

ارزیابی رفتار سایشی پوشش کامپوزیتی Ni-P-Ag در دمای بالا

شهرام علیرضایی، فریده طباطبایی

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

(دریافت مقاله: ۹۷/۰۱/۲۲ - پذیرش مقاله: ۹۷/۰۴/۲۴)

چکیده

در تحقیق حاضر، مکانیزم‌های سایش و خواص تریبولوژیکی پوشش‌های الکترولس Ni-P و Ni-P-Ag در دمای بالا مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در ابتدا نمونه‌های فولادی تحت فرآیند آماده‌سازی سطحی قرار گرفته و سپس وارد حمام آبکاری الکترولس نیکل - فسفر (با و بدون ذرات نقره) شده تا پوشش‌های Ni-P و Ni-P-Ag بر زیرلایه‌های مذکور رسوب داده شوند. پس از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ °C، سختی پوشش‌ها توسط ریزسختی سنجی ویکرز اندازه‌گیری شده و آزمایش‌های تریبولوژی به روش پین روی دیسک در دمای ۵۰۰ °C انجام شد. همچنین ریزساختار پوشش‌ها توسط آنالیز XRD و مورفولوژی و سطح مقطع پوشش‌ها قبل و بعد از آزمایش سایش توسط میکروسکوپ نوری و SEM مجهز به آنالیز EDS بررسی شدند. نتایج نشان دادند که هم‌رسوبی ذرات نقره در پوشش نیکل - فسفر موجب خاصیت خود روانکاری ناشی از ایجاد تریبوفیلم‌های غنی از نقره شده که باعث نفوذ ذرات نقره از عمق پوشش بسمت سطح پوشش در شرایط سایش دمای بالا بوده است. همچنین مکانیزم‌های سایش دما بالا در پوشش Ni-P-Ag، مکانیزم‌های خراشان، اکسیداسیون سطحی و تغییر فرم پلاستیکی تشخیص داده شده‌اند. *واژه‌های کلیدی: الکترولس، کامپوزیت، مکانیزم سایش، خود روانکاری.*

Evaluation of Wear Behavior of Ni-P-Ag Composite Coating at High Temperature

Shahram Alirezai, Farideh Tabatabaei

Department of materials engineering, Naghshejahan Institute of Higher Education, Baharestan, Esfahan

(Received 11 April 2018, accepted 15 July 2018)

Abstract

In this research, wear mechanisms and tribological properties of Ni-P and Ni-P-Ag electroless coatings at high temperatures have been studied. At First, the surface of carbon steel samples were prepared and then they were entered into the Nickel phosphorus electroless bath (with and without silver particles) to deposit Ni-P-Ag and Ni-P coatings on the substrates. After heat treatment at 400 °C, the hardness of the coatings was measured using a microhardness tester and the tribological tests were implemented by Pin on disc method at 500 °C. The microstructure of the coatings was also evaluated by XRD analysis and the surface morphology, cross-section and wear scars of the coatings were studied by using an optical microscope a scanning electron microscope equipped with EDS analyzer. The results showed that the co-deposition of silver particles in Ni-P coating led to the self-lubricating property as the result of the formation of silver rich tribofilms. It can be related to the diffusion of silver toward the sliding surface of Ni-P-Ag coating at high temperatures. Also, abrasive wear, surface oxidation and the plastic deformation were also recognized as the high temperature wear mechanisms in Ni-P-Ag coating.

Keywords: Electroless; Composite, Wear mechanism, self-lubricating.

E-mail of Corresponding author: shahram79ir@yahoo.com.

مقدمه

فولاد AISI 1045 تهیه شده است. آماده سازی سطح نمونه‌ها قبل از فرآیند پوشش دهی توسط سنباده‌زنی تا سنباده شماره ۶۰۰، تمیز سازی سطح در محلول ۱۰ wt.% NaOH با دمای ۸۰ °C به مدت ۱۰ دقیقه، چربی‌زدایی در محلول استون به مدت ۱۰ دقیقه و شستشوی متناوب در آب دیونیزه انجام شد. بمنظور ایجاد پوشش از ۶۰۰ ml حمام الکترولس Ni-P (محلول تجاری الکترولس NiKlad ELV 811 ساخت شرکت مک-درمید^۱ آمریکا) دارای ۶۰ ml/L سولفات نیکل و ۱۲۰ ml/L هیپوفسفیته سدیم و مقادیر جزئی افزودنی‌های تجاری دیگر استفاده شد. جهت اجرای فرآیند آبکاری، pH محلول در حدود ۴/۸±۰/۱ و دمای حمام با استفاده از سیستم گرمایش سیال در چرخش ساخت شرکت اسپکترا با قابلیت تنظیم اتوماتیک دما در حدود ۹۰±۲ °C تنظیم شد. از ذرات نقره ساخت شرکت اینفرامات^۲ آمریکا با اندازه ذرات ۲-۷ میکرون و خلوص بیش از ۹۹/۹٪ جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی Ni-P-Ag نیز استفاده شده بنحوی که ذرات نقره (با مقدار ۳۰ mg/L) با مقدار ۴۰ mg/L از ترکننده کاتیونی CTAB^۳ و مقدار ۵۰ ml محلول الکترولس مخلوط شده و به مدت یک ساعت تحت عملیات اولتراسونیک قرار گرفته تا ترشوندگی سطح ذرات مذکور بهبود یابد [۱۱]. سپس ذرات نقره به حمام اصلی با سرعت هم زدن ۳۵۰ rpm افزوده شده و عملیات پوشش دهی به مدت زمان ۹۰ دقیقه انجام شد. پس از عملیات حرارتی پوشش‌ها در دمای ۴۰۰ °C به مدت زمان یک ساعت در کوره القایی تحت اتمسفر کنترل شده، ریزسختی سنچی ویکرز (تحت بار اعمالی ۵۰ g و به تعداد ۱۱ بار اندازه‌گیری) و آزمایش‌های سایش و اصطکاک در دمای ۵۰۰ °C تحت نیروی اعمالی ۱۰ N با شعاع حرکت ۵ mm و سرعت چرخش ۵۰ rpm در مسافت ۵۰۰ متر توسط دستگاه پین روی دیسک CSM انجام شدند (پین از

سایش و اصطکاک از جمله مهم‌ترین چالش‌ها در قطعات تحت لغزش محسوب می‌شوند. [۱] اگرچه استفاده از روانکارهای مایع یکی از روش‌های کاهش اصطکاک است ولی بعلت تخریب این مواد در دمای بالا و یا تحت شرایط خلأ، استفاده از آن‌ها عملاً امکان پذیر نیست [۲-۳]. یکی از راهکارهای بهبود روانکاری در این شرایط، بکارگیری روانکارهای جامد و یا ذرات روانکار جامد است. استفاده از ذرات روانکار جامدی نظیر PTFE، MoS₂، گرافیت و فلزات نرم نجیب در پوشش‌های کامپوزیتی مختلف موجب بهبود خاصیت روانکاری و حتی ایجاد خاصیت خودروانکاری شده است [۴]. در این میان ذرات نقره بعنوان یکی از روانکارهای نرم نجیب بیش از همه در دمای بالا مورد توجه قرار گرفته اند [۵-۷]. نقره بعنوان یک ماده جامد روانکار قابلیت منحصر بفردی جهت روانکاری در گستره دمای پایین تا دمای بالا دارد. بعنوان مثال مشاهده شده که افزودن ذرات نقره به قطعات متالورژی پودر از جنس آلایژ پایه نیکل، ضریب اصطکاک را بشدت کاهش می‌دهد [۸]. در پوشش‌های CrN-Ag و YSZ-Ag نیز دیده شده که نفوذ نقره از درون پوشش به سطوح تحت سایش در شرایط دمای بالا، خاصیت خودروانکاری ایجاد کرده است [۹ و ۱۰]. با توجه به مشکلات موجود در قطعات تحت سایش در کاربردهای فضایی و یا نیروگاهی، ارزیابی خواص روانکاری و سایشی پوشش‌های خودروانکار از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. هدف از پژوهش حاضر، ارزیابی خواص تریبولوژیکی پوشش‌های الکترولس Ni-P و Ni-P-Ag و تعیین مکانیزم‌های سایش آن‌ها در دمای بالا است که تاکنون هیچ نوع تحقیقی در این خصوص انجام نشده است.

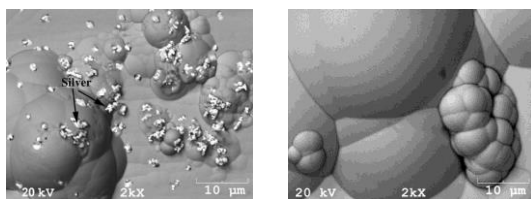
مواد و روش تحقیق

زیر لایه مورد استفاده در این تحقیق بصورت نمونه‌های دیسکی شکل به قطر ۴ سانتیمتر و ضخامت ۵ میلیمتر از

1. MacDermid

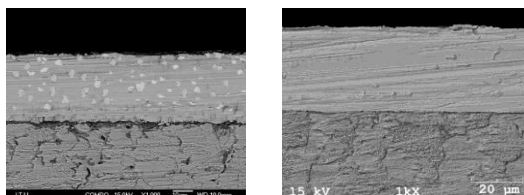
2. Inframat

3. Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide



(ب)

(الف)



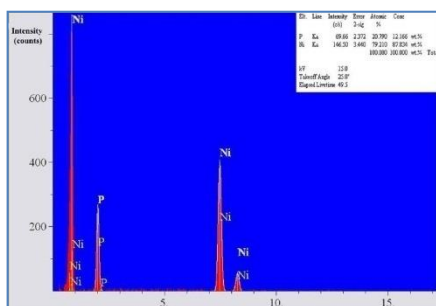
(د)

(ج)

شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی SEM از مورفولوژی سطحی

پوشش‌های الف) Ni-P (ب) Ni-P-Ag و سطح مقطع پوشش‌های ج) Ni-P-Ag و د) Ni-P.

همچنین در شکل ۱ ملاحظه می‌شود که ضخامت پوشش در اثر هم رسوبی ذرات نقره از حدود ۳۰ میکرون به حدود ۲۶ میکرون کاهش یافته است که می‌تواند بدلیل جذب و مصرف یون‌های نیکل توسط ذرات نقره معلق در داخل حمام آبکاری باشد. مقدار فسفر در زمینه پوشش نیز مطابق با شکل ۲ در حدود ۱۲ درصد وزنی بدست آمده است که در گروه پوشش‌های الکتروسل آمورف قرار دارد [۱۵].

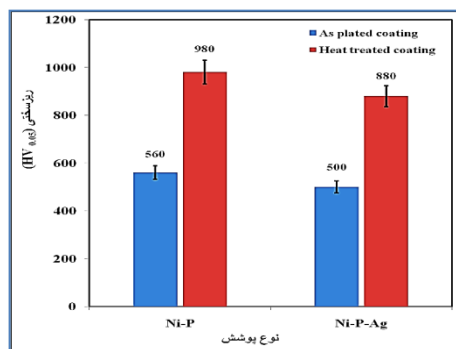


شکل ۲. آنالیز EDX از زمینه پوشش Ni-P.

جنس فولاد ۵۲۱۰۰ است). نرخ سایش پوشش‌ها توسط پروفیلومتر نوری سه بعدی محاسبه شد و بمنظور ارزیابی ریزساختار، مورفولوژی و سطوح سایشی پوشش‌ها از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز EDS استفاده شده و جهت ارزیابی فازی پوشش‌ها از آنالیز XRD با تیوب اشعه ایکس مس تحت ولتاژ ۴۰KV استفاده شد.

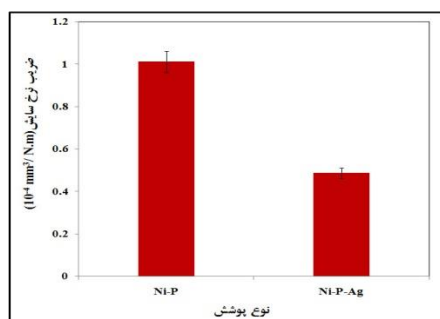
نتایج و بحث

در شکل ۱ سطح مقطع و مورفولوژی سطحی پوشش‌های Ni-P و Ni-P-Ag نشان داده شده است. همان‌طورکه مشاهده می‌شود ذرات نقره در زمینه نیکل - فسفر با توزیع نسبتاً همگنی هم رسوب یافته‌اند. مورفولوژی این پوشش‌ها، بصورت گنبدی شکل بوده بنحوی که با ورود به دام افتادن ذرات نقره در زمینه پوشش نیکل - فسفر، توپوگرافی سطح پوشش کامپوزیتی تغییر یافته است. همچنین اندازه گنبد‌های حاصله در سطح پوشش نیز با ورود ذرات نقره کاهش یافته است. با توجه به حضور ذرات نقره در زمینه Ni-P به نظر می‌رسد که حضور این ذرات نرم روانکار بتواند خواص تریبولوژیکی را تغییر دهد. در سایر پوشش‌های کامپوزیتی نیز مشاهده شده که با ورود ذرات تقویت کننده به درون زمینه پوشش الکتروسل Ni-P، زبری سطحی افزایش یافته و رفتار تریبولوژیکی تحت تأثیر قرار گرفته است [۱۲-۱۴]. ذرات نقره نسبت به سایر ذرات تقویت کننده براحتی می‌توانند در زمینه پوشش هم رسوب شده بنحوی که با مقدار غلظت ۳۰ mg/L توانسته‌اند در حد ۲۰ درصد حجمی در داخل پوشش نیکل - فسفر هم رسوب شوند. علت هم رسوبی آسان ذرات نقره را می‌توان به مقادیر پتانسیل زتای منفی آن‌ها نسبت داد که قابلیت جذب و احیای یون‌های نیکل را در سطح ذرات افزایش می‌دهند.



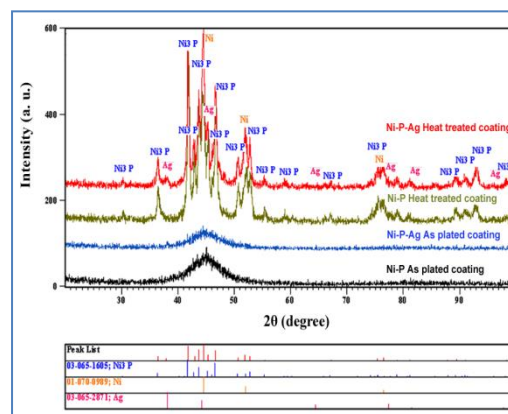
شکل ۴. ریز سختی پوشش‌های Ni-P و Ni-P-Ag در دو حالت خام و عملیات حرارتی شده.

نمودارهای سایش در شکل ۵ نشان می‌دهند که مقاومت سایشی پوشش Ni-P-Ag بیشتر از پوشش Ni-P است. حضور ذرات نرم نقره در پوشش کامپوزیتی موجب می‌شود که بر طبق قانون مخلوط در کامپوزیت‌ها [۲۰]، سختی پوشش کامپوزیتی کاهش یافته، لذا انتظار این است که در فرآیند لغزش و تحت نیروی اعمالی تغییر فرم پلاستیکی بیشتری یابد ولی بعلاوه نفوذ نقره از درون پوشش بسمت سطح پوشش (شکل ۶)، شرایط تریبولژیکی تحت تاثیر قرار گرفته، لذا سایش در پوشش کامپوزیتی Ni-P-Ag کمتر از Ni-P شده است. در اثر عملیات حرارتی، سختی هر دو نوع پوشش دارای ذره و بدون ذره افزایش یافته، لذا اثرات شیارهای موازی در نتیجه فعالیت مکانیزم سایش خراشان علاوه بر مقادیری اکسیداسیون سطحی مشهود بوده است.



شکل ۵: نرخ سایش دمای بالا پوشش‌های Ni-P و Ni-P-Ag.

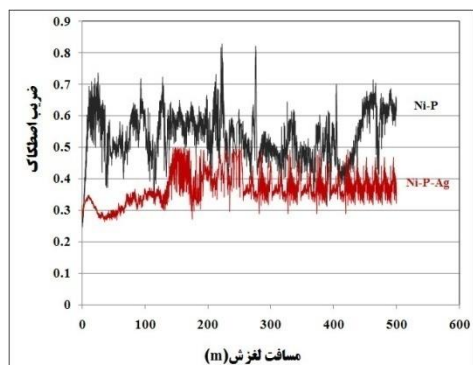
الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های Ni-P و Ni-P-Ag در شکل ۳، تبدیل زمینه آمورف پوشش‌های خام^۱ (عملیات حرارتی نشده) را به نیکل کریستالی و ترکیب بین فلزی Ni₃P در اثر عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ °C به مدت زمان یکساعت تأیید کرده‌اند. در پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی و غیر کامپوزیتی با زمینه Ni-P، زمینه آمورف پوشش نیکل - فسفر تحت تأثیر عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ °C به نیکل کریستالی و ذرات فاز ثانویه Ni₃P استحاله یافته و موجب افزایش سختی از طریق مکانیزمی مشابه با رسوب سختی^۲ خواهد شد [۱۹-۱۶].



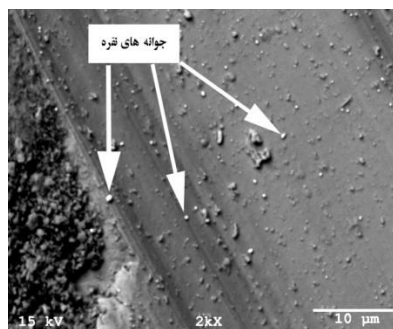
شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های Ni-P و Ni-P-Ag در دو حالت خام و عملیات حرارتی شده.

شکل ۴، نمودارهای سختی مربوط به پوشش‌های Ni-P و Ni-P-Ag را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود حضور ذرات نقره موجب کاهش سختی شده ولی عملیات حرارتی در هر دو پوشش با و بدون ذره باعث افزایش سختی شده است. در این شرایط، عملیات حرارتی موجب افزایش سختی پوشش شده به نحوی که سختی در پوشش عملیات حرارتی شده Ni-P^۳ در حدود ۹۸۰ HV و سختی در پوشش Ni-P-Ag در حدود ۸۸۰ HV بدست آمده است.

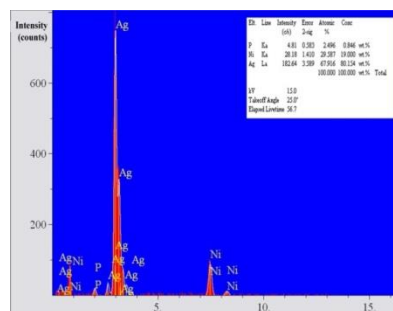
۱ . As plated
 ۲. Precipitation hardening
 ۳ . Heat treated



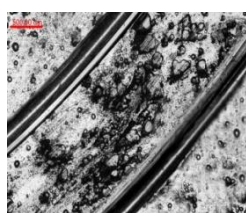
شکل ۷. ضریب اصطکاک پوشش‌های Ni-P و Ni-P-Ag.



(الف)



(ب)



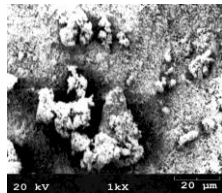
(ب)



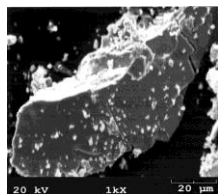
(الف)

شکل ۸. تصاویر میکروسکوپی سطوح سایش پوشش‌های (الف) Ni-P و (ب) Ni-P-Ag،

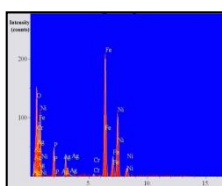
شکل ۶: تصویر میکروسکوپی از (الف) سطح سایش پوشش Ni-P و (ب) آنالیز EDX از جوانه‌های سفیدرنگ.



(ب)



(الف)



شکل ۹. تصاویر میکروسکوپی و آنالیز EDX ذرات سایشی پوشش‌های (الف) Ni-P و (ب) Ni-P-Ag.

از سوی دیگر، شکل ۷ نشان می‌دهد که مقادیر ضریب اصطکاک پوشش Ni-P-Ag کمتر از پوشش Ni-P بوده است. با توجه به وضعیت سطوح سایش و آنالیز شیمیایی ذرات سایشی در شکل‌های ۸ و ۹ می‌توان مشاهده کرد که سطح پوشش کامپوزیتی در اثر نیروی اعمالی، خراش کمتری یافته، ضمن آن‌که لهیدگی در منطقه سایش پوشش کامپوزیتی حاوی ذرات نقره بعلت تشکیل تریبوفیلم روانکار مشاهده می‌شود. سطوح تحت سایش شامل مقادیر متناهی نقره بصورت مناطق غنی از نقره بوده که بعلت نفوذ نقره موجب تشکیل لایه‌های تریبوفیلم خودروانکار شده است، لذا ضریب اصطکاک متوسط پوشش Ni-P-Ag به مقدار ۰/۳۷ نسبت به پوشش Ni-P با مقدار ۰/۵۷ بدست آمده است. کاهش اصطکاک در سایر پوشش‌های کامپوزیتی حاوی ذرات نرم نظیر گرافیت و MoS_2 نیز مشاهده شده که علت آن به تشکیل لایه‌های تریبوفیلم خودروانکار نسبت داده شده‌اند [۲۴-۲۱].

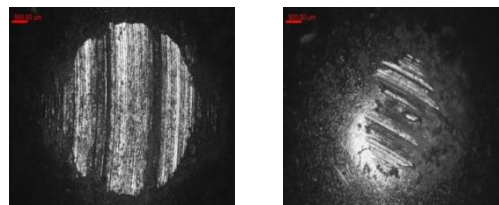
سطوح سایش سطح بین‌ها (شکل ۱۰ و جدول ۱) نیز نشان از فعال بودن مکانیزم سایش خراشان دارد به گونه‌ای که میزان سایش در پین مقابل به پوشش Ni-P بیشتر از پوشش Ni-P-Ag بوده است. به نظر می‌رسد وجود نقره

این در حالی است که در پوشش کامپوزیتی بعلت نفوذ نقره و ایجاد مناطق غنی از نقره در سطح سایش، مقادیری تغییر فرم پلاستیکی نیز ایجاد شده است.

در پوشش کامپوزیتی موجب افزایش مقاومت سایشی پوشش شده و سایش کمتری در هر دو سطح درگیر ایجاد شده است.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از زحمات صمیمانه دکتر سید محمود منیرواقفی و Prof. Mustafa Ürgen تشکر و قدردانی می‌گردد.



(ب)

(الف)

شکل ۱۰. میکروگراف سطوح سایش پین‌های مورد استفاده در مقابل پوشش‌های (الف) Ni-P، (ب) Ni-P-Ag

مراجع

1. I. Stefanescu and G. Chirita, *Aspects regarding selflubricating composite coatings*, National Tribology Conference; ROTRIB03, GALATI, (2003)129-132.
2. A.A. Voevodin, and J.S. Zabinski, *Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications*, Composite Science and Technology, 65(2005)741-748.
3. C. Donnet and A. Erdemir, *Solid Lubricant Coatings: Recent Developments and Future Trends*, Tribology Letter, 17(2004)389-397.
4. C. Dellacorte, *The effect of counterface on the tribological performance of a high temperature solid lubricant composite from 25 to 650°C*, Surface and Coatings Technology, 86-87(1996)486-492.
5. S.M. Aouadi, D.P. Singh, D.S. Stone, K. Polychronopoulou, F. Nahif, C. Rebholz, C. Muratore and A.A. Voevodin, *Adaptive VN/Ag nanocomposite coatings with lubricious behavior from 25 to 1000 °C*, Acta Materialia, 58(2010)5326-5331.
6. D.S. Stone, J. Migas, A. Martini, T. Smith, C. Muratore, A.A. Voevodin and S.M. Aouadi, *Adaptive NbN/Ag coatings for high temperature tribological applications*, Surface and Coatings Technology, 206(2012)4316-4321.
7. CP. Mulligan, T.A. Blanchet, and D. Gall, *CrN/Ag nanocomposite coatings: Tribology at room temperature and during a temperature ramp*, Surface and Coatings Technology, 204(2010)1388-1394.
8. R. Tyagi, D.S. Xiong, J.L. Li, J. Dai, *High-temperature friction and wear of Ag/h-BN*

جدول ۱. تغییرات وزن پین در اثر سایش در دمای بالا (mg) (علامت منفی نشان‌دهنده کاهش وزن است).

تغییر وزن (mg)	نوع پوشش
-۰/۵	Ni-P
-۰/۴	Ni-P-Ag

نتیجه‌گیری

- (۱) وجود نقره در زمینه پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-P-Ag منجر به کاهش ضریب اصطکاک تا حدود ۰/۳۷ در دمای بالا شده است.
- (۲) با انجام عملیات حرارتی، سختی پوشش‌های Ni-P و Ni-P-Ag بعلت ایجاد رسوبات فاز ثانویه افزایش یافته‌اند.
- (۳) اگرچه سختی پوشش Ni-P-Ag نسبت به پوشش Ni-P کاهش داشته ولی ایجاد لایه‌های تریبو فیلم روانکار نقره موجب بهبود روانکاری و مقاومت سایش بالاتری در دمای بالا شده است.
- (۴) مکانیزم‌های سایش در دو پوشش Ni-P و Ni-P-Ag شامل مکانیزم‌های خراشان و اکسیداسیون سطحی بوده‌اند،

20. E.A. Feset, *Interfacial phenomena in metal matrix composites*, Composites, 25(1994)75-86.
21. Y.T. Wu, L. Lei, B. Shen, and W.B. Hu, *Investigation in electroless Ni-P-Cg(graphite)-SiC composite coating*, Surface and Coatings Technology, 201(2006)441-445.
22. E.Y. Liu, W.Z. Wang, Y.M. Gao and J.H. Jia, *Tribological properties of Ni-based self-lubricating composites with addition of silver and molybdenum disulfide*, Tribology International, 57(2013)235-241.
23. A.D. Pogrebnyak, A.A. Bagdasaryan, A. Pshyk, K. Dyadyura, *Adaptive multicomponent nanocomposite coatings in surface engineering*, Physics- Uspekhi, 60 (2017)586- 607.
24. T. Sunil, M. Sandeep, R. Kumaraswami, A. Shravan, *A critical review on solid lubricants*, International Journal of Mechanical Engineering and Technology, 7(2016)193-199.
9. C.P. Mulligan, D. Gall, *CrN-Ag self lubricating hard coatings*, Surface and Coatings Technology, 200(2005)1495-1500.
10. J.J. Gengler, C. Muratore, A.K. Roy, J. Hu, A.A. Voevodin, S. Roy, J.R. Gord, *Ytria-stabilized zirconia-based composites with adaptive thermal conductivity*, Composite Science and Technology, 70(2010)2117-2122.
11. S. Alirezaei, S.M. Monir Vaghefi, M. Urgen, A. Saatchi and K. Kazmanli, *Novel investigation on nanostructure Ni-P-Ag composite coatings*, Applied Surface. Science, 261(2012)155-158.
12. 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.
13. M. Madej and D. Ozimina, *Electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings*, Kovove materialy-Metallic Materials, 44(2006)291-296.
14. P. Sahoo and S.K. Das, *Tribology of electroless nickel coatings: A review*, Materials and Design, 32(2011)1760-1775.
15. R. Parkinson, *Properties and applications of electroless nickel*, NiDI technical series, 10051(1997)1-35.
16. M.R. Kalantary, K.A. Holbrook and P.B. Wells, *Optimization of a bath for electroless plating and its use for the production of nickel-phosphorus-silicon carbide coatings*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 71(1993)55-62.
17. I. Apachitei, F.D. Tichelaar, J. Duszczyk and L. Katgerman, *The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings*, Surface and Coatings Technology, 149(2002)263-278.
18. O.A. Leon, M.H. Staia and H.E. Hintermann, *High temperature wear of an electroless Ni-P-BN(h) composite coating*, Surface and Coatings Technology, 163-164(2003)578-584.
19. A. Revesz, J. Lendvai, J. Loranth, J. Padar and I. Bakonyi, *Nanocrystallization studies of an electroless plated Ni-P amorphous alloy*, Journal of Electrochemical Society, 148(2001)C715-C720.