

تاثیر عناصر آلیاژی (Cu, P) روی مورفولوژی و ساختار بلوری پوشش‌های آلیاژی Ni-P ایجاد شده به روش الکترولس و مطالعه رفتار خوردگی آنها

نقی پروینی احمدی و رسول آذری خسروشاهی

چکیده: در این تحقیق بعد از تعیین ترکیب بهینه محلول‌های آبکاری، پوشش‌های آلیاژی Ni-P و Ni-Cu-P روی نمونه‌های فولادی نوع X10CrNiTi189 به روش الکترولس ایجاد شد. با استفاده از میکروسکپ الکترونی جارویی نوع LEO4401 مورفولوژی، با استفاده دیفراکتومتر نوع زیمنس D500 و EDX نوع Oxford 7059 به ترتیب ساختار بلوری پوشش‌ها و خاصیت بلور سازی عناصر فسفر و مس مورد بررسی قرار گرفت. سپس رفتار خوردگی پوشش‌های مزبور به روش غوطه وری مطالعه شد. برای این منظور از چهار محلول به شرح زیر استفاده شد: ۱- اسید کلریدریک ۵٪، ۲- اسید سولفوریک ۰/۵ مولار، ۳- نمک طعام ۱۰٪ و ۴- سود سوزآور ۵۰٪. نتایج مطالعات نشان می‌دهند که عنصر مس بر عکس عنصر فسفر در پوشش‌های آلیاژی بر پایه Ni-P خاصیت بلور سازی دارد. از سوی دیگر نتایج آزمایشات خوردگی نشان می‌دهند که این پوشش‌ها در محیط‌های اسید سولفوریک رقیق، نمک طعام و سود سوز آور مقاوم هستند در صورتیکه در محیط اسید کلریدریک مقاومتشان کم است.

کلید واژه‌ها: الکترولس، خوردگی، پوشش کاری، نیکل- فسفر، نیکل- مس - فسفر

۱. مقدمه

با توجه به اینکه در سالهای اخیر روی پوشش‌های الکترولس Ni-P و Ni-Me-P و بویژه Ni-Cu-P تحقیقات زیادی صورت گرفته است [1-4]. ولی رفتار خوردگی این پوشش‌ها هنوز موضوع روز است. زهانگ بانگ وایی و همکاران [5] تاثیر عناصر آلیاژی بویژه قلع روی ساختار و خاصیت خوردگی پوشش‌های بر پایه Ni-P را مطالعه کرده و نشان داده اند که وجود عنصر قلع در این پوشش‌ها سبب غیر بلورین شدن این پوشش‌ها می‌شود. همچنین دوانگ لینگ و همکاران در مقاله خود به این نتیجه رسیده اند که افزودن مقدار بسیار کم تیوره در محلول‌های الکترولس بر پایه Ni-P سبب بلورین شدن پوشش می‌شود [6]. از سوی دیگر نشان داده شده است که پوشش‌های Ni-Sn-P در بسیاری از محیط‌ها اسیدی و قلیایی به استثنای محیط اسید کلریدریک مقاومت خوبی در

مقابل خوردگی از خود نشان می‌دهند [5]. در مقاله حاضر در مرحله اول تاثیر عنصر فسفر و مس در تغییرات ساختار پوشش‌های آلیاژی Ni-P و Ni-Cu-P و در مرحله دوم خاصیت خوردگی پوشش‌های مزبور مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲. روش آزمایش

برای آبکاری از نمونه‌های فولادی DIN1.4541 با سمبل 9 X10CrNiTi189 به ترکیب جدول ۱ در ابعاد ۲×۲ سانتیمتر استفاده شد. نمونه‌ها ابتدا در محلول ۶۰ گرم بر لیتر سود سوزآور (NaOH) به مدت ۱۰ دقیقه در ۶۰ درجه سانتیگراد چربی زدایی و بعد از آبکشی توسط آب مقطر در اسید کلریدریک ۳۰٪ به مدت پنج دقیقه در دمای محیط اکسیدزدایی شدند. در نهایت بعد از آبکشی در آب مقطر به روش الکترولس آبکاری شدند. برای تعیین مورفولوژی از میکروسکپ الکترونی جارویی نوع LEO4401، برای تعیین ساختار پوشش‌ها از دیفراکتومتر زیمنس D5000 با استفاده از آنتی کاتد CuK α و برای تجزیه پوشش‌ها از EDX نوع Oxford 7059 استفاده شد. آزمایشهای خوردگی به روش غوطه وری با استفاده از کاهش وزن نمونه‌ها در محیط‌های اسید کلریدریک ۵٪، اسید سولفوریک ۰/۵ مولار، نمک طعام

مقاله در تاریخ ۱۳۸۲/۱۱/۱۱ دریافت شده و در تاریخ ۱۳۸۳/۶/۲۹ تصویب نهایی رسیده است.

دکتر نقی پروینی احمدی دانشیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، parvini@sut.ac.ir

دکتر رسول آذری خسروشاهی استادیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، rakhosroshahi@sut.ac.ir

سانتیمتر مربع سطح نمونه مقدار ۴۰ میلی لیتر محلول به مدت بیست و چهار ساعت مورد استفاده قرار گرفت [7-9].

۱۰٪ و سود سوزآور ۵۰٪ انجام یافت. برای این منظور از یک ترازوی با دقت یک هزارم گرم استفاده شد. لازم به توضیح است که برای هر گروه آزمایش اندازه گیری کاهش وزن به ازای هر

جدول ۱. ترکیب فولاد مورد استفاده بصورت درصد وزنی

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Ti
0.079	0.97	1.98	0.042	0.029	18.25	10.75	0.65

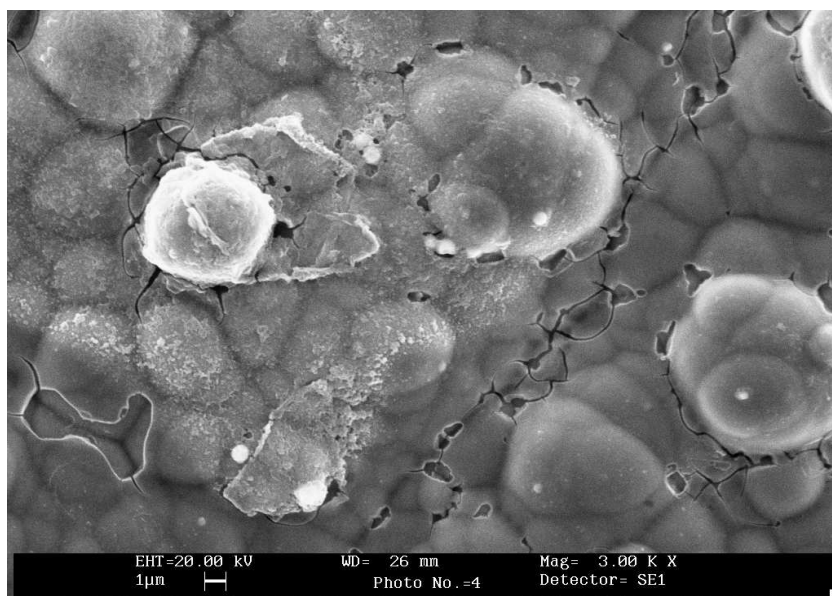
(Ni-Cu-P) نشان می‌دهد، با این تفاوت که درجه حرارت آبکاری برای این نمونه به جای ۹۰ درجه ۹۵ درجه سانتیگراد است. به طوریکه از شکل مزبور مشاهده می‌شود پوشش ایجاد شده حاوی ترک است. شکل ۲ مورفولوژی نمونه دیگری را نشان می‌دهد که کاملاً در ترکیب و شرایط محلول حمام شماره ۲ آبکاری شده است. به طوریکه مشاهده می‌شود مورفولوژی پوشش بسیار مناسب است. در این مطالعه تفاوت قابل ملاحظه ای از نظر مورفولوژی در بین پوشش‌های Ni-P و Ni-Cu-P که در شرایط جدول ۲ آبکاری شده بودند، ملاحظه نشد. از اینرو برای مطالعات بعدی موضوع مقاله حاضر برای آبکاری نمونه‌ها از ترکیب نمونه و شرایط جدول ۲ استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. تاثیر عناصر آلیاژی روی مورفولوژی و ساختار پوشش‌ها
برای بدست آوردن پوششی یکنواخت، بدون خلل و فرج، تراز با دانه بندی معقول و بدون ترک در شرایط متفاوت ترکیب حمام، pH و درجه حرارت کار شد، در نتیجه ترکیب و شرایط کار محلول‌های آبکاری به شرح جدول ۲ انتخاب شد. نتایج آزمایشات نشان می‌دهند که شرایط بدست آوردن پوششی معقول بسیار محدود است، در صورت عدول از محدوده جدول ۲ پوشش مناسب حاصل نمی‌شود. در این میان درجه حرارت و pH اثر بسیار زیادی روی کیفیت پوشش دارد. شکل ۱ مورفولوژی سطح نمونه را بعد از آبکاری در حمام شماره ۲ جدول ۲

جدول ۲. ترکیب و شرایط محلول‌های الکترولس، دمای محلول: ۹۰ درجه سانتیگراد، مدت غوطه وری: ۱ ساعت، pH = 9

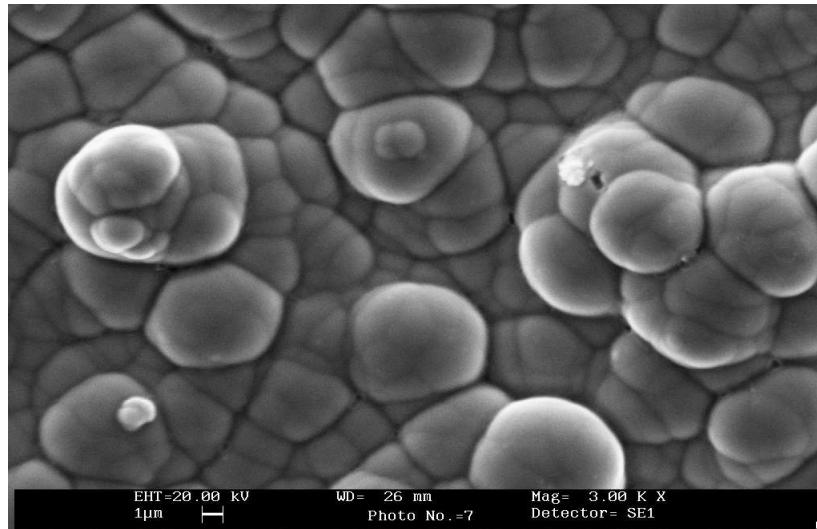
شماره حمام	نوع حمام	سولفات نیکل (g/l)	سولفات مس (g/l)	هیپوفسفیت سدیم (g/l)	سیترات سدیم (g/l)	استات سدیم (g/l)
۱	Ni-P	۲۵	-	۲۵-۳۰	۵۰	۲۰
۲	Ni-Cu-P	۲۵	۱	۲۵-۳۰	۵۰	۲۰



شکل ۱. پوشش الکترولس Ni-Cu-P، دما ۹۵ ° C، pH=۹

مشاهده می‌شود که در پوشش‌های عاری از عنصر مس (پوشش‌های Ni - P) اکثر صفحات سیستم کوبیک از جمله صفحه (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۲۲۲) به غیر از صفحه (۳۱۱) موجود هستند.

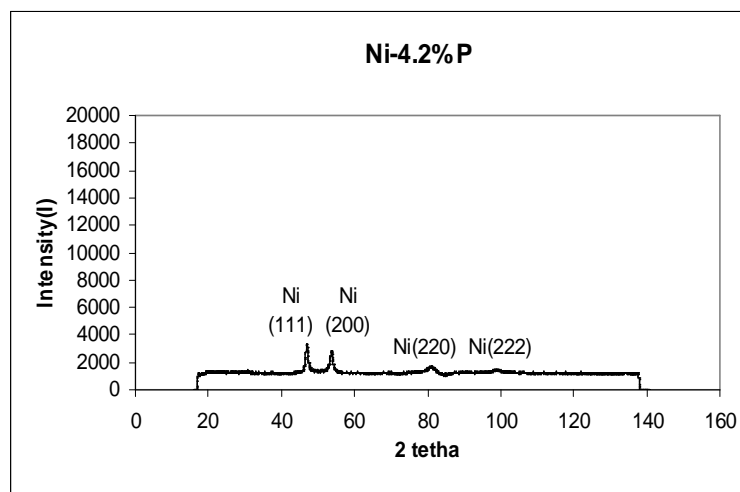
از شکل ۳ تا ۷ دیفراکتوگرام‌های پوشش‌های الکترولس بر پایه Ni-P و جدول ۳ ترکیب و ساختار پوشش‌های مزبور را نشان می‌دهند. دیفراکتوگرام‌ها در شرایط کاملاً مساوی تهیه شده‌اند.



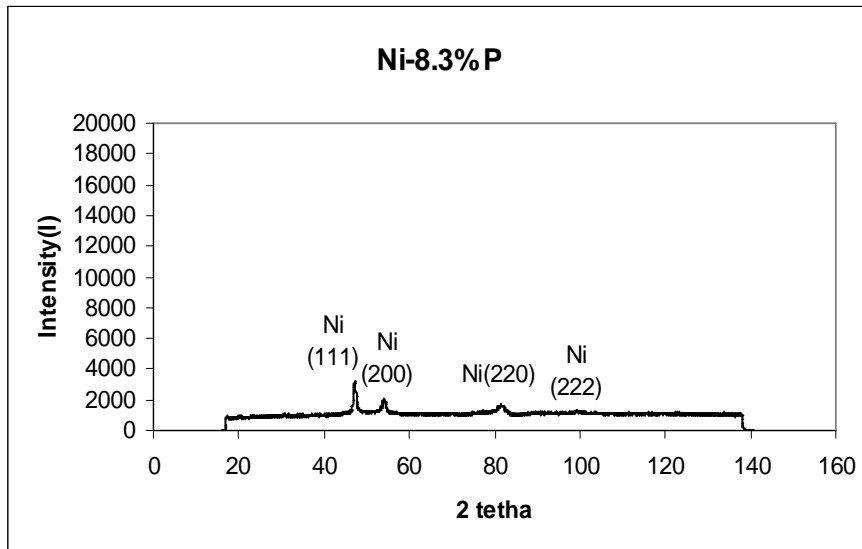
شکل ۲. پوشش الکتروولس Ni-Cu-P، دما ۹۰ ° C، pH=۹

است (نمونه ۳ جدول ۳، شکل ۵). از اینرو می‌توان گفت که حد حساس مقدار فسفر پوشش برای ایجاد ساختار غیر بلوری (آمورف) حدود ۱۰٪ اتمی است. به عبارت دیگر فسفر در مقادیر تقریباً بیش از ۱۰٪ اتمی سبب ایجاد پوشش با ساختار آمورف و در مقادیر کمتر از ۱۰٪ اتمی سبب تشکیل پوشش با ساختار بلوری می‌شود. از سوی دیگر نمونه‌های ۴ و ۵ (جدول ۳ شکل‌های ۶ و ۷) نشان می‌دهند که نمونه ۴ با دارا بودن ۱۳/۸٪ اتمی فسفر و نمونه ۵ با دارا بودن ۱۹/۱٪ اتمی فسفر ساختار بلوری دارند. علت این امر این است که در پوشش نمونه‌های مزبور به ترتیب ۳/۲ و ۵/۷٪ اتمی مس موجود است. با استفاده از این موضوع می‌توان گفت که عنصر مس بر عکس عنصر فسفر در پوشش‌های بر پایه Ni-P خاصیت بلور سازی دارد، از سوی دیگر مقادیر زیادتر این عنصر (Cu) در پوشش سبب خاموشی ترجیحی صفحات (۲۲۰) و (۲۲۲) می‌شود به طوری که مقدار حساس آن تقریباً ۵ تا ۶٪ اتمی است.

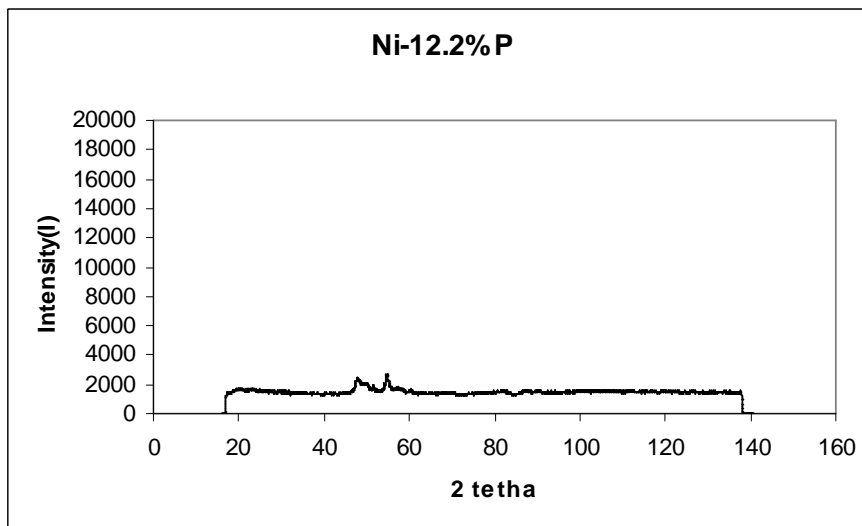
این موضوع در مورد پوشش‌های حاوی کمتر از ۵٪ فسفر بیشتر صادق است (به ترتیب الویت دیفراکتوگرام ۳ و ۴). در صورتیکه در صورت وجود عنصر مس در پوشش (پوشش‌های Ni-Cu-P) با توجه به مقدار مس صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) با شدت بسیار زیاد ظاهر می‌شوند به طوری که شدت آنها حداقل ۵ برابر بیشتر از همین صفحات در پوشش‌های Ni-P است، ولی شدت صفحات دیگر به شدت کاهش می‌یابد به طوری که در پوشش حاوی ۵/۷ اتمی مس به غیر از صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) صفحات دیگر تقریباً خاموش هستند (به ترتیب الویت دیفراکتوگرام ۷ و ۶). در هر صورت صفحات اساسی بازتابی در هر دو پوشش (Ni-Cu-P, Ni-P) صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) هستند. به طوری که نمونه‌های ۱ و ۲ (جدول ۳، شکل‌های ۳ و ۴) نشان می‌دهند، وقتی که مقدار فسفر در پوشش نمونه‌ها به ترتیب ۴/۲ و ۸/۳ درصد اتمی است، پوشش‌ها ساختار بلوری دارند (نمونه ۱ و ۲). ولی زمانیکه پوشش نمونه‌ها ۱۲/۲ درصد اتمی فسفر دارد، ساختار آن آمورف و یا میکرو بلوری است



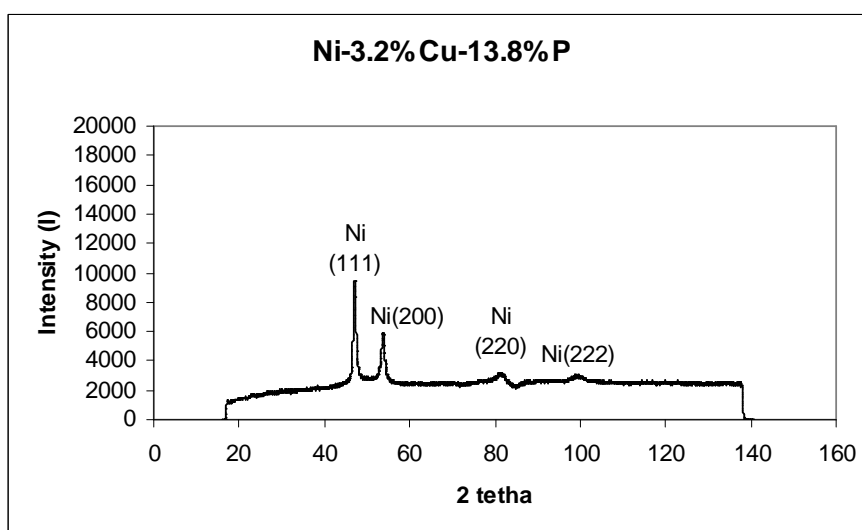
شکل ۳. دیفراکتوگرام نمونه شماره ۱ پوشش Ni-P حاوی ۴/۲٪ فسفر



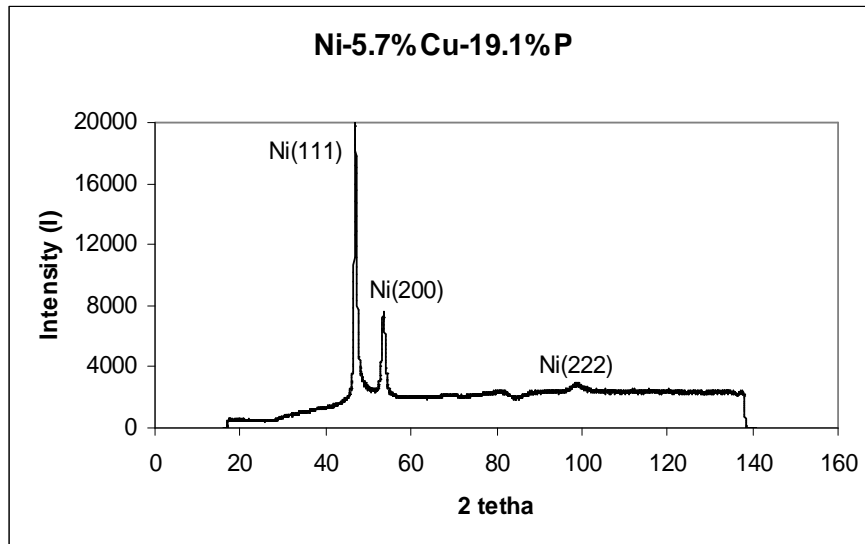
شکل ۴. دیفراکتوگرام نمونه شماره ۲ پوشش Ni-P حاوی ۸/۳ فسفر



شکل ۵. دیفراکتوگرام نمونه شماره ۳ پوشش Ni-P حاوی ۱۲/۲ فسفر



شکل ۶. دیفراکتوگرام نمونه شماره ۴ پوشش Ni-Cu-P حاوی ۱۳/۸ فسفر و ۳/۲ مس



شکل ۷. دیفراکتوگرام نمونه شماره ۴ پوشش Ni-Cu-P حاوی ۱۹/۱٪ فسفر و ۵/۷٪ مس

جدول ۳. درصد فسفر، مس پوشش‌ها و نوع ساختار آن‌ها

نمونه	نوع حمام	٪ اتمی نیکل پوشش	٪ اتمی مس پوشش	٪ اتمی فسفر پوشش	ساختار پوشش
۱	Ni-P	۹۵/۸	-	۴/۲	بلورین
۲	Ni-P	۹۱/۷	-	۸/۳	بلورین
۳	Ni-P	۸۷/۸	-	۱۲/۲	آمورف
۴	Ni-Cu-P	۸۳	۳/۲	۱۳/۸	بلورین
۵	Ni-Cu-P	۷۵/۵	۵/۴	۱۹/۱	بلورین

۳-۲- مقاومت در مقابل خوردگی

مقاومت در مقابل خوردگی نمونه‌ها در شکل‌های ۸ تا ۱۱ نشان داده شده است.

با استفاده از نمودار خوردگی نمونه‌ها (موضوع شکل ۸ تا ۱۱) نرخ خوردگی پوشش‌ها برحسب (سال/ mg/cm^2) محاسبه گردیده است که نتایج آن به شرح جدول ۴ است.

به طوریکه از شکل‌های ۸ تا ۱۱ مشاهده می‌شود، به طور کلی پوشش‌های آلیاژی بر پایه Ni-P در محیط‌های نمک طعام، سود سوزآور و اسید سولفوریک مقاومت بسیار خوبی در مقابل خوردگی از خود نشان می‌دهند.

اختلاف نرخ خوردگی این پوشش‌ها با یکدیگر در محیط‌های مزبور بسیار جزئی بوده قابل صرف نظر کردن است، در صورتیکه در محیط اسید کلریدریک مقاومتشان کم است.

در این میان جدول ۴ نشان می‌دهد که پوشش Ni-P با ساختار آمورف (نمونه ۳) نسبت به پوشش‌های Ni-P با ساختار بلوری (نمونه ۱ و ۲) در محیط اسید کلریدریک مقاومت بیشتری نشان می‌دهند. از سوی دیگر مقاومت پوشش Ni-Cu-P در محیط مزبور نسبت به پوشش‌های Ni-P چه با ساختار بلوری و چه آمورف بیشتر است.

نرخ خوردگی این پوشش‌ها در محیط‌های مزبور با نرخ خوردگی فولاد X10CrNiTi18 9 در ستون آخر جدول ۴ مقایسه شده است.

به طوریکه مشاهده می‌شود به طور کلی نرخ خوردگی پوشش‌های بر پایه Ni-P حدود ۳ تا ۵ برابر کمتر از فولاد پایه (X10CrNiTi18 9) در اسید کلریدریک ۵٪ است.

در موارد دیگر نیز نرخ خوردگی پوشش‌های Ni-P و Ni-Cu-P حدود ۲ تا ۱۰ برابر کمتر از نرخ خوردگی فولاد X10CrNiTi18 9 در محیط‌های مشابه است.

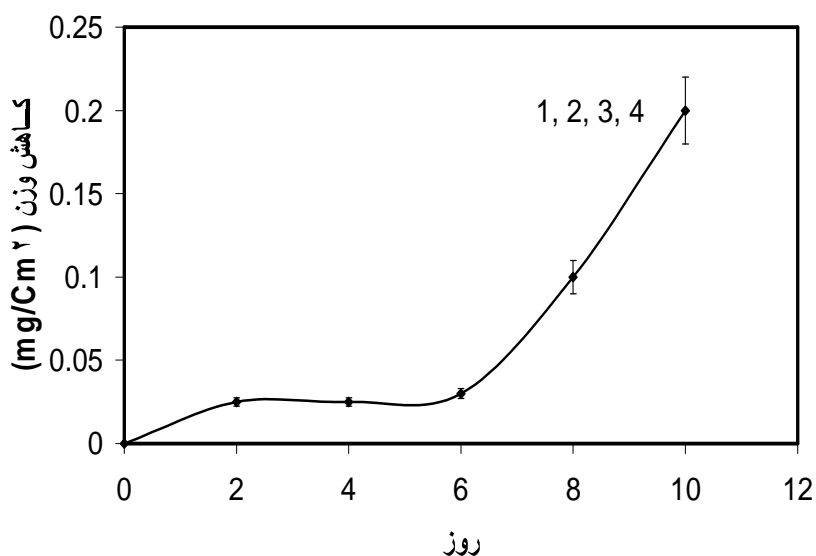
۴. نتیجه گیری

عنصر مس بر عکس عنصر فسفر در پوشش‌های آلیاژی بر پایه Ni-P خاصیت بلور سازی دارد. مقدار فسفر برای آمورف سازی این پوشش‌ها حداقل ۱۰٪ اتمی است. در حضور مقادیر بسیار کمی از مس در این پوشش‌ها از خاصیت آمورف سازی فسفر کاسته می‌شود.

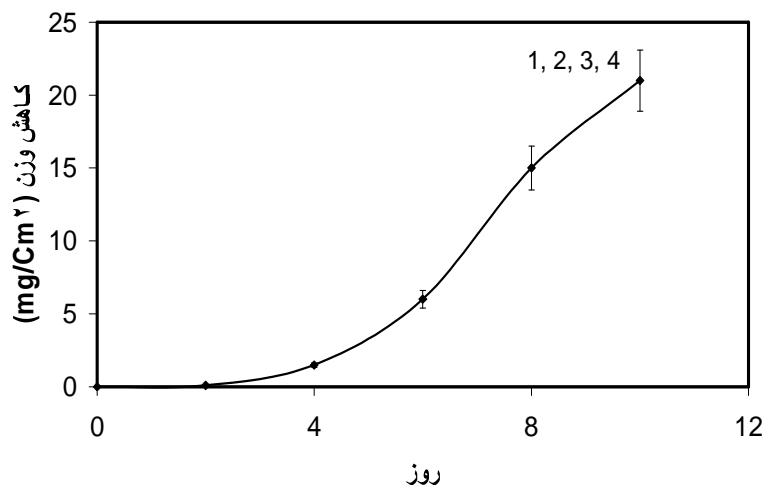
جدول ۴. نرخ خوردگی پوشش‌های Ni-P*، Ni-Cu-P* و فولاد ضد زنگ X10CrNiTi18 9 در محلولهای متفاوت

نمونه	درصد اتمی			
	۱	۲	۳	۴
X10CrNiTi18 9	۹۵/۸	۹۱/۷	۸۷/۸	۸۳
	۴/۲	۸/۳	۱۲/۲	۱۳/۸
	-	-	-	۳/۲
ساختار	بلورین	بلورین	آمورف	بلورین
نرخ خوردگی (سال. mg/cm^2)				
H_2SO_4 0.5M	۶-۱۰	۶-۱۰	۶-۱۰	۶-۱۰
HCl %5	۸۰۰-۸۵۰	۸۰۰-۸۵۰	۶۰۰-۸۰۰	۶۰۰-۷۰۰
NaCl %10	۰/۵-۱	۰/۵-۱	۰/۸-۱	۰/۷-۰/۹
NaOH %50	۱-۱/۵	۱-۱/۵	۱-۱/۵	۰/۵-۱

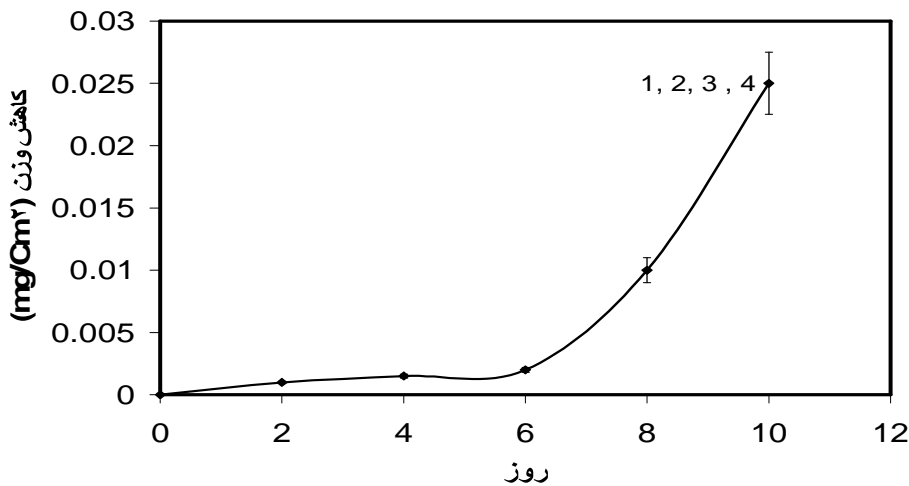
* از روی نتیجه ۲۴۰ ساعت آزمایش نرخ خوردگی در سال پوشش‌ها محاسبه شده است (mg/cm^2 سال).



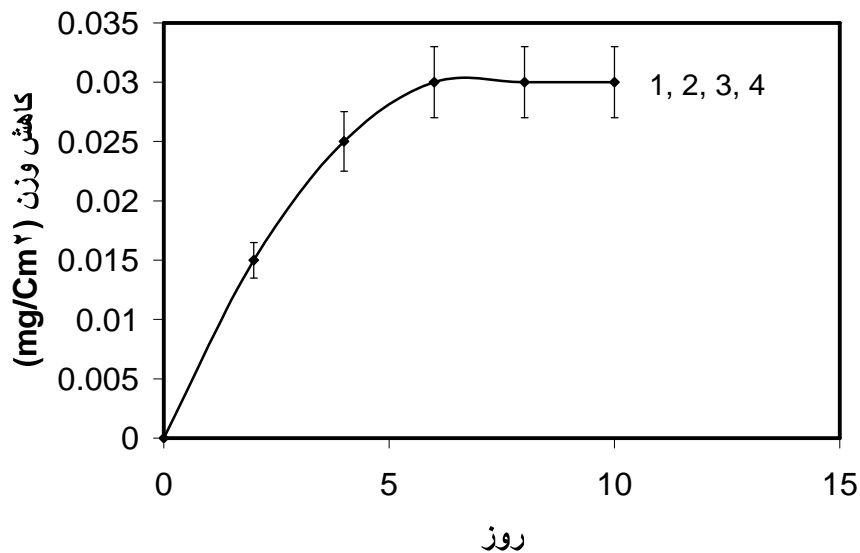
شکل ۸. کاهش وزن پوشش‌های Ni-P و Ni-Cu-P در محلول $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$. شماره‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ روی منحنی به شماره‌های درج شده در جدول ۳ و ۴ مربوط هستند



شکل ۹. کاهش وزن پوشش‌های Ni-P و Ni-Cu-P در محلول 5% HCl. شماره‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ روی منحنی به شماره‌های درج شده در جدول ۳ و ۴ مربوط هستند



شکل ۱۰. کاهش وزن پوشش‌های Ni-P و Ni-Cu-P در محلول 10% NaCl. شماره‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ روی منحنی به شماره‌های درج شده در جدول ۳ و ۴ مربوط هستند



شکل ۱۱. کاهش وزن پوشش‌های Ni-P و Ni-Cu-P در محلول 50% NaOH. شماره‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ روی منحنی به شماره‌های درج شده در جدول ۳ و ۴ مربوط هستند

[2] Ying-Chan Chang, Jenq-Gong Duh, Yung-Ichen, "Fabrication and crystallization behaviors of sputtered Ni-Cu-P films on tool steel", Surface and Coating Technology, 139, 2001, 233-243.

[3] Hui-Sheng Yu, Shou-Fu Luo, Yong-Rui Wang, "A comparative study on the crystallization behavior of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits", Surface and Coating Technology, 148, 2001, 143-148.

[4] Sampath, P., kumar and P.Kesavan Nair, "Studies on crystallization of electroless Ni-P deposit", Journal of Materials Processing Technology, 56, 1996, 511-520.

[5] Zhang Bangwei, Xie Haowen, "Effect of alloying elements on the amorphous formation and corrosion

مقاومت در مقابل خوردگی پوشش‌های مزبور در محلول‌های نمک طعام ۱۰٪، سود سوزآور ۵۰٪ و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار به ترتیب عالی، بسیار خوب و خوب است. در صورتیکه در محلول اسید کلریدریک ۵٪ مقاومت کمتری دارند. نرخ خوردگی این پوشش‌ها نسبت به فلز پایه (X10CrNiTi189) در اسید کلریدریک کمتر است.

مراجع

[1] Ashassi-Sorkhabi, H., Dolaati, H., Parvini- Ahmadi, Manzoori, J., "Electroless deposition of Ni-Cu-P alloy and study of the influences of some parameters on the properties of deposits", Applied Surface Science, 185, 2002, 155-160.

solid cast AZ91D alloys", Corrosion Science, 449, 2002, 2737-2756.

[8] Daloz, D., Steinmetz, P., Michot, G., "*Corrosion behavior of solidified magnesium-aluminum-zinc alloys*", Corrosion, 53(12), 1993, 944-954.

[9] ASM Metals Handbook, Ninth editions, Vol. 13, Corrosion, 1987, 742.

resistance of electroless Ni-P based alloys", Materials Science and Engineering, A281, 2000, 286-291.

[6] Kwang- Lung Lin, Jia-Wei Hwang, "*Effect of thiourea and lead acetate on the deposition of electroless nickel*", Materials Chemistry and Physics, 76,2002, 204-211.

[7] Mathieu, S., C.Rapin, Haza, J., Steinmetz, P., "*Corrosion behavior of high pressure die-cast and semi-*