



## آبکاری الکترولس نیکل-فسفر پودر کاربید تنگستن به منظور اصلاح خواص سطحی آن در پوشش WC-Co

محمود کارگرپور<sup>۱</sup>، مهدی صالحی، مجید جعفری

<sup>۱</sup>. دانشگاه صنعتی اصفهان (کارشناسی)

### چکیده

سرمت کاربید تنگستن-کبالت، در حین فرایند پاشش حرارتی به دلیل دگرپوره شدن فاز تقویت کننده کاربید تنگستن، دچار تغییر فازهای ناخواسته می شود. با استفاده از فرایند آبکاری الکترولس نیکل فسفر و اعمال پوشش نیکل روی پودر کاربید تنگستن، پایداری حرارتی کاربید تنگستن در پوشش سرمتی WC-Co افزایش می یابد. در مجموع، پوشش اصلاح شده با پوشش الکترولس، میزان دگرپوره شدن و در نتیجه تخلخل کم تر، چقرمگی شکست بیش تر، مقاومت به سایش بهتر و سختی بالاتری را نشان می دهد.

**واژه های کلیدی:** سرمت کاربید تنگستن-کبالت؛ پاشش حرارتی؛ الکترولس نیکل فسفر

## مقدمه

امروزه یکی از مهم‌ترین انواع پوشش‌های مورد استفاده در صنایع، پوششی متشکل از یک فاز سرامیکی سخت به عنوان تقویت کننده و یک فلز نرم به عنوان زمینه است. یکی از پوشش‌هایی که در صنایع امروزی کاربرد فراوانی دارد پوشش WC-Co است. این ماده کامپوزیتی در سال ۱۹۲۰ میلادی به جهان معرفی شد و از همان سال به صورت‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفت و در سال‌های بعد به عنوان پوشش به کار گرفته شد. همواره تلاش‌های پیوسته و زیادی برای توسعه پوشش‌های بسیار سخت با خواص مکانیکی مطلوب برای جلوگیری از پدیده سایش صورت گرفته است. سرمت WC-Co به خاطر مقاومت و استحکام سایشی بالا یکی از بهترین پوشش‌های شناخته شده می‌باشد که این مقاومت را تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد حفظ می‌کند [۱].

به منظور اصلاح خواص سایشی تاکنون از عملیات حرارتی [۲-۴]، اضافه کردن مواد اصلاح کننده به ساختار پوشش [۵-۷]، تغییر فلز زمینه [۸-۱۰] و پوشش دهی پودر تغذیه [۱۱-۱۳] استفاده شده است که بهترین نتایج از اصلاح خواص به وسیله پوشش دهی پودر تجاری WC-Co به دست آمده است.

مهم‌ترین مسئله در مورد کاهش مقاومت به سایش پوشش WC-Co در روش پاشش حرارتی، دگرپوره شدن فاز سخت تقویت کننده است. به عنوان مثال در روش پاشش پلاسمایی، مکانیزم دگرپوره شدن به این صورت است که فاز WC، رشد همبافته بر دانه‌های WC را نشان می‌دهد و یک پوسته تقریباً کامل روی ذرات WC تشکیل می‌دهد. فاز  $\eta$  با کریستال‌های متقاطع لایه‌های WC-Co را فرا می‌گیرد. فاز میله‌ای شکل  $\gamma$  (محلول جامد کربن و تنگستن)، با طول تقریباً ۲۰۰ نانومتر و قطر ۵۰ نانومتر، در داخل فاز پیونددهنده قرار می‌گیرد و از دانه‌های WC کاملاً مجزا است. عنصر تنگستن نیز پس از دگرپوره شدن شدید در زمینه Co پدید می‌آید و از ذرات WC جداست. عوامل کنترل کننده در تشکیل محصولات دگرپوره، نفوذ غیریکنواخت و رسوب موضعی است. البته فرایند نفوذ کربن، عامل اصلی در تشکیل فازهای ناخواسته نظیر WC است [۱۱]. در شکل ۱، مکانیزم تشکیل فازهای مختلف به صورت نمادین مشخص شده است.

در پژوهشی صورت گرفته توسط جعفری<sup>۱</sup> و همکاران، به منظور پوشش دهی پودر تجاری WC-Co از فرایند الکترولس نیکل-فسفر استفاده شده است. سه نمونه از پودر WC-Co تهیه شده است که در نمونه اول پوششی با ۱۲ درصد کبالت، در نمونه دوم پوششی با ۱۷ درصد کبالت و در نمونه سوم پوششی با ۱۲ درصد کبالت و اصلاح شده توسط فرایند الکترولس Ni-P به کار گرفته شده است. درصد تخلخل پوشش اصلاح شده بسیار کم و در حدود ۰/۳ است. دلیل این مسئله عدم آزاد شدن گاز CO<sub>۲</sub> است که در دو پوشش بدون اصلاح به دلیل دگرپوره شدن WC آزاد می‌شود. در مجموع، پوشش اصلاح شده با پوشش الکترولس، میزان دگرپوره شدن کم‌تر، چقرمگی شکست بیش‌تر، مقاومت به سایش بهتر و سختی بالاتری را نسبت به پوشش‌های بدون اصلاح نشان می‌دهد [۱۳].

<sup>۱</sup> Jafari

در شکل ۲، مقایسه ای از نرخ سایش در سه نمونه صورت گرفته است. نرخ سایش پوشش اصلاح شده توسط فرایند الکترولس حدود  $3/2 \times 10^{-4}$  میلی گرم بر متر است که ۶۸ تا ۷۲ درصد، نسبت به پوشش های متداول با ۱۲ و ۱۷ درصد کبالت، بهبود پیدا کرده است. همچنین ضریب اصطکاک نمونه اصلاح شده توسط فرایند الکترولس در حدود ۰/۴ می باشد که نسبت به پوشش های متداول، مقدار بسیار کمتری دارد [۱۳].

در این پژوهش امکان پوشش گیری پودر WC و بررسی تأثیر درصد پودر اضافه شده به حمام و پیش عملیات اسیدشویی و شستشو بر درصد نیکل و فسفر در پودر حاصل مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از پودر حاصل در فرایند پاشش حرارتی، پایداری حرارتی کاربرد تنگستن در پوشش سرمته WC-Co افزایش می یابد.

## مواد و روش تحقیق

### ۱-۲- مواد اولیه

به منظور انجام پوشش دهی الکترولس کاربرد تنگستن، از یک نوع پودر کاربرد تنگستن با مورفولوژی نیم کروی با اندازه دانه بین ۱ تا ۴ میکرون استفاده شده است. در شکل ۳ مورفولوژی و اندازه این پودر نشان داده شده است. به منظور انجام فرایند الکترولس نیکل-فسفر، محلول نیکل-فسفر استاندارد اسلوتر<sup>۱</sup> با سه جزء SV۱، SV۲ و SV۶ مورد استفاده قرار گرفته است. درصد فسفر این حمام بین ۵ تا ۸ درصد می باشد که فرایند الکترولس با فسفر متوسط محسوب می شود. جدول ۱ مشخص کننده ترکیب شیمیایی این حمام می باشد.

### ۲-۲- فرایند الکترولس

در حمام الکترولس اسلوتر، با استفاده از آمونیاک، pH روی ۴/۷ تنظیم شد و دمای مورد استفاده برای انجام فرایند الکترولس، بین ۹۰ تا ۹۲ درجه سانتیگراد نگه داشته شد. این فرایند در یک بشر ۴۰۰ میلی لیتری و با استفاده از یک گرم کن/همزن انجام شد. بشر، دماسنج و مگنت مورد استفاده برای همزن به مدت ۱۵ دقیقه با اسیدنیتریک ۲۰ درصد حجمی شستشو داده شد. به منظور بررسی تأثیر درصد پودر دو مقدار مختلف ۲۰ گرم و ۴۰ گرم بر لیترا غلظت پودر کاربرد تنگستن در حمام مورد آزمایش قرار گرفت. به منظور بررسی تأثیر اسیدشویی و شستشوی پودر مورد آزمایش، مقدار ۲۰ گرم بر لیترا پودر در حمام یک بار با استفاده از فرایند اسیدشویی و شستشو و یک بار بدون استفاده از فرایند اسیدشویی و شستشو مورد آزمایش قرار گرفت. در فرایند اسیدشویی پودر عموماً از کلرورپالادیوم استفاده می شود که محلول گران قیمت و کمیابی است. در این پژوهش عملیات اسیدشویی با استفاده از محلول آبی متشکل از ۳۰ میلی لیتر بر لیتر HF، ۲۰ میلی لیتر بر لیتر HNO<sub>3</sub> و بقیه آب انجام پذیرفت. پس از اسیدشویی شستشوی این پودر با آب و الکل هر کدام به مدت ۱۵ دقیقه انجام گرفت. در جدول ۲، ویژگی نمونه های مختلف در این آزمایش مشخص شده است.

<sup>۱</sup> SLOTONIP ۷۰

## ۲-۳- مشخصه‌یابی و آنالیز نمونه‌ها

به منظور بررسی مورفولوژی پودرهای پوشش داده‌شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> با مدل Philips XI۳۰ و همچنین برای تعیین درصد عناصر در هر کدام از نمونه‌ها از آنالیز نیمه کمی طیف سنج اشعه ایکس<sup>۲</sup> با مدل Seron AIS ۲۳۰۰ و آنالیز عنصری فلورسانس اشعه ایکس<sup>۳</sup> استفاده شد.

## نتایج و بحث

مورفولوژی سطحی نمونه‌های E1، E2 و E3 در دو بزرگنمایی در شکل ۴ نشان داده شده‌است. همانطور که در شکل ۴ مشخص شده‌است در تمامی نمونه‌ها سطح ذرات پودر، پوشش الکترولس نیکل و فسفر را گرفته‌است و این ذرات به صورت زبر و پر مانند شده‌اند. در مورفولوژی این نمونه‌ها تفاوتی مشاهده نمی‌شود و اختلاف این نمونه‌ها در میزان درصد نیکل و فسفر می‌باشد. در شکل ۵، نتایج آنالیز نیمه کمی طیف سنج انرژی اشعه ایکس به صورت مجزا برای هر کدام از نمونه‌ها مشاهده می‌شود. از نتایج این آنالیز می‌توان دریافت که مقدار نیکل در نمونه E2 بیش‌تر از سایر نمونه‌ها است و پس از آن به ترتیب نمونه‌های E1 و E3 قرار می‌گیرند. در جدول ۳، نتایج آنالیز فلورسانس اشعه ایکس ارائه شده‌است. در این جدول درصد عناصر به صورت جداگانه در هر کدام از نمونه‌ها مشخص شده‌است.

عملیات اسیدشویی بر روی پودرهایی که مورفولوژی آن‌ها کروی است و سطح ذرات آن‌ها زبر نیست به کار گرفته می‌شود و باعث زبر شدن سطح پودر می‌گردد و در نتیجه سطح برای پوشش گرفتن آماده می‌شود. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، مورفولوژی پودر اولیه نیمه کروی است و سطح پودر به دلیل وجود ناصافی‌های سطحی برای پوشش گرفتن مناسب می‌باشد. در نتیجه عملیات اسیدشویی برای آن الزامی ندارد و با توجه به نتایج حاصل از جدول ۳، می‌توان گفت عملیات اسیدشویی و شستشو تأثیری بر مقدار پوشش نیکلی نداشته‌است. با توجه به این نتایج درصد پودر اضافه شده به حمام الکترولس به منظور پوشش دهی، بیش‌ترین تأثیر را در مقدار پوشش الکترولس خواهد داشت.

با توجه به آن که پودر تجاری مورد استفاده در پاشش HVOF، ترکیب WC-۱۲٪Co را دارا می‌باشد، به منظور اصلاح پایداری حرارتی به وسیله الکترولس، می‌توان از پودر E3 استفاده کرد و به منظور افزایش درصد فلز زمینه به ۱۲ درصد، مقدار ۵ درصد فلز کبالت به این پودر اضافه نمود. از دو نوع پودر E1 و E2 نیز می‌توان بدون اضافه کردن کبالت استفاده کرد.

<sup>۱</sup> Scannig Electron Microscope (SEM)

<sup>۲</sup> Energy Dispersive Spectrometer

<sup>۳</sup> X-Ray Fluorescence (XRF)

## نتیجه گیری

- ۱- برای انجام عملیات الکترولس بر روی پودر کاربید تنگستن، می توان در عملیات اسیدشویی به جای کلرور پالادیوم از اسیدهای ارزان قیمت تری مثل تیزاب سلطانی استفاده نمود.
- ۲- با افزایش میزان پودر اضافه شده به حمام الکترولس برای پوشش، درصد نیکل در پودر نهایی کاهش خواهد یافت.
- ۳- عملیات اسیدشویی برای پودرهایی که سطح صیقلی ندارند تأثیر کمی بر میزان نیکل پوشش دهی شده در عملیات الکترولس دارد.
- ۴- به منظور اصلاح پایداری حرارتی به وسیله الکترولس، می توان عملیات الکترولس را با اضافه کردن ۴۰ گرم بر لیتر محلول حمام انجام داد و به منظور افزایش درصد فلز زمینه تا ۱۲ درصد، مقدار ۵ درصد فلز کبالت به این پودر اضافه نمود.
- ۵- می توان در هر لیتر از حمام مقدار ۲۰ گرم از پودر را برای پوشش گرفتن اضافه نمود و در این صورت فلز نیکل را می توان جایگزین کبالت به عنوان فلز زمینه در نظر گرفت.

## منابع

۱. Yang Q., Senda T., Hiroes A., "Sliding wear behavior of WC-۱۲%Co coating at elevated temprature," *wear*, vol. ۲۰۰, ۴۲۰۸, ۲۰۰۶.
۲. Asl S. K., et al., "Effect of heat treatment on wear behavior of HVOF thermally sprayed WC-Co coatings," *Wear*, vol. ۲۶۰, ۱۲۰۳-۱۲۰۸, ۲۰۰۶.
۳. Stewart D.A., Shipway P.H., McCartney D.J., "Influence of heat treatment on the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings," *Surface and Coating Technology*, vol. ۱۰۵, ۱۳-۲۴, ۱۹۹۸.
۴. Venter A.M., et al., "Performance characterization of metallic substrates coated by WC-Co HVOF," *Thin Solid Films*.
۵. Qiao Z., et al., "Fabrication, thermal stability and mechanical properties of novel (W<sub>۰.۵</sub>Al<sub>۰.۵</sub>)C<sub>۰.۸</sub>-Co composite prepared by mechanical alloying and hot-pressing sintering," *Journal of alloys and compounds*, vol. ۴۵۶, ۵۱۴-۵۱۷, ۲۰۰۸.
۶. Van der Merwe R., Sacks N., "Effect of TaC and TiC on the friction and dry sliding wear of WC-۶wt.% Co cemented carbides against steel counterfaces," *International journal of refractory and hard materials*, vol. ۴۱, ۹۴-۱۰۲, ۲۰۱۳.
۷. Lin H., et al., "Synthesis and characterization of WC-VC-Co nanocomposite powders through thermal-processing of a core-shell precursor," *Ceramics International*, vol. ۴۱, ۹۶۷۱-۹۶۷۵, ۲۰۱۳.

۸. Ahmadian M., et al., "Abrasive wear of WC-FeAl-B and WC-Ni<sub>3</sub>Al-B composites," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. ۲۳, ۱۵۵-۱۵۹, ۲۰۰۵.
۹. Mosbah A.Y., Wexler D., Calka A., "Abrasive wear of WC-FeAl composites," *Wear*, vol. ۲۵۸, ۱۳۳۷-۱۳۴۱, ۲۰۰۵.
۱۰. Aristizabal M., et al., "Comparison of the friction and wear behaviour of WC-Ni-Co-Cr and WC-Co hardmetals in contact with steel at high temperatures," *Wear*, Vols. ۲۸۰-۲۸۱, ۱۵-۲۱, ۲۰۱۲.
۱۱. Yuan, J., et al., "Decarburization mechanisms of WC-Co during thermal spraying: Insights from controlled carbon loss and microstructure characterization," *Materials Chemistry and Physics*, vol. ۱۴۲, ۱۶۵-۱۷۱, ۲۰۱۳.
۱۲. Saha G., Khan T., "The Corrosion and Wear Performance of Microcrystalline WC-۱۰Co-۴Cr and Near-Nanocrystalline WC-۱۷Co High Velocity Oxy-Fuel Sprayed Coatings on Steel Substrate," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. ۴۱, ۳۰۰۰-۳۰۰۹, ۲۰۱۰.
۱۳. Jafari M., et al., "Microstructural and mechanical characterizations of a novel HVOF-sprayed WC-Co coating deposited from electroless Ni-P coated WC-۱۲Co powders," *Materials Science and Engineering*, vol. ۵۷۸, ۴۶-۵۳, ۲۰۱۳.

جدول ۱. ترکیب حمام استاندارد الکترولس نیکل-فسفر

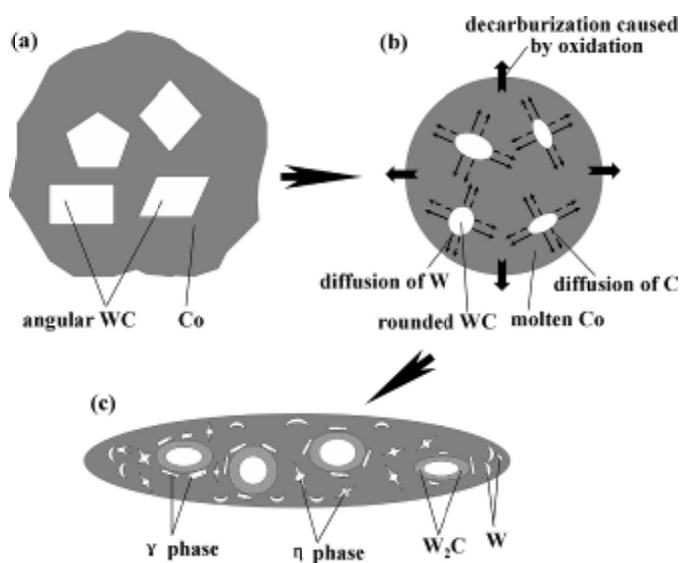
مقدار (ml/lit)	اجزای حمام
۱۵۰	Sv۱
۷۰	Sv۲
۷	Sv۶
به مقدار لازم جهت تنظیم pH	آمونیاک
مقدار باقیمانده از حجم	آب مقطر

جدول ۲. نمونه‌های مختلف و ویژگی‌های آنها

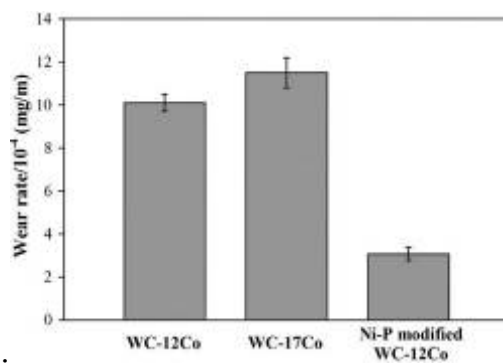
کد نمونه	غلظت پودر پوشش داده شده (g/lit)	اسیدشویی و شستشو
E۱	۲۰	ندارد
E۲	۲۰	دارد
E۳	۴۰	دارد

جدول ۳. نتایج آنالیز فلورسانس اشعه ایکس و درصد عناصر در هر کدام از نمونه‌ها

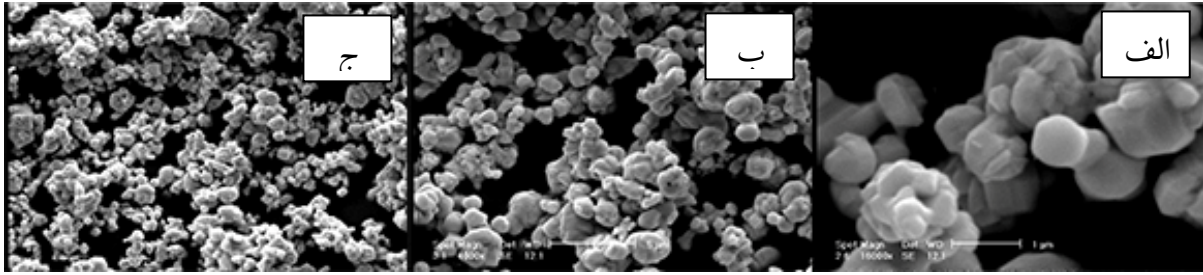
درصد عناصر مشخص شده در آنالیز فلورسانس اشعه ایکس				کد نمونه
سایر	P	Ni	W	
۱/۶	۳/۴	۱۳	۸۴	E۱
۱	۳	۱۴/۱	۸۱/۹	E۲
۰/۹۴	۲/۱	۷/۱۴	۸۹/۸۲	E۳



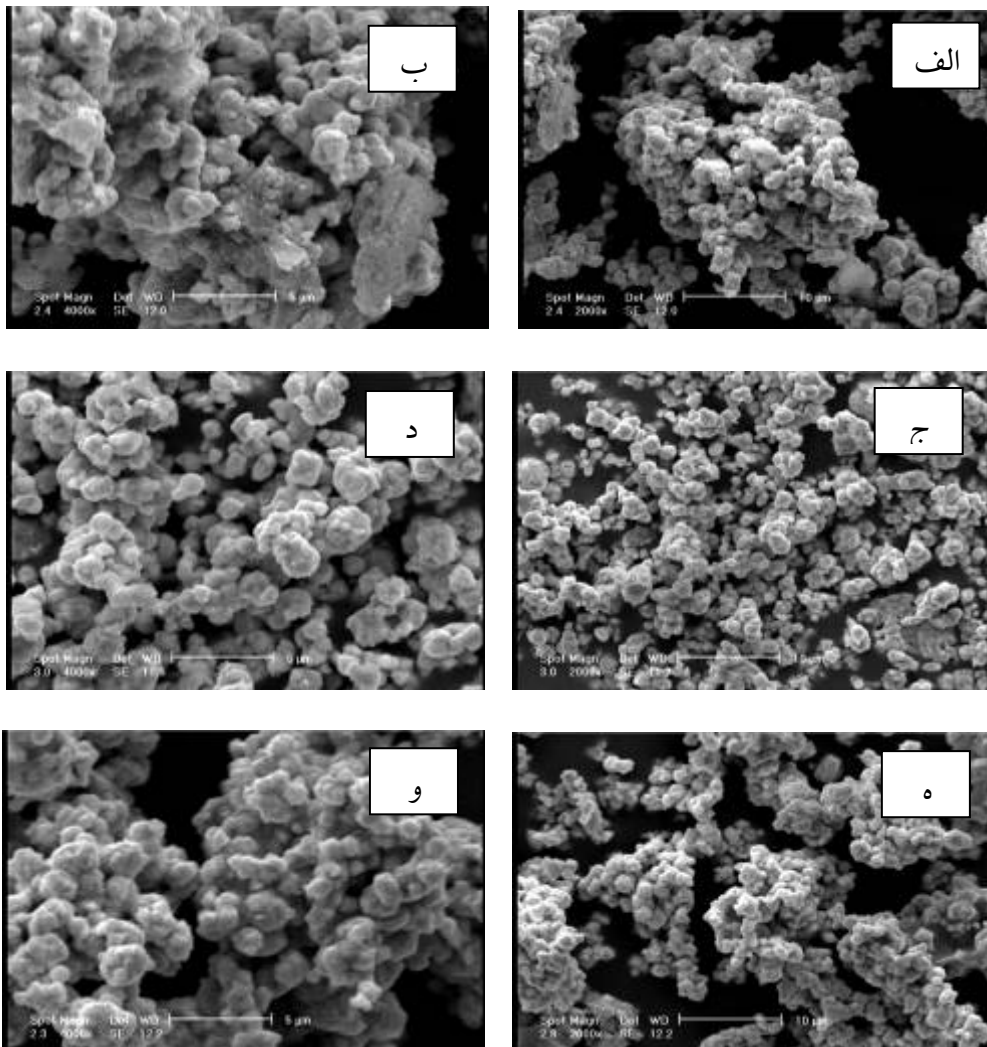
شکل ۱. مراحل دکربوره شدن پودر WC-Co [۱۱].



شکل ۲. مقایسه نرخ سایش در سه نمونه [۱۳].

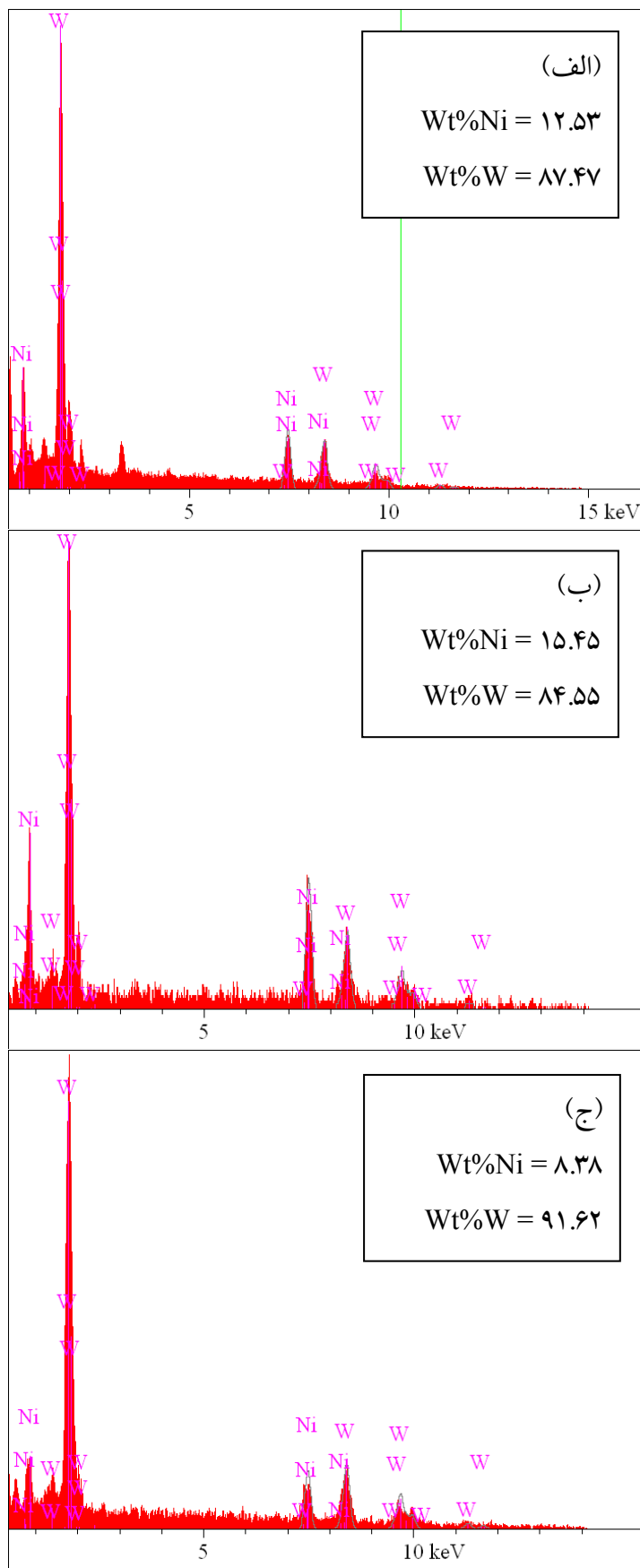


شکل ۳. مورفولوژی و اندازه دانه پودر در مقیاس های (الف)  $16000\times$  (ب)  $4000\times$  (ج)  $2000\times$ .



شکل ۴. مورفولوژی نمونه های (الف، ب) E1، (ج، د) E2 و (ه، و) E3 در دو بزرگنمایی  $2000\times$  و  $4000\times$ .





شکل ۵. نتایج آنالیز طیف سنج اشعه ایکس E۱ (الف) E۲ (ب) E۳ (ج).