بسم الله الرحمن الرحيم

٤٠٧٨٤

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

۱۳۸۱ /۴۱ ۳۰

ساخت و بررسی خواص پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی نیکل - فسفر /گرافیت

پایان‌نامه کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد

مرتضی پوریوسف

۴۰۷۸۶

استاد راهنما

دکتر سیدمحمود منیرواقفی

۱۳۷۹

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی‌ارشد رشته خوردگی و حفاظت فلزات آقای مرتضی پوریوسف

تحت عنوان

ساخت و بررسی خواص پوشش های الکترولس کامپوزیتی نیکل - فسفر /گرافیت

در تاریخ ۸۰/۱/۲۰ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب قرار گرفت.

۱ - استاد راهنمای پایان‌نامه : دکتر سیدمحمود منیرواقفی

۲ - استاد مشاور پایان‌نامه: دکتر احمد ساعتچی

۳ - استاد داور ۱: دکتر چنگیز دهقانیان

۳ - استاد داور ۲: دکتر محمود مرآتیان

۴ - مسئول تحصیلات تکمیلی دانشکده: دکتر احمد ساعتچی

بدین وسیله:

از استاد گرانقدر، جناب آقای دکتر سیدمحمود منیرواقفی، به خاطر راهنمایی‌ها و حمایت های ارزنده‌شان بی‌نهایت سپاسگزارم.

از استاد گرامی، جناب آقای دکتر احمد ساعتچی، به خاطر راهنمایی‌هایشان سپاسگزارم.

از کادر علمی و فنی دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان و کلیه دوستانی که اینجانب را در انجام این پژوهش یاری نمودند، قدردانی می‌نمایم.

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

تقدیم به خانواده‌ام

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست مطالب ..... هشت

چکیده: ۱

فصل اول: مقدمه ۲

۱ـ۱ـ تاریخچه و طرح موضوع ۲

۱ـ۲ـ نگاهی به کاربردهای خانوادهٔ الکترولس.نیکل ۳

فصل دوم: مروری بر منابع ۵

I - آبکاری الکترولس ۵

۲ـ۱ـ مواد پایه در فرایند آبکاری الکترولس.نیکل ۶

۲ـ۲ـ آماده‌سازی سطح پایه ۷

۲ـ۳ـ حمام‌های الکترولس.نیکل ۷

۲ـ۳ـ۱ـ منبع یون نیکل ۸

۲ـ۳ـ۲ـ عامل احیاکننده ۸

۲ـ۳ـ۳ـ عامل کمپلکس‌کننده ۸

۲ـ۳ـ۴ـ بافرها ۸

۲ـ۳ـ۵ـ شتاب‌دهنده‌ها ۹

۲ـ۳ـ۶ـ پایدارکننده‌ها ۹

۲ـ۳ـ۷ـ مواد افزودنی ۹

۲ـ۴ـ مکانیزم رسوب‌دهی در حمام‌های الکترولس.نیکل بر پایه احیاکننده هیپوفسفیت ۹

۲ـ۵ـ تأثیر تلاطم محلول ۱۰

۲ـ۶ـ تأثیر آلودگی‌ها ۱۱

۲ـ۷ـ صاف کردن حمام الکترولس (فیلتراسیون) ۱۱

۲-۸- حمام‌های الکترولس.نیکل کامپوزیتی..... ۱۱
۲-۸-۱- حضور ذرات در محلول ۱۲
۲-۸-۲- مکانیزم همرسوبی ذرات ۱۳
۲-۹- پارامترهای مؤثر در آبکاری کامپوزیت الکترولس.نیکل ۱۳
۲-۹-۱- اثر دما ۱۳
۲-۹-۲- اثر pH..... ۱۴
۲-۹-۳- اثر اندازه ذرات جامد..... ۱۵
۲-۹-۴- تأثیر غلظت ذرات معلق در حمام..... ۱۵
۲-۹-۵- تأثیر نوع و شدت هم زدن محلول ۱۷
۲-۱۰- آبکاری الکترولس.نیکل +گرافیت ۱۸
II - خواص پوشش‌ها..... ۱۹
۲-۱۱- یکنواختی و ضخامت پوشش‌ها..... ۱۹
۲-۱۲- پیوستگی پوشش‌ها..... ۱۹
۲-۱۳- توپوگرافی پوشش‌ها..... ۱۹
۲-۱۴- سختی پوشش‌ها..... ۲۰
۲-۱۴-۱- اثر عملیات حرارتی بر سختی پوشش‌ها..... ۲۰
۲-۱۴-۲- اثر درصد فسفر محتوی بر سختی پوشش‌ها ۲۱
۲-۱۴-۳- اثر ذرات کامپوزیت بر سختی پوشش‌ها ۲۲
۲-۱۵- خواص تریبولوژیک پوشش‌ها ۲۲
۲-۱۵-۱- مقاومت سایشی پوشش‌ها..... ۲۳
۲-۱۵-۲- ضریب اصطکاک و خودروانکاری ۲۷
۲-۱۶- تخلخل در پوشش‌های الکترولس.نیکل..... ۲۹
۲-۱۶-۱- تأثیر آماده سازی و تمیزکاری سطح ۲۹
۲-۱۶-۲- تأثیر زبری سطح پایه..... ۳۰
۲-۱۶-۳- تأثیر هندسه میکرو ناصافی‌ها ۳۰

۲-۱۶-۴- اثر ترکیب و شرایط حمام الکترولس ۳۰
۲-۱۶-۵- تأثیر ماهیت سطح پایه ۳۰
۲-۱۶-۶- اثر ضخامت پوشش‌ها ۳۱
۲-۱۷- مقاومت خوردگی پوشش‌ها ۳۱
۲-۱۷-۱- محیط‌های خورنده ۳۲
۲-۱۷-۲- تأثیر ضخامت پوشش‌های الکترولس.نیکل در مقاومت به خوردگی ۳۲
۲-۱۷-۳- تأثیر درصد محتوای فسفر بر مقاومت خوردگی پوشش‌ها ۳۲
۲-۱۷-۴- اثر عملیات حرارتی پوشش‌ها بر مقاومت خوردگی آنها ۳۲
۲-۱۸- پوشش‌های الکترولس.نیکل با ذرات گرافیت همرسوب ۳۳
۲-۱۸-۱- کربن، الماس، گرافیت ۳۳
۲-۱۸-۲- خواص پوشش‌های الکترولس.نیکل با ذرات گرافیت ۳۴

فصل سوم: آزمایش‌ها و آزمون‌ها ۳۶
۳-۱- جنس پایه و آماده‌سازی سطح آن ۳۶
۳-۲- حمام آبکاری و روش ساخت آن ۳۷
۳-۲-۱- کنترل حمام آبکاری ۳۷
۳-۲-۲- تصحیح حمام الکترولس.نیکل در حین فرایند ۳۸
۳-۲-۳- ساختن حمام کامپوزیتی ۳۸
۳-۴- سیستم و فرایند آبکاری ۳۹
۳-۴-۱- اندازه‌گیری و تنظیم pH ۴۰
۳-۵- عملیات حرارتی پوشش‌ها ۴۱
۳-۶- بررسی پوشش‌ها ۴۱
۳-۶-۱- متالوگرافی ۴۱
۳-۶-۲- مطالعه با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۴۱
۳-۶-۳- اندازه‌گیری درصد حجمی ذرات همرسوب ۴۱

۳-۶-۴- پراش پرتو ایکس ۴۱
۳-۶-۵- اندازه‌گیری سختی پوشش‌ها ۴۲
۳-۷- بررسی خواص تریبولوژیک پوشش‌ها ۴۲
۳-۷-۱- سطح مقابل به سایش ۴۲
۳-۷-۲- دستگاه آزمایش سایش ۴۳
۳-۷-۳- روش انجام آزمایش‌های سایش ۴۳
۳-۷-۴- اندازه‌گیری ضریب اصطکاک ۴۴
۳-۸- بررسی‌های خوردگی ۴۴
۳-۸-۱- بررسی تأثیر تماس گرافیت با زمینه Ni-P آمورف ۴۴
۳-۸-۲- آزمایش پلاریزاسیون ۴۴

فصل چهارم: مشاهدات، نتایج، بحث و نتیجه‌گیری ۴۵
۴-۱- میکروآنالیز EDAX از فاز زمینه کامپوزیت ۴۵
۴-۲- آزمون پراش پرتو ایکس ۴۶
۴-۳- مشاهده و بررسی ذرات پودر گرافیت ۴۸
۴-۴- تلاطم در حمام‌های الکترولس Ni-P+C ۴۹
۴-۴-۱- هم زدن مغناطیسی ۴۹
۴-۴-۲- هم زدن هوا ۵۱
۴-۵- بررسی توپوگرافی سطح پوشش‌ها ۵۱
۴-۶- همرسوبی ذرات گرافیت ۵۳
۴-۶-۱- درصد ذرات همرسوب و غلظت ذرات ۵۶
۴-۶-۲- اندازه ذرات همرسوب ۵۶
۴-۶-۳- همرسوبی ذرات ریز ۵۷
۴-۶-۴- چگونگی درگیری ذرات در پوشش ۵۸
۴-۶-۵- توزیع ذرات در گوشه‌های نمونه ۵۹

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران

۴-۷- مطالعات خوردگی ۶۰
۴-۷-۱- آزمایش‌های پلاریزاسیون ۶۰
۴-۷-۲- بررسی سطح نمونه در تماس با محیط خورنده ۶۸
۴-۸- بررسی سختی پوشش‌ها ۶۹
۴-۹- بررسی سطوح سایش ۷۰
۴-۱۰- بررسی منحنی‌های مشخصه سایش پوشش‌ها ۷۷
۴-۱۰-۱- تأثیر بارگذاری اعمال شده بر رفتار سایشی پوشش‌های الکترولس Ni-P+C ۷۸
۴-۱۰-۲- تأثیر درصد ذرات همرسوب بر رفتار سایشی پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P+C ۸۱
۴-۱۱- بررسی خواص اصطکاکی پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P+C ۸۴
۴-۱۲- تشخیص مکانیزم انهدام پوشش بر اثر سایش ۸۶
جمع‌بندی و نتیجه‌گیری ۸۷
پیشنهادها ۸۸
ضمائم ۹۰
ضمیمهٔ ۱ ..... ۹۱
ساختار کریستالی پوشش‌های الکترولس نیکل ۹۱
تبلور رسوبات الکترولس نیکل ۹۱
ضمیمهٔ ۲ ..... ۹۳
ترمودینامیک خوردگی پوشش‌های الکترولس نیکل ۹۳
سینتیک خوردگی پوشش‌های الکترولس نیکل ۹۴
مراجع ۹۵

چکیده

در راستای توسعه پوشش‌های الکترولس.نیکل و بهبود بخشیدن به برخی از خواص آنها، موضوع پوشش‌های کامپوزیتی نیکل الکترولس مطرح شده است. در این راه بالا بردن خواص اصطکاکی این پوشش‌ها - از طریق بکارگیری ذرات روانکار آلی یا معدنی - جهت استفاده به عنوان جامدی خودروانکار، بسیار حائز اهمیت می‌باشد؛ به ویژه در شرایط خلاء و دماهای بالا که در آن روانکارهای مایع از کارایی لازم برخوردار نیستند.

به دلیل خود روانکاری و غیرسمی بودن ذرات گرافیت، در این پژوهش، پوشش‌های کامپوزیتی و خودروانکار الکترولس نیکل - فسفر با درصدهای مختلفی از گرافیت تهیه گردید و برخی از خواص آنها مورد بررسی قرار گرفت.

مشاهدات نشان داده است که در قیاس با روش هم زدن هوا، توزیع ذرات در پوشش‌های حاصل از روش هم زدن مغناطیسی، ناهمگن‌تر بوده و نشست ذرات در پوشش با خطر آگلومره شدن همراه است. همچنین برطبق بررسی‌های انجام شده، همرسوبی ذرات ریز گرافیت نسبت به ذرات درشت آسان‌تر صورت می‌پذیرد و با افزایش غلظت گرافیت در حمام الکترولس، درصد ذرات همرسوب به شدت افزایش یافته و در نتیجه سختی در هر دو حالت قبل و بعد از عملیات حرارتی کاهش می‌یابد.

براساس آزمایش‌های پلاریزاسیون، در حالت آمورف سرعت خوردگی یکنواخت در پوشش‌های Ni-P+C بسیار پایین بوده و زیر ۵mpy است و حضور ذرات در پوشش باعث پایین آمدن پتانسیل گذار از رویین می‌گردد.

بررسی خواص تریبولوژیک پوشش‌ها، حاکی از آن است که در حالت عدم انهدام پوشش‌ها، با افزایش درصد ذرات گرافیت همرسوب، ضریب اصطکاک پوشش کاهش و مقاومت سایشی آن در بارگذاری‌های پایین افزایش می‌یابد؛ لیکن پوشش‌ها با درصد بالایی از گرافیت (۲۶ و ۵۸ درصد) زیر بارهای سنگین (۶kg <) مقاومت سایشی خوبی ارائه نمی‌دهند. همچنین از مشاهدات چنین برمی‌آید که وجود ذرات گرافیت در پوشش کاهش سایش چسبندگی را موجب گشته اما احتمالاً اشاعه ترک در پوشش و انهدام ناشی از آن را تشدید می‌نماید.

براساس تحقیقات به عمل آمده در این پژوهش، پوشش کامپوزیتی نیکل الکترولس حاوی حدود ۲۶ درصد حجمی گرافیت، تحت شرایط آزمون ASTM G77، از نظر خواص تریبولوژیک، پوششی بهینه تشخیص داده شد.

فصل اول

مقدمه

۱-۱- تاریخچه و طرح موضوع

پوشش‌های نیکل الکترولس که در سال ۱۹۴۶ در آزمایشگاه‌های National Bureau of Standard توسط "ابنر برەنر"[۱] و "گریس ریدل"[۲] کشف شدند، پوشش‌هایی خودکاتالیزور هستند که اعمال آنها بر سطح قطعه به استفاده از جریان الکتریسیته نیازی ندارد [۱]. این پوشش‌ها به دلیل دارا بودن خواصی چون یکنواخت بودن - که نیاز به فرایندهای تمامکاری نهایی را برطرف می‌سازد - ضریب اصطکاک پایین و مقاومت عالی در برابر سایش و عوامل خورنده، مورد توجه محققان و مهندسان واقع شده و از حدود ۱۹۵۵ به صورت صنعتی-تجاری مورد بهره‌برداری قرار گرفته‌اند [۲].

از سال ۱۹۶۶ در راستای توسعه پوشش‌های الکترولس نیکل، به منظور دستیابی به اهدافی چون بهبود مقاومت به سایش، سختی داغ و خواص اصطکاکی، خانواده پوشش‌های کامپوزیتی به وجود آمد [۳]. این پوشش‌ها که از طریق همنشست شدن ذرات نامحلول و بی‌اثر معلق در حمام آبکاری به همراه رسوبات آلیاژی نیکل - فسفر (یا نیکل-بور) حاصل می‌شوند، سرانجام در سال ۱۹۸۱ با ارائهٔ پوشش‌های Ni-P+PTFE، به صورت صنعتی-تجاری عرضه شدند [۴].

بدیهی است با کامپوزیت کردن ذرات، بعضی از خواص پوشش‌ها بهبود یافته و برخی دیگر افت می‌نماید. به عنوان مثال، بسته به درصد ذرات درگیر در پوشش، با بکارگیری ذرات روانکار، اگرچه خواص اصطکاکی

۱-Abner Brener ۲-Grace Riddel

بهبود می‌یابد، اما در عوض سختی به شدت افت می‌کند.

بطور کلی ذراتی که در پوشش‌ها بکار می‌روند، دو دسته‌اند؛ ذرات سخت (Al_2O_3, SiC, WC و غیره) و ذرات روانکار (PTFE[۱]، MoS_2، گرافیت و غیره). استفاده از ذرات روانکار که عموماً ساختار لایه‌ای واندروالس دارند، از جهت اقتصادی حائز اهمیت است زیرا با کم کردن ضریب اصطکاک، از اتلاف انرژی و بعضاً سایش ناشی از اصطکاک می‌کاهد. این مواد روانکار جامد، همچنین در جاهایی که روانکارهای مایع، کارایی لازم را ندارند ـ مانند دماهای بالا، شرایط خلاء و تابش‌های هسته‌ای ـ به خوبی ایفای نقش می‌نمایند [۵ و ٦]. در این میان، گرافیت ماده‌ای معدنی است که به دلیل دارا بودن ساختار بلوری لایه‌ای و لغزنده، جزء روانکارهای جامد به شمار می‌رود [۷].

گرافیت در عین غیرسمی بودن و سازگاری با محیط زیست و بدن انسان، به دلیل پایداری شیمیایی و قابلیت بارپذیری مناسب، نسبت به مواد روانکاری چون PTFE و MoS_2 برتری دارد و با توجه به این واقعیت که میل ترکیبی گرافیت با نیکل و فسفر ناچیز است، می‌توان انتظار داشت که ماده‌ای مناسب برای ساخت پوشش‌های کامپوزیتی باشد.

اخیراً تلاش‌هایی در راه ساخت پوشش‌های کامپوزیتی حاوی ذرات گرافیت، چه بصورت آبکاری الکتریکی و چه آبکاری الکترولس به عمل آمده است [۸ و ۹]. در سال ۱۹۸۷ کوششی توسط "ایزارد"[۲] و "دنیس"[۳] برای ساخت پوشش‌های الکترولس.نیکل + گرافیت انجام گردید. ایشان پس از ساخت پوشش و بررسی‌های XRD و SEM، نرخ رسوب‌گذاری، سختی و خواص تریبولوژیک پوشش‌ها را برحسب پارامترهایی چون دما، pH، غلظت ذرات در حمام، درصد ذرات درگیر در پوشش، بار اعمالی و غیره مورد بررسی قرار دادند؛ اما پژوهش حاضر از جهاتی با مطالعات مزبور متفاوت است.

در کار حاضر، دو روش هم زدن مغناطیسی و دمش هوا استفاده گردید. همچنین جنس حمام و روش ساخت آن و نیز آزمون‌ها و بررسی‌های تریبولوژیک تفاوت‌هایی با کار قبلی دارد؛ ضمن آنکه علاوه بر آن در این پژوهش مطالعه‌ای اجمالی در زمینه خواص خوردگی پوشش کامپوزیتی الکترولس.نیکل + گرافیت انجام شده است.

۱-۲- نگاهی به کاربردهای خانوادهٔ الکترولس.نیکل

پوشش‌های نیکل الکترولس به دلیل مقاومت به خوردگی و سایش و نیز به دلیل یکنواخت بودن از نظر ضخامت پوشانش، اهمیت ویژه‌ای در صنایع یافته‌اند. یکنواخت بودن ضخامت پوشانش باعث می‌شود تا این

۱-Polytetrafluoroethylen

۲-M. Izzard

۳-J.K. Dennis

پوشش‌ها نیازی به تمامکاری نداشته باشند و گاه حتی جهت رساندن ابعاد داخلی قطعات سوراخ‌دار از تلرانس خارج شده به دقت ابعادی مناسب، از این خاصیت استفاده می‌شود [۱۰].

مقاومت خوردگی بالای پوشش‌های الکترولس.نیکل باعث شده است تا این پوشش‌ها در صنایع شیمیایی و پتروشیمی اهمیت یابند. استفاده در صنعت تولید هیدورکسید سدیم و در والوهای صنایع نفت، مثال‌هایی از کاربرد در زمینه‌های یاد شده می‌باشد. همچنین در قالبگیری پلاستیک‌ها، خصوصاً پلاستیک‌های خورنده‌ای چون PVC، پوشش‌های الکترولس.نیکل جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کروم سخت به شمار می‌روند [۱۱ و ۱۲].

به دلیل خواص تریبولوژیک بسیار عالی، پوشش‌های نیکل الکترولس در قالبگیری و صنعت خودرو هر روز بیش از پیش اهمیت می‌یابند. استفاده از این پوشش‌ها در ساخت کاربوراتور، انژکتور، کمک فنر، پمپ‌های آب و سوخت و غیره مثال‌هایی از کاربرد این پوشش‌ها در صنعت خودرو می‌باشد [۱۳]. همچنین قالبگیری، صنایع تزریق پلاستیک و ریخته گری تحت فشار از مواردی هستند که در آنها پوشش‌های نیکل الکترولس کارایی خوبی نشان داده‌اند. به عنوان مثال، یک قالب چندمرحله‌ای که گلوله تولید می‌کرد، وقتی با کروم سخت پوشانیده می‌شد، پس از تولید ۴۰۰ گلوله لازم بود تا روی آن تمامکاری مجدد انجام شود؛ اما هنگامی که با پوشش الکترولس.نیکل به ضخامت ۱۲/۵ میکرون پوشش داده شد، بیش از یک میلیون گلوله تولید کرد در حالی که هنوز نیازی به تمامکاری مجدد نداشت [۱۴].

خواص الکتریکی و در عین حال، آسان بودن لحیمکاری پوشش‌های الکترولس.نیکل سبب گشته تا این پوشش‌ها در صنایع الکترونیک و رایانه، استفادهٔ زیادی پیدا کنند و در نتیجه برای پوشش‌های گران‌قیمت طلا که در صنایع مذکور کاربردهای فراوانی دارند، جایگزین مناسبی به حساب آیند [۱۵].

پوشش‌های کامپوزیتی که به منظور تقویت و بهبود برخی از خواص پوشش‌های الکترولس.نیکل به وجود آمده‌اند، بسته به ذرات کامپوزیت بکار رفته، کاربردهای مختلفی دارند. به عنوان مثال در جاهایی که به سطح سخت احتیاج است و یا سختی بالا باعث کاهش سایش می‌شود، از پوشش‌های کامپوزیتی با ذرات سخت استفاده می‌گردد؛ مانند برخی از پیستون‌ها و یا شافت‌ها در موتورهای احتراقی یا کمپرسورها که در آنها از پوشش‌های $Ni\text{-}P+Al_2O_3$ استفاده می‌شود [۱۶].

در جایی که هدف، کاهش اصطکاک به منظور کاستن اتلاف انرژی و سایش باشد، از پوشش‌های حاوی ذرات روانکار مانند PTFE، MoS_2 یا گرافیت استفاده می‌شود. مانند شافت کاربوراتورها یا روتور پمپ و قطعات ابزارهای دقیق [۱۷].