

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

محمد حسن بیدرام<sup>۱\*</sup>، کامران امینی<sup>۲</sup>، علی شفیعی<sup>۳</sup>، محمد حسین بینا<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- استادیار، دانشکده مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تیران، تیران، ایران

۳- دانشیار، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۴- دانشجوی دکتری، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، دانشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، تهران، ایران

\* Mh.bidram@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۱۰/۱۷، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۱/۱۷)

## چکیده

در این تحقیق، پوشش کامپوزیتی نیکل-بور-کاربید تنگستن 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-کاربید تنگستن 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 توسط آزمون پین بر روی دیسک در دمای محیط و سختی آن‌ها توسط دستگاه ریزسختی سنج ویکرز اندازه‌گیری شد. نتایج آزمون‌ها نشان داد که ذرات کاربید تنگستن توانسته‌اند به خوبی در زمینه Ni-B جای بگیرند و به صورت همگن در پوشش توزیع شوند. اضافه کردن ذرات کاربید تنگستن 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<sub>3</sub>B افزایش می‌یابد. پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-B-WC 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، کاربید تنگستن، عملیات حرارتی، سختی، مقاومت به سایش.

## ۱- مقدمه

مقاومت به سایش بالا جایگاه مهم و وسیعی را در کاربردهای صنعتی به خود اختصاص داده‌اند. امروزه آبرکاری الکترولس نیکل-بور به دلیل ایجاد سختی و مقاوم به سایش بالا محبوبیت زیادی را به دست آورده است [۲-۳]. خواص پوشش‌های

فرایند الکترولس نیکل جهت پاسخ‌گویی به نیازهای صنعتی در سال ۱۹۴۶ توسط برنر و ریدل<sup>۱</sup> اختراع شد [۱]. پوشش‌های الکترولس نیکل به دلیل داشتن خواص منحصر به فردی نظیر چسبندگی بسیار خوب به زیرلایه، یکنواختی ضخامت، سختی

جهت تشکیل پوشش کامپوزیتی نیکل-بور-کاربید تنگستن، ابتدا پودر کاربید تنگستن در محلولی شامل اسید فلوئوریدریک (۳۰ cc/lit) و اسید نیتریک (۲۰ cc/lit) و فلوئورید آمونیوم (۳ g/lit) فعالسازی شد. پس از آن پودر فعال شده دومرتبه با آب مقطر شستشو و به حمام الکترولس نیکل-بور اضافه شد. به منظور 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.

برای بررسی مورفولوژی سطوح نمونه‌ها از 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 وزن اولیه ۱۰۰ گرم اندازه‌گیری شد. به منظور افزایش دقت و اعتبار نتایج آزمایش میکروسختی، این آزمون ۵ مرتبه بر روی نمونه‌های مشابه تکرار و میانگین نتایج مورد استفاده واقع 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 ۶۵RC و قطر ۵mm به عنوان ماده ساینده استفاده شد. آزمایش سایش در اتمسفر هوا تحت سرعت لغزش  $0.1 \text{ m.s}^{-1}$  تحت نیروی ۴ نیوتن و مسافت لغزش حداکثر ۱۰۰۰ متر انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی مورفولوژی پوشش

مورفولوژی پوشش‌های ایجاد شده بر زیر لایه فولادی در شکل (۱) آورده شده است. این شکل نشان می‌دهد که مورفولوژی این پوشش‌ها به صورت گل‌کلمی<sup>۳</sup> است که برای پوشش‌های الکترولس نیکل-بور کاملاً متداول است [۸-۹]. شکل (۱-ب)، مورفولوژی پوشش کامپوزیتی Ni-B-WC را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که ذرات کاربید تنگستن توانسته‌اند به خوبی در زمینه Ni-B جای بگیرند.

الکترولس نیکل-بور به شدت تحت تأثیر اندازه، مقدار، نحوه توزیع و سختی ذرات اضافه شده به پوشش قرار دارد [۴-۵]. ذرات کاربید تنگستن به دلیل سختی و نقطه ذوب بالا می‌تواند سختی و خواص تریبولوژیکی پوشش را بهبود بخشد [۵]. هم‌چنین تحقیقات دانشمندان نشان داده است که انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت، باعث نانوکریستاله شدن و ایجاد فازهای سخت در پوشش‌های الکترولس نیکل می‌شود. این امر سختی و مقاومت به سایش پوشش را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد [۶-۷]. به‌همین منظور، هدف از تحقیق حاضر بررسی افزودن ذرات کاربید تنگستن به پوشش الکترولس نیکل-بور و تأثیر عملیات حرارتی بر خواص آن است.

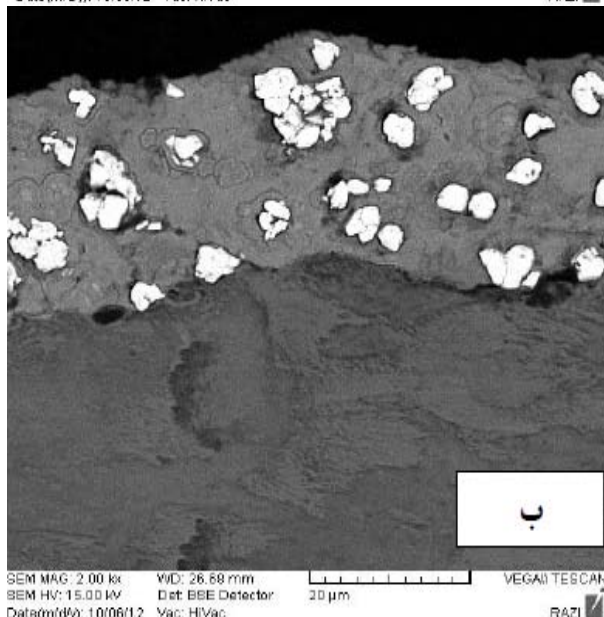
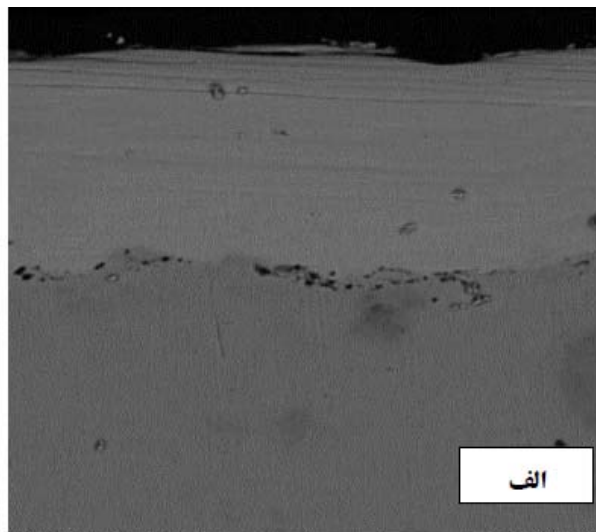
#### ۲- مواد و روش تحقیق

نمونه‌های دیسکی شکل با ضخامت ۵ mm و قطر ۵۰ mm از جنس فولاد Ck45 تهیه و توسط ذرات سیلیس با اندازه متوسط ۱۰۰ میکرون ماسه‌پاشی شدند. عملیات ماسه‌پاشی نمونه‌ها قبل از اجرای مرحله پوشش‌دهی، به‌منظور افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه صورت گرفت. پس از عملیات ماسه‌پاشی، بر روی نمونه‌ها پوشش‌های الکترولس نیکل-بور و کامپوزیتی نیکل-بور-کاربید تنگستن داده شد. به منظور ایجاد پوشش الکترولس نیکل-بور، حمامی مطابق با جدول (۱) ساخته و عملیات پوشش‌دهی در pH ۱۲/۵ و دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت.

جدول (۱): ترکیب شیمیای حمام الکترولس نیکل-بور

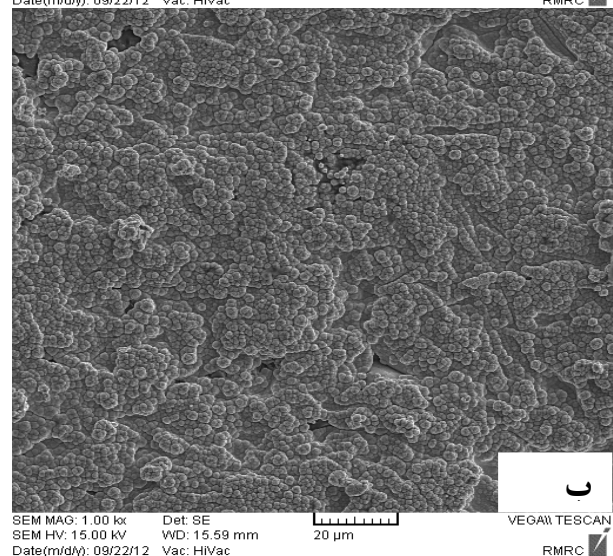
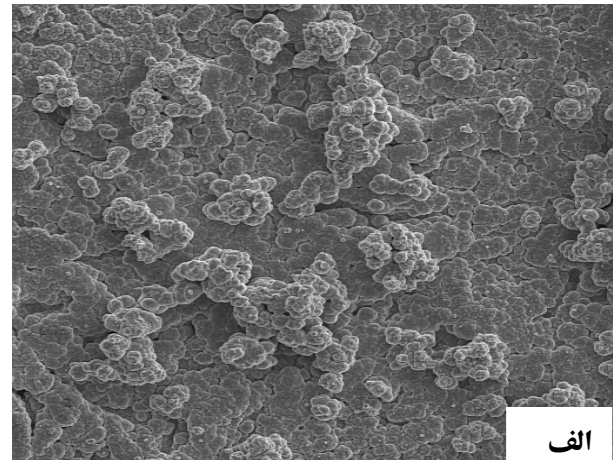
نام ماده	غلظت (گرم بر لیتر)
کلرید نیکل	۲۰
بورهیدرید سدیم	۱
اتیلن دی آمین	۶۴
هیدروکسید سدیم	۴۰
نیتريد سرب ( $\text{pb}^{2+}$ )	۰/۰۱

خارجی استفاده نمی شود در نتیجه ضخامت پوشش یکنواخت شده و تمام گوشه‌ها، زاویه‌ها و حفرات نیز شامل این یکنواختی می شوند [۱۲]. شکل (۲) نشان می دهد که ضخامت پوشش‌های ایجاد شده حدود ۳۰ میکرون است. در شکل (۲-ب) توزیع همگن ذرات کاربید تنگستن در سراسر پوشش به وضوح مشخص است. درصد حجمی پودر WC موجود در پوشش به کمک نرم افزار Clemex بر اساس استاندارد ASTM E2109 محاسبه شد و برابر با ۱۸٪ بود.



شکل (۲): تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح

مقطع پوشش الکترولس: الف) Ni-B-ب) Ni-B-WC



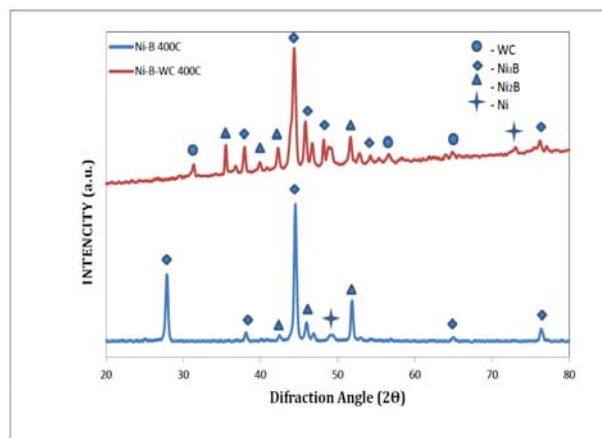
شکل (۱): تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از

پوشش: الف) نیکل-بور و ب) کامپوزیتی Ni-B-WC

شکل (۱-الف) نشان می دهد که تخلخل پوشش‌های الکترولس Ni-B زیاد است. وجود ذرات WC باعث بوجود آمدن مناطق جدید جوانه زنی شده که این امر سبب ریزتر شدن ساختار و کاهش تخلخل پوشش نسبت به حالت بدون ذره می شود (شکل ۱-ب). این پدیده در تحقیقات محققین دیگر نیز گزارش شده است [۱۰-۱۱].

### ۲-۳- بررسی سطح مقطع پوشش

شکل (۲) سطح مقطع پوشش‌های ایجاد شده در این تحقیق را نشان می دهد همان طوری که در این شکل مشخص است این پوشش‌ها که روی زیر لایه رسوب کرده اند، بسیار یکنواخت بوده و اتصال خوبی را به زیر لایه نشان می دهند. در روش الکترولس از جریان



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

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 نانو کریستاله شدن ساختار می‌شود حضور ذرات کاربید تنگستن نیز به عنوان فاز دوم در زمینه به ریز شدن ساختار پوشش الکترولس کامپوزیتی کمک کرده و تاثیر به سزایی داشته است. پوشش حاصله پس از عملیات حرارتی دارای اندازه متوسط دانه ۳۵ نانومتر است.

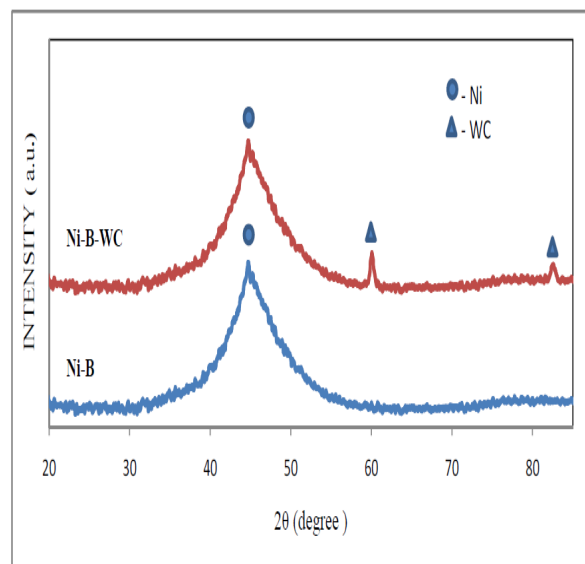
### ۳-۴- بررسی سختی پوشش

جدول (۲) سختی پوشش‌های ایجاد شده در این تحقیق را قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت نشان می‌دهد. همان‌طوری 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 کاربید تنگستن به پوشش الکترولس 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  $Ni_3B$  در ساختار شده است که این امر سختی این پوشش‌ها را تا حد زیادی افزایش می‌دهد [۱۳].

### ۳-۳- بررسی ساختار پوشش

شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های ایجاد شده در این تحقیق را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که پوشش‌های ایجاد شده دارای مخلوطی از ریز ساختار آمورف و کریستالی است [۱۲].

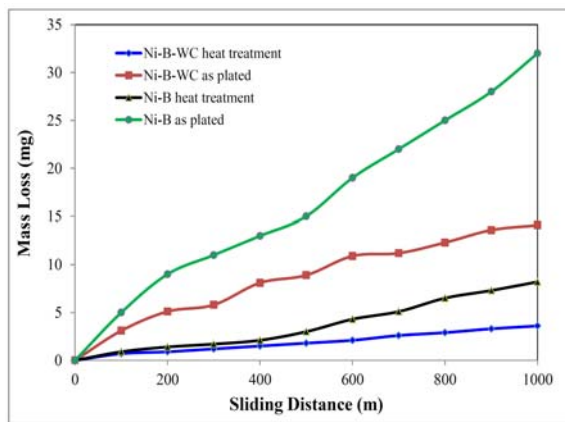
الگوی مربوط به پوشش الکترولس نیکل-بور - کاربید تنگستن علاوه بر حضور فاز آمورف و نانو کریستالی نشان دهنده حضور ذرات کاربید تنگستن در پوشش است. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی با نتایج حاصل از الگوی تفرق اشعه ایکس تطابق خوبی دارد.



شکل (۳): الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های ایجاد شده در این تحقیق

شکل (۴) الگوی XRD پوشش‌های حاصل شده در این تحقیق 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 می‌باشد، بدین معنی که به جای فاز آمورف، پیک‌های واضحی از دو فاز سخت کریستالی  $Ni_3B$  و  $Ni_2B$  تشکیل شده است. در الگوی XRD پوشش کامپوزیتی نیکل-بور - کاربید تنگستن علاوه بر این فازها، پیک‌های کاربید تنگستن نیز کاملاً مشخص هستند.

حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت است. این امر نشانگر تشکیل و رسوب فازهای پایدار بین فلزی  $Ni_2B$  و  $Ni_3B$  در طی کریستالیزاسیون فاز آمورف می باشد که قبلا در الگوهای پراش پرتو ایکس نیز مشاهده شد. این نتایج با نتایج حاصل از آزمون سختی تطابق خوبی دارد.



شکل (۵): نمودارهای کاهش وزن بر حسب مسافت طی شده پوشش های ایجاد شده در این تحقیق

تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطوح سایش پوشش کامپوزیتی Ni-B-WC قبل و بعد از عملیات حرارتی در شکل (۶) ارائه شده است.

شکل (۶-الف) نشان می دهد که در سطح سایش پوشش نمونه خام مناطقی ایجاد شده که به دلیل سختی پایین پوشش و عدم تشکیل فاز نانوکریستالی، 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 می توان نتیجه گرفت مکانیزم غالب در سایش این نمونه، مکانیزم سایش چسبان است [۱۵].

شکل (۶-ب) نشان دهنده سطح سایش نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت می باشد. عملیات حرارتی در این دما سبب می شود که ساختار آمورف به ساختار نانوکریستالی تبدیل شده و در نتیجه سطح سایش آن نسبت به حالت خام کاهش یابد. با توجه به این تصویر می توان

جدول (۲): سختی پوشش های ایجاد شده در این تحقیق قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت

پوشش	عملیات حرارتی	میانگین سختی (ویکرز)
نیکل-بور	-	۶۷۵
نیکل-بور	۴۰۰°C - ۱ ساعت	۱۰۸۰
نیکل-بور-کاربید تنگستن	-	۸۱۰
نیکل-بور-کاربید تنگستن	۴۰۰°C - ۱ ساعت	۱۴۵۶

جدول (۲) نشان می دهد که بیشترین سختی مربوط به پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-B-WC عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت است. علت این افزایش سختی دو عامل است: اولاً تشکیل و رسوب فازهای پایدار بین فلزی  $Ni_2B$  و  $Ni_3B$  در طی کریستالیزاسیون فاز آمورف (فاز  $Ni_3B$  استحکام و مدول برشی بالایی دارد) و ثانیاً وجود ذرات سخت WC توزیع شده در پوشش Ni-B می باشد.

این ذرات سخت موجود در زمینه سبب می شود که میزان تغییر فرم پلاستیکی زمینه پوشش کمتر شده و ساختار پوشش نیز ریزتر شود لذا سختی پوشش افزایش چشمگیری پیدا می کند [۱۴].

### ۳-۵- بررسی رفتار سایشی پوشش

شکل (۵) نمودارهای کاهش وزن بر حسب مسافت طی شده پوشش های ایجاد شده در این تحقیق را قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می دهد. این شکل نشان می دهد که پوشش کامپوزیتی، مقاومت به سایش بسیار بهتری نسبت به پوشش الکترولس نیکل-بور دارد. همان طور که در این شکل دیده می شود نمونه هایی که عملیات حرارتی شده اند، کمترین کاهش وزن و بیشترین کاهش وزن مربوط به نمونه های 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-WC عملیات

#### ۴- نتیجه گیری

۱- 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.

۲- ذرات کاربید تنگستن توانسته‌اند به خوبی در زمینه Ni-B

جای بگیرند و به صورت همگن در پوشش توزیع شوند.

۳- اضافه کردن ذرات کاربید تنگستن به پوشش الکترولس نیکل-بور باعث افزایش سختی و مقاومت به سایش پوشش می‌گردد.

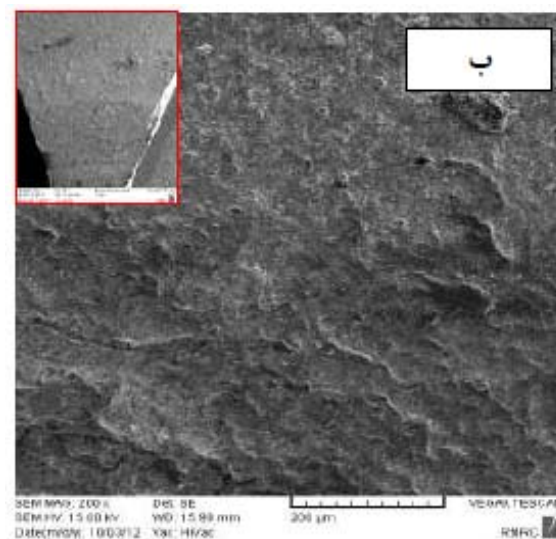
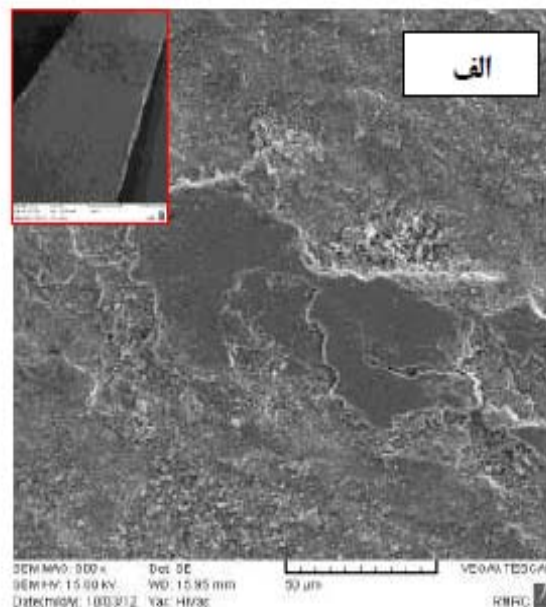
۴- عملیات حرارتی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  باعث ایجاد ساختار نانوکریستالی شده و بنابراین سختی و مقاومت به سایش پوشش به دلیل تغییر ساختار از آمورف به کریستالی و ایجاد فاز سخت  $\text{Ni}_3\text{B}$  افزایش می‌یابد.

۵- بیشترین سختی و مقاومت به سایش مربوط به پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-B-WC عملیات حرارتی شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت است.

#### ۶- مراجع

- [1] J. N. Balaraju, T. S. N. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri, "Proceedings of the International Conference on Advanced Surface Science Engineering", Indian Society of Analytical Scientists, 2002, Vol. 6, pp. 135-154.
- [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 Finishin, Vol. 74, No. 2, pp. 60-63, 2001.
- [4] G. Laitinen, "Electroless Nickels and Their Applications in the Aircraft Industry", Metal Finishing, Vol. 90, pp. 13-15, 1998.
- [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, Vol. 37, pp. 61- 65, 2005.
- [6] V. Gawne, D.T. Malo, "Engineering Properties of Chromium Plating and Electroless and Electroplate Nickel", Surface Engineering, Vol. 4, No. 3, pp. 239-244, 1988.

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 (۶): تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح سایش پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-B-WC: الف) قبل از عملیات حرارتی، ب) بعد از عملیات حرارتی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت

- [13] 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, pp. 3095-3099, 2010.
- [14] M. Ebrahimiyan-Hosseiniabadi, K. AzariDorcheh, S.M. MoonirVaghefi, "Wear Behavior of Electroless Ni-P-B4C Composite Coatings", *Wear*, Vol. 260, pp. 123-127, 2006.
- [15] W. Chen, W.Gao, Y. He, "A Novel Electroless Plating of Ni-P-TiO<sub>2</sub> Nano-Composite Coatings", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 2493-2498, 2010.
- [7] D. Baudrand, *ASM Metals Handbook, Surface Engineering*, Vol. 5, pp. 401- 460, 1992.
- [8] S. H. Park, D. N. Lee, "Improving Hardness of Electroless Ni-B Coatings Using optimized Deposition Conditions and Annealing ", *Materials and Design*, Vol. 29, pp.1412-1418, 2008.
- [9] R. Parkinson, "Properties And applications of Electroless Nickel", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 8, pp. 1-37, 1997.
- [10] L. Guang-yu, "Deposition of Electroless Ni-P/Ni-W-P Duplex Coatings on AZ91D Magnesium Alloy ", *Metal Finishing*, Vol. 18, pp. 323-328, 2008.
- [11] R. Juskenas, I. Valsiunas, V. Pakstas, R. Giraitis, " On the State of Win Electrodeposited NiW Alloys", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 2616-2620, 2009.
- [12] E. Williams, C. Davison, "Review of the Capabilities and properties of Electroless Plated Thin Film Media for Rigid Memory Disks", *Electrochemical Society*, Vol. 13, pp. 3260-3269, 2001.

### ۷- پی نوشت

- 1- Brenner
- 2- Riedel
- 3- Cauliflower