پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح
پژوهشگاه مواد و انرژی
مهرماه ۱۳۹۳
انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

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

محمد قادری[1]

[1]دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، نجف آباد، ایران

**چکیده**

در این تحقیق رفتار خوردگی سایشی پوشش الکترولس نیکل کم، متوسط و زیاد فسفر در شرایط بدون عملیات حرارتی و آنیل شده در محلول آب دریا بررسی شد. بدین منظور نمونه‌ها با نیروی ۳۰ N و با فرکانس ۱ Hz به‌صورت Ball-on- Disk تحت آزمون خوردگی سایشی در محلول آب حاوی ۳/۵ درصد کلرید سدیم قرار گرفتند. در مقایسه بین چند آلیاژ مشخص شد که پوشش الکترولس Ni-P بهترین مقاومت را نسبت به آلیاژهای اینکونل، هاستونی C و تیتانیوم 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 دارد.

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

**مقدمه**

یکی از راه‌های تولید نمک، استخراج و تصفیه نمک از آب است. دستگاه تصفیه آب دریا علاوه بر نمک، مواد معدنی دیگری که می‌تواند در صنعت کشاورزی به‌عنوان کود استفاده شود تهیه می‌شود. بدنه دستگاه تصویه در شرایط آب خورنده همراه با ناخالصی‌های مانند شن و ماسه که با سرعت از خطوط لوله دستگاه عبور می‌کنند تحت تاثیر دو عامل خوردگی و سایش قرار می‌گیرد. بمنظور افزایش عمر بدنه این دستگاه‌ها که تحت پدیده erosion-corrosion قرار می‌گیرند 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 پوشش الکترولس نیکل به دلیل چسبندگی و مقاومت به خوردگی بالا توجه زیادی را برای استفاده در شرایط آب دریا به خود اختصاص داده است [۲،۳]. پوشش الکترولس Ni-P مقاومت به خوردگی و سختی بالایی دارد. ترکیب این دو مشخصه باعث می‌شود که در بیشتر کاربردهایی که تحت شرایط خورنده توام با سایش است به‌عنوان پوشش انتخابی مطرح باشد. یکی از شایع‌ترین پدیده‌های خوردگی سایشی می‌توان در صنعت استخراج آب شیرین از آب شور دریا به‌وسیله پمپ‌های قشار قوی اشاره کرد. پوشش الکترولس Ni-P فرایند خود کاتالیتیکی می‌باشد که در محلول‌های الکترولیتی بدون اعمال جریان الکتریکی رسوب می‌یابد. مقدار فسفر این پوشش‌ها می‌تواند به سه دسته کم، متوسط و زیاد فسفر تقسیم‌بندی شوند. میکروساختار پوشش‌های الکترولس بصورت نیمه آمورف و نیمه کریستالی می‌باشند. پوشش الکترولس نیکل زیاد فسفر (۱۰ تا ۱۶ wt. %P) شامل چند فاز بین فلزی است. پوشش با مقدار فسفر بالا دارای مقاومت به خوردگی و سایش بسیار خوبی است. 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 (۵ wt. % P >) عموماً به صورت کریستالی رسوب می‌کند.

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

**مواد و روش تحقیق**

شکل ۱ و ۲ به‌ترتیب تصاویر واقعی و شماتیک دستگاه خوردگی سایشی مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. شماتیک سایش از نوع خطی و حرکت آن به‌صورت رفت و برگشتی است (شکل ۲–ب). سه نوع پوشش الکترولس نیکل کم، متوسط و زیاد فسفر بر روی زیرلایه فولاد AISA 1018 به ابعاد ۶/۳۵ cm × ۳۸/۱ × ۳۸/۱ آبکاری شد. هر کدام از این پوشش‌ها در دو حالت عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰℃ و بدون

عملیات حرارتی مورد مطالعه قرار گرفت. جدول ۱ مشخصات آبکاری 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. پین ساینده دستگاه از نوع کروی (بال) و با متد Ball-on-Disk و از فولاد سخت شده با سختی ۶۹ RC می‌باشد. تنش اعمالی ۳۰N انتخاب شد. آزمون در داخل آب حاوی ۳/۵ درصد NaCl انجام گرفت. 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-5900LV می‌باشد. برای ارزیابی عمق سایش پوشش‌ها از میکروسکوپ نوری مدل Olympus BX61 استفاده شد.

**نتایج و بحث**

نتایج اندازه‌گیری سطح و عمق مسیر سایش پوشش الکترولس نیکل با مقادیر مختلف فسفر در سیکل‌های مختلف آزمون در جدول ۲ و ۳ آورده شده است. با توجه به استاندارد ASTM-G176 ضخامت پوشش‌ها به‌طور متوسط ۸۵±۵µm بدست آمد. همچنین منحنی‌های شکل ۳ مسیرهای سایش در سیکل‌های مختلف آزمون را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود طی ۳۰۰۰ دور نخست آزمون، منطقه سایش با شیب تندی افزایش می‌یابد. این به دلیل ایجاد تنش بیش از اندازه بوسیله تماس بین پین و سطح نمونه در مرحله شروع آزمون می‌باشد. محاسبات تئوری سطح تماس پین و سطح پوشش در این مرحله حدود ۱ GPa می‌باشد.

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

در حالیکه

$$\frac{1}{E^*}=\frac{1-V_1^2}{E_1}+\frac{1-V_2^2}{E_2}\ ,\ \frac{1}{R}=\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\ ,\quad W=\text{بار (N)}$$

$$\frac{1}{E^*}=\frac{1-V_1^2}{E_1}+\frac{1-V_2^2}{E_2}\longrightarrow E^*=115\ \text{GPa}$$

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

$$P_{max}=\left(\frac{6WE^{*2}}{R^2\pi^3}\right)^{\frac{1}{3}}=\left(\frac{6\times29.63\times(115\times10^9)^2}{(9.5\times10^{-3})^2(3.14)^3}\right)^{\frac{1}{3}}=0.94\times10^9\ \text{Pa}\sim1\ \text{GPa}$$

در اینجا W بار اعمالی روی سطح پوشش توسط پین می‌باشد. R شعاع و E مدول الاستیسیته پین است.

در مرحله بعدی به‌علت سایش پوشش بوسیله پین، سطح تماس پین و پوشش افزایش و در نتیجه تنش تماسی کاهش می‌یابد و بدین ترتیب شیب منطقه سایش با افزایش تعداد سیکل آزمون کاهش می‌یابد. به‌طورکلی

عملیات حرارتی پوشش الکترولس Ni-P مقامت به سایش بهتری نسبت به پوشش بدون اعمال عملیات حرارتی دارد. سختی پوشش به‌علت تشکیل ذرات فسفید نیکل در حین عملیات حرارتی است. نتایج تحلیل اندازه‌گیری عمق سایش آزمون این موضوع را اثبات می‌کند. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، پوشش الکترولس Ni-P عملیات حرارتی شده دارای مقاومت به سایش بهتری در برابر عمق سایش دارد. در شکل ۵ به‌علت 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 می‌دهد. استحکام پوشش با زیرلایه نسبتاً بالا بنظر می‌رسد و تنها در قسمت‌های مشخص شده با پیکان در سطح پوشش شکست موضعی و حذف پوشش را شاهد هستیم.

نتایج نشان می‌دهد حجم سایش نمونه الکترولس نیکل کم فسفر قبل و بعد از آزمون تفاوت چندانی ندارد. درحالیکه با افزایش مقدار فسفر در پوشش الکترولس، حجم سایش قبل و بعد از عملیات حرارتی افزایش یافته است. ذرات فسفید نیکل نظیر $Ni_3P$، $Ni_2P$ و $Ni_5P_2$ در عملیات حرارتی پوشش الکترولس نیکل زیاد فسفر نسبت به الکترولس کم فسفر بیشتر تشکیل می‌شود [۴]؛ درنتیجه تاثیر سختی پوشش‌های الکترولس نیکل زیاد فسفر زیادتر 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 خوبی با کمترین تاثیر عمق سایش را از خود نشان می‌دهد. گزارش شده است که فسفر در پوشش الکترولس به‌عنوان 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 ۱۰ 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

۱) 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 است.

۲) 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.

۳) مقاومت پوشش الکترولس از سایر مواد مقاوم و سخت نظیر اینکونل، C-275، Ti-7 بالاتر است. بنابراین به‌عنوان 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, 2009. **486**(1–2): p. L21-L23.
2. Karthikeyan, S., et al., *Wear, Hardness and Corrosion Resistance Characteristics of Tungsten Sulfide Incorporated Electroless Ni-P Coatings.* Procedia Engineering, 2013. **64**(0): p. 720-726.
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, 2008. **202**(19): p. 4868-4874.
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, 2008. **18**(4): p. 819-824.
5. Ramalho, A. and J.C. Miranda, *Friction and wear of electroless NiP and NiP& Nip+PTFE coatings.* Wear, 2005. **259**(7–12): p. 828-834.
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, 2003. **173**(2–3): p. 235-242.
7. Subramanian, C., G. Cavallaro, and G. Winkelman, *Wear maps for titanium nitride coatings deposited on copper and brass with electroless nickel interlayers.* Wear, 2000. **241**(2): p. 228-233.

جدول ۱: مشخصات آبکاری 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

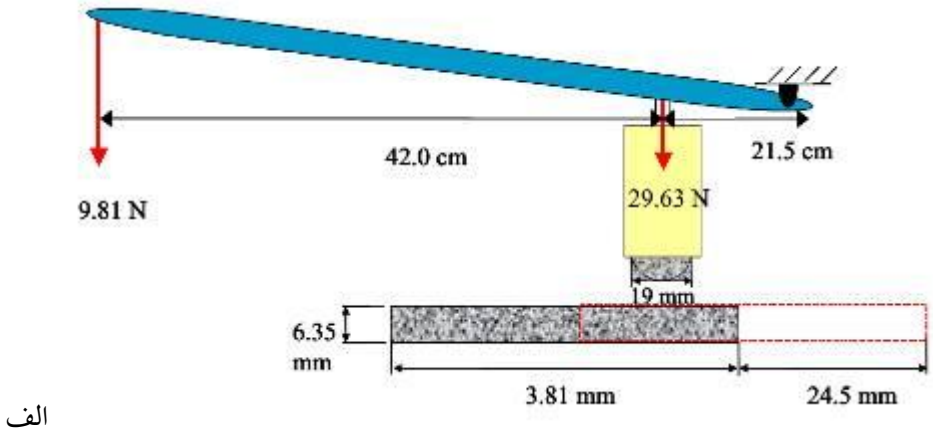
جدول ۲: داده‌های بدست آمده از حجم سایش پوشش الکترولس در منطقه مسیر سایش در سیکل‌های مختلف

| | حجم سایش یافته ($mm^2$) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| نوع پوشش | 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 |

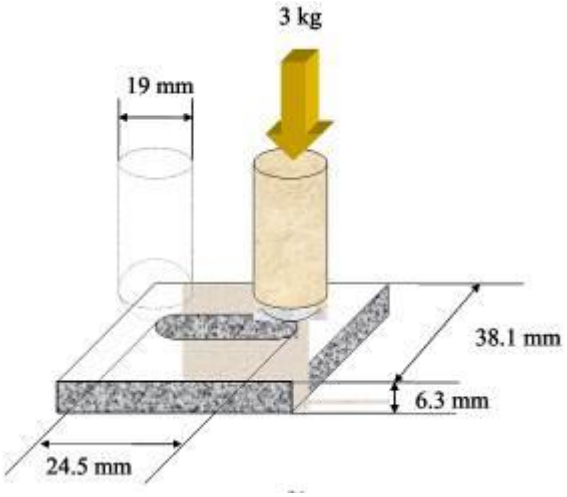
جدول ۳: داده های بدست آمده از عمق سایش پوشش الکترولس در منطقه مسیر سایش در سیکل‌های مختلف

| | عمق سایش یافته (µ) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| نوع پوشش | 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)

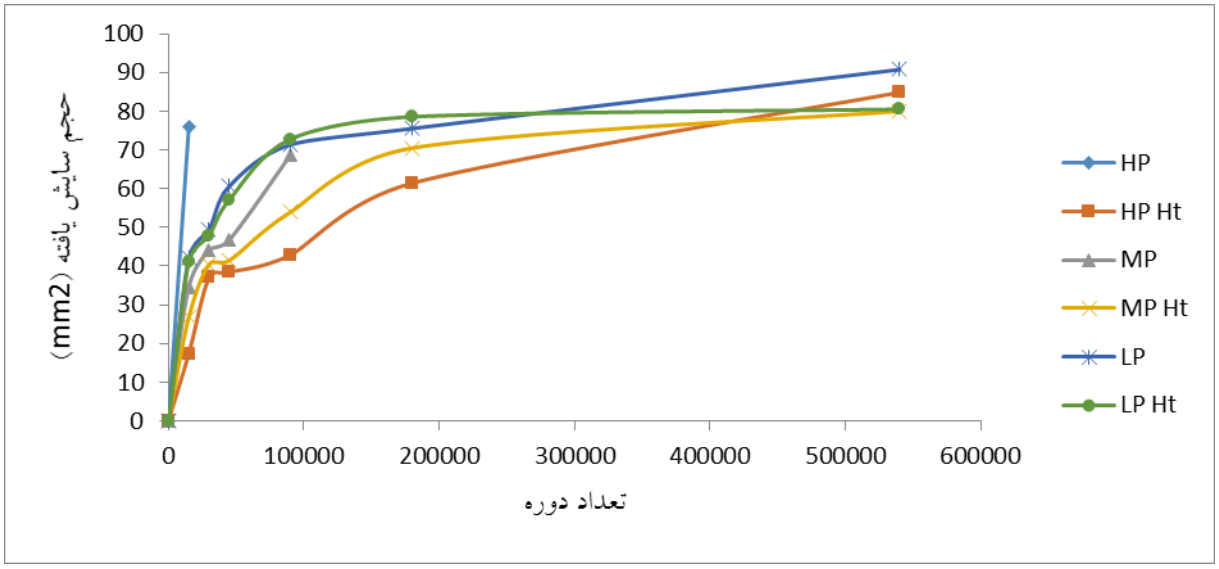



الف

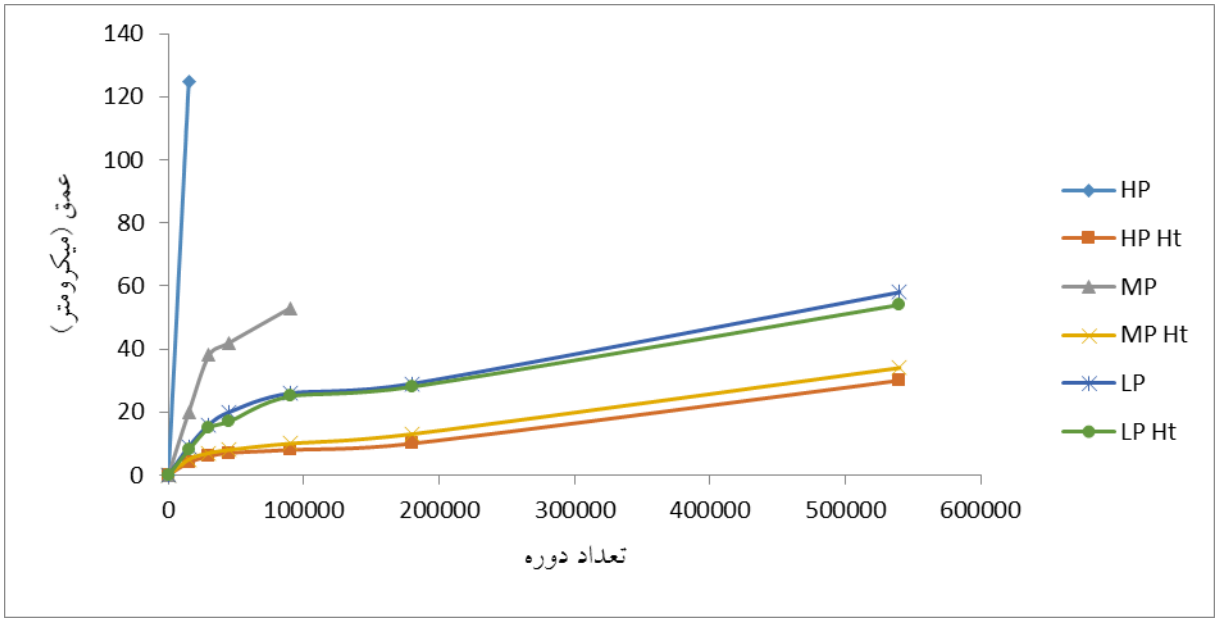



ب

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

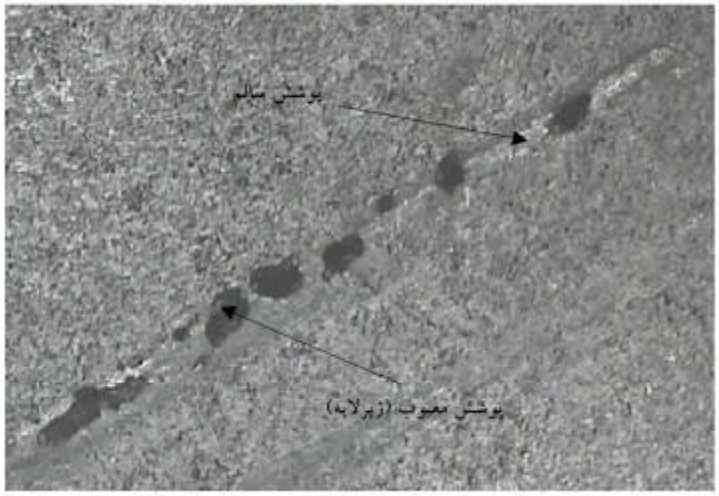



شکل ۳: حجم سایش یافته پوشش‌های الکترولس Ni-P

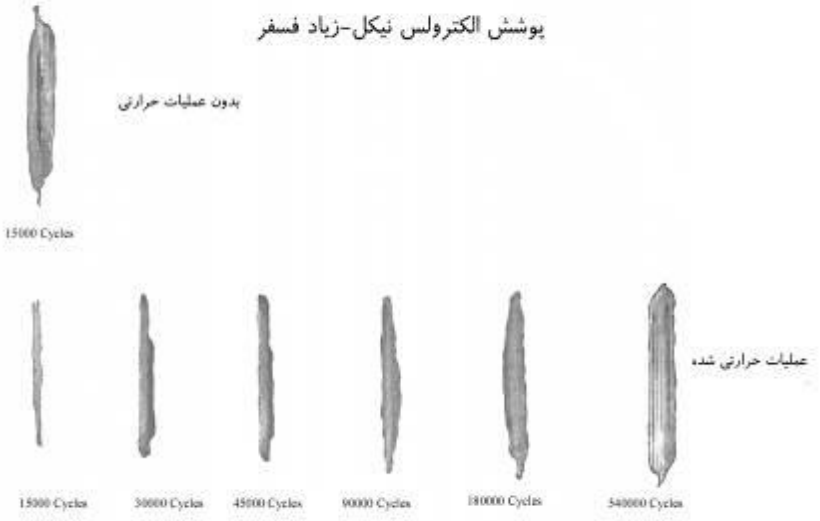



شکل ۴: عمق سایش پوشش‌های الکترولس Ni-P

شکل ۵: پوشش الکترولس نیکل زیاد فسفر

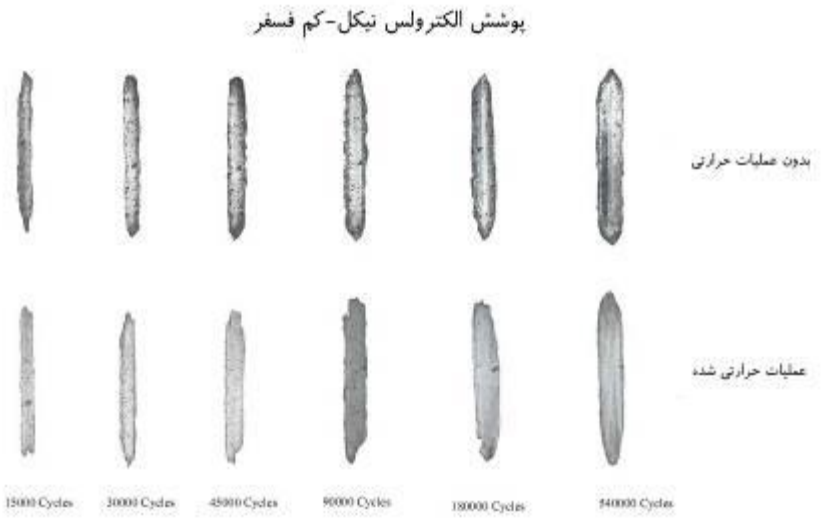



شکل ۶: سطح پوشش الکترولس Ni-P بعد از آزمون خوردگی سایشی

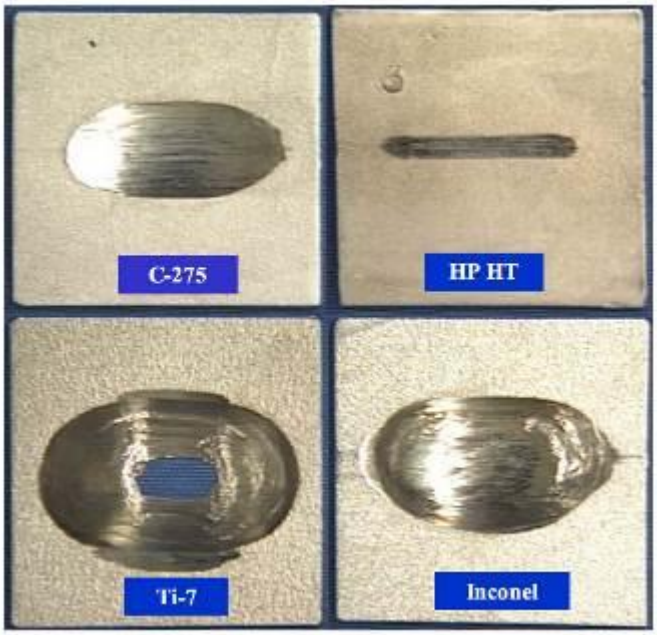



شکل ۷: تصویر مسیر سایش پوشش الکترولس نیکل-زیاد فسفر در شرایط با و بدون عملیات حرارتی

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-275، Ti-7 و اینکونل بعد از ۵۴۰۰۰ دور