

اثر pH و عملیات گرمایی بر مشخصه‌های پوشش کامپوزیتی نانوساختار Ni-P-GO روی آلیاژ AZ31D

مهرداد حناچی، زهرا سادات سید رئوفی⁺*

گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران.

چکیده: در پژوهش حاضر، پوشش نانوکامپوزیتی Ni-P-GO با مقدارها pH متفاوت در یک حمام الکترولس بر سطح آلیاژ AZ31D اعمال شد. پس از اعمال پوشش، عملیات گرمایی در دمای ۴۰۰°C به مدت یک ساعت انجام شد. نتیجه‌های بررسی‌های ریزساختاری به وسیله تفرق پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنج نشر انرژی (EDS) نشان دادند که پوشش با ساختار نیمه بی‌شکل و ریخت‌شناسی گل کلمی روی سطح زیرلایه تشکیل شد. مطابق نتیجه‌های EDS، با افزایش pH حمام الکترولس، میزان فسفر پوشش و جذب نانوصفحه‌ها اکسید گرافن (GO) افزایش یافت. پس از عملیات گرمایی با حفظ ریخت‌شناسی و رشد کلونی‌ها، پوشش به‌طور کامل بلوری شد و ترکیب‌های فسفید نیکل از قبیل Ni_2P ، Ni_3P و Ni_5P_3 تشکیل شد که باعث افزایش سختی شد. نتیجه‌های ریزسختی نشان داد که با افزایش فسفر سختی و چقرمگی پوشش کاهش می‌یابد. با انجام عملیات گرمایی بیشینه سختی به ۱۵۱ HV رسید و چقرمگی تا ۲/۳ (MPa/√m) کاهش یافت. نتیجه‌های آزمون پلاریزاسیون نشان داد که پوشش دهی منجر به افزایش مقاومت به خوردگی زیرلایه و کاهش چگالی خوردگی تا ۰/۴۴۳ $\mu A/cm^2$ می‌شود. هر چند که عملیات گرمایی منجر به کاهش مقاومت به خوردگی در مقایسه با پیش از انجام آن شد. همچنین افزایش فسفر زمینه برای افزایش چگالی لایه هیپوفسفیته و جذب بیشتر GO منجر به افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود.

واژگان کلیدی: آلیاژ منیزیم، نیکل-فسفر-گرافن اکساید، الکترولس، عملیات گرمایی، خوردگی.

KEYWORDS: Magnesium alloy, Nickel-phosphorus-graphene oxide, Electroless, Heat treatment, Corrosion.

مقدمه

افزودن فازهای نرم و سخت به زمینه Ni-P و کامپوزیتی نمودن پوشش منجر به ارتقاء کارایی پوشش شده‌اند [۲]. از فازهای نرم می‌توان به ذره‌های گرافیت و MoS_2 اشاره کرد که از روش خودروانکاری منجر به افزایش مقاومت به سایش پوشش می‌گردند و از فازهای سخت می‌توان به نانو ذره‌های الماس یا ذره‌های SiC اشاره کرد که از روش افزایش سختی منجر به افزایش مقاومت در

پوشش‌های الکترولس Ni-P به‌طور گسترده در بسیاری از صنایع مانند پتروشیمی، صنایع دریایی، هوافضا و نظامی مورد استفاده قرار می‌گیرند. فرایند ارزان، رسوب‌گذاری یکنواخت، رسانش الکتریکی، کیفیت مناسب، قابل لحیم بودن، مقاومت مناسب در برابر سایش و خوردگی منجر به توسعه روزافزون این نوع پوشش‌ها شده است [۱]. چند سالی است که صنعتگران و پژوهشگران از روش

*Email: z.seydraoufi@kia.ac.ir

*عهده‌دار مکاتبات

در پژوهشی دیگر لیبو و همکاران به بررسی ویژگی‌های سایشی و خوردگی پوشش Co-Ni-P-GO پرداختند. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که حضور ذره‌های گرافن اکساید در پوشش علاوه بر افزایش مقاومت به خوردگی، منجر به کاهش اصطکاک و در نتیجه افزایش مقاومت به سایش می‌شود [۱۴].

گزارش‌های نسبتاً زیادی در رابطه با ارتقاء ویژگی‌های سطحی زیر لایه‌های گوناگون پس از اعمال پوشش الکترولس Ni-P ارائه شده است، اما بررسی‌های بسیار کمی در رابطه با ویژگی‌های پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-P-GO انجام شده است و گزارشی در ارتباط با اعمال پوشش Ni-P-GO بر سطح آلیاژهای پایه منیزیم و بررسی ویژگی‌ها به علت آن ارائه نشده است. در این پژوهش نقش حضور اکسید گرافن در پوشش نانو ساختار Ni-P با مقدارهای متفاوت فسفر به عنوان فاز تقویت‌کننده زمینه بر ویژگی‌های مکانیکی و مقاومت به خوردگی پیش و پس از عملیات گرمایی آنیل (بلورسازی) مورد بررسی قرار گرفته است. در واقع در این پژوهش بررسی عامل‌های میزان فسفر، حضور مقدارهای ثابت GO و نقش عملیات گرمایی را در دستور کار خود قرار داده است که این موضوع تازگی پژوهش پیشرو را دوچندان می‌کند. توسعه روزافزون آلیاژهای منیزیم برای کاهش وزن سبب شده تا پژوهش‌های زیادی برای ارتقا ویژگی‌های این آلیاژها گزارش شود. در نتیجه این پژوهش برای ارتقا ویژگی‌های مهندسی و مطلوب آلیاژهای پایه منیزیم انتخاب شد که آبرکاری آن‌ها مشکل است.

بخش تجربی

مواد و آماده‌سازی

در پژوهش حاضر از آلیاژ پایه منیزیم AZ31D در بر دارنده ۰/۰۱ درصد وزنی قلع، ۳/۳۸ درصد وزنی آلومینیوم، ۱/۱۹ درصد وزنی روی، ۰/۴۴ درصد وزنی منگنز، ۰/۰۰۵ درصد وزنی آهن و ۰/۰۰۵ درصد وزنی نیکل به عنوان عناصر آلیاژی به عنوان زیرلایه استفاده شد. برای اجرای پژوهش، قطعه‌های ورقه‌ای شکل در اندازه‌های ۵×۲۰×۲۰ میلی‌متر برای آبرکاری توسط ماشین‌کاری تخلیه الکتریکی برش داده شدند. انتهای این نمونه‌ها به منظور سهولت اجرای پوشش و قرارگیری در حمام آبرکاری، رزوه‌زنی شدند. نمونه‌های آماده شده توسط ورق‌های پوساب SiC تا شماره ۱۲۰۰، پوساب‌زنی شدند. نمونه‌های پوساب زده شده پس از با شستشو با استن، با آب مقطر نیز مورد شستشو قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها در هوا خشک شدند تا سطحی تمیز با زبری مناسب به دست آید.

برابر سایش می‌شوند [۵-۳]. کامپوزیتی نمودن پوشش برای مقاومت در برابر خوردگی با افزودن نانولوله کربنی (CNT) و افزودن فریت کبالت برای ایجاد پوشش با خاصیت مغناطیسی سبب گسترده‌تری کاربرد این نوع از پوشش‌ها شده است [۷۶].

پوشش Ni-P الکترولس به عنوان یک فناوری محبوب برای اصلاح سطح، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. پوشش‌های کامپوزیتی و روش آبرکاری الکترولس به سرعت در حال توسعه هستند، تا جایی که رد حضور آن‌ها را در صنایع گوناگونی مانند خودرو سازی، صنایع نفت و گاز، پتروشیمی، صنایع غذایی و دارویی می‌توان مشاهده نمود. به تازگی راهکارهای جدیدی از قبیل ایجاد پوشش‌های دوگانه الکترولس، آلیاژی نمودن پوشش، کامپوزیتی نمودن پوشش، اصلاح پوشش از روش نفوذ عناصر یا نیتریده و نیتروکربوره کردن در حال توسعه و پیشرفت هستند [۹-۱]. از این میان کامپوزیتی کردن پوشش به صورت عمومی در حال استفاده است. یکی از مواد پر کاربرد برای افزودن به عنوان فاز ثانویه مواد بر پایه کربن هستند. مواد بر پایه کربن با توجه به ویژگی‌های یگانه خود منجر به ارتقا مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش می‌شوند. مطالعه‌ها نشان می‌دهد که پوشش نیکل-فسفر کامپوزیتی شده با ذره‌های گرافیت به دلیل داشتن خاصیت خودروانکاری باعث کاهش ضریب اصطکاک و افزایش مقاومت به سایش می‌شود [۱۰]. یکی دیگر از مواد پایه کربنی الماس است که با توجه به سختی بالای آن می‌تواند مقاومت به سایش را افزایش دهد [۱۱].

در سال‌های اخیر، گرافن به دلیل ویژگی‌های برتر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. اکسید گرافن (GO) دارای ویژگی‌های مشابه به گرافن است اما شامل گروه‌های عملکردی واکنشی یعنی هیدروکسیل، گروه‌های کربوکسیل و اپوکسی است که قابلیت‌های محصر به فرد آن را در مقایسه با خود گرافن بیشتر می‌کند. پراکندگی عالی GO در آب و توزیع یکنواخت در حمام آبرکاری باعث ایجاد یک پوشش کامپوزیتی یکنواخت و متراکم می‌شود. در پژوهشی هوی و وو و همکاران، پوشش کامپوزیت Ni-P-GO را روی سطح فولاد کم کربن اعمال کردند. پوشش به دست آمده از کار آن‌ها با کاهش ضریب اصطکاک توانست نقش مهمی را در افزایش مقاومت به سایش ایفا کند [۱۲].

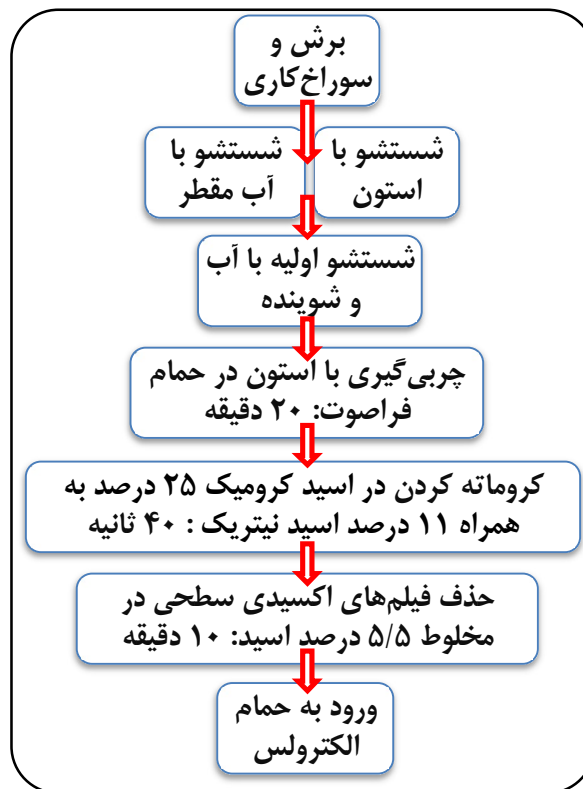
در پژوهشی نوقایی و همکاران رفتار خوردگی و سایشی پوشش‌های الکترولس Ni-P-GO را مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌ها نشان داد که اکسید گرافن در پوشش الکترولس Ni-P سبب افزایش ریزسختی و همچنین افزایش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود [۱۳].

پیش از شروع فرایند پوشش دهی، به محلول اضافه شد. به منظور پوشش دهی نمونه‌های دارای GO، مقدار ۵ g/L نیز GO به محلول فوق افزوده شده و محلول فوق به منظور حصول پراکندگی مناسب ذره‌های GO در محلول، به مدت ۱ ساعت در حمام فراصوت به همراه سورفکتانت SDS (sodium dodecyl sulfate) قرار گرفت.

ویژگی‌های تریبولوژیکی، سختی و مقاومت در برابر خوردگی این پوشش‌ها به‌طور کامل متأثر از تغییرهای pH می‌باشد در نتیجه کنترل pH این محلول‌ها بسیار مهم است [۱۶]. به هنگام ترسیب پوشش با گذشت زمان pH محلول تغییر می‌کند که به‌طور مرتب با افزودن NaOH رقیق مقدار pH کنترل می‌شود. به منظور اندازه‌گیری pH از دستگاه pH متر دیجیتال با دقت ۰/۰۱ استفاده شد. با توجه به پتانسیل بالای زیرلایه اعمال پوشش Ni-P بر روی آلیاژ AZ31D نیازمند یک کاتالیست است تا واکنش شیمیایی شروع شود. از یک ناخن آهنی کوچک به عنوان کاتالیست واکنش استفاده شد. کاتالیست مذکور به مدت ۲۰ ثانیه در دما و pH تنظیم شده، وارد حمام آبکاری گشت. پس از این که محلول الکتروسل به دما و pH مورد نظر رسانده شد، برای جلوگیری از ته‌نشین شدن ذره‌ها در حمام در طی فرایند آبکاری از سیستم همزن مغناطیسی با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه استفاده گردید. نمونه‌ها به مدت یک ساعت در حمام با شرایط ذکر شده قرار گرفتند. نمونه‌ها پس از اتمام فرایند آبکاری الکتروسل به وسیله آب مقطر و پس از آن آب دیونیزه شده مورد شستشو قرار گرفتند. نمونه‌ها پس از خشک شدن در یک دسیکاتور دارای سلیکا جاذب قرار گرفتند تا سطح آن‌ها بدون آسیب و تغییر برای گام‌های بعدی پژوهش آماده باشند. نظر به این که در این تحقیق از پوشش‌های الکتروسل Ni-P با سه بازه درصد فسفر کم‌تر از ۶ بین ۶ تا ۱۰ و بیش‌تر از ۱۰ استفاده گردید، در طی تشکیل پوشش الکتروسل نیکل-فسفر مقدار pH به ترتیب ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵ ثابت نگه داشته شد.

عملیات گرمایی

نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت تحت عملیات گرمایی قرار گرفتند. برای عملیات گرمایی از یک کوره تیوبی تحت اتمسفر گاز محافظ آرگون صنعتی با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد استفاده شد. پس از انجام عملیات گرمایی، نمونه‌ها به‌طور یکسان به منظور جلوگیری از ترک انقباضی در هوا خشک شدند. در جدول ۱ نام‌گذاری نمونه‌ها بر اساس متغیرهای فرایند انجام شده است.



شکل ۱ - مرحله‌ها آماده سازی زیرلایه

در نهایت، مرحله‌های فعال‌سازی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM B480 انجام شد [۱۵]. در شکل ۱، مرحله‌های آماده‌سازی زیرلایه پیش از اجرای پوشش به صورت شماتیک آورده شده است.

پوشش دهی

برای ایجاد پوشش الکتروسل Ni-P در ابتدا حمام آبکاری تهیه شد. ترکیب شیمیایی حمام مورد استفاده در این پژوهش دارای ۳۰ g/L از $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، ۲۵ g/L از $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، ۲۵ g/L از CH_3COONa ، ۲۰ g/L از Lactic acid و ۵ g/L از GO بود. برای انجام عملیات پوشش دهی از بشر ۶۰۰ ml پیرکس به عنوان مخزن حمام استفاده گردید. لازم به ذکر است که با افزودن آب دیونیزه به‌طور مداوم به حمام در حین پوشش دهی، حجم حمام ۵۰۰ ml ثابت نگه‌داشته شد تا تبخیر آب در طی عملیات پوشش دهی جبران شود. فرایند آبکاری در بازه دمایی ۸۵ تا ۹۰ درجه سلسیوس انجام شد. به منظور گرم کردن محلول الکتروسل و رساندن به دمای مورد نیاز از هیتر آزمایشگاهی مقاوم‌تری استفاده گردید. به دلیل اکسید شدن سطح نمونه‌های منیزیم طی فرایند الکتروسل، مقدار ۰/۶ درصد HF

این معادله زمانی که لایه‌ای سخت روی زیرلایه نرم‌تر (مثل پژوهش حاضر) پوشش داده شده است کاربرد دارد [۱۸، ۱۷].

$$\frac{H_c}{H_s} = 1 + \left(\frac{H_f}{H_s} - 1\right) \times \exp\left[\frac{(H_f/H_s) \times H_i}{(Y_f/Y_s)(E_f/E_s)^{1/2} \times H_d}\right] \quad (1)$$

که در آن E_f مدول کشسانی پوشش بر حسب (MPa)، Y_f استحکام تسلیم پوشش بر حسب (MPa)، H_s سختی پوشش بر حسب (MPa)، E_s مدول کشسانی زیرلایه بر حسب (MPa)، Y_s استحکام تسلیم زیرلایه بر حسب (MPa)، H_s سختی زیرلایه بر حسب (MPa)، H_c سختی موثر بر حسب (H.v)، H_i عمق نفوذ بر حسب (μm) و H_d عمق نفوذ بر حسب (μm) است. معادله (۱) را می‌توان به صورت معادله (۲) خلاصه نمود:

$$v = k_1 + K_2 \cdot \beta \quad (2)$$

که:

$$v = \ln\left(\frac{H_c}{H_s} - 1\right) \quad (3)$$

k_1 و k_2 در معادله (۳) ثوابتی هستند که برابرند با:

$$k_1 = \ln\left(\frac{H_f}{H_s} - 1\right) \quad (4)$$

$$K_2 = \left[\frac{(H_f/H_s)}{(Y_f/Y_s)(E_f/E_s)^{1/2}}\right] \quad (5)$$

با توجه به این نکته که ضخامت پوشش می‌تواند از یک نمونه به نمونه‌ای دیگر یا در قسمت‌های گوناگون پوشش یک نمونه متفاوت باشد، این نسبت عمق فرو رفتن نفوذکننده (h_i) بر ضخامت لایه (h_d) است که می‌تواند برای مقایسه ریزسختی پوشش‌ها معیار واقع شود. در معادله (۲)، β بیانگر همین نسبت و از معادله (۶) قابل محاسبه است.

$$\beta = \frac{h_i}{h_d} \quad (6)$$

نفوذکننده ویکرز از یک الماس هرمی شکل با قاعده مربعی تشکیل شده که زاویه میان سطوح مقابل هرم برابر 136° است. به دنبال فرو رفتن نفوذکننده در اثر نیروی بارگذاری به درون ماده، اثری تقریباً مربعی شکل به جا می‌ماند که میانگین قطرهای این اثر اندازه‌گیری شده و براساس آن می‌توان مساحت سطح مایل را حساب و بر اساس معادله (۷) ریزسختی نمونه مورد نظر را به دست آورد.

$$HV = \frac{F_a}{A_p} = \frac{2 F_a \sin 68^\circ}{d^2} = \frac{1.8544 F_a}{d^2} \quad (7)$$

که در این معادله F_a نیروی اعمال شده بر حسب Kgf و d میانگین قطرها بر حسب میلی‌متر می‌باشد. میزان عمق فرو رفتن نفوذکننده ویکرز را نیز می‌توان به راحتی از معادله (۸) به دست آورد [۱۵].

جدول ۱ - نام‌گذاری نمونه‌ها بر اساس متغیرهای انجام فرایند

شماره نمونه	pH حمام	دمای آنیل ($^\circ\text{C}$)
N0	زیرلایه	
N1	۳/۵	بدون عملیات گرمایی
N2	۴/۵	بدون عملیات گرمایی
N3	۵/۵	بدون عملیات گرمایی
N4	۳/۵	۴۰۰
N5	۴/۵	۴۰۰
N6	۵/۵	۴۰۰

بررسی فازی و ریزساختاری

نمونه‌های پوشش داده شده پیش و پس از عملیات گرمایی مورد بررسی فازی قرار گرفتند. الگوی تفرق پرتو ایکس (XRD) به وسیله دستگاه هلندی Philips X-pert و با استفاده از لامپ $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ به دست آمد. الگوهای به دست آمده برای شناسایی هر یک از فازهای احتمالی توسط نرم افزار X-pert مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. پس از تطبیق امتیاز هر پیک با کارت‌های موجود در حافظه نرم‌افزار، فازهای موجود شناسایی شدند. برای بررسی ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت اهل جمهوری چک TESCAN مدل VEGA TS5130MM با ولتاژ کاری ۲۰ کیلوولت استفاده شد. برای تصویر برداری از مود الکترون ثانویه استفاده شد. ضمناً دستگاه مجهز به آنالیز عنصری با استفاده از اشعه ایکس (EDS) بود که برای بررسی عنصری سطح پوشش از آن استفاده شد.

بررسی ویژگی‌های مکانیکی

به منظور بررسی ریزسختی پوشش‌ها، ریزسختی سطح آن‌ها به کمک دستگاه ایرانی کوپا مدل MH4 مورد بررسی قرار گرفت. از آن جا که ضخامت پوشش مورد نظر کم است نمی‌توان عدد سختی به دست آمده از سطح را مستقیماً پذیرفت بلکه باید اصلاحاتی روی آن انجام شود. برای ضخامت کم پوشش، نفوذکننده در اثر بارگذاری از ضخامت پوشش عبور کرده و وارد زیرلایه می‌شود و بنابراین قطر اثر نفوذکننده ویکرز و به عبارتی عدد ریزسختی به دست آمده برای پوشش متأثر از حضور زیرلایه، کم‌تر یا بیش‌تر می‌شود. برای این که اثر زیرلایه در بررسی ریزسختی پوشش کمینه شده و یا حذف شود، عمقی که نفوذکننده ویکرز وارد پوشش می‌شود باید بین ۰/۱ تا ۰/۲ ضخامت پوشش باشد [۱۸، ۱۷]. در مواقعی که ضخامت پوشش کم‌تر از مقدار مذکور باشد که بتوان مستقیماً ریزسختی پوشش را مورد ارزیابی قرار داد، می‌توان از معادله تجربی (۱) بهره برد.

$$Kc = \frac{0.032}{a\sqrt{lc}} \quad (11)$$

$$a = k\sqrt{P} \quad (12)$$

با توجه به سختی بالای پوشش و ماهیت ترد آن و از طرفی ضخامت کم آن بی شک ترک‌هایی در امتداد وجوه دیگر اثر فرو رونده نیز در حین ریزسختی سنجی به وجود خواهد آمد [۲۳-۱۹]. میزان دقیق lc از معادله (۱۳) به دست خواهد آمد که در آن lt طول کلیه ترک‌های ایجاد شده بر حسب (μm) است.

$$lc = l_t/4 \quad (13)$$

با استفاده از معادله‌های بالا و محاسبه‌های پژوهش‌های پیشین نوع ارتباط ضخامت پوشش و چقرمگی مطابق معادله (۱۴) به دست آمد که به صورت معادله (۱۵) ساده سازی شده است. سرانجام با استفاده از معادله‌های (۱۱) تا (۱۵) به صورت معادله (۱۰) نگاشته شد.

$$l_t = b_{(t)} \cdot P + C (t^2) \quad (14)$$

$$l_t = (0.6t + 0.9) P - 0.4t^2 - 133 \quad (15)$$

آزمون خوردگی

مقاومت به خوردگی کلیه نمونه‌ها اعم از زیرلایه، نمونه‌های آبرکاری شده و نمونه‌های عملیات گرمایی شده مورد بررسی قرار گرفت. آزمون خوردگی به وسیله دستگاه پتانسیوستات - گالوانو استات EG&G مدل A263 در دمای محیط و با الکترومد مرجع کالومل اشباع (SCE) انجام شد. پلاتین به عنوان الکترومد کمکی و زیرلایه فولادی پوشش داده شده به عنوان الکترومد کاری در محلول NaCl با غلظت ۳/۵ درصد قرار داده شد. در این آزمون قسمت‌های مد نظر در معرض محیط خوردنده قرار داده شد (قسمت‌های پوشش داده شده) و مابقی سطح نمونه‌ها با لاک پوشانیده شد. سرعت روبش پتانسیل ۱mV/S در محدوده $\pm 40.0\text{mv}$ حول پتانسیل مدار باز در تست‌های پلاریزاسیون در نظر گرفته شد. پیش از شروع اندازه‌گیری، به منظور برقراری پتانسیل مدار باز، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در محیط خوردنده قرار داده شدند.

نتیجه‌ها و بحث

در جدول ۲، نتیجه‌های EDS منطقه‌ای پوشش‌های تشکیل شده و در شکل ۲ تصویر EDS نمونه N3 نشان داده شده است. این نتیجه‌ها، حاکی از آن است که با افزایش میزان pH حمام، میزان فسفر موجود در پوشش افزایش یافته است. پیش از این نیز در مراجع

$$h_i = \frac{d}{7} \frac{d}{2\sqrt{2} \tan 68^\circ} \quad (8)$$

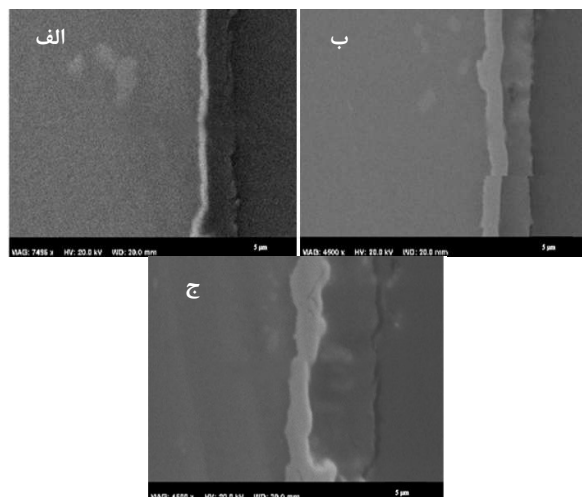
بدیهی است که با افزایش نیروی بارگذاری در ریزسختی سنجی، عمق نفوذ و قطر اثر نفوذ افزایش یابد. زمانی که عدد ریزسختی یک پوشش متأثر از ویژگی‌ها و ضخامت پوشش و ویژگی‌های زیرلایه است تغییر نیروی بارگذاری می‌تواند عدد یک ریزسختی به دست آمده برای مجموعه دو جزئی پوشش و زیرلایه یا به عبارتی H_c را تغییر دهد. بر این اساس می‌توان با استفاده از حداقل دو نیروی گوناگون در بررسی ریزسختی یک پوشش نوعی ثابت‌های معادله (۲) را محاسبه نمود و براساس آن ریزسختی پوشش را زمانی که ضخامت پوشش نسبت به عمق نفوذ به بینهایت میل کند (عمق نفوذ در برابر ضخامت لایه ناچیز و قابل اغماض است) به دست آورد. در نتیجه، از هر یک از نمونه‌ها پس از پوشش دهی و عملیات گرمایی، آزمون ریزسختی با استفاده از دو نیروی ۵۰g و ۱۰۰g با مدت زمان بارگذاری ۱۵ ثانیه از روی سطح به عمل آمد. تعداد تکرار برای به دست آوردن ریزسختی موثر ۵ بار بود. سپس با استفاده از مقادیر میکروسختی به دست آمده، k_1 و k_2 محاسبه شدند. که با به دست آمدن این ثوابت ریزسختی پوشش را می‌توان از روش معادله (۹) محاسبه نمود.

$$H_f = H_s (1 + \exp(k_i)) \quad (9)$$

از معادله‌های فوق چنین بر می‌آید که ویژگی‌های پوشش متأثر از ضخامت آن است. در نتیجه با استفاده از مدل پیشنهادی زنگنه *ملا* [۱۹]، مطابق معادله (۱۰) چقرمگی پوشش نانوکامپوزیتی پس از آزمون سختی سنجی محاسبه شد:

$$K_{Ic} = 5.8\sqrt{P} [(0.6t + 0.9) P - 0.4t^2 - 133]^{1/2} \quad (10)$$

که در این معادله t ضخامت پوشش بر حسب (μm) و P نیروی اعمالی حین آزمون سختی بر حسب (N) است. پیش از استخراج مدل معادله (۱۰) که بر اساس صحنه سنجی از اعتبار مناسبی به ویژه برای لایه‌های نازک برقرار است، چقرمگی پوشش‌های الکتروولس از معادله (۱۱) که از رسم نمودارهای نیرو - طول ترک به دست آمده بود اندازه‌گیری می‌شد که در آن، P نیروی اعمالی حین آزمون ریزسختی بر حسب (N) و lc طول ترک ایجاد شده در امتداد یک راس فرورونده بر حسب (μm) است. در معادله (۱۱) a نصف قطر اثر فرو رونده است که مقدار آن از معادله (۱۲) تبعیت می‌کند [۲۰]. بر اساس محاسبه‌های زنگنه *ملا* مقدار ثابت k در معادله (۱۲) مقدار 0.11 - اندازه‌گیری شد.



شکل ۳ - تصویرهای SEM مقاطع پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-P-GO. (الف) N1، (ب) N2، و (ج) N3.

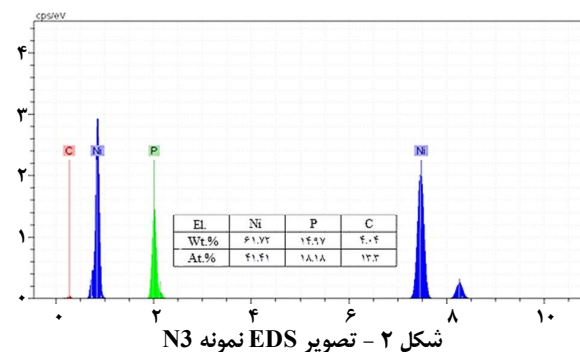
تعداد یون بیشتری با سرعت بیشتر در زمان یکسان احیا می‌شود که این موضوع منجر به افزایش ضخامت پوشش می‌شود.

در شکل ۲، تصویرهای سطح مقطع نمونه‌های پوشش‌دهی شده با pH گوناگون نشان داده شده است. همان‌گونه که در تصویرها نشان داده شده است هر سه تنوع پوشش به صورت یکنواخت روی زیرلایه تشکیل شده است. یکنواختی پوشش در روش الکتروکترولس یکی از ویژگی‌های روش آبرکاری الکتروکترولس است [۲۸]. در روش الکتروکترولس به دلیل نبودن جریان خارجی، جریان در نقاط خاصی از زیرلایه مانند گوشه‌ها تجمع نمی‌کند و پوشش به صورت یکنواخت و در یک بازه از ضخامت بر روی زیرلایه تشکیل می‌شود [۱]. همچنین پوشش‌ها بدون ناپوستگی و ترک بر روی زیرلایه تشکیل شده‌اند. از تصویرهای نشان داده شده در شکل ۳، می‌توان دریافت ضخامت پوشش افزایش یافته است، تا جایی که پوشش تشکیل شده در pH ۳/۵ با ضخامت ۳/۵ μm و پوشش تشکیل شده در pH ۴/۵ با ضخامت ۲/۴ μm و پوشش تشکیل شده با بیشترین pH با ضخامت ۲/۹ μm تشکیل شده است که نشان دهنده افزایش ضخامت پوشش با افزایش pH حمام الکتروکترولس است. پیشتر نیز ذکر شد که با افزایش pH حمام نرخ ترسیب پوشش بر سطح زیرلایه افزایش می‌یابد، این موضوع دقیقاً همان دلیل افزایش ضخامت پوشش است.

در شکل ۴، الگوی XRD نمونه‌ها پس از پوشش‌دهی و عملیات گرمایی نشان داده شده است. همان‌گونه که در تصویرها مشخص است، پوشش‌ها به صورت نیمه‌بی شکل بر سطح زیرلایه تشکیل شده‌اند. آثار ساختار بی شکل را می‌توان در بازه ۳۵ تا ۵۵ درجه

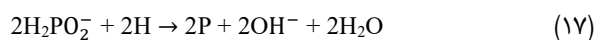
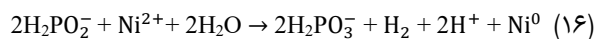
جدول ۲ - نتیجه‌های EDS از ترکیب پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-P-GO

نمونه	عنصر	درصد وزنی
N1	نیکل	۸۰/۱۵
	فسفر	۵/۲۱
	کربن	۱/۹۸
	اکسیژن	۱۲/۶۶
N2	نیکل	۷۳/۱۲
	فسفر	۷/۶۶
	کربن	۲/۳۱
	اکسیژن	۱۶/۹۱
N3	نیکل	۶۱/۷۲
	فسفر	۱۴/۹۷
	کربن	۴/۰۴
	اکسیژن	۱۹/۲۷

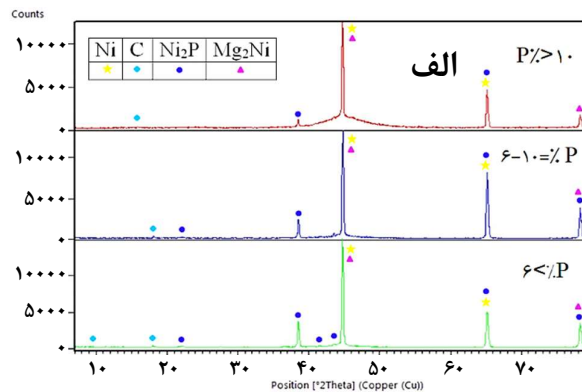
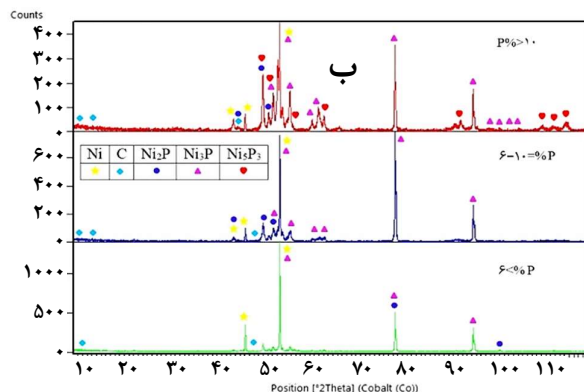


شکل ۲ - تصویر EDS نمونه N3

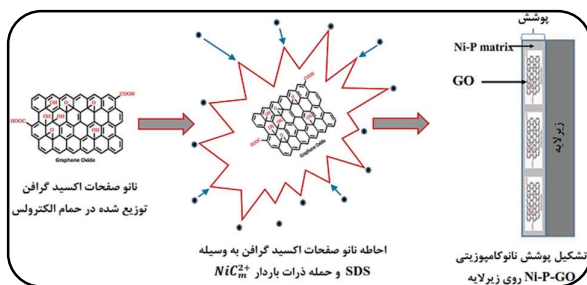
ذکر شده است که، تأثیر pH همانند دما است. به صورتی که با افزایش pH تا مقداری مشخص، نرخ ترسیب پوشش و فسفر موجود در آن افزایش می‌یابد [۲۴]. میزان فسفر بر ساختار و ریخت‌شناسی پوشش تشکیل شده تأثیر دارد تا جایی که افزایش فسفر میزان بی شکل بودن پوشش را پس از پوشش‌دهی افزایش می‌دهد [۲۵]. بر اساس دو معادله (۱۶) و (۱۷) که مربوط به احیای فسفر است، با افزایش pH حمام به دلیل افزایش یون OH⁻ مقدار فسفر احیا شده و جذب شده در پوشش افزایش می‌یابد [۲۶، ۲۷].



با این حساب سینتیک احیای نیکل نیز سریع‌تر گشته و نرخ ترسیب پوشش به صورت کلی افزایش می‌یابد. در نتیجه می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با افزایش pH حمام الکتروکترولس، ضخامت پوشش ایجاد شده افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش میزان pH



شکل ۴ - تصویرهای XRD نمونه پوشش داده شده (الف) بدون عملیات گرمایی (ب) پس از عملیات گرمایی. (JCPDS .C (JCPDS 26-1076)، (Ni₅P₃ (JCPDS 96-153-8448)، Ni₃P (JCPDS 74-1384)، Ni₂P (JCPDS 65-3544)، Mg₂Ni (JCPDS 01-75-1249)، Ni 04-0850)



شکل ۵ - شماتیک تشکیل پوشش نانو کامپوزیتی Ni-P-GO روی زیرلایه

در شکل ۵، مکانیزم جذب GO به پوشش Ni-P نشان داده شده است. بر این اساس، سورفکتانت اضافه شده به حمام پیرامون نانوصفحه‌ها GO را احاطه کرده که این موضوع انتقال بار را راحت کرده و نانوصفحه‌ها GO به همراه جریان یونی به صورت منظم متأثر از جریان القایی ایجاد شده به سمت زیرلایه رفته و در میان پوشش توزیع می‌گردند.

در الگوی XRD پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-P-GO پس از عملیات گرمایی، همان‌گونه که مشخص است ساختار پوشش‌ها به‌طور کامل بلوری گشته و دیگر آثاری از ساختار نیمه بی شکل در هر سه نوع پوشش مشاهده نمی‌شود. نکته قابل ذکر در الگوهای شکل ۴، کم‌تر بودن میزان Ni₂P در مقایسه با میزان Ni₃P است. در مراجع نیز ذکر شده است که با انجام عملیات گرمایی در دمای مناسب میزان فسفر بیشتری به صورت منظم در استحاله شرکت کرده و شرایط برای انتقال از Ni₂P به Ni₃P فراهم می‌شود. این تأثیر در انتقال پیک‌ها به میزان حدود ۱۰ درجه مشاهده می‌شود. در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس در نمونه فسفر بالا فاز میانی جدید Ni₅P₃ تشکیل شده است. به نظر

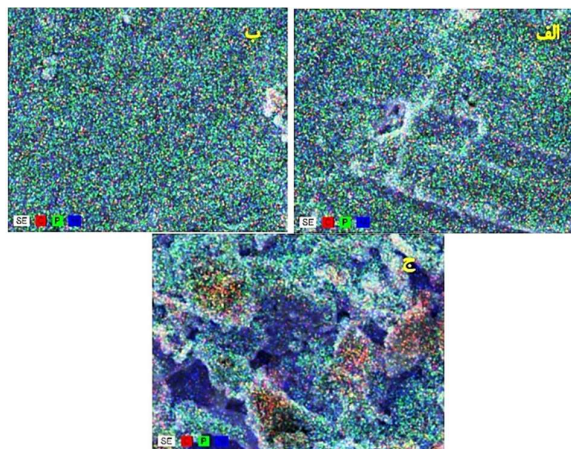
مشاهده نمود که با افزایش میزان فسفر مقدار بلورینگی پوشش با تشکیل نیکل بلوری در ۴۵ درجه در حال کاهش است. پوشش‌های الکترولس به واسطه سرعت بالای فرایند، عدم وجود جدایش عناصر آلیاژی و حاکم بودن جریان القایی با ساختاری بی شکل یا نیمه‌بلوری تشکیل می‌گردند [۲۹]. عدم وجود مرز میان دانه‌ها و دیگر عیوب حجمی در این ساختار، مقاومت به خوردگی بالایی را منتج می‌شود که با سختی نسبتاً بالایی نیز همراه است [۲۴]. با افزایش میزان فسفر، احتمال وقوع جدایش حین فرایند افزایش می‌یابد که با این وجود احتمال افزایش بلورینگی می‌رود اما افزایش فسفر باعث ایجاد نظم کوتاه برد گشته و منجر به جایگیری تصادفی اتم‌ها و شکل‌گیری ساختار بی‌شکل می‌شود، در نتیجه دامنه بی‌شکلی بودن افزایش و میزان بلورینگی پوشش کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد این موضوع سازوکار احتمالی برای افزایش بی‌شکلی و بی‌نظمی پوشش ایجاد شده در صورت افزایش فسفر باشد.

در الگوهای شکل ۴، پیک مربوط به فاز میانی Ni₂P مشاهده می‌شود، این فاز عموماً پس از عملیات گرمایی (نه پس از پوشش‌دهی) در ساختار مشاهده می‌شود. افزایش احتمال جدایش منجر به تشکیل این فاز گشته است. یعنی با افزایش میزان فسفر، احتمال جدایش در ترکیب جانشین افزایش می‌یابد و فسفر در خارج از ساختار قرار می‌گیرد. از همین رو نیکل زمینه با فسفر جوانه زده شده تلفیق و تشکیل ترکیب‌های بین فلزی مورد نظر را می‌دهد [۳۰]. طبیعی است که افزایش میزان فسفر مقدار این فاز را افزایش می‌دهد. پیک مربوط به کربن که نماینده GO است در بازه ۱۶ الی ۱۹ درجه مشاهده می‌شود. ارتفاع و تعداد پیک‌های مربوط به کربن، صحت تئوری پیشنهادی در بالا مبنی بر رابطه میزان فسفر با جذب GO را افزایش می‌دهد.

ایجاد شده به خوبی قابل رویت هستند. وزن کم و کشش سطحی بالای نانوصفحه‌های GO در طول جریان الکتریکی خود ساخته در طول فرایند الکترولس و جریان اغتشاشی به علت همزن مغناطیسی حمام ذره‌های GO به هم چسبیده و یک سطح نسبتاً وسیع و جدید را به وجود می‌آورند، همان‌گونه که در شکل نشان داده شده است این صفحه‌ها روی پوشش تشکیل شده‌اند و برخی از این صفحه‌ها محل جدیدی برای جوانه‌زنی و رشد مجدد کلونی‌های جدید شده‌اند. از مقایسه سه شکل می‌توان دریافت میزان نقطه‌های قرمز و سبز نمونه N3 در مقایسه با نمونه‌های پیشین افزایش یافته است. البته این افزایش به صورت موضعی نمایان شده است. این موضوع برای افزایش میزان کربن و فسفر نمونه N3 در مقایسه با دو نمونه N1 و N2 به دلیل افزایش pH حمام آبکاری است. در نمونه N3 تجمع نانوصفحه‌های GO مانع از توزیع یکنواخت آن‌ها شده است، اما میزان تراکم در نقاط آگلومره به حدی بالاست که در این نمونه نانوصفحه‌های GO بیشتری جذب شده است

در شکل ۷ و ۸ تصویرهای SEM پوشش‌های Ni-P-GO نشان داده شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رفت انجام عملیات گرمایی و افزایش دمای آن منجر به افزایش اندازه کلونی‌های پوشش شد. پیشتر در مراجع ذکر شده است که انجام گرمایی از روش افزایش اندازه نانو بلورک‌ها منجر به افزایش اندازه کلونی‌ها می‌شود. این افزایش اندازه برای افزایش کرنش شبکه بلورک‌ها است [۳۴]. اما در دماهای بالا در کنار مکانیزم ذکر شده، مکانیزم دیگری نیز برای افزایش اندازه بلورک‌ها و به تبع آن کلونی‌ها پیشنهاد شده است. در دماهای بالا شرایط برای هسته‌گذاری فازهای ثانویه جدید و تبلور دانه‌های جدید درون دانه‌های پیشین فراهم می‌شود، که این موضوع افزایش شدید کرنش شبکه و در پی آن افزایش اندازه کلونی‌ها می‌شود [۱۶]. با انجام عملیات گرمایی در پی بلورینگی کامل پوشش و هسته‌گذاری فازهای بین فلزی ثانویه سختی پوشش افزایش می‌یابد، اما افزایش بیش از حد دمای عملیات گرمایی (بیش از ۴۸۰ درجه سلسیوس) منجر به کاهش سختی و برهم زدن روند افزایشی سختی می‌شود [۳۵].

پیدااست با انجام عملیات گرمایی اندازه کنگره‌های گل کلم در اثر نفوذ بیشتر شده است. حضور فسفر و افزایش به عنوان یک مانع در برابر رشد عمل کرده و از بزرگ شدن بیش از حد کنگره‌ها جلوگیری کرده است. در جدول ۳، نتیجه‌های استخراج شده از ویژگی‌های مکانیکی (سختی و چقرمگی) به دست آمده پوشش‌ها نشان داده شده است. همان‌گونه که پیدااست با افزایش میزان فسفر



شکل ۶ - تصویر آنالیز MAP از سه عنصر نیکل، فسفر و کربن در نمونه‌های (الف) NI (ب) N2 (ج) N3

می‌رسد با افزایش میزان فسفر در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس ΔG لازم برای جوانه زنی فاز Ni_5P_3 فراهم شده است. در مراجع دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به عنوان دمای بهینه عملیات گرمایی پوشش‌های Ni-P عنوان شده است، چرا که بلورینگی و هسته گذاری فازهای ثانویه اتفاق افتاده اما رشد غیر عادی در بلورک‌ها رخ نمی‌دهد [۳۲]. فاز Ni_5P_3 معمولاً در دماهای بالا تشکیل می‌شود که منجر به کاهش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود [۳۳].

در شکل ۶ تصویرهای MAP عنصری نمونه‌های پوشش داده شده نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است، عناصر فسفر و کربن به خوبی در زمینه نیکلی توزیع شده‌اند. این توزیع مناسب نشان‌دهنده آن است که فسفر و نانوصفحه‌های GO به طور یکنواخت و نسبتاً همگن در زمینه توزیع شده‌اند. به خوبی می‌توان ریخت‌شناسی گل کلمی با توده‌های بهم فشرده را در این تصویرها مشاهده نمود.

در بعضی از نقاط شکل ۶-الف، صفحه‌ها روی هم افتاده و حالت پله‌ای در پوشش مشاهده می‌شود، به نظر می‌رسد نانوصفحه‌های GO به صورت مجتمع (آگلومره) در بین کلونی‌های تشکیل دهنده پوشش قرار گرفته‌اند، این صفحه‌ها مجدداً محلی برای جوانه‌زنی پوشش شده‌اند. در شکل ۶-ب، ساختار گل کلمی با تراکم توده‌های بیش‌تر در مقایسه با نمونه NI مشاهده می‌شود. در این نمونه نیز حالت پله‌ای هر چند کم‌تر مشاهده می‌شود. در شکل ۶-ج در مناطقی از تصویر می‌توان چگالی بالاتر کربن را مشاهده نمود که حاکی از آگلومره شدن کربن یا به عبارت بهتر و صحیح‌تر نانوصفحه‌های GO است. در این تصویر سطوح تازه

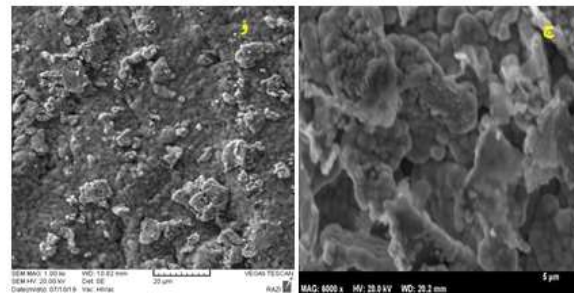
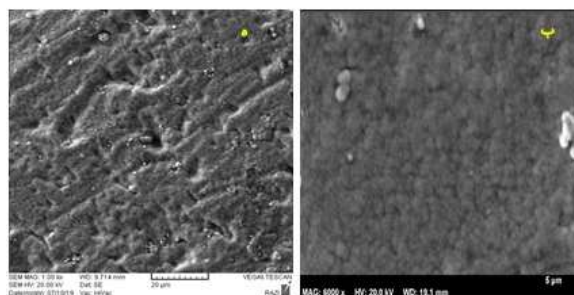
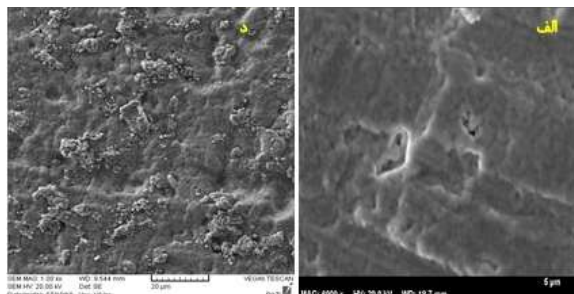
جدول ۳ - نتیجه‌های برون‌یابی سختی پوشش‌ها اعمال شده و چقرمگی آن‌ها

نمونه	ریزسختی برون‌یابی شده پوشش (HV)	چقرمگی (MPa/\sqrt{m})
N1	651 ± 5	۴/۳
N2	604 ± 5	۳/۷
N3	572 ± 5	۳/۲
N4	1151 ± 5	۲/۸
N5	993 ± 5	۲/۵
N6	936 ± 5	۲/۳

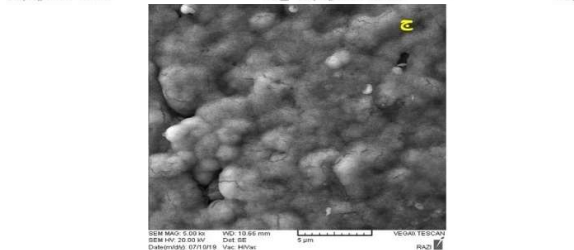
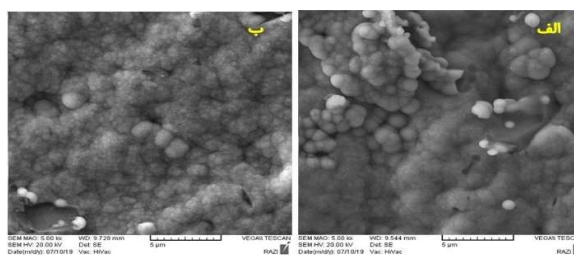
به علت افزایش pH میزان سختی پوشش کاهش می‌یابد. با افزایش میزان فسفر تمایل به ایجاد نظم بلند دامنه در سامانه بهم خورد و بازه بی‌شکلی افزایش می‌یابد [۲۹]، با توجه به کاهش نقاط بلوری شده این کاهش سختی منطقی به نظر می‌رسد. با افزایش نقاط بی‌نظم سامانه، بخشی از انرژی لازم برای حرکت نابجایی‌ها تامین گشته و حرکت آن‌ها راحت‌تر می‌شود پس سختی کاهش می‌یابد [۳۶]. از طرف دیگر با کاهش نقاط بلوری در سامانه Ni-P مرز میان آن‌ها نیز کاهش می‌یابد که خود این موضوع نیز پدیده کاهش سختی را به همراه دارد [۳۱، ۲۹].

با انجام عملیات گرمایی و تکمیل بلورینگی پوشش، سختی نمونه‌ها در مقایسه با حالت پیش از عملیات گرمایی افزایش می‌یابد. در الگوهای XRD نیز نشان داده شد که با انجام عملیات گرمایی فازهای ثانویه و میانی فسفید نیکل در سامانه تشکیل می‌شود. این فازها بر اساس تئوری اوروان موانعی جدید بر سر راه نابجایی‌ها به وجود آورده و منجر به افزایش سختی پوشش می‌شوند [۲۹]. از طرف دیگر به صورت کامل بلوری شدن پوشش بر این افزایش سختی اثر گذار است [۳۱، ۲۹]. همان‌گونه که مشخص است پس از عملیات گرمایی نیز افزایش میزان فسفر منجر به کاهش سختی شده است. این درحالی است که به نظر می‌رسد با افزایش میزان فسفر میزان فاز ثانویه بیشتری تشکیل شده و سختی افزایش یابد، اما بر اساس پژوهش‌های پیشین با افزایش بیش از حد جوانه‌زنی فاز ثانویه درون دانه‌های پیشین اندازه دانه‌ها افزایش و میزان کرنش شبکه افزایش می‌یابد که این رخ داد مانع از افزایش چشمگیر سختی می‌شود [۲۸].

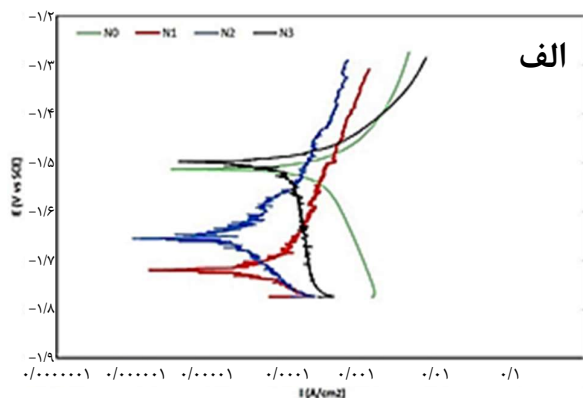
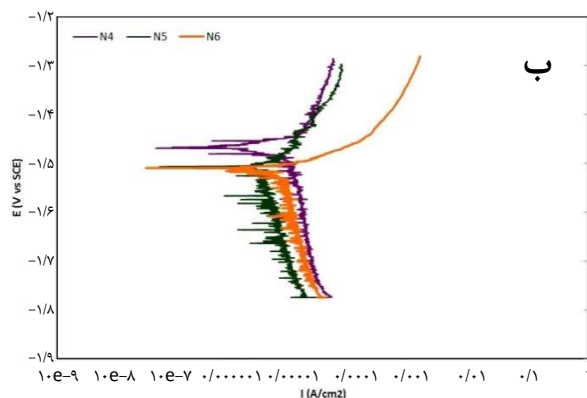
جدول ۳، نشان می‌دهد که با افزایش میزان pH در حمام الکترولس چقرمگی کاهش می‌یابد. در پژوهش‌های پیشین نیز ذکر شده است که افزایش ضخامت پوشش منجر به کاهش چقرمگی می‌شود [۱۹-۲۳]. اما نکته قابل ذکر دیگر این است که با افزایش pH حمام الکترولس، میزان فسفر نهایی در پوشش افزایش می‌یابد



شکل ۷ - تصاویرهای SEM پوشش‌های Ni-P-GO (الف) N1، (ب) N2، (ج) N3، (د) N4، (ه) N5 و (و) N6.



شکل ۸ - تصاویرهای SEM پوشش‌های Ni-P-GO پس از عملیات گرمایی در بزرگ‌نمایی بیش‌تر



شکل ۹ - نمودار آزمون پلاریزاسیون (الف) نمونه‌های زیرلایه و بدون عملیات گرمایی (ب) نمونه‌های پس از عملیات گرمایی

حضور GO در پوشش است. عموماً افزودن ذره‌ها مبتنی بر کربن به پوشش یا حجم ماده، مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشد. در جدول ۴، نتیجه‌های کمی آزمون خوردگی پلاریزاسیون مستخرج از فیت کردن نمودارهای شکل ۹، ارایه شده است. همان‌گونه که مشخص است افزایش میزان فسفر منجر به افزایش مقاومت در برابر خوردگی پوشش و کاهش جریان عبوری از سطح مقطع مورد بررسی شده است. مشخص است که انجام عملیات گرمایی منجر به کاهش مقاومت به خوردگی گشته است. هرچند که کم‌کم مقاومت به خوردگی آن‌ها از زیرلایه بیشتر است. به نظر می‌رسد در کنار افزایش میزان فسفر زمینه و میزان GO جذب شده، بلوری شدن و رسوب گذاری فازهای ثانویه در رفتار خوردگی پوشش اثر گذار باشد.

با توجه به یافته‌ها از آزمون خوردگی می‌توان نتیجه گرفت که همه نمونه‌های پوشش داده شده دارای پتانسیل سطح بالاتری نسبت به زمینه بدون پوشش می‌باشند که نشان از بهبود حفاظت آندی نمونه پوشش داده شده در محیط نمکی سدیم کلرید ۳/۵ درصد است. پتانسیل پایدار نمونه‌های پوشش داده شده نشان از همگنی ساختار پوشش و یکنواختی تشکیل آنها بر زیرلایه دارد. همان‌گونه که پیداست حضور پوشش به دلیل قطع ارتباط زیرلایه با محیط خورنده منجر به بهبود رفتار خوردگی زیرلایه گشته است. بلافاصله پس از غوطه‌وری نمونه‌ها درون محلول خورنده، انحلال نیکل آغاز شده که در نتیجه آن دانسیته جریان افزایش می‌یابد. پس از گذشت مدت زمان اندکی، با تشکیل لایه غیرفعال بر روی سطح، جریان روند کاهشی خود را آغاز می‌کند تا به یک حد پایدار برسد. الینسنر و همکارانش گزارش نمودند که با قرار گیری پوشش بدون عملیات گرمایی در محیط‌های خورنده کلریدی، سرعت انحلال نیکل بیشتر از فسفر می‌باشد؛ در نتیجه یک فیلم غیرفعال دو

جدول ۴ - نتیجه‌های کمی آزمون خوردگی مستخرج از نمودارهای شکل ۹

کد نمونه	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V)
N0	۱/۳۲۸	-۰/۶۱۱
N1	۰/۷۲۴	-۰/۵۹۸
N2	۰/۰۵۳	-۰/۵۲۶
N3	۰/۰۰۴۷	-۰/۲۱۷
N4	۰/۴۷۲	-۰/۵۰۳
N5	۰/۴۴۳	-۰/۴۱۶
N6	۰/۴۶۰	-۰/۴۶۷

و این اتفاق منجر به افزایش بلورینگی بعد پوشش گشته که این موضوع نیز کاهش چقرمگی را در پی خواهد داشت، از طرف دیگر با افزایش pH جذب GO افزایش یافت که به دلیل افزایش ضخامت پوشش و شاید پیوند با فسفر باشد. حضور فازهای ثانویه (به خصوص دو بعدی) برای اختلاط در ضریب انبساط گرمایی و فاکتور عدم تطبیق منجر به تردی و کاهش چقرمگی پوشش می‌شود [۳۷]. با انجام عملیات گرمایی میزان فازهای ثانویه با تشکیل فسفیدهای نیکل افزایش می‌یابد. علاوه بر این که بلوری شدن و افزایش سختی نیز در کاهش چقرمگی موثر است.

در شکل ۹ نمودار پلاریزاسیون آزمون خوردگی نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است، اعمال پوشش الکتروکترولس نانوکامپوزیتی در هر سه میزان فسفر منجر به بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه گشته است. رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها بر گرفته از نمودار نشان می‌دهد که افزایش میزان فسفر در زمینه پوشش سبب افزایش مقاومت در برابر خوردگی شده است. از مقایسه نمودار شکل ۹ و کارهای مشابه پیشین می‌توان به روشنی افزایش مقاومت به خوردگی را مشاهده نمود [۳۹، ۳۸]. دلیل این موضوع تنها به واسطه

لایه شامل یک لایه فسفاتی و یک لایه غنی از فسفر بر روی سطح تشکیل می‌شود. اما در پوشش عملیات گرمایی شده، لایه غیرفعال ایجاد شده به جای فسفات نیکل، اکسید نیکل است [۴۱،۴۰].

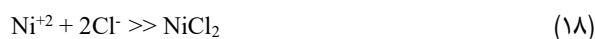
حضور منطقه غیرفعال برای همه نمونه‌ها در منحنی‌های پلاریزاسیون قابل مشاهده است. دیده می‌شود که کم‌ترین دانسیته جریان غیرفعال و بزرگ‌ترین بازه پتانسیلی غیرفعال مربوط به پوشش با میزان بالاترین فسفر آن هم بدون عملیات گرمایی است. نمونه‌های پوشش داده شده با فسفر متوسط و فسفر زیاد، دارای بیشترین مقاومت به خوردگی، کم‌ترین دانسیته جریان و بیشترین پتانسیل خوردگی نسبت به سایر نمونه‌ها بوده و زیرلایه مقاومت به خوردگی پایین‌تری نسبت به نمونه‌های عملیات گرمایی شده دارد، این موضوع نشان دهنده آن است که در هر حالتی پوشش منجر به بهبود خوردگی می‌شود. به طور کلی تمام پوشش‌های الکتروکلس نیکل - فسفر مقاومت به خوردگی خوبی دارند [۴۲]. دلیل این امر به حضور اتم‌های فسفر در ساختار پوشش مربوط می‌شود. در واقع با قرار گرفتن در محیط خورنده و انحلال نیکل سطح غنی از اتم‌های فسفر شده که در واکنش با مولکول‌های آب یک لایه جذبی از آنیون‌های هیپوفسفات تشکیل می‌دهند. این لایه به عنوان محافظ عمل کرده و از رسیدن مولکول‌های آب به سطح پوشش و هیدراته کردن نیکل و انحلال بیشتر آن جلوگیری می‌کند [۴۳-۴۵].

با انجام عملیات گرمایی حضور فسفر در سطح برای تشکیل فازهای میانی، کم‌تر می‌شود. به طور کلی می‌توان بیان نمود که انجام عملیات گرمایی، مقاومت به خوردگی نمونه‌ها را کاهش داده است که یکی از دلایل افزایش سرعت خوردگی نمونه‌های عملیات گرمایی شده این است که جنس پوشش پس از عملیات گرمایی مستعد خوردگی حفره‌ای است [۴۶،۴۷]. کاهش میزان فسفر در لایه برخورد با محلول خورنده برای تشکیل رسوب‌ها فسفید نیکل می‌تواند دلیل اصلی کاهش مقاومت به خوردگی پس از عملیات گرمایی باشد.

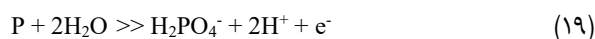
از طرف دیگر، انجام عملیات گرمایی منجر به تشکیل رسوب‌های فسفید نیکل می‌شود. در نتیجه این امر، مقدار فسفر در زمینه نیکل باقی‌مانده کاهش می‌یابد. بنابراین، مقاومت به خوردگی و همچنین توانایی ایجاد غیرفعال‌سازی کاهش می‌یابد. همان‌گونه که در بخش پیشین نشان داده شد رسوب‌های Ni_2P و Ni_3P تشکیل شده، با ایجاد پیل‌های گالوانیکی اکتیو - غیرفعال، تخریب به علت خوردگی را افزایش می‌دهند. همچنین با افزایش دمای عملیات گرمایی، رسوب‌های تشکیل شده از فسفید نیکل رشد می‌کنند و با این رشد دچار انقباض شده و در اثر این انقباض، ترک‌هایی در ساختار

ایجاد می‌شود که می‌تواند عامل رسیدن الکترولیت به زیرلایه و تشدید شرایط خورنده شود [۴۸،۴۹]. پوشش‌های الکتروکلس به‌طور ذاتی متخلخل هستند. وجود این تخلخل‌ها و میکروترک‌ها به علت فعل و انفعال‌های هیدروژنی در پوشش می‌تواند مسیرهای مناسبی برای رسیدن محلول خورنده به زیرلایه و وقوع خوردگی گالوانیکی در هنگام تماس قطعه پوشش داده شده با محیط‌های آبی باشد [۵۰]. با وجود پتانسیل فعال‌تر پوشش Ni-P در مقایسه با زیرلایه (منیزیمی)، پوشش می‌تواند از روش ایجاد مانع برای تماس از زیرلایه محافظت کند. در صورت ایجاد ارتباط میان محلول خورنده و زیرلایه تنها سطح ناچیزی از آن در مقابل یک سطح وسیع از پوشش (آند) در تماس با الکترولیت قرار می‌گیرد پس خوردگی گالوانیکی سهم زیادی در مکانیزم خوردگی این سامانه ندارد و در صورت ایجاد تماس زیرلایه و محلول خورنده قطعه به شدت از مکانیزم خوردگی موضعی آسیب می‌بیند [۴۲،۵۰].

در واقع دلیل مقاومت به خوردگی مناسب، تشکیل یک فیلم بسیار نازک در فصل مشترک پوشش و محلول خورنده و یک فیلم نازک دیگر از جنس فسفات نیکل در پوشش است [۵۱]. کلر موجود در محلول خورنده جایگزین اکسیژن‌های آب گشته و به سادگی جذب پوشش می‌شود و منجر به تشکیل ترکیب $NiCl_2$ بر اساس معادله (۱۸)، می‌شود. لایه $NiCl_2$ تشکیل شده یک لایه قابل انحلال است. این لایه غنی از فسفر است که علت بالاتر بودن سرعت خوردگی نیکل در برابر فسفر است، پس توانایی تولید یک لایه جذبی از آنیون‌های هیپوفسفات را دارا می‌باشد. ایجاد این لایه محافظ، به مانند یک سد از رسیدن آب به پوشش فلزی و هیدرولیز شدن نیکل جلوگیری می‌کند. فرایند انحلال این لایه تحت کنترل نفوذ از این لایه است. از طرفی لایه فسفات نیکل سطحی موجود نیز به صورت یک سد نفوذی در برابر انحلال آلیاژ عمل می‌کند و مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد [۵۲].



مکانیزم دیگری که سبب افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود، غیرفعال‌سازی شیمیایی است. بر اساس این واکنش، واکنش لایه غنی از فسفر با آب و تشکیل لایه چسبنده H_2PO_4 مطابق معادله (۱۹) روی سطح را علت مقاومت خوردگی این واکنش دانسته‌اند. این لایه مانعی برای برخورد و واکنش مولکول‌های آب با نیکل و در پی آن هیدراسیون نیکل جلوگیری می‌کند [۵۳].



شد. که پس از عملیات گرمایی ساختار پوشش به طور کامل بلوری شد. به واسطه این بلوری شدن و پیدایش فازهای Ni_3P و Ni_2P سختی پوشش افزایش یافت. نتیجه‌های سختی‌سنجی نشان داد که با افزایش فسفر سختی پیش و پس از عملیات گرمایی کاهش می‌یابد در حالی که انجام عملیات گرمایی سختی را نسبت به پیش از عملیات گرمایی به دلیل بلوری شدن و تشکیل فسفیدهای نیکل افزایش داد. چقرمگی شکست پوشش نیز به دلیل افزایش ضخامت پوشش، افزایش سختی و پیدایش فازهای ثانویه با افزایش میزان فسفر و انجام عملیات گرمایی کاهش یافت.

با اعمال هر سه نوع پوشش مقاومت به خوردگی پوشش افزایش یافت. با انجام عملیات گرمایی مقاومت به خوردگی با توجه به آن که همچنان از زیرلایه بالاتر بود اما نسبت به حالت پیش از عملیات گرمایی افت پیدا کرد. چگال شدن لایه هیپوفسفیتی برای افزایش میزان فسفر متاثر از pH حمام و افزایش GO جذب شده باعث افزایش مقاومت به خوردگی زیرلایه و پوشش شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۱۱

یکی از برتری‌های آلیاژهای بی شکل به بلوری مقاومت به خوردگی بالاتر آن‌ها می‌باشد. عیوب بلوری نظیر مرزهای دانه (مرز بین بلورها)، نایجایی‌ها، نقص در چیده شدن و ... به طور کلی منجر به کاهش مقاومت در برابر خوردگی می‌شوند. عملیات گرمایی پوشش‌های الکتروپولس منجر به بلوری شده آن‌ها می‌شود که به خودی خود کاهش مقاومت در برابر خوردگی را در پی دارد. از طرف دیگر عملیات گرمایی منجر به تامین انرژی استحاله جامد و تشکیل فسفیدهای نیکل می‌شود که این عمل تقویت مکانیزم خوردگی غلظتی و ایجاد پیل را در پی دارد [۵۳].

نتیجه‌گیری

با افزایش میزان pH در حمام الکتروپولس سبب افزایش میزان فسفر موجود در پوشش و ضخامت لایه ایجاد شده شد. نتیجه‌های آزمون EDS نشان داد که افزایش میزان pH و فسفر پوشش منجر به افزایش جذب نانوصفحه‌های GO شد. در این پژوهش پوشش‌ها با مقدارهای گوناگون فسفر به صورت موفقیت آمیز روی بستر میزیمی تشکیل شدند. پوشش‌ها با ریخت‌شناسی گل کلمی و ساختار نیمه‌بی شکل بر سطح زیرلایه تشکیل شدند. افزایش میزان فسفر در پوشش سبب افزایش بی‌نظمی و بی شکل بودن پوشش

مراجع

- [1] Buchtík M., Krystýnová M., Másilko J., Wasserbauer J., [The Effect of Heat Treatment on Properties of Ni-P Coatings Deposited on A AZ91 Magnesium Alloy](#), *Coat*, **9**: 461-469 (2019).
- [2] Sahoo P., Kalyan Das S., [Tribology of Electroless Nickel Coatings – A Review](#), *Mate. Design*, **32**: 1760-1775 (2011).
- [3] Farzaneh A., Mohammadi M., Ehteshamzadeh M., Mohammadi F., [Electrochemical and Structural Properties of Electroless Ni-P-SiC Nanocomposite Coatings](#), *Appl. Sur. Sci.*, **276**: 697-704 (2013).
- [4] Weigang L.Y., Zhao H.X., [Preparation and Characterization of Ni-P-NanoTiN Electroless Composite Coatings](#), *J. Alloy. Compnd.*, **509**: 4154-4159 (2011).
- [5] Makkar P., Agarwala R.C., Agarwala V., [Chemical Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and Their Inclusion in Ni-P Electroless Coatings](#), *Ceram. Inter.*, **39**: 9003-9008 (2013).
- [6] Alishahi M., Monirvaghefi S.M., Saatchi A., Hosseini S.M., [The Effect of Carbon Nanotubes on the Corrosion and Tribological Behavior of Electroless Ni-P-CNT Composite Coating](#), *Appl. Surf. Sci.*, **258**: 2439-2446 (2012).

- [7] Hasani R., Tahmasebi K., Ehteshamzadeh M., Soroushian S., *The Effect of CFO Nanoparticles on Magnetic and Erosion-Corrosion Behavior of CFO@Ni-P Nanocomposite Coating*, *Adva. Powder. Technol.*, **31**: 827-834 (2020).
- [8] Ahmadvani D., Mahboubi F., *Effects of Conventional and Active Screen Plasma Nitriding on Properties of Electroless Ni-B Coating*, *J. Mater. Sci. Technol.*, **28**: 680-684 (2012).
- [9] Wang Q.Y., Xi Y.C., Xu J., Liu S., Lin Y.H., Zhao Y.H., Bai, S.L., *Study on Properties of Double-Layered Ni-P-Cr Composite Coating Prepared by the Combination of Electroless Plating and Pack Cementation*, *J. Alloy. Compnd.*, **729**: 787-795 (2017).
- [10] Shibli S.M.A., Chinchu K.S., *Development and Electrochemical Characterization of Ni-P Coated Tungsten Incorporated Electroless Nickel Coatings*, *Mater. Chem. Phys.*, **178**: 21-30 (2010).
- [۱۱] نیک نژاد م.، میرجانی م.، برجی س.، بررسی تأثیر افزودن نانو الماس و عملیات گرمایی بر سختی و مقاومت به سایش پوشش‌های نانو کامپوزیتی الکترولس نیکل فسفر - نانو الماس، *مواد نوین*، **۷(۲)**: ۵۹ تا ۷۴ (۱۳۹۵).
- [12] Wu H., Liu F., Gong W., Ye F., Hao L., Jiang J., Han S., *Preparation of Ni-P-GO Composite Coatings and its Mechanical Properties*, *Surf. Coat. Technol.*, **27**: 25-32 (2015).
- [۱۳] شمشیری نوقایی ا.، احتشامزاده م.، سروشیان س.، بررسی رفتار خوردگی و سایش پوشش‌های الکترولس نیکل فسفر/اکسید گرافن، *فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی*، **۱۳**: ۱۹ تا ۲۸ (۱۳۹۶).
- [14] Liu C., Wei D., Huang X., Mai Y., Zhang L., Jie X., *Electrodeposition of Co-Ni-P/Graphene Oxide composite coating with enhanced wear and corrosion resistance*, *Int. J. Mater. Res.*, **34**: 1726-1733 (2019).
- [15] ASTM B480-88, *Standard Guide for Preparation of Magnesium and Magnesium Alloys for Electroplating*, (2017).
- [۱۶] شجری ی.، سیدرئوفی ز.س.، مومن بغداد آباد د.، شماخی ح.، حسینی نجف آبادی م.، اثر دمای عملیات گرمایی بر مقاومت به سایش پوشش نیکل - بور روی آلیاژ C63200 اعمالی به روش الکترولس، *فصلنامه علمی پژوهشی مواد و فناوری‌های پیشرفته*، **۸**: ۵۵ تا ۶۴ (۱۳۹۸).
- [17] Oraon B., Majumdar G., Ghosh B., *Improving Hardness of Electroless Ni-B Coatings Using Optimized Deposition Conditions and Annealing*, *Mater. Design.*, **29**: 1412-1418 (2008).
- [18] Samiee M., Seyedraoufi Z.S., Shajari Y., *Dry and Wet Wear Characteristic of TiO₂ Thin Film Prepared by Magnetic Sputtering in Ringer Solution*, *Adv. Ceram. Prog.*, **5**: 30-37 (2019).
- [۱۹] زنگنه مدار ک.، اشرفی‌زاده ف.ا.، منیر واقفی س.م.، *ارایه معادله ریاضی چقرمگی شکست پوشش‌های نیکل - فسفر تابع ضخامت بر اساس داده‌های آزمایشگاهی، علوم و مهندسی سطح*، **۸**: ۶۹ تا ۷۷ (۱۳۸۸).
- [20] Ponton C.B., Rawlings R.D., *Vickers Indentation Fracture Toughness Test Part 1 Review of Literature and Formulation of Standardised Indentation Toughness Equations*, *Mater. Sci. Eng.*, **5(9)**: 865-872 (1989).

- [21] Bozzini B., [Fracture Toughness of Supported Ni-P Films Prepared by Autocatalytic Chemical Deposition](#), *Zeitschrift fuer Metallkunde*, **88**: 493-497 (1997).
- [22] Lin J.D., Duh J.G., [Fracture Toughness and Hardness of Ceria- And Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Ceramics](#), *Mater. Chem. Phys.*, **78**: 253-261 (2002).
- [23] Lima M.M., Godoy C., [Toughness Evaluation of HVOF WC-Co Coatings Usings Non-Linear Regression Analysis](#), *Mater. Sci. Eng.*, **357**: 337-345 (2003).
- [۲۴] اشتری لرکی م.، منشی ا.، بررسی ریخت‌شناسی سطح، اندازه دانه و اثر pH بر پوشش نانو کامپوزیتی نیکل-فسفر با ذره‌ها اکسید سیلیسیم به روش الکترولس بر روی فولاد X80، همایش بین‌المللی پژوهش‌های مهندسی شیمی و مواد، تهران، ایران (۱۳۹۵).
- [25] Fundo A.M., Abrantes L.M., [The Electrochemical Behaviour of Electroless Ni-P Alloys](#), *J. Electroanal. Chem.*, **600**: 63-79 (2007).
- [26] Moniruzzaman M., Roy S., [Effect of pH on Electroless Ni-P Coating of Conductive and Non-Conductive Materials](#), *Inter. J. Autom. Mech. Eng.*, **4**: 481-489 (2011).
- [27] Czagany M., Baumli M., [Effect of pH on the Characteristics of Electroless Ni-P Coatings](#), *J. Min. Metall. Sec. B.*, **53**: 20-22 (2017).
- [28] Shajari Y., Porhonor M., Seyedraoufi Z.S., Razavi S.H., Momen Baghdadabad D., Yousefnia H., Farahani M., [Improvement of the NiBrAl Casting Alloy Surface Properties by Electroless Ni-B Plating for Dynamic Marine Applications](#), *Phys. Mesomech.*, **23**: 81-88 (2020).
- [29] Shajari Y., Alizadeh A., Seyedraoufi Z.S., Razavi S.H., Shamakhi H., [The Effect of Heat Treatment on Wear Characteristics of Nanostructure Ni-B Coating on Marine Bronze](#), *Mater. Res. Exp.*, **6**: 105040 (2019).
- [30] Fu X.Q., Shi X.X., Duan S.L., Shen M.Q., Lin J.R., Jiang M.J., [Studies on the Wear and Corrosion Resistance of Ni-Fe-Co-P-GO Composite coating Prepared by Scanning Electrodeposition](#), *Int. J. Electrochem. Sci.*, **15**: 6448-6463 (2020).
- [31] Chen J., Zou Y., Matsuda K., Zhao G., [Effect of Cu Addition on Themicrostructure, Thermal Stability, and Corrosion Resistance of Ni-P Amorphous Coating](#), *Mater. Let.*, **191**: 214-217 (2017).
- [32] Zhao G., Zou Y., Zhang H., Zou Z., [Correlation Between Corrosion Resistance and the Local Atomic Structure of Electroless, Annealed Ni-P Amorphous Alloys](#), *Mater. Let.*, **132**: 221-223 (2014).
- [33] Mu S., Li N., Li D., Xu L., [Corrosion Behavior and Compositionanalysis of Chromate Passive Film on Electroless Ni-P Coating](#), *Appl. Surf. Sci.*, **256**: 4089-4094 (2010).
- [34] Shakoor R.A., Kahraman R., Gao W., Wang Y., [Synthesis Characterization and Applications of Electroless Ni-B Coatings-A Review](#), *Inter. J. Electrochem. Sci.*, **11**: 2486-2512 (2016).
- [35] Lelevic A., Walsh F.C., [Electrodeposition of NiP Alloy Coatings, A Review](#), *Surf. Coat. Technol.*, **369**: 198-220 (2019).

- [36] Sribalaji M., Asiq Rahman O.S., Laha T., Keshri A.K., [Nanoindentation and Nanoscratch Behavior of Electroless Deposited Nickel-Phosphorous Coating](#), *Mater. Chem. Phys.*, **177**: 220-228 (2016).
- [37] Sensen H., Qingshi M., Zhe Q., Amr O., Rui C., Yin Y., Tianqing L., Sherif A., [Mechanical Toughness and Thermal Properties of 2D Material- Reinforced Epoxy Composites](#), *Polymer.*, **148**: 121884 (2019).
- [۳۸] تفضلی م.، منیر واقفی س.م.، صالحی م.، بررسی تاثیر عملیات گرمایی بر سختی و رفتار خوردگی پوشش الکترولس نیکل-فسفر روی آلیاژ AZ31 منیزیم، علوم و مهندسی سطح، ۷: ۲۵ تا ۳۱ (۱۳۹۰).
- [۳۹] حاجی‌زاده ماهانی ن.، احتشام‌زاده م.، طهماسبی ک.، تاثیر عملیات گرمایی بر رفتار خوردگی سایشی پوشش های نیکل فسفر بر زیرلایه مس- نیکل ۱۰/۹۰، هفتمین کنفرانس بین‌المللی مهندسی مواد و متالورژی و دوازدهمین همایش ملی مشترک انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران و انجمن ریخته‌گری ایران، تهران، ایران (۱۳۹۷).
- [40] Elsener B., Crobu M., Scorciapino M.A., Rossi A., [Electroless Deposited Ni-P alloys, Corrosion Resistance Mechanism](#), *J. Appl. Electrochem.*, **38**: 1053-1060 (2018).
- [41] Bahrani A., Naderi R., Mahdavian M., [Chemical Modification of Talc with Corrosion Inhibitors to Enhance the Corrosion Protective Properties of Epoxy-Ester Coating](#), *Prog. Organ. Coat.*, **120**: 110-122 (2018).
- [42] Kundu S., Das S.K., Sahoo P., [Properties of Electroless Nickel at Elevated Temperature-a Review](#), *Proced. Eng.*, **97**: 1698-1706 (2014).
- [۴۳] فرشود آ.، امینی ک.، امامی ا.ج.، بررسی تاثیر افزودن سولفات مس بر ویژگی‌های و مقاومت به خوردگی پوشش الکترولس نیکل-فسفر، مجله مواد نوین، (۴) ۶: ۱ تا ۱۲ (۱۳۹۵).
- [44] Ashassi-Sorkhabi H., Rafizadeh S.H., [Effect of Coating Time and Heat Treatment on Structures and Corrosion Characteristics of Electroless Ni-P Alloy Deposits](#), *Surf. Coat. Technol.*, **176**: 318-326 (2014).
- [45] Zhao G., Zou Y., Jinwen S., Kenji M., Zengda Z., Jie C., [Electrochemical Behavior and Compositions of Passive Films of Amorphous Ni-P Coating in Acidic Environment](#), *Inte. J. Electrochem. Sci.*, **11**: 140-153 (2016).
- [۴۶] طباطبائی ف.، رئیسی ک.، ساعتچی ا.، اورگان م.، رفتار تریبوخوردگی پوشش‌های بی شکل و نانو ساختار الکترولس نیکل - فسفر، نشریه علوم و مهندسی سطح، ۴۰: ۵۵ تا ۶۵ (۱۳۹۳).
- [47] Li J., Wang D., Cai H., Wang A., Zhang J., [Competitive Deposition of Electroless Ni-W-P Coatings on Mild Steel via A dual-Complexant Plating Bath Composed of Sodium Citrate and Lactic Acid](#), *Surf. Coat. Technol.*, **279**: 9-15 (2015).
- [48] Chen J., Zou Y., Matsuda K., Zhao G., [Effect of Passivation Potential on Passive Behavior and Corrosion Resistance of Ni-Cu-P Amorphous Coating in Alkaline Solution](#), *J. Appl. Electrochem.*, **12**: 1348-1361 (2017).

- [49] Rabizadeh T., Allahkaram S.R., Zarebidaki A., [An Investigation on Effects of Heat Treatment on Corrosion Properties of Ni-P Electroless Nano-Coatings](#), *Mater. Design.*, **31**: 3174-3179 (2010).
- [50] Chen B.H., Hong L., Ma Y., Ko T.M., [Effects of Surfactants in an Electroless Nickel-Plating Bath on the Properties of Ni-P Alloy Deposits](#), *Ind. Eng. Chem. Research.*, **41**: 2668-2678 (2002).
- [51] AlZahrani A., Alhamed Y., Petrov L., Armanyanov S., Valova E., Georgieva J., Dille J., [Mechanical and Corrosion Behavior of Amorphous and Crystalline Electroless Ni-W-P Coatings](#), *J. Solid. Stat. Electrochem.*, **18**: 1951-1961 (2014).
- [۵۲] خجسته نژاد م، سیدرئوفی ز.س، بختیاری ز، رازقی خ، شجری ی، عبایی م، ارتقاء مقاومت به خوردگی لوله‌های مسی کوره‌های قوس الکتریک با استفاده از پوشش Ni-P، سمپوزیوم فولاد، کیش، ایران (۱۳۹۷).
- [53] Panja B., Sahoo P., [Tribo-Corrosion Behavior of Electroless Ni-P Coatings in Alkaline Corrosive Environment](#), *Port. Electrochem. Acta.*, **32**: 303-313 (2014).