

ارزیابی و مقایسه رفتار تریبو خوردگی پوشش‌های الکترولس Ni-B و Ni-P

شهرام علیرضایی، فریده طباطبایی

گروه مهندسی مواد، مؤسسه آموزش عالی نقش جهان، بهارستان، اصفهان

(دریافت مقاله ۹۵/۱۱/۰۹- پذیرش مقاله: ۹۶/۰۲/۱۶)

چکیده

در این تحقیق، رفتار تریبو خوردگی پوشش‌های الکترولس Ni-B و Ni-P مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. پوشش نیکل- فسفر حاوی ۱۰ تا ۱۲ درصد وزنی فسفر و پوشش نیکل- بور حاوی ۰/۲ تا ۰/۵ درصد وزنی بور به روش آبکاری الکترولس روی زیرلایه‌های فولادی رسوب داده شدند. رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها در محلول ۰/۵ مولار سولفات سدیم توسط تکنیک پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مطالعه شد. رفتار سایشی پوشش‌ها نیز توسط آزمون گلوله روی دیسک و رفتار تریبو خوردگی آن‌ها توسط آزمون سایش رفت و برگشتی در یک سلول الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که مقاومت به خوردگی و سایشی پوشش Ni-P بیشتر از پوشش Ni-B بوده اما ضریب اصطکاک پوشش الکترولس Ni-B (حدود ۰/۳۸) کمتر از پوشش Ni-P (حدود ۰/۵) بوده است. همچنین آزمون تریبو خوردگی نشان داد که تأثیر خوردگی بر سایش در پوشش نیکل- فسفر بیشتر از پوشش نیکل- بور بوده، لذا مقدار کاهش حجم ناشی از سایش در پوشش Ni-P افزایش بیشتری نسبت به پوشش Ni-B در پتانسیل آندی یافته است.

واژه‌های کلیدی: الکترولس، خوردگی، تریبو خوردگی، Ni-P، Ni-B

Evaluation and Comparison of Tribocorrosion Behavior of Ni-P and Ni-B Electroless Coatings

Shahram Alirezaei, Farideh Tabatabaei

Materials Engineering Group, Naghshejahan Institute of Higher Education, Baharestan, Isfahan

(Received 28 January 2017, accepted 6 May 2017)

Abstract

In this research, tribocorrosion behavior of Ni-P and Ni-B electroless coatings was investigated. Ni-P containing 10-12wt.%P and Ni-B containing 0.2-0.5 wt.% were deposited on steel substrates by electroless plating. Electrochemical behavior of the coating was studied in 0.5 molar Na₂SO₄ solutions by potentiodynamic polarization technique. Wear behavior of the coatings was evaluated by ball-on-disc test and their tribocorrosion behavior was also investigated by reciprocating method conducted in an electrochemical cell. The results showed that corrosion and wear resistance of Ni-P coating were higher than that of Ni-B coating, but friction coefficient of Ni-B coatings was lower than that of Ni-P coatings. Also, the tribocorrosion test demonstrated that the effect of corrosion on wear in Ni-P coating was more than that of Ni-B coating and thus, the volume loss after wear of Ni-P coating has been increased rather than that of Ni-B coating in anodic potential.

Keywords: Electroless, Corrosion, Tribocorrosion. Ni-P, Ni-B.

E-mail of Corresponding author: fft_aim@yahoo.com.

مقدمه

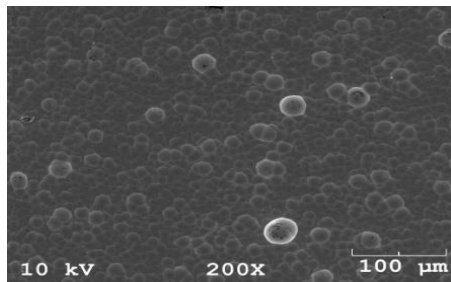
پوشش‌های پایه نیکل به روش آبکاری الکترولس از جمله پوشش‌هایی هستند که در شرایط مختلف خوردگی و سایشی، عملکرد نسبتاً مطلوبی از خود نشان داده‌اند. این خواص بشدت تحت تأثیر شرایط حمام آبکاری و درصد وزنی عناصر هم‌رسوبی نظیر فسفر و بور است [۱-۳]. پوشش Ni-B بعنوان یکی از رقبای پوشش متداول Ni-P دارای مزایای ویژه‌ای نظیر سختی نسبتاً بالاتر و در برخی از موارد مقاومت به خوردگی بیشتر است [۲]. مقاومت سایش پوشش‌های الکترولس نیکل-بور از فولاد ابزار و پوشش‌های کروم سخت بیشتر بوده و همچنین در برخی از کاربردها از آن بعنوان جایگزینی برای طلا در صنعت الکترونیک بعلت لحیم پذیری بهتر استفاده شده است [۴]. یکی از کاربردهای خاص پوشش‌های الکترولس نیکل در صنایع نفت نظیر قطعات والو است که تحت شرایط مخرب سایش و خوردگی قرار دارند [۵]. وجود شرایط خوردنده موجب می‌شود که تغییرات زیادی در عملکرد تریبولوژیکی پوشش‌ها به وجود آید، لذا نیاز است که آزمون‌های تریبوخوردگی با هدف ارزیابی و شناسایی اثرات متقابل خوردگی و سایش انجام شوند. اگرچه مطالعات متعددی پیرامون رفتار خوردگی یا سایشی این پوشش‌ها انجام شده ولی تأثیرات متقابل این دو پدیده مخرب بر یکدیگر کمتر مورد بررسی قرار گرفته است [۶]. هدف از اجرای این پژوهش، بررسی رفتار تریبوخوردگی پوشش‌های الکترولس Ni-P با درصد فسفر بالا و پوشش الکترولس Ni-B بوده است.

مواد و روش‌های آزمایش

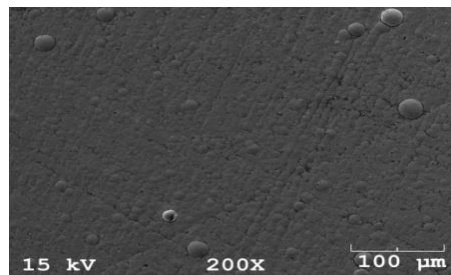
زیرلایه مورد استفاده از جنس فولاد AISI 1045 بوده و از محلول‌های تجاری Niklad 752 و Niklad 811 ELV (ساخت شرکت Mac Dermid) بعنوان حمام آبکاری جهت تهیه پوشش‌های نیکل-فسفر و نیکل-بور استفاده شده است. قبل از آبکاری، زیرلایه‌های فولادی تا سمباده

۱۲۰۰ تحت سمباده‌زنی قرار گرفته و پس از آن در استون سطح آن‌ها تمیز گردید. پس از شستشو در آب دیونیزه، نمونه‌ها درون محلول آبکاری قرار داده شدند. فرآیند آبکاری درون بشر دو جداره ۵۰۰ میلی لیتری متصل به سیستم آب داغ در گردش بمدت زمان ۲ ساعت در دمای $28 \pm 2^\circ\text{C}$ انجام شده و همزدن محلول توسط یک همزن مغناطیسی با نرخ همزدن ۱۰۰ rpm انجام شد. پس از آبکاری، ساختار پوشش‌ها توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه پراش سنج (Philips PW-3710) تحت تابش پرتو $\text{CuK}\alpha$ مورد بررسی قرار گرفت و مورفولوژی سطحی پوشش‌ها و درصد وزنی فسفر و بور توسط SEM مجهز به آنالیز EDX مدل JEOL JSM-5410 ارزیابی شد. سختی سنجی پوشش‌ها توسط دستگاه ریزسختی سنج ویکرز با فرورونده الماسی تحت بار اعمالی ۵۰ گرم از سطح مقطع پوشش‌ها انجام شد. خواص تریبولوژیکی پوشش‌ها با استفاده از آزمون سایش گلوله روی دیسک توسط دستگاه تریبومتر مدل CSM کشور سوئیس ارزیابی شد. سرعت لغزشی در حدود ۵ سانتیمتر بر ثانیه و مسافت لغزشی در حدود ۵۰ متر تحت بار عمودی ۲۰ نیوتن در نظر گرفته شد. گلوله آلومینا بعنوان جفت ساینده بمنظور حذف اثرات خوردگی گالوانیک در آزمون سایش مورد استفاده قرار گرفت. آزمایشات تریبوخوردگی نیز به روش رفت و برگشتی تحت ساینده گلوله‌ای آلومینا توسط دستگاه تریبومتر مدل CETR کشور آمریکا متصل به پتانسیواستات/گالوانواستات مدل EG&G انجام شدند. در آزمون‌های الکتروشیمیایی، نمونه در یک سلول حاوی محلول ۰/۵ مولار سولفات سدیم تحت پتانسیل آندی و کاتدی $100 \pm \text{mV}$ نسبت به OCP قرار گرفت. شکل ۱، شمایی از تجهیزات مورد استفاده جهت انجام آزمون تریبوخوردگی را نشان می‌دهد.

هستند. در پوشش‌های نیکل-بور با استفاده از احیا کننده DMAB دیده شده که ساختار حاصل آمورف است [۹].

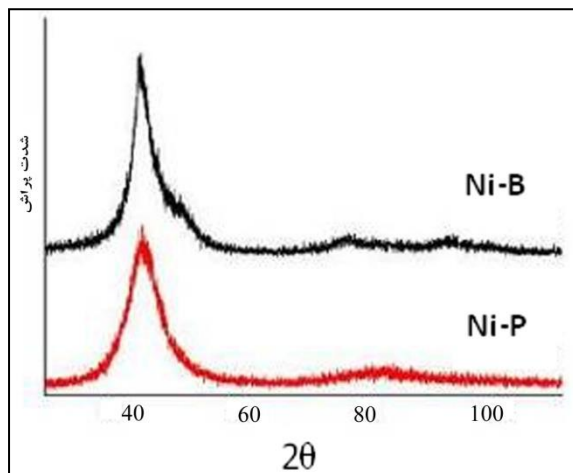


(الف)



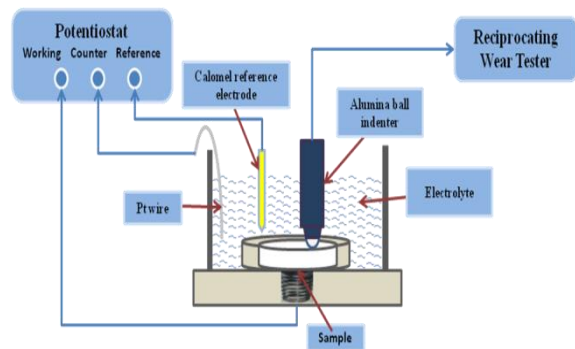
(ب)

شکل ۲. مورفولوژی سطحی پوشش‌های (الف) Ni-P و (ب) Ni-B.



شکل ۳. الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های Ni-P و Ni-B.

خواص تریبولوژیکی پوشش‌ها تحت شرایط خشک تصاویر پروفیلومتری نوری از محل شیار سایشی در شکل ۴ نشان می‌دهد که در اطراف شیارهای سایشی، تجمع ذرات سایشی به وجود آمده است که در پوشش Ni-P شدیدتر است. در جدول ۱ نیز مقادیر زبری متوسط و درصد کاهش حجم ناشی از سایش در پوشش‌های Ni-P



شکل ۱. شمایی از تجهیزات مورد استفاده در آزمون‌های تریبوخوردگی.

آزمایش سایش رفت و برگشتی در آزمون تریبوخوردگی با سرعت ۰/۵ سانتیمتر بر ثانیه و تحت بار اعمالی ۲۰ نیوتن انجام شد. سلول سه الکترودی بکار رفته شامل یک الکتروود مرجع کالومل، یک الکتروود کمکی پلاتین و الکترودهای کاری (نمونه‌های آزمایشی) بود. از پروفیلومتر نوری سه بعدی مدل Wyko-1100NT نیز بمنظور ارزیابی عمق سایش و تعیین زبری سطحی پوشش‌ها استفاده شد.

نتایج و بحث

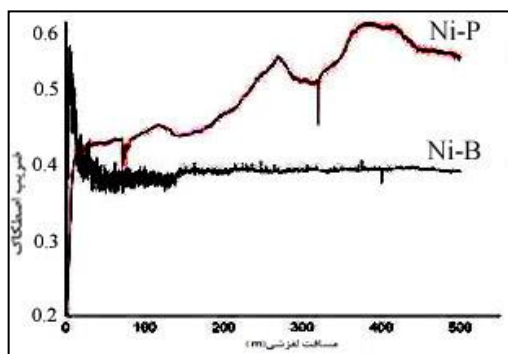
ریزساختار پوشش‌ها

شکل ۲، تصاویر میکروسکوپی مورفولوژی سطح پوشش‌های Ni-B و Ni-P را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر دو پوشش دارای مورفولوژی گنبدی شکل بوده ولی این حالت در پوشش Ni-P با شدت بیشتری مشاهده می‌شود. آنالیز EDX از پوشش Ni-P نشان داد که مقدار فسفر در پوشش Ni-P در حدود 11 ± 0.1 درصد وزنی بوده که در گروه پوشش‌های آمورف قرار دارد [۸]. در حالی که مقدار بور در پوشش Ni-B در حدود 0.5 ± 0.1 درصد وزنی است. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های نیکل-فسفر و نیکل-بور در شکل ۳ نشان می‌دهد که هر دو پوشش دارای ساختار آمورف

جدول ۱. مقادیر زبری و سایش پوشش‌های Ni-P و Ni-B.

پوشش	عمق شیار سایشی (μm)	حجم کاهش یافته (%)	R_a (nm)
نیکل-فسفر	۱۹	۲/۹	۲۷۸
نیکل-بور	۲۸	۱۱/۸	۲۲۰

مقادیر ضریب اصطکاک پوشش‌ها نیز در شکل ۵ نشان می‌دهد که ضریب اصطکاک پوشش Ni-B (حدود ۰/۳۸) کمتر از پوشش Ni-P (حدود ۰/۵) است که وابسته به زبری کمتر پوشش Ni-B و خواص متالورژیکی ذاتی آن است. علاوه بر این، میزان نوسانات ضریب اصطکاک در پوشش Ni-P بسیار بیشتر از پوشش Ni-B است که می‌تواند بعلت سختی کمتر و زبری سطحی بیشتر پوشش نیکل-فسفر باشد [۱، ۱۱].



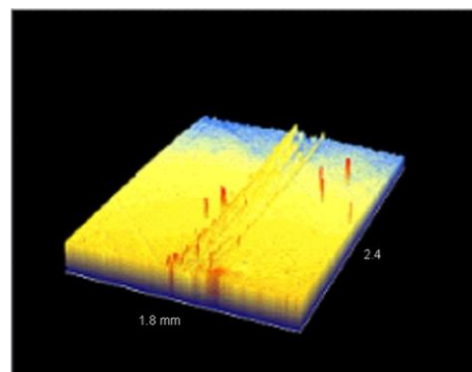
شکل ۵. نمودار ضریب اصطکاک پوشش‌های Ni-P و Ni-B.

رفتار خوردگی پوشش‌ها در محلول ۰/۵ مولار سولفات

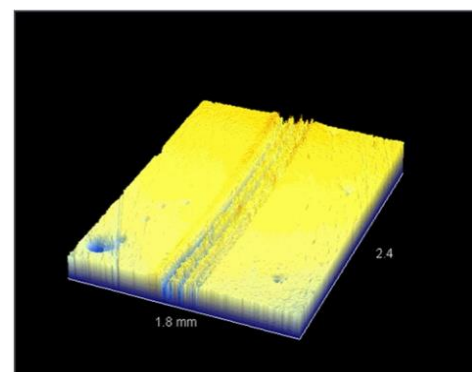
سدیم

از آنجایی که پوشش‌های الکترولس نیکل در محلول‌های کلریدی رفتار روئین از خود نشان نمی‌دهند، در این پژوهش از محلول سولفاتی بعنوان محلول خورنده استفاده شده است. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به پوشش‌های نیکل-فسفر و نیکل-بور در محلول ۰/۵ مولار سولفات سدیم در شکل ۶ آمده است و مقادیر

و Ni-B آورده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که زبری سطح پوشش Ni-P بیشتر از پوشش Ni-B است که شاید مرتبط با مورفولوژی گنبدی شکل پوشش Ni-P است. با وجود این که سختی پوشش Ni-B (حدود ۶۷۰ ویکرز) بیشتر از پوشش Ni-P (حدود ۵۰۰ ویکرز) است ولی حجم سایش یافته در پوشش Ni-P کمتر از پوشش Ni-B است. علت این امر می‌تواند مرتبط با نوع مکانیزم‌های سایش باشد. پروفیل سطح سایش در شکل ۴ نشان می‌دهد که شیارهایی موازی در سطح پوشش Ni-B به وجود آمده‌اند که می‌تواند ناشی از مکانیزم سایش خراشان از نوع برش ریز^۱ باشد ولی در پوشش Ni-P بعلت سختی کمتر به نظر می‌رسد محل سایش دچار تغییر فرم پلاستیکی شده و مکانیزم سایش خراشان از نوع خیش ریز^۲ فعال باشد [۱۰].



(الف)



(ب)

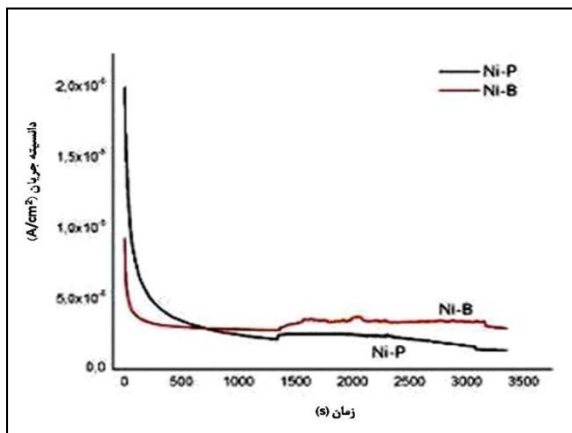
شکل ۴. پروفیل سطوح سایش پوشش‌های (الف) Ni-P و (ب) Ni-B.

^۱ Microcutting
^۲ Microploughing

رفتار تریبوخوردگی پوشش‌ها در محلول ۰/۵ مولار

سولفات سدیم

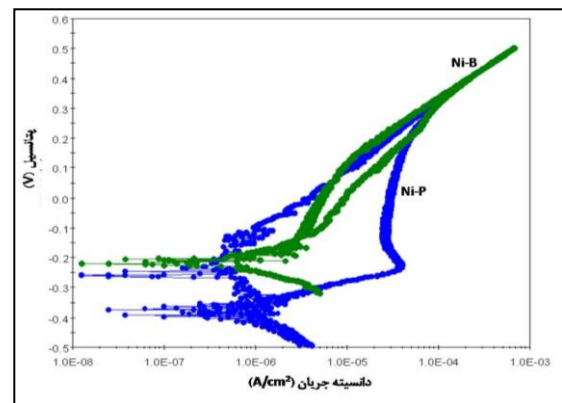
نتایج آزمون‌های تریبوخوردگی تحت پلاریزاسیون آندی در شکل ۷، تغییرات دانسیته جریان تحت پتانسیل آندی (۱۰۰ mV + نسبت به OCP) نسبت به زمان را نشان داده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از حدود ۱۳۰۰ ثانیه دانسیته جریان به حالت پایدار رسیده است. افت دانسیته جریان پیش از شروع سایش مربوط به تشکیل فیلم‌های سطحی و افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌ها است. در حین سایش، دانسیته جریان افزایش پیدا کرده که در اثر حذف فیلم‌های سطحی و روئین (در مورد پوشش نیکل-فسفر) از روی سطح پوشش توسط جفت ساییده است [۱۶]. پس از اتمام فرآیند سایش نیز دانسیته جریان، مجدد اندکی کاهش می‌یابد.



شکل ۷. تغییرات دانسیته جریان آندی بر حسب زمان در پوشش‌های Ni-P و Ni-B در آزمون تریبوخوردگی.

تغییرات ضریب اصطکاک تحت پتانسیل آندی و کاتدی در شکل ۸ نشان می‌دهد که پوشش نیکل-بور ضریب اصطکاک کمتری در مقایسه با نیکل-فسفر داشته است. در مورد پوشش نیکل-فسفر مقدار ضریب اصطکاک تحت شرایط کاتدی بیشتر از شرایط آندی بوده که این اثر را می‌توان به حضور محصولات خوردگی اکسیدی و فسفاتی روی سطح نسبت داد [۶]. همچنین مشاهده شده که وجود

مستخرج از این نمودارها (دانسیته جریان خوردگی، جریان روئین و پتانسیل خوردگی) در جدول ۲ ارائه شده است. در مورد پوشش نیکل-فسفر می‌توان مشاهده کرد که پوشش، رفتار شبه روئین از خود نشان داده و سیکل برگشت منحنی در دانسیته جریان‌های کمتری ظاهر شده است [۴, ۱۲] اما در مورد نیکل-بور، رفتار پوشش به لحاظ الکتروشیمیایی کاملاً فعال بوده و فیلم روئین قابل توجهی روی آن تشکیل نشده است. در تحقیقات متعدد مشاهده شده که بعلت انحلال نیکل از سطح پوشش Ni-P در الکترولیت خورنده در پتانسیل آندی (بیش از ۰/۲۵ V-)، یک لایه غنی از فسفر روی سطح بعنوان لایه محافظ سطحی تشکیل شده که در ادامه این لایه روئین تا پتانسیل‌های بالاتر (حدود ۰/۴ V-)، از انحلال نیکل ممانعت کرده، لذا دانسیته جریان به یک مقدار نسبتاً ثابت می‌رسد [۱۳, ۱۴]. در شاخه برگشت، مقدار دانسیته جریان از حالت رفت نیز کمتر شده که بعلت افزایش ضخامت لایه روئین غنی از فسفر است [۱۵].



شکل ۸. نمودار پلاریزاسیون پوشش‌های Ni-B و Ni-P.

جدول ۲. پارامترهای خوردگی پوشش‌های Ni-P و Ni-B

نمونه	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{corr}} (\text{mV vs. SCE})$
نیکل-فسفر	۲۶۳۷	۸/۲۴۲	۱/۰۳	-۳۶۸
نیکل-بور	۴۷۶	۴/۵۶	۰/۵۷	-۲۱۵

می‌گردد [۱۶]. این فرآیند بطور متناوب موجب حذف بیشتر لایه‌های سطحی شده در حالی که در پوشش نیکل-بور چنین رفتاری مشاهده نمی‌شود.

نتیجه‌گیری

۱- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش Ni-P نشان دهنده وجود رفتاری مشابه رفتار روئین بود، در حالی که، پوشش Ni-B بصورت کاملاً فعال رفتار کرده است.

۲- میزان نوسانات ضریب اصطکاک و مقدار ضریب اصطکاک پوشش Ni-B (حدود ۰/۳۸) کمتر از پوشش Ni-P (حدود ۰/۵) بوده است.

۳- مقاومت سایشی پوشش Ni-P (کاهش حجم در حدود ۲/۹٪) در حالت خشک بیشتر از پوشش Ni-B (کاهش حجم در حدود ۱۱/۸٪) حاصل شده که می‌تواند بعلت سختی کمتر و تفاوت در فعالیت مکانیزم سایش در پوشش Ni-P باشد.

۴- تأثیر خوردگی بر سایش پوشش نیکل-فسفر بیشتر از نیکل-بور بوده، لذا مقدار کاهش حجم ناشی از سایش پوشش Ni-P (1×10^5) بیشتر از پوشش Ni-B (10^4) در پتانسیل آندی بوده است.

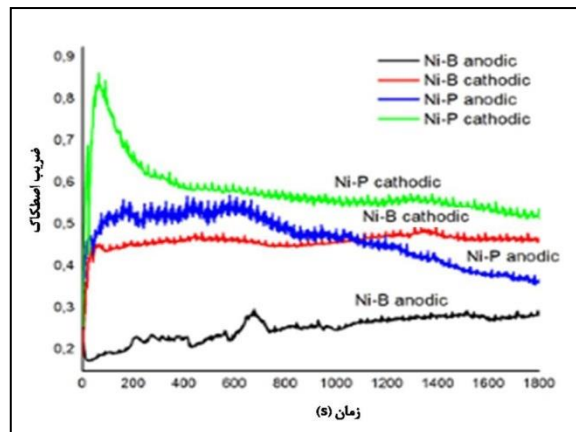
مراجع

1. B. Panja, S.K. Das, and P. Sahoo, *Tribological behavior of electroless Ni-P coatings in various corrosive environments*, Surface Review and Letters, 23(2016)1-18.
2. R.A. Shakoob, R. Kahraman, W. Gao, and Y. Wang, *Synthesis, Characterization and Applications of Electroless Ni-B Coatings-A review*, International Journal of Electrochemical Science, 11(2016)2486-2512.
3. D. Seifzadeh, H. Kazemi Mohsenabadi, and Z. Rajabalizadeh, *Electroless Ni-P plating on magnesium alloy by innovative, simple and non-toxic oxalate pretreatment and its corrosion protection*, RSC Advances, 6(2016)97241-97252.

محیط خورنده می‌تواند بعنوان یک لایه روانکار، مقدار ضریب اصطکاک را کاهش دهد [۱].

جدول ۳. مقادیر سایش پوشش‌های Ni-P و Ni-B پس از آزمون تریبوخوردگی در پتانسیل‌های آندی و کاتدی.

نوع پوشش	حجم کاهش یافته در پتانسیل کاتدی (μm^3)	حجم کاهش یافته در پتانسیل آندی (μm^3)
Ni-P	3×10^4	1×10^5
Ni-B	$5/8 \times 10^4$	$5/6 \times 10^4$



شکل ۸. تغییرات ضریب اصطکاک بر حسب زمان در پوشش‌های Ni-P و Ni-B طی آزمون تریبوخوردگی.

با توجه به داده‌های جدول ۳، حجم کاهش یافته پس از آزمون تریبوخوردگی برای پوشش نیکل-فسفر تحت پتانسیل آندی بطور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از شرایط پتانسیل کاتدی بوده است که نشان‌دهنده تأثیر زیاد محیط خورنده بر رفتار تریبوخوردگی پوشش است. در حالی که برای پوشش نیکل-بور تأثیر قابل توجهی از اعمال پتانسیل آندی در مقایسه با پتانسیل کاتدی مشاهده نمی‌شود. این رفتار دوگانه پوشش‌ها را می‌توان به طبیعت و خواص سطحی فیلم‌های سطحی تشکیل شده روی پوشش نسبت داد [۱۷]. در مورد پوشش نیکل-فسفر، تحت شرایط آندی یک فیلم فسفاتی بر روی سطح تشکیل می‌شود که تحت سایش حذف شده و مجدد ترمیم

- Journal of Applied Electrochemistry, 38(2008)1053-1060.
16. F. Tabatabaei, K. Raeissi, A. Saatchi, K. Kazmanli, and M. Ürgen, *Effect of heat treatment on tribocorrosion of nanostructure Ni-P coatings*, Surface Engineering, 29(2013)671-676.
 17. C.F. Malfatti, H.M. Veit, C.B. Santos, M. Metzner, H. Hololeczek, and J.-P. Bonino, *Heat Treated NiP-SiC Composite Coatings: Elaboration and Tribocorrosion Behaviour in NaCl Solution*, Tribology Letters, 36(2009)165-173.
 4. W.X. Zhang, Z.H. Jiang, G.Y. Li, Q. Jiang, and J.S. Lian, *Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings for improving the hardness and the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy*, Applied Surface Science, 254(2008)4949-4955.
 5. J.N. Balaraju, T.S.N. Sankara Narayanan, and S.K. Seshadri, *Electroless Ni-P composite coatings*, Journal of Applied Electrochemistry, 33(2003)807-816.
 6. B. Panja and P. Sahoo, *Friction performance of electroless Ni-P coatings in alkaline medium and optimization of coating parameters*, Procedia Engineering, 97(2014)47-55.
 7. T.S.N. Sankara Narayanan, Y.W. Park, and K.Y. Lee, *Evaluation of the performance of electroless Ni-B coated brass contacts under fretting conditions*, Surface Review and Letters, 15(2008)443-452.
 8. W. Sade, R.-T. Proenca, T.-D.-d.O. Moura, and J.-R.-T. Branco, *Electroless Ni-P coatings: Preparation and evaluation of fracture toughness and scratch hardness*, ISRN Materials Science, 2011(2011)1-6.
 9. S.K. Rha, S.D. Baek, and Y.S. Lee, *Effects of Dimethylamine Borane in Electroless Ni-B Plating*, J Nanosci Nanotechnol, 15(2015)7444-7450.
 10. K. Adachi and I.M. Hutchings, *Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test*, Wear, 25(2003)23-29.
 11. S.K. Das and P. Sahoo, *Electrochemical Impedance Spectroscopy of Ni-B Coatings and Optimization by Taguchi Method and Grey Relational Analysis*, Portugaliae Electrochimica Acta, 29(2011)211-231.
 12. X.W. Li, Z.L. Chen, H.B. Hou, and L. Hao, *Corrosion behaviour of electroless Ni-P coatings in simulated acid rain*, Corrosion Engineering, Science and Technology, 45(2010)277-281.
 13. M. Crobu, A. Scorciapino, B. Elsener, and A. Rossi, *The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys*, Electrochimica Acta, 53(2008)3364-3370.
 14. A. Królikowski and P. Butkiewicz, *Anodic behavior of Ni-P alloys studied by impedance spectroscopy*, Electrochimica Acta, 38(1993)1979-1983.
 15. B. Elsener, M. Crobu, M.A. Scorciapino, and A. Rossi, *Electroless deposited Ni-P alloys: corrosion resistance mechanism*,