

ساخت پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT به روش الکترولس و بررسی خواص تریبولوژیکی آن

مصطفی علیشاهی

دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

محمدحسین بیناء

دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر مجلسی

سید محمود منیرواقفی و احمد ساعتچی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله : ۸۸/۰۴/۱۴ - پذیرش مقاله : ۹۰/۰۷/۱۰)

چکیده

نانولوله‌های کربنی (CNTs) با استحکام مکانیکی بسیار بالا و ساختار لوله‌ای شکل منحصر به فرد، به عنوان موادی ایده‌آل جهت ساخت انواع کامپوزیت شناخته می‌شوند. در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT با استفاده از روش الکترولس بر روی زمینه مسی رسوب داده شد و سختی پوشش حاصل با پوشش Ni-P در دو حالت پیش و پس از عملیات حرارتی مقایسه شد. مشخصه‌یابی پوشش به کمک آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز EDS و میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت پذیرفت. رفتار سایشی پوشش‌ها با آزمون پین روی دیسک مورد ارزیابی قرار گرفت و ضریب اصطکاک پوشش‌ها نیز گزارش شدند. نتایج نشان می‌دهد که مشارکت CNT در پوشش کامپوزیتی مقاومت سایشی پوشش الکترولس را ۷ برابر افزایش و ضریب اصطکاک آن را حدود ۲ برابر کاهش می‌دهد. بهبود رفتار تریبولوژیکی پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT را می‌توان به استحکام مکانیکی و ساختار منحصر به فرد CNT نسبت داد.

واژه های کلیدی: نانولوله کربنی، الکترولس، پوشش کامپوزیتی، سایش، ضریب اصطکاک.

Synthesis and tribological behavior of Ni-P-CNT composite coating

M. Alishahi

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology

S. M. Monirvaghefi And A. Saatchi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

M. H. Bina

Islamic Azad University, Majlesi Branch

(Received 5 July 2009, accepted 2 October 2011)

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) have super-strong mechanical characteristics and unique hollow nanotube structure and were believed as ideal materials for fabricating the excellent composites. In this study, Ni-P-CNT composite coating was successfully deposited on the surface of copper by electroless plating. Hardness of composite coating was compared with Ni-P coating, before and after heat treatment. The x-ray diffraction (XRD) analysis, EDS analysis and the scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize coatings. Wear behavior of coatings were investigated using a pin-on-disk test rig and friction coefficient were reported. Results showed that incorporation of CNT in coating result in increasing of wear resistance and decreasing of friction coefficient to 7 and 2 times, respectively. Improvement of Ni-P-CNT tribological behavior could attributed to strong mechanical characteristics and unique topological structure of nanotubes.

Keywords: Carbon Nanotube, Electroless Plating, Composite Coating, Wear.

E-mail of corresponding author: alishahi@ma.iut.ac.ir

مقدمه

می‌رود که این کامپوزیت‌ها علاوه بر خواص مکانیکی و سایشی، دارای خواص الکتروشیمیایی مناسب نیز باشند [۷]. روش پوشش دهی الکتروسل به طور گسترده برای پوشش‌های کامپوزیتی 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 [۸]. پوشش الکتروسل به دلیل فرآیند ساخت و ترکیب منحصر به فردش دارای ضخامتی یکنواخت و خواصی نظیر مقاومت به خوردگی بالا، مقاومت سایشی عالی و خواص غیر مغناطیسی است [۲، ۴ و ۵].

پوشش‌های تجاری الکتروسل کامپوزیتی به وسیله افزودن ذرات میکرومتری از قبیل SiC ، Si_3N_4 ، BN، PTFE، MnS_2 ، graphite و الماس به حمام الکتروسل تهیه می‌گردند. اما با توسعه و پیشرفت علم و تکنولوژی، پوشش‌های کامپوزیتی میکرومتری نمی‌توانند نیاز صنایع جدید را برآورده سازند، لذا پوشش‌های الکتروسل کامپوزیتی با ذرات نانومتری به دلیل کارایی بالا از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۲ و ۳]. از طرفی پایداری شیمیایی و خواص مکانیکی منحصر به فرد نانولوله‌کربنی سبب مطلوبیت پوشش‌های الکتروسل کامپوزیتی Ni-P-CNT شده است [۲، ۳ و ۶].

پژوهش‌های صورت گرفته بر روی کامپوزیت‌هایی که در آن‌ها CNT به عنوان فاز تقویت کننده به کار رفته نشان می‌دهد که این کامپوزیت‌ها با تکیه بر خواص مکانیکی و ساختار منحصر به فرد CNT، خواص مکانیکی و سایشی مطلوبی دارند و مشارکت CNT در آن‌ها منجر به افزایش میکروسختی و در نتیجه افزایش مقاومت سایشی شده است. از طرفی این کامپوزیت‌ها به دلیل خودروانکاری ذرات CNT دارای ضریب اصطکاک پایینی در شرایط سایش خشک و سایش همراه با روانکار هستند [۳، ۶ و ۹].

در این پژوهش با استفاده از روش الکتروسل پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT با موفقیت بر روی زمینه مسی رسوب داده شد. در ادامه میکروسختی پوشش پیش و پس از عملیات حرارتی و همچنین رفتار تریبولوژیکی پوشش

نانولوله‌کربنی با ساختار لوله‌ای توخالی، رایج‌ترین ماده تک‌بعدی است که طولی میکرومتری و قطری نانومتری دارد. این ماده دارای ساختار شیمیایی منحصر به فردی است که می‌تواند از تجمع ناخالصی‌ها و تشکیل عیوب در کامپوزیت‌ها جلوگیری کند. در یک مولکول از نانولوله‌کربنی، پیوند بین اتم‌های کربن از طریق هیبرید sp^2 شکل یافته است و این امر پیوند کوالانت C-C در آن را یکی از پایدارترین پیوندهای شیمیایی قرار داده است که به همراه ساختار منحصر به فرد گرافیت خواص مکانیکی و شیمیایی قابل توجهی را به وجود آورده است [۱ و ۲].

بررسی‌ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داده است که در بین تمام فیبرها، نانولوله‌های کربنی چندجداره^۱ بیشترین چقرمگی را دارا هستند [۳]. مقاومت کششی نانولوله‌کربنی حداقل ۱۰ مرتبه بیشتر از گرافیت و وزن آن نصف فیبرگرافیتی است. از جمله دیگر خواص مکانیکی آن می‌توان به استحکام و سختی بالا، مدول یانگ بسیار بالا (TPa ۱/۸) و خاصیت خود روانکاری اشاره کرد [۶-۱] که این خواص کاربرد این ماده را در بسیاری از زمینه‌ها نظیر کامپوزیت‌های با استحکام بالا، دستگاه‌های ذخیره و تبدیل انرژی، سنسورها، مانیتورهای گسیل میدانی، تجهیزات ذخیره‌سازی انرژی، نیمه‌رساناها، پوشش‌گرها و غیره توسعه داده است [۲ و ۴].

نانولوله‌های کربنی به دلیل برهمکنش‌های بسیار قوی وان‌دروالس^۲، بسیار مستعد به آگلومره شدن هستند و تلاش برای دسترسی به توزیع همگنی از آن‌ها در کامپوزیت‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۳]. پژوهش‌های صورت گرفته بر روی کامپوزیت‌هایی که در آن‌ها نانولوله‌کربنی به عنوان فاز تقویت کننده به کار رفته نشان داده است که به دلیل خواص مکانیکی فوق‌العاده این ذرات، رفتار مکانیکی و سایشی بسیار عالی از خود نشان می‌دهند [۳-۶]. به علت پایداری شیمیایی و واکنش‌پذیری پایین نانولوله‌کربنی انتظار

^۱-Multi walled carbon nanotube (MWCNT)

^۲-Van der Waals

توجه به ماهیت فعالیت کاتالیتیکی غیرذاتی مس، در ابتدای پوشش دهی یک سیم نیکلی به مدت ۶۰ s به نمونه‌ها متصل شد تا جوانه‌های اولیه نیکل بر روی مس رسوب کند.

جدول ۱. شرایط حمام پوشش دهی Ni-P-CNT

۸۵-۸۷°C	دما
۴/۶ - ۴/۹	pH
۸۰۰rpm	سرعت هم‌زدن (مگنت)
۲۰۰-۳۰۰ mg/lit	Surfactant (cetyl-trimethylamine bromide)
۲ g/lit	CNT

پس از ۲ ساعت آبکاری، ضخامت‌سنجی پوشش‌ها با بررسی مقطع عرضی توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی صورت گرفت. نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰°C تحت اتمسفر گاز آرگون عملیات حرارتی شدند و سختی پوشش‌ها پیش و پس از عملیات توسط یک دستگاه میکروسختی‌سنج (مدل LeitzWetzlar) با بار ۱۰۰ گرم و زمان ۱۵ ثانیه اندازه‌گیری شد. سختی هر پوشش، ۵ بار اندازه‌گیری و میانگین آن‌ها گزارش شد.

از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips X30 برای مطالعه مورفولوژی پوشش، آنالیز EDS جهت تعیین ترکیب شیمیایی پوشش‌ها و از دستگاه Philips X'pert (گام ۰/۰۳ درجه و زمان ۱ ثانیه در هر گام) جهت آنالیز فازهای موجود در پوشش استفاده شد. آزمون‌های سایش و اصطکاک به روش پین روی دیسک در بار اعمالی ۱۵ نیوتن و سرعت سایش ۰/۱۴ m/s بر روی نمونه‌های عملیات حرارتی شده صورت پذیرفتند. نمودار کاهش وزن-مسافت برای هر نمونه رسم شد و ضریب اصطکاک آن گزارش شد. سطح سایش نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفتند.

کامپوزیتی مورد ارزیابی قرار گرفت و مکانیزم بهبود خواص سایشی-اصطکاکی در پوشش Ni-P-CNT مورد بحث قرار گرفت.

مواد و روش انجام آزمایش

CNT تهیه شده به روش رسوب کاتالیتیکی شیمیایی بخار^۱ از شرکت نوترینو^۲ خریداری شد. به منظور جلوگیری از آگلومره شدن نانولوله‌های کربنی در محلول، عملیات اسیدی به صورت زیر بر روی آن‌ها انجام شد: در ابتدا جهت حذف ناخالصی‌های فلزی، نانولوله‌های کربنی به مدت ۱ ساعت در اسید نیتریک غلیظ غوطه‌ور شدند و پس از آن به مدت ۲ ساعت در مخلوط غلیظ HNO₃-H₂SO₄ (۱:۳) تحت عملیات آلتراسونیک قرار گرفتند. در مرحله بعد مقدار کمی اسید کلریدریک غلیظ به مخلوط فوق اضافه شد تا گروه‌های عاملی کربوکسیل در انتهای نانولوله‌ها تشکیل شود. در نهایت نانولوله‌ها با آب دی‌یونیزه شسته شدند تا pH به مقادیر خنثی برسد. پس از انجام عملیات اسیدی نانولوله‌های کربنی می‌توانند به آسانی و به صورت همگن در حمام پوشش دهی غوطه‌ور شوند [۱۰].

زیرلایه‌های مورد استفاده جهت پوشش دهی به صورت دیسک‌هایی از جنس مس با قطر ۵۰mm و ضخامت ۵mm آماده شدند. نمونه‌ها به صورت مکانیکی توسط کاغذ سنباده SiC تا درجه ۶۰۰ سنباده خورده و سپس جهت چربی‌زدایی به مدت ۱۰ دقیقه در استون تحت عملیات آلتراسونیک قرار گرفتند. پس از آن جهت حذف فیلم‌های اکسیدی سطحی، نمونه‌ها ۱۰ دقیقه در ۱۰٪ NaOH قرار گرفته و با آب دی‌یونیزه شسته شدند. به منظور فعال‌سازی سطحی، نمونه‌ها ۶۰s در ۵٪ H₂SO₄ غوطه‌ور شده و پس از شستشو وارد حمام شدند.

حمام تجاری SH490L5 الکترولس Ni-P (اشلوتر، آلمان) به کار گرفته شد. شرایط پوشش دهی در جدول ۱ آمده است. با

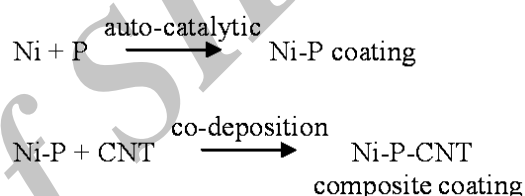
^۱-Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD)

^۲-Neutrino Company

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی پوشش Ni-P-CNT

در ابتدای پوشش‌دهی، سیم نیکلی الکترون مورد نیاز برای احیای اولین جوانه‌های نیکل بر روی سطح مس را فراهم می‌کند و یک لایه‌ای نازک از پوشش روی سطح مس به سرعت رسوب می‌کند [۸]. در ادامه پوشش به صورت اتوکاتالیتیکی^۱ و بدون نیاز به جریان خارجی رسوب‌کرده و ذرات CNT معلق در حمام درون پوشش محبوس می‌گردند. فرآیند این نوع پوشش‌دهی را می‌توان به صورت زیر بیان کرد [۲]:



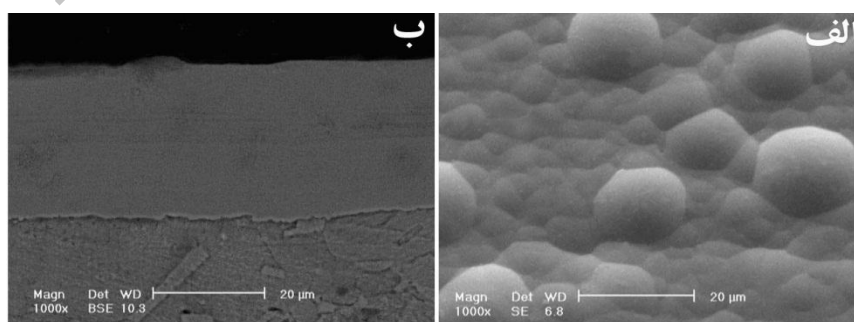
شکل ۱ تصویری از مورفولوژی سطح و مقطع عرضی پوشش Ni-P-CNT را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پوششی به ضخامت ۳۰ میکرومتر تشکیل شده است. سطح پوشش بدون ترک بوده و علاوه بر چسبندگی مناسب پوشش به زیرلایه، پوشش از فشردگی بالایی نیز برخوردار است. نتایج آنالیز EDS ترکیب شیمیایی پوشش Ni-P را بر حسب درصد وزنی حاوی ۹۱/۸ درصد نیکل و ۸/۲ درصد فسفر و ترکیب شیمیایی پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT را حاوی ۸۹ درصد نیکل، ۶/۴ درصد فسفر و ۴/۶ درصد کربن نشان می‌دهد. از آن‌جا که CNT از کربن تشکیل شده است؛

درصد CNT در پوشش کامپوزیتی معادل با درصد جزء کربن است [۲].

در شکل ۲ تصویر SEM از سطح خوردده شده پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT نشان داده شده است. به منظور رویت نانولوله‌ها، سطح پوشش در محلولی متشکل از اسید سولفوریک (۱ مولار) و اسید نیتریک (۱ مولار) دچار خوردگی شده است. همان‌طور که دیده می‌شود نانولوله‌ها توزیع بسیار همگنی در زمینه دارند و با توجه به رسوب پوشش Ni-P بر روی نانولوله‌ها، قطر نانولوله‌های محبوس شده در پوشش از قطر نانولوله‌های اولیه بیشتر است [۱۱].

عملیات حرارتی پوشش‌های الکترولس تأثیر به‌سزایی بر خواص فیزیکی و مکانیکی داشته و باعث بهبود خواص چسبندگی پوشش به زیرلایه می‌شود [۱۲].

در شکل ۳ الگوی XRD پوشش Ni-P-CNT پیش و پس از عملیات حرارتی نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳-الف می‌توان بیان داشت که پوشش Ni-P-CNT نیمه-آمورف است. الگوی XRD در شکل ۳-ب نشان می‌دهد که عملیات حرارتی در 400°C به مدت ۲ ساعت منجر به کریستاله‌شدن پوشش و رسوب فاز Ni_3P در زمینه نرم نیکل می‌شود [۸]. سختی پوشش‌های Ni-P و Ni-P-CNT در دو حالت خام و عملیات حرارتی شده توسط یک نمودار ستونی در شکل ۴ با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود مشارکت CNT در پوشش Ni-P سختی پوشش خام را از ۵۴۱ ویکرز به ۷۹۵ ویکرز افزایش می‌دهد. همچنین رسوب



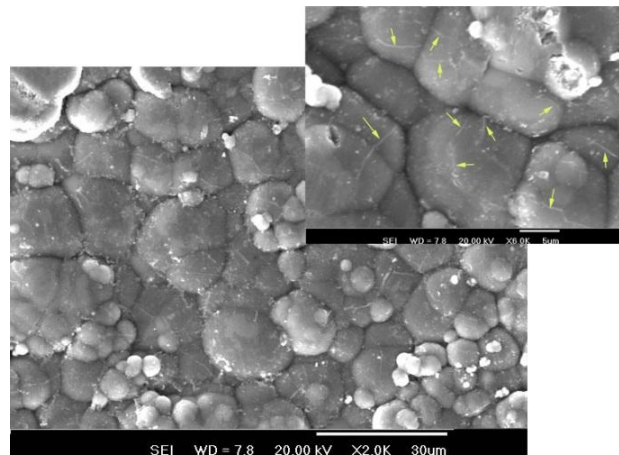
شکل ۱. تصویر SEM پوشش Ni-P-CNT (الف) توپوگرافی سطحی (ب) مقطع عرضی

¹-Auto-catalytic

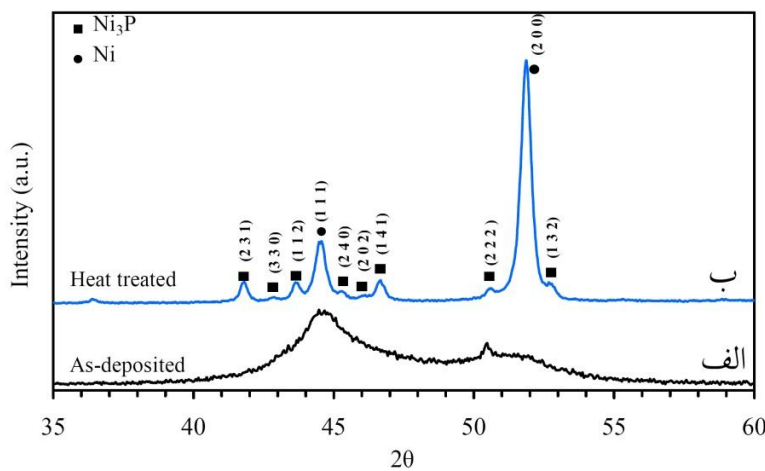
مطالعات تریبولوژیکی

رفتار سایشی پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT به شدت به ریزساختار آن وابسته است. ذرات CNT پراکنده در زمینه نیکل از حرکت نابجایی‌ها ممانعت به عمل آورده و یا حداقل باعث کندشدن حرکت آن‌ها می‌شوند و بدین‌وسیله مانع تغییرشکل پلاستیک در طی سایش می‌شوند. علاوه بر این مشارکت ذرات CNT در پوشش با وجود آوردن مقدار زیادی نابجایی باعث تقویت زمینه نیکلی می‌شوند [۱۳]. شکل ۵ اثر مشارکت CNT در پوشش کامپوزیتی را بر کاهش وزن در طی آزمون سایش در شرایط بار اعمالی ۱۵ N و سرعت سایش ۰/۱۴ m/s نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش Ni-P-CNT کاهش وزن بسیار کمتری نسبت به پوشش Ni-P دارد. همچنین اندازه‌گیری ضریب اصطکاک نشان می‌دهد که CNT ضریب اصطکاک

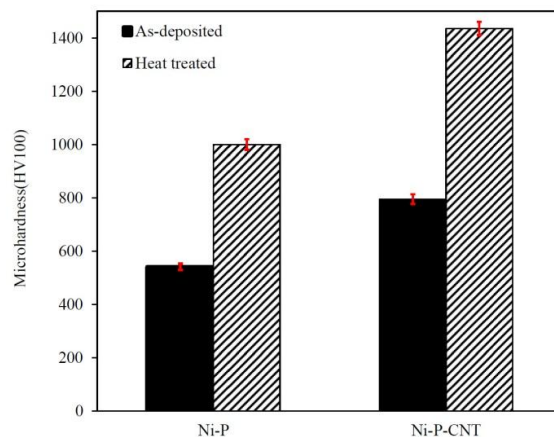
فاز سخت Ni_3P در طی عملیات حرارتی سختی پوشش را به مقادیر ۱۰۰۰ و ۱۴۳۵ میکروز به ترتیب برای پوشش Ni-P و Ni-P-CNT می‌رساند.



شکل ۲. تصویر SEM از سطح خورده شده پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT



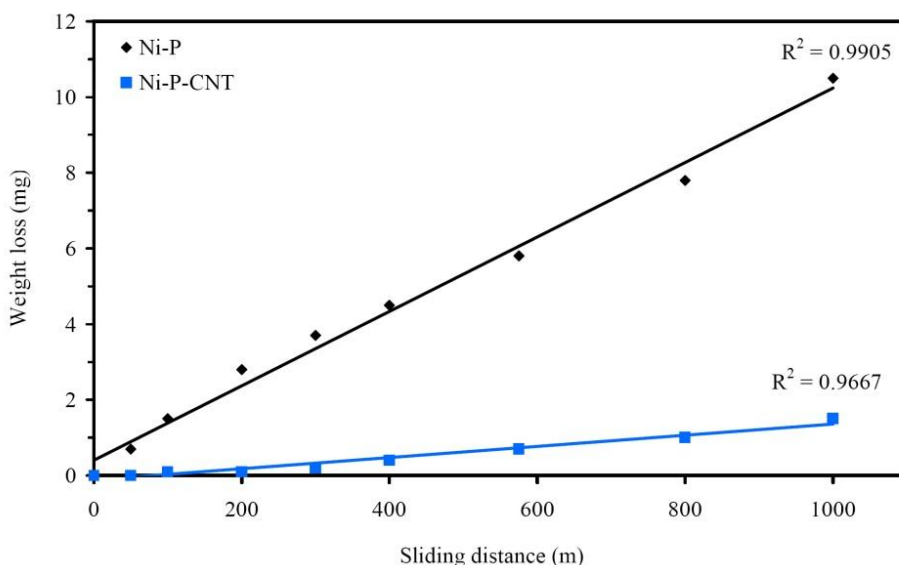
شکل ۳. الگوی XRD پوشش Ni-P-CNT (الف) پیش از عملیات حرارتی (ب) پس از عملیات حرارتی



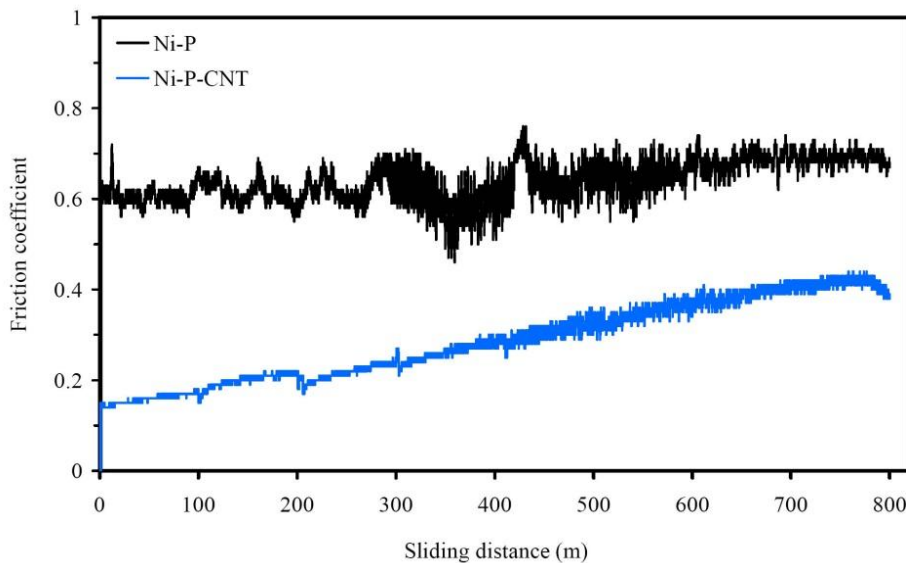
شکل ۴. نمودار ستونی نتایج سختی‌سنجی پوشش‌ها پیش و پس از عملیات حرارتی

تریبولوژیکی پوشش کامپوزیتی را به خواص مکانیکی منحصر به فرد نانولوله‌ها و شکل لوله‌ای آن‌ها نسبت دادند. آن‌ها بر این باورند که ذرات CNT موجود در سطح پوشش کامپوزیتی با ایجاد فاصله از تماس سخت و خشن دو سطح در طی سایش جلوگیری کرده و نرخ سایش را کاهش می‌دهند. علاوه بر این ظاهر کوتاه و لوله‌ای شکل ذرات CNT به آن‌ها اجازه داده تا به آسانی بین سطوح سایش بلغزند و جابجا شوند و در نتیجه ضریب اصطکاک را به شدت کاهش دهند.

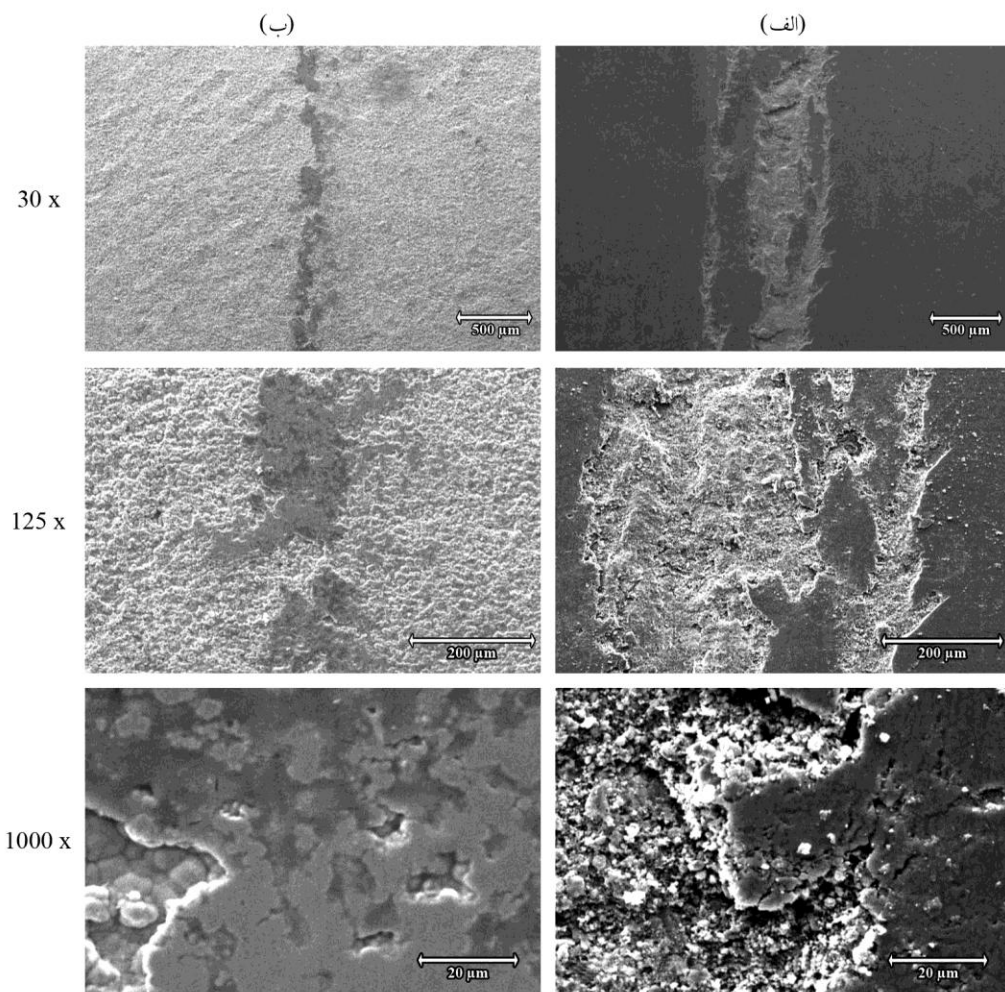
را از $\mu=0.7$ برای پوشش Ni-P به $\mu=0.3$ برای پوشش کامپوزیتی می‌رساند (شکل ۶). تصویر SEM سطح سایش دو پوشش Ni-P و Ni-P-CNT در شکل ۷ دیده می‌شود. کنده شدن سطح پوشش در شکل ۷-الف بیانگر این مطلب است که مکانیزم سایش در پوشش Ni-P سایش چسبان است. شکل ۷-ب نشان می‌دهد حجم سایش پوشش Ni-P- CNT به مراتب کمتر بوده و مقاومت سایشی به شدت افزایش یافته است. Chen و همکارانش [۴ و ۵] بهبود رفتار



شکل ۵. منحنی کاهش وزن پوشش Ni-P و پوشش Ni-P-CNT در طی آزمون سایش



شکل ۶. منحنی ضریب اصطکاک پوشش Ni-P و Ni-P-CNT در طی آزمون سایش



شکل ۷. تصویر SEM از سطح سایش (الف) Ni-P (ب) Ni-P-CNT

منابع

1. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and Ph. Avouris, *Carbon nanotubes, Topics Application, Physics*, 80(2001)391-425.
2. Z. Yang, H. Xu, Y. L. Shi, M. K. Li, Y. Huang and H. L. Li, *The fabrication and corrosion behavior of electroless Ni-P-carbon nanotube composite coatings*, *Materials Research Bulletin*, 40(2005)1001-1009.
3. C. S. Chen, X. H. Chen, Z. Yang, W. H. Li, L. S. Xu and B. Yi, *Effect of multi-walled carbon nanotubes as reinforced fibres on tribological behaviour of Ni-P electroless coatings*, *Diamond & Related Materials*, 15(2006)151-156.
4. W. X. Chen, J. P. Tu, Z. D. Xu, W. L. Chen, X. B. Zhang and D. H. Cheng, *Tribological properties of Ni-P-multi-walled carbon nanotubes electroless composite coating*, *Materials Letters*, 57(2003)1256-1260.

نتیجه گیری

۱- پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT از یک سوسپانسیون همگن نانولوله کربنی با موفقیت بر روی زمینه مسی رسوب داده شد.
 ۲- مشارکت CNT در پوشش سبب تقویت زمینه و افزایش سختی گردید.
 ۳- پوشش Ni-P-CNT علاوه بر مقاومت سایشی بالاتر ضریب اصطکاک بسیار کمتری نسبت به پوشش Ni-P از خود نشان می‌دهد.
 ۴- ذرات CNT موجود در سطح پوشش کامپوزیتی با ایجاد فاصله از تماس سخت و خشن دو سطح در طی سایش جلوگیری کرده و با حرکت آسان بین سطوح سایش رفتار تریبولوژیکی پوشش کامپوزیتی را بهبود می‌بخشند.

5. W. X. Chen, J. P. Tu, H. Y. Gan, Z. D. Xu, Q. G. Wang, J. Y. Lee, Z. L. Liu and X. B. Zhang, *Electroless preparation and tribological properties of Ni-P-Carbon nanotube composite coatings under lubricated condition*, Surface and Coatings Technology, 160(2002)68-73.
6. Y. Z. Yang, H. Xu, M. K. Li, Y. L. Shi, Y. Huang and H. L. Li, *Preparation and properties of Ni-P-single-walled carbon nanotubes composite coatings by means of electroless plating*, Thin Solid Films, 466(2004)86-91.
7. Y. L. Shi, Z. Yang, H. Xu, M. K. Li and H. L. Li, *Preparation of electroplated Ni-P-ultrafine diamond, Ni-P-carbon nanotubes composite coatings and their corrosion properties*, Journal of Materials Science, 39(2004)5809-5815.
8. W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, ASM International, (1991) Ohio.
9. L. Y. Wang, J. P. Tu, W. X. Chen, Y. C. Wang, X. K. Liu, O. Charls, D. H. Cheng and X. B. Zhang, *Friction and wear behavior of electroless Ni-based CNT composite coatings*, Wear, 254(2003)1289-1293.
10. Q. Chen, C. Saltiel, L. S. Schadler, S. Manickavasagam, R. W. Siegel and H. Yang, *Aggregation behavior of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous suspension*, Journal of Colloid and Interface Science 280(2004)91-97.
11. Z. H. Li, X. Q. Wang, M. Wang, F. F. Wang and H. L. Ge, *Preparation and tribological properties of the carbon nanotubes-Ni-P composite coating*, Tribology International 39(2006)953-957.
12. R. Parkinson, *Properties and applications of electroless nickel*, NiDI Technical Series, 10051(1997)1-37.
13. X. H. Chen, J. C. Peng, X. Q. Li, F. M. Deng, J. X. Wang and W. Z. Li, *Tribological behavior of carbon nanotubes-reinforced nickel matrix composite coatings*, Journal of Materials Science Letters, 20(2001)2057-2060.

Archive of SID