بررسی تاثیر افزودن سولفات مس بر خواص و مقاومت به خوردگی پوشش الکترولس نیکل–فسفر

آرمین فرشود[۱]، کامران امینی*[۲و۳]، امیرحسین امامی [۴]

چکیده

این پژوهش، به بررسی تأثیر افزودن سولفات مس بر خواص و مقاومت به خوردگی پوشش الکترولس نیکل – فسفر ایجاد شده بر روی زیرلایه آلومینیوم پرداخته است. به این منظور، ابتدا، نمونه‌های تهیه شده پس از آماده سازی سطحی با افزودن غلظت‌های متفاوت سولفات مس (۰/۲ تا ۱ گرم بر لیتر) به حمام الکترولس نیکل- فسفر، پوشش داده شدند. جهت بررسی تغییرات ساختار پوشش با غلظت‌های متفاوت سولفات مس، از آنالیز پراش پرتو ایکس XRD استفاده شد. هم‌چنین جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها از میکروسکوپ نوری و نیز جهت بررسی سطح مقطع و ترکیب شیمیایی پوشش‌های ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیزگر EDS استفاده شد. سختی نمونه‌ها نیز در مقیاس میکرو به روش ویکرز اندازه گیری شد. مطالعات مربوط به مقاومت خوردگی پوشش‌ها توسط آزمون پلاریزاسیون تافل در محلول ۳/۵٪NaCl انجام گرفت. نتایج آزمون‌ها نشان داد که افزایش میزان سولفات مس به حمام پوشش دهی الکترولس نیکل- فسفر سبب افزایش ثبات حمام، کاهش نرخ رسوب، تغییر مورفولوژی، کریستاله شدن پوشش و کاهش قابل توجه سختی گردید. هم‌چنین مقاومت به خوردگی پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر در حضور مس در اثر کاهش تخلخل پوشش به همراه توزیع یکنواخت فسفر در ساختار و ایجاد حالت پاسیو، افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: الکترولس نیکل – فسفر، سولفات مس، مورفولوژی، ریز ساختار، خوردگی.

[۱]-کارشناس ارشد ،مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران
[۲]-دانشیار، دانشکده مکانیک، واحد تیران، دانشگاه آزاداسلامی، تیران ،ایران
[۳]- دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران
[۴]- استادیار ، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران
*- نویسنده مقاله: K_amini@iautiran.ac.ir

Archive of SID

www.SID.ir

پیشگفتار

روش پوشش‌دهی الکترولس، به طور گسترده برای پوشش‌های پایه نیکل به کار برده می‌شود. در این روش، رسوب فلز به وسیله احیاء یون‌های فلزی موجود در حمام توسط عامل احیاء کننده و بدون اعمال جریان خارجی انجام می‌شود[۱]. پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر به دلیل ویژگی‌های ممتازی همچون سختی، مقاومت به سایش و خوردگی عالی در صنایع گوناگون مانند هوافضا، خودروسازی، شیمیایی و الکتریکی کاربردهای گسترده‌ای یافته‌اند[۲-۴]. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های پوشش‌های الکترولس نیکل، مقاومت به خوردگی آن‌هاست. در اکثر محیط‌ها، پوشش‌های الکترولس نیکل نسبت به پوشش‌های نیکل خالص، سرعت خوردگی کم‌تری دارند[۱]. آن‌ها در آب دریا، بخارهای میعان شده، حلال‌ها، هیدروکربن‌ها و محیط‌های اتمسفری مقاومت به خوردگی بالایی نشان می‌دهند[۵ و ۶]. رفتار خوردگی پوشش الکترولس نیکل- فسفر به پارامترهای گوناگونی ازجمله جنس زیرلایه، چسبندگی پوشش، مقدار فسفر پوشش، عملیات حرارتی پوشش، ساختار پوشش و میزان حضور تخلخل و حفره در آن بستگی دارد[۷]. یکی از عواملی که بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر موثر است، میزان تخلخل‌های موجود در پوشش است که توسط آزادشدن حباب‌های گاز هیدروژن طی فرآیند رسوب گذاری ایجاد می‌شوند[۸]. در بسیاری از موارد، لایه نیکل به عنوان یک پوشش کاتدی برروی زیرلایه‌های آلومینیومی اعمال می‌شود. وجود میکروحفرات موجب می‌شود تا مناطق بسیار کوچکی از زیرلایه در معرض محیط خورنده قرار گیرد. در چنین مواردی دانسیته جریان خوردگی، بسیار زیاد خواهد بود[۸]. همزدن محلول می‌تواند میزان میکروحفرات را به میزان قابل توجهی کاهش دهد. جذب حباب‌های ریز H2 در سطح رسوبات Ni-P ایجاد شده، عامل اصلی به وجود آمدن حفرات ریز در پوشش می‌باشد[۸]. از زمان ترسیب نیکل به روش الکترولس در سال ۱۹۴۶ توسط برنر و ریدل، اصلاحات متعددی به منظور برآورده ساختن نیازهای چالش برانگیز انواع کاربردهای صنعتی، صورت گرفته است. توسعه رسوبات آلیاژی چندتایی الکترولس نیکل، موثرترین روش برای اصلاح خواص فیزیکی و شیمیایی رسوبات آلیاژی دوتایی Ni-P در نظر گرفته شده است[۹]. در دهه اخیر، اثر چندین نوع افزودنی بر یکنواختی و ریزساختار پوشش‌های الکترولس Ni-P مورد بررسی قرار گرفته است[۱۰-۱۵]. به عنوان مثال، Chen و همکاران [۱۱]، دریافتند که با افزودن مقدار اندکی از افزودنی تجاری سورفکتانت پلی اتیل گلایکول (PEG) به حمام آبکاری، علاوه بر افزایش سرعت رسوب گذاری تا ۲۵٪، تشکیل میکروحفرات نیز کاهش یافته و مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. Ying و همکاران [۱۲]، نشان دادند که با افزایش NH_4F با غلظت‌های کم‌تر از ۲ gL-1، سرعت رسوب گذاری پوشش افزایش یافته و در غلظت‌های بالاتر از این مقدار، سرعت رسوب گذاری کاهش می‌یابد. Yan و همکاران[۱۳]، نیز نشان دادند که افزودن Yb^{+3} به حمام پوشش دهی می‌تواند مقاومت به خوردگی پوشش الکترولس Ni-P را افزایش دهد. تاج بخش و همکاران[۱۴و۱۵] تاثیرات افزودن نانو ذرات PTFE بر سختی پوشش الکترولس نیکل –فسفر ، ایجاد پوشش کامپوزیتی Ni-P/ TiO_2 و هم‌چنین تغییرات دمای حمام را بر سختی پوشش مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند افزودن ذرات، زبری پوشش را افزایش و سختی پوشش را کاهش می‌دهد و نیز بالا بردن دمای حمام، سبب افزایش مجدد سختی می‌شود. در این تحقیق نیز اثرات افزودن سولفات مس بر خواص پوشش الکترولس نیکل – فسفر جهت بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش، مورد هدف قرار گرفته و نقش عنصر مس بر خواص پوشش و مقاومت به خوردگی آن تعیین شده است.

Archive of SID

www.SID.ir

مواد و روش‌ها

در این پژوهش از ورق آلومینیم خالص تجاری (AA1100) با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ استفاده گردید. برای پوشش دهی، ابتدا از ورق‌های تهیه شده، نمونه‌هایی به ابعاد mm^3 ۰/۵ × ۵ × ۵ طی مراحل برشکاری و تراشکاری تهیه گردید. هم‌چنین به منظور ایجاد پوشش الکترولس نیکل- فسفر بر روی نمونه‌ها از محلول تجاری الکترولس SLOTONIP 70A ساخت شرکت اشلوتر آلمان و نیز جهت بررسی تأثیر سولفات مس بر روی خواص و مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها از سولفات مس ($CuSO_4.5H_2O$) محصول BASF کشور آلمان با غلظت‌های متفاوت (۰/۲ ، ۰/۴ ، ۰/۶ ، ۰/۸ و ۱ گرم بر لیتر) استفاده شد. pH حمام در دمای محیط در محدوده ۴.۶ و دمای حمام در تمام مراحل عملیات پوشش‌دهی، ثابت و برابر ۸۵ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. جهت فعال سازی سطح نمونه‌ها نیز از محلول زینکاته، ساخت شرکت اشلوتر آلمان با کد Zincate CNF10 استفاده شده است. فعال سازی نمونه‌ها جهت پوشش دهی نیز شامل: الف) تمیز کردن اولیه با مواد شوینده و آب، ب) چربی زدایی با استون به مدت ۲۰ دقیقه، ج) قلیایی شویی با محلول ۵ درصد حجمی سدیم هیدروکسید به مدت ۳۰ ثانیه، د) فعال‌سازی سطحی با محلول نسبت یک به یک حجمی اسید نیتریک با غلظت ۶۵٪ به مدت ۳۰ ثانیه و ه) فعال کردن سطح آلومینیم با پوشش دو لایه روی (غوطه وری در محلول روی $C_4H_{10}O_6Zn$ به مدت ۳۰ ثانیه، اکسید زدایی به کمک محلول با نسبت یک به یک حجمی اسید نیتریک به مدت ۳۰ ثانیه، غوطه وری در محلول روی به مدت ۲ دقیقه) بود. بعد از هر مرحله نمونه‌ها در آب مقطر شسته شدند و در آخرین مرحله نیز نمونه‌ها دومرتبه با آب مقطر شسته و وارد حمام الکترولس می‌شوند. جهت بررسی تأثیر غلظت سولفات مس بر روی مورفولوژی پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN (VEGA II) و از آنالیز EDS جهت تعیین ترکیب شیمیایی پوشش‌ها استفاده شد. سختی نمونه‌ها نیز در مقیاس میکرو به روش ویکرز با وزن اولیه ۱۰۰ گرم توسط دستگاه Buhler اندازه‌گیری شد. به منظور افزایش دقت و اعتبار نتایج آزمایش میکروسختی، این آزمون ۵ مرتبه بر روی نمونه‌های مشابه تکرار و میانگین نتایج مورد استفاده واقع شد. مطالعات مربوط به مقاومت خوردگی پوشش‌ها توسط آزمون پلاریزاسیون تافل در محلول ۳/۵٪NaCl توسط دستگاه PARSTAT 2273 انجام گرفت. نمونه‌ها با سطح $1cm^2$ در تماس با الکترولیت قرار گرفتند. یک الکترود پلاتینی به عنوان الکترود شاهد و الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع به کارگرفته شد. با استفاده از روش برون‌یابی تافل پتانسیل و نرخ خوردگی از منحنی‌های تافل استخراج شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلومینیم خالص (AA1100)

عنصر	Al	Fe	Si	Cu	Ti	Mg	Ni	Mn	Zn
درصد وزنی	۹۹/۰۹	۰/۵۷	۰/۱۳	۰/۱۲	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۱۷	۰/۰۱۳	۰/۰۱

Archive of SID

www.SID.ir

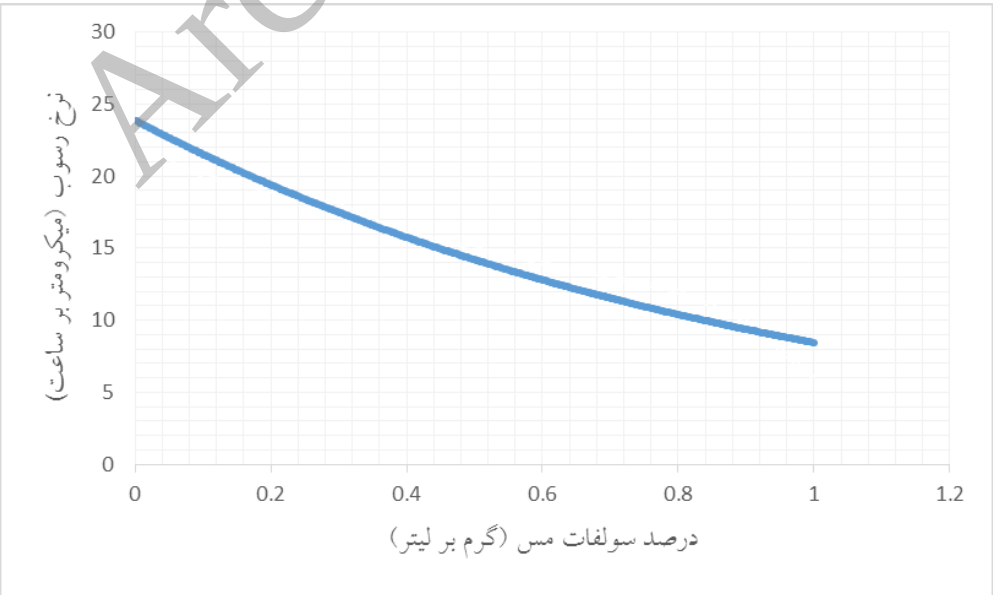
نتایج و بحث

سرعت رسوب گذاری

منحنی تغییرات سرعت رسوب گذاری در اثر تغییر غلظت افزودنی سولفات مس، در شکل (۱) آمده است. می‌توان مشاهده کرد که با افزایش مقدار افزودنی به حمام آبکاری، سرعت رسوب گذاری کاهش می‌یابد. بر طبق مدل Riedel، واکنش‌های آبکاری الکترولس نیکل شامل دو مرحله اصلی می‌باشد. در مرحله اول، کاتیون‌های آزاد Ni^{+2} بایستی بر روی سطح کاتالیتیکی جذب شده و در مرحله دوم واکنش بین یون‌های نیکل جذب شده با آنیون‌های هیپوفسفات انجام می‌شود[۱۶]. در حضور سولفات مس در حمام آبکاری، احتمال انجام واکنش میان یون‌های مس با گروه‌های آنیونی، کم‌تر از احتمال انجام واکنش میان نیکل یا هیدروژن با گروه‌های آنیونی است و در نتیجه آن، مقدار نیکل آزاد موجود در حمام کاهش می‌یابد[۸ و۱۷]. در حقیقت نرخ رسوب با افزایش غلظت سولفات مس در محلول آبکاری در pH و درجه حرارت ثابت به دلیل فعالیت پایین تر مس، کاهش می یابد. یون‌های مس (Cu^{+2})، می‌توانند به عنوان تثبیت کننده در محلول آبکاری عمل کنند[۱۸]. بنابراین افزایش غلظت Cu^{+2} می‌تواند، منجر به ثبات حمام و کاهش نرخ رسوب گردد. در صورت عدم حضور Cu^{+2} در محلول پوشش دهی ، فقط واکنش میان نیکل و گروه های آنیونی اتفاق خواهد افتاد و و صرفا با جذب نیکل بر سطح زیر لایه ضخامت پوشش افزایش چشم گیری خواهد داشت.

ساختار پوشش

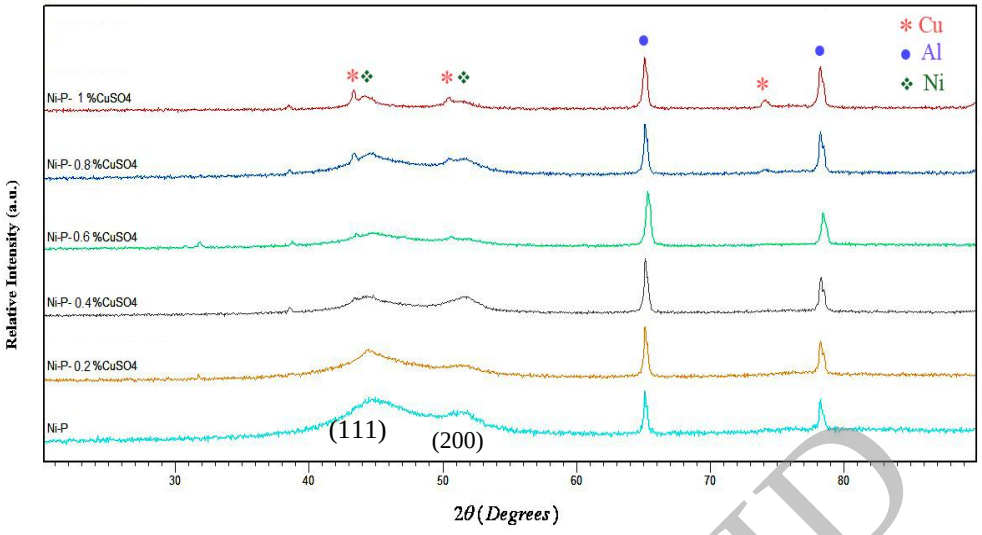
شکل ۲، نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر با مقادیر مختلف سولفات مس را نشان می‌دهد. الگوی تفرق پوشش خام، شباهت زیادی با الگوهای تفرق پوشش‌های حاوی ۶ تا ۹ درصد فسفر، حاصل از نتایج کئونگ و همکاران[۱۹]، دارد. آن‌ها معتقدند که این‌گونه الگوهای تفرق، مربوط به پوشش‌های حاوی مخلوطی از ساختار نیکل آمورف و میکروکریستالی می‌باشند. پیک‌های نشان داده شده در شکل ۲، از روی هم قرار گرفتن یک پیک زمینه پهن در زاوایای تفرق بین ۳۵ تا ۵۵ درجه و یک پیک باریک بدست آمده‌اند. پیک باریک، مربوط به پراش (۱۱۱) فاز نانوکریستالی نیکل و پیک پهن، مربوط به فاز آمورف پوشش می‌باشد.



شکل ۱- تغییرات سرعت رسوب گذاری پوشش در اثر تغییر غلظت افزودنی سولفات مس

Archive of SID

www.SID.ir



شکل ۲- تأثیر افزایش غلظت سولفات مس بر الگوی پراش اشعه ایکس پوشش های الکترولس نیکل- فسفر

پیک (۲۰۰) Ni نیز که در شکل(۲) مشخص شده است به دلیل وجود فاز نانوکریستالی نیکل ظاهر شدند. با اضافه شدن مس، ساختار پوشش نیز تغییر کرده و پیک‌های مربوط به مس نیز ظاهر شده‌اند. با افزایش مس، شدت پیک‌های مربوط به مس نیز افزایش می‌یابد و ساختار پوشش به سمت کریستاله شدن میل می‌کند. در حقیقت مس با ایجاد مکان‌های فعال برای جوانه زنی و رشد پوشش، منجر به کریستاله شدن پوشش می‌گردد[۲۰]. همان گونه که مشاهده می‌شود با افزودن ۱ درصد سولفات مس، ساختار پوشش کاملا به صورت کریستالی دیده می‌شود. تغییر ساختار پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر رسوب داده شده بر روی زیرلایه منیزیمی در اثر حضور مس توسط لیاوو و همکاران [۲۱]، نیز گزارش شده است. هم‌چنین به دلیل ضخامت کم پوشش، پیک‌های آلومینیوم زیرلایه نیز در الگوی تفرق ظاهر شده‌اند.

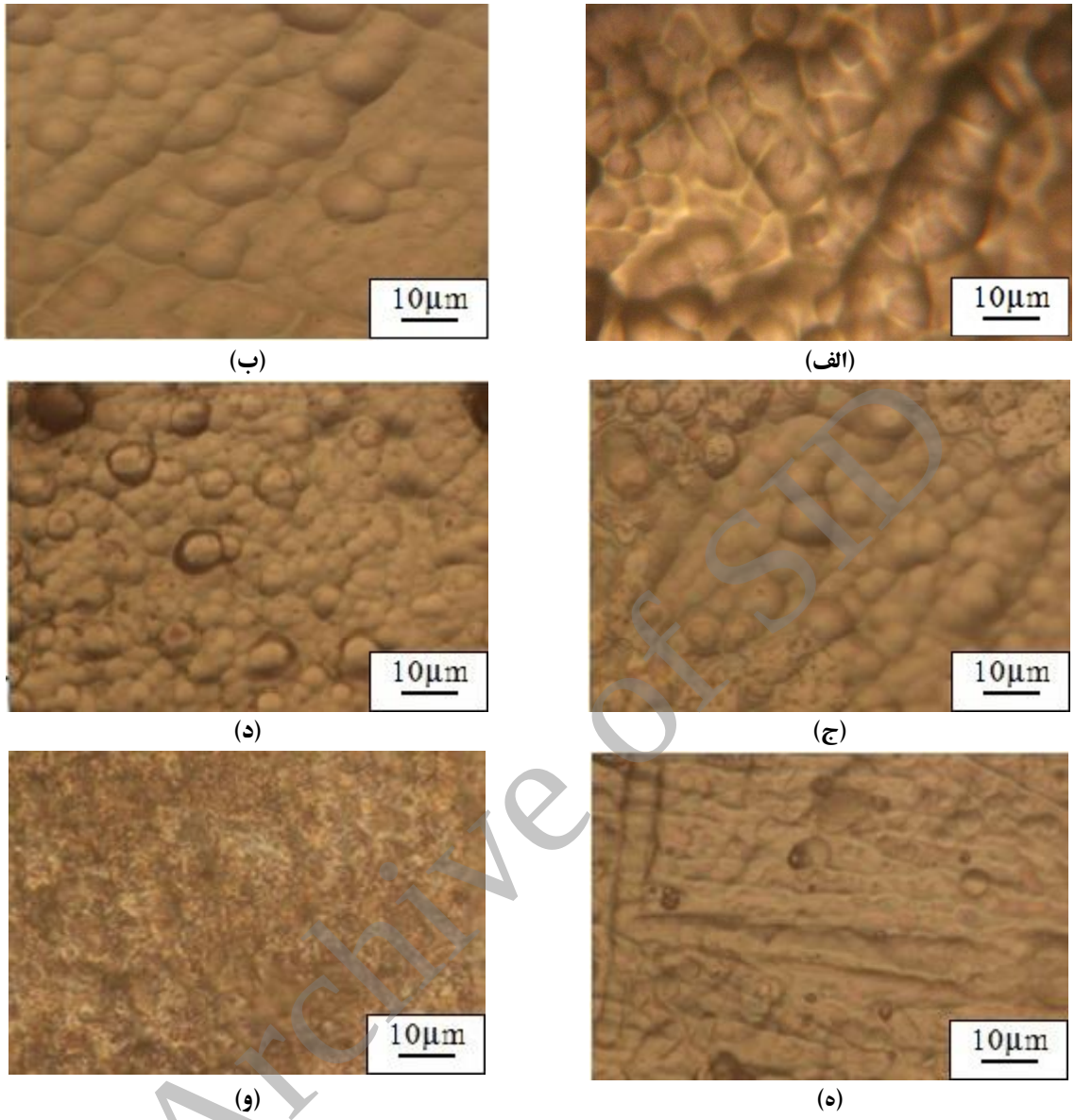
مورفولوژی سطح پوشش

شکل ۳، تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ نوری از مورفولوژی سطح نمونه‌ها و تاثیر افزودن مقادیر مختلف سولفات مس بر روی آن را نشان می‌دهد. مورفولوژی سطح نمونه‌ها با افزایش مس تا میزان ۰/۶ درصد (شکل‌های ۳- الف تا د)، شباهت زیادی به شکل گل کلم[5] و یا پوست پرتقال[6] (که برای پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر کاملاً متداول است) دارند[۲۲]. مقایسه شکل‌های ۳- الف تا ۳- و نشان می‌دهد که کره‌های موجود در سطح پوشش‌ها، اندازه‌های مختلفی دارند و اندازه متوسط آن‌ها با افزایش مس، کاهش می‌یابد. همان گونه که مشاهده می‌شود، افزایش سولفات مس در مقادیر بیش از ۰/۶ درصد به حمام الکترولس نیکل- فسفر، منجر به تغییرات کلی مورفولوژی شده است (شکل‌های ۳- ه و ۳- و). در این حالت مورفولوژی پوشش حالت گل کلمی نداشته و سطح آن صاف‌تر بوده و دیگر اثری از کره‌های موجود در آن نخواهد بود. به عبارت دیگر یون‌های مس می‌توانند رشد کره‌ها را متوقف نموده و سبب کاهش اندازه دانه‌ها گردند. این اثر توسط زونگ و همکاران[۲۳]، نیز نشان داده شده است. مطالعات انجام شده بر روی پوشش Ni-P نشان داده‌اند که یک مقدار اضافی از اجزای شیمیایی موجود در حمام، منجر به افزایش ترکیبات جذب شده بر روی سطح شده و از رشد کریستال‌ها جلوگیری کرده و در نتیجه اندازه کره‌ها کاهش می‌یابد[۲۴]. نتایج بررسی تصاویر نوری از سطح پوشش با نتایج حاصله از الگوهای پراش پرتو ایکس تطابق خوبی دارند.

5- Cauliflower
6- Orange-peel

Archive of SID

www.SID.ir



شکل ۳- تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ نوری از سطح مقطع نمونه های پوشش داده شده با الف) ۰، ب) ۰/۲ ، ج) ۰/۴، د) ۰/۶ ، ه) ۰/۸، و) ۱ گرم بر لیتر سولفات مس

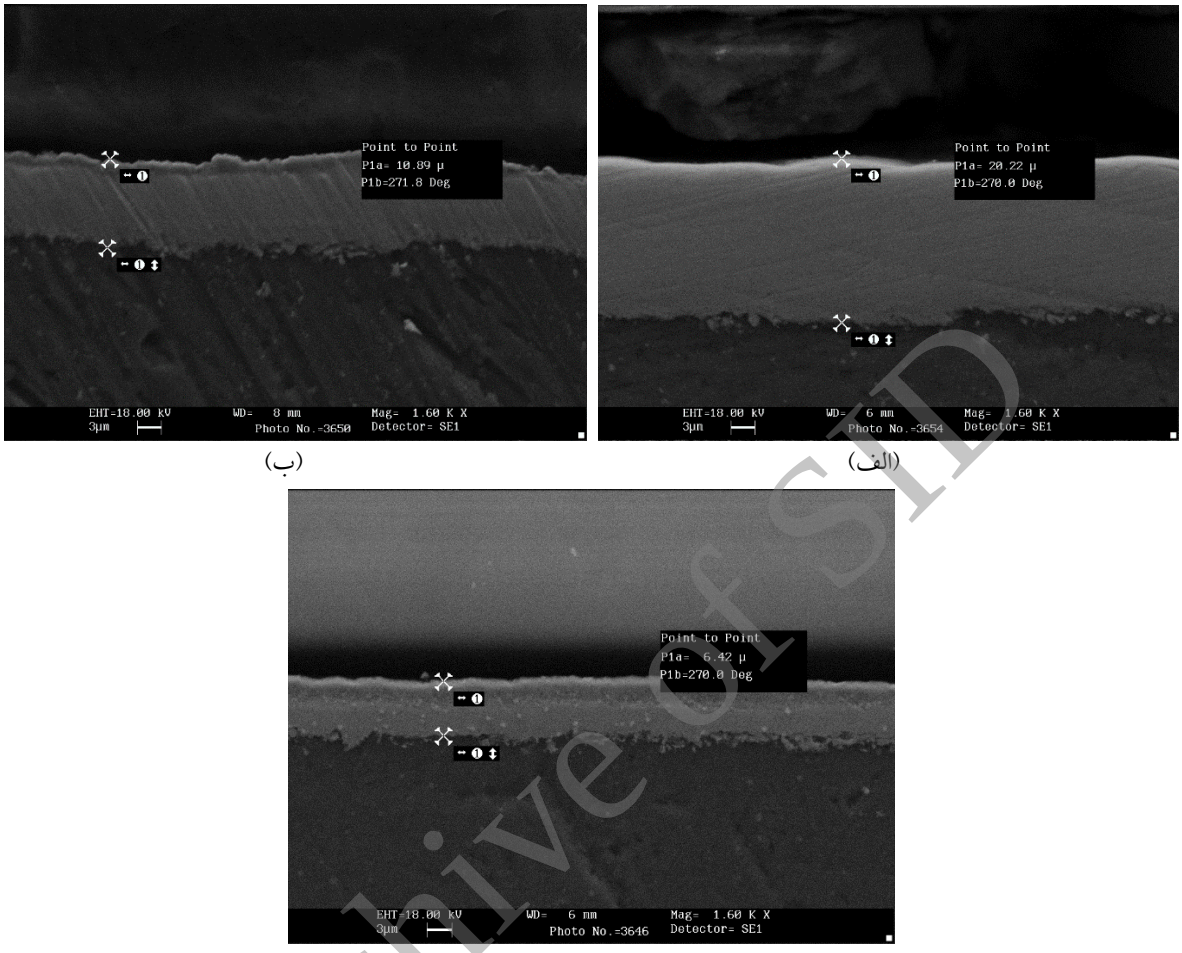
Archive of SID

ضخامت و ترکیب شیمیایی پوشش

تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده با و بدون استفاده از سولفات مس در شکل(۴) آمده است. همان گونه که از این تصاویر مشخص است، پوشش‌هایی که روی زیرلایه آلومینیومی رسوب کرده‌اند، بسیار یکنواخت بوده و اتصال خوبی به زیرلایه نشان داده‌اند. مقایسه تصاویر در شکل ۴ نشان می‌دهد که وجود سولفات مس به عنوان افزودنی، موجب کاهش نرخ رسوب و اندازه ضخامت پوشش به اندازه µm ۱۰ طی مدت زمان ۲ ساعت برای نمونه حاوی ۱ درصد سولفات مس شده است. سولفات مس به دلیل کاهش سرعت احیای نیکل، سبب کاهش سرعت رسوب گذاری پوشش شده است. نتایج حاصل از آنالیز EDS پوشش الکترولس ایجاد شده با و بدون حضور سولفات مس در جدول ۲ آمده است. نتایج نشان می‌دهند که مقدار فسفر و نیکل موجود در

www.SID.ir

پوشش حاوی افزودنی سولفات نسبت به پوشش تهیه شده از حمام عاری از افزودنی، کاهش و میزان مس افزایش یافته است. این امر نیز به دلیل پتانسیل کاتدی مثبت‌تر مس در مقایسه با نیکل و فسفر است.



(ب) (الف)

(ج)

شکل ۴- تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه های پوشش داده شده با الف) ۰، ب) ۰/۶ و ج) ۱ درصد سولفات مس

جدول ۲- تأثیر افزایش غلظت سولفات مس بر ترکیب شیمیایی پوشش های الکترولس نیکل- فسفر

سولفات مس (گرم بر لیتر)	نیکل (درصد وزنی)	فسفر (درصد وزنی)	مس (درصد وزنی)
۰	۹۳/۱۵	۶/۸۵	۰
۰/۲	۹۲/۵۲	۶/۱۳	۱/۳۵
۰/۴	۹۱/۶۵	۵/۲۴	۳/۱۱
۰/۶	۹۰/۷۶	۴/۶۶	۴/۵۸
۰/۸	۹۰/۰۳	۴/۰۱	۵/۹۶
۱	۸۹/۱۹	۳/۴۷	۷/۳۴

Archive of SID

www.SID.ir

سختی پوشش

سختی، یکی از پارامترهایی است که به آسانی قابل اندازه‌گیری است و به طور گسترده در پوشش‌های الکترولس نیکل -فسفر مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرد[۱۹]. در جدول۳، میکروسختی پوشش‌های نیکل– فسفر، قبل و پس از افزودن سولفات مس به حمام پوشش دهی، اندازه‌گیری و با یکدیگر مقایسه شده است. میانگین میکروسختی پوشش اولیه، ۶۰۱ ویکرز است که تقریباً معادل با بسیاری از فولادهای آلیاژی سخت شده می‌باشد. همان گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش میزان سولفات مس به حمام پوشش دهی، درصد مس موجود در پوشش افزایش یافته (جدول ۲) و در نتیجه سختی کل پوشش به نحو قابل توجهی کاهش می‌یابد. همان گونه که در شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده کردید، افزایش غلظت سولفات مس، منجر به تغییر ساختار پوشش از حالت آمورف به کریستالی خواهد شد که این امر، منجر به افزایش سختی پوشش‌ها می‌گردد. لیکن حضور مس که عنصری بسیار نرم است، باعث گردیده تا نقش کریستاله شدن پوشش کم رنگ تر شده و سختی پوشش به نحو قابل ملاحظه‌ای کاهش یابد. لیکن این امر، سبب انعطاف پذیری مناسب این پوشش‌ها جهت انجام عملیات حرارتی برای دستیابی به سختی بالاتر و هم‌چنین استفاده مستقیم آن‌ها در فرآیندهای تحت فشار بالا نظیر، نورد تجمعی می‌گردد که با عدم شکست و ترک خوردن این پوشش‌ها همراه است.

رفتار خوردگی پوشش

شکل ۵، تأثیر افزودن سولفات مس بر منحنی‌های پلاریزاسیون تافل و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها را نشان می‌دهد. داده‌های خوردگی استخراج شده از این منحنی‌ها در جدول ۴ ارائه شده است. به طور کلی، تمام پوشش‌های پایه نیکل- فسفر مقاومت به خوردگی مطلوبی دارند. دلیل این امر به وجود اتم‌های فسفر در ساختار پوشش مربوط می‌شود. در واقع با قرار گرفتن پوشش در معرض محیط خورنده و انحلال نیکل، سطح غنی از اتم‌های فسفر شده که در واکنش با مولکول‌های آب، یک لایه جذبی از آنیون‌های هیپوفسفیت تشکیل می‌دهند[۲۵]. این لایه به عنوان محافظ عمل کرده و از رسیدن مولکول‌های آب به سطح پوشش و هیدراته کردن نیکل و انحلال بیش‌تر آن جلوگیری می‌کند[۲۶]. لیکن افزایش سولفات مس به حمام آبکاری، اثر قابل توجهی بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر داشته است. با توجه به جدول ۴ مشاهده می‌شود که افزودن سولفات مس به حمام پوشش دهی، منجر به پتانسیل خوردگی مثبت‌تر و دانسیته جریان خوردگی کم‌تر نسبت به پوشش نیکل – فسفر شده است. در حالی که نتایج حاصل از آنالیز EDS (جدول ۲) نشان داد که با افزایش غلظت سولفات مس، درصد فسفر پوشش کاهش خواهد یافت. بنابراین، وجود مس در ساختار پوشش که منجر به ریزدانه شدن پوشش، کاهش درصد تخلخل و یکنواخت‌تر شدن سطح می‌گردد، دلیل اصلی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها نسبت به پوشش نیکل- فسفر است. لازم به ذکر است که توزیع یکنواخت فسفر در سطح پوشش نیز می‌تواند به افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها کمک نماید.

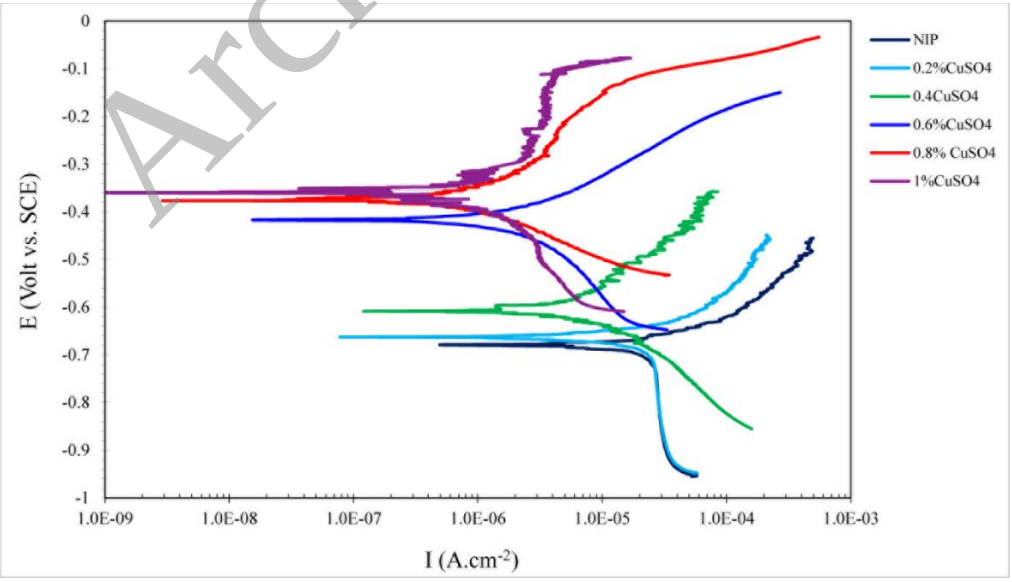
Archive of SID

www.SID.ir

جدول ۳- تأثیر افزایش غلظت سولفات مس بر سختی پوشش های الکترولس نیکل- فسفر

سولفات مس (گرم بر لیتر)	۰	۰/۲	۰/۴	۰/۶	۰/۸	۱
سختی ($1gr/mm^2$)	۶۰۱	۵۱۲	۳۸۹	۳۰۶	۲۵۸	۱۹۰

همان گونه که در شکل ۵ مشاهده می شود، با افزایش غلظت سولفات مس، علاوه بر جابجایی پتانسیل خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده به سمت مناطق پتانسیلی مثبت‌تر، منطقه پتانسیلی پسیو نیز وسیع‌تر شده است. همان گونه که گفته شد، پتانسیل مس از نیکل بالاتر است که این امر می‌تواند به انحلال انتخابی نیکل سرعت بخشد و در نتیجه ترکیبات غنی از فسفر و مس درسطح پوشش ایجاد شود. تشکیل این ترکیبات، منجر به افزایش تشکیل لایه پسیو خواهد شد[۲۷ - ۲۸]. با توجه به نمودارهای پلاریزاسیون می‌توان دریافت که به غیر از غلظت ۱ $g\ L^{-1}$ از سولفات مس، منطقه پتانسیلی پسیو وسیعی در شاخه آندی قابل مشاهده نمی‌باشد. دلیل این امر، شرکت اتم‌های زیرلایه آلومینیومی در واکنش‌های خوردگی به دلیل حضور میکروحفرات درون پوشش است. از آنجایی که میکروحفرات موجود در پوشش محل مناسبی برای نفوذ الکترولیت به سمت زیرلایه است، افزایش تعداد و اندازه آن‌ها سبب افزایش سهم واکنش‌های انحلالی زیرلایه بوده و دانسیته جریان خوردگی را افزایش می‌دهد. هم‌چنین، حضور این میکروحفرات مانع تشکیل فیلم یکپارچه محافظ سطحی است و در نتیجه آن وسعت منطقه پتانسیلی پسیو کاهش می‌یابد. افزایش مقادیر بالاتر سولفات مس می‌تواند، سبب کاهش اندازه میکروحفرات پوشش شده که در این شرایط امکان مسدود شدن آن‌ها توسط فیلم محافظ سطحی وجود دارد. در حقیقت با افزودن مس به پوشش نیکل- فسفر در محدوده استفاده شده در این تحقیق، با ایجاد یک پوشش ریزساختار و فشرده به همراه توزیع یکنواخت فسفر در ساختار و ایجاد حالت پاسیو، مقاومت به خوردگی پوشش را افزایش می‌دهد [۲۹ و ۳۰].



شکل ۵- منحنی‌های پلاریزاسیون تافل برای پوشش‌های الکترولس با غلظت‌های مختلف از سولفات مس در محلول ۳/۵٪NaCl

Archive of SID

www.SID.ir

جدول ۴- داده‌های استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون تافل

غلظت سولفات مس ($g\ L^{-1}$)	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)	دانسیته جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)
۰	-۶۸۰	۱۰/۲
۰/۲	-۶۵۸	۷/۸
۰/۴	-۶۰۹	۳/۲
۰/۶	-۴۱۹	۰/۷۱
۰/۸	-۳۷۸	۰/۴۲
۱	-۳۶۰	۰/۲۳

نتیجه گیری

۱- افزایش سولفات مس به حمام الکترولس نیکل- فسفر، منجر به ثبات آن و کاهش نرخ رسوب گذاری پوشش می‌شود.

۲- یون‌های مس علاوه بر تغییر مورفولوژی پوشش الکترولس نیکل- فسفر با ایجاد مکان‌های فعال برای جوانه زنی و رشد، منجر به تغییر ساختار وکریستاله شدن این پوشش‌ها می‌گردند.

۳- با افزایش میزان سولفات مس به حمام پوشش دهی، درصد مس موجود در پوشش افزایش یافته و به دلیل ماهیت نرم‌تر مس، سختی کل پوشش نسبت پوشش نیکل-فسفر به گونه قابل توجهی کاهش می‌یابد.

۴- افزودن سولفات مس، منجر به ایجاد پوشش ریزساختار و فشرده به همراه توزیع یکنواخت فسفر در ساختار شده و افزایش میزان سولفات مس سبب ایجاد حالت نیمه پاسیو و پاسیو شده و مقاومت به خوردگی پوشش را در مقدار $1g\ L^{-1}$ مس تا ۹۰٪ نسبت به پوشش نیکل-فسفر افزایش می‌دهد.

References:

1- W. Riedel, Electroless Nickel Plating, ASM International, Ohio, 1991.

2- R.C. Agarwala, and V. Agarwala, "Electroless alloy/composite coatings: A review", Sadhana, Vol. 28 (3-4), pp. 475-493, 2003.

3- S. Ranganatha , T. Venkatesha, and K. Vathsala, "Development of electroless Ni–Zn–P/nano-TiO2 composite coatings and their properties", Applied Surface Science,Vol. 256(24), pp. 7377-7383, 2010.

4- M. Novak, D. Vojtech, and T. Vitu, "Influence of heat treatment on tribological properties of electroless Ni–P and Ni–P–Al2O3 coatings on Al–Si casting alloy", Applied Surface Science, Vol. 256(9), pp. 2956-2960,2010.

5- G.O. Mallory and J.B. Hajdu, Electroless Plating-Fundamentals and Applications, reprint ed. AESF, New York, 2002.

6- J.N. Balaraju, V. EzhilSelvi, V.K. William Grips and K.S. Raja, "Electrochemical studies on electroless ternary an quaternary Ni–P based alloys", Electrochim. Acta, Vol. 52, pp. 1064–1074, 2006.

7- G. Jiaqiang, W. Yating, L. Lei, S. Bin and H. Wenbin, "Crystallization temperature of amorphous electroless nickel–phosphorus alloys", Materials Letters, Vol. 59, pp.1665–1669, 2005.

8- R. Weil and K. Parker, "Electroless plating: Fundamentals and applications", (ed. G. Mallory et al.), Vol. 1110 AESF, 1990.

9-Y. Huang, K. Shi, Z. Liao, Y. Wang, L. Wang and F. Zhu, "Studies of electroless Ni–Co–P ternary alloy on glass fibers", Materials letters, Vol. 61(8), pp.1742-1746, 2007.

10-V. K. Bulasara, Ch. S. N. Mahesh Babu and R. Uppaluri, "Effect of surfactants on the performance of electroless plating baths for nickel-ceramic composite membrane fabrication", Surface Engineering, Vol. 28, pp. 44-48, 2012.

Archive of SID

www.SID.ir

11- B. H. Chen, L. Hong, Y. Ma and T. M. Ko, "Effect of Surfactants in an Electroless Nickel Plating Bath on the Properties of Ni-P Alloy Deposits", Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 41, pp. 2668-2678, 2002.
12- H. G. Ying, M. Yan, T. Y. Ma and L. Q. Yu, " Effects of NH4F on the deposition rate and buffering capability of electroless Ni–P plating solution ", Surface and Coatings Technology, Vol. 202, pp. 217-221, 2007.
13- M. Yan, H. G. Ying, T. Y. Ma and W. Luo, "Effects of Yb3+ on the corrosion resistance and deposition rate of electroless Ni–P deposits ", Applied Surface Science, Vol. 255, pp. 2176-2179, 2008.
۱۴ - م.تاج بخش و م. فرهادی نیا ، " بررسی تاثیر مواد پایدارکننده و فعال‌کننده سطحی بر مورفولوژی و سختی پوشش کامپوزیتی الکترولس Ni-P/nano TiO2 " فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین ، دوره ۵ ، شماره ۱۹ ، صفحه ۹-۲۲ ، بهار ۱۳۹۴.
۱۵- م.تاج بخش و م. فرهادی نیا ، " ایجاد پوشش کامپوزیتی Ni-P/nanoPTFE به روش الکترولس و بررسی خواص آن " فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین ، دوره ۶ ، شماره ۲۱ ، صفحه ۶۱-۷۲ ، پاییز ۱۳۹۴.
16- P. Atkins and J. Paula: 'Physical Chemistry', 8th ed., NewYork, Oxford University Press, 2006.
17- Z. Xie, G. Yu, B. Hu, X. Lei, T. Li and J. Zhang, " Effects of (NH4)2SO4 on the characteristics of the deposits and properties of an electroless Ni–P plating solution", Applied Surface Science, Vol. 257, pp. 5025-5031, 2011.
18- S. Armyanov, J. Georgieva and D. Tachev, Electroless of Ni–Cu–P alloys in acidicsolutions, Electrochem. Solid State Lett, Vol. 2, pp.323–325, 1999.
19- K.G. Keong, W. Sha, and S. Malinov, "Hardness Evolution of Electroless Nickel-Phosphorus Deposits with Thermal Processing", Surface and Coatings Technology, Vol. 168, No. 2-3, pp. 263-274, 2003.
20- J.N. Balaraju and K.S. Rajam, Electroless deposition of Ni–Cu–P, Ni–W–P and Ni–W–Cu–P alloys, Surf. Coat. Technol, Vol. 195,pp 154–161, 2005
21- J. Liua and X. Wanga, "Effect of copper content on the properties of electroless Ni–Cu–Pcoatings prepared on magnesium alloys", Surface Science, Vol. 356, pp 289–293 , 2015
22- W.J. Tomlinson and J.P. Mayor, "Formation, Microstructure, Surface Roughness, and Porosity of Electroless Nickel Coatings", Surface Engineering, Vol. 4(3), pp. 235, 1988.
23- L.L. Zhong and C.C. Liu, "Electroless nickel–phosphorous coatings with highthermal stability", US Patent 6410104 ,June 25, 2002.
24- T. C. Wen and M. G. Wei, "Electrocrystallization of PbO2 deposits in the presence of additives", Journal of Electrochemical Society, Vol. 137, pp. 2700-2702, 1990.
25- H. Ashassi-Sorkhabi, and S.H. Rafizadeh, "Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni–P alloy deposits", Surface and Coatings Technology, Vol. 176(3) , pp. 318-326, 2004.
26- J. Flis, and D. Duquette, "Effect of phosphorus on anodic dissolution and passivation of nickel in near-neutral solutions", Corrosion, Vol. 41(12), pp. 700-706, 1985.
27- G.C. Liu, L.J. Yang, L. Wang, S.L. Wang, C.Y. Liu and J. Wang, "Corrosion behavior ofelectroless deposited Ni–Cu–P coating in flue gas condensate", Surf. Coat.Technol. Vol. 204 , pp. 3382–3386. 2010
28- M. Cisse, M. Abouchane, T. Anik, K. Himm, R.A. Belakhmima, M.E. Touhami, R.Touir and A. Amiar, "Corrosion resistance of electroless Ni–Cu–P ternary alloycoatings in acidic and neutral corrosive mediums" , Int. J. Corrosion, pp. 1–9, 2010.
29- A. Fattah-alhosseini; B. Izadi and M. Asadi Asadabad , "Evaluation of corrosion behaviour on Mn-Cr austenitic steels using 0.1 M HCl solution" Journal of Advanced Materials and Processing , Vol. 2(2), pp. 21-30, Spring 2014.
30- A. chami and B. Nasiri-Tabrizi, "Effect of heating rate on morphological features of oxidized electrolessnickel–boron coatings" Journal of Advanced Materials and Processing, Vol. 3(3), pp 61-70, Summer 2015.

Archive of SID

www.SID.ir