

بررسی اثر عملیات سطحی لیزری بر میکروساختار پوشش الکترولس نیکل - فسفر

احسان خردمند^۱، مریم احتشام زاده^۲، سید محمد مهدوی^۳، علیرضا حاتمی منفرد^۴،
۱ و ۴- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده مواد
۲- استادیار، دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده مواد
۳- دانشیار، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده فیزیک
Ekheradmand@gmail.com

چکیده

در این تحقیق سطح پوشش الکترولس نیکل - فسفر پوشش داده شده بر روی فولاد ساده کربنی تحت عملیات سطحی لیزری قرار گرفت. در بهترین شرایط عملیاتی انرژی خروجی ۱۳۰ و ۲۰۰ میلی ژول، سرعت حرکت پرتو لیزری ۴۰ میلیمتر بر دقیقه، ساختاری دندریتی و یک لایه نازک اکسید نیکل بر روی پوشش ایجاد شد. ریزساختار، ترکیب شیمیایی و تعیین فازهای موجود با استفاده از میکروسکوپ نوری، الکترونی روبشی و آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین رفتار خوردگی پوشش لیزر شده در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم با استفاده از روش الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که پس از عملیات سطحی لیزری یک ریزساختار دندریتی و فاز اکسید نیکل تشکیل شده است و رسوبات فسفید نیکل که در فرآیندهای تعادلی تشکیل می گردند و اثرات مخربی بر رفتار خوردگی دارند، تشکیل نشده اند. مطابق نتایج آزمون های خوردگی پتانسیل خوردگی نسبت به پوشش خام نجیب تر شده و سرعت خوردگی پس از عملیات لیزری نسبت به پوشش خام از مقادیر کمتری برخوردار است.

واژه های کلیدی:

عملیات سطحی لیزری، الکترولس نیکل فسفر، فولاد، میکروساختار، رفتار خوردگی

۱- مقدمه

عملیات سطحی لیزری تکنیکی، چند منظوره بوده به طوری که قادر به ایجاد میکروساختاری جدید در سطح با ترکیب فازی متفاوت بوده و همچنین باعث ایجاد یک ساختار ریزدانه همراه با کمترین میزان تخلخل و ترک، ایجاد ترکیبات بین فلزی و افزایش حلالیت در حالت جامد می باشد و در نتیجه یک فرایند کارا در زمینه بهبود خواص سطحی آلیاژهای فلزی نظیر بهبود عملکرد خوردگی و مقاومت به سایش است [۳ و ۲].

صنایع مدرن امروزه نیازمند قطعاتی با خواص سطحی خاص مانند مقاومت به خوردگی و سایش می باشند. مؤثرترین و اقتصادی ترین راه برای افزایش کارایی سطح قطعات برای مقاومت در محیط های مخرب ایجاد لایه های سطحی با مقاومت به خوردگی و سایش بالا است [۱].

جدول (۲): ترکیب شیمیایی فولاد زمینه.

عنصر	C	Mn	Al	Fe
درصد وزنی	۰/۲۱۹	۰/۵۴	۰/۰۴۵	۹۹/۲

حرارتی سطح می توان استفاده کرد به طوریکه از تشکیل فازهای مضر برای خواصی مانند خوردگی، در اثر غیر تعادلی بودن فرآیند جلوگیری می گردد. هدف از این تحقیق بررسی اثر عملیات لیزری بر روی تغییرات ریزساختار پوشش الکترولس نیکل - فسفر و بررسی مقاومت به خوردگی آن می باشد.

۲- روش تحقیق

مواد و پوشش دهی اولیه

در این تحقیق از فولاد ساده کربنی به عنوان زمینه استفاده گردید که ترکیب شیمیایی آن در جدول (۲) آمده است. نمونه ها در ابعاد $20 \times 30 \times 3 \text{ mm}^2$ بریده شده و سپس در حمام الکترولس نیکل - فسفر پوشش دهی شدند. ترکیب حمام پوشش دهی شامل 23 g/l سولفات نیکل به عنوان منبع نیکل و 21 g/l هیوفسفیت سدیم به عنوان معرف کاهنده و منبع نیکل بود. دمای حمام در محدوده $80-90^\circ \text{C}$ و pH محلول $4/8 - 5/0$ در نظر گرفته شد.

انجام عملیات لیزری

عملیات لیزری با استفاده از یک لیزر پالسی Nd:YAG با حداکثر انرژی خروجی 1300 mJ در دو حالت در هوا و تحت گاز محافظ آرگون انجام شد. به منظور یافتن بهترین شرایط عملیاتی یک سری آزمایش روی نمونه ها انجام شد که نتایج آن در جدول (۳) آمده است.

آزمون های آزمایشگاهی

قبل و بعد از عملیات سطحی لیزری نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ نوری، الکترونی روبشی و آنالیزهای ED_s و XRD مورد مطالعه قرار گرفتند.

جدول (۱): خواص و ساختار پوشش های الکترولس نیکل - فسفر [۵].

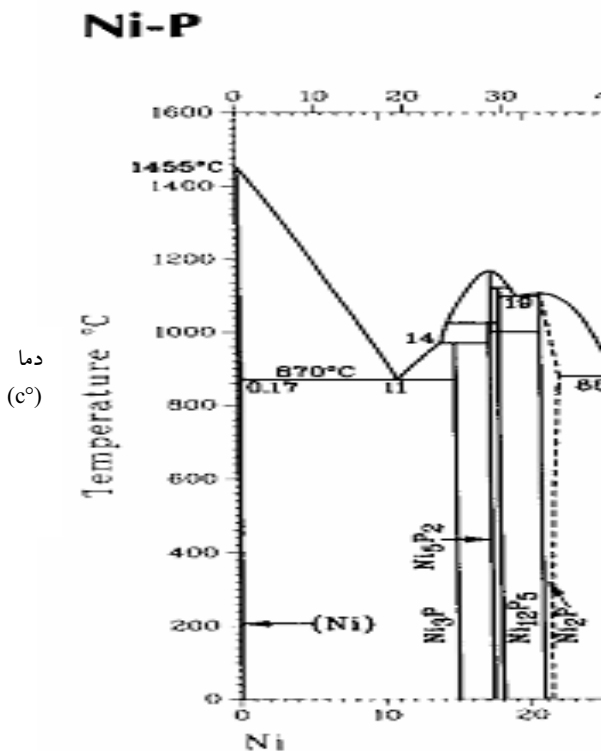
مقدار فسفر (درصد وزنی)	ساختار	سختی	سایش	مقاومت به خوردگی
۶-۱	نانو کریستالی			
۸-۷	مخلوط: کریستالهای کوچک در زمینه آمورف	↑	↑	↓
۱۵-۹	آمورف			
این مقادیر می بایست به عنوان راهنما استفاده گردند.				

پوشش های الکترولس نیکل - فسفر با داشتن خواصی همچون مقاومت به خوردگی و سایش خوب بسیار مورد توجه می باشند اما این خواص در اثر حضور عیوبی همچون ترکها، تخلخل ها، چسبندگی ضعیف تحت تأثیر قرار می گیرد [۴]. مشخص شده است که فسفر به عنوان عنصر آلیاژی در شبکه نیکل، ساختار و خواص پوشش را تغییر می دهد. بنابراین تغییر در درصد فسفر می تواند ساختار را از نانو کریستالی تا آمورف تغییر داده و خواص و کاربرد پوشش را تغییر دهد جدول (۱) [۵].

همانطور که در جدول (۱) نشان داده شده است پوشش هایی با درصد فسفر بالاتر از ۹ درصد آمورف می باشند، آلیاژهای آمورف می توانند هم داکتیلیته و هدایت فلزات را داشته باشند و هم مقاومت عالی مواد شیشه ای که ساختار کریستالی ندارند را دارا می باشند. از نقطه نظر مقاومت به خوردگی، نداشتن نظم اتمی به معنی عدم حضور عیوب ساختار کریستالی مانند مرز دانه ها، نابجائی ها، فازهای ثانویه، رسوبات و جدایش عناصر ناخالصی بوده که تمام این عیوب می توانند باعث خوردگی فلز شوند [۴ و ۶]. با توجه به اینکه عملیات لیزری فرآیندی غیر تعادلی بوده و پرتو لیزری انرژی متمرکزی را در سطح ایجاد می کند از این فرآیند به عنوان روش نوینی در عملیات

جدول (۳): پارامترهای عملیات لیزری.

شماره نمونه	ضخامت پوشش (μm)	توان لیزر (mj)	میزان همپوشان (%)	سرعت جاروب لیزری (mm/min)	دبی گاز محافظ (Lit/min)	نتایج
I	۱۲-۸	-	-	-	-	
II	۱۲-۸	-۱۰۰ ۲۰۰	۲۵	۴۰	-	
III	۱۲-۸	-۱۰۰ ۲۰۰	۵۰	۴۰	-	
IV	۱۲-۸	-۱۰۰ ۲۰۰	۵۰	۴۰	۲۰	
V	۱۲-۸	-۲۰۰ ۴۰۰	۵۰	۴۰	-	
VI	۱۲-۸	-۲۰۰ ۴۰۰	۵۰	۲۰	-	



شکل (۱): نمودار تعادلی نیکل-فسفر.

I پوشش نیکل - فسفر خام (لیزر نشده)

II تغییرات ساختاری در بعضی نواحی و عدم تغییر در بقیه نواحی و حفره دار شدن در آزمون‌های خوردگی در اثر میزان همپوشانی کم

III ایجاد ساختار دندرتی در سطح

IV عدم اکسید شدن سطح

V ایجاد ساختار دندرتی و بهبود مقاومت به خوردگی

VI ایجاد ترک‌های سطحی در پوشش در اثر لیزر و حذف موضعی پوشش

۳- نتایج و مباحث

ریز ساختار

مطابق نتایج آنالیز EDX درصد فسفر ۱۰/۵٪ تشخیص داده شد. مطابق نمودار تعادلی نیکل - فسفر شکل (۱) این مقدار فسفر کمتر از نقطه یوتکتیک (۱۱٪ فسفر) می‌باشد. پوشش‌های الکتروکترولس نیکل فسفر به سه گروه کم فسفر (۳-۵٪ P)، فسفر متوسط (۹-۵٪ P) و پرفسفر (۱۴-۱۰٪ P) تقسیم‌بندی می‌شوند [۷]، که با توجه به درصد فسفر ساختار کریستالی و خواص و کاربردهای آنها تغییر می‌کند. همین‌طور طبق نتایج XRD ساختار پوشش الکتروکترولس آمورف تشخیص داده شد که این مطابق با گزارش سایر مقالات می‌باشد [۷]. شکل‌های (۲) (الف و ب) تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع لایه الکتروکترولس نیکل فسفر را قبل و بعد از عملیات سطحی لیزری نشان می‌دهد.

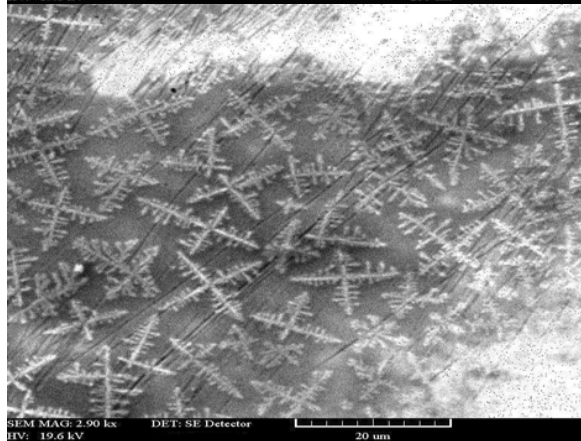
تست‌های پلاریزاسیون Tafel و امپدانس الکتروشیمیایی قبل و بعد از عملیات لیزری با استفاده از یک دستگاه پتانسیو استات مدل EG & G 263A و FRI مدل EG & G 1025 انجام گرفت. تست‌های خوردگی در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ با pH برابر ۷/۵ انجام شد.

زمان ماندگاری در محلول ۲۱۰۰ ثانیه با توجه به نمودارهای پتانسیل بر حسب زمان در نظر گرفته شد. پتانسیل از -۲۰۰ میلی‌ولت تا +۲۰۰ میلی‌ولت تحت سرعت اسکن ۱ میلی‌ولت بر ثانیه اعمال شد. تمامی پتانسیل‌ها بر اساس الکتروکود استاندارد کالومل (SCE) اندازه‌گیری شد. سطح مورد آزمون نمونه‌ها در آزمایشات خوردگی برابر ۰/۵ Cm² در نظر گرفته شد.

الف



ب

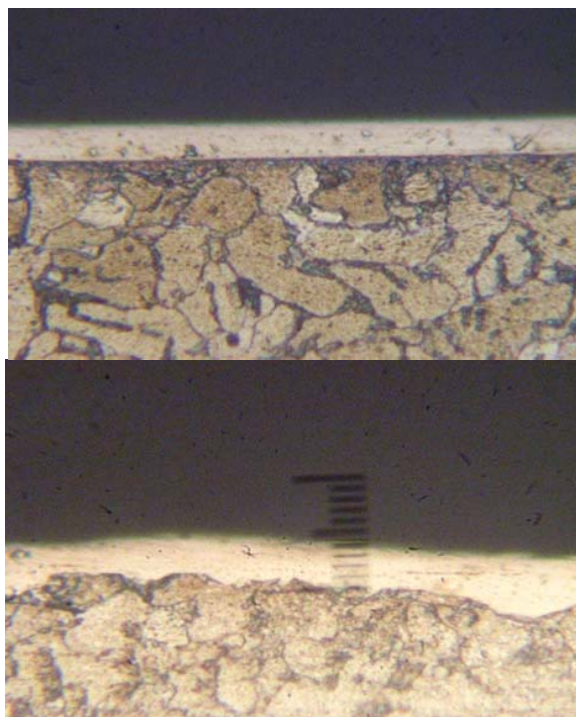


شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی از سطح پوشش الکترولس نیکل-فسفر الف) قبل از عملیات لیزری (ب) پس از عملیات لیزری، نشان دهنده ایجاد ساختار دندریتی ریز.

شکل‌های (۳) (الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) از ساختار سطح پوشش لیزر شده و لیزر نشده را نشان می‌دهد.

مطابق شکل پس از عملیات سطحی لیزری یک ریزساختار میکروکریستالی دندریتی ایجاد می‌شود، که مطابق نتایج آنالیز XRD شکل (۴) این ساختار از فازهای اکسید نیکل، نیکل و پیک‌های مربوط به فلز زیر لایه تشکیل شده است. نتایج آنالیز EDS نیز افزایش درصد اکسیژن در سطح پوشش الکترولس نیکل-فسفر را از مقادیر ۲ درصد وزنی به مقادیر بالاتر از ۱۱ درصد وزنی نشان می‌دهد.

الف

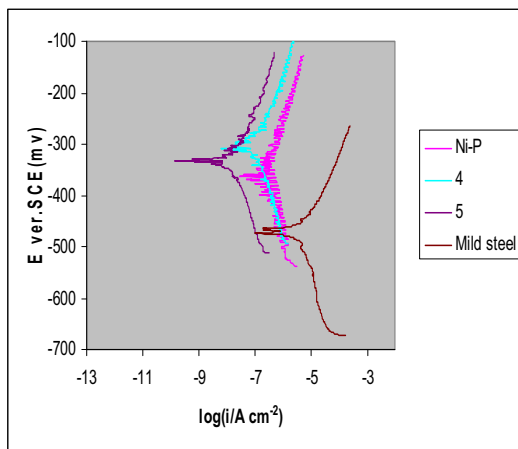


ب

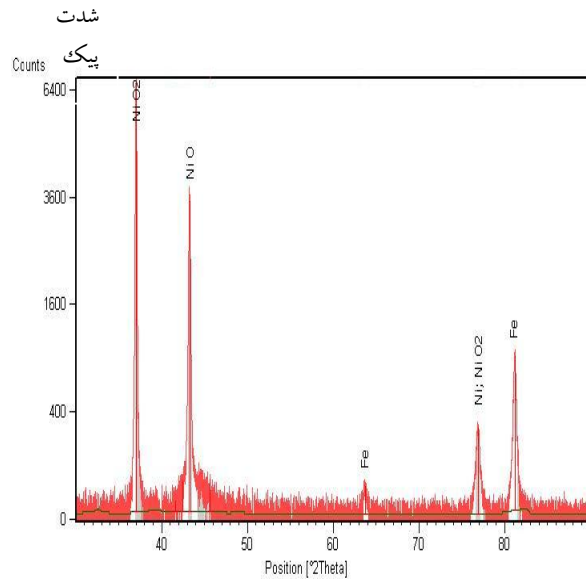
شکل (۲): سطح مقطع پوشش الکترولس نیکل - فسفر بر روی زیر لایه فولاد ساده کربنی الف) قبل از عملیات سطحی لیزری (ب) پس از عملیات لیزری (بهبود باندینگ بین پوشش و زیر لایه).

پوشش‌های الکترولس نیکل فسفر در اثر فرآیندهای جذب و دفع سطحی که در واکنش‌های اکسایش و احیا رخ می‌دهد و همچنین در اثر حضور فسفر که باعث تغییر ساختار کریستالی نیکل می‌شود دارای تنش‌های داخلی بوده که در نهایت باعث ایجاد ترک‌های عرضی و تخلخل زیاد می‌شود [۴] همچنین چسبندگی این پوشش‌ها به زیر لایه خوب نبوده و ظاهر فصل مشترک آنها صاف بوده و ارتباط بین پوشش و زیر لایه خوب نمی‌باشد، این عوامل باعث می‌شود که خواص خوب مقاومت به خوردگی و سایش این پوشش‌ها تحت تأثیر قرار بگیرد.

همانطور که در شکل (۲) (ب) مشاهده می‌شود پس از عملیات سطحی لیزری چسبندگی و اتصال پوشش به زیر لایه بهبود یافته است. همچنین در سطح پوشش لیزر شده ترک دیده نمی‌شود.



شکل (۵): منحنی های پلاریزاسیون Tafel نمونه های فولاد ساده کربنی، پوشش الکترولس نیکل - فسفر و پوشش لیزر شده (محور افقی لگاریتم جریان، محور عمودی پتانسیل).



شکل (۴): دیاگرام تفرق اشعه ایکس پوشش الکترولس نیکل - فسفر پس از عملیات لیزری (محور افقی بر حسب درجه).

جدول (۴): نتایج آزمون پلاریزاسیون Tafel بر روی نمونه ها.

نمونه	پتانسیل خوردگی (mV)	دانسیته جریان خوردگی (A/cm ²)	سرعت خوردگی (mpy)
Mild steel	-۴۶۷/۲	۸/۴۳-۶	۵/۱۹
Ni-P	-۳۴۳/۹	۰/۳۴۳-۶	۰/۴۳
۲	-۳۵۷/۲	۰/۱۵۳-۶	۰/۱۵
۳	-۳۰۸/۳	۰/۰۲۷E-۶	۰/۰۷۷
۴	۳۱۵/۶	۰/۱۱E-۶	۰/۱۵
۵	-۳۳۱/۱	۰/۰۲۲E-۶	۰/۰۷۰

با توجه به نتایج مشاهده می شود که در تمام موارد به جز نمونه (۲) که در آن میزان همپوشانی پاس ها کم بوده است پتانسیل های خوردگی به مقدار نریب تری شیف ت پیدا کرده است که این می تواند به دلیل سیل شدن و پوشانده شدن ترک ها در اثر ذوب مجدد سطحی و ایجاد یک ساختار دندریتی باشد، همچنین ایجاد یک لایه نازک اکسید نیکل بر روی سطح نیز

با توجه به نتایج آنالیز XRD در اثر عملیات لیزری فاز فسفید نیکل که در حالت تعادل بوجود می آید در عملیات لیزری در اثر ذوب و انجماد سریع و در نتیجه غیر تعادلی بودن فرآیند تشکیل نشده اند که این از دیدگاه خوردگی برای ما مطلوب می باشد.

بررسی رفتار خوردگی

رفتار پلاریزاسیون Tafel نمونه فولاد ساده کربنی، پوشش نیکل - فسفر، و پوشش عملیات لیزری شده در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ در شکل (۵) نشان داده شده است. در این شکل منحنی پلاریزاسیون Tafel نمونه لیزر شده تحت گاز آرگون و نمونه لیزر شده در هوا به همراه منحنی های نمونه های فولاد و نیکل - فسفر آمده است، در جدول (۴) پتانسیل های خوردگی، جریان خوردگی و آهنگ خوردگی برای نمونه های لیزر شده با پارامترهای مختلف (مطابق با شماره نمونه ها در جدول (۳)) و برای فولاد زیر لایه و پوشش خام آورده شده است.

همپوشانی کم و لیزر شدن تحت گاز محافظ آرگون از نمونه‌های (۳ و ۵) کمتر می‌باشد که در بالا نیز ذکر شد.

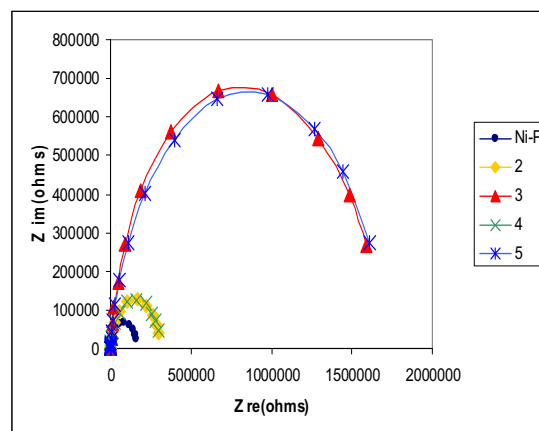
۴- نتیجه گیری

عملیات سطحی لیزری بر روی پوشش اکترولس نیکل-فسفر اعمال شده بر روی فولاد ساده کربنی توسط لیزر پالسی Nd-YAG با ماکزیم انرژی ۱۳۰۰ mj بررسی شد. پس از عملیات لیزری اتصال بین پوشش و زیر لایه بهبود یافته و هیچگونه ترکی در اثر ذوب و انجماد سریع ناشی از عملیات لیزری مشاهده نمی‌شود.

پس از عملیات لیزری ساختار پوشش از آمورف به ریزساختار میکروکریستالی دندریتی تغییر یافته و یک لایه نازک اکسید نیکل در سطح تشکیل می‌شود، در اثر این ذوب و انجماد سریع، ترک‌ها و تخلخل‌های پوشش کاهش یافته و فازهای تعادلی مانند فسفید نیکل که از دیدگاه خوردگی باعث ایجاد نواحی آندی و کاتدی موضعی می‌شوند، تشکیل نمی‌شوند.

انجام عملیات لیزری به علت ماهیت پرتو لیزر که یک پرتو با انرژی متمرکز بوده و همچنین پالسی بودن پروسه و متعاقب آن سرعت ذوب و انجماد سریع و عمق نفوذ کمتر آن نسبت به پروسه‌های تعادلی این امکان را به ما می‌دهد که ضمن بهبود ارتباط با زیر لایه، نفوذ آهن به پوشش کم بوده و علاوه بر سیل شدن و حذف عیوب در اثر ذوب مجدد فازهای تعادلی مضر از دیدگاه خوردگی تشکیل نشود.

همانطور که از آزمایش‌های خوردگی مشخص است عملیات لیزری باعث نجیب‌تر شدن پتانسیل خوردگی و کاهش سرعت خوردگی می‌شود. نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نیز افزایش مقاومت فصل مشترک و کاهش ظرفیت خازنی فصل مشترک نمونه لیزر شده را نشان می‌دهد.



شکل (۶): منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌های پوشش اکترولس نیکل-فسفر و نمونه‌های لیزر شده با پارامترهای مختلف (محور افقی امپدانس حقیقی، محور عمودی امپدانس موهومی).

مؤثر می‌باشد، در شکل (۵) منحنی نمونه‌های لیزر شده تحت گاز آرگون و نمونه لیزر شده در هوا آورده شده‌است تا اثر ایجاد لایه نازک اکسید نیکل بررسی گردد همانطور که از منحنی‌ها مشخص است نمونه لیزر شده در هوا که در سطح آن اکسید نیکل تشکیل شده‌است پتانسیل نجیب‌تر و جریان خوردگی کمتری دارد. همچنین پس از انجام آزمون‌های سیکلی در نمونه‌های لیزر شده حفره‌دار شدن مشاهده نمی‌شود به جز در نمونه شماره (۲) که به علت میزان همپوشانی کم و ایجاد نواحی آندی و کاتدی حفره‌دار شدن مشاهده گردید.

شکل (۶) منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌ها را قبل و بعد از عملیات لیزری نشان می‌دهد که توسط آزمون امپدانس الکتروشیمیایی به دست آمده‌است، این منحنی‌ها نیز افزایش مقاومت فصل مشترک - محلول نمونه‌های لیزر شده و کاهش ظرفیت خازنی نمونه‌های لیزر شده و در نتیجه بهبود مقاومت به خوردگی نمونه‌های لیزر شده را نشان می‌دهد.

همانطور که از این نمودارها مشخص است مقاومت به خوردگی نمونه‌های (۲ و ۴) به ترتیب به علت درصد

۵- مراجع

- [1] M. Riabkina-Fishman, J. Zahavi, "Laser alloying and cladding for improving surface properties", Applied Surface Science 106, 263-267, 1996.
- [2] T. Burakowski, T. Wierzchon, "Surface Engineering of Metals", CRC Press, USA, 1999.
- [3] R. Sh. Razavi, M. Salehi, M. Monirvaghefi, G. R. Gordani, "Laser surface treatment of electroless Ni-P coating on Al356 alloy", Journal of Materials Processing Technology, 195, pp 154-159, 2008.
- [4] M. Garcia-Alonso, M. Escudero, V. Lopez, A. Macias, "The corrosion behaviour of laser treated Ni-P alloy coatings on mild steel", Corrosion Science 38, 515-530, 1996.
- [5] I. Apachitei, F.D. Tichelaar, J. Duszczyk, L. Katgerman, "The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings", Surface and Coatings Technology 149, 6-263-278. 2002.
- [6] M. Garcia-Alonso, M. Escudero, V. Lopez, A. Macias, "Microstructure and Corrosion behaviour of Ni-P laser surface alloys", ISIJ International, 36, NO. 2, 172-178. 1996.
- [7] J. N. Balaraju, T. S. N. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri, "Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni-P composite coatings", Materials Research Bulletin, 41, 847-860, 2006.