



بررسی رفتار مقاومت به خوردگی سایشی پوشش الکترولس Ni-P در محیط آب دریا

محمد قادری^۱

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، نجف آباد، ایران

چکیده

در این تحقیق رفتار خوردگی سایشی^۱ پوشش الکترولس نیکل کم، متوسط و زیاد فسفر در شرایط بدون عملیات حرارتی و آنیل شده در محلول آب دریا بررسی شده است. بدین منظور نمونه‌ها با نیروی ۳۰ N و با فرکانس ۱ Hz به صورت Ball-on-Disk تحت آزمون خوردگی سایشی قرار گرفتند. در مقایسه بین چند آلیاژ مقاوم به خوردگی سایشی مشخص گردید پوشش الکترولس Ni-P بهترین مقاومت را دارد. نتایج نشان می‌دهد پوشش الکترولس نیکل زیاد فسفر عملیات حرارتی شده (EN-HP/Ht) بهترین مقاومت به خوردگی سایشی را به دلیل تشکیل فازهای فسفید نیکل در حین عملیات حرارتی دارد.

واژه‌های کلیدی: پوشش الکترولس، Ni-P، خوردگی سایشی، آب دریا.

^۱-Corrosion and Wear Testing

مقدمه

یکی از راه‌های تولید نمک، استخراج و تصفیه نمک از آب دریاها می‌باشد. دستگاه‌های تصفیه آب دریا علاوه بر نمک، مواد معدنی دیگری که می‌تواند در صنعت کشاورزی به عنوان کود استفاده شود تولید می‌کند. بدنه دستگاه‌های تصویه آب به دلیل شرایط خورنده آب و نیز ناخالصی‌های مانند شن و ماسه موجود در دریا که با سرعت از خطوط لوله دستگاه عبور می‌کنند عمدتاً تحت تاثیر دو عامل خوردگی و سایش قرار می‌گیرند. بمنظور افزایش عمر بدنه دستگاه‌های واحد آب شیرین کن که تحت پدیده erosion-corrosion فرسایش می‌یابد از پوشش‌های مقاوم به خوردگی و سایش استفاده می‌شود. تاکنون مطالعات زیادی بر روی پوشش‌های مقاوم به خوردگی و سایش در محیط آب دریا صورت گرفته است [۱]. در این بین پوشش‌های الکترولس نیکل به دلیل چسبندگی و مقاومت به خوردگی بالا توجه زیادی را برای استفاده در شرایط آب دریا پیدا کرده است [۲،۳]. پوشش‌های الکترولس Ni-P مقاومت به خوردگی و سختی بالایی دارند. ترکیب این دو مشخصه باعث شده که در بیشتر کاربردهایی که تحت شرایط محیط خورنده توام با سایش است به عنوان پوشش انتخابی مطرح باشد. یکی از شایع‌ترین خوردگی سایشی در صنعت استخراج آب شور دریا به وسیله پمپ‌های فشار قوی می‌باشد. پوشش‌های الکترولس Ni-P فرایند خودکاتالیتیکی می‌باشد که در محلول‌های الکترولیتی بدون اعمال جریان الکتریکی رسوب می‌یابند. مقدار فسفر این پوشش‌ها می‌تواند به سه دسته کم، متوسط و زیاد فسفر تقسیم شود. میکروساختار پوشش الکترولس بصورت نیمه آمورف و نیمه کریستالی تغییر می‌کنند. پوشش الکترولس نیکل زیاد فسفر (۱۰ تا ۱۶ wt. % P) شامل چند فاز بین فلزی می‌باشد. پوشش با مقدار فسفر بالا دارای مقاومت به خوردگی و سایش بسیار خوبی می‌باشند. پوشش الکترولس متوسط فسفر (۵ تا ۸ wt. % P) می‌تواند به طور کامل آمورف و یا مخلوطی از آمورف و کریستاله باشد. پوشش الکترولس کم فسفر ($> 5 \text{ wt. \% P}$) عموماً به صورت کریستالی رسوب می‌کند.

بدین منظور برای ارزیابی خوردگی سایشی در این تحقیق از آب شیبه سازی شده ۳/۵٪ سدیم کلرید استفاده شده است.

مواد و روش تحقیق

شکل ۱ و ۲ به ترتیب تصاویر واقعی و شماتیک دستگاه خوردگی سایشی مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. شماتیک سایش از نوع خطی و حرکت آن به صورت رفت و برگشتی می‌باشد (شکل ۲-ب). سه نوع پوشش الکترولس نیکل کم، متوسط و زیاد فسفر بر روی زیرلایه فولاد AISA ۱۰۱۸ به ابعاد $6/35 \text{ cm} \times 38/1$ × ۳۸/۱ آبرکاری گردید. هر کدام از این پوشش‌ها در دو حالت عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰°C و بدون عملیات حرارتی مورد مطالعه قرار گرفت. جدول ۱ مشخصات آبرکاری پوشش را نشان می‌دهد. فرکانس ارتعاش (حرکت رفت و برگشتی) دستگاه ۱ Hz تنظیم شد. مسیر سایش بصورت خطی و با طول ۲۴/۵ mm می‌باشد. بین ساینده دستگاه از نوع کرومی (بال) و با متد Ball-on-Disk و از فولاد سخت شده با سختی RC ۶۹ می‌باشد.

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

تنش اعمالی ۳۰N انتخاب شد. نمونه ها در داخل آب حاوی ۳/۵ درصد NaCl قرار داده شد. منطقه مسیر سایش بعد از گذشت ۱۵۰۰۰، ۳۰۰۰۰، ۴۵۰۰۰، ۹۰۰۰۰، ۱۸۰۰۰۰ و ۵۴۰۰۰۰ سیکل رفت و برگشتی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین توسط دستگاه میکروسکوپ نوری عمق سایش هر نمونه بطور جداگانه تعیین شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی بکار رفته در این تحقیق مدل JEOL JSM-۵۹۰۰LV می باشد. برای ارزیابی عمق سایش پوشش ها از میکروسکوپ نوری مدل Olympus BX۶۱ استفاده شد.

نتایج و بحث

نتایج اندازه گیری سطح و عمق مسیر سایش پوشش الکترولس نیکل با مقادیر مختلف فسفر در سیکل های مختلف آزمون در جدول ۲ و ۳ آورده شده است. با توجه به استاندارد ASTM-G1۷۶ ضخامت پوشش ها $85 \pm 2 \mu\text{m}$ بدست آمد. همچنین منحنی های شکل ۳ مسیرهای سایش در سیکل های مختلف آزمون را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود طی ۳۰۰۰ دور نخست آزمون، منطقه سایش با شیب تندی افزایش می یابد. این به دلیل ایجاد تنش بیش از اندازه بوسیله تماس بین پین و سطح نمونه در مرحله شروع آزمون می باشد. محاسبات تئوری سطح تماس پین و سطح پوشش در این مرحله حدود ۱ GPa می باشد.

$$P_{\max} = \left(\frac{6WF E^{*2}}{R^2 \pi^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

در حالیکه

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}, \quad \frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}, \quad W = (N) \text{ بار}$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \rightarrow E^* = 115 \text{ GPa}$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}, \quad R_1 = 9.5, \quad R_2 = \infty \rightarrow R^* = 9.5 \text{ mm}$$

$$P_{\max} = \left(\frac{6WF E^{*2}}{R^2 \pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{6 \times 29.53 \times (115 \times 10^9)^2}{(9.5 \times 10^{-3})^2 (3.14)^2} \right)^{\frac{1}{3}} = 0.94 \times 10^9 \text{ Pa} \sim 1 \text{ GPa}$$

در اینجا W بار اعمالی روی سطح پوشش توسط پین می باشد. R شعاع و E مدول الاستیسیته پین می باشد. در مرحله بعدی به علت سایش پوشش بوسیله پین، سطح تماس پین و پوشش افزایش و در نتیجه تنش تماسی کاهش می یابد و بدین ترتیب شیب منطقه سایش با افزایش تعداد سیکل آزمون کاهش می یابد. به طور کلی عملیات حرارتی پوشش الکترولس Ni-P مقامت به سایش بهتری نسبت به پوشش عملیات حرارتی نشده دارد. سختی پوشش به علت تشکیل ذرات فسفید نیکل در حین عملیات حرارتی می باشد. نتایج تحلیل اندازه گیری عمق سایش آزمون این موضوع را اثبات می کند. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود، پوشش الکترولس Ni-P عملیات حرارتی شده دارای مقاومت به سایش بهتری در برابر عمق سایش دارند. در شکل ۵ به علت سایش بیش از حد، شکست موضعی در خط مسیر سایش اتفاق افتاده است. شکست باعث نشده که کل سطح پوشش از زیرلایه جدا شود. شکل ۶ تصویر سطح مسیر سایش را نشان می دهد. چسبندگی پوشش با زیرلایه

بسیار بالا می‌باشد و تنها در قسمت‌های مشخص شده با پیکان در سطح پوشش شکست موضعی و حذف پوشش را شاهد هستیم.

نتایج نشان می‌دهد اختلاف حجم سایش نمونه الکترولس نیکل کم فسفر قبل و بعد از آزمون تفاوت چندانی ندارد. درحالی‌که با افزایش مقدار فسفر در پوشش الکترولس، اختلاف حجم سایش یافته قبل و بعد از عملیات حرارتی افزایش می‌یابد. ذرات فسفید نیکل نظیر Ni_3P ، Ni_2P و Ni_5P_2 در عملیات حرارتی پوشش الکترولس نیکل کم فسفر نسبت به الکترولس زیاد فسفر کمتر تشکیل می‌شود [۴]؛ در نتیجه تاثیر سختی روی پوشش‌های الکترولس نیکل کم فسفر کمتر است. مطالعات گذشته نشان می‌دهد که با کاهش مقدار فسفر در پوشش الکترولس در شرایط بدون عملیات حرارتی سختی پوشش افزایش می‌یابد [۵]. هر چه مقدار فسفر در پوشش کاهش یابد رسوبات در حین آبکاری کریستالی‌تر بوده و میزان سختی افزایش می‌یابد [۶]. از طرفی پوشش‌های زیاد فسفر با اعمال عملیات حرارتی به سختی بالا دست می‌یابد. نتایج عمق اثر سایش با حجم سایش یافته پوشش‌ها مطابقت دارد. به‌طور کلی پوشش الکترولس نیکل زیاد فسفر در شرایط عملیات حرارتی مقاومت به خوردگی سایشی خوب با کمترین تاثیر عمق سایش از خود نشان می‌دهد. گزارش شده است که فسفر در پوشش الکترولس به عنوان یک ماده روان‌کار به سایش پوشش کمک می‌کند [۷]. برای پوشش با مقدار فسفر بالا، فسفر باقی‌مانده (ترکیب نشده) باعث روانکاری می‌شود. شکل ۷ تا ۹ تصاویر پیشرفت مسیر منطقه سایش در طی آزمون خوردگی سایشی را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود مقاومت خوردگی سایشی نمونه‌های عملیات حرارتی شده در مقایسه با نمونه‌های بدون عملیات حرارتی بالاتر است. بمنظور درک بهتر مقایسه رفتار خوردگی سایشی پوشش الکترولس Ni-P، آزمون مشابهی با دیگر آلیاژهای انجام گرفت. شکل ۵۵ یک مقایسه ساده بین رفتار مقاومت به خوردگی سایشی آلیاژهای هاستونی C، تیتانیوم درجه ۷، اینکونل و پوشش الکترولس نیکل زیاد فسفر عملیات حرارتی شده را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که اندازه مسیر منطقه سایش پوشش الکترولس نسبت به دیگر مواد کمتر است.

نتیجه‌گیری

- رفتار پوشش الکترولس نیکل زیاد فسفر در شرایط عملیات حرارتی در برابر خوردگی سایشی به علت تشکیل فازهای فسفید نیکل نظیر Ni_3P نسبت به دیگر پوشش‌ها بالاترین می‌باشد
- عمق نفوذ پوشش الکترولس بشدت به عملیات حرارتی بستگی دارد. پوشش الکترولس نیکل زیاد فسفر دارای کمترین عمق نفوذ و کمترین خسارت در برابر آزمون خوردگی سایشی می‌باشد.
- مقاومت پوشش الکترولس از سایر مواد مقاوم و سخت نظیر اینکونل، C-۲۷۵، Ti-۷ بالاتر است. بنابراین بعنوان پوشش مقاوم تحت شرایط خوردگی توام با سایش می‌توان بکار برده شود.

مراجع

1. Kanta, A.F., V. Vitry, and F. Delaunois, *Wear and corrosion resistance behaviours of autocatalytic electroless plating*. Journal of Alloys and Compounds, ۲۰۰۹. ۴۸۶(۱-۲): p. L۲۱-L۲۳.
2. Karthikeyan, S., et al., *Wear, Hardness and Corrosion Resistance Characteristics of Tungsten Sulfide Incorporated Electroless Ni-P Coatings*. Procedia Engineering, ۲۰۱۳. ۶۴(۰): p. ۷۲۰-۷۲۶.
3. Lee, C.K., *Corrosion and wear-corrosion resistance properties of electroless Ni-P coatings on GFRP composite in wind turbine blades*. Surface and Coatings Technology, ۲۰۰۸. ۲۰۲(۱۹): p. ۴۸۶۸-۴۸۷۴.
4. Li, Z.-h., et al., *Corrosion and wear properties of electroless Ni-P plating layer on AZ91D magnesium alloy*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, ۲۰۰۸. ۱۸(۴): p. ۸۱۹-۸۲۴.
5. Ramalho, A. and J.C. Miranda, *Friction and wear of electroless NiP and NiP&Nip+PTFE coatings*. Wear, ۲۰۰۵. ۲۵۹(۷-۱۲): p. ۸۲۸-۸۳۴.
6. Rossi, S., et al., *Corrosion protection properties of electroless Nickel/PTFE, Phosphate/MoS₂ and Bronze/PTFE coatings applied to improve the wear resistance of carbon steel*. Surface and Coatings Technology, ۲۰۰۳. ۱۷۳(۲-۳): p. ۲۳۵-۲۴۲.
7. Subramanian, C., G. Cavallaro, and G. Winkelman, *Wear maps for titanium nitride coatings deposited on copper and brass with electroless nickel interlayers*. Wear, ۲۰۰۰. ۲۴۱(۲): p. ۲۲۸-۲۳۳.

جدول ۱: مشخصات آبرکاری پوشش الکترولس Ni-P

نوع پوشش	Wt. % P*	pH	دما (°C)
الکترولس نیکل-کم فسفر (LP)	۴/۵±۰/۲	۶/۲±۰/۲	۸۵±۰/۳
الکترولس نیکل-متوسط فسفر (MP)	۵±۰/۲	۵±۰/۲	۸۸±۰/۳
الکترولس نیکل-زیاد فسفر (HP)	۴/۸±۰/۲	۴/۸±۰/۲	۸۷±۰/۳

* میانگین سه نقطه EDS از سطح مقطع پوشش

جدول ۲: داده‌های بدست آمده از حجم سایش پوشش الکترولس در منطقه مسیر سایش در سیکل‌های مختلف

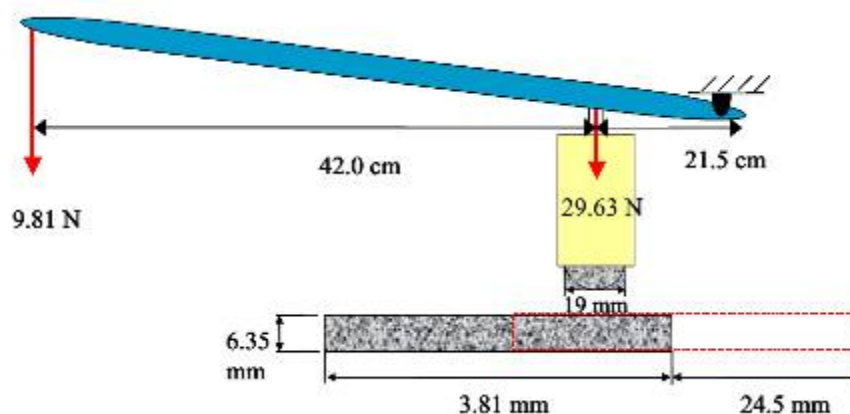
نوع پوشش	حجم سایش یافته (mm ^۲)						
	۱۵۰۰۰	۳۰۰۰۰	۴۵۰۰۰	۶۰۰۰۰	۹۰۰۰۰	۱۸۰۰۰۰	۵۴۰۰۰۰
Ni-HP	۷۵/۹۰۳	-	-	-	-	-	-
Ni-HP Ht	۱۷/۳۸۶	۳۷/۰۰۳	۳۸/۴۱۹	-	۴۲/۸۶۲	۶۱/۴۱۶	۸۴/۸۸۳
Ni-MP	۳۴/۶۱۴	۴۴/۱۱۱	۴۶/۷۳۲	۶۱/۶۸۹	۶۸/۶۵۴	-	-
Ni-MP Ht	۲۶/۷۱۵	۴۰/۴۲۱	۴۱/۴۴۲	-	۵۳/۹۲۲	۷۰/۵۱۲	۸۰/۰۶۰
Ni-LP	۴۲/۰۳۴	۴۹/۵۷۷	۶۰/۶۲۴	-	۷۱/۳۵۶	۷۵/۵۴۶	۹۰/۷۹۸
Ni-LP Ht	۴۱/۱۸۴	۴۷/۸۵۰	۵۷/۱۴۱	-	۷۲/۸۰۵	۷۸/۵۶۸	۸۰/۵۱۰

جدول ۳: داده های بدست آمده از عمق سایش پوشش الکترولس در منطقه مسیر سایش در سیکل های مختلف

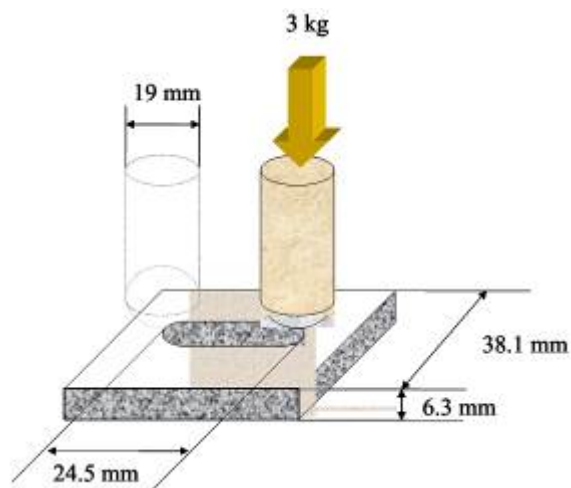
نوع پوشش	عمق سایش یافته (μ)						
	۱۵۰۰۰	۳۰۰۰۰	۴۵۰۰۰	۶۰۰۰۰	۹۰۰۰۰	۱۸۰۰۰۰	۵۴۰۰۰۰
Ni-HP	۱۲۵	-	-	-	-	-	-
Ni-HP Ht	۴	۶	۷	-	۸	۱۰	۳۰
Ni-MP	۲۰	۳۸	۴۲	۴۷	۵۳	-	-
Ni-MP Ht	۵	۷	۸	-	۱۰	۱۳	۳۴
Ni-LP	۹	۱۶	۲۰	-	۲۶	۲۹	۵۸
Ni-LP Ht	۸	۱۵	۱۷	-	۲۵	۲۸	۵۴



شکل ۱: تصویر دستگاه آزمون خوردگی سایشی (reciprocating corrosion and wear experimental)

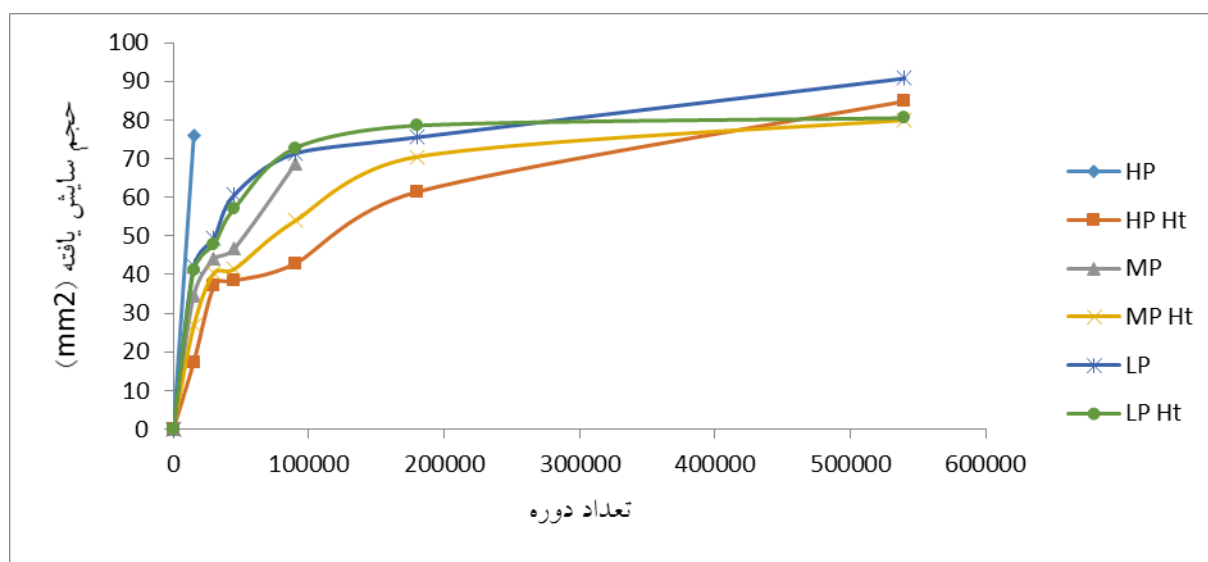


الف

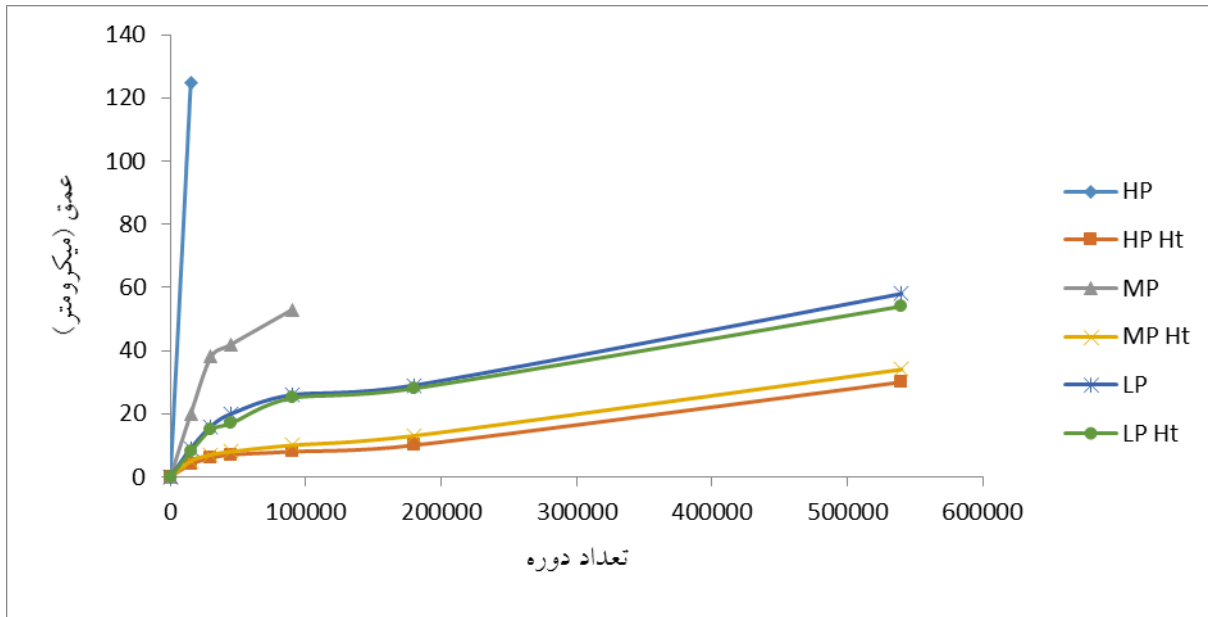


ب

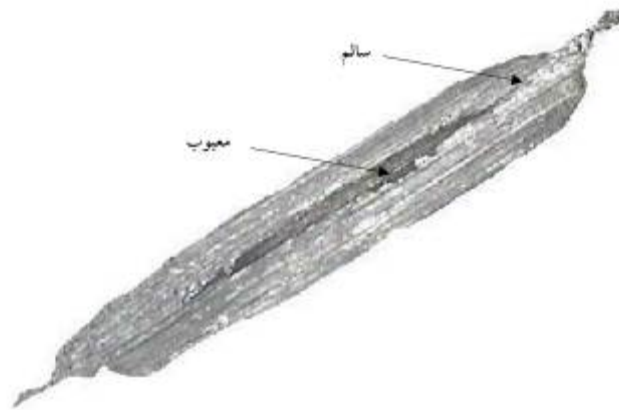
شکل ۲: تصویر شماتیک دستگاه آزمون خوردگی سایشی؛ الف) نمای کلی ب) مسیر حرکت پین روی نمونه



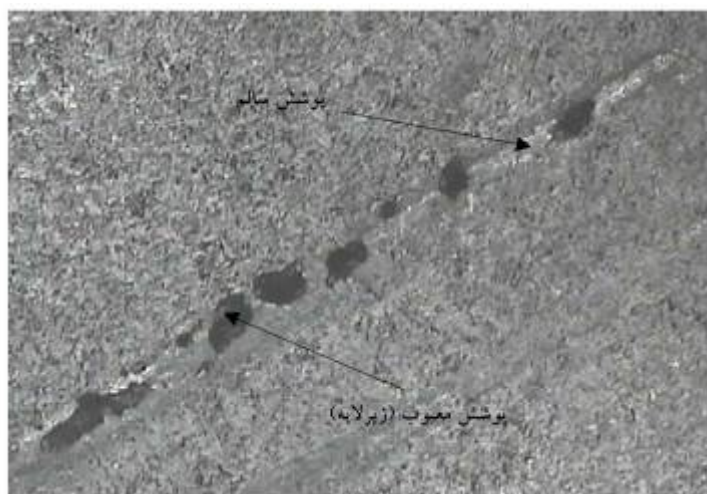
شکل ۳:



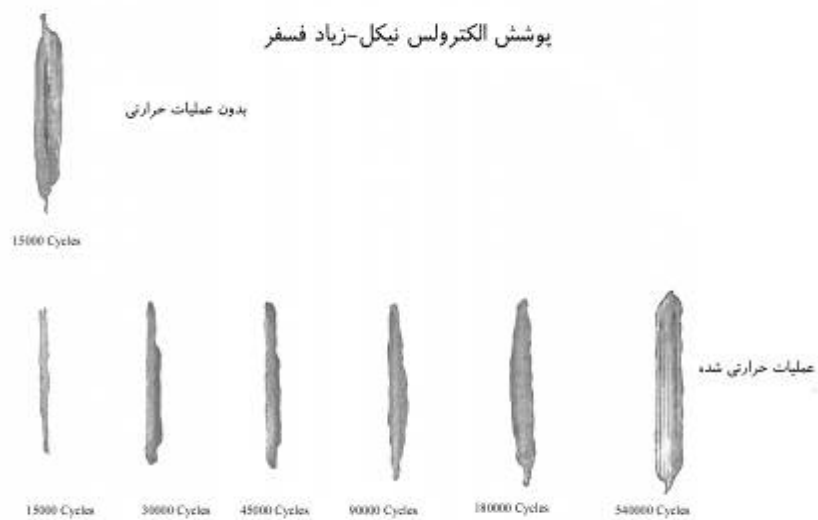
شکل ۴:



شکل ۵: پوشش الکترولس نیکل زیاد فسفر



شکل ۶: سطح پوشش الکترولس Ni-P بعد از آزمون خوردگی سایشی



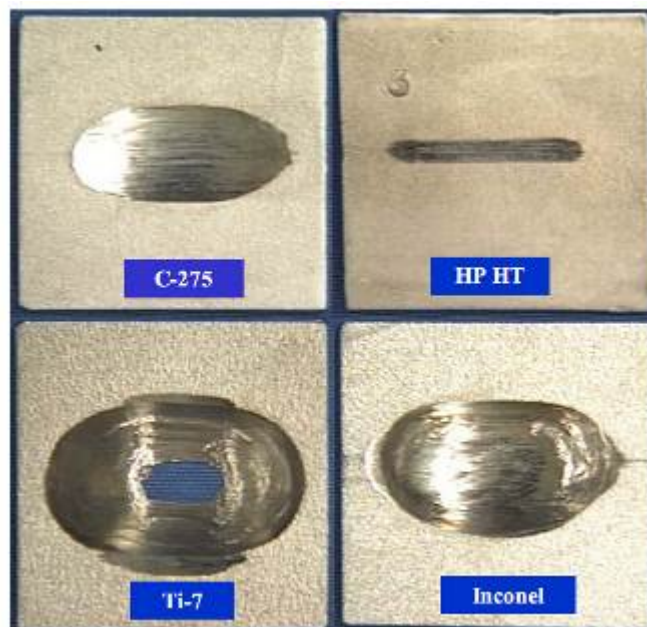
شکل ۷: تصویر مسیر سایش پوشش الکترولس نیکل-زیاد فسفر در شرایط با و بدون عملیات حرارتی



شکل ۸: تصویر مسیر سایش پوشش الکترولس نیکل-متوسط فسفر در شرایط با و بدون عملیات حرارتی



شکل ۹: تصویر مسیر سایش پوشش الکترولس نیکل-کم فسفر در شرایط با و بدون عملیات حرارتی



شکل ۱۰: تصویر مسیر سایش پوشش الکترولس نیکل زیاد فسفر در مقایسه با آلیاژهای C-۲۷۵، Ti-۷ و اینکونل بعد از ۵۴۰۰۰ دور