

# اعمال پوشش نانو کامپوزیتی Ni-B-ZrO<sub>2</sub> به روش الکترولس بر روی فولاد CK45 و بررسی خواص تریبولوژیکی و مقاومت به خوردگی آن

یاسر ذاکری نیا<sup>۱</sup>، رضا بازرگان لاری<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی،

مرودشت، فارس، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، فارس، ایران

\*rbazarganlari@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۴/۲۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۲۹)

## چکیده

پوشش الکترولس نیکل - بور معمولاً به دلیل مقاومت به سایش و خوردگی خوبی که دارد مورد توجه است. الکترولس نیکل - بور از طریق احیا شیمیایی کنترل شده یون نیکل روی سطح کاتالیتیک ایجاد می‌گردد و تا وقتی که سطح با محلول در تماس است واکنش ادامه می‌یابد. در این پژوهش پوشش نانو کامپوزیتی Ni-B-ZrO<sub>2</sub> با افزودن ۴ g/l نانو ذرات ZrO<sub>2</sub> در محلول الکترولس نیکل - بور بر روی نمونه‌هایی از جنس فولاد CK45 ایجاد گردید، سپس نمونه‌ها ی پوشش داده شده تحت عملیات حرارتی به مدت یک ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به EDX مورد بررسی قرار گرفت. رفتار خوردگی الکتروشیمیایی پوشش‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl نشان داد که با اضافه کردن نانو ذرات ZrO<sub>2</sub> مقاومت به خوردگی پوشش‌ها بهبود می‌یابد. حضور ذرات زیرکونیا در پوشش باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی از  $8 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  به  $4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  می‌شود. طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که پوشش‌ها پس از عملیات حرارتی اثر حفاظتی نداشته و زیرلایه به شدت در معرض خوردگی قرار می‌گیرد. رفتار سایشی پوشش‌ها بوسیله آزمون پین بر روی دیسک در دمای محیط و سختی آنها بوسیله دستگاه ریزسختی سنجی ویکرز اندازه گیری شد. نتایج نشان داد اضافه کردن نانو ذرات زیرکونیا به مقدار ۴ g/l باعث افزایش سختی از ۵۸۶ HV به ۶۵۰ HV می‌گردد و مقاومت به سایش پوشش بهبود می‌یابد. پوشش نمونه‌های کامپوزیتی نیکل - بور - زیرکونیا بدون عملیات حرارتی بهترین نتیجه همزمان برای سه پارامتر سختی بالا، مقاومت به سایش خوب و مقاومت به خوردگی عالی را داشت.

## کلمات کلیدی:

نانو کامپوزیت، ZrO<sub>2</sub>، الکترولس، نیکل - بور، پوشش.

## ۱- مقدمه

هدف ایجاد پوشش فلزی پیوسته و یکنواخت استفاده می‌شود. آبکاری الکترولس را همچنین تحت عنوان آبکاری خودکاتالیتیکی نیز می‌نامند، زیرا قابلیت تشکیل بر روی فلزات و

الکترولس نیکل روشی برای ایجاد پوشش نیکل بدون اعمال جریان خارجی است و الکترونهای مورد نیاز بوسیله واکنش‌های شیمیایی درون حمام تأمین می‌شود. از فرایند الکترولس نیکل با

از آنجائی که سختی پوشش‌های Ni-B بسیار بالاتر از پوشش‌های Ni-P بوده و با اعمال یک سیکل عملیات حرارتی مناسب می‌توان به سختی برابر و یا حتی بیشتر از سختی پوشش کروم سخت رسید و همچنین با توجه به مقاومت سایش بالای این نوع پوشش‌ها، پوشش‌های Ni-B به شدت مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲ و ۴].

چسبندگی پوشش‌های الکترولس نیکل به اکثر فلزات بسیار عالی است. واکنش جانشینی اولیه که روی سطح اکتیو فلزات انجام می‌گیرد به همراه توانایی حمام برای جدا کردن ذرات ریز، امکان ایجاد پوششی با باند فلزی و مکانیکی خوب با زمینه را فراهم خواهد کرد [۴].

زیرکونیا یا اکسید زیرکونیوم ( $ZrO_2$ ) یکی از اکسیدهای پرکاربرد در صنعت است. زیرکونیا به دلیل فشار بخار پایین آن نسبت به سرامیک‌های هم خانواده خود همچون آلومینا معمولاً از مقاومت به خوردگی بالاتری برخوردار است. زیرکونیا به دلیل استحاله فازی می‌تواند به واسطه مکانیزم‌های مختلفی چون انحراف مسیر ترک، ایجاد تنش‌های فشاری بر لب‌های ترک و ایجاد ریز ترک‌ها انرژی گسترش ترک را کاهش داده و باعث کند شدن رشد ترک شود. به این ترتیب حضور زیرکونیا به عنوان فاز ثانویه در سرامیک‌های مختلف باعث افزایش چقرمگی می‌شود [۵].

تحقیقات صورت گرفته عمدتاً مرتبط با افزودن نانو ذرات به پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر بوده است [۵].

در این پژوهش با استفاده از نانو ذرات زیرکونیا، پوشش کامپوزیتی نیکل - بور - زیرکونیا تهیه شده و نقش نانو ذرات زیرکونیا در رفتار تریبولوژیکی پوشش‌ها و مقاومت به خوردگی آنها قبل و بعد از عملیات حرارتی در  $400^\circ C$  بررسی شده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

جهت انجام آزمون‌های مربوطه نمونه‌ها در ابعاد  $25 \times 25$  میلیمتر و ضخامت ۳mm از جنس فولاد CK45 تهیه و برای آماده سازی سطح نمونه‌ها از سنباده‌های ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۵۰۰ استفاده

موادی را دارد که از نظر کاتالیتیکی فعال هستند [۱]. در فرایند آبکاری الکترولس، یون‌های فلزی و عامل احیاکننده فقط در حضور کاتالیزور با یکدیگر واکنش داده و بنابراین برای شروع واکنش احیا، مواد پایه باید فعال شده باشند و یا اینکه سطح زیرلایه را باید توسط کاتالیزورهای مناسب فعال نمود [۲].

در بین پوشش‌های مختلف تولیدشده به روش الکترولس، پوشش‌های پایه نیکل به دلیل داشتن مقاومت بالای خوردگی و سایشی اهمیت به سزایی دارند و به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته اند [۳].

یکی از مهم‌ترین ویژگی پوشش‌های الکترولس نیکل، مقاومت خوردگی آنها است. به طور کلی سرعت خوردگی این پوشش‌ها در تمامی آزمون‌های خوردگی به جز آزمون اسید فسفریک ۷۵ درصد حجمی، با آلیاژ نیکل ۱۲۰۰ و فولادهای زنگ‌نزن آستینیتی قابل مقایسه است. در ضمن استفاده از این پوشش‌ها خصوصاً در صنایع شیمیایی و صنعت نفت نسبت به مواد دیگر مزایای اقتصادی عمده‌ای دارد. به عنوان مثال، دریچه‌های مورد استفاده در صنعت نفت با پوشش‌هایی به ضخامت ۷۵ میکرون در اکثر محیط‌ها، حفاظتی معادل فولادهای زنگ‌نزن ارابه می‌دهند در حالی که هزینه صرف شده، یک سوم هزینه دریچه‌های مشابهی است که از فولاد زنگ‌نزن ساخته می‌شوند [۳].

متأسفانه اکثر پوشش‌های فلزی ذاتاً متخلخل بوده و بنابراین نمی‌توان از آنها به عنوان مانعی در برابر خوردگی استفاده کرد. با توسعه و پیشرفت پوشش‌های الکترولس نیکل این مساله تا حدود زیادی برطرف شده است. به واسطه مقاومت شیمیایی و کاهش میزان تخلخل در این پوشش‌ها، از آنها استفاده‌های زیادی در محیط‌های خورنده می‌شود [۳-۴].

سختی پوشش‌های الکترولس نیکل یکی از مهم‌ترین دلایل کاربردهای صنعتی آن است. سختی پوشش‌های رسوب الکترولیتیکی نیکل در اثر عملیات حرارتی به دلیل تبلور مجدد و رشد دانه کاهش یافته در صورتی که در پوشش‌های الکترولس نیکل، سختی تا حد پوشش‌های کروم سخت افزایش می‌یابد [۳].

ترکیب شیمیایی	نیکل - بور g/l	نیکل - بور - زیرکونیا (g/l)
کلرید نیکل	۳۰	۳۰
بوروهیدرید سدیم	۱	۱
اتیلن دی آمین	۹۰	۹۰
هیدروکسید سدیم	۹۰	۹۰
استات تالیوم	۰/۰۱۸	۰/۰۱۸
زیرکونیا (۲۰nm)	-	۴

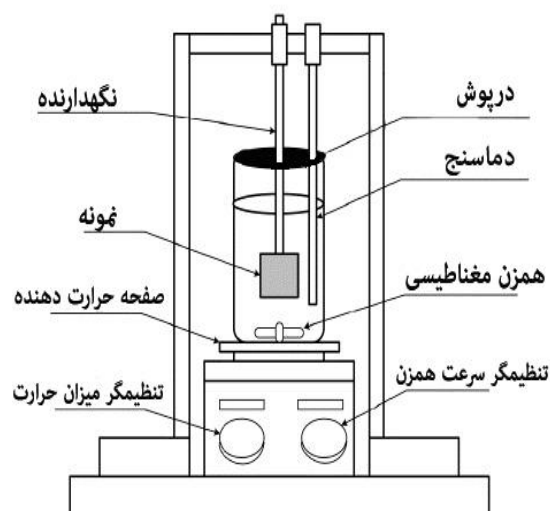
جدول(۲): شرایط عملیاتی حمام پوشش [۶]

متغیرها	شرایط حمام
pH	۱۴
دما	۹۵±۱°C
سرعت حرکت محلول حین پوشش دهی	۳۰۰ rpm
مدت زمان پوشش دهی	۶۰ دقیقه

جهت تشکیل پوشش کامپوزیتی نیکل - بور - زیرکونیا، پودر اکسید زیرکونیم به مدت ۱۰ دقیقه در محلول  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  کلرید قلع اچ گردید و پس از شستشو با آب دیونیزه شده به مدت ۱۰ ثانیه در محلول  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \times 1/4$  کلرید پالادیوم فعالسازی شد. در انتها پس از شستشو به محلول الکترولس اضافه گردید [۷].

در این پژوهش از نانو ذرات ( US Research Nanomaterials, )  $\text{ZrO}_2$  (20nm با خلوص ۹۹/۹۵٪ برای ایجاد پوشش کامپوزیتی استفاده گردید ( شکل (۲)).

شد. سپس نمونه‌ها در استون به مدت ۱۵ دقیقه و در محلول قلیایی  $20 \text{ g/l}$  کربنات سدیم به مدت ۱۰ دقیقه تمیزکاری و چربی زدایی شدند. قبل از غوطه وری در حمام الکترولس و بمنظور افزایش چسبندگی پوشش به سطح زیر لایه نمونه‌ها در محلول اسید کلریدریک ۵۰ درصد حجمی جهت فعال سازی به مدت ۳۰ ثانیه اچ گردیدند و پس از شستشوی کامل با آب مقطر به حمام الکترولس منتقل شدند. نمای شماتیک پوشش دهی به روش الکترولس در شکل (۱) آورده شده است. در پژوهش صورت گرفته توسط مصطفی آنیک و همکاران ترکیب شیمیایی و شرایط عملیاتی حمام الکترولس نیکل - بور بر روی خواص پوشش بوجود آمده بررسی شده است [۶]. مطابق این پژوهش ترکیب شیمیایی و شرایط حمام الکترولس نیکل - بور و الکترولس نیکل - بور - زیرکونیا به صورت جدول‌های (۱) و (۲) در نظر گرفته شد. در جدول (۱) کلرید نیکل به عنوان منبع نیکل، بوروهیدرید سدیم به عنوان عامل احیا کننده، اتیلن دی آمین عامل کمپلکس ساز برای کنترل نیکل آزاد، هیدروکسید سدیم به عنوان عامل بافری که محلول را در مقابل تغییرات pH ناشی از هیدروژن تولید شده مقاوم سازد و استات تالیوم بعنوان پایدار کننده محلول الکترولس نیکل استفاده شدند [۲].



شکل(۱): نمای شماتیک رسوب دهی بر روی قطعات به روش الکترولس جدول(۱): ترکیب شیمیایی و حمام پوشش الکترولس نیکل - بور و نیکل - بور - زیرکونیا [۶]

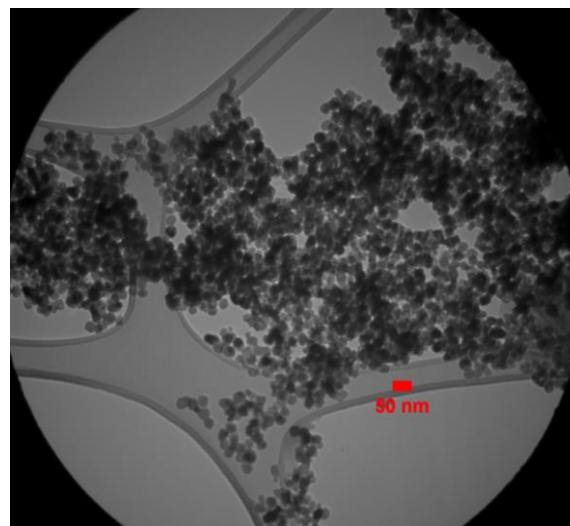
مرجع ASTM E384 صورت پذیرفته است. در همه آزمایش‌های سایش از پین فولادی ۵۲۱۰۰ با سختی حدود ۶۵RC و قطر ۶mm به عنوان ماده ساینده استفاده گردید. آزمایش‌ها در اتمسفر هوا تحت سرعت خطی سایشی  $m.s^{-1}$  ۰/۰۵ تحت بار اعمالی ۸ نیوتن و مسافت ۲۰۰ متر انجام گرفت. سنجش ضخامت پوششها توسط دستگاه ضخامت‌سنج رنگ و پوشش مدل Elcometer 456 صورت پذیرفت. با استفاده از این دستگاه ضخامت پوشش در نقاط مختلف سطح اندازه‌گیری می‌شود.

### ۳- نتایج و بحث

مورفولوژی پوشش‌های ایجاد شده بر روی فولاد CK45 در شکل (۳) نشان داده شده است. پوشش‌های الکترولس نیکل - بور دارای ساختار گل کلمی شکل می‌باشند و خاصیت روان کاری دارند و به همین دلیل در سطوح قالب‌ها به عنوان روان کار استفاده می‌شوند [۱۱]. شکل (۳-الف و ب) ساختار متخلخل و گل کلمی پوشش الکترولس نیکل - بور را نشان می‌دهد.

وجود ذرات  $ZrO_2$  در ساختار باعث ایجاد مناطق جدید جوانه زنی شده که خود عامل یکنواختی و کاهش تخلخل پوشش می‌گردد. این مطلب به خوبی در شکل (۳-ج و د) مشهود می‌باشد.

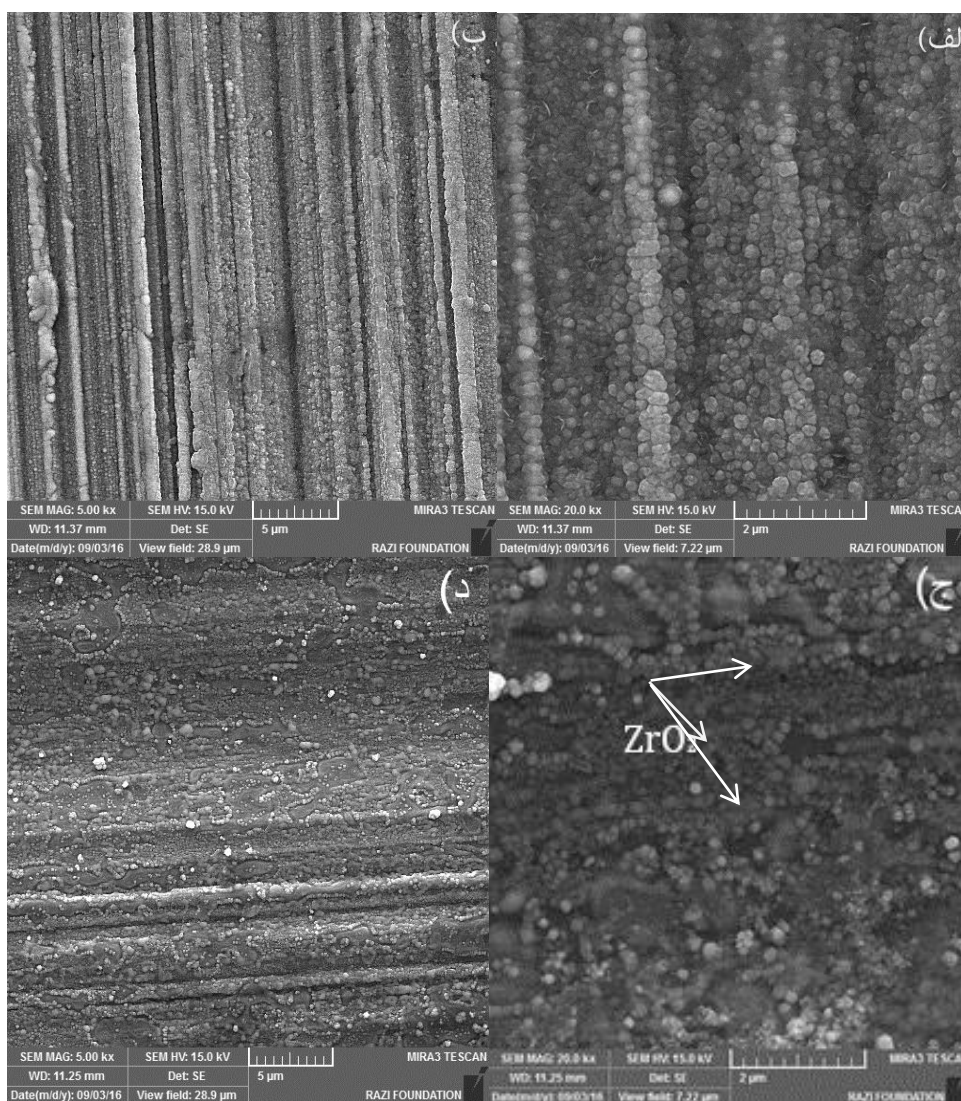
در جدول (۳)، درصد وزنی عناصر موجود در پوشش‌های نیکل - بور و نیکل - بور - زیرکونیا آورده شده است. معمولاً درصد وزنی بور در پوشش بین ۴ تا ۷ درصد می‌باشد [۱۳-۱۲]. همانگونه که مشاهده می‌شود با اضافه شدن  $ZrO_2$  به محلول درصد وزنی حضور نیکل و بور در پوشش کاهش می‌یابد، چون نانو ذرات به مکان‌هایی برای نشست پوشش تبدیل می‌شوند باعث کاهش نرخ رسوب نهایی بر روی فلز می‌شوند [۱۴]. شکل (۴) ترکیب پوشش‌های حاصل از فرآیند الکترولس در دو حالت کامپوزیتی و ساده را توسط آنالیز EDS نشان می‌دهد. از استات‌تالیم به عنوان پایدارکننده محلول الکترولس استفاده شده است.



شکل (۲): تصویر TEM نانو ذرات زیرکونیا [۸]

نانو ذرات  $ZrO_2$  پس از اضافه شدن به محلول و قبل از پوشش دهی به مدت ۱۲ ساعت با همزن مغناطیسی و دور ۱۵۰۰ rpm و سپس ۲۰ دقیقه توسط دستگاه آلتراسونیک هم زده شدند تا از آگلومره شدن ذرات جلوگیری شود. حجم حمام یک لیتر در نظر گرفته شد. جهت بررسی تأثیر عملیات حرارتی روی پوشش کامپوزیتی، تعدادی از نمونه‌های پوشش داده شده، تحت عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در اتمسفر خنثی قرار گرفتند. بر اساس نتایج بدست آمده به وسیله سایر محققین [۹-۱۰] بهترین دمای عملیات حرارتی برای پوشش‌های الکترولس دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد و بهترین زمان یک ساعت است. پوشش‌ها در هر دو حالت کامپوزیتی با نانو ذرات زیرکونیا و آبکاری شیمیایی نیکل-بور بدون هیچ افزودنی بر روی سطح نمونه‌ها رسوب داده شدند. جهت مطالعه مورفولوژی پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز شیمیایی<sup>۱</sup> EDS مدل Mira III مارک TEScan استفاده گردید. منحنی‌های مربوط به پلاریزاسیون و نایکوئیست پوشش‌ها توسط دستگاه پتانسیواستات- گالوانواستات مدل Auto Lab PG STAT 302 N به دست آمد. سختی سنجی با دستگاه میکروسختی سنج Wilson Wolpert مدل 402MVD با نیروی ۱۰۰ گرم و Dwell Time=12s به روش ویکرز و طبق استاندارد

همانطور که نتایج EDS نشان می‌دهد در طول پوشش دهی تالیم وارد ترکیب پوشش نیکل - بور گردیده است. ضخامت پوشش نیکل - بور ۲۸ μm و نیکل - بور - زیر کونیا ۱۵ μm اندازه گیری شد.

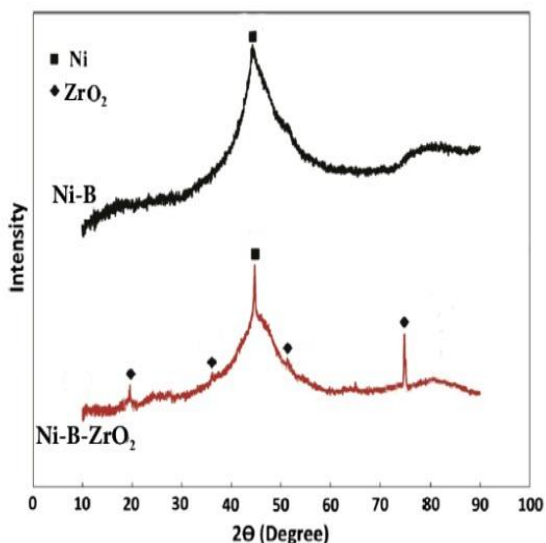


شکل (۳): تصویر گرفته شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف و ب): نیکل - بور و (ج و د): کامپوزیتی نیکل - بور - زیر کونیا

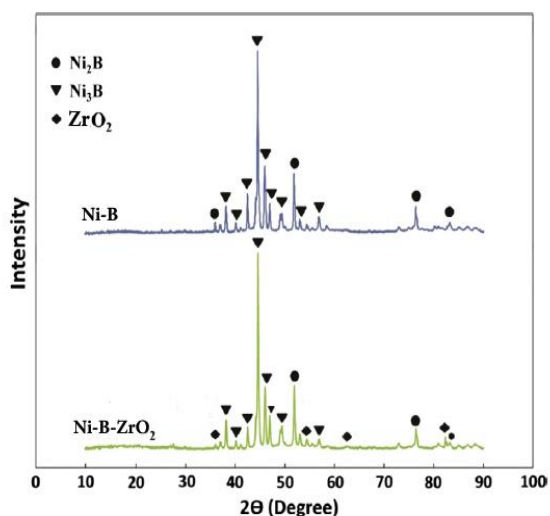
جدول (۳): تأثیر حضور نانوذرات زیر کونیا بر مقادیر نیکل و بور موجود در پوشش

درصد وزنی حضور در پوشش				نوع پوشش
Tl	Zr	B	Ni	
۰/۳	-	۵/۵	۹۴/۲	نیکل - بور
۰/۱	۶/۹	۵/۱	۸۷/۹	نیکل - بور - زیر کونیا

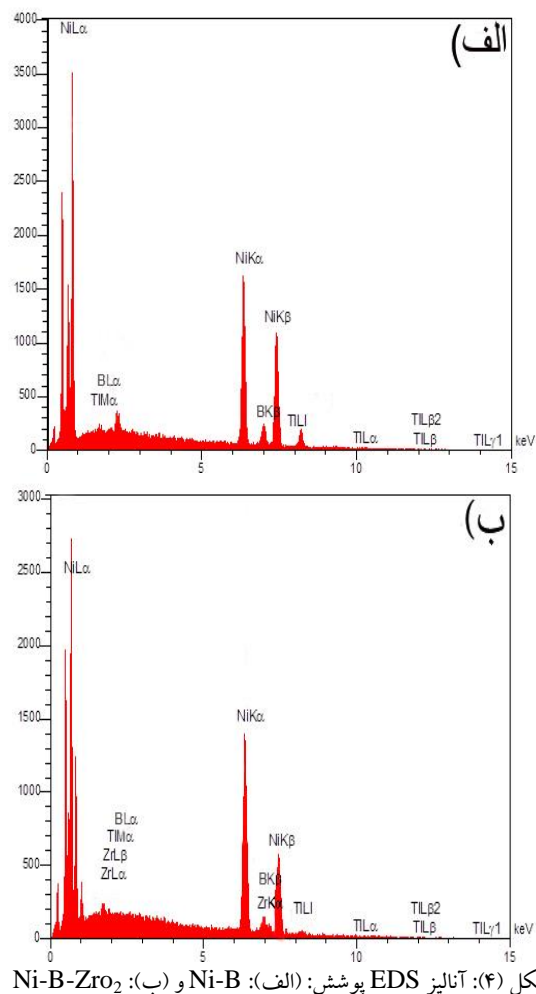
و  $Ni_3B$  در ساختار شده که این امر سختی این پوشش‌ها را تا حد بسیار زیادی افزایش می‌دهد [۱۵]. وجود ذرات زیرکونیا در داخل پوشش کامپوزیتی نیز در الگوی پراش کاملاً مشخص می‌باشد. سختی پوشش‌ها در جدول (۴) نشان داده شده است.



شکل (۵): الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های  $Ni-B$  و  $Ni-B-ZrO_2$  قبل از عملیات حرارتی



شکل (۶): الگوی پراش پرتو ایکس از پوشش‌های  $Ni-B$  و  $Ni-B-ZrO_2$  بعد از عملیات حرارتی



شکل (۴): آنالیز EDS پوشش: (الف)  $Ni-B$  و (ب)  $Ni-B-ZrO_2$

در شکل (۵) الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های ایجاد شده در این پژوهش نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که پوشش‌های ایجاد شده دارای مخلوطی از ریز ساختار آمورف و کریستالی است [۱۰]. الگوی مرتبط با پوشش الکترولس نیکل-بور-زیرکونیا علاوه بر حضور فاز آمورف و نانو کریستالی، نشان دهنده حضور ذرات زیرکونیا در پوشش است. با مقایسه شکل‌های (۳) و (۵) مشاهده می‌شود که نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی با نتایج حاصل از الگوی تفرق اشعه ایکس تطابق خوبی دارند. شکل (۶) الگوی XRD پوشش‌های ایجاد شده را پس از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت نشان می‌دهد. عملیات حرارتی سبب نانو کریستاله شدن پوشش و ایجاد فازهای همچون  $Ni_2B$

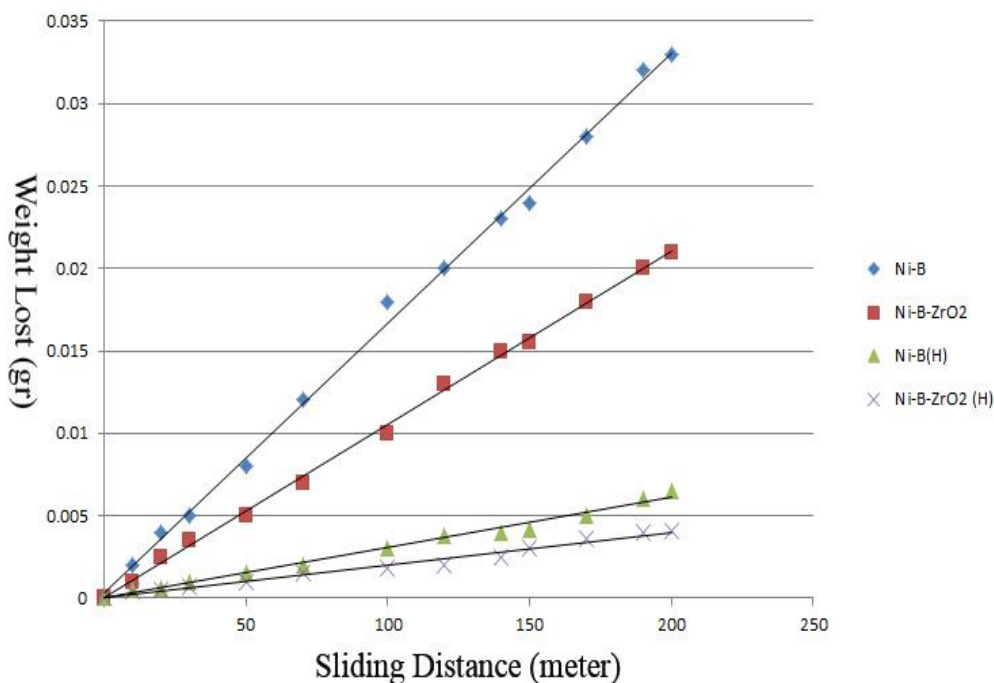
حرارتی در جدول (۵) آورده شده است. کاهش ضریب اصطکاک پوشش نیکل - بور بعد از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰°C ممکن است به خاطر تشکیل فازهای Ni<sub>3</sub>B و Ni<sub>2</sub>B و کریستالیزاسیون فاز آمورف در سرتاسر پوشش باشد [۱۵]. ضریب اصطکاک پوشش نیکل - بور - زیرکونیا بیشتر از پوشش نیکل - بور است و این بخاطر توزیع یکنواخت ذرات و پر کردن فضاهای خالی بین ساختارهای گل کلمی و جلوگیری از جریان روان کننده در این فضا همچنین ماهیت سخت ذرات زیرکونیا می باشد.

شکل (۷) نمودار کاهش وزن - مسافت برای پوشش های نیکل - بور و نیکل - بور - زیرکونیا، قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می دهد.

جدول (۴): سختی پوشش های ایجاد شده قبل و بعد عملیات حرارتی

نوع پوشش	عملیات حرارتی	میانگین سختی (ویکرز) (Kgf/m <sup>2</sup> )
نیکل - بور	-	۵۸۶
	۴۰۰°C - یک ساعت	۸۱۷
نیکل - بور - زیرکونیا	-	۶۵۰
	۴۰۰°C - یک ساعت	۸۴۵

علت پائین بودن سختی پوشش ها در حالت نانو کامپوزیت را می توان مشارکت پائین نانو ذرات در پوشش به خاطر زمان کم فعالسازیشان توجیه نمود. ضریب اصطکاک پوشش های نیکل - بور و نیکل - بور زیرکونیا در حالت قبل و بعد از عملیات



شکل (۷): مقایسه مقادیر کاهش وزن پوشش های نیکل - بور و نیکل - بور - زیرکونیا بر حسب مسافت طی شده قبل و بعد از عملیات حرارتی

کمترین کاهش وزن مربوط به نمونه های عملیات حرارتی شده است. این نتیجه گیری مربوط به رسوب فاز پایدار بین فلزی [۱۶]. وجود نانو ذرات زیرکونیا نیز بدلیل داشتن مقاومت به

در طی کریستالیزاسیون فاز آمورف می باشد

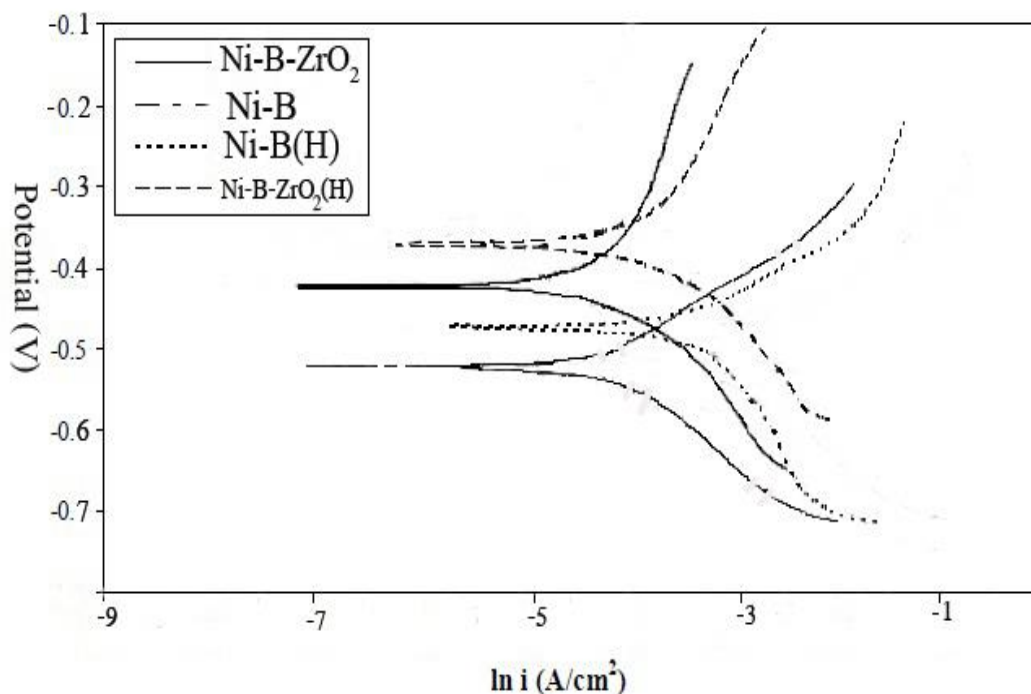
جریان خوردگی از روش برون یابی تافل در ۱۵ میلی ولت بالاتر و پایین تر از پتانسیل خوردگی استفاده شد. نمونه‌های بدون عملیات حرارتی نسبت به نمونه‌های عملیات حرارتی شده مقدار دانسیته جریان کمتری را نشان می‌دهند. این بخاطر مقاومت به خوردگی عالی فاز آمورف پوشش‌های بدون عملیات حرارتی می‌باشد. آلیاژهای آمورف مقاومت در برابر خوردگی بهتری نسبت به مواد پلی کریستال همچون  $Ni_2B$  و  $Ni_3B$  از خود نشان می‌دهند و این بخاطر آزادی دانه‌ها و مرز دانه‌ها است. پس از عملیات حرارتی، مخلوطی از نیکل کریستالی و نیکل بورید ایجاد شد که این یعنی مناطق با پتانسیل خوردگی مختلف تولید شده است. این امر منجر به تشکیل هسته‌های اکتیو/پسیو در برابر خوردگی شده و در نتیجه مقاومت در برابر خوردگی کاهش می‌یابد [۱۷-۱۹]. حضور ذرات زیرکونیا باعث پر کردن سطح متخلخل پوشش نیکل - بور می‌شود که خود باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی نسبت به پوشش بدون افزودنی است [۲۰-۲۱].

سایش بسیار خوب در زمینه پوشش نیکل - بور باعث کاهش کمتر وزن نمونه‌ها در طول آزمایش می‌گردد، همچنین نتایج مربوط به ضریب اصطکاک نمونه‌ها در جدول (۵) آورده شده است.

جدول (۵): ضریب اصطکاک پوشش‌های ایجاد شده قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای  $400^{\circ}C$

نوع پوشش	عملیات حرارتی	ضریب اصطکاک
نیکل - بور	-	$0.39 \pm 0.01$
	$400^{\circ}C$ - یک ساعت	$0.28 \pm 0.03$
نیکل - بور - زیرکونیا	-	$0.42 \pm 0.01$
	$400^{\circ}C$ - یک ساعت	$0.30 \pm 0.03$

شکل (۸) نتایج آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های الکتروکاتودیک نیکل - بور و نیکل - بور - زیرکونیا در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl را نشان می‌دهد. مقادیر پتانسیل خوردگی و جریان خوردگی در جدول (۶) آورده شده است. برای بدست آوردن



شکل (۸): منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های نیکل - بور و نیکل - بور - زیرکونیا قبل و بعد از عملیات حرارتی

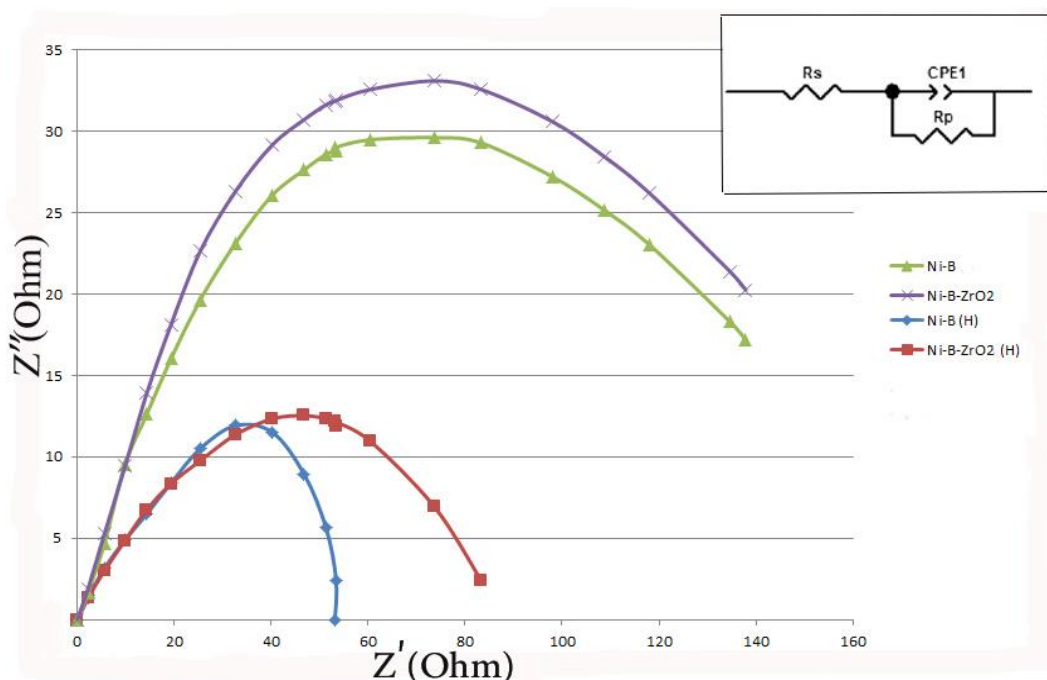


وزنی NaCl صورت گرفت. با بررسی بزرگی حلقه نایکوئیست نمونه کامپوزیتی پوشش نیکل - بور - زیرکونیا نسبت به نمونه ساده نیکل - بور که بیانگر بالا بودن R<sub>p</sub> پوشش کامپوزیتی نسبت به پوشش ساده می‌باشد می‌تواند بر اثر اضافه شدن ذرات سرامیکی زیرکونیا در زمینه نیکل - بور و نتیجتاً بالاتر رفتن مقاومت به خوردگی پوشش نیکل - بور - زیرکونیا توجیه شود. اندازه حلقه خازنی پوشش‌ها بعد از عملیات حرارتی کاهش می‌یابد، کاهش در حلقه خازنی بیانگر کاهش مقاومت در برابر خوردگی است که مربوط به کریستالیزاسیون و تنش آزاد شده در طول فرآیند عملیات حرارتی است. ضریب انبساط حرارتی متفاوت بین فلز و پوشش منجر به ایجاد تنش‌های حرارتی می‌گردد. نرخ انقباض متفاوت پوشش و فلز پایه در حین سرد شدن و ایجاد نیروی کششی بیشان باعث صدمه شبکه کریستالی بخاطر تنش درونی می‌گردد. نتیجتاً در محیط خورنده پوشش نمی‌تواند نقش محافظت از فلز پایه را ایفا کند.

جدول (۶): مقادیر پتانسیل و جریان خوردگی برای پوشش‌های ایجاد شده قبل و بعد از عملیات حرارتی

نوع پوشش	عملیات حرارتی	E <sub>Corr</sub> (V)	I <sub>Corr</sub> (A/Cm <sup>2</sup> )
نیکل - بور	-	-۰/۵۰۳	۸×۱۰ <sup>-۵</sup>
	۴۰۰ □ یک ساعت	-۰/۴۷۵	۵×۱۰ <sup>-۴</sup>
نیکل - بور - زیرکونیا	-	-۰/۴۳۵	۴×۱۰ <sup>-۵</sup>
	۴۰۰ □ یک ساعت	-۰/۳۷۸	۱۰ <sup>-۴</sup>

منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون‌های طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و نیز مدار معادل آن در شکل (۹) آورده شده است. آزمون پوشش‌های نیکل - بور و نیکل - بور - زیرکونیا قبل و بعد از عملیات حرارتی در محلول ۳/۵ درصد



شکل (۹): منحنی‌های نایکوئیست برای پوشش‌های الکترولس نیکل - بور و نیکل - بور - زیرکونیا قبل و بعد از عملیات حرارتی

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش پوشش کامپوزیتی نیکل - بور- زیرکونیا از نانو ذرات زیرکونیا در یک محلول آبکاری شیمیایی همگن، با موفقیت رسوب داده شد. مورفولوژی پوشش‌های ایجاد شده به صورت آمورف و گل کلمی شکل بوده و اضافه کردن زیرکونیا به پوشش باعث ریزش ساختار و به تبع آن افزایش سختی از HV ۵۸۶ به HV ۶۵۰ می‌گردد و به دلیل خاصیت مقاومت به سایش عالی زیرکونیا باعث بالا رفتن مقاومت به سایش پوشش می‌شود. 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 ایجاد فازهای  $Ni_2B$  و  $Ni_3B$  افزایش می‌یابد. به گونه ای که سختی در حالت کامپوزیتی به HV ۸۴۵ و در حالت ساده به HV ۸۱۷ می‌رسد. نتیجتاً بیشترین سختی و مقاومت به سایش مربوط به پوشش الکترولس کامپوزیتی نیکل - بور- زیرکونیا عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰°C به مدت یک ساعت است. از طرفی نانو ذرات زیرکونیا موجود در پوشش با افزایش زبری سطح سبب افزایش ضریب اصطکاک پوشش از  $0.39 \pm 0.01$  به  $0.42 \pm 0.01$  می‌شوند. حضور ذرات زیرکونیا در پوشش باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی از  $10^{-5} A/Cm^2$  به  $4 \times 10^{-5} A/Cm^2$  می‌شود. عملیات حرارتی پوشش‌ها باعث افزایش دانسیته جریان خوردگی برای پوشش نیکل - بور به  $10^{-4} A/Cm^2$  و پوشش نیکل - بور - زیرکونیا به  $10^{-4} A/Cm^2$  می‌شود. همچنین کاهش ضریب اصطکاک پوشش بدون نانو ذرات به  $0.28 \pm 0.03$  و پوشش کامپوزیتی به  $0.3 \pm 0.03$  بخاطر تغییر فرم به فاز  $Ni_2B$  و  $Ni_3B$  می‌گردد. همچنین داده‌های منحنی نایکوئیست نشان داد اعمال عملیات حرارتی در پوشش‌ها باعث ایجاد تنش‌های انقباضی و جدایش پوشش از سطح زیرلایه می‌گردد.

## ۵- مراجع

[۱] ج. گلاب و م. علیشاهی، "بهینه سازی عملیات حرارتی پوشش الکترولس Ni-P به کمک روش شناسی سطح پاسخ با هدف بهبود همزمان سختی و رفتار خوردگی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد شهر مجلسی، سال دهم، شماره اول، ص ۱۹۷-۲۰۶، بهار ۱۳۹۵.

[2] W. Riedel, Electro less Plating, ASM International, Ohio, 1991.

[3] Yancy W. Riddle, "Nickel-Boride (Ni3B) Plating", UCT Coatings, ASM Metals HandBook, Vol. 5, 2005.

[4] J. Park, "Bio ceramics: Properties, Characterizations, and Applications", Springer, USA, 2008.

[5] E. W. Brooman & Sh. L. Toepke, "BACKGROUND PAPER ON AEROSPACE & MISSILE NEEDS", RDT&E Needs for the Metal Surface, Vol. 105, 2011

[6] M. Anik, E. Körpe & E. Şen "Effect of coating bath composition on the properties of electro less nickel- boron films", Surface & Coatings Technology, Vol. 202, pp. 1718-1727, 2008

[7] K. Zielinska & A. Stankiewicz, "Electro less deposition of Ni-P-ZrO2 Composite Coatings in the presence of various types of surfactants", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 377, 2012.

[8] World Wide Web page (no author), Zirconium Oxide (ZrO2) Nano powder / Nanoparticles Dispersion[online], Available from: URL:<http://www.usnano.com/inc/sdetail/939>, Accessed Sep, Vol. 12, 2016.

[۹] م. طاهری، ع. سالمی گلعدانی و ک. شیروانی، " تأثیر پوشش آلومینایدی بر رفتار خزشی سوپر آلیاژ پایه نیکلی GTD-111"، مجله مواد نوین مرودشت، شماره ۳، ص ۶۸-۶۱، بهار ۱۳۹۱.

[۱۰] م. بیدرام، ک. امینی، ع. شفيعی و م. بینا، " ایجاد پوشش کامپوزیتی نیکل- بور - کاربید تنگستن نانو کریستالی به روش الکترولس و بررسی خواص تریبولوژیکی آن"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد شهر مجلسی، سال هفتم، شماره دوم، ص ۲۳-۱۷، تابستان ۱۳۹۲.

- [17] Z. A. Hamid, H. Hassan & A. Attyia, "Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electro less Ni-B films", *Surf. Coat. Technol*, Vol. 205, 2010
- [18] T. Sankara Narayanan & S. Seshadri, "Formation and characterization of borohydride reduced electro less nickel deposits", *J. Alloys Comp*, Vol. 365, 2004.
- [19] J. Novakovic & P. Vassiliou, "Vacuum thermal treated electro less NiP-TiO<sub>2</sub> composite coatings", *Electrochim. Acta*, Vol. 54, 2009.
- [20] S. Ranganatha, T. Venkatesha & K. Vathsala, "Development of electro less Ni-Zn-P/nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings and their properties", *Appl. Surf. Sci*, Vol. 256, 2010.
- [21] M. Momenzadeh & S. Sanjabi, "The effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticle code position on microstructure and corrosion resistance of electro less Ni-P coating", *Mater. Corros*, Vol. 63, 2012.
- [11] F. Delaunois, J. P. Petitjean, P. Lienard & M. Jacob-Duliere, "Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 124, 2000.
- [12] Baskaran, R. Sakthi Kumar, T. Sankara Narayanan & A. Stephen, "Formation of electro less Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties", *Surf. Coat. Technol*, Vol. 200, 2006.
- [13] H. Hassan & Z. A. Hamid, "Electro less Ni-B supported on carbon for direct alcohol fuel cell applications", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, 2011
- [14] J. N. Balaraju & K. S. Rajam, "Electro less Deposition and Characterization of High Phosphorus Ni-PSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Coatings", *International Journal of Electrochemical Society*, Vol. 2, 2007.
- [15] S. K. Das & P. Sahoo, "Influence of process parameters on micro hardness of electro less Ni-B coatings", *Adv. Mech. Eng.*, 2012.
- [16] T. Biestek, "Electro less Nickel Coatings: Testing of Corrosion and Wear Resistance", *Galvanotechnic*, Vol. 88, No. 5, 1997.

#### ۶- پی نوشت

- [1] Energy Dispersive X-ray analysis