

بررسی اثر میزان فسفر و عملیات حرارتی بر ساختار، سختی و رفتار سایشی پوشش کبالت-فسفر

محمد برزگر، سعیدرضا اله کرم، رضا نادری محمودی

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

(دریافت مقاله ۹۵/۰۳/۲۴ - پذیرش مقاله : ۹۵/۱۱/۲۴)

چکیده

پوشش آلیاژی کبالت-فسفر به روش آبکاری الکتریکی با استفاده از جریان مستقیم بر روی فولاد St37 اعمال شد. با تغییر میزان فسفر در ترکیب پوشش آلیاژی ساختار فیلم ترسیب شده تغییر کرد و بصورت آمورف، نانوکریستالی و یا ترکیبی از این دو ترسیب شد. علاوه بر میزان فسفر، عملیات حرارتی پوشش نیز باعث تغییر ساختار شد. تاثیر ساختار فازی در مقادیر مختلف فسفر قبل و بعد از عملیات حرارتی بر روی سختی و رفتار سایشی مورد مطالعه قرار گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی با حد تفکیک بالا (HR-SEM) مجهز به دستگاه طیف سنج توزیع انرژی ایکس (EDS) به منظور بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی و همچنین از دستگاه پراش سنج پرتوی ایکس (XRD) جهت تعیین ساختار فازی پوشش ها استفاده شد. میکروسختی پوشش ها به وسیله دستگاه میکروسختی سنج ویکرز اندازه گیری شد و بررسی رفتار سایشی پوشش های Co-P با استفاده از دستگاه سایش بین روی دیسک انجام گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش میزان فسفر، میکروسختی پوشش در اثر سخت سازی محلول جامد افزایش یافت و این مساله برای پوشش ها بعد از عملیات حرارتی نیز به دلیل تشکیل فازهای میانی قابل تعمیم بود. در ابتدا قبل از عملیات حرارتی با افزایش میزان فسفر تا مقدار ۵/۶ درصد وزنی رفتار سایشی پوشش ها بهبود یافت اما با افزایش بیشتر میزان فسفر مقاومت به سایش کاهش یافت ولی پس از عملیات حرارتی رابطه مستقیم بین مقاومت به سایش، با میزان فسفر پوشش مشاهده شد. همچنین بیشترین سختی و بهترین مقاومت به سایش مربوط به نمونه آمورف پس از عملیات حرارتی بود.

واژه های کلیدی: پوشش های کبالت-فسفر، آبکاری الکتریکی، مقاومت به سایش، سختی، عملیات حرارتی.

Investigating the Effect of Phosphorous Content and Heat Treatment on Structure, Hardness and Wear Behavior of Co-P Coatings

Mohamad Barzegar, Saeed Reza Allahkaram, Reza Naderi Mahmoudi

Department of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

(Received 13 June 2016, accepted 12 Feb 2017)

Abstract

Amorphous, nanocrystalline and mixed amorphous-nanocrystalline Co-P coatings were successfully coated on St37 via DC electroplating method using various phosphorous (P) content in coating compositions. In addition to phosphorous content, heat treatment caused structural changes of the alloy coatings. The effect of changes in the P content and hence phase structures were studied prior and post heat treatment on the hardness and wear resistance of the coating. A scanning electron microscope (SEM) with high resolution (HR-SEM) equipped with an energy dispersive spectroscope (EDS) and an X-ray diffraction (XRD) system were used to study the surface morphology and phase structure as well as the chemical composition of the coatings, respectively. Micro-hardness and wear resistance of the coatings were measured via Vickers hardness system and pin on the disc test, respectively. The results showed that by increasing P content, the coating micro hardness was in turn increased due to a remarkable enhancement of the hardness of the solid solution and that was applicable for the coatings after heat treatment because the interstitial phases productions. In the beginning and prior to the heat treatment by increasing the P content up to 5.6%, the wear behavior of the coatings was improved substantially, while at further P content, the wear result started to decline. However, after heat treatment, there was a direct relationship between the wear resistance and P content. Also the maximum hardness and wear resistance belonged to the amorphous coatings after heat treatment.

Keywords: Co-P coating, electrodeposition, wear resistance, hardness, heat treatment.

E-mail of corresponding author: akaram@ut.ac.ir.

مقدمه

به ساختار بلورین و تعاملات چسبندگی پوشش کبالت است [۱۶]. مک کریا^۲ و همکارانش [۱۷] سختی کبالت نانوکریستالی با اندازه دانه ۱۴ نانومتر را با افزایش ۵ درصد وزنی فسفر به مقدار قابل توجهی افزایش دادند. در تحقیقی دیگر مشاهده شد، افزودن فسفر به پوشش کبالت باعث ایجاد تنش پسماند فشاری در پوشش می‌شود، نتایج حاصل بیانگر بهبود مقاومت به سایش تا مقدار بحرانی تنش پسماند بود [۱۸]. مقاومت به سایش به دو دلیل مقوله‌ای مهم و قابل توجه در اجزای صنعتی است: اول اینکه در اثر سایش مقداری از حجم فلز از بین می‌رود و دوم آن‌که می‌تواند باعث شکست فاجعه‌بار شود. آبرکاری الکتریکی به عنوان یک روش ساده، اقتصادی و تطبیق‌پذیر از لحاظ دارا بودن پارامترهای زیاد و مناسب برای تولید آلیاژها با کیفیت خوب شناخته می‌شود [۱۹ و ۲۰]. تحقیقات زیادی بر روی آماده‌سازی، ساختار و خواص پوشش‌های کبالت و کبالت-فسفر بدست آمده از طریق آبرکاری الکتریکی انجام شده است [۳، ۷ و ۲۱]. سو^۳ و همکاران به بررسی تاثیر روش آبرکاری بر خواص پوشش کبالت-فسفر نانوکریستال پرداختند، نتایج حاصل نشان داد مقاومت به سایش پوشش حاصل از آبرکاری الکتریکی با جریان DC بیشتر از پوشش حاصل از آبرکاری با جریان پالس تک قطبی بود که این مساله به دلیل زبری کمتر پوشش حاصل از جریان DC است [۲۲]. در تحقیقی دیگر که توسط مولین^۴ و همکاران [۲۳] انجام شد، سختی پوشش‌های کبالت-فسفر نانو کریستال تا حدی بالاتر از پوشش کروم سخت گزارش شده و همچنین میزان جرم از دست رفته و ضریب اصطکاک این پوشش نیز از پوشش‌های کروم سخت متداول کمتر گزارش شده است. در پژوهشی دیگر آند^۵، نتراجان^۶ و همکاران [۲۴] تاثیر

پوشش‌های کبالت و آلیاژهای آن به دلیل خواص منحصر به فرد، نظیر خواص مغناطیسی و مکانیکی عالی، مقاومت به سایش و خوردگی خوب و سختی و پایداری حرارتی بالا مورد توجه محققین قرار دارند [۱-۷]. همچنین پوشش‌های Co-W و Co-P نانوکریستالی و آمورف به عنوان جایگزین مناسبی برای پوشش‌دهی کروم شش ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۸]. در آلیاژهای Co-P میزان فسفر می‌تواند در بازه وسیعی توسط پارامترهای آبرکاری یا ترکیب حمام تغییر کرده و این تغییر منجر به تغییر مورفولوژی و ساختار پوشش و در نتیجه خواص آن می‌شود. بنحوی که آلیاژ کبالت-فسفر با میزان بالای فسفر (>۵٪) ساختاری آمورف و با میزان کم فسفر (<۳٪) ساختار نانوکریستال دارد، همچنین برای این پوشش آلیاژی در بازه ۳-۵ درصد وزنی فسفر، ساختاری مخلوط از آمورف و نانوکریستال دیده شده است [۹-۱۱]. با توجه به قانون تجربی آینو^۱ در مورد سیستم‌های آلیاژی آمورف، اگر نسبت اختلاف شعاع اتمی عناصر اصلی آلیاژ بیش از ۱۲ درصد باشد، با افزودن عنصر آلیاژی از جوانه‌زنی و رشد دانه‌ها جلوگیری می‌شود [۱۲]. این نسبت برای سیستم آلیاژی کبالت-فسفر برابر ۱۵/۳ درصد است [۱۳]، بنابراین با افزایش میزان فسفر آلیاژ تا نقطه بحرانی جوانه‌زنی و رشد دانه‌ها کاسته شده و پس از آن به صورت کامل متوقف می‌شود. با تغییر میزان فسفر و ساختار آلیاژ می‌توان باعث بهبود مقاومت به سایش و خوردگی و همچنین بالا رفتن سختی و پایداری حرارتی شد [۴ و ۱۵]، که این تغییرات در خواص به طرز قابل توجهی به میزان فسفر آلیاژی وابسته است [۶، ۷ و ۱۴]. گزارش شده است ضریب اصطکاک و جرم از دست رفته حین سایش در پوشش‌های کبالت کمتر از پوشش نیکل، با همان اندازه دانه و سختی است که این امر بیشتر مربوط

^۲ Mc Crea
^۳ Su
^۴ Moline
^۵ Anand
^۶ Natarajan

^۱ A. Inoue

یک دستگاه مولد جریان DC برای اعمال پوشش‌ها استفاده شد. رسوب‌دهی الکتریکی از طریق حمام کلریدی انجام شد. جدول ۲ ترکیبات حمام و شرایط آبکاری الکتریکی پوشش‌های کبالت-فسفر با ترکیبات مختلف را نشان می‌دهد. ترکیب SDS (*Sodium dodecyl sulfate*) به میزان ۰/۱ g/l به محلول‌های آبکاری اضافه شد تا با کاهش انرژی سطحی موجب جدا شدن حباب‌های هیدروژن شده و میزان حفره‌های داخل پوشش را کاهش دهد. برای تنظیم pH از محلول اسید کلریدریک و سود استفاده شده است.

به منظور بررسی ساختار کریستالی و نوع فازهای موجود در پوشش از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس مدل Philips XPert pro تحت تابش پرتو Cu K- α ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$) در بازه ۱۰-۱۰۰ درجه استفاده شد. گام پخش ۰/۰۲ درجه و زمان هر گام ۰/۴ ثانیه انتخاب و نمودارهای بدست آمده با استفاده از نرم‌افزار X-Pert High Score Plus تحلیل شد. شرایط عملیات حرارتی برای دست‌یابی به بالاترین سختی در هر نمونه تعیین گردید. پوشش‌های حاصل از حمام ۱ و ۲ در دمای ۴۰۰°C به مدت ۱۰ دقیقه و پوشش حاصل از حمام ۳ در دمای ۳۵۰°C به مدت ۱ ساعت آنیل شدند. برای جلوگیری از اکسیداسیون پوشش‌ها، هر نمونه داخل دو لایه فویل آلومینیومی پیچیده شد و بین لایه‌های فویل با پودر ذغال پر گردید. همچنین سختی‌سنجی نمونه‌ها توسط دستگاه اندازه‌گیری میکروسختی ویکرز AMSLER D-6700 از سطح نمونه‌ها انجام شد. نیروی وارده معادل ۱۰ گرم و به مدت ۱۵ ثانیه اعمال گردید. هر آزمون پنج بار تکرار شد و میانگین نتایج گزارش گردید.

افزودن نانوتیوب کربن بر خواص سایشی پوشش کبالت-فسفر نانوکریستال را بررسی کردند. نتایج نشان دهنده بهبود مقاومت به سایش و کاهش ضریب اصطکاک به دلیل خاصیت روانکاری نانوتیوب کربن بود، همچنین رفتار سایشی وابسته به جهت قرارگیری نانوتیوب‌ها در زمینه کبالت-فسفر به صورت غیرهمسانگرد گزارش شده است.

با این حال تحقیقات اندکی در مورد تأثیر میزان فسفر پوشش و ساختار فازی آن بر روی رفتار سایشی و اصطکاک انجام شده است. در این تحقیق تلاش شده است، تأثیر میزان فسفر و عملیات حرارتی بر ساختار پوشش و رفتار سایشی مورد بررسی قرار گیرد.

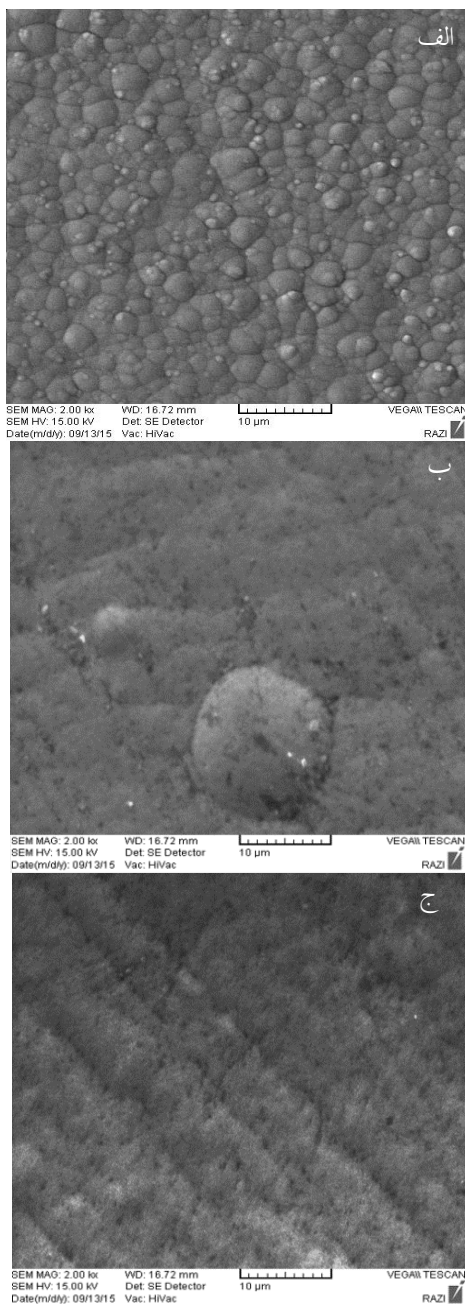
مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد ساده کربنی St37 با سطح ۳۰×۳۰ میلیمتر به عنوان زیرلایه استفاده گردید که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده است.

فرآیند آماده سازی نمونه‌ها شامل پولیش با سمباده از شماره ۶۰ تا ۱۲۰۰، چربی‌زدایی با استفاده از چربی‌گیر صنعتی در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه، اسیدشویی در محلول اسید کلریدریک ۲۰ درصد وزنی در دمای محیط به مدت ۲ دقیقه و شستشو با آب مقطر و خشک کردن بود. برای آبکاری، سطحی به مساحت ۲۵×۲۵ میلیمتر توسط عایق جدا گردید تا نسبت آند به کاتد یک به یک شود. آند مورد استفاده مصرفی و از جنس کبالت خالص انتخاب شد. برای جلوگیری از اکسیداسیون سطح و افزایش چسبندگی نمونه‌ها بلافاصله پس از آماده‌سازی در محلول الکترولیت قرار گرفتند. از

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد St37 با روش کوانتومتری.

عنصر	Fe	Mn	Si	Cu	Mo	Cr	C	P
میزان	پایه	۱/۴۲	۰/۱۹۹	۰/۱۴۴	۰/۱۳۲	۰/۰۱۲۶	۰/۰۶۱	۰/۰۱



شکل ۱. مورفولوژی پوشش Co-P تشکیل شده با میزان فسفر الف) ۲/۱ درصد وزنی ب) ۵/۶ درصد وزنی و ج) ۹/۵ درصد وزنی.

تصویر ۱-الف مربوط به پوشش $Co-2/1P$ نمایانگر ساختار گل کلمی است. هر کدام از کره‌ها در تصویر نمایانگر مجموعه‌ای از دانه‌ها می‌باشد. شکل ۱-ب و ۱-ج که مربوط به پوشش‌های $Co-5/6P$ و $Co-9/5P$ است، ساختاری صاف‌تر و یکنواخت‌تر را نشان می‌دهد. به دلیل یکسان بودن شرایط برای تمامی پوشش‌ها، به‌طور

رفتار سایشی پوشش‌ها با استفاده از آزمون پین روی دیسک مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور از گوی آلومینایی با سختی تقریبی ۲۰۰۰ ویکرز و قطر ۵ میلی‌متر استفاده شد. آزمون سایش با سرعت لغزش ۰/۵ متر بر ثانیه، بار اعمالی ۴ نیوتن، مسافت لغزش ۵۰۰ متر و در دمای محیط انجام شد. شعاع چرخش گوی برای تمام نمونه‌ها ثابت و برابر با ۱۷ میلی‌متر انتخاب شد. اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون توسط ترازویی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم، به عنوان معیاری از سایش اندازه‌گیری شد. همچنین به منظور بررسی مکانیزم سایش، سطوح سایش به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی با حد تفکیک بالا (HR-SEM) مجهز به آنالیزور EDS مورد مطالعه قرار گرفتند.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی حمام و شرایط آبرکاری.

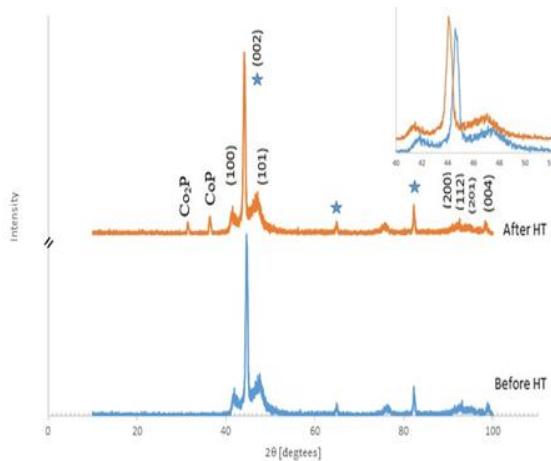
الکترولیت	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (g/dm ³)	$CoCO_3$ (g/dm ³)	H_3PO_4 (cc/dm ³)	H_3PO_3 (g/dm ³)
۱	۲۰۰	۲۳۵	۱	۱/۵
۲	۲۰۰	۴/۸	۳/۸	۵/۴۵
۳	۱۸۰	۴۴/۴	۲/۱۷	۱۵

شرایط آبرکاری: pH=۱ دما: 80 ± 2 درجه سانتیگراد زمان: ۴۰ دقیقه
چگالی جریان: $160 mA/cm^2$

نتایج و بحث

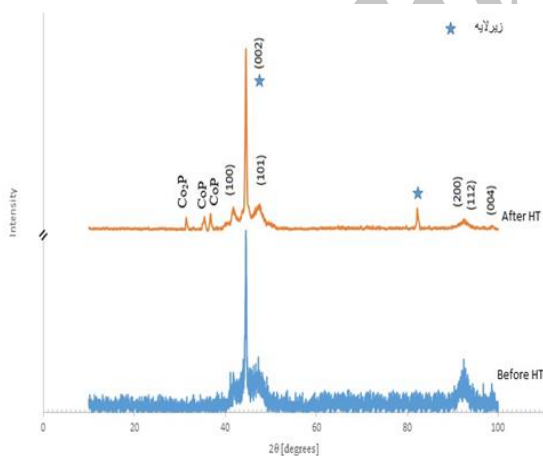
مورفولوژی

شکل ۱ تصاویر SEM پوشش‌های ترسیب شده از حمام‌های ۱، ۲ و ۳ که ترکیب آنها در جدول ۲ آورده شده، را نشان می‌دهد. بررسی ترکیب پوشش‌های کبات-فسفر توسط آنالیز EDS انجام گرفت. میزان فسفر پوشش‌های حاصل از حمام‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب ۲/۱ و ۵/۶ و ۹/۵ درصد وزنی است. می‌توان نتیجه گرفت با کنترل ترکیب حمام، میزان فسفر پوشش قابل تعیین است.



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به پوشش Co-۰.۲/۱P قبل و بعد از عملیات حرارتی.

از آنجایی که الگوی پراش اشعه ایکس برای پوشش Co-۰.۵/۶P قبل از عملیات حرارتی دارای زمینه زیادی است و همچنین پیک‌های مربوط به Co_{hcp} با شدت کم بر روی یک تپه آمورف تشکیل شده‌اند می‌توان گفت در پوشش آلیاژی با میزان فسفر ۵/۶ درصد وزنی ساختار مخلوطی از نانوکریستال‌ها در زمینه آمورف است (شکل ۳).



شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به پوشش Co-۰.۵/۶P قبل و بعد از عملیات حرارتی.

برای تعیین میزان کریستالی بودن این پوشش از رابطه شماره ۱ استفاده شد و میزان بلورینگی ساختار بطور تقریبی ۱۳ درصد بدست آمد. با توجه به الگوی پراش

مشخص تغییرات مورفولوژی متاثر از میزان فسفر پوشش بوده است. قابل ذکر است که پس از عملیات حرارتی آنیل، تغییر محسوسی در مورفولوژی پوشش‌ها دیده نشد.

ساختار پوشش‌ها

الگوی XRD مربوط به پوشش Co-۰.۲/۱P قبل و بعد از عملیات حرارتی در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک‌های الگوی پراش اشعه ایکس برای این پوشش قبل از عملیات حرارتی، با ساختار کبالت hcp با جهت‌گیری ترجیحی [۰۰۱] مطابقت دارد. پیک‌هایی که در این الگو دیده می‌شود تا حدودی پهن شده هستند که نشان‌دهنده ساختار با دانه‌های بسیار ریز و بصورت نانوکریستالی است [۲۵]. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود بعد از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰°C به مدت ۱۰ دقیقه [۱۴]، عرض پیک‌ها تغییر محسوسی نکرده و اندازه کریستالیت ثابت است. دلیلی که برای این امر محتمل است پایداری حرارتی بالای این پوشش‌ها و همچنین تجمع فازهای میانی کبالت-فسفر در بین مرز دانه است [۱۴ و ۲۶].

پیک‌های مربوط به فازهای میانی CoP (PDF 29-0497) و Co_2P (PDF 32-0306) در این الگو قابل ملاحظه است که نشان‌دهنده استحاله محلول جامد فوق اشباع و تک‌فاز Co-P به مخلوطی از فازهای CoP و Co_2P در زمینه‌ی کبالت هگزاگونال (hcp) است [۱۴ و ۲۶]. اندازه کریستالیت پوشش‌ها قبل و بعد از عملیات حرارتی با استفاده از روش شرر محاسبه و در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳. اندازه کریستالیت پوشش‌ها قبل و بعد از عملیات حرارتی.

اندازه کریستالیت (nm)		پوشش
قبل از عملیات	بعد از عملیات	
حرارتی	حرارتی	
۱۹	۱۹	Co-۲/۱P
۴۳	-	Co-۵/۶P
۵۴	-	Co-۹/۵P

بررسی میکروسختی

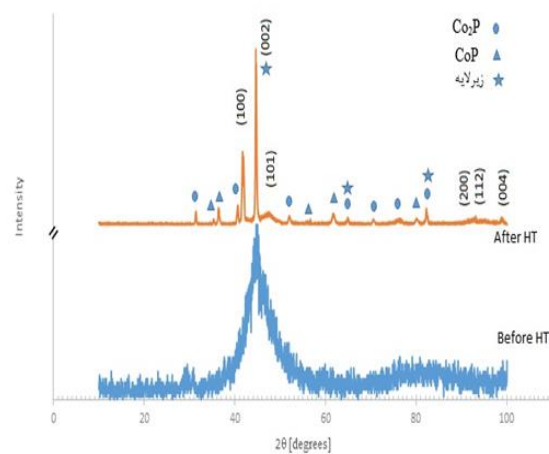
مقادیر حاصل از آزمون میکروسختی ویکرز پوشش‌های نانوکریستال، آمورف و مخلوط نانوکریستال و آمورف در شکل ۵ آورده شده است. در منابع مربوط به پوشش‌های پایه کبالت، سختی مربوط به پوشش کبالت نانوکریستالی در حدود ۵۲۰ ویکرز گزارش شده است [۱۴]. سختی پوشش نانوکریستالی نسبت به پوشش‌های با اندازه دانه بزرگ‌تر، بیشتر است که این موضوع در اثر مکانیزم هال-پیچ برای مواد نانو ساختار است [۲۸].

از طرفی افزودن فسفر آلیاژی به پوشش کبالت طبق مکانیزم سخت‌سازی محلول جامد باعث افزایش سختی این پوشش‌ها می‌شود [۱۷]. بعد از عملیات حرارتی در سه پوشش Co-۲/۱P، Co-۵/۶P و Co-۹/۵P با مقادیر مختلف فسفر استحاله فاز فوق اشباع Co-P به کبالت هگزاگونال حاوی رسوبات فسفیدی نظیر Co₂P و CoP انجام می‌شود. پس از انجام عملیات حرارتی پوشش نانوکریستال، با ثابت ماندن اندازه کریستالیت و با استفاده از مکانیزم رسوب سختی می‌توان به مقادیر بالاتر سختی دست یافت. همچنین با وجود اندازه کریستالیت بزرگ‌تر نسبت به پوشش نانوکریستال برای دو پوشش آمورف و مخلوط نانوکریستال-آمورف پس از عملیات حرارتی افزایش بیشتر سختی برای این دو پوشش مشاهده شد، که می‌توان این مسأله را حاصل از حجم بیشتر رسوبات میانی سخت در ساختار دانست.

اشعه ایکس برای پوشش Co-۵/۶P پس از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰°C به مدت ۱۰ دقیقه [۲۷] دیده می‌شود که میزان بلورینگی پوشش به مقدار قابل توجهی افزایش یافته و با توجه به پیک‌های پهن در این الگو ساختار به طور غالب نانوکریستالی است.

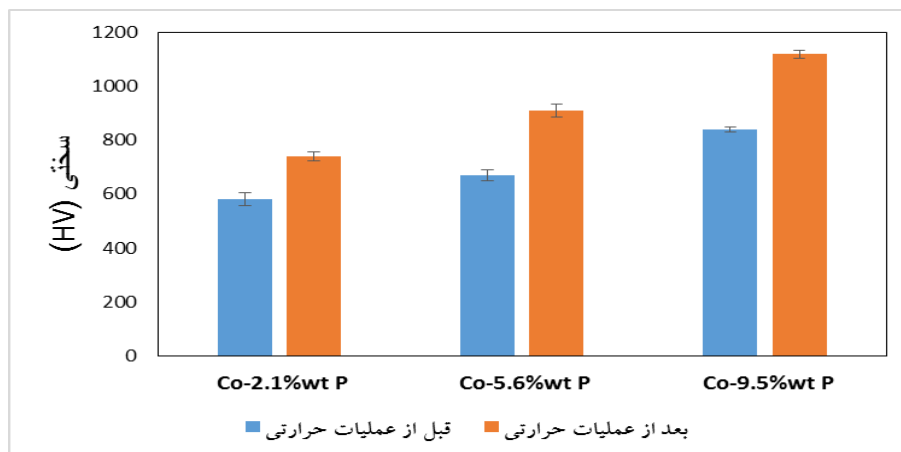
$$(۱) \quad \text{مساحت زیر نمودار XRD مربوط به ساختار نانوکریستال} / \text{کل مساحت زیر نمودار XRD} = \text{بلورینگی درصد}$$

به نظر می‌رسد پوشش Co-۹/۵P با میزان فسفر ۹/۵ درصد وزنی قبل از عملیات حرارتی، دارای ساختاری کاملاً آمورف است زیرا در نمودار مربوط به این پوشش پیک بسیار پهنی دیده می‌شود (شکل ۴). الگوی XRD پوشش Co-۹/۵P پس از عملیات حرارتی در دمای ۳۵۰°C به مدت یک ساعت [۱۴] در شکل ۴ مشاهده می‌شود. همانطور که ملاحظه می‌شود پیک‌های تفرق مربوط به فازهای کبالت hcp، Co₂P و CoP در این الگو قابل مشاهده است.



شکل ۴. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به پوشش Co-۹/۵P قبل و بعد از عملیات حرارتی.

پیک‌های مربوط به الگوی XRD این پوشش تا حدی پهن شده هستند که نشان‌دهنده استحاله ساختار آمورف به یک ساختار نانوکریستالی است. اندازه کریستالیت مربوط به این پوشش محاسبه شد (جدول ۳).



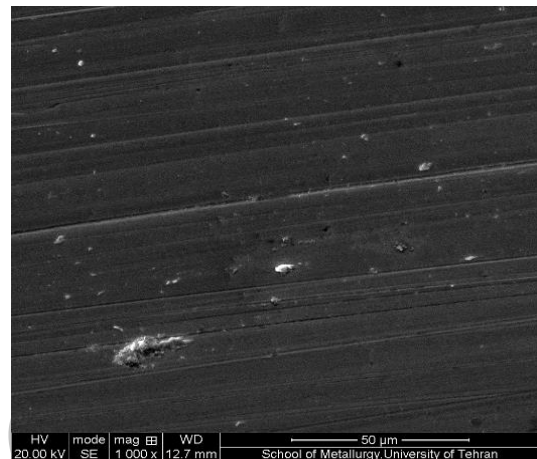
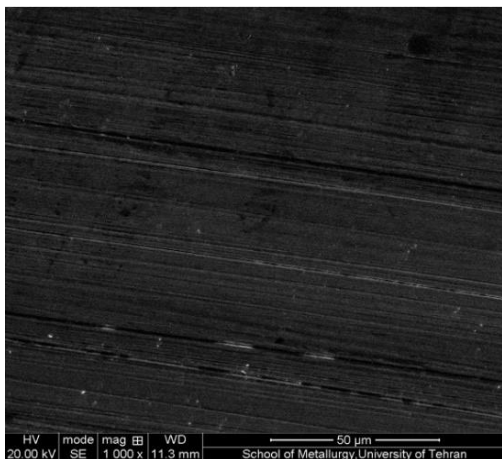
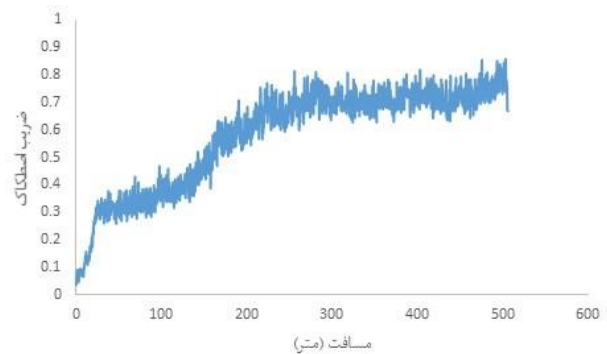
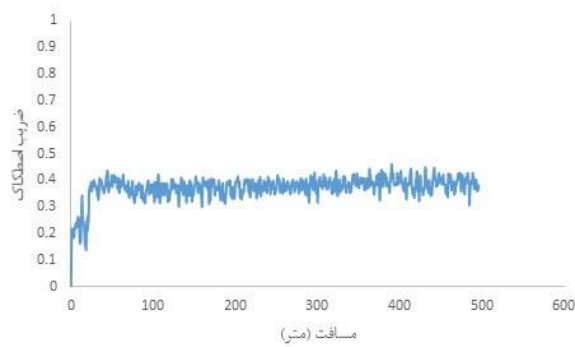
شکل ۵. نمودار ستونی سختی پوشش‌های کبالت فسفر در مقادیر مختلف فسفر قبل و بعد از عملیات حرارتی.

بررسی سایش

ضریب اصطکاک این پوشش بعد از عملیات حرارتی به صورت یک مرحله‌ای است و همچنین میزان میانگین ضریب اصطکاک پوشش Co-۹/۵P بعد از عملیات حرارتی به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. در تصویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۶-۵ مربوط به این پوشش خطوط موازی در مسیر سایش عاری از ذرات سایشی قابل مشاهده است، بنابراین مکانیزم سایشی این پوشش بعد از عملیات حرارتی از نوع خراشان و به صورت سایش دو جسمی است. در واقع این رفتار زمانی اتفاق می‌افتد که در تماس تریبولوژیکی دو سطح، یک سطح زبر و خشن در مقابل یک سطح نرم لغزش داشته و با فرورفتن در آن خراش‌هایی ایجاد کند.

پوشش‌های نانوکریستال با مورفولوژی کروی دارای زبری سطح بیشتری نسبت به پوشش آمورف هستند. بنابراین، قبل از عملیات حرارتی در ابتدای مسیر سایش، کاهش جرم بیشتری در نمونه دیده می‌شود. در این پوشش‌ها با توجه به داکتیل‌تر بودن نسبت به پوشش با ساختار آمورف پوشش دچار شکستگی نمی‌شود. با توجه به شکل ۷-الف نمودار ضریب اصطکاک این پوشش در طول مسیر سایش به صورت یکنواخت است. یکنواخت ماندن ضریب اصطکاک نشان دهنده ثابت ماندن مکانیزم سایش در طول مسیر سایش است.

پوشش‌های آمورف دارای سطحی صاف و هموار هستند [۲۹ و ۳۰]، این مساله باعث می‌شود در ابتدای مسیر سایش حرکت گوی روی سطح پوشش آسان‌تر صورت گیرد. با توجه به شکل ۶-الف این امر در ابتدای نمودار ضریب اصطکاک برای این پوشش به خوبی قابل مشاهده است، اما با ادامه حرکت گوی روی پوشش به دلیل ترد و شکننده بودن پوشش آمورف، قسمت‌هایی از پوشش از سطح جدا شده و به صورت ذرات ساینده عمل می‌کنند و در نتیجه با تغییر رفتار سایشی از سایش دو جسمی به سه جسمی باعث افزایش جرم از دست رفته و ضریب اصطکاک گوی و نمونه می‌شود. این ذرات ساینده در تصویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۶-ج دیده می‌شوند و با تعیین ترکیب ذرات توسط آنالیز EDS مشخص شد که ماهیت ذرات ساینده به صورت ترکیبات اکسیدی است. بعد از عملیات حرارتی ساختار پوشش دچار استحاله شده و به زمینه کبالت نانوکریستال شامل رسوبات میانی فسفیدی تبدیل می‌شود. این تغییر ساختار باعث تغییر در مکانیزم سایش می‌شود، بنحوی که سایش از حالت سه جسمی به حالت دو جسمی تغییر می‌کند. همانطور که در شکل ۶-ب مشاهده می‌شود نمودار



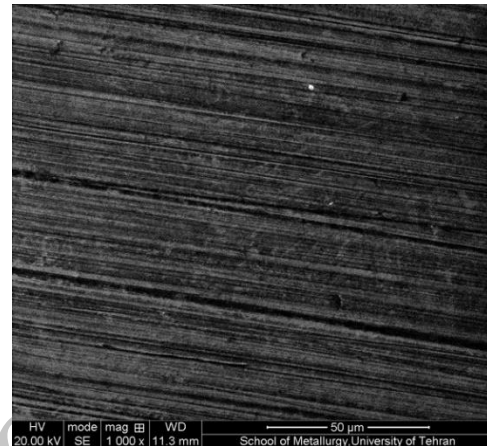
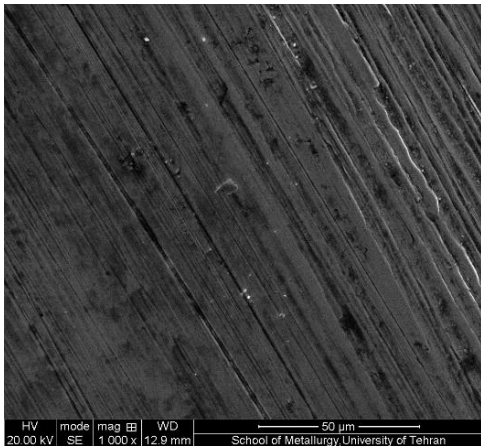
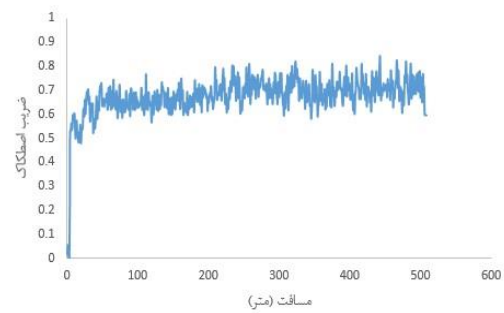
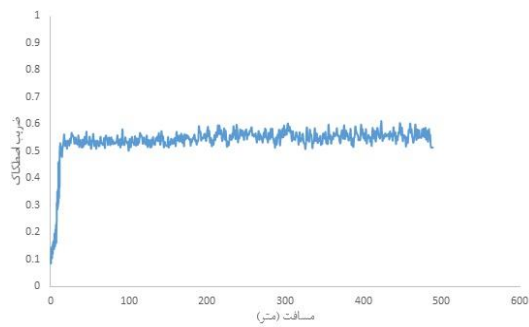
شکل ۶ الف) نمودار ضریب اصطکاک پوشش Co-۹/۵P قبل از عملیات حرارتی و ب) بعد از عملیات حرارتی، ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح سایش پوشش Co-۹/۵P قبل از عملیات حرارتی و د) بعد از عملیات حرارتی.

پوشش افزایش می‌یابد که این مساله عامل موثر در کاهش ضریب اصطکاک پوشش بعد از عملیات حرارتی است. همچنین تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح سایشی پوشش Co-۲/۱P بعد از عملیات حرارتی در شکل ۷-د تغییر در مکانیزم سایشی پوشش بعد از عملیات حرارتی را نشان نمی‌دهد و تنها به دلیل افزایش سختی از عمق و تعداد خطوط سایشی کاسته شده است.

پوشش Co-۵/۶P قبل از عملیات حرارتی دارای ساختاری مخلوط از دو فاز نانوکریستال و آمورف است. قسمت‌های نانوکریستال به صورت مجزا درون زمینه آمورف پراکنده شده‌اند. این ساختار باعث بیشتر بودن داکتیلیته این پوشش نسبت به پوشش آمورف می‌شود. از طرفی این پوشش‌ها دارای سختی بالاتری نسبت به پوشش نانوکریستال هستند.

در شکل ۷-ج تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح سایش پوشش Co-۲/۱P قبل از عملیات حرارتی دیده می‌شود، با توجه به خطوط موازی سایشی در این تصویر و عدم حضور ذرات ساینده در مسیر سایش می‌توان نتیجه گرفت مکانیزم سایش این پوشش قبل از عملیات حرارتی به صورت سایش خراشان دو جسمی است.

نمودار ضریب اصطکاک پوشش Co-۲/۱P بعد از عملیات حرارتی در شکل ۷-ب نشان داده شده است همانطور که در نمودار دیده می‌شود بعد از عملیات حرارتی ضریب اصطکاک پوشش Co-۲/۱P کاهش یافته است، عامل موثر در مقدار ضریب اصطکاک، سطح واقعی تماس گوی و پوشش است، که با افزایش سختی و کاهش زبری، این سطح کاهش یافته و باعث کم شدن ضریب اصطکاک می‌شود، بعد از عملیات حرارتی و با تشکیل رسوبات سخت میانی در زمینه کبالت، سختی



شکل ۷. الف) نمودار ضریب اصطکاک پوشش $\text{Co-}2\%/\text{P}$ قبل از عملیات حرارتی و ب) بعد از عملیات حرارتی، ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح سایش پوشش $\text{Co-}2\%/\text{P}$ قبل از عملیات حرارتی و د) بعد از عملیات حرارتی.

عملیات حرارتی در جدول ۴ ارایه شده است. همانطور که مشخص است پوشش آمورف قبل از عملیات حرارتی کاهش جرم بیشتری نسبت به دو پوشش دیگر از خود نشان می‌دهد این مساله به دلیل مکانیزم سایش سه جسمی است که در این پوشش قبل از عملیات حرارتی رخ می‌دهد، وجود ذرات ساییده باعث افزایش جرم از دست رفته در طول مسیر سایش می‌شود.

اما در دو پوشش $\text{Co-}2\%/\text{P}$ و $\text{Co-}5\%/\text{P}$ سایشی از این بابت به وجود نمی‌آید و با افزایش حرکت گوی، نمونه‌ها دچار کارسختی می‌شوند و در نتیجه کاهش جرم کمتری در دو پوشش رخ می‌دهد. مقدار کاهش جرم در پوشش $\text{Co-}5\%/\text{P}$ نسبت به پوشش $\text{Co-}2\%/\text{P}$ با توجه به سختی بیشتر آن میزان کمتری است که این مساله در تطابق با قانون آرچارد است [۳۱].

بنابراین همانطور که در شکل ۸-الف در نمودار ضریب اصطکاک این پوشش قبل از عملیات حرارتی دیده می‌شود نمودار در طول مسیر سایش به صورت یکنواخت بوده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی این پوشش در شکل ۸-ج خطوط موازی سایشی عاری از ذرات ساییده برای این پوشش را نشان می‌دهد. می‌توان گفت مکانیزم سایشی از نوع خراشان دو جسمی است که در طول مسیر سایش تغییر نمی‌کند. بعد از عملیات حرارتی با توجه به استحاله این پوشش به سخت میانی در شکل ۸-ب دیده می‌شود که ضریب اصطکاک پوشش در اثر عملیات حرارتی کاهش یافته است. همچنین با توجه به سختی بیشتر پوشش بعد از عملیات حرارتی خطوط سایشی کمتری در تصویر میکروسکوپ الکترونی این پوشش در شکل ۸-د دیده می‌شود. میانگین ضریب اصطکاک و میزان کاهش جرم در طول مسیر سایش برای پوشش‌های کبالت-فسفر با مقادیر مختلف فسفر قبل و بعد از

پس از عملیات حرارتی ساختار هر سه پوشش به صورت نانوکریستالی درآمده است که با افزایش میزان فسفر، حجم رسوبات سخت میانی Co_2P و CoP افزایش می‌یابد و در نتیجه باعث بهبود رفتار سایشی پوشش می‌شود. همچنین در جدول ۴ مشاهده می‌شود، پس از عملیات حرارتی به دلیل افزایش سختی حاصل از تشکیل رسوبات Co_2P و CoP ، سطح تماس گوی با نمونه کاهش یافته و ضریب اصطکاک کمتر می‌شود.

جدول ۴. مقادیر میانگین کاهش حجم و ضریب اصطکاک در طول مسیر سایش.

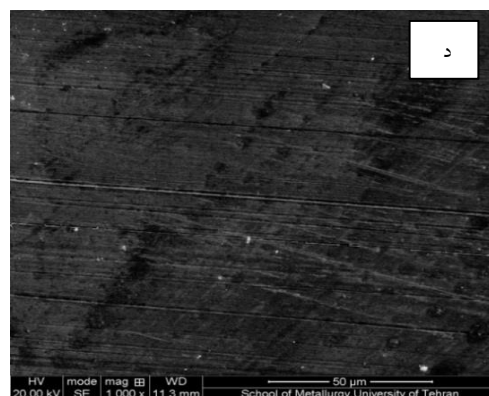
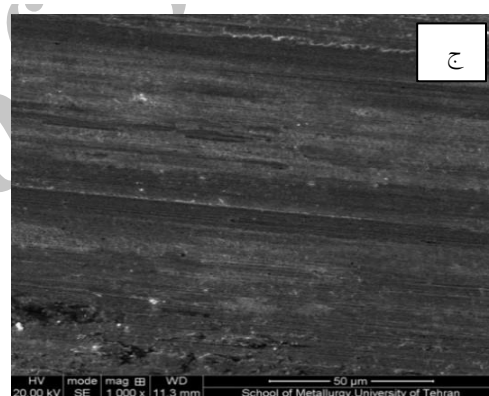
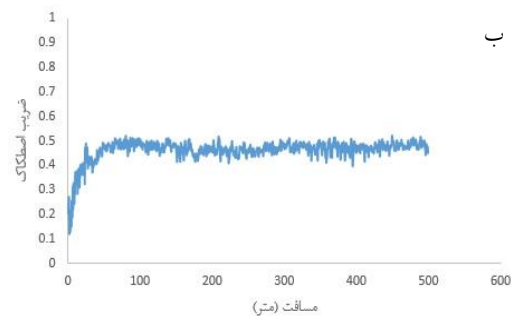
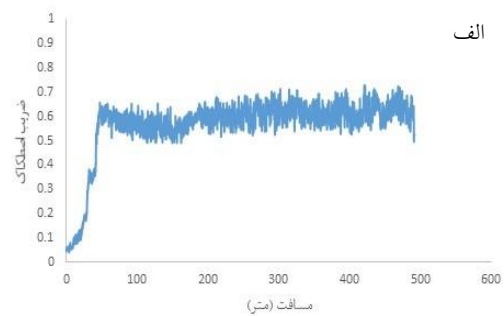
بعد از عملیات حرارتی		قبل از عملیات حرارتی		پوشش
میانگین ضریب اصطکاک	میانگین کاهش حجم $(cm^3 \times 10^{-4})$	میانگین ضریب اصطکاک	میانگین کاهش حجم $(cm^3 \times 10^{-4})$	
۰/۵۵	۱/۶۲	۰/۶۸	۲/۳۱	Co-۲/۱P
۰/۴۷	۱/۴۶	۰/۶۰	۲/۰۵	Co-۵/۶P
۰/۳۸	۱/۲۷	۰/۷۱	۵/۲۳	Co-۹/۵P

نتیجه‌گیری

پوشش کبالت- فسفر با مقادیر مختلف فسفر از حمام کلریدی توسط روش آبرکاری الکتریکی با جریان مستقیم تهیه شد. مهم‌ترین نتایج حاصل از این پژوهش در زیر آورده شده است:

۱- پوشش با میزان ۲/۱ درصد وزنی فسفر دارای ساختار نانوکریستال، پوشش با میزان ۵/۶ درصد وزنی فسفر ساختاری مخلوط از آمورف و نانوکریستال و پوشش با ۹/۵ درصد وزنی فسفر دارای ساختاری کاملاً آمورف می‌باشد.

۲- با انجام عملیات حرارتی پوشش‌ها دچار استحاله شده و به ساختار نانو کریستال حاوی رسوبات سخت فسفیدی Co_2P و CoP تبدیل می‌شوند.



شکل ۸. الف) نمودار ضریب اصطکاک پوشش $Co-۵/۶P$ قبل از عملیات حرارتی و ب) بعد از عملیات حرارتی، ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح سایش پوشش $Co-۵/۶P$ قبل از عملیات حرارتی و د) بعد از عملیات حرارتی.

Nemtsevich, *Structural characteristics, magnetic nonuniformity, and magnetic intercrystalline interaction in high-coercivity Co-W and Co-P coatings*, Russian Metallurgy, 3 (2006) 271– 276.

7. M. da Silva, C. Wille, U. Klement, P. Choi, and T. Al-Kassab, *Electrodeposited nanocrystalline Co-P alloys: Microstructural characterization and thermal stability*, Material Science Engineering, 446(2007)31–39.

8. R. Katarzyna and P. S. Andrzej, *Nanocrystalline cobalt-phosphorous alloy plating for replacement of hard chromium*, 9th Youth Symposium on Experimental Solid Mechanics, 9(2010)112–115.

9. J. P. Sinnecker, M. Knobel, K. R. Pirota, J. M. García, A. Asenjo, and M. Vázquez, *Frequency dependence of the magnet impedance in amorphous CoP electrodeposited layers*, Journal of applied physics, 87(2000) 4825-4827.

10. S. S. Djokic, *Electrodeposition of amorphous alloys based on the iron group of metals*, Journal of the Electrochemical Society, 146(1999)1824–1828.

11. A. V. P. L. Cavallotti, M. Bestetti, S. Franz, *Nano-electrodeposition for hard magnetic layers*, Transactions of the IMF, 88(2010)28-34.

12. A. Inoue, *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, Acta materialia, 48(2000)279-306.

13. O. N. Senkov and D. B. Miracle, *Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys*, Materials Research Bulletin, 36(2001) 2183-2198.

14. M. A. Sheikholeslam, M. H. Enayati, and K. Raeissi, *Characterization of nanocrystalline and amorphous cobalt-phosphorous electrodeposits*, Materials Letters, 62(2008)3629–3631.

15. Y. Shacham-Diamand, Y. Sverdlov, and N. Petrov, *Electroless Deposition of Thin-Film Cobalt-Tungsten-Phosphorus Layers Using Tungsten Phosphoric Acid (H₃[P(W₃O₁₀)₄]) for ULSI and MEMS Applications*, Journal of the Electrochemical Society, 148 (2001) 162–167.

16. L. Wang, Y. Gao, T. Xu, and Q. Xue, *A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and cobalt coatings correlated with grain size and phase structure*, Materials Chemistry and Physics, 99 (2006) 96–103.

۳- مکانیزم سایش پوشش نانو کریستال و مخلوط آمورف-نانو کریستال قبل از عملیات حرارتی خراشان دوجسمی است اما در مورد پوشش آمورف قبل از عملیات حرارتی این مکانیزم به صورت خراشان سه جسمی است. این مسأله باعث می شود پوشش آمورف قبل از عملیات حرارتی کمترین مقاومت به سایش با کاهش حجم cm^3 -۴ $5/23 \times 10$ و پوشش مخلوط آمورف-نانوکریستال به دلیل سختی بالا و مکانیزم دوجسمی کمترین کاهش حجم به میزان cm^3 -۴ $2/05 \times 10$ را نشان دهد.

۴- بعد از عملیات حرارتی مکانیزم سایشی هر سه پوشش به صورت خراشان دوجسمی است، که با افزایش میزان فسفر پوشش و در نتیجه افزایش حجم رسوبات فسفیدی و افزایش سختی مقاومت به سایش بهبود می یابد.

مراجع

1. X. Xu and G. Zangari, *Magnetic anisotropy and crystal structure of Co-P films synthesized by electrodeposition from alkaline electrolytes*, Journal of applied physics, 99.8 (2006), 08M304.
2. I. Kosta, E. Vallés, E. Gómez, M. Sarret, and C. Müller, *Nanocrystalline CoP coatings prepared by different electrodeposition techniques*, Materials Letters, 65(2011) 2849-2851.
3. P. Choi, M. Da Silva, U. Klement, T. Al-Kassab, and R. Kirchheim, *Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline Co-1.1at.%P*, Acta Materials, 53 (2005) 4473–4481.
4. R. Tarozaitė, Z. Sukackienė, A. Sudavicius, R. Juskenas, A. Selskis, A. Jagminiene, and E. Norkus, *Application of glycine containing solutions for electroless deposition of Co-P and Co-W-P films and their behavior as barrier layers*, Materials Chemistry and Physics, 117 (2009) 117-124.
5. D. P. Weston, P. H. Shipway, S. J. Harris, and M. K. Cheng, *Friction and sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt and cobalt-tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited chromium*, Wear, 267 (2009) 934–943.
6. V. G. Shadrov, a. V. Boltushkin, and L. V.

Coatings Technology, 207(2012)443–449.

28. S. C. Tjong and H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*, *Materials Science and Engineering*, 45(2004)1–88.

29. M. S. I. Kosta, A. Vicenzo, C. Müller, *Mixed amorphous-nanocrystalline Cobalt Phosphorous by pulse plating*, *Surface Coating Technology*, 207(2012)443–449.

30. P. Bera, H. Seenivasan, K. S. Rajam, and V. K. William Grips, *Characterization of amorphous Co-P alloy coatings electrodeposited with pulse current using gluconate bath*, *Applied Surface Science*, 258(2012)9544–9553.

31. A. Zmitrowicz, *Wear patterns and laws of wear –a review alfred zmitrowicz*, *Journal of theoretical and applied mechanics*, 44(2006)219–253.

17. K. P. J. McCrea, G. Palumbo, F. Gonzalez, A. Roberson, *Electrodeposited Metallic-Materials Comprising Cobalt on Ferrous-Alloy Substrates*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 138 (2001) 138-145.

18. N. M. Alanazi, A. M. El-Sherik, S. H. Alamar, and S. Shen, *Influence of residual stresses on corrosion and wear behavior of electrodeposited nanocrystalline cobalt-phosphorus coatings*, *Journal of the Electrochemical Society*, 8 (2013) 10350–10358.

19. I. Gurrappa and L. Binder, *Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization-a review*, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9 (2008).

20. L. P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, and L. D’Urzo, *A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition*, *Journal of the Electrochemical Society*, 3(2008) 356–408.

21. A. A. Karimpoor, K. T. Aust, and U. Erb, *Charpy impact energy of nanocrystalline and polycrystalline cobalt*, *Scripta materialia*, 56 (2007) 201–204.

22. F. Su, C. Liu, Q. Zuo, P. Huang, and M. Miao, *A comparative study of electrodeposition techniques on the microstructure and property of nanocrystalline cobalt deposit*, *Materials Chemistry and Physics*, 139(2013)663–673.

23. G. S., A. Moline and M. Yager, *Industrial Implementation of Nanostructured Cobalt-Phosphorus Coatings at Enduro Industries LLC*, Proc SUR/FIN 2011, (2011).

24. E. Edward Anand and S. Natarajan, *Influence of carbon nanotube addition on sliding wear behaviour of pulse electrodeposited cobalt (Co)–phosphorus (P) coatings*, *Applied Physics*, 120 (2015) 1653–1658.

25. I. Kosta, M. Sarret, and C. Müller, *Structure, Microhardness and corrosion behaviour of nanostructured CoP coatings obtained by direct current and pulse plating*, *Electrochimica Acta*, 114 (2013) 819–826.

۲۶. مهيار زينلى راد ، سعيدرضا اله كرم ، سهيل مهدوى و محمدصالح جمشيدى، تاثيرات pH و عمليات حرارتى بر مورفولوژى ساختار و سختى پوششهاى Co-P حاصل از آبكارى الكترىكى با جريان مستقيم، علوم و مهندس سطح، ۲۲(۱۳۹۳)۵۳–۶۳.

27. I. Kosta, A. Vicenzo, C. Müller, and M. Sarret, *Mixed amorphous- nanocrystalline cobalt phosphorous by pulse plating*, *Surface*