

اعمال پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE به روش الکترولس و بررسی خواص خوردگی و تریبولوژیکی آنها

امین سلیمانی^۱، طاهر ربیع زاده^۲، بهزاد آبشت^۳، احسان شالچی^۴، میرقاسم حسینی^{*}

۱- کارشناس ارشد، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۳- پژوهشگر، پژوهشکده رانشگرهای فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران، تبریز، ایران

۴- استاد، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

* نویسنده مسئول: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۰۸

چکیده

در راستای توسعه پوشش‌های الکترولس نیکل و بهبود برخی از خواص آنها، موضوع پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی نیکل با خواص ضد خوردگی و روانکاری مناسب مطرح شده است. در این پژوهش پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE حاوی درصدهای مختلف PTFE با استفاده از روش الکترولس ترسیب شد و اثر درصد مشارکت PTFE در پوشش بر روی خواص مکانیکی، رفتار خوردگی و تریبولوژیکی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. آزمون میکرو سختی و سایش پین بر روی دیسک برای ارزیابی سختی و مقاومت سایشی و میزان ضریب اصطکاک پوشش‌ها صورت پذیرفت. آنالیزهای SEM و EDX به ترتیب جهت بررسی مورفولوژی و عناصر موجود در پوشش انجام شدند. مقادیر P پوشش در غیاب PTFE حدود ۱۰/۴۲ wt% بود که در حضور ۲۰ گرم بر لیتر PTFE به حدود ۵/۰۲ wt% کاهش یافت. حضور ذرات روانکار PTFE ضریب اصطکاک را کاهش داده که برای پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE در حمام حاوی غلظت ۲۰ گرم بر لیتر PTFE کمترین میزان ضریب اصطکاک (۰/۱) در مقایسه با ۰/۸ اندازه گیری شده برای پوشش (Ni-P) مشاهده شد. رفتار ضد خوردگی پوشش‌ها در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با استفاده از آزمون پلاریزاسیون تافلی و روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. پوشش حاصل از حمام با غلظت ۲۰ گرم بر لیتر PTFE بیشترین مقاومت به خوردگی را ارائه می دهند و پتانسیل مدار باز از ۴۷۵ mV - به ۳۵۰ mV - افزایش یافت. همچنین مقادیر لگاریتم دانسیته جریان خوردگی از $1/77 \mu A.cm^{-2}$ به $1/15 \mu A.cm^{-2}$ کاهش یافت.

کلیدواژه: پوشش الکترولس، کامپوزیت، پلی تترا فلورو اتیلن، خود روانکاری، خوردگی، سایش، اصطکاک

Applying Ni-P-PTFE Composite Coatings by Electroless Deposition Method and Investigating Their Corrosion and Tribological Properties

A. suleymani¹, T. Rabizadeh², B. Abasht³, E. Shalchi³, M. G. Hosseini^{4*}

1- MSc, Department of Physical Chemistry, University of Tabriz, Tabriz; Iran

2- Assistant professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz, Tabriz; Iran

3- Researcher, Space Exploration Research Center, Tabriz, Iran

4- Professor, Department of Physical Chemistry, University of Tabriz, Tabriz; Iran

*Corresponding author: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

Submission: 2021/10/29 Acceptance: 2022/07/27

Abstract

To develop and improve some of the electroless nickel coating properties, nickel composite electroless coatings were introduced. In this research, Ni-P-PTFE composite coatings containing different PTFE percentages were deposited on steel substrate by electroless method. The influence of amount of PTFE on the mechanical, anti-corrosive and tribological properties of coatings was investigated. The Micro hardness and pin on disk analysis were carried out to evaluate the hardness, erosion resistance and friction coefficient of coatings. Scanning electron microscopy (SEM) and Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were performed to study the morphology and elements of coatings. The results showed in the absence of PTFE the amount of P element was about 10.42 wt.% whilst it decreased to 5.02 wt.% in the presence of 20 g/l PTFE. In addition, the presence of PTFE lubricant particles reduced the friction coefficient from 0.8 for Ni-P coating to 0.1 for Ni-P-PTFE (20g/l) composite coatings. In bath containing concentrations of 20g/l PTFE, respectively, the lowest coefficient of friction was observed. The anti-corrosive behavior of coatings was studied in 3.5 wt. % NaCl by tafel polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. Evaluating the effect of PTFE concentration on the corrosion behavior of the composite coatings demonstrated that the obtained coatings in presence of 20 g/L PTFE had the maximum corrosion resistance. For example, the OCP number increased from -475 mV to -350 mV. Moreover, the logarithm of the corrosion current density decreased from $1.78 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ to $1.15 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. It was due to the proper distribution of PTFE particles in coating and their chemical stability.

Keywords: electroless coating; polytetrafluoroethylene; self lubricant; corrosion; wear; friction

۱- مقدمه

یکی از صنایع بسیار مهم در جلوگیری از پدیده خوردگی، صنعت پوشش‌دهی است. پوشش‌دهی واژه‌ای کلی است که بسته به نوع پوشش و روش انجام این فرآیند، به صنایع مختلفی مانند آبکاری بدون برق، آبکاری با اعمال جریان، فسفات‌کاری و غیره تقسیم می‌شود [۱]. فرایند آبکاری معمولاً با فلزات گرانبها چون طلا، نقره و کروم جهت افزایش ارزش فلزات پایه مانند آهن، مس و غیره سر و کار دارد. همچنین جهت ایجاد پوششی بسیار مناسب در حدود میکرومتر به منظور استفاده بهینه از خواص فلزات روکش این خواص می‌توانند به منظور ایجاد رسانایی الکتریکی و جلوگیری از خوردگی باشند [۲].

فرایند الکتروسل یا همان ترسیب فلزات بدون اعمال جریان خارجی به طور رایج در صنایع دارای تکنولوژی مدرن مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. ترسیب فلز به صورت فلزات خالص و یا همراه با سایر مواد به شکل آلیاژها موجب ایجاد لایه‌های نازکی با ضخامت و ترکیب یکنواخت روی زیرلایه‌های رسانا و نارسا می‌شود. آبکاری به روش الکتروسل به مفهوم احیای خود کاتالیزوری یونهای موجود در یک محلول به وسیله یک عامل احیاء کننده می‌باشد. در بین فلزاتی که در ۵۰ سال اخیر به روش الکتروسل ترسیب یافته‌اند، نیکل جایگاه مهمی برای کاربردهای تجاری پیدا کرده است. فرایندهای آبکاری به روش الکتروسل متنوع بوده که مهمترین آنها الکتروسل نیکل - فسفر و الکتروسل مس می‌باشد که در قطعات مهندسی و در صنعت الکترونیک کاربردهای روز افزونی پیدا کرده‌اند [۴]. [۵]. پوشش‌های الکتروسل نیکل در بسیاری از صنایع استفاده می‌شوند. این پوشش به دلیل فرایند ساخت و ترکیب منحصر به فردش دارای ضخامتی یکنواخت و خواص فیزیکی مناسب مانند سختی خوب، مقاومت به سایش بالا، یکنواختی بالا، مقاومت به خوردگی و خواص غیر مغناطیسی و همچنین توانایی رسوب بر زیرلایه‌های رسانا و غیر رسانا می‌باشد [۶]. پوشش‌های الکتروسل نیکل به دو دسته عمده که شامل پوشش‌های آلیاژی و پوشش‌های کامپوزیتی بوده تقسیم بندی می‌شوند [۷]. از میان فلزات گوناگون، نیکل با توجه به خواص

فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی که دارد، اولین فلزی بود که در صنعت آبکاری به عنوان پوشش به کار برده شد. اما علی‌رغم داشتن یک سری خصوصیات ویژه، پوشش نیکل دارای یک عده نقایصی مانند سختی پایین است که کاربرد آن را برای برخی اهداف محدود می‌سازد. استفاده از عناصر مختلف به همراه نیکل است، مثلاً وجود تنگستن، مولیبدن، فسفر، بور، کبالت، آهن، کروم، هر یک باعث ارتقای برخی ویژگی‌های نیکل می‌شوند [۸]. پوشش‌های الکتروسل کامپوزیتی نیز به وسیله افزودن ذرات میکرومتری از قبیل گرافیت، BN، PTFE، MoS₂ و الماس به حمام الکتروسل تهیه می‌شوند [۹]. انتخاب نوع ذره کامپوزیتی در این پوشش‌ها با توجه به کاربرد مورد نظر صورت می‌پذیرد، به طوری که ذرات نرم روانکار در کاربردهای اصطکاکی و ذرات سخت در کاربردهای سایشی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰]. در خلال دو دهه گذشته، پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای در طراحی، توسعه و استفاده از پوشش‌های روانکار جامد صورت گرفته است [۱۱]. از جمله این پیشرفت‌ها استفاده از پوشش‌های روانکار کامپوزیتی است. در این پوشش‌ها ذرات روانکار را به عنوان فاز دوم در زمینه سایر پوشش‌ها رسوب می‌دهند و به این صورت علاوه بر استفاده از ویژگی‌های ماده روانکار، برخی از خواص مفید پوشش زمینه نیز مورد بهره برداری قرار می‌گیرد [۱۲]. یکی از انواع روانکارهای جامد PTFE می‌باشد که صورت گسترده‌ای در کاربردهای خلأ و فضایی مورد استفاده قرار می‌گیرند اما تاثیر حضور این ماده در زمینه یک پوشش آلیاژی به طور جامع مورد مطالعه قرار نگرفته است. همچنین غلظت بهینه‌ای از PTFE که در آن شرایط حداکثر میزان مقاومت به خوردگی و حداقل ضریب اصطکاک مشاهده شود هنوز مشخص نشده است.

هدف از کار پژوهشی حاضر، تهیه پوشش‌های کامپوزیتی نیکل - فسفر با ذرات PTFE به روش الکتروسل در حمام‌های حاوی غلظت‌های ۰ و ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ گرم بر لیتر این ذرات و بررسی برخی خواص این پوشش‌ها مانند مقاومت در برابر خوردگی و سختی و ضریب اصطکاک این پوشش‌ها می‌باشد. اینکه حضور ذرات ثانویه PTFE می‌تواند به طور همزمان

موجب افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش ضریب اصطکاک شوند، بررسی گردید. به منظور بررسی مقاومت خوردگی پوشش‌ها از روش‌های الکتروشیمیایی مانند امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون در محیط ۳/۵ %wt NaCl استفاده گردید. همچنین برای بررسی ضریب اصطکاک این پوشش‌ها از تست پین روی دیسک استفاده شد. به منظور بررسی مورفولوژی سطح و نیز آنالیز عنصری پوشش‌ها، روش‌های SEM و EDX بکار گرفته شدند.

حمام شدند. برای اطمینان از تر شدن کامل ذرات در سوسپانسیون و پراکندگی مناسب آنها به مدت ۲ - ۳ ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. شایان ذکر است که محدوده غلظت ذرات PTFE بر اساس محدوده رایج مورد استفاده جهت ایجاد پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی و تا میزانی که از تجزیه شدن حمام الکترولس جلوگیری شود، انتخاب شد.

۲- مواد و روش آزمایش

جهت انجام این تحقیق، ورق فولادی ساده کربن ST37 به عنوان زیر لایه مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌های مورد استفاده جهت مطالعات الکتروشیمیایی و ریز ساختاری در ابعاد ۱ سانتیمتر مربع بریده شده و نمونه‌های با ابعاد $2/5 \times 2/5$ cm برای آزمایش‌های سایش مورد استفاده قرار گرفتند. قبل از اعمال پوشش‌های مورد نظر، زیرلایه‌های فولادی تحت آماده سازی سطح قرار گرفتند بدین منظور ابتدا توسط سمباده از شماره ۱۰۰ تا ۳۰۰۰ پولیش و صیقل داده شدند. سپس تحت چربی گیری قلیایی توسط محلول ۳۰ g/l NaOH در دمای ۶۰ الی ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ الی ۱۵ دقیقه، سپس اسید شویی در محلول ۱۰% اسید سولفوریک در دمای محیط به مدت ۳۰ - ۴۵ ثانیه قرار گرفتند. به منظور ایجاد پوشش‌های ساده Ni-P یا کامپوزیتی Ni-P-PTFE از حمام آبکاری با ترکیب و شرایط پوشش دهی مندرج در جدول ۱ استفاده شد. ذرات سفید PTFE به صورت پودر خشک و متوسط اندازه ذرات ۱ میکرو متر مورد استفاده قرار گرفتند. این ذرات در آب نامحلول هستند و توسط آب تر نمی‌شوند بنابراین در حالت معمولی ذرات PTFE روی سطح محلول الکترولس نیکل باقی می‌مانند و به صورت سوسپانسیون در نمی‌آیند. در نتیجه برای تهیه سوسپانسیون لازم است از عوامل فعال کننده سطحی جهت تر کردن و پراکنده کردن ذرات در حمام بهره گرفت. بدین منظور در ابتدا عامل سطحی CTAB به حمام آبکاری الکترولس نیکل در حال تلاطم افزوده شد، و در نهایت پس از انحلال کامل عامل سطحی، ذرات PTFE وارد

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی و شرایط حمام آبکاری Ni-P-PTFE

ورق ST37	زیر لایه
۶۰	زمان (دقیقه)
۴/۸	pH
۹۰-۸۸	دما (°C)
۰/۲	عامل فعال سطحی (g/l)
۰-۳۰	PTFE (g/l)
۲۵	لاکتیک اسید (ml/l)
۳۰	سدیم هیوفسفیت (g/l)
۳۰	سولفات نیکل (g/l)
۴۵	استات سدیم (g/l)

جهت بررسی خواص پوشش‌ها از روش‌های مختلف استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی و ریزساختار پوشش از دستگاه میکروسکوپ روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت کمپانی Tescan کشور چک در بزرگنمایی‌های مختلف استفاده گردید. از طریق آنالیز EDX میزان درصد عناصر موجود در پوشش‌ها نیز تعیین شدند. آزمون میکرو سختی سنجی با دستگاه Z-HV۱۰۰۰ شرکت PACE Technologies با فرو رونده ویکرز در وسط سطح مقطع پوشش‌ها در بار اعمالی ۵۰ گرم به مدت ۱۵ ثانیه انجام شد. برای هر نمونه ۳ اثر ویکرز ایجاد شد و میانگین این ۳ عدد به عنوان ریزسختی پوشش گزارش شد. آزمون سایش با استفاده از دستگاه پین روی دیسک، مدل TSN-WTC-03 شرکت تجهیز صنعت نصر بر اساس استاندارد ASTM G99

پلاریزاسیون استفاده شده است. جهت آنالیز داده‌ها از نرم افزار Zview II استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی سطح و آنالیز عنصری

پوشش‌های Ni-P-PTFE

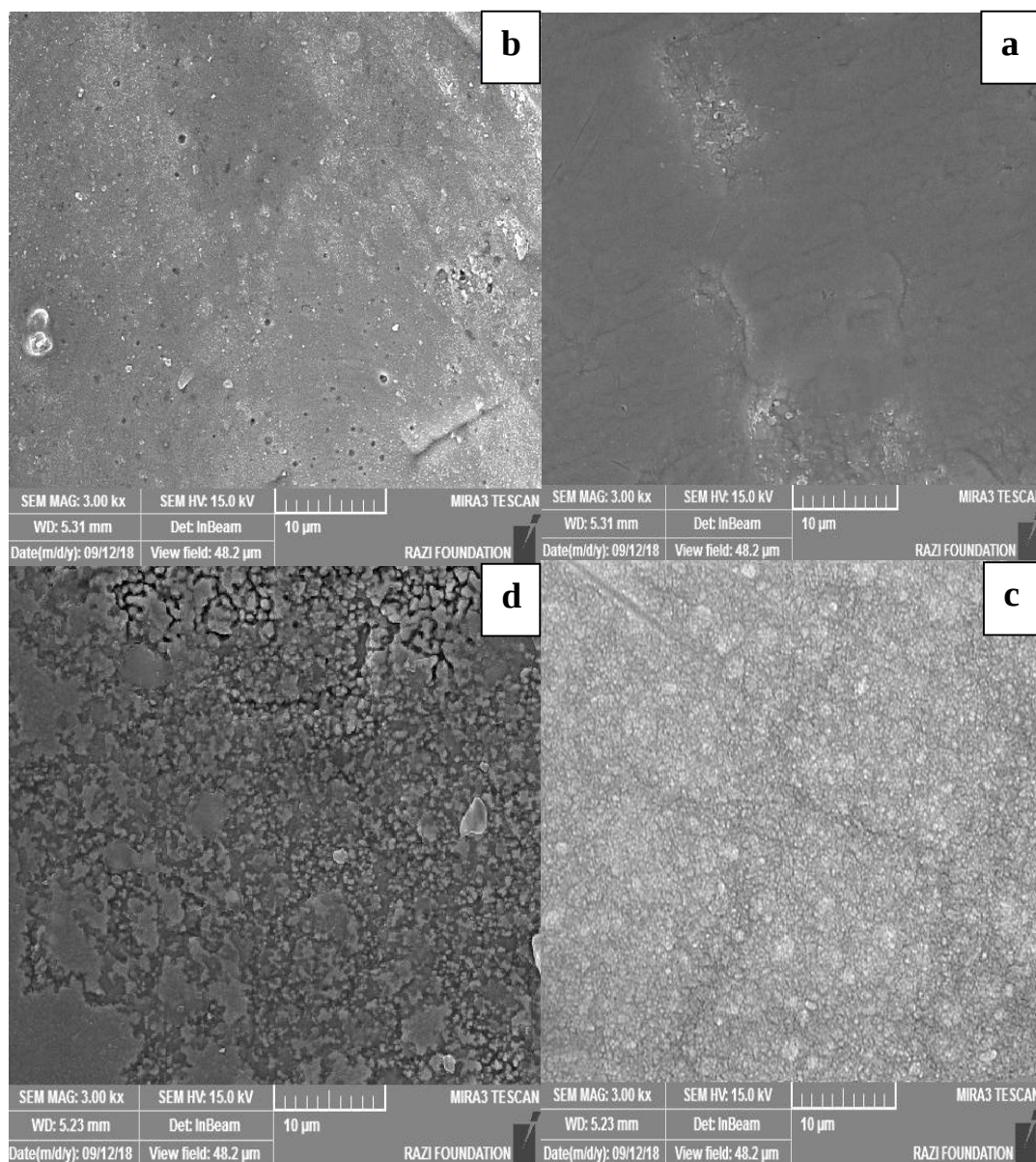
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف ذرات PTFE و نمونه پوشش داده شده در حمام نیکل-فسفر بدون این ذرات در شکل ۱ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که پوشش Ni-P دارای سطحی هموار است، در حالیکه با ورود ذرات PTFE به پوشش، سطوح تا حدودی ناصاف می‌شوند. پوشش Ni-P متراکم است و ساختار مشاهده شده شامل ساختار گل کلمی می‌باشد که نمایانگر ساختار پوشش الکتروسل نیکل-فسفر می‌باشد. حضور ساختار گره دار شبیه به گل کلمی نقش به سزایی در افزایش مقاومت به سایش و کاهش ضریب اصطکاک پوشش دارد [۱۳]. تخلخل پوشش Ni-P-PTFE قابل چشم پوشی و بسیار متراکم تر از سایر پوشش‌ها می‌باشد و این موضوع به علت این است که ذرات PTFE حفره‌ها را قفل میکند [۱۴]. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت ذرات اندازه سطح گل کلمی‌ها در سطح کاهش پیدا می‌کند که این موضوع به نقش ذرات در ایجاد مکان‌های جوانه زنی جهت رشد ترجیحی پوشش حین فرآیند آبکاری بر خواهد گشت نتیجه دیگری که از مشاهده تصاویر SEM می‌توان گرفت این است که در بین پوشش‌های دارای PTFE، پوشش کامپوزیتی Ni-P-PTFE ترسیب داده شده از محلولی با غلظت ۲۰ g/L از PTFE بیشترین یکنواختی را داشته و دارای دانه بندی ریزتری نسبت به پوشش‌های دیگر است.

با استفاده از روش آنالیز عنصری EDS ترکیب شیمیایی پوشش و همچنین میزان مشارکت PTFE در پوشش کامپوزیتی مطابق شکل ۲ تعیین شد. نتایج این آنالیز در جدول ۲ آورده شده‌اند. با توجه به آنالیز انجام شده عناصر مشاهده شده در طیف شامل نیکل، فسفر و فلئور می‌باشد. حضور

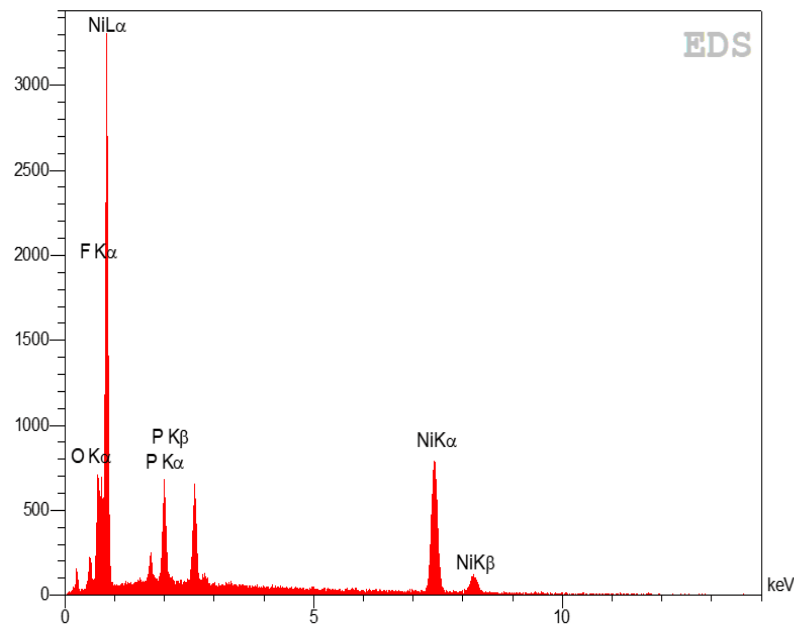
انجام شد. نیروی اعمالی ۵۰۰ گرم و سرعت چرخش دیسک ۹۵rpm و مسافت طی شده ۳۰۰ متر در نظر گرفته شد. پین مورد استفاده از جنس فولاد ۵۲۱۰۰ با سختی ۶۴ راکول C است. شرایط آزمون سایش برای تمامی نمونه‌ها یکسان بود و سایش در دمای محیط انجام گرفت. ضریب اصطکاک با اندازه‌گیری نیروی شعاعی وارده بر حسگر نیرو و ثبت مداوم آن توسط رایانه اندازه گیری شده است. برای تعیین میزان خوردگی پوشش‌ها از دو روش امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون Tafel استفاده شده است. در روش پلاریزاسیون الکتروکارد کار با اعمال پتانسیلی در دو طرف ناحیه آندی و کاتدی پتانسیل مدار باز پلاریزه می‌شود. پتانسیل مدار باز اختلاف پتانسیل بین الکتروکارد و الکتروکارد مرجع است زمانی که هیچ جریانی بین آن دو الکتروکارد برقرار نباشد. الکتروکارد نمونه فولاد پوشش داده شده است که در داخل یک بشر ۱۰۰ میلی لیتر حاوی ۳٪ NaCl قرار دارد. الکتروکارد پلاتین و الکتروکارد کالومل به ترتیب به عنوان الکتروکاردهای کمکی و مرجع استفاده شدند. منحنی‌های پتانسیل بر حسب لگاریتم جریان با استفاده از دستگاه Origa Flex مجهز به نرم افزار OrigaMaster5 با سرعت اسکن ۱ میلی‌ولت بر ثانیه رسم شد و سپس منحنی‌ها با استفاده از همین نرم افزار آنالیز شدند. نتیجه آنالیز پیدا کردن شیب‌های آندی و کاتدی، پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی بود. روش امپدانس الکتروشیمیایی به دلیل بدست آوردن مقاومت پلاریزاسیون و یا مقاومت انتقال بار که برای محاسبه سرعت خوردگی لازم می‌باشد در سال‌های اخیر به یکی از قویترین تکنیک‌ها جهت مطالعه خوردگی تبدیل شده است. در این کار پژوهشی برای اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی، سیگنال متناوبی با دامنه پتانسیل ± 5 میلی‌ولت به جزء مورد نظر در محدوده فرکانس ۱۰mHZ - ۱۰۰ kHz اعمال گردید. امپدانس نمونه توسط دستگاه Origa Flex و اجزاء حقیقی و موهومی امپدانس در محدوده فرکانس ذکر شده به صورت نمودار نایکوئیست توسط نرم افزار OrigaMaster5 رسم شد. در روش امپدانس نیز از سل سه الکترودی بکار برده شده در روش

است. با افزایش مقدار ذرات PTFE در پوشش درصد فسفر کاهش پیدا کرده و دانه بندی پوشش ریزتر می‌شود.

عناصر نیکل و فسفر به وسیله ترکیب اصلی حمام و واکنش یون‌های موجود با بستر و شکل گیری پوشش قابل توجه



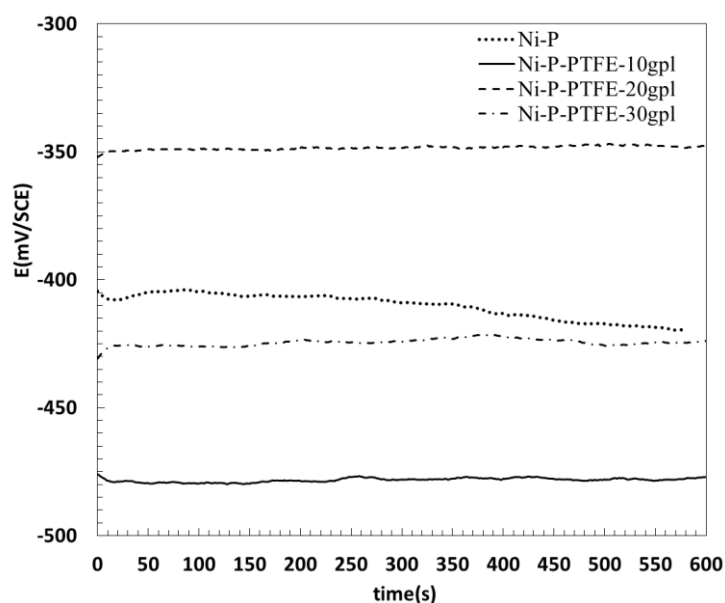
شکل ۱- تصاویر SEM پوشش‌های بدست آمده از حمام حاوی غلظت‌های مختلف PTFE: (a) ۰ g/l (b) ۱۰ g/l (c) ۲۰ g/l (d) ۳۰ g/l.



شکل ۲- طیف EDS حاصل از پوشش Ni-P-PTFE حاصل از حمام پوششدهی حاوی ۲۰ گرم بر لیتر PTFE.

جدول ۲- درصد وزنی عناصر موجود در پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE

C (%wt)	O (%wt)	P (%wt)	F (%wt)	Ni (%wt)	
-	۲/۵۰	۱۰/۴۲	-	۸۷/۰۸	Ni-P
۱۰/۱۸	۴/۹۶	۷/۶۵	۳/۱۵	۷۴/۰۶	Ni-P-PTFE(10g/L)
۱۴/۶۸	۵/۱۳	۵/۰۲	۵/۷۱	۶۹/۴۶	Ni-P-PTFE(20g/L)
۱۶/۷۰	۵/۲۲	۴/۱۱	۷/۲۳	۶۶/۷۴	Ni-P-PTFE(30g/L)



شکل ۳- منحنی‌های پتانسیل مدار باز Ni-P با غلظت‌های مختلف PTFE در محلول حاوی ۳/۵ wt % NaCl.

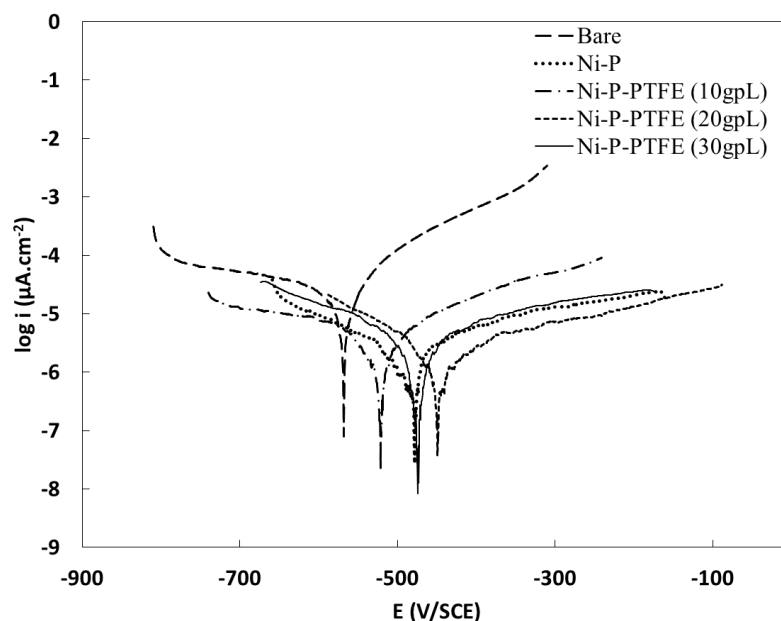
با استفاده از روش آنالیز عنصری EDS ترکیب شیمیایی پوشش و همچنین میزان مشارکت PTFE در پوشش کامپوزیتی مطابق شکل ۲ تعیین شد. نتایج این آنالیز در جدول ۲ آورده شده‌اند. با توجه به آنالیز انجام شده عناصر مشاهده شده در طیف شامل نیکل، فسفر و فلوئور می باشد. حضور عناصر نیکل و فسفر به وسیله ترکیب اصلی حمام و واکنش یون‌های موجود با بستر و شکل‌گیری پوشش قابل توجه است. با افزایش مقدار ذرات PTFE در پوشش درصد فسفر کاهش پیدا کرده و دانه بندی پوشش ریزتر می شود.

۳-۲- بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-P-PTFE

شکل ۳، نمودار پتانسیل مدار باز بر حسب زمان پوشش‌های Ni-P-PTFE با غلظت‌های مختلف PTFE را نشان می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت که همه نمونه‌های پوشش داده شده به دلیل ممانعت مانع از تماس محلول خورنده با فلز زیر لایه، دارای پتانسیل سطح بالاتری نسبت به زمینه بدون پوشش هستند که نشان از بهبود حفاظت آندی نمونه‌های پوشش داده شده دارد. مکانیزم‌های متنوعی برای مقاومت به خوردگی بالای پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر ارائه شده است به عنوان مثال (۱) تشکیل لایه محافظ فسفات نیکل که به عنوان یک سد در برابر نفوذ محلول‌های خورنده عمل می‌کند، (۲) جذب یون‌های هیپوفسفیت و تشکیل یک لایه محافظ که از انحلال اتم‌های نیکل در سطح جلوگیری می‌کند (۳) با انحلال اولیه اتم‌های نیکل یک لایه غنی از فسفر در سطح ایجاد می‌شود که از انحلال نیکل از لایه‌های زیرین جلوگیری می‌کند. همچنین اثبات شده است که پوشش‌های الکترولس نیکل فسفر با درصد فسفر ۱۰wt% مرز دانه که مناطق مستعد برای نفوذ محلول خورنده می‌باشد، وجود ندارد [۱۵]. پوشش کامپوزیتی با غلظت ۲۰ گرم بر

لیتر از PTFE دارای پتانسیل نجیب‌تری نسبت به سایر پوشش‌ها می‌باشد. بنابراین می‌توان این انتظار را داشت که این پوشش، کمترین میزان خوردگی را خواهد داشت. علت این امر کاهش منطقه فلزی مؤثر، در حضور ذرات افزوده شده به پوشش کامپوزیتی می‌باشد که منجر به کاهش منطقه مستعد به خوردگی می‌شود.

در شکل ۴ منحنی پلاریزاسیون تافلی پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE در ۳/۵% wt NaCl نشان داده شده است. همچنین مقادیر دانسیته جریان و پتانسیل خوردگی نمونه‌ها در جدول ۳ آورده شده است. شایان ذکر است که پس از نیم ساعت غوطه‌وری در محلول، آزمون‌های خوردگی بر روی نمونه‌ها صورت پذیرفت. در پوشش‌های الکترولس Ni-P زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول بر روی ضخامت لایه سطحی غنی از فسفر و در نتیجه مکانیزم خوردگی اثرگذار است [۱۶]. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش PTFE، پتانسیل خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی در مقایسه با پوشش آلیاژی نیکل - فسفر تغییر یافته است. به گونه‌ای که با افزایش غلظت PTFE پتانسیل خوردگی نجیب‌تر شده است. دانسیته جریان خوردگی این پوشش‌ها نیز با افزودن PTFE تغییر یافته‌است به گونه‌ای که با افزایش غلظت PTFE ابتدا جریان خوردگی روند افزایشی نشان می‌دهد و با افزایش غلظت PTFE تا ۲۰ g/l جریان خوردگی کاهش یافته و در ادامه افزایش غلظت PTFE تا ۳۰ g/l سبب ایجاد روند معکوس و افزایش جریان خوردگی شده است. بنابراین داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد که غلظت ۲۰ گرم بر لیتر کمترین جریان خوردگی و بیشترین مقاومت به خوردگی را نشان می‌دهد. علت این امر یکنواختی توزیع ذرات PTFE در این پوشش و کاهش منطقه فلزی مؤثر، در حضور ذرات افزوده شده به پوشش کامپوزیتی می‌باشد که منجر به کاهش منطقه مستعد به خوردگی می‌شود.



شکل ۴- منحنی پلاریزاسیون تافلی پوشش نیکل - فسفر با غلظت‌های مختلف PTFE در محلول ۳/۵ wt % NaCl.

جدول ۳- داده‌های بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی پوشش‌های Ni-P-PTFE

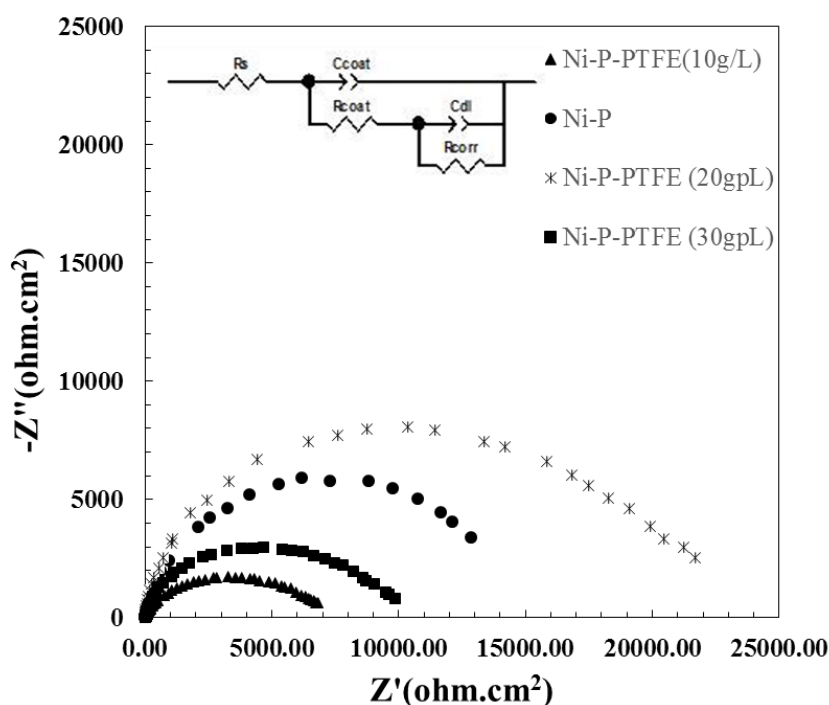
b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E_{corr} (mV/SCE)	
۱۴۱/۸	-۱۶۸/۵	۱/۷۸	-۴۷۹	Ni-P
۱۲۰/۱	-۱۹۰/۱	۲/۶۳	-۵۲۲	Ni-P-PTFE(10g/L)
۱۳۰/۳	-۷۸/۱	۱/۱۵	-۴۴۸	Ni-P-PTFE(20g/L)
۱۵۴/۸	-۱۲۴/۵	۲/۲۰	-۴۷۳	Ni-P-PTFE(30g/L)

ثابت (خازن لایه دوگانه) و مقاومت انتقال بار در سطح مشترک فلز با لایه سطحی (پوشش) می‌باشد. در غلظت ۲۰ گرم بر لیتر PTFE، CPE_{coat-P} بیشترین مقدار را داشته که نشان دهنده صاف بودن سطح پوشش‌های ترسیب داده شده در این غلظت است. به طور کلی هرچه مقدار این پارامتر به یک نزدیکتر باشد، میزان زبری سطح کمتر بوده و CPE به عنوان یک خازن ایده‌آل عمل می‌کند. با ملاحظه نمودارهای نایکویست و داده‌های جدول ۴، می‌توان دریافت که با افزایش غلظت PTFE از صفر به ۲۰ گرم بر لیتر در حمام پوشش‌دهی الکتروکترولس، مقاومت پوشش افزایش یافته و افزایش بیشتر از این مقدار، کاهش شدیدی را در مقاومت انتقال بار و مقاومت پوشش ایجاد می‌کند. دو دلیل برای

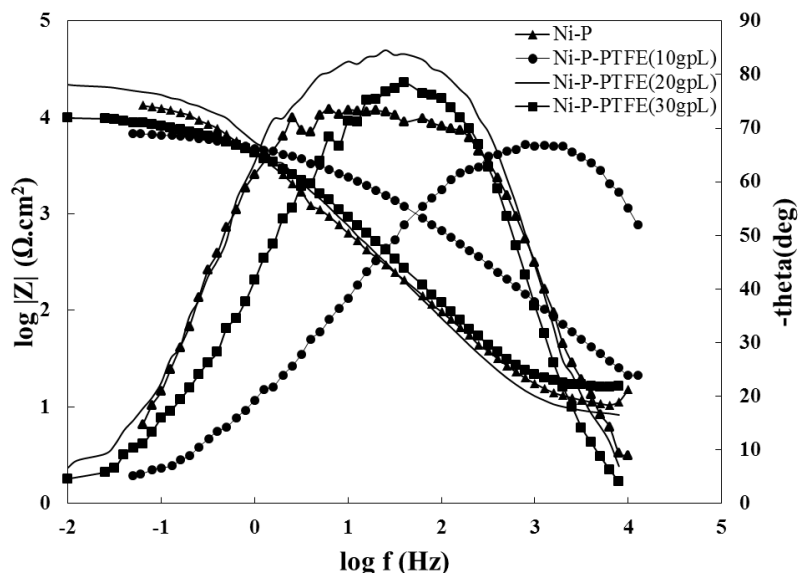
شکل ۵ نمودارهای نایکویست و بد-فاز پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE را در محلول ۳/۵ wt % NaCl نشان می‌دهد. نمودارهای نایکویست پوشش‌های کامپوزیتی از دو حلقه خازنی تشکیل شده که در هم فرو رفته اند، این دو حلقه خازنی در واقع وجود یک لایه سطحی و یک انتقال بار در سطح مشترک پوشش و فلز را نشان می‌دهد، که وجود شکستگی در نمودارهای بد-فاز آن را تصدیق می‌کند. در داخل شکل ۵، مدار معادل پیشنهاد شده که بیشترین تطابق را با نتایج تجربی دارد. در این مدار معادل R_s مقاومت محلول بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، R_{coat} و CPE_{coat} به ترتیب مقاومت و عنصر فاز ثابت مربوط به رشد لایه سطحی (پوشش) و CPE_{dl} و R_{corr} عنصر فاز

افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی در مقایسه با پوشش‌های آلیاژی Ni-P خالص می‌توان پیشنهاد داد. دلیل اول این است که هم‌رسوبی ذرات PTFE، پوششی یکنواخت و متراکمی را ایجاد می‌کند، به‌طوری‌که ترک‌ها و خلل و فرج پوشش بسیار ناچیز بوده و الکترولیت نمی‌تواند از پوشش عبور کرده و خوردگی فلز زیرلایه را تسریع کند. دلیل دوم این است که PTFE، یک ذره غیر قطبی است پس وجود این ذرات در پوشش موجب می‌شود که سطح

فعال فلزی کمتری در اختیار محلول خورنده قرار گیرد و در نتیجه مقاومت به خوردگی کامپوزیت افزایش یابد. احتمالاً کاهش مقاومت به خوردگی در غلظت‌های بیشتر از ۲۰ گرم بر لیتر بدلیل تنش‌های ایجاد شده در ساختار پوشش در نتیجه افزایش PTFE در آن است. بنابراین غلظت ذرات کامپوزیتی در محلول پوشش‌دهی برای ایجاد یک پوشش کامپوزیتی یکنواخت و مقاوم در برابر خوردگی باید بهینه شود.



شکل ۵- مدار معادل و نمودارهای نایکویست و بد-فاز پوشش‌های Ni - P - PTFE



شکل ۵- مدار معادل و نمودارهای نایکویست و بد-فاز پوشش‌های Ni-P-PTFE (۱۵۱مه).

جدول ۴- نتایج برازش طیف‌های امپدانس پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE در محلول ۳/۵ wt NaCl

PTFE(۳۰ g/L)	PTFE(۲۰ g/L)	PTFE(۱۰ g/L)	PTFE(۰ g/L)	Element
۱۶/۱۴	۸/۴۲	۷/۹۷	۱۰/۶۹	$R_s (\Omega.cm^2)$
$1/85 \times 10^5$	$2/54 \times 10^5$	$6/54 \times 10^5$	$3/48 \times 10^5$	CPE_{coat-T}
۰/۹۵	۰/۹۵	۰/۸۱	۰/۸۸	CPE_{coat-P}
۲۵۷۶	۱۱۷۶۷	۱۸۵۷	۱۶۸۳	$R_{coat} (\Omega.cm^2)$
$7/57 \times 10^5$	$9/09 \times 10^5$	$5/08 \times 10^5$	$1/21 \times 10^5$	CPE_{dl-T}
۰/۵۱	۰/۴۵	۰/۵۰	۰/۸۰	CPE_{dl-P}
۸۰۰۲	۱۲۹۹۱	۵۵۰۹	۱۲۸۲۱	$R_{corr} (\Omega.cm^2)$

۳-۳- بررسی خواص مکانیکی . تریبولوژیکی

پوشش‌های Ni-P-PTFE

نمودار ستونی میکروسختی مربوط به پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE در غلظت‌های مختلف در شکل ۶ آورده شده است. حضور PTFE در پوشش، منطقه مؤثر رسوب را کاهش می‌دهد و منجر به کاهش میکروسختی می‌شود [۱۷]. با توجه به نتایج با افزایش غلظت ذرات مقدار سختی به مقدار بیشتری کاهش می‌یابد که این موضوع به علت شکل‌پذیری بالاتر ذرات PTFE می‌باشد.

منحنی تغییرات ضریب اصطکاک بر حسب مسافت طی شده در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به نمودار ضریب اصطکاک نمونه‌های کامپوزیتی کمتر از پوشش ساده است و این مطابق با سختی کمتر پوشش‌های کامپوزیتی می‌باشد. محققان در کار تحقیقاتی خود اعلام کردند که با حضور ذرات PTFE در زمینه Ni-P کاهش ۷۰ درصدی در ضریب اصطکاک مشاهده شده است [۱۸]. کم شدن ضریب اصطکاک و افزایش محدوده کم نوسان و ثابت ضریب اصطکاک حاکی از آن است که PTFE نقش

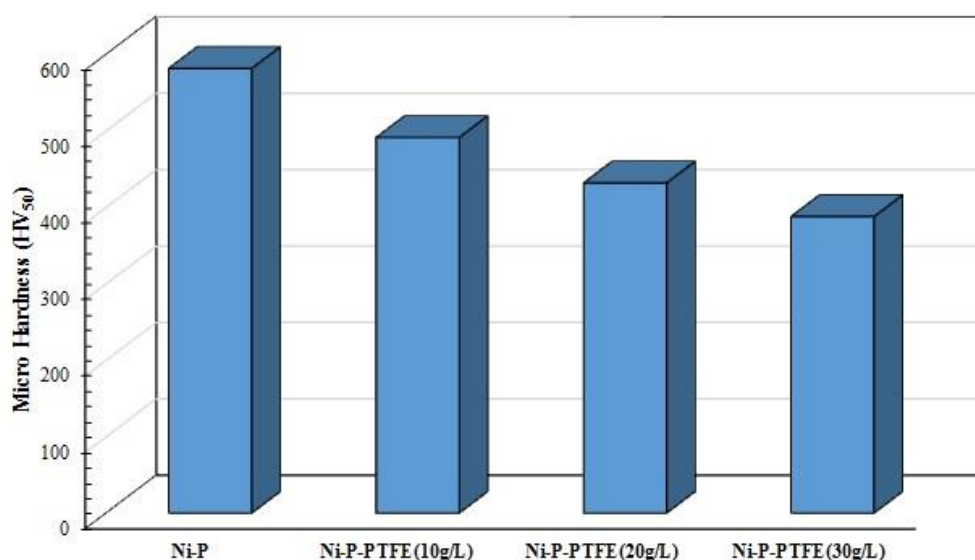
خود را به عنوان روانکار به خوبی ایفا کرده است. محدوده کم نوسانات ضریب اصطکاک عدم وجود ذرات بزرگ را نشان می‌دهد. برخی از محققان پیشنهاد کرده اند که ضریب اصطکاک کم به علت انتقال PTFE به سطح ماده است [۱۹]. در مورد مکانیزم کاهش ضریب اصطکاک می‌توان گفت، ذرات روانکار با کاهش سطح تماس بین پین و سطح پوشش با توجه به خواص روانکاری مطلوب، سبب کاهش ضریب اصطکاک پوشش در حین آزمون می‌شوند. از این رو هر چه درصد این ذرات درون پوشش بیشتر باشد خواص روانکاری پوشش بهتر است. در لحظه حرکت پین روی پوشش تماس موضعی پین با سطح ذرات روانکار سبب کاهش ضریب اصطکاک می‌شود با ادامه فرایند و رخداد سایش ذرات از سطح جدا می‌شوند ولی توزیع مناسب ذرات در زمینه پوشش سبب می‌شود که ذرات روانکار جدیدی در مسیر سایش پین قرار بگیرند از این رو یک مکانیزم روانکاری پایدار در حین آزمون پدید می‌آید. در نمودارها ملاحظه می‌شود که به صورت کلی با افزایش غلظت PTFE درون الکترولیت، از مقدار ۱۰ گرم بر لیتر تا مقدار ۲۰ گرم بر لیتر مقدار ضریب اصطکاک پوشش نسبت به ضریب اصطکاک پوشش نیکل - فسفر کاهش می‌یابد و سپس با افزایش مقدار PTFE درون حمام، مقدار ضریب اصطکاک افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت ذرات کامپوزیتی به ۳۰ g/L در حمام شاهد افزایش ضریب اصطکاک هستیم. علت این افزایش در ضریب اصطکاک را شاید بتوان آگلومره شدن ذرات در غلظت‌های بالاتر در حمام دانست. به دلیل آگلومره شدن و افزایش ابعاد ذرات، انتقال آنها به سطح در اثر اعمال تنش مشکل‌تر شده و در نتیجه عملکرد ضعیفتری در کاهش دادن ضریب اصطکاک خواهند داشت با توجه به این مطالب می‌توان بیان نمود که جهت کاهش ضریب اصطکاک، ذرات PTFE باید به خوبی در پوشش پراکنده شده باشند و آگلومره شدن این ذرات موجب افزایش ضریب اصطکاک پوشش می‌گردد. برای پوشش‌های ۱۰ و ۳۰ گرم بر لیتر PTFE ضریب اصطکاک در مراحل نهایی رو به افزایش است. احتمالاً این

پدیده به علت افزایش نرخ سایش سطح پوشش است به نحوی که ذرات به آرامی از پوشش جدا می‌شوند و ضریب اصطکاک به تدریج افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر افزایش نرخ سایش پوشش تقریباً در ۱۰۰ متر آخر سبب می‌شود که ذرات روانکار به سرعت از پوشش جدا شوند و در نتیجه خواص روانکاری افت می‌کند. در واقع در ۱۰۰ متر آخر آزمون، سختی پوشش عاملی است که نقش تعیین کننده را بر عهده دارد و اثر آن از اثر ذرات روانکار در پایین نگه داشتن مقدار سایش بیشتر است، از این رو سایش پوشش افزایش می‌یابد. رفتار مشابهی برای پوشش الکترولس حاوی ذرات روانکار BN با افزایش درصد این ذرات در پوشش توسط لئون و همکارانش گزارش شده است [۲۰]. در مورد پوشش الکترولس کامپوزیتی به همراه ذرات PTFE علت کاهش ضریب اصطکاک پوشش تشکیل لایه ای از PTFE بر سطح پوشش بیان شده است [۲۱]. مکانیزم یکسانی نیز برای پوشش حاوی ذرات گرافیت مطرح شده است [۲۲]. همچنین در مورد تاثیر روانکاری ذرات PCTFE در پوشش‌های آلیاژی پایه نیکل اعمال شده به روش آبرکاری الکتریکی نیز گزارش شده است [۲۳ و ۲۴].

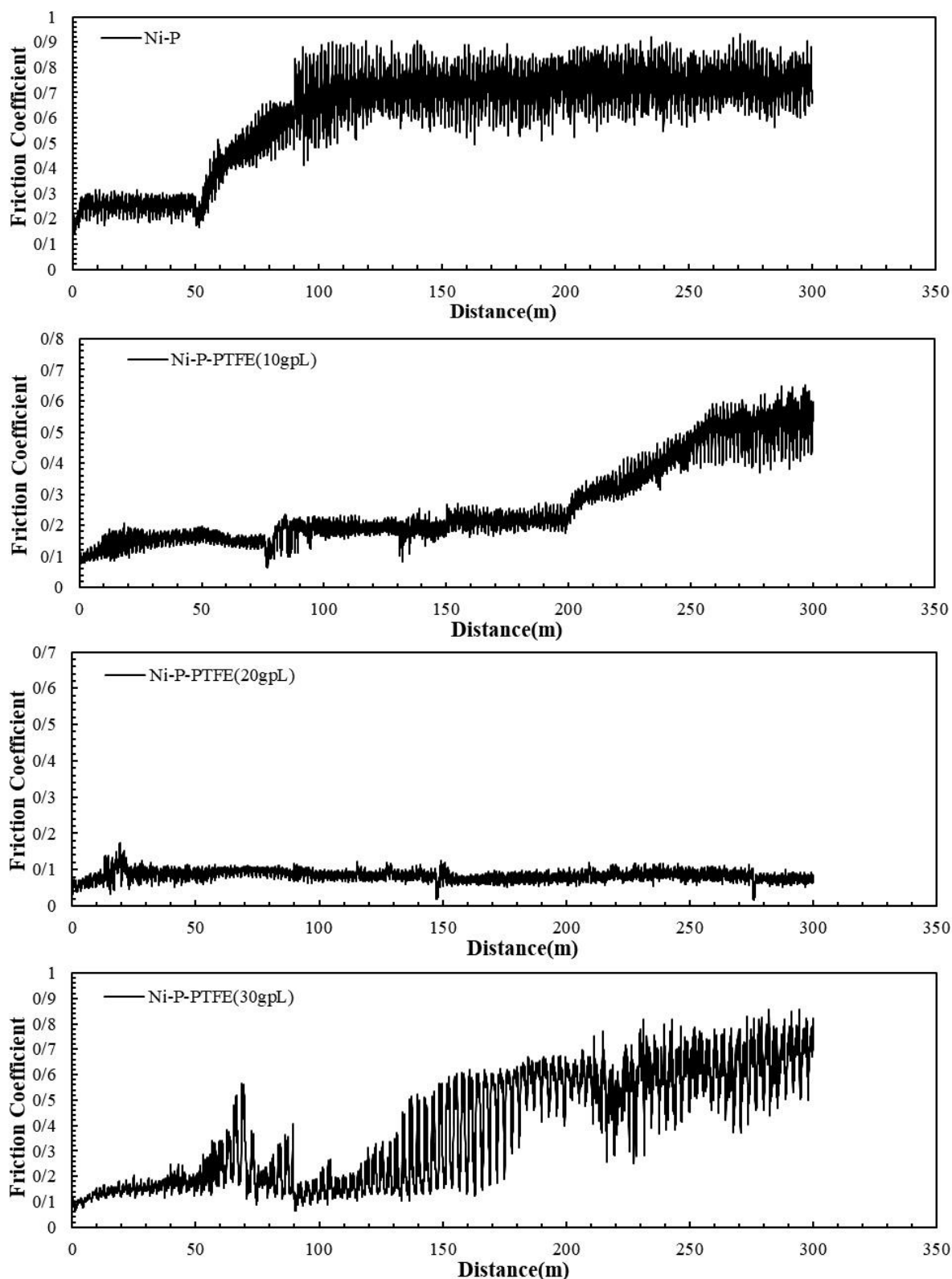
تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی از مسیر سایش پین بر روی نمونه‌های مختلف پوشش داده شده در شکل ۸ نشان داده شده است. مکانیزم‌های سایش چسبان، ورقه‌ای شدن و کندگی و خراشان قابل مشاهده است. مکانیزم غالب در شکل ۸ a که مربوط به پوشش آلیاژی است سایش خراشان و چسبان می‌باشد و مقدار سایش کندگی و ورقه‌ای در این پوشش کم است که در بزرگنمایی بالاتر با وضوح بیشتری دیده می‌شود. در شکل ۸ b-d که مربوط به پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE به ترتیب با غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ گرم بر لیتر PTFE است، مکانیزم‌های چسبان، کندگی و ورقه‌ای شدن دیده می‌شود و مکانیزم خراشان به میزان کمی اتفاق افتاده است. در نواحی شامل سایش چسبان، جدا شدن جزئی پوشش‌ها و حرکت تکه‌هایی در مسیر سایش به صورت مناطق صفحه‌ای با تغییر

غالب ورقه‌ای شدن و کندگی می‌باشد و میزان کندگی نسبت به پوشش ساده با عمق بیشتر اتفاق افتاده است و حجم بیشتری از پوشش کنده شده است، این موضوع به نرمتر بودن پوشش‌های کامپوزیتی و کاهش مقاومت به سایش در اثر ورود ذرات PTFE به پوشش دلالت دارد.

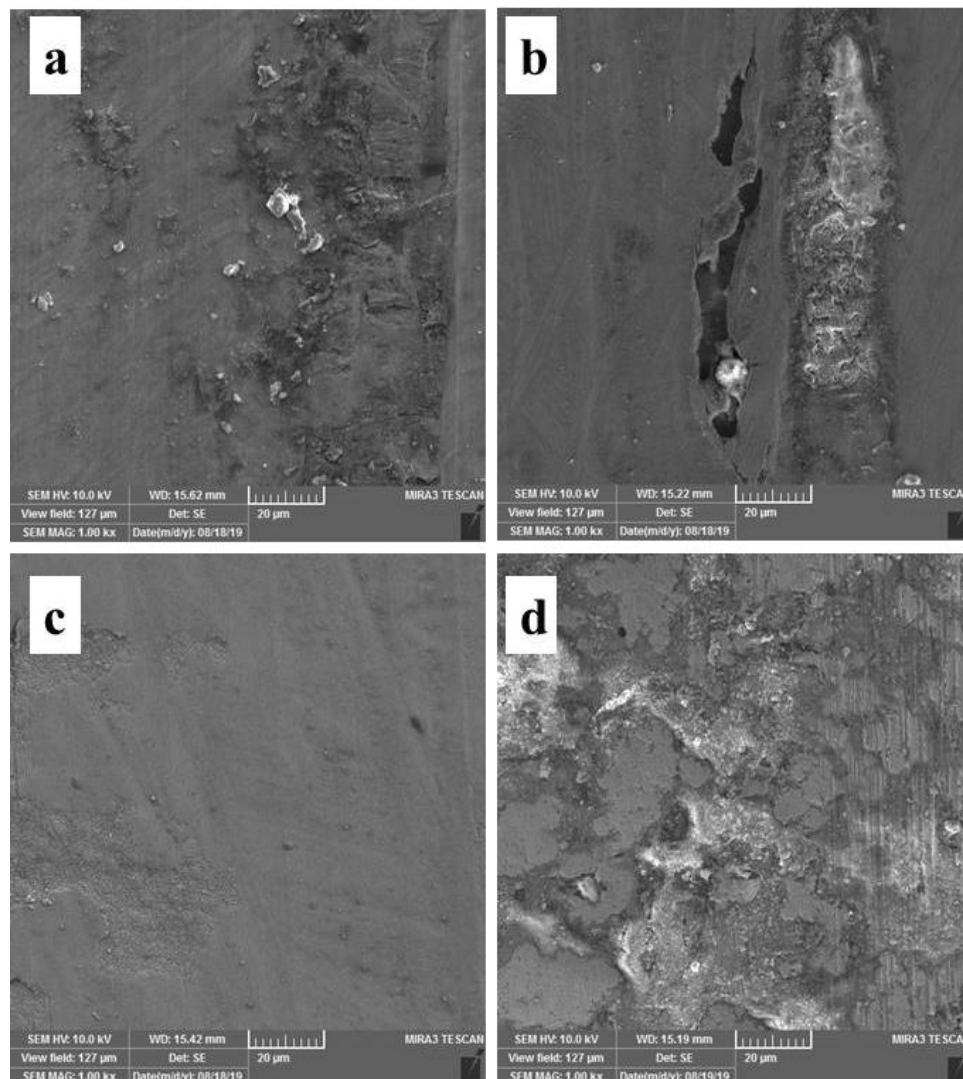
شکل دیده می‌شود. در نواحی سایش ورقه‌ای شدن به علت تغییر شکل پلاستیک و حذف مواد تشکیل دهنده پوشش، صفحات نازک و لایه لایه مشاهده می‌شود. مکانیزم سایش چسبان بیشتر در لبه‌های مسیر سایش رخ داده است. با توجه به تصاویر در پوشش Ni-P هر سه مکانیزم مشاهده می‌شود اما در پوشش‌های کامپوزیتی حاوی PTFE مکانیزم‌های



شکل ۶- اثر غلظت ذرات PTFE در حمام آبکاری بر میکروسختی پوشش‌های Ni-P-PTFE.



شکل ۷- تغییرات ضریب اصطکاک پوشش Ni - P حاوی مقادیر مختلف PTFE بر حسب مسافت سایش.



شکل ۸- تصاویر SEM از مسیر سایش پین بر روی دیسک پوشش‌های بدست آمده از حمام حاوی غلظت‌های مختلف PTFE: (a) ۰g/l (b) ۱۰g/l (c) ۲۰g/l (d) ۳۰g/l.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش امکان پوشش‌دهی مناسب با چسبندگی مطلوب لایه‌های Ni-P و پوشش‌های کامپوزیتی آنها با PTFE بر روی زیرلایه‌های فولادی مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که اعمال این پوشش‌ها می‌تواند موجب افزایش سختی و مقاومت به سایش زیر لایه شود. مشاهده شد پوشش‌های اعمالی حاوی حدود ۸-۱۰ درصد وزنی فسفر است که در حضور ذرات PTFE این میزان کاهش می‌یابد. آزمایشات الکتروشیمیایی نشان دادند که در پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE با افزایش غلظت PTFE مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد و مقاومترین پوشش در غلظت‌های ۲۰ گرم بر لیتر از PTFE بدست آمد که به عنوان غلظت بهینه معرفی شد. نتایج آزمون امپدانس نشان داد که پوشش کامپوزیتی بدست آمده در غلظت بهینه PTFE دارای مقاومت پوشش ۷ برابر بالاتری نسبت به پوشش ساده بود ($11767 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در مقایسه با $1683 \Omega \cdot \text{cm}^2$). بنابر مشاهدات انجام شده، وجود PTFE در پوشش‌های کامپوزیتی حاصل از حمام Ni-P-PTFE بر رفتار تریبولوژیکی اثر گذار بوده به طوری که موجب افزایش خاصیت روانکاری و کاهش مقاومت به سایش در پوشش‌ها شده است. حضور ذرات PTFE در پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر سبب کاهش ۸ برابری ضریب اصطکاک می‌شود.

مراجع

- [1] B. Fotovvati, N. Namdari, and A. Dehghanghadikolaei, On coating techniques for surface protection: A review. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, Vol. 3, No. 1, 2019, Pp. 28-50.
- [2] B. Elsener, M. Crobu, M. Andrea Scorciapino and A. Rossi, Electroless deposited Ni-P alloys: corrosion resistance mechanism, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 38, No. 7, 2008, Pp. 1053-1060.
- [3] H. Zhao, Z. Huang, and J. Cui, A new method for electroless Ni-P plating on AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 1, 2007, Pp. 133-139.
- [4] S. Ghosh, Electroless copper deposition: A critical review. *Thin Solid Films*, Vol. 669, 2019, Pp. 641-658.
- [5] M. Palaniappa, G.V. Babu, and K. Balasubramanian, Electroless nickel-phosphorus plating on graphite powder. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 471, No. 1, 2007, Pp. 165-168.
- [6] C. Loto, Electroless nickel plating-a review. *Silicon*, Vol. 8, No. 2, 2016, Pp. 177-186.
- [7] P. Sahoo, and S.K. Das, Tribology of electroless nickel coatings-a review. *Materials & Design*, Vol. 32, No. 4, 2011, Pp. 1760-1775.
- [8] udagar, J., J. Lian, and W .Sha, Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings-A critical review. *Journal of alloys and compounds*, Vol. 571, 2013, Pp. 183-204.
- [9]. J.K. Pancrecious, Metallic composite coatings by electroless technique-a critical review. *International Materials Reviews*, Vol. 63, No. 8, 2018, Pp. 488-512.
- [10] P. Liu, Y. Zhu, Q. Shen, M. Jin, G. Zhong, Z. Hou, X. Zhao, S. Wang, Surfactant-free electroless codeposition of Ni-P-MoS₂/Al₂O₃ composite coatings. *Coatings*, Vol. 9, No. 2, 2019, Pp.116.
- [11] B. Chintada, R. Koon, M.V.A. Raju Bahubalendruni, State of Art Review on Nickel-Based Electroless Coatings and Materials. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2021, Vol. 7, No. 4, Pp.1-14.
- [12] E.M. Fayyad, A.M. Abdullah, M.K. Hassan, A.M. Mohamed, G. Jarjoura, Z. Farhat, Recent advances in electroless-plated Ni-P and its composites for erosion and corrosion applications: a review. *Emergent Materials*, 2018, Vol. 1, No. 1, Pp.3-24.
- [13] Delaunois, F. and P. Lienard, Heat treatments for electroless nickel-boron plating on aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 160, No. 2-3, 2002, Pp. 239-248.
- [14] Q. Zhao, and Y. Liu, Modification of stainless steel surfaces by electroless Ni-P and small amount of PTFE to minimize bacterial adhesion. *Journal of Food Engineering*, Vol. 72, No. 3, 2006, Pp. 266-272.
- [15] B. Elsener, M. Crobu, M.A. Scorciapino, and A. Rossi, A., Electroless deposited Ni-P alloys: corrosion resistance mechanism. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 38, No. 7, 2008, Pp.1053-1060.
- [16] R. Gao, M. Du, X. Sun and Y. Pu, Study of the corrosion resistance of electroless Ni-P deposits in a sodium chloride medium. *Journal of Ocean University of China*, Vol. 6, No. 4, 2007, Pp. 349-354.
- [17] C. Yanhai, C. Hengyang, H. Dongtai and Z. Yong. Effect of PTFE addition on the properties of electroless Ni-Cu-P-PTFE deposits. *Rare metal materials and engineering*, Vol. 43, No. 5, 2014, Pp. 1025-1030.
- [18] K.W. Liew, H.J. Kong, K.O. Low, C.K. Kok and D. Lee. The effect of heat treatment duration on mechanical and tribological characteristics of Ni-P-PTFE coating on low carbon high tensile steel. *Materials & Design*, Vol. 62, 2014, Pp. 430-442.
- [19] P. Ebdon. The performance of electroless nickel/PTFE composites. *Plating and Surface Finishing*, Vol. 75, No. 9, 1988, Pp. 65-68.
- [20] O. Leon, M. Staia, and H. Hintermann, Wear mechanism of Ni-P-BN (h) composite autocatalytic coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, No. 5-6, 2005, Pp. 1825-1829.
- [21] Y. Wu, L. Liu, B. Shen and W. Hu. Study of self-lubricant Ni-P-PTFE-SiC composite coating. *Journal of materials science*, Vol. 40, No. 18, 2005, Pp. 5057-5059.
- [22] Y. Wu, B. Shen, L. Liu, W. Hu. The tribological behaviour of electroless Ni-P-Gr-SiC composite. *Wear*, Vol. 261, No. 2, 2006, Pp. 201-207.
- [23] M.G.Hosseini, H.Teymourinia, A.Farzaneh, S.Khameneh-asl, Evaluation of corrosion, mechanical and structural properties of new Ni-W-PCTFE nanocomposite coating. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 298, 2016, Pp. 114-120.
- [24] S. Khameneh-asl, A. Farzaneh, H. Teymourinia, O. Mermer, M. G. Hosseini, Preparation of a Ni-Mo-P-PCTFE nanocomposite coating and evaluation of its nano-tribological, mechanical and electrochemical performance, *RSC advances*, Vol. 6, No. 82, 2016, Pp.78774-78783.