چهاردهمین سمینار ملی مهندسی سطح
اصفهان
۱۶ و ۱۷ مهرماه ۱۳۹۲
انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

بررسی و مقایسه رفتار اکسیداسیون AZ91C بدون پوشش و به همراه پوشش الکترولس نیکل-فسفر

محمد قادری[۱]، حمید ایزدی[۲]، اکبر چمی[۳]، پوریا صفایی[۴]

[۱]. اصفهان، نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، دانشکده مواد (کارشناس ارشد مهندسی مواد)
[۲]. اصفهان، شاهین‌شهر، شرکت هواپیماسازی ایران-هسا (کارشناس ارشد مهندسی مواد)
[۳]. اصفهان، شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، دانشکده مواد (دانشجوی ارشد مهندسی مواد)
[۴]. اصفهان، شاهین‌شهر، شرکت هواپیماسازی ایران-هسا (کارشناس ارشد مهندسی مواد)

چکیده

در این تحقیق به بررسی رفتار اکسیداسیون آلیاژ منیزیم AZ91C بدون پوشش و نیز رفتار اکسیداسیون AZ91C همراه با پوشش الکترولس نیکل-فسفر توسط دستگاه آنالیز وزن سنجی حرارتی تحت شرایط ایزوترم در دمای ۴۰۰ °C و مدت ۱۵۰۰ ثانیه با ورودی اتمسفر محیط انجام گرفته است. مطالعات نشان می‌دهد نمونه بدون پوشش ۰/۵۵mg و نمونه پوشش دار ۰/۴mg افزایش وزن داشته است. تصاویر XRD نشان می‌دهد عامل اصلی افزایش وزن برای نمونه بدون پوشش و پوشش‌دار به ترتیب تشکیل MgO و NiO بوده است. نتایج منحنی دستگاه TGA نشان می‌دهد که سینتیک اکسیداسیون نمونه بدون پوشش به صورت اکسیداسیون خطی و با شیب ۲۹ ° می‌باشد در صورتی که سینتیک اکسیداسیون نمونه پوشش‌دار به صورت اکسیداسیون سهمی با شیب ۲۱ ° می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ AZ91C؛ الکترولس؛ نیکل؛ اکسیداسیون؛ آنالیز وزن سنجی حرارتی؛ سینتیک.

[1]. Mo.ghaderi@yahoo.com

مقدمه

با در نظر گرفتن مشخصات منیزیم می‌توان به خصوصیت وزن مخصوص پایین، استحکام بالا، انعطاف پذیری خوب آن اشاره کرد. این خواص منیزیم و آلیاژهای آن باعث شده که در صنایع مختلف به خصوص صنایع هوا فضا به دلیل وزن مخصوص فوق العاده پایین آن توجه خاصی شود. منیزیم در مقایسه با آلومینیم دارای استحکام تقریباً برابری است در صورتی که وزن مخصوص آن تقریباً دوسوم آلومینیم است[۱]. تاثیرات شدید عملیات حرارتی در بهبود استحکام کششی آن باعث گسترده‌تر شدن مصرف منیزیم برای صنایعی که کاهش وزن برای آنها مهم می‌باشد خصوصاً صنایع هواپیماسازی سبک سازی، صنایع دوربین، لب تاپ و غیره شده است[۲-۳]. به علت کم بودن محدوده دمایی بین نقطه ذوب و نقطه جوش این فلز، کاربرد آلیاژهای منیزیم در دماهای بالا محدود می‌باشد. بخصوص این که این فلز با اکسیژن به شدت واکنش پذیر بوده و شدت اکسیداسیون زیاد آن در مواردی باعث بروز انفجارهای عظیم می‌شود. در واقع منیزیم فشار بخار بالایی دارد و کنترل آن در دماهای بالا بخصوص در صنایع هوایی که با دمای بالا سروکار دارد دشوار است. آلیاژهای منیزیم به‌عنوان مواد مهندسی مزایای زیادی دارند و محدودیت آنها مثل استحکام خستگی کم، مقاومت به سایش و خوردگی پایین می‌باشد. به اصطلاح آلیاژها با خلوص بالا مقاومت به‌خوردگی بهتری از خود نشان می دهند، اگر چه حفاظت سطحی اضافی معمولاً مورد نیاز می‌باشد[۴]. استفاده از پوشش الکترولس نیکل-فسفر آلیاژهای منیزیم را در برابر اکسیداسیون در دمای بالا و شرایط خورنده بهبود می‌بخشد. در صنایع مختلف به خصوص هواپیما سازی ایران-هسا از پوشش‌های تبدیلی نظیر آندایزینگ (Dow 17)، کروماته و فسفاته کردن برای افزایش مقاومت به‌خوردگی و به ویژه جلوگیری از اکسیداسیون قطعات ریخته‌گی بالگرد نظیر بازوهای رابط، پوسته روغن، گیر بکس و غیره استفاده می‌شود. از مزایای مهم این نوع پوشش‌دهی می‌توان به رسوب یکنواخت پوشش بر روی تمام سطح و پوشش‌دهی قطعات پیچیده که دارای حفرات ریز می باشند اشاره کرد. لذا در این تحقیق به بررسی نقش پوشش الکترولس نیکل با ضخامت کم بر روی آلیاژ پرکاربرد منیزیم AZ91C و مقایسه آن با نمونه بدون پوشش پرداخته شده است.

مواد و روش تحقیق

فلز مورد مطالعه، آلیاژ AZ91C با مشخصات آنالیز عنصری موجود در جدول ۱ می‌باشد. به منظور بررسی رفتار اکسیداسیون آلیاژ منیزیم (AZ91C) بدون پوشش و با پوشش الکترولس، دو عدد نمونه با ابعاد ۱×۱×۳ میلیمتر بریده شده است. نمونه ها توسط یک ترازوی دقیق با دقت ۰/۱mg اندازه‌گیری شده و تا جای ممکن وزن دو نمونه یکسان در نظر گرفته شده است. به منظور کاهش نویزهای دستگاه آنالیز وزن سنجی حرارتی یا TGA، هر دو نمونه با استفاده از سنباده‌های شماره ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ و همچنین صفحه پولیش نمدی توسط آلومینای نرم پرداخت گردید. از آنجایی که آلیاژهای منیزیم بسیار فعال می باشد، نمونه بدون پوشش قبل از انجام آزمون

اکسیداسیون توسط محلول ۱ درصد حجمی اسید نیتریک به مدت ۳۰ ثانیه اکسید زدایی گردید و بلافاصله در دستگاه TGA قرار داده شده است.

برای پیش عملیات آبکاری الکترولس نیکل با زیرلایه AZ91C از NaOH به منظور چربی زدایی و از محلول رقیق HNO_3 به منظور اکسید زدایی استفاده شده است. فعال سازی آلیاژ منیزیم توسط محلول ۴۰٪ حجمی HF به مدت ۱۰ دقیقه انجام شده است. پیش عملیات قبل از آبکاری نمونه آلیاژ منیزیم در جدول ۲ به اختصار توضیح داده شده است. حمام اصلی آبکاری در دمای ۷۵°C در pH=۵/۵ انجام گرفت. به منظور یکنواختی ضخامت پوشش و آبکاری تمام سطوح زیرلایه، نمونه در داخل یک توری کوچک قرار داده شده و توری درون حمام آویران گردیده است. جدول ۳ ترکیب شیمیایی پوشش الکترولس نیکل فسفر را نشان می‌دهد. مدت پوشش دهی ۴۵ دقیقه انتخاب شد. پس از آبکاری به‌منظور عملیات حرارتی رسوبی پوشش نمونه درون کوره تحت اتمسفر آرگون در دمای ۴۰۰°C به مدت یک ساعت قرار داده شده است تا تبدیل فاز آمورف به کریستالی صورت پذیرد.

تست اکسیداسیون توسط دستگاه آنالیز وزن سنجی حرارتی[1] در دمای ۴۰۰°C به مدت ۱۵۰۰ ثانیه تحت شرایط ایزوترم با گاز ورودی هوای معمولی برای هر نمونه به‌طور جداگانه انجام گرفته است.

برای بررسی فازهای تشکیل شده بعد از آزمون اکسیداسیون و استحاله‌های کریستالی پوشش از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شده است.

نتایج و بحث

شکل ۱-الف تصویر میکروسکوپ نوری سطح AZ91C پوشش‌دار را بعد از اچ در محلول اسید کروم-نیتریک و اکتیو کردن با فلورید را نشان می‌دهد. ضخامت پوشش الکترولس نیکل-فسفر به‌صورت یکنواخت در سرتاسر نمونه رسوب کرده است. ضخامت پوشش در این تصویر ۱۲ میکرون اندازه‌گیری شده است. عملیات حرارتی ضمن ایجاد رسوبی از فسفید نیکل (Ni3P)، منجر به ایجاد ساختار کریستالی نیز می گردد. شکل ۱-ب تصویر SEM سطح نمونه AZ91C را نشان می‌دهد. میکروساختار تصویر شامل α اولیه، یوتکتیک α و فاز β (علامت پیکان در شکل ۱-ب) می‌باشد. فاز β یک فاز بین‌فلزی با استوکیومتری ترکیب $Mg_{17}Al_{12}$ است که در هنگام انجماد مغزبندی[2] می‌شوند و نتیجه قابل ملاحظه‌ای در تغییرات توزیع Al و Zn بر میکروساختار آلیاژ AZ91C می گذارد. قبلاً گزارشاتی در مورد تغییرات غلظت Al و Zn در نزدیکی فاز β در شمش ریختگی آلیاژ AZ91C وجود داشته است[۴]. رسوب پوشش الکترولس به صورت نیمه آمورف می‌باشد[۵-۶]. درصد کریستالیزه بودن پوشش الکترولس در شرایط آبکاری با درصد فسفر رسوب کرده در آلیاژ پوشش رابطه غیر مستقیم دارد [۷-۸]. با افزایش درصد فسفر پوشش در شرایط آبکاری، فاز آمورف بیشتری نسبت به درصد فسفر

[1] - Thermal Gravimetric Analysis
[2] - coring

کمتر تشکیل می‌شود. منحنی XRD پوشش الکترولس بعد از عملیات حرارتی در شکل ۲-الف آورده شده است. مشاهده می‌شود پیک فاز کریستالی نیکل در این شرایط ایجاد شده است. فازهای نیمه پایدار فسفید نیکل شامل Ni، Ni_3PNi و $Ni_{12}P_5$ می‌باشد.

شکل ۳ و ۴ به ترتیب منحنی اکسیداسیون نمونه AZ91C بدون پوشش و AZ91C همراه با پوشش الکترولس نیکل با ۱۲ میکرون ضخامت تحت دمای $400^{\circ}C$ به مدت ۱۵۰۰ ثانیه را نشان می‌دهد. انتخاب حداکثر دمای $400^{\circ}C$ به علت بالابودن فشار بخار منیزیم و خطر انفجار ناشی از اکسیداسیون شدید منیزیم می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود نمونه بدون پوشش میزان تغییرات وزن بیشتری نسبت به نمونه پوشش دار داشته است. افزایش وزن برای نمونه AZ91C در زمانهای اولیه آزمون تا پایان با شیب تقریباً یکسانی افزایش یافته است به‌طوری‌که به ترتیب بعد از گذشت ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۵۰۰ ثانیه افزایش وزن در دمای ایزوترم $400^{\circ}C$ حدود ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴۲، ۰/۵ و ۰/۵۵میلی‌گرم بوده است. میانگین شیب افزایش وزن در این نمونه 29° و با معادله خط (Y=0.0004) و با عرض از مبدا صفر می‌باشد. تغییرات وزن در فواصل ۱۲۰۰ تا ۱۵۰۰ ثانیه با شیب کمتری افزایش یافته است. افزایش وزن نمونه بدون پوشش را می‌توان به‌علت اکسیداسیون سطح نمونه و تشکیل فازهای اکسید منیزیم نسبت داد. با افزایش زمان، فازهای اکسید سطحی رشد کرده و گسترش می‌یابد و پس از گذشت زمان، سطح موثر فلز در معرض اکسیژن کاهش می‌یابد. می‌توان علت کاهش اندک شیب افزایش وزن را در زمان‌های بالا به رشد اکسید فلزی روی سطح نمونه نسبت داد. هرچند اکسیدهای منیزیم (MgO) متخلخل و قابل نفوذ می‌باشند[۹] ولی بر روی تغییرات وزن تاثیر اندکی داشته است. در تصاویر منحنی XRD از سطح نمونه AZ91C بدون پوشش بعد از آزمون TGA آورده شده است. در مقایسه بین منحنی XRD قبل و بعد از آزمون اکسیداسیون (شکل ۵) نتایج نشان می‌دهد پیک فاز اکسید منیزیم (MgO) بر روی سطح نمونه بدون پوشش (شکل ۵-ب) ایجاد شده است در حالی‌که در شکل ۵-الف پیک MgO دیده نمی‌شود.

در نمونه AZ91C همراه با پوشش الکترولس افزایش وزن نیز صورت گرفته است. افزایش وزن در نمونه پوشش دار نسبت به بدون پوشش کمتر بوده است. برخلاف نمونه بدون پوشش، تغییرات وزن در زمان‌های اولیه آزمون کم بوده و به تدریج افزایش یافته است. میانگین شیب افزایش وزن در نمونه پوشش‌دار حدود 21° و با معادله خط (Y=0.0003) و عرض از مبدا صفر می باشد به‌طوری‌که به ترتیب در زمان‌های ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۵۰۰ ثانیه افزایش وزن در دمای ایزوترم $400^{\circ}C$ حدود ۰/۱، ۰/۲۸، ۰/۳۱، ۰/۴ و ۰/۴ میلی‌گرم می‌باشد. با مقایسه نسبت تغییرات وزن بین دو نمونه می‌توان در یافت سرعت اکسیداسیون نمونه پوشش الکترولس داده شده مقاومت به اکسیداسیون بیشتری داشته و با افزایش زمان، منحنی سهمی می‌شود و اکسیداسیون نمونه بدون پوشش به صورت خطی می‌باشد. نتایج XRD نمونه AZ91C با پوشش الکترولس بعد از آزمون اکسیداسیون در دستگاه TGA نشان می‌دهد مقادیری اکسید نیکل به صورت NiO روی سطح پوشش ایجاد شده است.

نتیجه‌گیری

۱) افزایش وزن نمونه در دمای ایزوترم ۴۰۰°C در مدت ۱۵۰۰ ثانیه تحت اتمسفر محیط برای نمونهAZ91C بدون پوشش حدود ۰/۵۵mg و برای نمونه با پوشش الکترولس نیکل-فسفر با ضخامت ۱۲µm حدود ۰/۴mg بوده است.

۲) شیب تغییرات وزن در منحنی TGA برای نمونه AZ91C بدون پوشش ۲۹° و برای نمونه با پوشش الکترولس ۲۱° بوده است.

۳) منحنی اکسیداسیون نمونه AZ91C بدون پوشش به صورت خطی و منحنی اکسیداسیون نمونه با پوشش الکترولس به صورت سهمی ایجاد شده است.

۴) اکسیدهای ایجاد شده روی سطح نمونه AZ91C بدون پوشش از نوع MgO و برای نمونه با پوشش الکترولس نیکل از نوع NiO بوده است.

تشکر و قدردانی

از تمامی کارمندان محترم در بخش ریخته‌گری و آزمایشگاه مرکزی شرکت هواپیما سازی ایران-هسا که زحمت تهیه نمونه‌ها و آماده سازی‌های اولیه را کشیده‌اند تشکر و قدر دانی می‌نمایم. همچنین از جناب آقای مهندس ناجی و مهندس هادی که در بخش پژوهش یاور و پشتیبان نویسندگان این مقاله بوده اند قدردانی می کنم.

مراجع

1. D. Huang, G. Zhang, 'Research on the inhibition mechanism of tetraphenyl-porphyrin on AZ91D' *Corrosion Science*, 63, 2012, 367-378
2. S. Yang, W. Zhang, 'Preparation and characterization of a double-layer coating on magnesium alloy AZ91D' *Electrochimica Acta*, 55, 2010, 3376–3383
3. R. Winston Revie, Corrosion handbook, Wiley, Canada, 2011
4. D. Vojtech, M. Novak, 'Tribological properties of heat-treated electroless Ni–P coatings on AZ91 alloy', *Applied Surface Science*, 257, 2011, 9982– 9985
5. Z.C Wang, F. Jia, 'Direct electroless nickel–boron plating on AZ91D magnesium alloy' *Surface & Coatings Technology*, 206, 2012, 3676–3685
6. R. Ambat, W. Zhou, 'Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters' *Surface and Coatings Technology*, 179, 2004, 124–134
7. J. Sudagar, L. Jian-she, 'High corrosion resistance of electroless Ni-P with chromium-free conversion pre-treatments on AZ91D magnesium alloy' Trans. Nonferrous Metal, 21, 2011, 921-928

8. M. Manna, ‘Effect of high temperature oxide scale on steel surface for electroless nickel plating process and characterization of coatings’ Surface & Coatings Technology 204, 2010, 1842–1846
9. Xiu-Bo Liu, Y.U. Rong-Li, ‘Microstructure and high-temperature wear and oxidation resistance’ Alloys and Compounds 439, 2007, 279–286

جدول ۱: ترکیب شیمیایی نمونهAZ91C- مطابق با ASTM B80

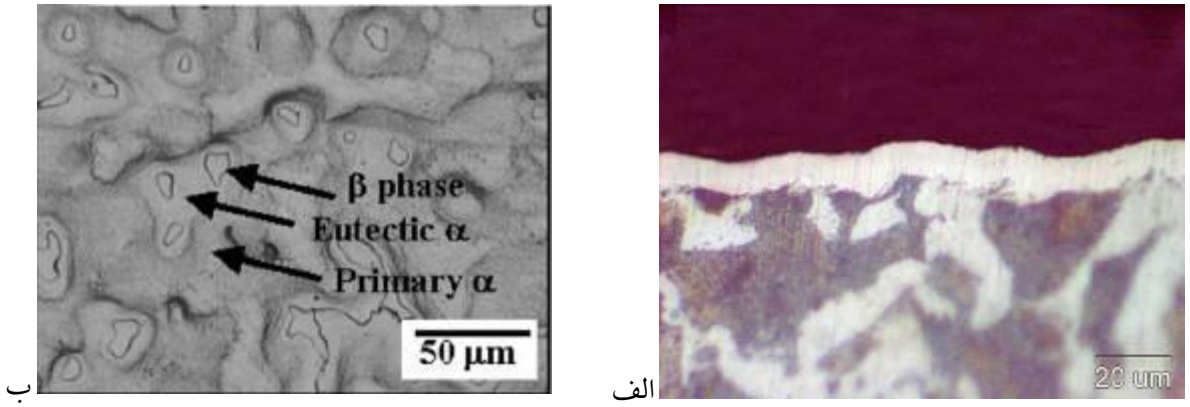
استاندارد ASTM	ترکیب شیمیایی							
AZ91C	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Total impurities
درصد	remainder	۸/۱-۹/۳	۰/۱۰-۰/۴۰	۰/۱۳-۰/۳۵	۰/۳۰	۰/۱۰	۰/۰۱	۰/۳

جدول۲: پیش عملیات پوشش دهی الکترولس نیکل-فسفر برای زیرلایه منیزیم AZ91C

مراحل	ترکیبات	غلظت (mg/L)	زمان (دقیقه)	دما ($^{\circ}C$)
چربی زدایی	NaOH	۳۰	۷	۵۵
اکسید زدایی	HNO_3	۱	۱	۲۵
فعال سازی	HF	۳۰۰	۱۰	۲۵

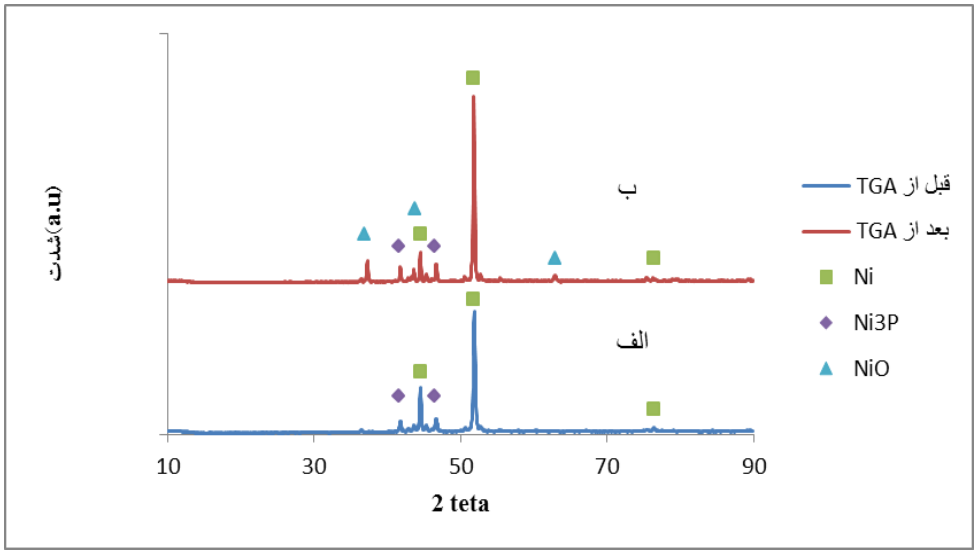
جدول ۳: مشخصات و ترکیبات آبکاری الکترولس نیکل-فسفر

ترکیبات	مقدار ($ml.L^{-1}$)
$NiSO_4.6H_2O$	۱۶
$NaPO_2H_2$	۱۶
$Na_4O_7P_2$	۶۰
NH_4OH (38%)	۸
پایدار کننده	۰/۰۰۴
HF	۱۲
دما = ۷۵ $^{\circ}C$	-
Ph = ۵/۵	-

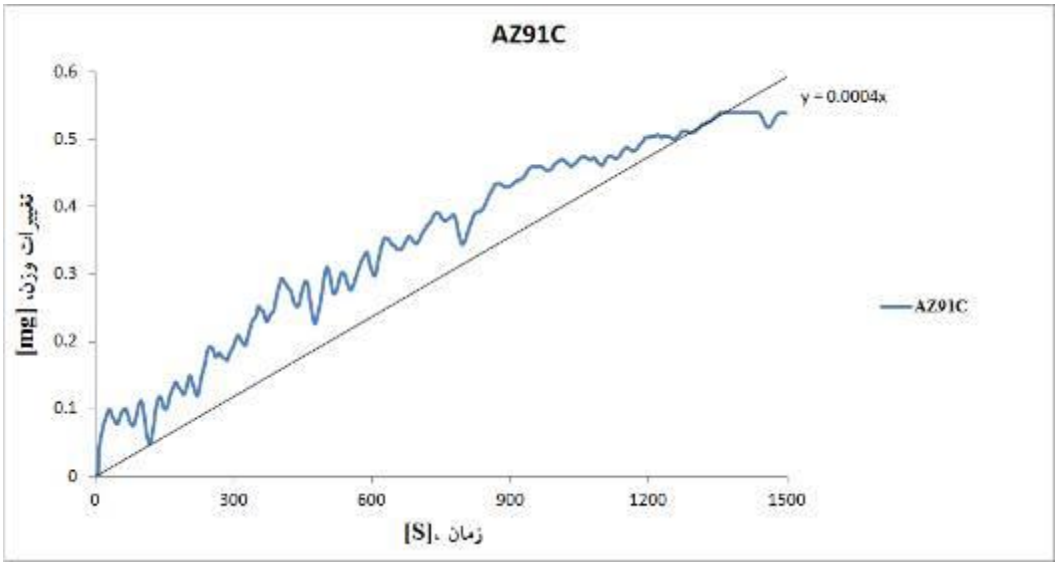


ب الف

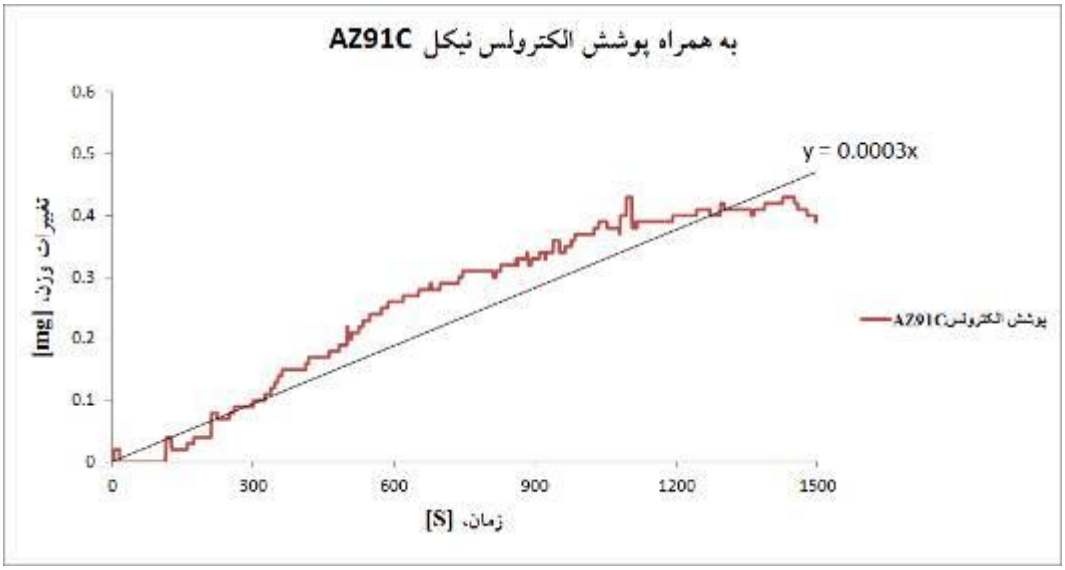
شکل ۱: تصاویر اچ شده نمونه AZ91C الف) تصویر میکروسکوپ نوری سطح مقطع پوشش الکترولس بزرگ‌نمایی ۷۵۰X ب) تصویر SEM سطح نمونه AZ91C



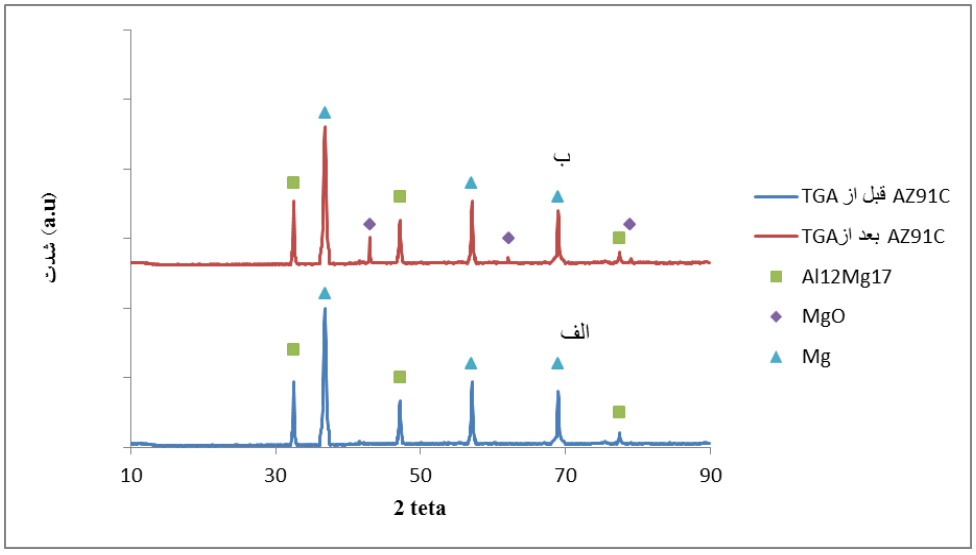
شکل ۲: منحنی XRD پوشش الکترولس نیکل-فسفر الف) قبل از آزمون TGA ب) بعد از آزمون TGA



شکل ۳: منحنی نمونه AZ91C بدون پوشش در آزمون TGA در دمای ۴۰۰ °C به مدت ۱۵۰۰s



شکل ۴: منحنی نمونه AZ91C همراه با پوشش الکترولس نیکل در آزمون TGA در دمای ۴۰۰ °C به مدت ۱۵۰۰s



شکل ۵: منحنی XRD نمونه AZ91C بدون پوشش؛ الف) قبل از آزمون TGA ب) بعد از آزمون TGA