

## تأثیرات عملیات حرارتی بر ریز ساختار و سختی پوشش های نانو کامپوزیت

Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>مسعود اعظمی<sup>۱</sup>، شهرام حلیرضایی<sup>۲</sup>، تقی دلالی اصفهانی<sup>۲</sup><sup>۱</sup>. دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گروه مهندسی مواد (دانشجوی کارشناسی ارشد)<sup>۲</sup>. موسسه آموزش عالی نقش جهان، گروه مهندسی مواد (استادیار)<sup>۳</sup>. دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گروه مهندسی مواد (استادیار)

## چکیده

در این مقاله، نانوذرات آلومینا به صورت هم-رسوبی درون پوشش الکتروولس Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> قرار گرفته و بر نمونه ای از فولاد نرم پوشش داده شد و سپس عملیات حرارتی هم دما در دمای ۴۰۰ °C و به مدت ۱ ساعت انجام گرفت. اندازه نانوذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری و درصد هم-رسوبی نانوذرات آلومینا در زمینه Ni-P به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی و نرم افزار آنالیز تصویری، ارزیابی شدند. استحاله فازی پوشش به وسیله پراش پرتو X و آنالیز حرارتی تفاضلی و خواص مکانیکی پوشش نیز با استفاده از آزمون های میکرو سختی سنجی و فرورفتگی بررسی شدند. نتایج نشان دادند که خواص مکانیکی پوشش نانو کامپوزیت Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به طور قابل توجهی از مکانیزم پراکنده سختی و یا سختی رسوبی تأثیر می پذیرد.

واژه های کلیدی: پوشش نانو کامپوزیتی؛ خواص مکانیکی؛ آلومینا؛ نانوذرات؛ الکتروولس

<sup>1</sup>. Masoudaz1993@gmail.com

## مقدمه

آبکاری الکترولس یکی از روش های رایج پوشش دهی کامپوزیتی بوده که در آن ذرات مختلف به صورت یکنواخت در زمینه پوشش هم-رسوب می شوند. در دهه ی اخیر مطالعات متفاوتی بر روی ساخت و ارزیابی رسوب دهی کامپوزیت های الکترولس انجام شده است [۱-۵]. اگرچه پوشش های الکترولس Ni-P برای کاربرد های مختلف مثل مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش و روانکاری توسعه داده شده اند [۴-۷] ولی پوشش های الکترولس کامپوزیتی دارای ویژگی های بهتری نسبت به پوشش های الکترولس متداول در شرایط سایشی می باشند [۸ و ۹]. خواص مکانیکی و فیزیکی ذرات، شرایط هیدرودینامیکی حمام های آبکاری مثل pH، دما، نوع و نرخ هم زدن و هم چنین تکنیک انتخاب شده برای حمام کامپوزیتی از فاکتور های اصلی برای حصول پوشش یکنواخت می باشد [۱۰ و ۱۱].

هم چنین استفاده از ترکنده ها اثر قابل توجهی بر توزیع یکنواخت ذرات در پوشش کامپوزیتی دارند [۱۲ و ۱۳]. در سال های اخیر، تحقیقات مختلفی بر روی ذرات نرم و سخت مثل پلیمرها و سرامیک ها صورت گرفته است [۱۴-۱۸] ولی اطلاعات کمی در مورد مکانیزم های سخت شدن پوشش های کامپوزیتی وجود دارد. آلومینا به عنوان یک ماده سخت و رایج با خواص منحصر به فرد، در بین دیگر ذرات سخت در پوشش های کامپوزیتی الکترولس توجه بیشتری جلب کرده است [۷، ۱۱، ۱۵ و ۱۶]. در این مطالعه، هم رسوبی ذرات آلومینا، ساختار و خواص مکانیکی پوشش کامپوزیتی Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مورد بررسی قرار گرفته است.

## مواد و روش تحقیق

نمونه زیر لایه از فولاد نرم و به صورت دیسکی شکل با قطر ۴ cm وضخامت ۵ cm انتخاب شده است. آماده سازی سطح نمونه به ترتیب با استفاده ورق سنباده SiC شماره ۶۰۰، چربی زدایی در حمام قلیایی و استون همراه با شستشوی آب دیونیزه صورت گرفت. محلول تجاری الکترولس Ni-P مک-درمید<sup>۱</sup> (NiKlad ELV811) که شامل ۶ g/L نیکل، ۳۰ g/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> و مقادیر مناسبی از مواد افزودنی و پایدار کننده می باشد، استفاده شد. سرعت هم زدن حمام آبکاری تقریباً ۳۵۰ r/min بوده و از یک همزن مغناطیسی استفاده شد، که در آن از آهنربایی به طول ۸ cm، قطر ۱۰ cm و دارای پوشش پلی تترا فلونورو اتیلن، استفاده شده است. فرآیند در یک بشر دو جداره ۱۰۰۰ mL، متصل به یک حمام سیال در چرخش و تنظیم کننده اتوماتیک دما، و با توجه به شرایط ذکر شده در جدول ۱ انجام شد. قبل از اینکه نانو ذرات آلومینا (با اندازه تقریباً برابر ۸۰ nm) به حمام آبکاری وارد شوند، ذرات در مقداری از محلول الکترولس حاوی ۲۰ mg/L عامل تر کننده (ستیل تری متیل برومید آمونیوم<sup>۲</sup>) با استفاده از سیستم فراصوت به مدت ۱ ساعت، به خوبی پراکنده می شوند. هم-رسوبی

<sup>۱</sup> Mac Dermid<sup>۲</sup> Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

نانوذرات آلومینا با غلظتی در محدوده  $500-50 \text{ mg/L}$  در حمام آبکاری به مدت ۲ ساعت استفاده شده و سپس عملیات حرارتی هم دما در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت به منظور بهبود خواص مکانیکی پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  صورت گرفت. اندازه گیری سختی پوشش با استفاده از دستگاه میکرو سختی سنچ لیتز-وترلار<sup>۱</sup> با یک فرورونده الماسی از نوع ویکرز تحت نیروی  $50 \text{ g}$ ، تست فرورفتگی با تجهیزات فرورونده فیشر<sup>۲</sup> برای ارزیابی خواص مکانیکی رسوبات تحت نیروی ثابت  $100 \text{ mN}$  انجام گردید. آنالیز تفرق اشعه X با استفاده از پرتو  $\text{Cu-K}\alpha$  در  $40 \text{ kV}$  و آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) با استفاده از تجهیزات پرسیک المر مدل دیاموند برای مطالعه تغییرات ساختار پوشش  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  انجام شدند. آنالیز DTA بر نمونه ای با وزن  $30 \text{ mg}$  در بوتله آلومینایی، با نرخ حرارت دهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  از دمای اتاق تا  $700^\circ\text{C}$  و در جریان (گاز آرگون)  $100 \text{ mL}/\text{min}$  صورت گرفت. توزیع اندازه نانوذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری فیلپس از نوع گسیل میدانی<sup>۳</sup> ارزیابی شد. مقدار نانو ذرات آلومینا در پوشش با استفاده از نرم افزار آنالیز تصویری و میکروگرافی میکروسکوپ الکترون روبشی از نوع گسیل میدانی<sup>۴</sup> نیز مشخص و ارزیابی شدند.

## نتایج و بحث

### مشخصه یابی ساختار پوشش

همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، نانوذرات آلومینا دارای توزیع یکنواخت می باشند و زمانی که درون زمینه فلزی Ni-P هم-رسوبی شوند نیز پراکندگی یکنواختی خواهند داشت. اگرچه نانو ذرات آلومینا دارای انرژی سطحی بالایی هستند و می توانند کلوخه شوند، اما با استفاده از ترکیب های کاتیونی مناسب مثل CTAB از این امر جلوگیری می شود و سپس به خوبی در زمینه فلزی پراکنده می شوند (شکل ۲). شکل ۳ مقدار بهینه هم-رسوبی نانوذرات آلومینا درون پوشش Ni-P را نشان می دهد، که این روند نیز در دیگر پوشش های کامپوزیتی مشابه دیده شده است [۳، ۹، ۱۹، ۲۰]. زمانی که غلظت آلومینا در حمام آبکاری به  $150 \text{ mg/L}$  افزایش یابد، مقدار ذرات در زمینه پوشش نیز به حداکثر مقدار  $33 \text{ vol}\%$  خواهند رسید. آنالیز XRD یک پیک عریض و گسترده در رسوب خام را نشان می دهد (شکل ۴) که می تواند دلیلی بر وجود ساختار آمورف در پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  باشد. همچنین طیف نگاری EDS از پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  مقدار زیادی (بیشتر از  $10 \text{ wt}\%$ ) فسفر را نشان می دهد. بنابراین این پوشش می تواند در دسته پوشش های الکترولس با فسفر بالا قرار گیرد لذا بدیهی است که یک ساختار آمورف در حالت پوشش خام، به دست می آید [۷]. عملیات حرارتی پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  تنها موجب استحاله فازی زمینه Ni-P و تغییر ساختار آمورف به نانو کریستال می شود. همچنین اطلاعات DTA نیز وجود یک استحاله فازی تقریباً در دمای

<sup>1</sup> Leitz Wetzlar

<sup>2</sup> Fischer

<sup>3</sup> TEM; Philips CM 200 FEG TEM

<sup>4</sup> JEOL JSM-7000F FESEM

$250^{\circ}\text{C}$  برای پوشش کامپوزیتی را اثبات می کند (شکل ۶). در الگوی پراش پرتو X در پوشش عملیات حرارتی شده فازهای Ni،  $\text{Ni}_3\text{P}$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  شناسایی شده اند. تشکیل ترکیبات بین فلزی  $\text{Ni}_3\text{P}$  از فازهای فوق اشباع نیکل به وسیله عملیات حرارتی در  $400^{\circ}\text{C}$  قابل پیش بینی است، زیرا در دیگر پوشش های کامپوزیتی الکترولس مشابه گزارش شده اند [۸، ۹ و ۱۱]. بنابراین دو استحالته در طی عملیات حرارتی پوشش نانو کامپوزیتی  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  رخ می دهد؛ اولین استحالته، تغییر ساختار آمورف به نانو ساختار می باشد و دومین استحالته، تشکیل فازهای ثانویه  $\text{Ni}_3\text{P}$  در زمینه Ni-P می باشد.

### خواص مکانیکی

اطلاعات میکروسختی پوشش  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  نشان می دهد که با افزایش مقدار ذرات آلومینا در محلول کامپوزیتی تا  $150\text{ mg/L}$ ، سختی افزایش می یابد (شکل ۷). این شکل نشان می دهد یک رابطه مستقیم بین مقدار تقویت کننده و سختی پوشش وجود دارد. سختی بالای نانوذرات آلومینا هم در پوشش خام و هم در پوشش عملیات حرارتی شده می تواند دلیل اصلی برای سختی بالاتر پوشش نانو کامپوزیتی نسبت به دیگر پوشش های الکترولس Ni-P باشد. وقتی استحالته فازی در زمینه فلزی Ni-P به وسیله عملیات حرارتی رخ دهد، فازهای  $\text{Ni}_3\text{P}$  جوانه زده و رشد می کنند و بنابراین زمینه به وسیله مکانیزم سختی رسوبی، سخت تر خواهد شد. به عبارت دیگر، زمانی که غلظت آلومینا در پوشش کامپوزیتی افزایش یابد، بر اساس قاعده مخلوط در کامپوزیت ها [۲۱]، سختی نهایی پوشش نانو کامپوزیت  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  تا مقادیر بالایی افزایش خواهد یافت. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود، محدوده سختی برای پوشش خام از  $560$  تا  $770\text{ HV}$  متغیر می باشد. ولی برای پوشش عملیات حرارتی شده، تغییرات سختی بین  $980$  تا  $1310\text{ HV}$  می باشد. به نظر می رسد که عملیات حرارتی با مکانیزم سختی رسوبی و هم - رسوبی ذرات سخت با مکانیزم پراکنده سختی دلایل اصلی افزایش قابل توجه سختی پوشش های نانو کامپوزیت  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  عملیات حرارتی شده می باشد. این روند نیز در دیگر پوشش های کامپوزیتی با ذرات  $\text{SiC}$  و  $\text{B}_4\text{C}$  مشاهده شده اند [۲۲ و ۲۳]. هم چنین نتایج فرورفتگی (شکل ۸) نتایج مشابهی را با نتایج سختی سنجی نشان می دهد. به عنوان نتیجه ای دیگر، پوشش های  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  با ذرات نانو سایز دارای یکنواختی بهتر و سختی بیشتر در مقایسه با پوشش  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  با اندازه ذراتی در حد میکرون که در کار قبلی گزارش شده است، هستند [۱۰] که این امر می تواند به توزیع یکنواخت نانوذرات در زمینه فلزی مربوط باشد و متعاقباً پوشش نانو کامپوزیتی عملکرد بهتری تحت اعمال نیرو دارد.

### نتیجه گیری

نانوذرات آلومینا می توانند درون زمینه الکترولس Ni-P به صورت هم - رسوبی قرار گیرند که با استفاده از ترکننده های کاتیونی CTAB پوشش یکنواخت نانو کامپوزیت  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  ایجاد می شود. حداکثر مقدار آلومینا در نانو کامپوزیت  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  تقریباً  $33\text{ vol}\%$  در غلظت  $150\text{ mg/L}$  از نانو ذرات در محلول

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

آبکاری، بدست آمده است. عملیات حرارتی در دمای بیش از  $350^{\circ}\text{C}$  موجب استحاله فازی از حالت آمورف به حالت نانو کریستالی و تشکیل فازهای  $\text{Ni}_3\text{P}$  از شبکه نیکل فوق اشباع می شود. هم چنین سختی پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  به وسیله افزایش مقدار آلومینا در پوشش کامپوزیتی، افزایش می یابد. دو مکانیزم موثر بر سختی بالای پوشش نانو کریستالی  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  عملیات حرارتی شده شامل سختی رسوبی فاز ثانویه  $\text{Ni}_3\text{P}$  و پراکنده سختی نانو ذرات در زمینه می باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان بدین وسیله از همکاری همه جانبه خانم دکتر فریده طباطبایی، Prof. Mustafa Ürgen،

Ms. Seyhan Atik و Ms. Sevgin Türkeli تشکر و قدردانی می نمایند.

مراجع

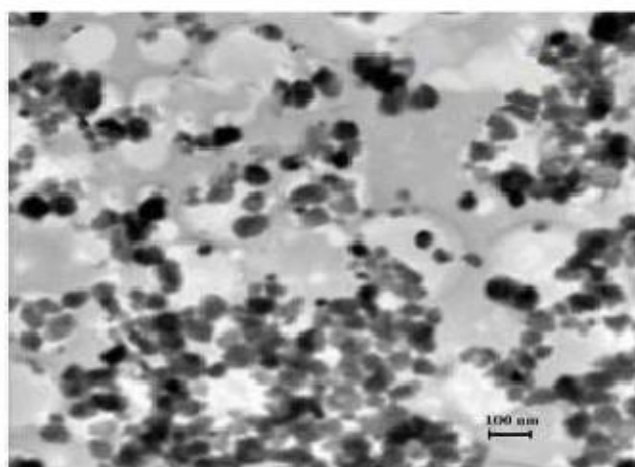
1. Guglielmi N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths. *J. Electrochem Soc*, 84, 1972, 1009-1012.
2. Zhao Q, Liu Y, Müller-Steinhagen H and Liu G. Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications. *Surf Coat Technol*, 155, 2002, 279-284.
3. Balaraju JN and Seshadri SK. Synthesis and corrosion behavior of electroless Ni-P- $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite coatings. *J Mat Sci Lett*, 17, 1998, 1297-1299.
4. Straffelini G, Colombo D and Molinari A. Surface durability of Ni-P composite deposits. *Wear*, 236, 1999, 179-188.
5. Abdel Hamid Z and Abou Elkhair MT. Development of electroless nickel-phosphorus composite deposits for wear resistance of 6061 aluminum alloy. *Mat Let*, 57, 2002, 720-726.
6. Liu X, Wu C, Wang X. Synthesis, characterization and infrared-emissivity study of Ni-P-CB nanocomposite coatings by electroless process. *J Coat Technol Res*, 7, 2010, 659-664.
7. Agarwala RC, Agarwala V and Sharma R. Electroless Ni-P Based Nanocoating Technology-A Review. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 36, 2006, 493-515.
8. Bozzini B, Martini C, Cavallotti PL and Lanzoni E. Relationship among crystallographic structure, mechanical properties and tribological behavior of electroless Ni-P(9%)/ $\text{B}_4\text{C}$  films. *Wear*, 225-229, 1999, 806-813.
9. Grosjean A, Rezrazi M, Takadoum J and Bercot P. Hardness, friction and wear characteristics of Nickel-SiC electroless composite deposits. *Surf Coat Technol*, 137, 2001, 92-96.
10. Alirezaei S, Monirvaghefi SM, Salehi M and Saatchi A. Wear behavior of Ni-P and Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  electroless coatings. *Wear*, 262, 2007, 978-985.
11. Agarwala RC, Agarwala V. Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana*, 28, 2003, 475-493.
12. Zielinska K, Stankiewicz A and Szczygiel I. Electroless deposition of Ni-P-nano- $\text{ZrO}_2$  composite coatings in the presence of various types of surfactants. *J Colloid Interface Sci*, 377, 2012, 362-367.
13. Kumar Bulasara V, Mahesh Babu CSN and Uppaluri R. Effect of surfactants on performance of electroless plating baths for nickel-ceramic composite membrane fabrication. *Surf Eng*, 28(1), 2012, 44-48.

14. Bercot P, Pena-Munoz E and Pagetti J. Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation. *Surf Coat Technol*, 157, 2002, 282-289.
15. Wang R, Sawada H and Mitsuo K. Corrosion and wear resistance of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite film prepared by electroless plating. *Mat Sci Forum*, 654-656, 2010, 2767-2770.
16. León C, García-Ochoa E, García-Guerra J and González-Sánchez J. Annealing temperature effect on the corrosion parameters of autocatalytically produced Ni-P and Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings in artificial seawater. *Surf Coat Technol*, 205, 2010, 2425-2431.
17. Nwosu NO, Davidson AM and Hindle CS. Effect of Sodium Dodecyl Sulphate on the Composition of electroless Nickel-Yttria Stabilized Zirconia coatings. *Advances Chem Eng Sci*, 1, 2011, 118-124.
18. Faraji S, Abdul Rahim A, Mohamed N and Sipaut CS. Effect of SiC on the corrosion resistance of electroless Cu-P-SiC composite coating. *J Coat Technol Res*, 9(1), 2012, 115-124.
19. Suiyuan C, Ying S, Hong F, Jing L, Changsheng L and Kai S. Synthesis of Ni-P-PTFE-nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite plating coating on 45 steel by electroless plating. *J Composite Mat*, 46(12), 2012, 1405-1416.
20. Balaraju TN, Sankara Narayanan TSN and Seshadri SK. Electroless Ni-P composite coatings. *J App Electrochem*, 33, 2003, 807-816.
21. Harris B. Engineering composite materials. 2nd edition, Maney publishing 1999.
22. Ebrahimian-Hosseinabadi M, Azari-Dorcheh K and Moonir Vaghefi SM. *Wear behavior of electroless Ni-P-B<sub>4</sub>C composite coatings. Wear*, 260, 2006, 123-127.
23. Apachitei I, Tichelaar FD, Duszczuk J and Katgerman L. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings. *Surf Coat Technol*, 149, 2002, 263-278.

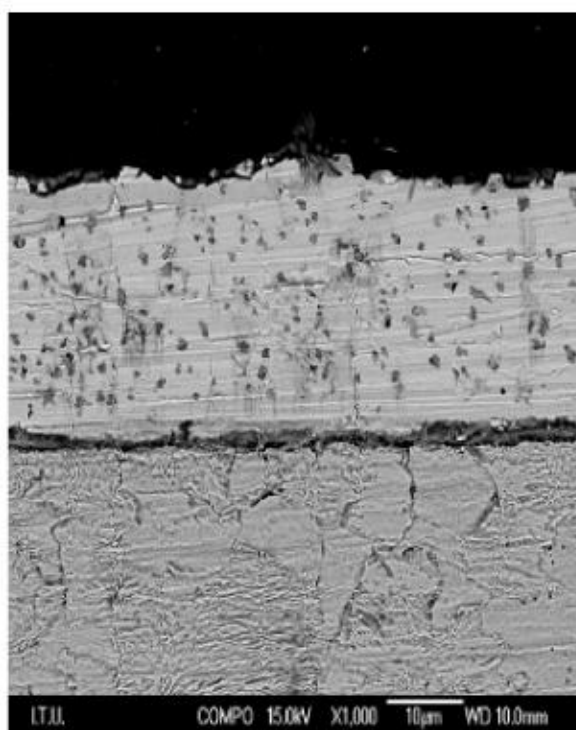


جدول ۱: شرایط رسوب دهی پوشش الکترولس.

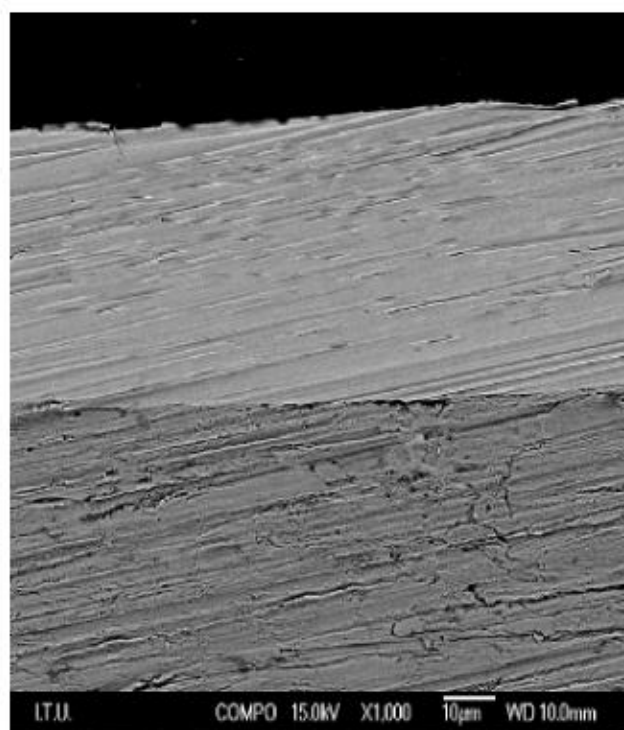
pH	۴/۸±۰/۱
T	۹۰ ±۲ °C
نرخ هم زدن	۳۵۰ rpm
مقدار آلومینا در حمام	۰.۵۰۰ mg/l



شکل ۱: تصویر TEM از نانوذرات آلومینا

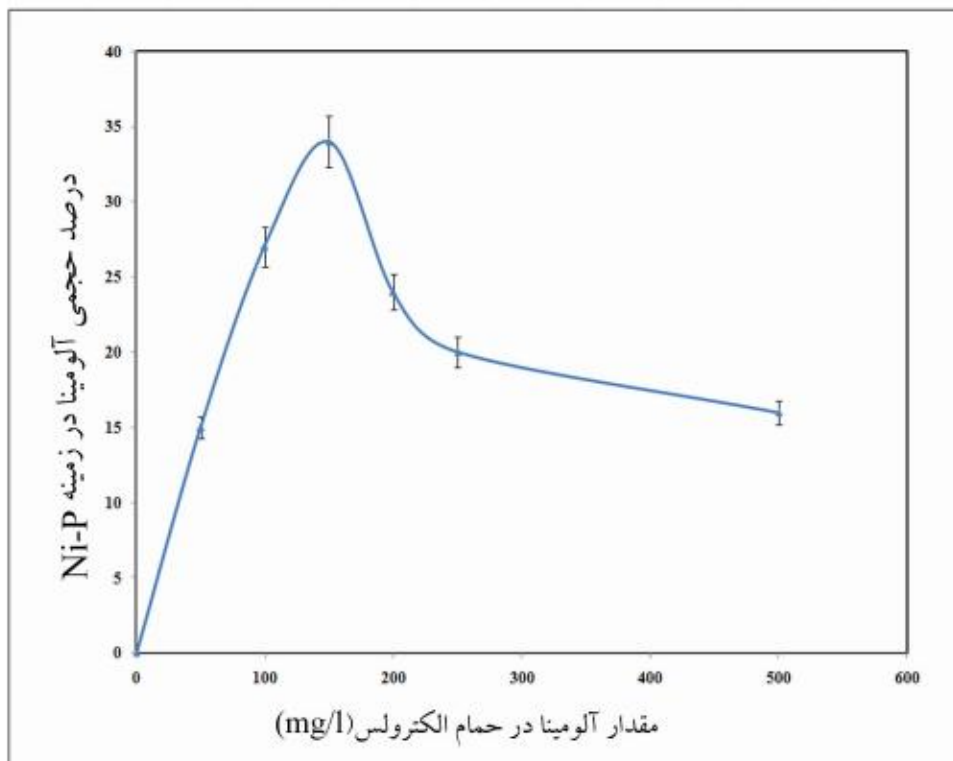


(ب)

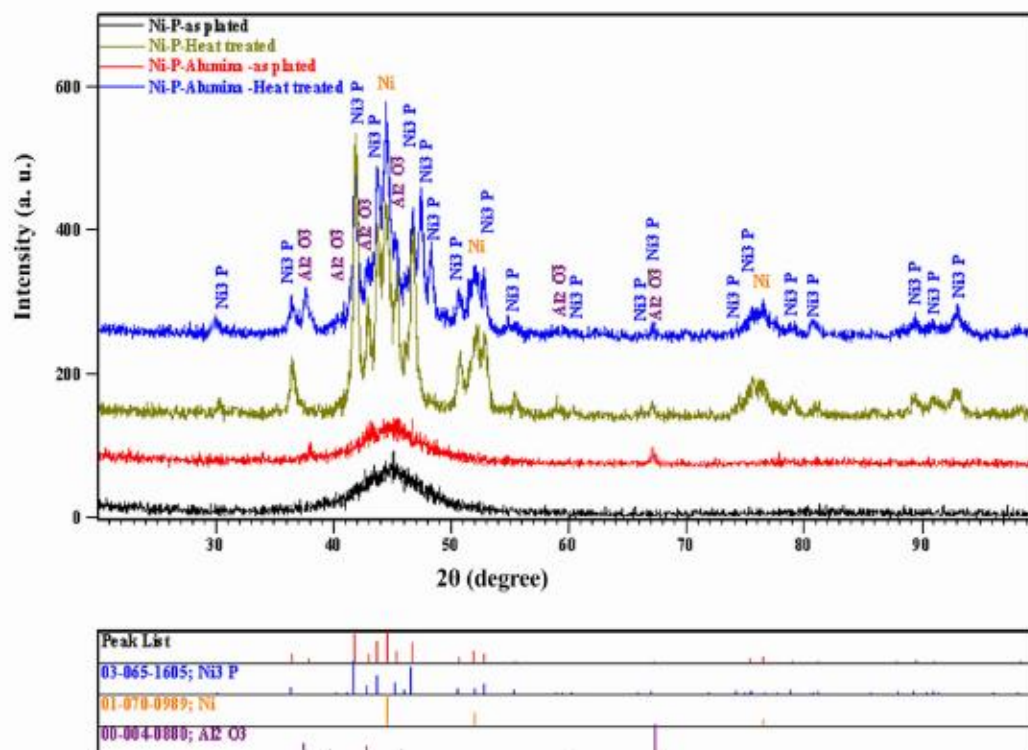


(الف)

شکل ۲: میکروگراف SEM از سطح مقطع (الف) پوشش Ni-P (ب) پوشش Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



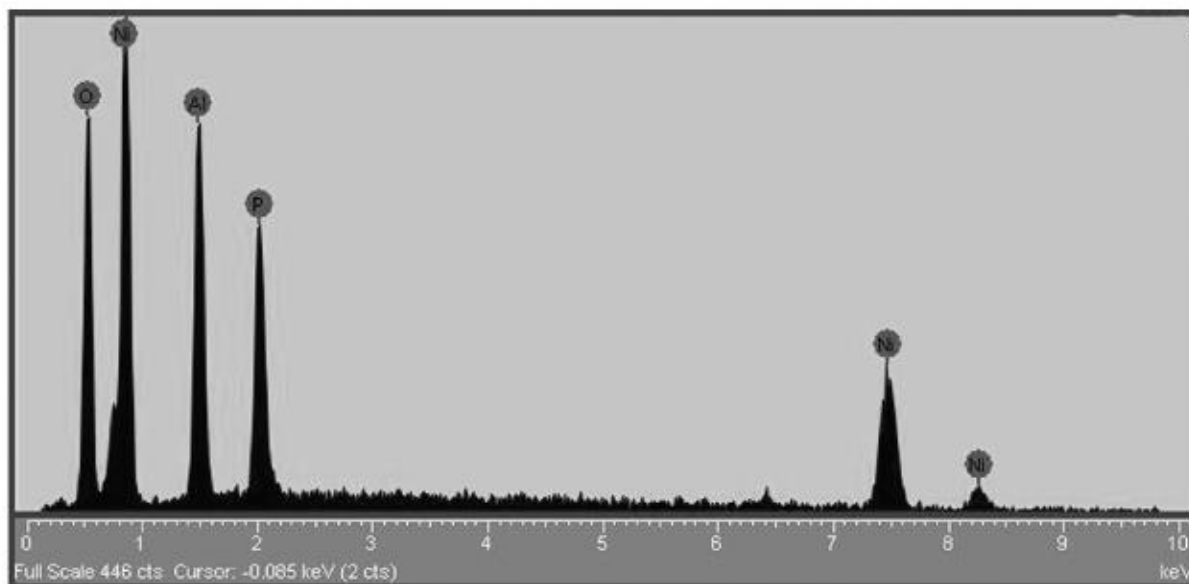
شکل ۳: درصد حجمی ذرات هم رسوبی شده داخل زمینه Ni-P در غلظت های مختلف از نانوذرات آلومینا در حمام الکترولس



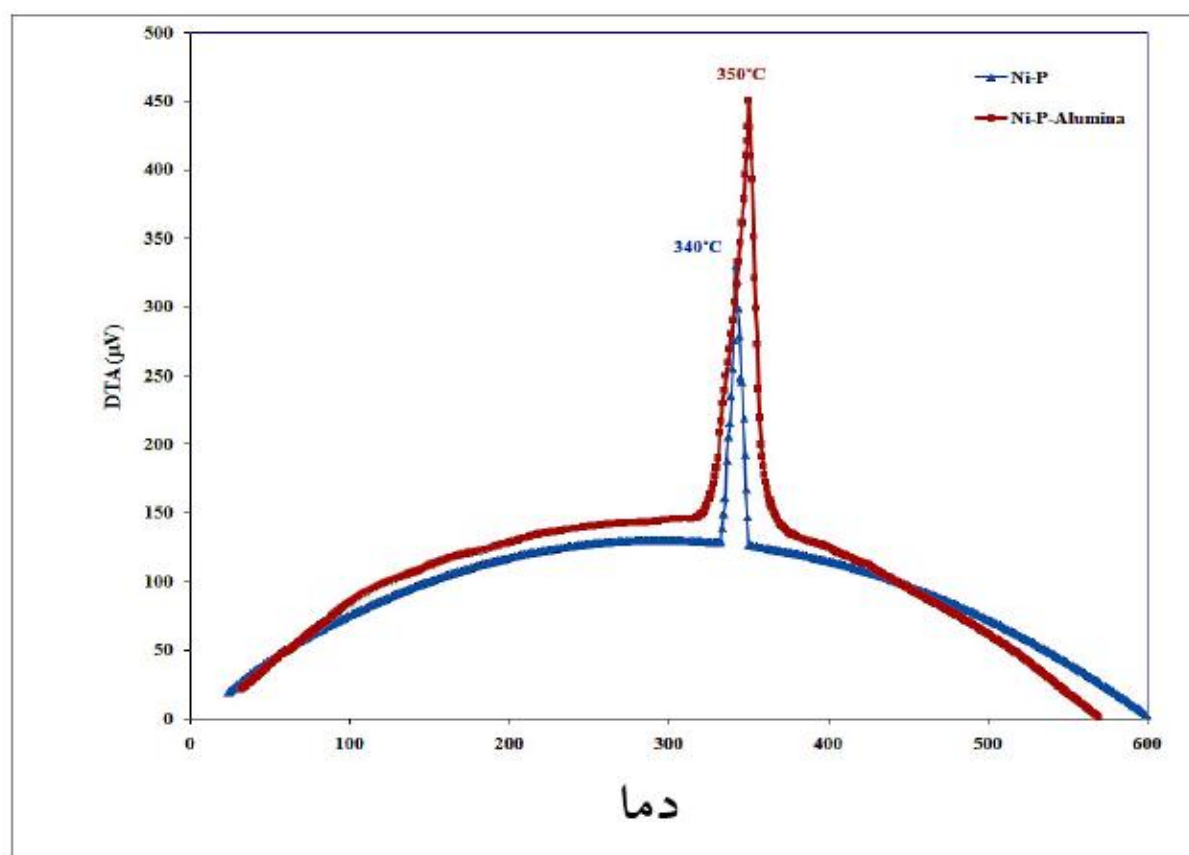
شکل ۴: الگوی XRD پوشش های Ni-P و Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> خام و عمليات حرارتی شده



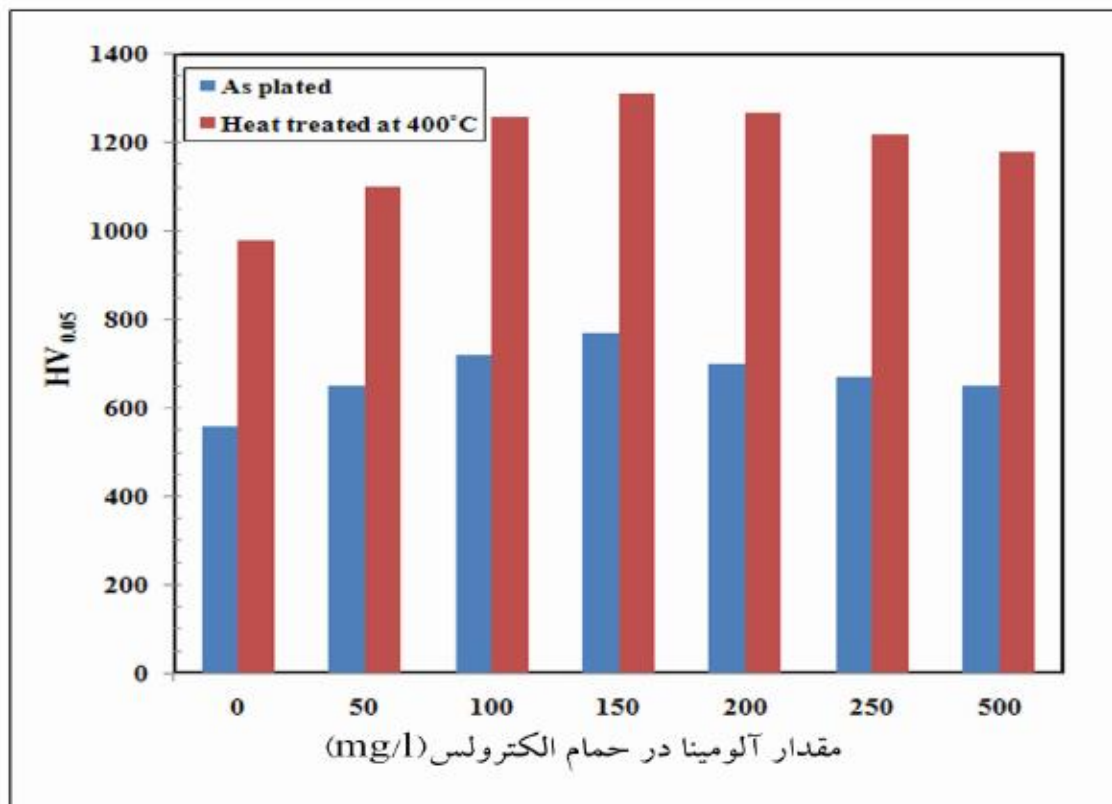
شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



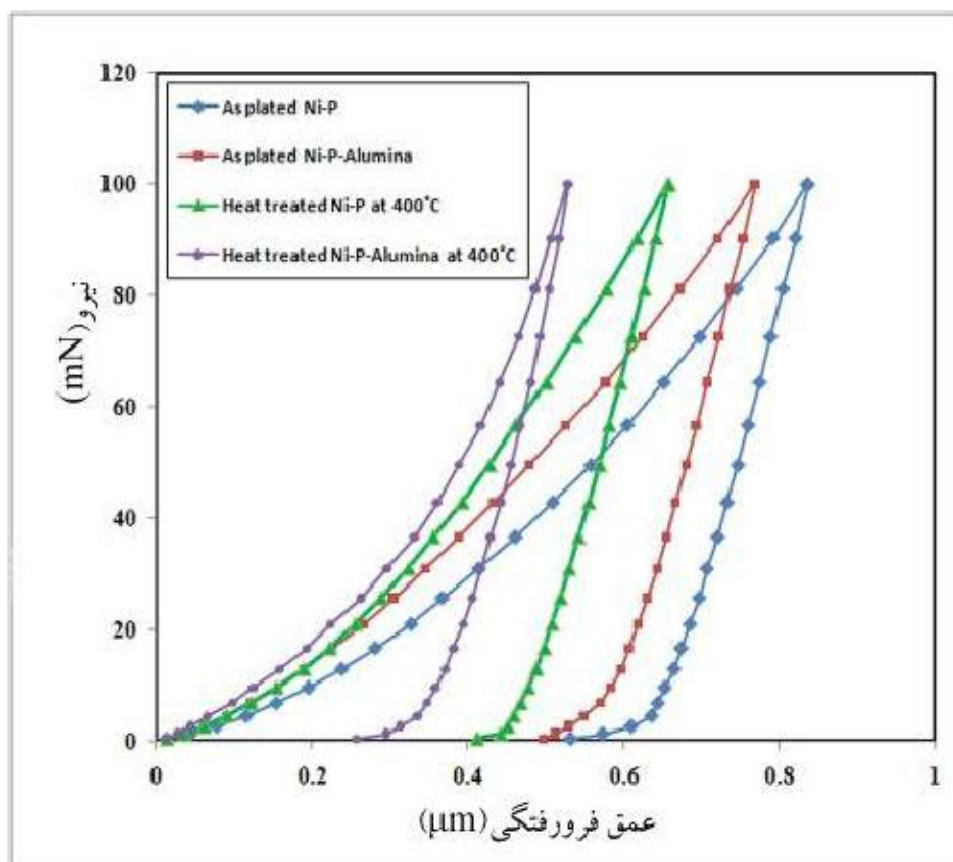
شکل ۵: آنالیز EDS پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$



شکل ۶: منحنی های DTA پوشش های  $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Ni-P}$



شکل ۷: داده های ریزسختی پوشش های خام و عملیات حرارتی شده Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Ni-P



شکل ۸: منحنی های نیرو-جابجایی پوشش های Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Ni-P