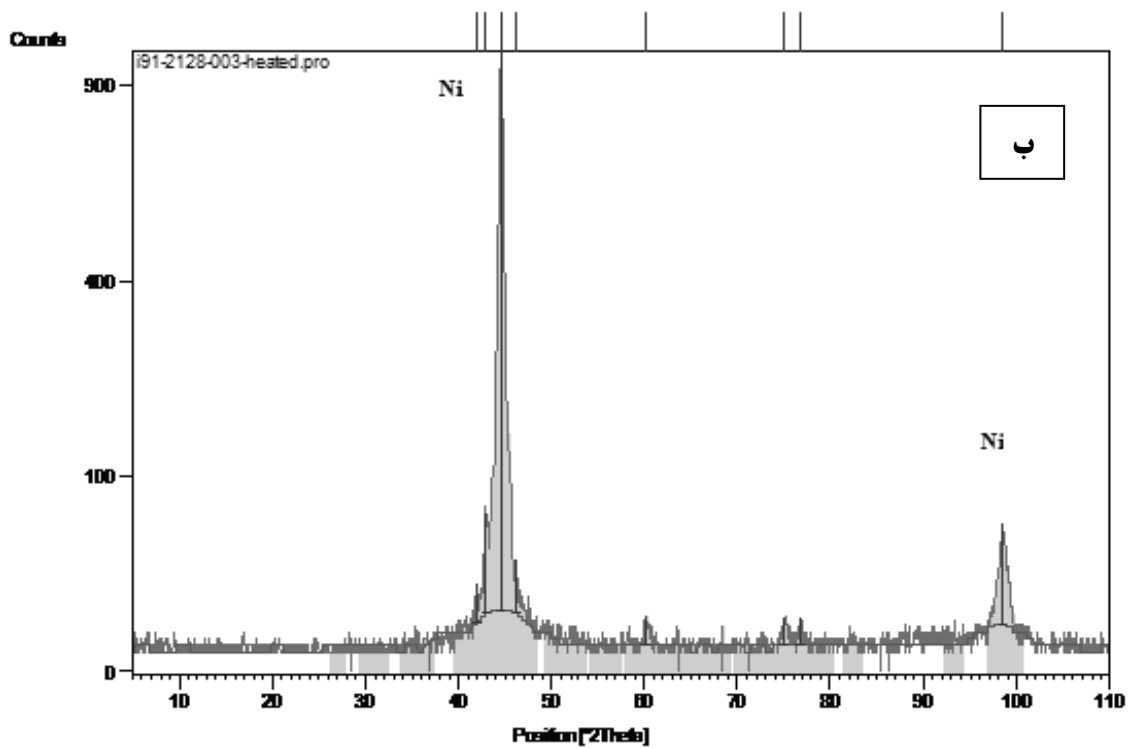
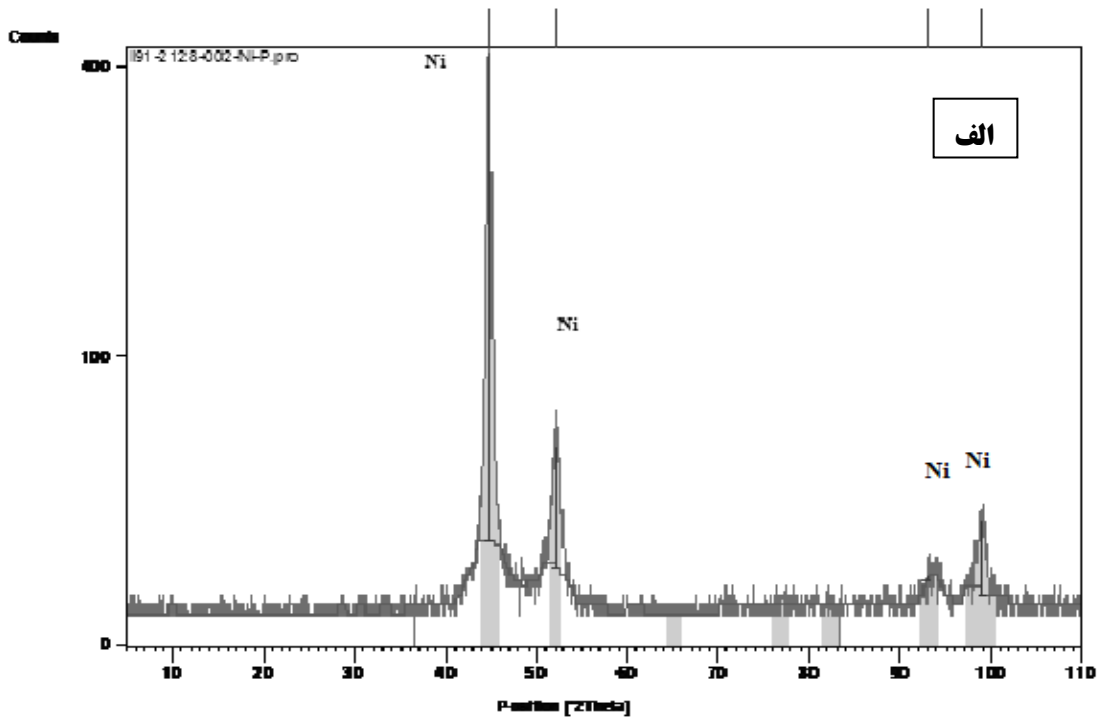
شکل بگیرد. در تصویر با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر هیچ ذره خارجی در سطح پوشش دیده نمی‌شود. با انجام عملیات حرارتی دانه‌ها درشت و مرزدانه‌ها به پیوسته‌اند. ذرات روشن در بزرگنمایی بالا احتمالاً فازهای میانی فسفید نیکل تشکیل شده هستند.

تغییر مورفولوژی و ساختار کریستالی پوشش نیکل فسفر نانوالماس

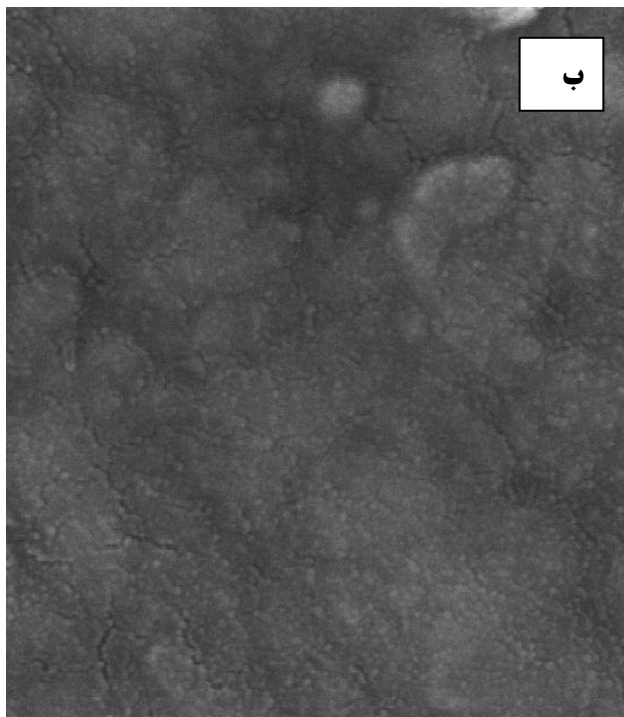
شکل ۶، تغییر ساختار کریستالی پوشش کامپوزیتی را بعد از اضافه شدن نانوذرات الماس به پوشش نشان می‌دهد. بعد از اضافه شدن نانوذرات الماس پیک به شدت پهن شده و به نظر می‌رسد ساختار نانوکریستالی باشد. این نوع پیک در تحقیقات انجام شده توسط مظاهری، عبدلی و هوی ژو نیز مشاهده شد. نانو ذرات الماس مکان‌های بسیار زیادی برای جوانه‌زنی دانه‌های نیکل ایجاد می‌کنند و از طرف دیگر، مانع رشد دانه‌های نیکل خواهند شد. شکل ۷، آنالیز STM تغییرات اندازه دانه پوشش‌های نیکل فسفر معمول را در مقایسه با پوشش کامپوزیتی و عملیات حرارتی شده نشان می‌دهد.

بررسی مورفولوژی و ساختار کریستالی پوشش Ni-P قبل و بعد از عملیات حرارتی

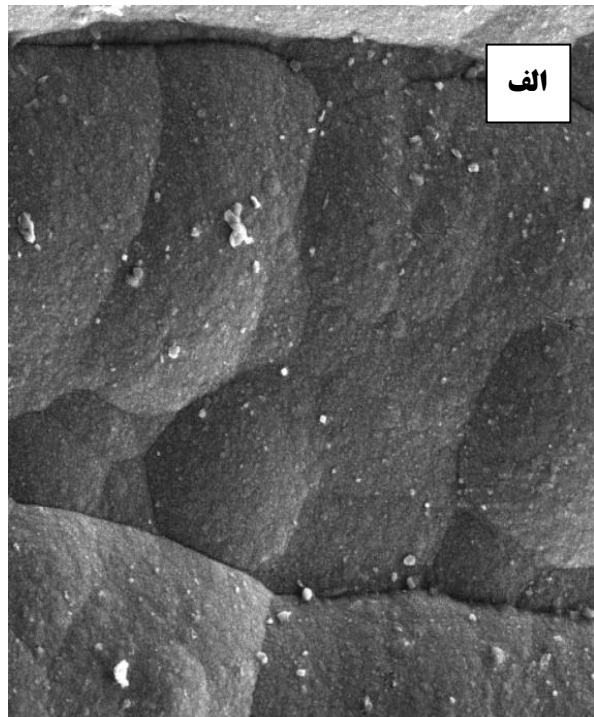
شکل ۴، پیک‌های مشخصه پوشش Ni-P را قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. پوشش Ni-P باتوجه به میزان فسفر موجود در پوشش (۴٪ P) ساختاری نیمه کریستالی دارد که این موضوع با پژوهش‌های صورت گرفته توسط طاهری [۶] و الگوی XRD به دست آمده از ضعیمی [۲۹] از محلولی با pH پنج همخوانی دارد. بعد از عملیات حرارتی شدت پیک حاصله افزایش یافته و ساختار کاملاً کریستالی شده و میزان کمی از فازهای میانی Ni₃P و Ni₅P₂ در ساختار تشکیل شده است. شکل ۵، مورفولوژی سطح این پوشش را در بزرگنمایی‌های ۵۰۰۰ و ۵۰۰۰۰ برابر قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. همان گونه که مشخص است، سطح پوشش قبل از اضافه کردن نانوذرات دارای ساختار گره‌ای شکل و فشرده می‌باشد. تشکیل این نوع ساختار شامل جوانه‌زنی و رشد است. بعد از جوانه زنی، سلول‌ها بزرگ و بزرگ‌تر شده تا اینکه ساختار فشرده



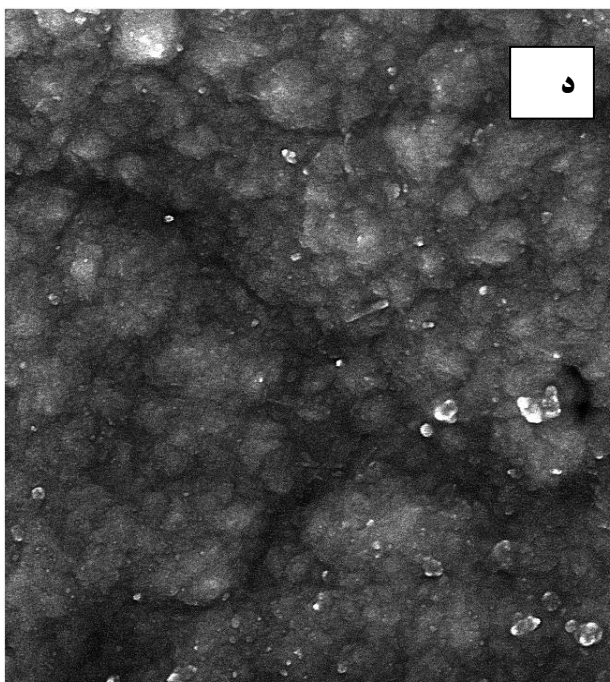
شکل ۴- پیک‌های مشخصه پوشش نیکل فسفر (الف) قبل (ب) بعد از عملیات حرارتی



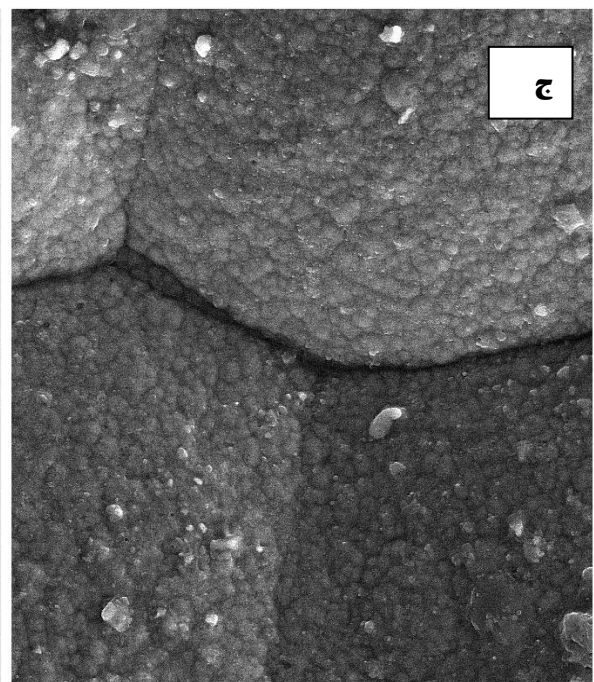
SEM HV: 15.00 kV WD: 5.975 mm
View field: 4.334 μm Det: InBeam
SEM MAG: 50.00 kx Date(m/d/y): 05/05/13
MIRAX TESCAN IROST



SEM HV: 15.00 kV WD: 5.928 mm
View field: 43.34 μm Det: SE
SEM MAG: 5.00 kx Date(m/d/y): 03/09/13
MIRAX TESCAN IROST



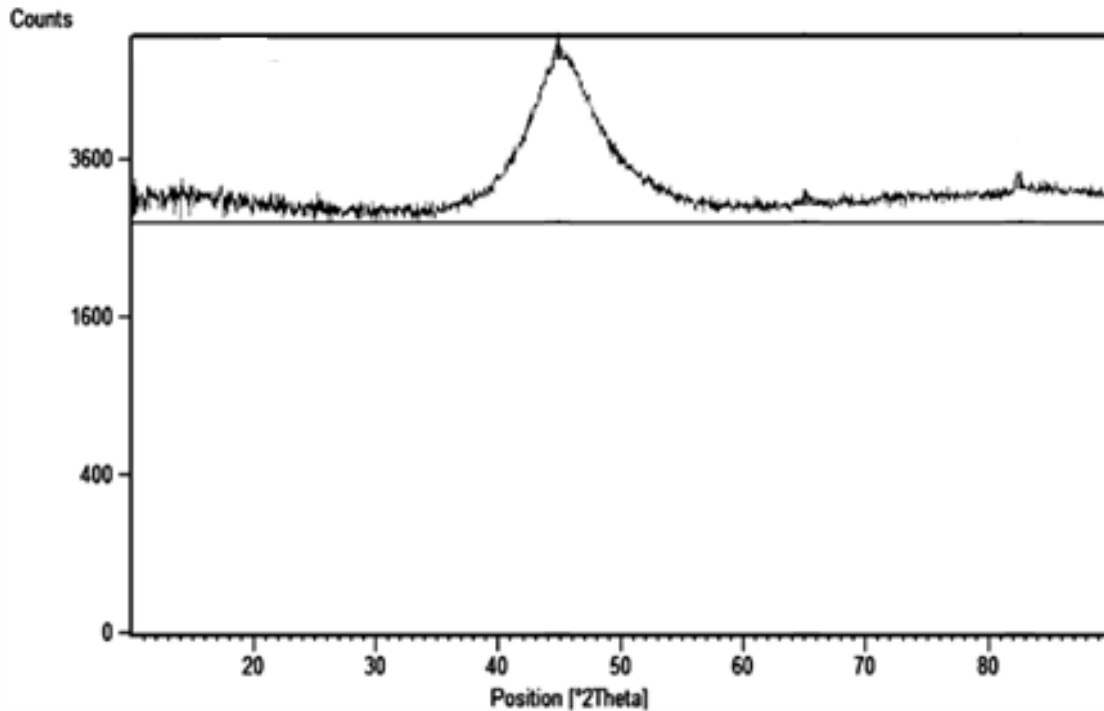
SEM HV: 15.00 kV WD: 5.476 mm
View field: 4.334 μm Det: InBeam
SEM MAG: 50.00 kx Date(m/d/y): 03/09/13
MIRAX TESCAN IROST



SEM HV: 15.00 kV WD: 5.928 mm
View field: 43.34 μm Det: SE
SEM MAG: 5.00 kx Date(m/d/y): 03/09/13
MIRAX TESCAN IROST

شکل ۵- مورفولوژی سطح پوشش نیکل فسفر الف و ب) قبل از عملیات حرارتی ج و د) بعد از

عملیات حرارتی



شکل ۶- پیک مشخصه پوشش نیکل فسفر نانوالماس

ملاحظه می‌شود، سختی با افزایش بهبود پراکندگی نانوذرات الماس درون محلول افزایش یافته است. پوشش ایجاد شده از حمام محتوی ۰/۶ گرم بر لیتر نانوالماس سخت‌تر از سایر پوشش‌ها بوده و سختی آن ۸۸۴ ویکرز است. این سختی ۳۲۴ ویکرز بیش‌تر از پوشش نیکل فسفر معمول است. در کارهای صورت گرفته توسط مظاهری و عبدلی، سختی پوشش کامپوزیتی ایجاد شده از محلولی حاوی یک گرم بر لیتر نانوالماس به ترتیب ۹۵۷ و ۶۷۴ ویکرز گزارش شده است. دلیل افزایش سختی به سخت شدن حرکت نابجایی‌ها با ذرات درون پوشش و قفل شدن آن‌ها توسط مکانیزم اوراوان نسبت داده می‌شود. همچنین چون خود نانوذرات الماس سخت بوده و کروی شکل هستند، به سختی به سایر قسمت‌های پوشش حرکت می‌کنند و قابلیت تغییر شکل پلاستیک پوشش کاهش یافته است. با افزایش غلظت نانوذرات در حمام، ذرات درون پوشش کلوخه بوده و پراکندگی خوبی در پوشش ندارند و از استحکام پوشش کاسته شده است. با اعمال عملیات حرارتی در پوشش نیکل فسفر، معمول سختی به ۸۳۱ و در پوشش کامپوزیتی ایجاد شده از محلول ۰/۶ گرم برلیتر به ۱۲۶۶ ویکرز رسیده است. دلیل این موضوع با توجه به نتایج الگوی XRD،

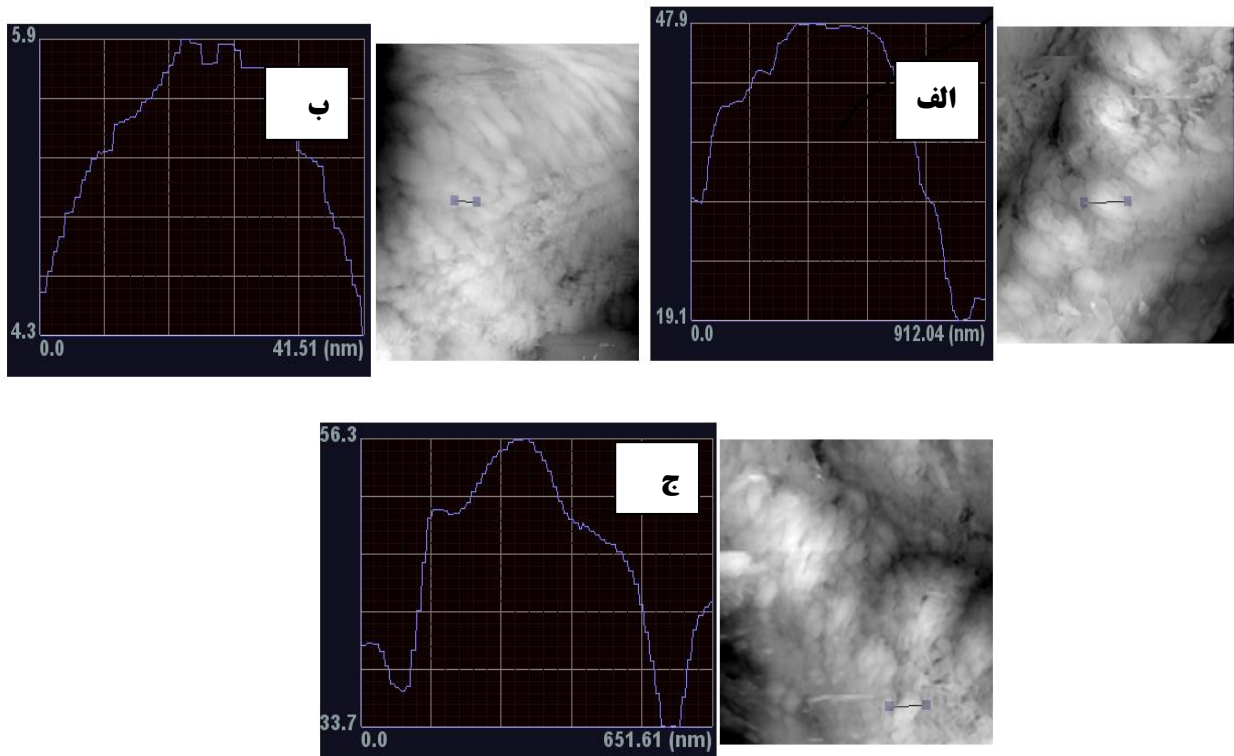
مشخص است که پوشش نیکل فسفر معمول دارای دانه‌های میکرونی است و بعد از اضافه شدن نانوالماس به پوشش اندازه دانه‌ها به ۴۰ نانومتر کاهش یافته است. بعد از عملیات حرارتی پوشش نانوکامپوزیتی دانه‌ها رشد کرده و به ۶۰۰ نانومتر رسیده‌اند که این مقدار کم‌تر از پوشش نیکل فسفر معمول می‌باشد. شکل ۸، تصویر پوشش کامپوزیتی را نشان می‌دهد. در مقایسه‌ای در بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر بین پوشش Ni-P معمول و کامپوزیتی دیده می‌شود که نانوذرات الماس محل جوانه‌زنی دانه‌های نیکل هستند و سبب افزایش سطح تماس پوشش کامپوزیتی شده‌اند. توزیع پراکنده با اندازه‌های کوچک الماس در این پوشش نیز باعث ایجاد ساختار کریستالی فوق‌ریز شده است که با الگوی XRD به دست آمده از پوشش کامپوزیتی همخوانی دارد.

ارزیابی سختی و مقاومت به سایش پوشش‌ها

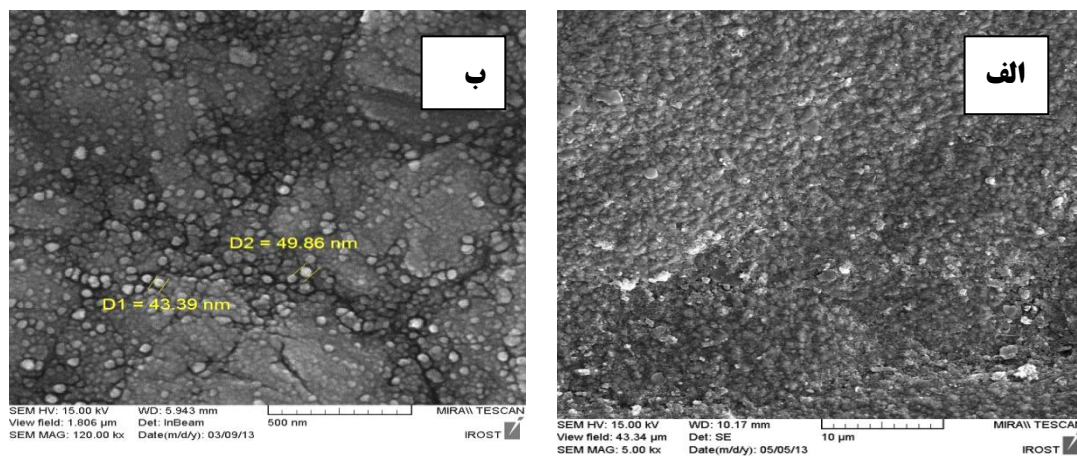
شکل ۹، نمودار سختی انواع پوشش‌های تولید و عملیات حرارتی شده را نشان می‌دهد. همان گونه که

برشی و استحکام بالایی دارد [۳۰]. در نتیجه، این فازهای میانی مانع حرکت و گسترش نابجایی‌ها می‌شوند [۳۱].

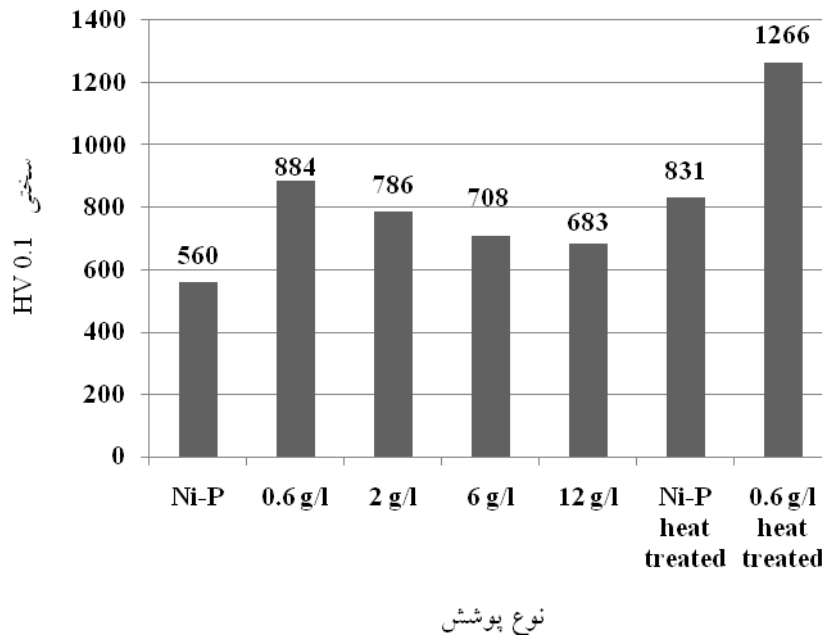
کریستالی شدن کامل ساختار و تشکیل فازهای میانی Ni_3P و Ni_5P_2 است. گزارش شده است Ni_3P ، مدول



شکل ۷ تغییرات اندازه دانه پوشش‌های الف) Ni-P (ب) Ni-P-ND (ج) Ni-P-ND عملیات حرارتی شده



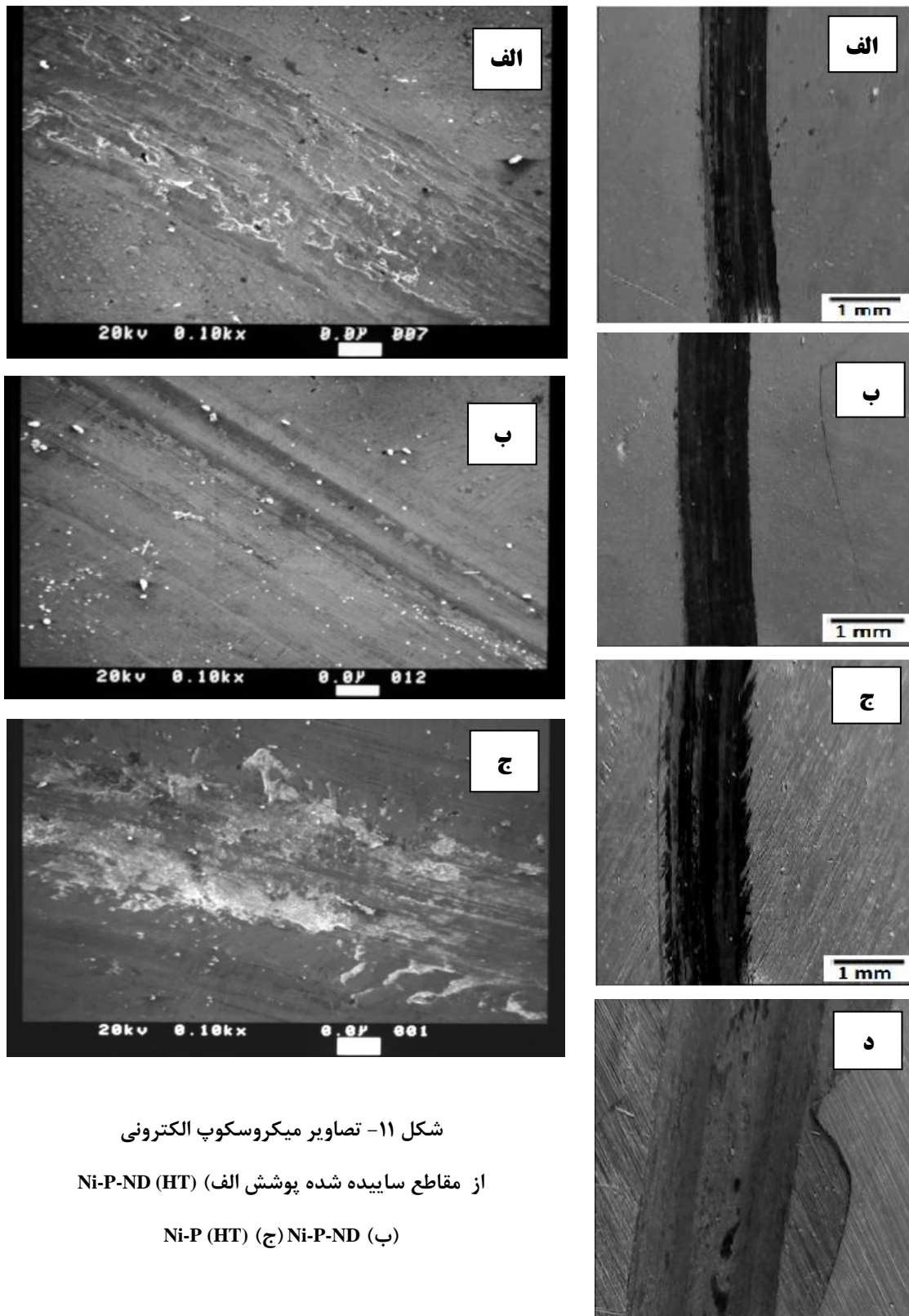
شکل ۸- تصویر مورفولوژی سطح پوشش نیکل فسفر نانوالماس بدون عملیات حرارتی با بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۹- مقایسه بین سختی انواع پوشش‌های کامپوزیتی

در مقایسه بین پوشش‌های (ب) و (ج) سطح پوشش کامپوزیتی یکنواخت‌تر ساییده شده که این موضوع می‌تواند به دلیل پایداری بالای ذرات خودروانکار الماس باشد. در پوشش کامپوزیتی، نانوذرات الماس دارای شکلی کروی بوده و پس از قرار گرفتن در محیط ساییده از سطح پوشش جدا شده و در بین سطح ساییده و سطح پوشش شروع به لغزش می‌کنند و مقاومت به سایش پوشش را افزایش می‌دهند. پراکندگی مناسب و بالای نانوذرات الماس استحکام زمینه نیکل فسفر را طبق مکانیزم اوراوان بهبود بخشیده است. در هر دو پوشش عملیات حرارتی شده (الف و ج) خطوط سفیدرنگی دیده می‌شود که در پوشش نیکل فسفر معمول بیش‌تر است، احتمالاً این موضوع به دلیل تغییر مکانیزم سایش در اثر تغییر ساختار کریستالی پوشش بعد از عملیات حرارتی می‌باشد. سطح ساییده شده در پوشش نیکل فسفر معمول عملیات حرارتی شده، دارای شیارهای عمیق‌تر و خطوط خراشیده است.

شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح نواحی ساییده شده از پوشش‌های الف تا د را نشان می‌دهد. مشخص است که در پوشش‌های کامپوزیتی مقاومت به سایش بسیار بیش‌تر است و سطح به طور یکنواخت‌تر در معرض سایش قرار دارد. در این پوشش‌ها هیچ اثری از سایش چسبنده و خراش دیده نمی‌شود. گزارش شده است، مکانیزم سایش در پوشش‌های نیکل فسفر چسبنده است [۳۲]. در نتیجه، کنده شدن پوشش و رسیدن پین به سطح زیرلایه به خوبی مشخص است. شکل ۱۱ نیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی مقاطع ساییده شده پوشش‌های عملیات حرارتی شده و کامپوزیتی نیکل فسفر نانوالماس را در بزرگنمایی مربوطه نشان می‌دهد. در پوشش‌های کامپوزیتی هیچ اثری از سایش چسبنده و خراش دیده نمی‌شود. گفته شده است: پوشش کامپوزیتی نیکل فسفر الماس عملیات حرارتی شده به دلیل نفوذ نیکل به زیرلایه دارای مقاومت به سایش بهتری خواهد بود [۱۷]. در پوشش کامپوزیتی مکانیزم سایش از چسبنده به ساییده تغییر یافته است.



شکل ۱۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی

از مقاطع ساییده شده پوشش الف) Ni-P-ND (HT)

ب) Ni-P-ND (ج) Ni-P (HT)

شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ نوری سطح نواحی ساییده شده

از پوشش‌های الف) Ni-P-ND (HT)

ب) Ni-P-ND (ج) Ni-P (HT) د) Ni-P

بدون عملیات حرارتی، به طبیعت سخت تر این پوشش نسبت داده می‌شود.

نتیجه گیری

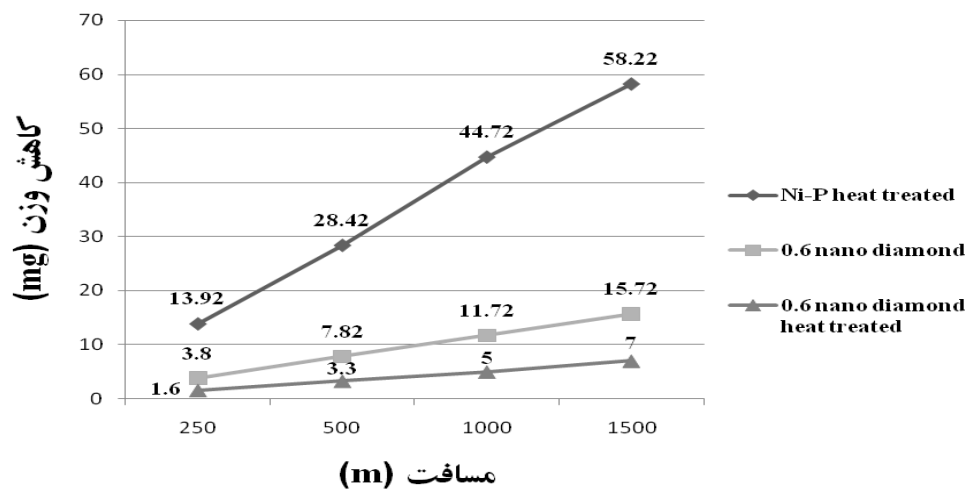
۱- ساختار کریستالی پوشش نیکل فسفر معمول با قرارگیری نانوذرات الماس درون پوشش به ساختار کریستالی فوق ریز تبدیل شده و با انجام عملیات حرارتی فازهای میانی Ni_3P و Ni_5P_2 در ساختار تشکیل شد.

۲- با افزایش مشارکت نانوذرات الماس درون پوشش سختی افزایش یافته و پوشش کامپوزیتی با حداکثر مشارکت نانوالماس با انجام عملیات حرارتی در دمای $400^\circ C$ به مدت ۱ ساعت به علت تشکیل فازهای میانی به میزان حداکثر سختی ۱۲۶۶ ویکرز رسید.

۳- با اضافه شدن نانوذرات الماس درون پوشش (از محلولی حاوی ۰/۶ گرم بر لیتر نانوالماس) در مقایسه با پوشش نیکل فسفر معمول عملیات حرارتی شده، مقاومت به سایش ۳/۷ برابر شد.

۴- در بین پوشش‌های نیکل فسفر و کامپوزیتی، مقاومت به سایش پوشش کامپوزیتی عملیات حرارتی شده در مقایسه با پوشش نیکل فسفر عملیات شده و کامپوزیتی بدون عملیات حرارتی به ترتیب ۸ و ۲ برابر افزایش یافت.

شکل ۱۲، نمودارهای کاهش وزن (بر حسب mg) به مسافت (۱۰۰۰ متر) چهار پوشش ذکر شده و مقایسه مقاومت به سایش آن‌ها را نشان می‌دهد. در این نمودارها، نمودار کاهش وزن نمونه نیکل فسفر معمول دیده نمی‌شود؛ چون این پوشش بعد از قرار گرفتن در تست سایش در همان مسافت ۲۵۰ متر اولیه از بین رفته و بین سایش به زیر لایه رسیده است. همان گونه که مشخص است در مقایسه با پوشش نیکل فسفر معمول با انجام عملیات حرارتی، به دلیل تغییر ساختار کریستالی و سخت تر شدن پوشش مقاومت به سایش پوشش افزایش چشم‌گیری دارد. با اضافه شدن نانو ذرات الماس به پوشش مقاومت به سایش پوشش کامپوزیتی تقریباً ۳/۷ برابر پوشش نیکل فسفر عملیات حرارتی شده است؛ بنابراین این پوشش‌ها برای افزایش مقاومت به سایش زیرلایه‌هایی که امکان عملیات حرارتی در آن‌ها وجود ندارد گزینه بسیار مناسبی می‌باشند. این افزایش مقاومت به سایش به قرارگیری ذرات نانوالماس در زمینه نیکل و جدا شدن این ذرات در حین تست سایش از زمینه نیکل نسبت داده می‌شود. به علاوه اینکه نانوذرات الماس باعث به تأخیر افتادن گسترش نابجایی‌ها می‌شوند؛ هم‌چنین به دلیل ایجاد کردن ساختار کریستالی فوق ریز، مقاومت به سایش پوشش افزایش یافته است. پوشش کامپوزیتی عملیات حرارتی شده نیز حداکثر مقاومت به سایش را داراست. این افزایش مقاومت به سایش نسبت به پوشش



شکل ۱۲- نمودار کاهش وزن بر حسب مسافت پوشش‌های نیکل

فسفر و کامپوزیتی قبل و بعد از عملیات حرارتی

References:

- 1- M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating, fifth edition, chapter18, P.447-458, John Wiley, 2010.
- 2- G.O Mallory, J.B Hajdu, Electroless Plating Fundamentals and Applications, Reprint Edition, American, Electroplaters and Surface Finishers Society, New York, Noyes Publications, 1990.
- 3- G.G Gawrilov , Chemical (Electroless) Nickel Plating, Portcullis Press Ltd, Surrey, 1979.
- 4- D.W Baudrand and the ASM Committee on Electroless, Electroless Nickel Plating, ASM Handbook, Vol 5, 1994.
- 5- K.H Krishnan, S. John, K.N Srinivasan, J. Praveen “An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions—A Review Article”, Metallurgical and Materials Transactions,37, P.1918-1926, 2006.
- 6- R. Taheri, “Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings”, PhD Thesis,, Department of Mechanical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon, 2003.
- 7- J.M Odekerken, U.S Patent. 3,644,183, “Process for coating an object with a bright nickel/chromium coating ” 1972.
- 8- J.N Balaraju, K.S Rajam, “ Electroless Deposition and Characterization of High Phosphorus Ni-P-Si₃N₄ Composite Coatings”, Int. J. Electrochem. Sci. No.2, P. 747 – 761,2007.
- 9- J.N Balaraju, T.S.N Sankara Narayanan, S.K Seshadri “Electroless Ni–P composite coatings”, Journal of Applied Electrochemistry, 33, P. 807–816, 2003.
- 10- N. Feldstein, Electroless Plating Fundamentals and Applications, Electroplaters and Surface Finishers Society, chapter11, New York, Noyes Publications,1990.
- ۱۱- ر. سلیمانی گیلاکجانی و ف. محبوبی، "بررسی رفتار تریبولوژیکی پوشش کامپوزیتی Ni-P-SiC ایجاد شده روی آلیاژ آلومینیوم Al6061 به روش آبکاری شیمیایی"، مجله مواد نوین، دوره ۵، شماره ۱۹، صفحه ۱-۹، ۱۳۹۴.
- 12- C. Gheorghies, G.Carac,” Preparation and Structural Characterization of Nickel/Alumina Nano-Particles Composite Coatings”, J. Optoelectron. Adv. Mater., 8, P.1234–1237, 2006.
- 13- Ch. Li, Y.Wang, Zh. Pan “Wear Resistance Enhancement of Electroless Nanocomposite Coatings Via Incorporation of Alumina Nanoparticles Prepared By Milling”, Materials and Design, 47, P. 443–448, 2013.
- 14- K. Lakoubovski, M.V Baidakova, B.H Wouters, A. Stesmans, “Structure and Defects of Detonation Synthesis Nanodiamond”, Diamond and Related Materials, 9, P. 861-865, 2000.
- 15- H.Matsubara, Y. Abe, Y. Chiba, H. Nishiyama, N. Saito, K. Hodouchi, “Co-deposition Mechanism of Nanodiamond With Electrolessly Plated Nickel films”, Electrochimica Acta, 52, P. 3047-3052, 2007.
- 16- C.C Hung, C.C Lin, H.C Shih, “Tribological Studies of Electroless

Nickel/Diamond Composite Coatings on Steels”, *Diamond & Related Materials*, 17, P. 853-859, 2008.

17- V.V.N Reddy, B. Ramamoorthy “A Study On The Wear Resistance of Electroless Ni-P/Diamond Composite Coatings”, *Wear*, 239, P.111-116, 2000.

18- Y. Zhu, Y. Chen, Ch. Zhu,, “Ni-P-Nanodiamond Composite Electroless Plating”, *Acta Metall. Sin.Engl. Lett*, 23, 6,P. 409-415, 2010.

19- H. Mazaheri, S.R. Allahkaram,” Deposition, Characterization and Electrochemical Evaluation of Ni-P-Nanodiamond Composite Coatings”, *Surface Science*, 258, P. 4574-4580, 2012.

20-M. Abdoli, A. Sabour Rouhaghdam,” Preparation and Characterization of Ni-P/Nanodiamond Coatings:Effects of Surfactants”, *Diamond & Related Materials*, 31, P. 30-37, 2013.

21-H. Xu, Z. Yang, M. Li “Synthesis and Properties of Electroless Ni-P-Nanometer Diamond Composite Coatings”, *Surface & Coatings Technology*, 191, P.161-165, 2005.

۲۲- م. نیک نژاد، م. میرجانی، س. برجی، " بررسی تأثیر تغییرات pH محلول و دوره‌مزن بر سختی و میزان مشارکت نانوالماس در پوشش کامپوزیتی نیکل فسفر نانوالماس ایجاد شده به روش الکترولس " دومین همایش بین المللی و هفتمین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته گری ایران، دانشگاه سمنان، ۱۳۹۲.

23- L.J Durney, “ Electroplating engineering handbook”, fourth edition, hardcover,1984.

۲۴- م. عبدی، " بررسی تاثیر پارامترهای آبکاری بر خواص نانوکامپوزیت الکتروفرم شده مس - الماس"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه مالک اشتر تهران، ۱۳۸۹.

۲۵- ف. قادری و ا. شریفی، "بررسی گروه‌های سطحی نانوالماس سنتز شده به روش انفجاری به وسیله تکنیک FT-IR و زتا سایزر"، همایش ملی مواد نو، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۸۷.

26- Y.W Zhu, X.Q Shen, B.C Wang, “Chemical Mechanical Modification of Nanodiamond in Aqueous System”, *Physics of the Solid State*, 46, 4, p. 681-684, 2004.

27- Y. Zhazheng, L.V Guangshu, C. Gangyi “Study on Technology of Electroless Nanodiamond Composite Coating”, *New Technology & New Process*, 9, P. 50-52, 2006.

28- X.T Huang, C. Gangyi, “Technology For Nanodiamond Electroless Composite Plating and Properties of Coating”, *Applied Mechanics and Materials*, Vol.26-28, P. 843-846, 2010.

29- M.Zaimi, Effect of Bath Condition During Ni-P Electroless plating, *ICCE-17 Conference*, vol 6 , 2009.

30- H.R Ghasemi, A.A Ziaei. D. shahriari, “Tribological Characterization of Electroless Ni-10% P , Coatings at Elevated Test Temperature Under Dry Conditions”, *Int J Adv Manuf Technol*, 62, P. 1063-1070, 2012.

31- M. Ebrahimian-Hosseiniabadi, K. Azari-Dorcheh, S.M Monirvaghefi, “Wear

Behavior of Electroless Ni-P-B₄C Composite Coatings”, *Wear*, 260, P.123–127, 2006.

32- M. Mohammadi, M. Ghorbani, “Wear

and Corrosion Properties of Electroless Nickel Composite Coatings With PTFE and/or MoS₂ Particles”, *J. Coat. Technol. Res.*, 8, P. 527-533, 2011.