

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

بررسی ریزساختار، رفتار خوردگی و تریبو خوردگی پوشش کامپوزیتی الکترولس نیکل فسفر- زیر کونیا بر روی فولاد ساده کربنی

پایان نامه کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد

شیرین وردک

اساتید راهنما:

دکتر کیوان رئیسی

دکتر احمد ساعتچی



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته خوردگی و حفاظت از مواد شیرین وردک
تحت عنوان

بررسی ریزساختار، رفتار خوردگی و تریبوخوردگی پوشش کامپوزیتی الکتروکرس
نیکل فسفر- زیر کونیا بر روی فولاد ساده کربنی

در تاریخ ۹۲/۱۱/۵ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر کیوان رئیسی

۲- استاد راهنمای پایان نامه دکتر احمد ساعتچی

۳- استاد داور دکتر سید محمود منیر واقفی

۴- استاد داور دکتر علی اشرفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دکتر کیوان رئیسی

پس از حمد و سپاس از درگاه باری تعالی

بدینوسید تشکر و قدردانی خود را از اساتید راهنمای محترم

جناب دکتر کیوان رئیس و جناب دکتر احمد ساعچی

ابراز می نمایم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

تقدیم بہ پدرم

کہ از بیچ کوششی در راه سعادت من فروگذار نکرد

ومادرم

کہ صورانہ مرا ہمراہی کرد.

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|--------|--|
| هشت | فهرست مطالب |
| ۵۵ | فهرست شکل ها |
| دوازده | فهرست جداول |
| ۱ | چکیده |
| ۲ | فصل اول : مقدمه |
| ۵ | فصل دوم : مروری بر منابع |
| ۵ | ۱-۲ معرفی و تاریخچه |
| ۷ | ۲-۲ ساختار پوشش های الکترولس نیکل فسفر |
| ۹ | ۳-۲ خوردگی پوشش های الکترولس نیکل فسفر |
| ۱۲ | ۱-۳-۲ مکانیزم مقاومت به خوردگی پوشش های الکترولس نیکل فسفر |
| ۱۵ | ۲-۳-۲ عوامل موثر بر مقاومت به خوردگی پوشش های الکترولس نیکل فسفر |
| ۱۶ | ۴-۲ رسوب گذاری پوشش های الکترولس کامپوزیتی |
| ۱۹ | ۱-۴-۲ مدل رسوب گذاری ذرات خنثی |
| ۱۹ | ۲-۴-۲ اصلاحات ریاضی مدل |
| ۲۰ | ۳-۴-۲ صحت مدل ارائه شده |
| ۲۰ | ۵-۲ خواص ماده ی سرامیکی ZrO_2 |
| ۲۱ | ۶-۲ بررسی خصوصیات پوشش های الکترولس کامپوزیتی نیکل فسفر- زیر کونیا |
| ۲۳ | ۷-۲ ثابت دی الکتریک |
| ۲۵ | ۸-۲ تریبو خوردگی |
| ۲۶ | ۱-۸-۲ تکنیک های مطالعه تریبو خوردگی |
| ۳۱ | ۲-۸-۲ هم افزایی سایش و خوردگی |
| ۳۲ | ۹-۲ جمع بندی و هدف از تحقیق |
| ۳۴ | فصل سوم : مواد و روش تحقیق |
| ۳۴ | ۱-۳ آماده سازی نمونه و حمام |
| ۳۴ | ۱-۳-۱ ازیر لایه |
| ۳۵ | ۲-۱-۳ پوشش دهی |

| | |
|----|---|
| ۳۵ | ۲-۳ آزمون‌های مشخصه‌یابی پوشش و پودر..... |
| ۳۵ | ۳-۳ آزمون‌های الکتروشیمیایی در محیط خورنده..... |
| ۳۶ | ۱-۳-۳ آماده سازی نمونه‌ها..... |
| ۳۶ | ۲-۳-۳ شرایط آزمون تریو خوردگی..... |
| ۳۷ | ۴-۳ آزمون زبری سنجی..... |
| ۳۸ | فصل چهارم: نتایج و بحث..... |
| ۳۸ | ۱-۴ مشخصه‌یابی پوشش‌های نیکل فسفر..... |
| ۳۸ | ۱-۱-۴ ریزساختار پوشش‌های نیکل فسفر..... |
| ۴۰ | ۲-۱-۴ مرفولوژی سطح پوشش‌ها..... |
| ۴۲ | ۳-۱-۴ بررسی سطح مقطع پوشش‌ها..... |
| ۴۳ | ۴-۱-۴ آنالیز عنصری پوشش..... |
| ۴۵ | ۵-۱-۴ سختی پوشش‌ها..... |
| ۴۶ | ۲-۴ رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها..... |
| ۴۶ | ۱-۲-۴ بررسی پتانسیل خوردگی در شرایط مدار باز (OCP)..... |
| ۴۸ | ۲-۲-۴ آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای..... |
| ۵۲ | ۳-۴ آزمون تریو خوردگی در شرایط پتانسیل مدار باز..... |
| ۵۴ | ۴-۴ مکانیزم و مقاومت به سایش پوشش‌ها..... |
| ۵۴ | ۱-۴-۴ مرفولوژی سطح ساییده شده..... |
| ۵۷ | ۲-۴-۴ ارزیابی شیار حاصل از تریو خوردگی در شرایط پتانسیل مدار باز..... |
| ۵۹ | ۵-۴ آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پیش و پس از آزمون تریو خوردگی در شرایط پتانسیل مدار باز..... |
| ۶۳ | ۶-۴ آزمون تریو خوردگی در شرایط پتانسیواستاتیک..... |
| ۶۳ | ۱-۶-۴ تعیین پتانسیل‌های آندی و کاتدی..... |
| ۶۶ | ۲-۶-۴ آزمون تریو خوردگی در شرایط پتانسیواستاتیک آندی..... |
| ۶۸ | ۳-۶-۴ آزمون تریو خوردگی در شرایط پلاریزاسیون کاتدی..... |
| ۶۹ | ۷-۴ ارزیابی مقاومت تریو خوردگی پوشش‌ها..... |
| ۷۱ | فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات..... |
| ۷۱ | ۱-۵ نتیجه‌گیری..... |
| ۷۲ | ۲-۵ پیشنهادات..... |
| ۷۳ | مراجع..... |

فهرست شکل ها

| <u>صفحه</u> | <u>عنوان</u> |
|-------------|---|
| ۸ | شکل ۱-۲ دیاگرام فازی تعادلی نیکل فسفر |
| ۹ | شکل ۲-۲ الگوی پراش پرتو ایکس پوشش الکترولس نیکل فسفر با درصدهای متفاوت فسفر |
| ۱۴ | شکل ۳-۲ طیف فتوالکترون پرتو ایکس بدست آمده از پوشش نیکل فسفر پس از غوطه‌وری در دماها و پتانسیل‌های متفاوت |
| ۱۸ | شکل ۴-۲ شماتیک حضور یک ذره خنثی در الکترولیت |
| ۱۸ | شکل ۵-۲ تاثیر pH بر پتانسیل ذاتی ذرات Al_2O_3 و SiC |
| ۲۰ | شکل ۶-۲ شمای پروسه جذب دو مرحله‌ای |
| ۲۱ | شکل ۷-۲ نمودار نسبت غلظت ذرات معلق در حمام به غلظت ذرات در رسوب (C/a) به غلظت ذرات معلق در حمام |
| ۲۲ | شکل ۸-۲ تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی تهیه شده از مرفولوژی پوشش ها |
| ۲۲ | شکل ۹-۲ سختی پوشش‌های نیکل فسفر- زیر کونیا ی رسوب داده شده با غلظت های متفاوت زیر کونیا |
| ۲۳ | شکل ۱۰-۲ ضریب اصطکاک پوشش‌های الکترولس نیکل فسفر- زیر کونیا |
| ۲۴ | شکل ۱۱-۲ آرایش بارهای الکتریکی در یک خازن |
| ۲۵ | شکل ۱۲-۲ روش‌های ایده آل اتصال ذرات در کامپوزیت‌های دوفازی |
| ۲۸ | شکل ۱۳-۲ نتایج آزمون تریبو خوردگی پوشش‌های نیکل فسفر و نیکل فسفر عملیات حرارتی شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ °C |
| ۲۹ | شکل ۱۴-۲ نتایج آزمون تریبو خوردگی پوشش‌های نیکل فسفر و نیکل فسفر عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ °C |
| ۳۰ | شکل ۱۵-۲ تغییرات دانسیته جریان آزمون تریبو خوردگی پوشش‌های NiP-SiC |
| ۳۲ | شکل ۱۶-۲ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش نیکل فسفر |
| ۳۷ | شکل ۱-۳ شماتیک سل تریبو خوردگی |
| ۳۹ | شکل ۱-۴ الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌ها و پودر زیر کونیا |
| ۴۰ | شکل ۲-۴ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی تهیه شده از پوشش‌ها و پودر |
| ۴۲ | شکل ۳-۴ تصاویر مربوط به اندازه گیری تخلخل |
| ۴۳ | شکل ۴-۴ تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع پوشش‌ها |
| ۴۴ | شکل ۵-۴ نمودار طیف سنجی توزیع انرژی پوشش‌ها |
| ۴۷ | شکل ۶-۴ نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز پوشش‌ها |
| ۴۹ | شکل ۷-۴ نمودار منحنی‌های آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای پوشش‌ها |
| ۵۱ | شکل ۸-۴ تصویر میکروسکوپی از سطح پوشش‌ها قبل و بعد از خوردگی در پتانسیل $-100\text{mV}_{Ag/AgCl}$ |
| ۵۲ | شکل ۹-۴ نمودار آزمون تریبو خوردگی در شرایط پتانسیل مدار باز پوشش‌ها |
| ۵۵ | شکل ۱۰-۴ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از خط سایش پوشش‌ها |
| ۵۶ | شکل ۱۱-۴ جزئیات تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از خط سایش پوشش‌ها |

- شکل ۴-۱۲ پروفیل زبری سنجی ناحیه شیار پس از آزمون تریبوخوردگی در شرایط پتانسیل مدارباز..... ۵۸
- شکل ۴-۱۳ تغییرات ضریب اصطکاک حین آزمون تریبوخوردگی..... ۵۹
- شکل ۴-۱۴ نمودارهای نایکوئیست و باد پوشش‌ها قبل و بعد از آزمون تریبوخوردگی در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم..... ۶۱
- شکل ۴-۱۵ مدارمعادل الکتریکی بکارگرفته شده به منظور آنالیز داده های EIS..... ۶۲
- شکل ۴-۱۶ نمودارهای تغییرات دانسیته جریان در آزمون تریبوخوردگی پوشش نیکل فسفر..... ۶۴
- شکل ۴-۱۷ نمودارهای نایکوئیست و باد پس از آزمون تریبوخوردگی پوشش نیکل فسفر..... ۶۵
- شکل ۴-۱۸ نمودارهای تغییرات دانسیته جریان پوشش‌ها در آزمون تریبوخوردگی تحت پتانسیل آندی $-100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ۶۶
- شکل ۴-۱۹ نمودار تغییرات ضریب اصطکاک در آزمون تریبوخوردگی تحت پتانسیل آندی $-100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ۶۸
- شکل ۴-۲۰ نمودارهای تغییرات دانسیته جریان- زمان در آزمون تریبوخوردگی تحت پتانسیل کاتدی $-500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ۶۸

فهرست جدول‌ها

| عنوان | صفحه |
|---|------|
| جدول ۱-۱ مطالعات انجام شده بر رفتار خوردگی پوشش نیکل فسفر-زیرکونیا و تریبوخوردگی پوشش‌های الکترولس نیکل فسفر..... | ۴ |
| جدول ۲-۱ برخی از سیستم‌های کامپوزیتی مختلف را که تاکنون توسط پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفته است..... | ۷ |
| جدول ۲-۲ داده‌های خوردگی پوشش‌های الکترولس با زمینه‌ی نیکل فسفر..... | ۱۱ |
| جدول ۲-۳ نتایج آزمون‌های خوردگی پوشش‌های نیکل فسفر کامپوزیتی..... | ۱۳ |
| جدول ۲-۴ رفتار پایداری ذرات در محدوده‌ی پتانسیل زتای متفاوت..... | ۱۷ |
| جدول ۲-۵ مشخصات پوشش‌های NiP-SiC..... | ۳۰ |
| جدول ۳-۱ ترکیب شیمیایی زیرلایه استفاده شده..... | ۳۴ |
| جدول ۴-۱ مشخصات سطح پوشش‌های نیکل فسفر..... | ۴۲ |
| جدول ۴-۲ مقادیر کمی عناصر موجود در پوشش‌ها، تعیین شده توسط آنالیز EDS..... | ۴۴ |
| جدول ۴-۳ میکروسختی پوشش‌ها..... | ۴۶ |
| جدول ۴-۴ مقادیر پارامترهای استخراج شده از نمودار آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای..... | ۵۰ |
| جدول ۴-۵ مشخصات شیار تریبوخوردگی در پتانسیل مدارباز..... | ۵۹ |
| جدول ۴-۶ مشخصات خوردگی پوشش‌های مورد مطالعه، مستخرج از مدار معادل شکل ۴-۱۵..... | ۶۳ |
| جدول ۴-۷ حجم از دست رفته محاسبه شده توسط پروفیل‌های زبری سنجی در پتانسیل کاتدی، مدارباز و آندی..... | ۷۰ |
| جدول ۴-۸ جزییات اتلاف جرم در آزمون‌های تریبوخوردگی..... | ۷۰ |

چکیده

پوشش‌های الکترولس نیکل فسفر به سبب سختی بالا، مقاومت عالی به خوردگی و سایش، خواص مطلوب مکانیکی و فیزیکی به‌عنوان پوشش‌های سخت، برای مصارف صنعتی شناخته شده‌اند. نسل جدید پوشش‌های نیکل فسفر پوشش‌های کامپوزیتی هستند که در سال‌های اخیر مورد تحقیقات خوردگی قرار گرفته‌اند و با توجه به نوع ذره‌ی هم‌رسوب شده افزایش و یا کاهش مقاومت خوردگی آن‌ها گزارش شده‌است، اما در مورد رفتار تریبوخوردگی این پوشش‌ها مطالعات زیادی صورت نگرفته است. از این رو با توجه به خواص اکسیدزیرکونیوم (ZrO_2)، تحقیق حاضر به بررسی رفتار خوردگی و تریبوخوردگی پوشش نیکل فسفر-زیرکونیا پرداخته‌است. رسوب‌دهی پوشش‌های کامپوزیتی نیکل فسفر-زیرکونیا توسط دو حمام الکترولس نیکل فسفر با غلظت ۵ گرم بر لیتر ذرات زیرکونیای آگلومره (۵ میکرون) و آسیاشده (زیرمیکرون) انجام شد. مشخصه‌یابی پوشش‌های کامپوزیتی توسط پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترون روبشی و طیف سنجی توزیع انرژی انجام شد. نتایج مشخصه‌یابی پوشش‌ها حاکی از آمورف بودن ساختار نیکل فسفرزمینه‌ی پوشش‌های کامپوزیتی و هم‌رسوبی ۲۵/۷ درصدی ذرات زیرکونیای آگلومره و ۲۴ درصدی زیرکونیای آسیاشده در پوشش است. نتایج حاصل از آزمون سختی سنجی نمونه‌ها نشان‌دهنده‌ی افزایش سختی پوشش نیکل فسفر از ۶۰۱ به ۶۵۵ (HV1) توسط هم‌رسوبی ذرات زیرکونیای آگلومره و کاهش سختی تا ۵۸۸ (HV1) توسط هم‌رسوبی ذرات زیرکونیای آسیاشده است. نتایج آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم نشان داد که به واسطه‌ی کامپوزیت سازی دانسیته جریان خوردگی پوشش نیکل فسفر از $0.28 \mu A/cm^2$ به $0.61 \mu A/cm^2$ افزایش و پتانسیل خوردگی از $300 mV_{Ag/AgCl}$ به $348 mV_{Ag/AgCl}$ کاهش یافته است. همچنین پتانسیل حفره‌دار شدن پوشش‌های کامپوزیتی نسبت به پوشش نیکل فسفر کاهش و توانایی روئین شدن مجدد پوشش‌ها افزایش یافته‌است. آزمون‌های تریبوخوردگی توسط دستگاه تریبومتر گلوله روی صفحه، تحت بار نرمال ۱۰ نیوتن، فرکانس ۰/۵ هرتز در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم تحت شرایط پتانسیل مدارباز، پلاریزاسیون آندی و کاتدی صورت گرفت. نتایج حاصل از آزمون‌های تریبوخوردگی توسط روش اندازه‌گیری پتانسیل-خوردگی و آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی قبل و بعد از آزمون تریبوخوردگی حاکی از افزایش نرخ روئین شدن مجدد پوشش‌های کامپوزیتی حین سایش بر اثر جدا شدن ذرات زیرکونیا بود. آزمون تریبوخوردگی آندی در پتانسیل $100 mV_{Ag/AgCl}$ به منظور بررسی رفتار تریبوخوردگی پوشش‌ها انجام شد و پوشش کامپوزیتی حاوی ذرات زیرمیکرون بیشترین و پوشش کامپوزیتی حاوی ذرات آگلومره کمترین دانسیته‌ی جریان را ایجاد کردند. جزئیات اتلاف جرم به‌دست آمده‌ی پوشش‌ها نشان داد که در مورد پوشش نیکل فسفر، خوردگی ۶۹٪ از سهم هم‌افزایی خوردگی و سایش را تشکیل می‌دهد درحالی‌که در مورد پوشش نیکل فسفر-زیرکونیا (۵ میکرون)، سایش ۷۷٪ از سهم هم‌افزایی خوردگی و سایش را تشکیل می‌دهد. بنابراین در فرآیند تریبوخوردگی، خوردگی می‌تواند به‌عنوان عامل اصلی اتلاف جرم پوشش نیکل فسفر و سایش به‌عنوان عامل اصلی اتلاف جرم پوشش کامپوزیتی نیکل فسفر-زیرکونیا (۵ میکرون)، در نظر گرفته شود، درحالی‌که شدت فرآیند خوردگی در پوشش کامپوزیتی نیکل فسفر-زیرکونیا (زیرمیکرون) شرایط محاسبه جزئیات اتلاف جرم را غیرممکن می‌سازد.

کلمات کلیدی: خوردگی، تریبوخوردگی، نیکل فسفر-زیرکونیا، کامپوزیت، پوشش.

فصل اول

مقدمه

تریبو خوردگی^۱ یا خوردگی - سایش اساساً رفتار مواد را در سیستم‌هایی که رویارویی هم‌زمان پدیده‌های خوردگی و سایش رخ می‌دهد، بررسی می‌کند. در واقع می‌توان گفت تریبو خوردگی تغییر حالت (تخریب) برگشت‌ناپذیر فلزات است که در نتیجه‌ی واکنش‌های شیمی - فیزیکی و مکانیکی، تحت تماس‌های اصطکاکی در یک محیط خورنده صورت می‌گیرد. به سبب پیچیدگی پدیده‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی، فیزیکی و مکانیکی، مکانیزم فرآیند تریبو خوردگی هنوز به‌طور کامل مشخص نشده است و مطالعات صورت گرفته نشان می‌دهد که کاهش جرم ناشی از تریبو خوردگی تنها مجموع کاهش جرم مکانیکی و الکتروشیمیایی نیست بلکه هم‌افزایی^۲ سایش و خوردگی نیز سهمی در کاهش جرم دارد. تریبو خوردگی می‌تواند به‌عنوان عامل مخربی در صنایع ماشینی، اتومبیل‌سازی و دیگر صنایع که رویایی پدیده‌های سایش (لغزش و فریتینگ^۳) و خوردگی بر اثر تماس فلزات با یکدیگر و محیط خورنده وجود دارد مطرح شود.

از آنجا که پوشش‌های نیکل فسفر دارای مقاومت مناسبی در برابر خوردگی و پدیده‌های سایشی دارند، می‌توانند گزینه‌های مناسبی به‌منظور کاهش هزینه‌های اعمالی از فرآیند تریبو خوردگی باشند. اخیراً امکان رسوب‌گذاری ذرات جامد هنگام پوشش‌دهی الکترولس باعث به‌وجود آمدن نسل جدیدی از پوشش‌های کامپوزیتی نیکل فسفر شده است که در پیچه‌های تازه‌ای را به‌رویی کاربرد این پوشش‌ها گشوده است.

^۱ Tribocorrosion

^۲ Synergy

^۳ Fretting

از پوشش‌هایی که تا کنون مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند می‌توان به کامپوزیت‌های زمینه نیکل فسفر دارای ذرات SiC ، Al_2O_3 ، TiO_2 ، CNT ، MoS_2 ، B_4C ، Si_3N_4 ، PTFE ، SiO_2 اشاره کرد. مطالعات گسترده‌ای در مورد خواص مکانیکی و رفتار تریبولوژیکی پوشش‌های مذکور صورت گرفته است که همگی بهبود رفتار تریبولوژیکی را بر اثر هم رسوبی ذرات جامد تایید می‌کنند. مطابق با گزارش گروهی از پژوهشگران هم‌رسوبی ذرات جامد باعث کاهش روینگی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های نیکل فسفر می‌شود در صورتی که نتایج تحقیقات انجام شده بهبود مقاومت به خوردگی را توسط هم‌رسوبی ذرات SiC ، SiO_2 ، CNT و TiO_2 نسبت به پوشش نیکل فسفر گزارش می‌کنند. اخیراً زیرکونیا نیز به‌عنوان یک ماده‌ی سرامیکی دارای مقاومت شیمیایی، سختی، استحکام و چقرمگی بالا مورد توجه محققین قرار گرفته و مطالعه‌ی صورت گرفته توسط زیگل^۱ و همکارانش در مورد رفتار تریبولوژیکی پوشش نیکل فسفر-زیرکونیا حاکی از کاهش اتلاف جرم پوشش کامپوزیتی نیکل فسفر-زیرکونیا نسبت به پوشش نیکل فسفر و بهبود رفتار تریبولوژیکی پوشش کامپوزیتی است. همچنین هم‌رسوبی ذرات زیرکونیا مطابق با گزارش سانگ^۲ موجب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش نیکل فسفر و مطابق با گزارش استانکویز^۳ موجب کاهش مقاومت به خوردگی پوشش نیکل فسفر شده است. بنابراین نمی‌توان در مورد هم‌رسوبی ذرات زیرکونیا به طور قطع اظهار نظر کرد. جدول ۱-۱ نتایج مطالعات انجام شده در زمینه‌ی پوشش‌های کامپوزیتی نیکل فسفر-زیرکونیا و همچنین تریبوخوردگی پوشش‌های نیکل فسفر را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که بررسی رفتار تریبوخوردگی پوشش‌های کامپوزیتی نیکل فسفر تنها در مورد پوشش NiP-SiC انجام شده است.

با توجه به حصول نتایج متناقض از رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی نیکل فسفر-زیرکونیا و عدم بررسی رفتار تریبوخوردگی پوشش مذکور بررسی رفتار خوردگی و تریبوخوردگی پوشش کامپوزیتی نیکل فسفر-زیرکونیا ضروری به نظر می‌رسد. همچنین به‌منظور بررسی اثر اندازه‌ی ذرات هم‌رسوب شده بر رفتار خوردگی و تریبوخوردگی پوشش کامپوزیتی از ذرات زیرکونیا با دو اندازه‌ی متفاوت بهره گرفته شده است. در این پژوهش ابتدا ریز ساختار، مورفولوژی^۴ و ترکیب عنصری پوشش‌های به‌دست آمده به ترتیب توسط آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس^۵، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ و آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی^۷ تعیین شدند. سپس با انجام آزمون‌های پتانسیل مدار باز^۸ و پلاریزاسیون چرخه‌ای به ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌ها پرداخته شد. همچنین به‌منظور ارزیابی رفتار تریبوخوردگی پوشش‌ها نیز از تکنیک‌های بررسی پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان در شرایط پلاریزاسیون

^۱ Szczygiel

^۲ Song

^۳ Stankiewicz

^۴ Morphology

^۵ X-Ray diffraction(XRD)

^۶ Scanning electron microscope(SEM)

^۷ Energy dispersive spectroscopy(EDS)

^۸ Open circuit potential (OCP)

استفاده شد. آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ نیز قبل و بعد از انجام آزمون تریبوخوردگی در شرایط پتانسیل مدار باز صورت گرفت. بررسی مرفولوژی سطوح ساییده شده نیز توسط تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی انجام شد.

جدول ۱-۱ مطالعات انجام شده بر رفتار خوردگی پوشش نیکل فسفر-زیرکونیا و تریبوخوردگی پوشش های الکترولس نیکل فسفر.

| عنوان | محققین | سال (میلادی) | روش مطالعه | نتیجه گیری |
|--|--------------------------------|--------------|--|---|
| مشخصه یابی پوشش های NiP-ZrO ₂ | گی ^۲ و همکاران | ۲۰۰۷ | سنجی سختی | افزایش سختی توسط هم رسوبی زیرکونیا |
| بررسی رفتار تریبولوژیکی پوشش های NiP، NiP-ZrO ₂ ، ... | زیگل و همکاران | ۲۰۰۸ | بین روی دیسک | کاهش اتلاف جرم پوشش کامپوزیتی NiP-ZrO ₂ نسبت به NiP |
| مقاومت بالای پوشش های کامپوزیتی NiP-ZrO ₂ الکترولس روی آلیاژ منیزیم AZ91D | سانگ و همکاران | ۲۰۰۸ | EIS | افزایش مقاومت خوردگی |
| پوشش های کامپوزیتی NiP-SiC عملیات حرارتی شده: جزییات و رفتار تریبوخوردگی در محلول NaCl | مالفاتی ^۳ و همکاران | ۲۰۰۹ | پتانسیودینامیک | افزایش مقاومت به سایش و کاهش مقاومت به خوردگی با افزایش درصد حجمی ذرات |
| سایش و خوردگی پوشش های نیکل فسفر رسوب دهی الکتریکی شده در محلول کلرید سدیم | لی ^۴ و همکاران | ۲۰۱۰ | پلاریزاسیون پتانسیودینامیک | افزایش سرعت تشکیل فسفات در دماها و پتانسیل های بالا، کاهش ضریب اصطکاک با ضخیم تر شدن فیلم فسفات |
| هم افزایی سایش و خوردگی پوشش های نیکل فسفر رسوب دهی الکتریکی شده در محلول کلرید سدیم | لی و همکاران | ۲۰۱۱ | پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و پتانسیوستاتیک | اثر هم افزایی سایش و خوردگی کاملاً مشخص نیست، با افزایش پتانسیل اعمالی اثر هم افزایی سایش بر خوردگی بیشتر می شود. |
| مطالعه طیف سنجی امپدانس پوشش های زمینه NiP، NiP-ZrO ₂ ... | استانکویز و همکاران | ۲۰۱۳ | EIS | کاهش مقاومت خوردگی |

^۱ Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

^۲ Gay

^۳ Malfatti

^۴ Lee

فصل دوم

مروری بر منابع

۲-۱ معرفی و تاریخچه

فرآیند پوشش‌دهی الکترولس که اتوکاتالیتیک^۱ نیز نامیده می‌شود، روشی است برای ایجاد پوشش بدون اعمال جریان خارجی که شامل حضور یک عامل احیاء‌کننده شیمیایی جهت احیای یون‌های فلزی در محلول است. در این روش رسوب‌دهی، آند، یون‌های فلزی نمک همان فلزی است که قصد پوشش‌دهی آن را داریم و زیر لایه نقش کاتد را به منظور احیاء یون‌های فلزی ایفا می‌کند. این فرآیند در صورتی رخ می‌دهد که الکترون‌ها توسط یک عامل احیاء‌کننده به حمام وارد شوند. روش الکترولس نیکل در حمام حاوی هیپوفسفیته اولین بار توسط ورتز^۲ در سال ۱۸۴۴ میلادی مورد توجه قرار گرفت، اما تا سال ۱۹۴۶ میلادی که توسط برنر^۳ و رایدل^۴ مجدداً به عنوان یک تکنیک کشف شد، در ابعاد صنعتی به کار گرفته نشد [۲۱].

در فرآیند آبکاری الکترولس، یون‌های فلزی و عامل احیاء‌کننده فقط در حضور کاتالیزور با یکدیگر واکنش داده و بنابراین برای شروع واکنش احیاء، مواد پایه باید فعال باشند و یا اینکه سطح زیرلایه را باید با کاتالیزورهای مناسب فعال نمود. این روش مخصوصاً در مواردی که یک غیرهادی (مانند پلاستیک) به عنوان زیرلایه استفاده می‌شود، دارای اهمیت است. در حمام الکترولس نیکل، عامل احیاء‌کننده، منبع تهیه الکترون برای احیاء نمک‌های فلزی بوده و می‌تواند هیپوفسفیته، فرمالدهید، بوروهیدرید و یا آمینوبوران باشد [۲۱].

^۱ Autocatalytic

^۲ Wurtz

^۳ Brenner

^۴ Riddell

متاسفانه، اکثر پوشش‌های فلزی که به‌عنوان سدی در برابر خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند، ذاتاً متخلخل هستند که قادر به ممانعت از خوردگی فلز زمینه نمی‌باشند. پوشش‌های الکترولس به سبب مرتفع کردن معضل تخلخل توانسته‌اند جایگاه مناسبی در صنعت به‌دست آورند. همچنین داشتن خصوصیات چسبندگی بالا، مقاومت عالی به خوردگی، سایش، یکنواختی، رنج وسیعی از ضخامت، خواص مکانیکی و فیزیکی مناسب و روانکاری سطحی باعث شده است که پوشش‌های الکترولس نیکل فسفر به‌عنوان پوشش‌های سخت برای مصارف صنعتی شناخته‌شوند [۱-۴]. پوشش‌های الکترولس نیکل ترکیبی از یک فلز (نیکل) و یک شبه‌فلز (فسفر، بر) هستند و میزان عنصر شبه‌فلز است که خصوصیات پوشش را تعیین می‌کند. میزان فسفر می‌تواند بین مقادیر ۱ تا ۱۵ درصدوزنی متفاوت باشد. مطابق با استاندارد ASTM 733B-04 پوشش نیکل فسفر با توجه به درصد وزنی فسفر به صورت فیلم‌های با میزان فسفر کم (۱ تا ۵ درصدوزنی) دارای ساختار میکرو کریستالی، فسفر متوسط (۶ تا ۹ درصدوزنی) دارای ساختار کریستالی و آمورف و پوشش‌های با فسفر بالا (۱۰ تا ۱۳ درصدوزنی) دارای ساختار آمورف طبقه‌بندی می‌شوند [۱ و ۵]. پوشش‌های دارای فسفر بالا مقاومت به خوردگی بهتری دارند اما سختی و مقاومت به سایش آنها کمتر است [۳-۵].

اخیراً پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند و تحقیقات زیادی بر روی این پوشش‌ها انجام شده است. پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی نوعی از پوشش‌های کامپوزیتی هستند که ذرات جامد توسط آبکاری الکترولس و غوطه‌وری در حمام الکترولس با زمینه پوشش روی سطح قطعه هم‌رسوب^۱ می‌شوند. پوشش‌های الکترولس نیکل فسفر به علت دارا بودن خواص نظیر هدایت الکتریکی و مغناطیسی مطلوب، خواص تریبولوژیکی، مکانیکی و فیزیکی مناسب، کاربرد فراوانی به‌عنوان زمینه پوشش‌های کامپوزیتی دارند [۶]. ایده هم‌رسوبی ذرات مختلف در پوشش الکترولس نیکل به منظور افزایش سختی، مقاومت به سایشی و مقاومت خوردگی، منجر به توسعه پوشش‌های الکترولس شد. تلاش‌های اولیه جهت ساخت پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی ناموفق و اغلب با تجزیه حمام همراه بود، ورود ذرات ریز به حمام الکترولس منجر به افزایش بار تا سطح ۸۰۰ برابر و در نتیجه ناپایداری حمام می‌شد. نهایتاً با کمک پایدارکننده‌های مناسب بالاخره امکان تولید پوشش الکترولس کامپوزیتی فراهم آمد [۶].

اودی کرکن^۲ برای اولین بار در سال ۱۹۶۰ میلادی جهت بهبود مقاومت به خوردگی رسوب الکتریکی نیکل-کروم از یک لایه میانی حاوی ذرات ریز Al_2O_3 و PVC که در یک زمینه فلزی قرار گرفته بودند استفاده کرد. این لایه میانی به روش الکترولس ایجاد شده بود. از آن زمان به بعد، سیستم‌های مختلفی جهت ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی به کار گرفته شده است. جدول ۱-۲ برخی از سیستم‌های کامپوزیتی را که تاکنون توسط پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفته است نشان می‌دهد. در اغلب این پژوهش‌ها ذرات سخت از قبیل اکسیدها، کاربیدها، سرامیک‌ها و پودرهای غیر قابل حل، بوریدها، الماس‌ها، کربن، CF_x ، نمک‌های فلوریدی به‌عنوان فاز ثانویه استفاده شده است [۶].

^۱ Co-deposition

^۲ Ode Kerken

۲-۲ ساختار پوشش‌های الکترولس نیکل فسفر

ساختار پوشش‌های الکترولس نیکل فسفر شدیداً وابسته به درصد فسفر است. در شکل ۱-۲ دیاگرام فازی نیکل فسفر نشان داده شده است. این دیاگرام در ابتدا بوسیله کنستانتینف^۱ در سال ۱۹۰۸ میلادی چندین سال قبل از اختراع روش الکترولس نیکل به دست آمد و توسط متکالف^۲ در سال ۱۹۵۸ میلادی اصلاح شد. شکل ۱-۲ توافق کاملی با تئوری ارائه شده در سال ۱۹۶۲ میلادی به وسیله میسیر^۳ که بر مبنای محاسبات تئوری نتایج پراش پرتو اشعه ایکس به دست آمده، دارد [۹].

جدول ۱-۲ برخی از سیستم‌های کامپوزیتی مختلف را که تاکنون توسط پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفته است [۳ و ۶-۸].

| سال (میلادی) | سیستم مورد مطالعه | محققین |
|------------------|--|--|
| ۱۹۸۸، ۱۹۶۶ | NiP - Al ₂ O ₃ | ادی کرکن، آپاچیتی ^۴ |
| ۱۹۸۰ | NiP - SiC | هنما ^۵ و چانگنگ ^۶ |
| ۲۰۰۳، ۱۹۹۹، ۱۹۸۸ | NiP - B ₄ C | جی ^۷ ، بازینی ^۸ ، منیرواقفی |
| ۱۹۹۹، ۱۹۸۸ | NiP - PTFE | پارکر ^۹ ، نارایانا ^{۱۰} ، هادلی ^{۱۱} و هارلند ^{۱۲} |
| ۱۹۹۷ | NiP - MoS ₂ | منیرواقفی و همکاران |
| ۲۰۰۱ | NiP-Si ₃ N ₄ , NiP-TiO ₂ , NiP-CeO ₂ | بلاراجو ^{۱۳} و همکاران |
| ۲۰۰۷ | NiP - ZrO ₂ | گی و همکاران |
| ۲۰۱۲ | NiP-CNT | علیشاهی و همکاران |

^۱ Konstantinov

^۲ Metcalfe

^۳ Moyeser

^۴ Apachitie

^۵ Honma

^۶ Changgeng

^۷ Ge

^۸ Bozzini

^۹ Parker

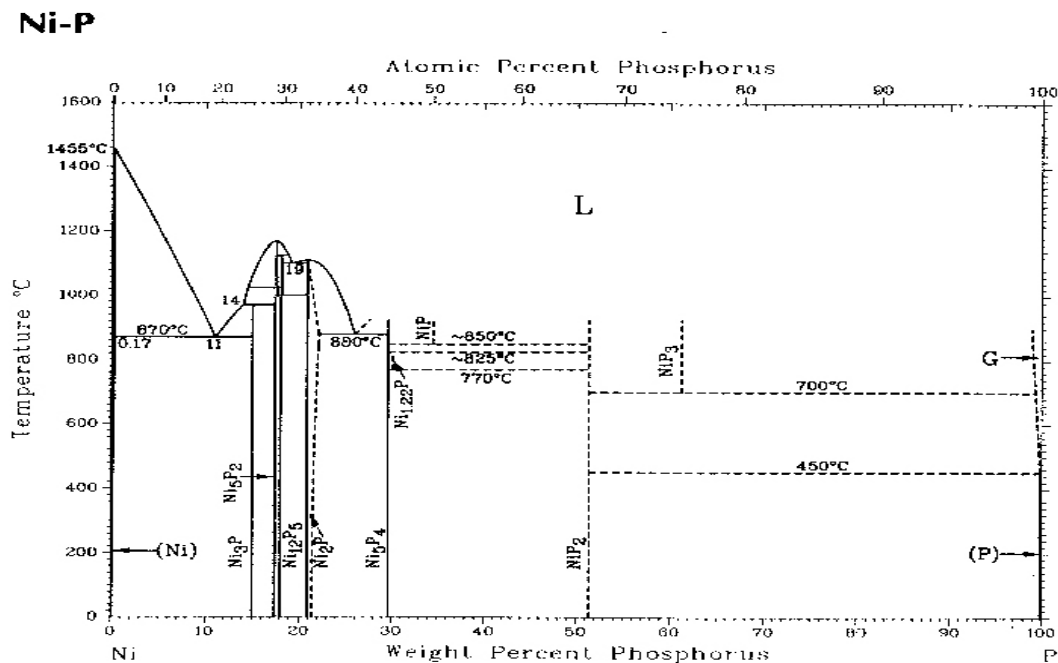
^{۱۰} Narayanan

^{۱۱} Hadley

^{۱۲} Harland

^{۱۳} Balaraju

اساساً رسوب الکترولس نیکل یک آلیاژ فوق اشباع و شبه پایدار است. نمودار تعادلی نیکل فسفر هیچ حلالیتی از فسفر را در دماهای نسبتاً بالا نشان نمی‌دهد. تحت شرایط تعادلی، آلیاژ به دست آمده اساساً نیکل خالص و فاز بین فلزی Ni_3P می‌باشد، گرچه شرایط پوشش‌دهی معمولاً اجازه تشکیل ترکیبات بین فلزی را نمی‌دهد. حتی رشد کریستال‌های بسیار کوچک مستلزم حرکت تعداد زیادی از اتم‌ها از طریق نفوذ سطحی به منظور رسیدن به استوکیومتری مناسب یعنی سه اتم نیکل و یک اتم فسفر است. این حرکت تا زمانی که لایه بعدی اتم‌ها روی سطح نشینند امکان‌پذیر نیست. بنابراین فسفر بین اتم‌های نیکل به دام می‌افتد که نهایتاً فوق‌اشباع شدن را به بار می‌آورد. مشاهدات آزمایشگاهی نشان می‌دهند که اتم‌های فسفر به دام افتاده توزیع یکنواختی ندارند و نواحی بسیار کوچکی وجود دارند که یک سوم اتم‌ها فسفر هستند [۱۰].



شکل ۱-۲ دیاگرام فازی تعادلی نیکل فسفر [۹].

ساختار کریستالی نیکل مکعب با وجوه مرکزپر (fcc) است که در آن هر اتم دوازده همسایه دارد. گیرافتادن فسفر، رشد اتم‌ها را با یک نظم مشخص در سطوح بالا ناممکن می‌سازد، بنابراین اندازه‌دانه‌ها در رسوبات الکترولس نیکل بسیار کوچک هستند. اگر ساختار مکعب با وجوه مرکز دار به هیچ‌وجه نتواند رشد کند، ساختاری همانند یک مایع به وجود می‌آید که آمورف در نظر گرفته می‌شود. رسوبات کم‌آلیاژ نیکل، میکروکریستالی هستند و دانه‌های بسیار ریزی دارند. برای آلیاژ نیکل فسفر اندازه دانه به دست آمده توسط پراش اشعه ایکس بین ۲ تا ۶ نانومتر گزارش شده‌است. آزمایش‌های دیگر اندازه‌دانه ۲ نانومتر را برای رسوبات حاوی کمتر از ۷ درصد در رسوبات