

## اثر دمای عملیات حرارتی بر مقاومت به سایش پوشش نیکل-بور روی آلیاژ C63200 اعمالی به روش الکترولس

یزدان شجری<sup>۱</sup>، زهراسادات سیدرئوفی<sup>۲\*</sup>، دانیال مومن بغدادآباد<sup>۳</sup>، حسین شماخی<sup>۴</sup>، مهدی حسینی نجف آبادی<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup>گروه مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

<sup>۲</sup>گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی کرج، کرج، ایران.

<sup>۳</sup>گروه مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

<sup>۴</sup>دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

<sup>۵</sup>شرکت آبکاری نوین کاران، نجف آباد، اصفهان، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۵/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۹/۱۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۱۰/۱۹

**چکیده** در تحقیق حاضر به منظور افزایش مقاومت به سایش و سختی سطحی آلیاژ Ni-Br-Al از فرآیند پوشش دهی آبکاری الکترولس جهت ایجاد پوشش نیکل-بور استفاده شد. بررسی های ریزساختاری به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و تفرق پرتو ایکس (XRD) نشان داد که پوشش نیکل-بور به طور یکنواخت با ساختار کاملاً آمورف و ضخامت حدود هفت میکرومتر و مورفولوژی گل کلمی روی زیرلایه تشکیل گردید. پوشش حاصل با سختی ۷۸۸ (Hv50)، سختی زیرلایه را حدود ۴۰٪ افزایش داد. برای افزایش سختی، نمونه های پوشش داده شده در سه دمای ۳۱۰، ۴۱۰ و ۵۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۷۰ دقیقه عملیات حرارتی شدند. پس از عملیات حرارتی، سختی نمونه ها تا (Hv50) 1365 افزایش یافت. با افزایش دمای عملیات حرارتی از ۴۱۰ درجه سانتی گراد به بالا سختی نمونه ها کاهش پیدا کرد. نتایج XRD نشان داد که در دمای ۳۱۰ درجه سانتی گراد همچنان ساختار پوشش به طور آمورف حفظ می گردد و در دماهای ۴۱۰ و ۵۱۰ سانتی گراد، ساختار کاملاً بلوری ایجاد شد. همچنین آنالیز XRD تشکیل رسوبات Ni<sub>2</sub>B و Ni<sub>3</sub>B در نمونه ها پس از عملیات حرارتی را نشان داد. مطابق نتایج آزمون سایش پین روی دیسک نیز، بیشترین مقاومت در برابر سایش مربوط به نمونه پوشش دهی و عملیات حرارتی شده در دمای ۴۱۰ درجه سانتی گراد بود.

**کلمات کلیدی:** آلیاژ Ni-Br-Al، الکترولس نیکل-بور، عملیات حرارتی، سختی، سایش.

## The Effect of Heat Treatment Temperature on Wear Resistance of Ni-B Coating on the C63200 Alloy Applied by Electroless Process

Y. Shajari<sup>1</sup>, Z. S. Seyedraoufi<sup>2\*</sup>, D. Momen Baghdad Abad<sup>3</sup>, H. Shamakhi<sup>4</sup>, M. Hosseini Najaf Abadi<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Department of Material Engineering, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

<sup>2</sup>Department of Materials Engineering, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

<sup>3</sup>Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

<sup>4</sup>Materials Engineering Department, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

<sup>5</sup>Novin Karan Plating, Najaf Abad, Isfahan, Iran.

**Abstract** In the present study, in order to increase the wear resistance and surface hardness of Ni-Br-Al alloy, coating process of electroless plating was used to make nickel-boron coating. Microstructural investigations by field emission scanning electron microscope (FESEM) and X-ray diffraction (XRD) showed that the nickel-boron coating was uniformly formed with completely amorphous structure, thickness of about 7  $\mu\text{m}$ , and the cauliflower morphology on the substrate. The resulting coating with a hardness of 788 (Hv50) increased the hardness of the substrate by about 40%. To increase the hardness, the coated samples were heat treated at three temperatures of 310, 410, and 510°C for 70 minutes. After the heat treatment, the hardness of the samples increased to 1365 (Hv). By increasing the temperature of the heat treatment from 410°C, the hardness of the samples decreased. XRD results showed that at 310°C temperature, the coating structure was maintained amorphous and at temperatures of 410 and 510 °C, a completely crystalline structure was created. Also, XRD analysis showed the formation of Ni<sub>2</sub>B and Ni<sub>3</sub>B precipitates in samples after the heat treatment. According to results of the wear test on the disk, the highest wear resistance was related to the sample coated and heat treated at 410 °C temperature.

**Keywords:** Ni-Br-Al Alloy, Electroless Ni-B, Heat Treatment, Hardness, Wear

## ۱- مقدمه

پوشش‌دهی با روش الکترولس یک فرآیند الکتروشیمیایی است که طی آن بدون اعمال جریان خارجی الکترون‌های لازم برای احیای یون‌های فلزی از ترکیب حمام آبکاری تامین می‌گردند. به همین جهت این روش را به‌عنوان آبکاری خودکاتالیتیکی می‌شناسند چرا که قابلیت تشکیل روی فلزات و موادی را دارد که از نظر کاتالیتیکی فعال هستند [۲۱]. استفاده از پوشش‌های الکترولس مبتنی بر نیکل در صنایع مختلفی هم‌چون هوافضا، نظامی، خودروسازی، نفت و گاز و دریایی به جهت فراهم نمودن خواص مهندسی مطلوب در حال گسترش است. این خواص عبارتند از هادی‌سازی مواد نارسانا، افزایش سختی و مقاومت به سایش، محافظت از زیرلایه در برابر خوردگی، جایگزینی با پوشش سمی کروم سخت، قابلیت اعمال بر اشکال پیچیده و بهبود لحیم‌کاری زیرلایه [۳-۵]. پوشش‌های الکترولس مبتنی بر نیکل بر اساس ترکیب شیمیایی به‌صورت زیر تقسیم‌بندی می‌شوند: الف) پوشش الکترولس نیکل، ب) پوشش الکترولس نیکل-فسفر؛ و ج) پوشش الکترولس نیکل-بور [۱].

حمام آبکاری پوشش‌های الکترولس نیکل در تشکیل این پوشش نقش بسزایی را ایفا می‌کند. این حمام‌ها از اجزای مختلفی نظیر منبع نیکل، عامل احیاکننده نیکل، عامل کمپلکس-ساز، عامل پایدارکننده، عامل تنظیم‌کننده pH و مواد افزودنی تشکیل شده‌اند. پوشش‌های الکترولس بر پایه نیکل را بر اساس عامل احیاکننده موجود در حمام می‌توان به‌صورت حمام‌های هیئوفسفیتی، حمام‌های حاوی ترکیبات بور و حمام‌های بر پایه هیدرازین تقسیم‌بندی نمود [۶-۸].

در آبکاری پوشش‌های الکترولس نیکل-بور از حمامی استفاده می‌گردد که عامل احیاکننده آن ترکیبات حاوی بور باشد، به همین دلیل مقداری بور در ترکیب شیمیایی پوشش یافت می‌شود [۷]. پوشش‌های الکترولس نیکل-بور دارای ریزساختار گل‌کلمی شکل هستند و به‌طور معمول به‌صورت آمورف یا نیمه‌آمورف پس از آبکاری ظاهر می‌شوند. این پوشش‌ها پس از آبکاری، سختی در حدود ۷۰۰ ویکرز را از خود نشان می‌دهند. پوشش‌های الکترولس نیکل-بور سختی بالای خود را مرهون عملیات حرارتی هستند [۷ و ۹]. مهم‌ترین

عامل تاثیرگذار در خواص پس از عملیات حرارتی، دمای عملیات حرارتی می‌باشد. انجام عملیات حرارتی در دمای مشخص منجر به بلورینگی پوشش آمورف یا نیمه‌آمورف نیکل-بور می‌گردد. از طرفی این عمل باعث تشکیل ترکیبات استحکام‌بخش  $Ni_3B$  و  $Ni_2B$  می‌گردد و سختی پوشش را تا بالاتر از ۱۲۰۰ ویکرز افزایش می‌دهد [۱۰-۱۲]. به‌طور کلی دما برای عملیات حرارتی پوشش‌های الکترولس نیکل-بور یا نیکل-فسفر مقدار بهینه‌ای دارد؛ تا جایی که از یک حدی بالاتر، افزایش اندازه دانه، رشد فازهای ثانویه و اکسایش پوشش اتفاق می‌افتد که در نهایت کاهش مقاومت در برابر سایش و سختی را در پی دارد. از طرف دیگر کاهش دما زیر حد بهینه آن، عدم بلورینگی پوشش و تشکیل ترکیبات بین‌فلزی را در پی دارد [۱۲]. کرشناوی و همکاران به‌عنوان نتیجه تحقیقات خود گزارش نمودند که بیشینه مقدار سختی پوشش در دو دمای ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد [۱۰]. در تحقیقی دیگر شی زیوان بیشترین سختی پوشش الکترولس نیکل-بور اعمال شده بر مس خالص را ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد اعلام نمود [۱۳]. کایا در گزارش خود راه مناسب افزایش سختی پوشش نیکل-بور را افزودن نانوذرات به‌عنوان فاز تقویت‌کننده بیان نمود. وی برای غلبه بر محدودیت دمای آنیل، افزایش زمان را بررسی کرد تا جایی که با انجام عملیات حرارتی در دمای ۳۸۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱٫۵ ساعت سختی را تا ۱۲۵۰ ویکرز افزایش داد و منجر به کاهش وزن از دست رفته در آزمون سایش گردید [۱۴]. وونگ چویی بیشترین سختی پوشش نیکل-بور را مربوط به نمونه‌ای دانست که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد آنیل گشته است. او گزارش نمود که سختی و مقاومت به سایش از این دما به بعد کاهش می‌یابد چرا که فازهای تشکیل شده دوباره تجزیه می‌گردند. از طرفی با افزایش دما نیکل موجود در پوشش با مس زیرلایه تشکیل محلول جامد داده و بور آزاد شده با تشکیل  $B_2O_3$  اکسید می‌گردد [۳].

نقش پر رنگ بور در این پوشش‌ها را می‌توان مرتبط با ایجاد یک تنش کششی قوی در پوشش دانست. بورایدهای نیکل تشکیل‌شده منجر به ایجاد این تنش می‌شوند. با افزایش

پس از فعال‌سازی نمونه‌ها به مدت یک ساعت در حمامی که ترکیب آن در جدول ۳ نشان داده شده است قرار داده شد. به منظور سهولت در فرآیند، سوراخ رزوه‌داری در قسمت فوقانی قرص برای آویزان کردن آن در محلول به وسیله سیم ایجاد شد و فرآیند آبکاری الکترولس در دمای ثابت ۸۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. برای تامین دما از صفحه گرم‌کننده استفاده شد که کنترل دقیق دما به وسیله دماسنجی که در محلول قرار داده شده بود، انجام می‌شد.

پوشش نیکل-بور در حمام‌های با شرایط بازی تشکیل می‌شود. خواص تریبولوژیکی و سختی پوشش الکترولس نیکل-بور به‌طور کامل متاثر از تغییرات pH می‌باشد لذا کنترل pH این محلول‌ها حین فرآیند بسیار مهم است. به هنگام تشکیل رسوب با گذشت زمان pH محلول کاهش می‌یابد که به‌طور مرتب با افزودن آمونیاک رقیق مقدار pH کنترل گردید. به منظور اندازه‌گیری pH از دستگاه pH متر دیجیتال با دقت ۰/۰۱ استفاده شد. pH در این تحقیق سعی شد تا در مقدار ثابت ۱۳/۵ نگه داشته شود. پس از تثبیت دما و pH به منظور عدم تنشینی ذرات در حمام طی فرآیند آبکاری از هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۴۵۰ دور بر دقیقه استفاده گردید. در شکل ۱ طرح شماتیک حمام و قرارگیری اجزاء نشان داده شده است. پس از پوشش‌دهی، نمونه‌ها در سه دمای ۳۱۰، ۴۱۰ و ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد در یک کوره تیوبی تحت اتمسفر آرگون صنعتی با خلوص ۹۹,۹۹۹ درصد به مدت ۷۰ دقیقه مورد عملیات حرارتی آنیل قرار گرفتند. باسکاران در تحقیق خود نشان داد که استحاله تشکیل ترکیب  $Ni_3B$  در دمای ۴۰۵ درجه سانتی‌گراد کامل می‌گردد [۲۳]. برای اطمینان از انجام استحاله و برای رفع خطای احتمالی کوره دمای ۴۱۰ به عنوان دمای اصلی آنیل انتخاب شد. اختلاف ۱۰۰ درجه‌ای دماهای دیگر هم برای مقایسه دمای آنیل با دمای پایین‌تر و بالاتر از خود انتخاب شد.

مقدار بور پوشش، میزان تنش کششی ذکر شده کاهش می‌یابد. پوشش نیکل-بور از خواص مطلوب‌تری در مقایسه با پوشش‌های نیکل-فسفر برخوردار است. از این خواص می‌توان به چگالی پایین‌تر، مقاومت الکتریکی کمتر، مقاومت به سایش و سختی بالاتر، مغناطیس‌پذیری و استحکام بالاتر اشاره کرد [۱۲].

استفاده از آلیاژهای محلول جامد پایه مس که حاوی مقادیر زیادی ترکیب بین‌فلزی هستند در حال گسترش است. این مواد به جهت رسانایی، استحکام و سختی مناسب و مقاومت عالی در برابر خوردگی در صنایع مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از این کاربردها ساخت تجهیزات دینامیک و استاتیک دریایی از این آلیاژها است [۱۵]. این آلیاژها در کنار خواص منحصر به‌فرد ذکر گردیده رفتار سایشی مناسبی را از خود نشان نمی‌دهند. در این تحقیق برای افزایش مقاومت در برابر سایش آلیاژ نیرال (Ni-Br-Al) (C63200) از پوشش الکترولس نیکل-بور استفاده شد. برای این امر از سه دمای مختلف عملیات حرارتی استفاده گردید.

## ۲- روش تحقیق

### ۲-۱- آماده‌سازی زیرلایه

در تحقیق حاضر از آلیاژ نیرال (Ni-Br-Al) (C63200) به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. از آلیاژ ریخته‌گری شده به‌صورت استوانه، قرص‌هایی به ضخامت پنج میلی‌متر و قطر ۳۰ میلی‌متر به‌وسیله دستگاه برش تهیه گردید. نمونه‌های بریده شده با پوساب SiC تا شماره ۱۵۰۰ پوساب‌زنی شدند. پس از پوساب زنی، نمونه‌ها در حمام التراسونیک و استون به مدت ۱۰ دقیقه تمیزکاری شدند. نمونه‌ها در آخر به مدت پنج دقیقه در محلول ۲۰ گرم بر لیتر کربنات سدیم چربی‌گیری شدند. ترکیب شیمیایی زیرلایه در جدول ۱ نشان داده شده است.

### ۲-۲- تهیه حمام و انجام فرآیند آبکاری

نمونه‌های آماده شده، برای ایجاد حساسیت و فعال شدن به مدت یک دقیقه وارد دو محلول شدند. ترکیب شیمیایی هریک از محلول‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۱. درصد وزنی عناصر موجود در زیرلایه.

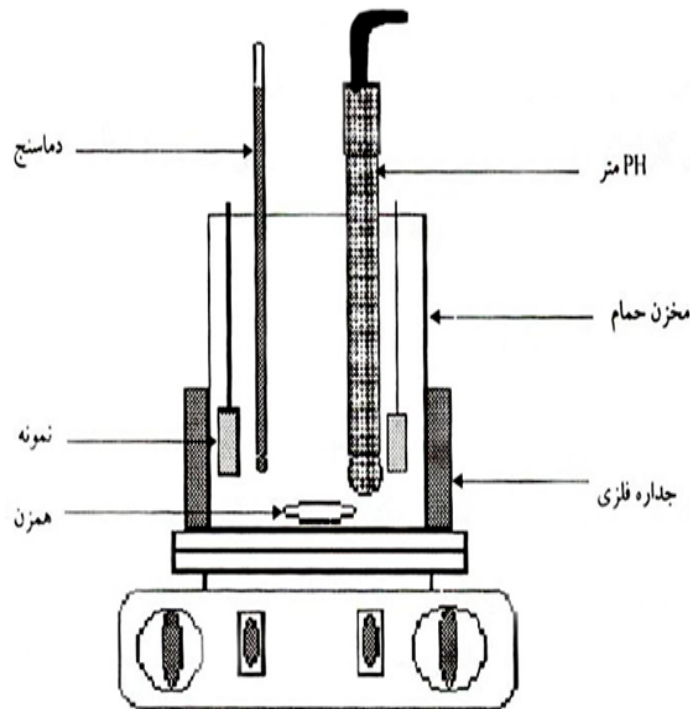
عنصر	روی	نیکل	آهن	منگنز	آلومینیوم	سرب	سلیسیوم	قلع	مس
درصد وزنی	۱,۴۸	۴,۶۱	۴,۲۶	۱,۲۰	۹,۸۲	۰,۰۵	۰,۰۴	۰,۰۲	بقیه

جدول ۲. ترکیب شیمیایی محلول‌های حساس و فعال‌کننده [۱۳].

محلول (الف)	۴۰ میلی لیتر HCl، ۱۰ گرم SnCl <sub>2</sub> و ۱۰۰ میلی لیتر آب (یک دقیقه)
محلول (ب)	۳۰ درصد HCl، ۲۰ درصد H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> و ۵۰ درصد آب (یک دقیقه)

جدول ۳. ترکیب حمام آبکاری الکترولس نیکل - بور استفاده شده در این پژوهش.

ترکیب (g/L)	کلرید نیکل	بور هیدرید سدیم	اتیلن دی آمین	هیدروکسید سدیم	نیتريد سرب (Pb <sup>2+</sup> )
مقدار	۲۰	۱	۵۶	۴۰	۰,۰۱



شکل ۱. طرح شماتیک حمام و اجزای آن.

### ۲-۳- بررسی ریزساختاری و فازی

مورفولوژی و سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده و نمونه‌های آنیل شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ساخت شرکت TESCAN مدل MIRA2 با ولتاژ کاری 15kV بررسی شد. آنالیز فازی نمونه‌ها به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ساخت شرکت Philips مدل PW1730 قبل و بعد از آنیل انجام شد.

### ۲-۴- آزمون سختی و سایش

نمونه‌های مقطع زده شده و آماده‌سازی شده تحت بار ۵۰ گرم و در زمان بارگذاری ۱۰ ثانیه تحت آزمون ریزسختی-سنجی قرار گرفتند. از هر نمونه پنج نقطه اثر به دست آمد که میانگین آنها گزارش گردید. برای بررسی مقاومت به سایش نمونه‌ها، از آزمون پین بر روی دیسک استفاده شد. برای پین از فولاد ۵۲۱۰۰ با سختی در حدود HRC ۶۵ استفاده شد. قطر پین استفاده شده در این تحقیق دو میلی‌متر بود. آزمون سایش

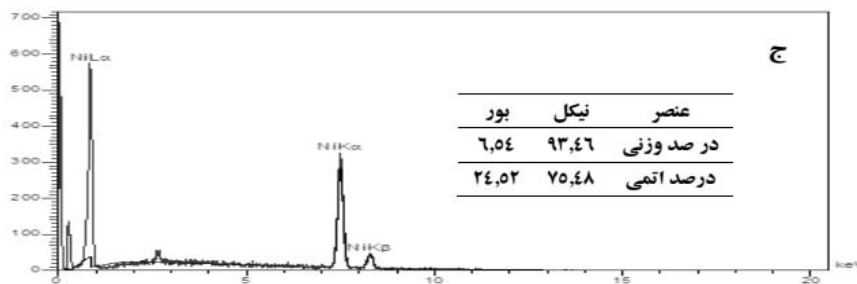
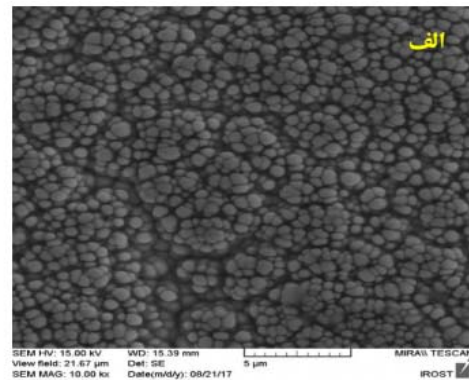
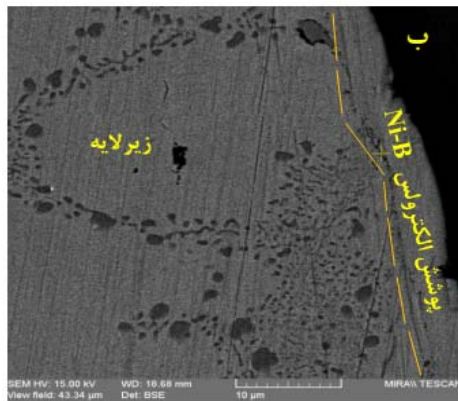
که حضور آنها جزء ماهیت ساختار پوشش‌های الکترولس است [۱۷ و ۱۸]. در تحقیقات گذشته ترک‌ها و حفرات موجود در پوشش را ناشی از تداخلات هیدروژنی عنوان کرده‌اند که راهکار مقابله با آن، انتخاب صحیح اجزای حمام و یا انجام عملیات حرارتی حذف هیدروژن در دمای زیر ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و در حدود دو ساعت است [۱۸].

در شکل ۲-ب تصویر FESEM از سطح مقطع پوشش نشان داده شده است. این تصویر یکنواختی و چسبندگی خوب پوشش با ضخامت تقریبی  $7 \mu\text{m}$  به زیرلایه را نشان می‌دهد. در اعمال پوشش‌های الکترولس به جهت عدم وجود جریان خارجی، پوشش به صورت کاملاً یکنواخت روی زیرلایه ایجاد می‌گردد. این یکنواختی تا جایی ادامه دارد که حتی در نقاط تیز و گوشه‌های قطعه هم رعایت می‌گردد [۱۹]. در شکل ۲-ج آنالیز EDS از سطح پوشش الکترولس نیکل-بور پس از آبکاری نشان داده شده است. نتایج این آزمون نشان می‌دهد که پوشش تشکیل شده با ضخامت  $7 \mu\text{m}$  در حدود ۶ در وزنی بور دارد.

تحت بار ۵N و با سرعت ثابت  $0.12 \text{ m/s}$  تا مسافت ۱۲۰۰ متر انجام شد. سطوح سایشی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت TESCAN مدل VEGA با ولتاژ کاری ۵ kV در مود الکترون ثانویه بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

در شکل ۲-الف تصویر FESEM مورفولوژی پوشش الکترولس نیکل-بور نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است پوشش حاصله با ساختار گل‌کلمی به صورت کاملاً همگن با اندازه کلونی‌های یکنواخت خود را نمایان کرده است. این یکنواختی ناشی از کنترل دقیق حمام و انتخاب بهینه پارامترهای فرآیند می‌باشد. ساختار گل‌کلمی مورفولوژی مرسوم پوشش‌های الکترولس است [۱۶]. خاصیت خود-روانکاری به جهت ماهیت متخلخل ساختارهای گل‌کلمی می‌باشد که در نهایت منجر به کاهش ضریب اصطکاک می‌گردد [۱۸ و ۱۱]. همان‌طور که در شکل ۲-الف مشخص است، نقاط روشن و تاریکی در تصویر دیده می‌شود. نقاط روشن کلونی‌هایی هستند که از بی‌شمار بلورک ناناندازه تشکیل شده‌اند و نقاط تاریک بین کلونی‌ها تخلخل‌هایی هستند

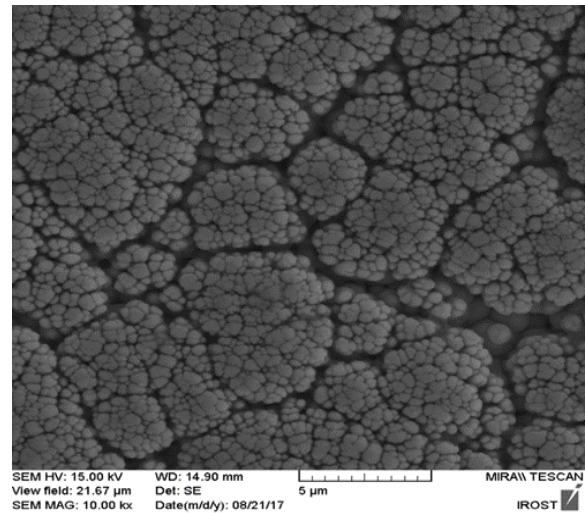


شکل ۲. الف) تصویر FESEM مورفولوژی پوشش پس از آبکاری، ب) تصویر FESEM سطح مقطع پوشش؛ و ج) آنالیز EDS پوشش پس از آبکاری.

یا آمورف است. همان‌طور که در مراجع گزارش گردیده است، پوشش الکترولس نیکل-بور پس از آبکاری، به‌صورت آمورف یا نیمه‌آمورف روی زیرلایه تشکیل می‌گردد [۹ و ۸]. از آنجا که در نمونه آبکاری شده در محدوده ۴۶ درجه یک پیک وسیع با ارتفاع کم دیده می‌شود، می‌توان این پوشش را از لحاظ الگوی ساختار، نانو ساختار آمورف دانست چرا که پیک تیزی در آن دیده نمی‌شود. در تحقیقات پیشین، علت تشکیل فاز آمورف پس از آبکاری، تفاوت در شبکه بلوری و عدد همسایگی نیکل و بور، میل شیمیایی این دو عنصر نسبت به یکدیگر و دمای پایین فرآیند پوشش‌دهی گزارش شده است [۲۱ و ۷] [۲۱، ۷]. به‌طور کلی خواص پوشش الکترولس نیکل وابسته به میزان عناصر آلیاژی این پوشش است، تا جایی که بلورینگی این پوشش‌ها هم وابسته به این عناصر است. به‌عنوان مثال افزایش مقدار بور در پوشش احتمال بلورینگی پس از فرآیند پوشش‌دهی افزایش می‌یابد [۲۲]. در پوشش‌های الکترولس نیکل حاوی فسفر یا بور میزان جدایش این عناصر آلیاژی، بلورینگی پوشش را تحت تاثیر قرار می‌دهد. از آنجا که جدایش عنصر بور ناچیز است، این پوشش‌ها پس از آبکاری یا فاز بلوری ندارند یا مقدار آنها کم است [۲۳]. این بدان معنا است که ناهمگنی ساختار یا قرارگیری ترجیحی عناصر در موقعیت‌های خاص نظم سیستم را دست‌خوش تغییر کرده و باعث تشکیل دانه‌هایی با جهت‌گیری‌های متفاوت می‌شود که مقدمه‌ای بر بلور شدن ساختار است. زمان کوتاه فرآیند در آبکاری فرصت نفوذ را عنصر آلیاژی می‌گیرد به همین جهت پوشش پس از آبکاری به‌صورت آمورف تشکیل می‌گردد.

الگوی XRD نمونه آنیل شده در دمای ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد شکل ۴ نشان داده شده است. الگوی این نمونه نیز در حدود ۴۶ درجه یک پیک گسترده نشان می‌دهد. این موضوع نشان می‌دهد که در دمای ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد نیز ساختار آمورف حفظ گردیده و بلورینگی اتفاق نیفتاده است. در دمای ۴۱۰ درجه سانتی‌گراد در محدوده ۴۶ تا ۴۷ درجه فاز نیکل بلوری در جهت  $\langle 111 \rangle$  تشکیل شده است. پیک نمونه آنیل شده در ۴۱۰ و ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که پوشش به جهت داشتن پیک‌های مرتفع کاملاً بلوری گشته است. هم‌چنین می‌توان پیک‌های مربوط به تشکیل فازهای بوراید نیکل  $Ni_2B$  و  $Ni_3B$  را مشاهده نمود. در الگوی مربوط

به‌طور معمول برای افزایش سختی و مقاومت در برابر سایش، پوشش‌های الکترولس را تحت عملیات حرارتی قرار می‌دهند. شاید بتوان عملیات حرارتی را مهم‌ترین عامل تاثیرگذار در سختی پوشش‌های الکترولس دانست. پوشش الکترولس نیکل-بور نیز مانند تمامی پوشش‌های الکترولس ساختاری آمورف یا نیمه‌آمورف دارد [۹ و ۸]. در شکل ۳ تصویر FESEM مورفولوژی نمونه آنیل شده در ۴۱۰ به مدت ۷۰ دقیقه نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، مورفولوژی گل‌کلمی نمونه‌ها پس از عملیات حرارتی حفظ گشته است و در کنار آن کلونی‌ها رشد کرده‌اند. پدیده رشد با توجه به دمای بالا امری بدیهی به‌نظر می‌رسد. در دمای بالا بلورک‌ها در ابعاد نانو رشد می‌کنند، از آنجا که هر کلونی از بی‌شمار بلورک تشکیل شده است پس طبیعی است که کلونی‌ها پس از حرارت دیدن رشد کنند. در مراجع گزارش گردیده است که با افزایش دما و زمان عملیات حرارتی، نرخ رشد بلورک‌ها و به تبعیت از آن کلونی‌ها افزایش می‌یابد [۱۰]. در تحقیقات گذشته محققین اضافه نمودن فازهای ثانویه به جهت کامپوزیت‌سازی را یک راه‌حل مناسب برای جلوگیری از رشد کلونی‌ها عنوان کردند [۲، ۱۴ و ۲۰].

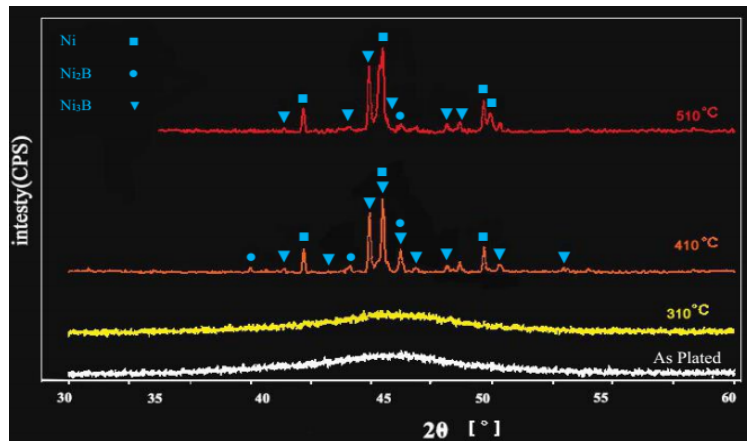


شکل ۳. تصویر FESEM نمونه عملیات حرارتی شده در ۴۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۰ دقیقه.

در شکل ۴ الگوی XRD نمونه‌ها بعد از پوشش‌دهی و بعد از عملیات حرارتی نشان داده شده است، ساختار بلور-شناسی پوشش پس از آبکاری به‌طور کامل به‌صورت بی‌شکل

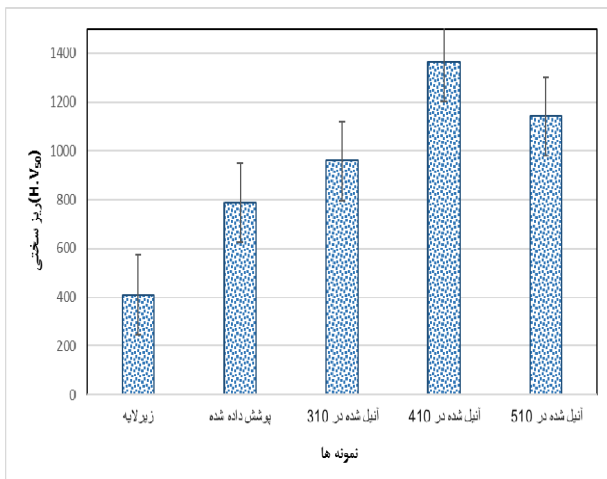
از براید نیکل که انرژی تشکیل بالاتری دارند را ترسیب نمود؛ از جمله این فازها می‌توان به  $Ni_4B_3$  اشاره کرد [۱۰، ۱۲ و ۱۸]. در طی عملیات حرارتی بور از مرکز پوشش به سطح آن منتقل می‌شود که در نهایت درجه بالایی از بلورینگی را این عمل در پی دارد [۲۴].

به نمونه آنیل شده در  $510^\circ C$  درجه سانتی‌گراد مقدار فاز  $Ni_2B$  کمتر شده است. به نظر می‌رسد بر اثر بالا بودن دما شرایط استحاله برقرار بوده و فاز  $Ni_2B$  به  $Ni_3B$  تبدیل شده است. این موضوع نیز در تحقیقات پیشین گزارش شده است [۳، ۱۲ و ۱۵]. در تحقیقات قبلی اشاره شده است که با اعمال عوامل خارجی مانند آنیل تحت امواج الکترومغناطیسی می‌توان فازهای دیگری



شکل ۴. الگوی XRD پوشش پس از آبکاری و پس از عملیات حرارتی در دماهای مختلف.

ضریب اصطکاک را در پی دارد [۱۰-۱۲]. در نمونه آنیل شده در  $510^\circ C$  درجه سانتی‌گراد سختی به نسبت کاهش یافته است. دلیل این امر را می‌توان رشد دانه‌ها در هسته فاز و یا کاهش چگالی مرز بین دانه‌ها بر اثر رشد دانست [۱۰ و ۱۲].



شکل ۵. سختی نمونه‌ها در شرایط مختلف.

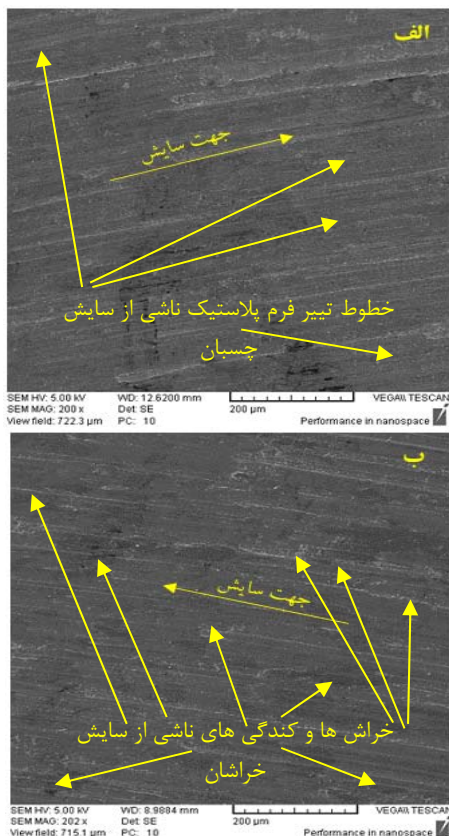
در شکل ۶ نمودار کاهش وزن نمونه‌ها بر حسب مسافت طی شده، نشان داده شده است. همان‌طور که در تصویر مشخص است بالاترین نرخ مقاومت در برابر سایش مربوط به نمونه آنیل شده در دمای  $410^\circ C$  درجه سانتی‌گراد

در شکل ۵ نمودار سختی نمونه‌ها نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است اعمال پوشش الکتروپولس نیکل-بور منجر به افزایش سختی سطح تا حدود ۹۲ درصد گردیده است. انجام عملیات حرارتی منجر به افزایش سختی پوشش می‌گردد. عملیات حرارتی در زمان کافی و دمای لازم بلوری شدن ساختار آمورف یا نیمه‌آمورف پوشش پس از آبکاری را در پی دارد.

آنیل در دمای ترسیب ترکیبات بین‌فلزی یا به بیان بهتر برایندهای نیکل منجر به تشکیل فازهای  $Ni_2B$  و  $Ni_3B$  می‌گردد. این رسوبات در برابر حرکت نابجایی‌ها مانند مانع عمل کرده و منجر به افزایش سختی می‌گردند [۳، ۱۲ و ۱۵]. نمونه آنیل شده در  $310^\circ C$  درجه سانتی‌گراد همچنان آمورف مانده و بنابراین افزایش سختی آن‌چنان محسوسی در آن رخ نداده است. نمونه آنیل شده در  $410^\circ C$  درجه سانتی‌گراد به‌طور کامل بلوری شده و تشکیل برایندهای نیکل در آن منجر به افزایش چشمگیر سختی گشته است. با افزایش دمای عملیات حرارتی بخشی یا تمام فاز  $Ni_2B$  با ساختار تتراگونال به‌صورت برشی به فاز  $Ni_3B$  با ساختار اورتورمبیک تبدیل می‌شود که این موضوع کاهش

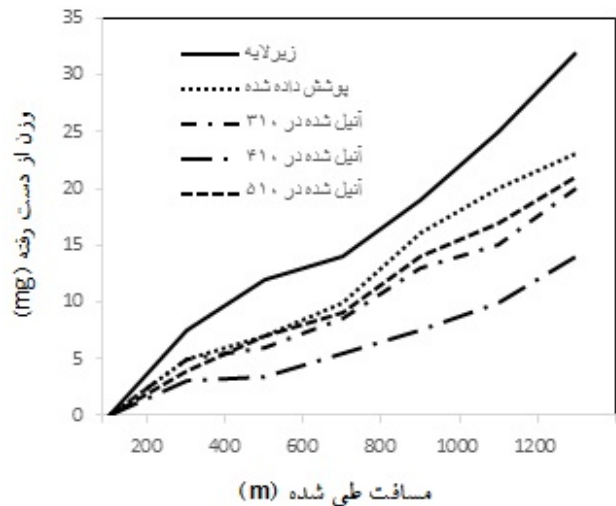


نمونه نسبت داد. خراشیدگی‌های محدودی در نمونه مشاهده می‌گردد که به دلیل سایش خراشان محدود است. در قسمت ب شکل ۷ تصویر SEM سطح سایشی نمونه آیل شده در ۴۱۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. در این نمونه اثری از کشیدگی و تغییر شکل پلاستیک در تصویر دیده نمی‌شود. این موضوع به جهت مقاومت در برابر کار مکانیکی اعمال شده در طی آزمون سایش می‌باشد. این استحکام و مقاومت به جهت بلوری شدن و تشکیل موانع بوراید نیکلی در برابر حرکت نابجایی‌ها است که در نهایت باعث افزایش مقاومت در برابر سایش شده است. در تصویر خراش‌هایی دیده می‌شود که ناشی از سایش خراشان است. سطح واقعی نمونه دارای برآمدگی‌ها و فرورفتگی‌هایی می‌باشد. خراش‌های ایجاد شده به جهت کنده شدن آنها طی خراش است که فشار بیشتری به آنها وارد شده، کارسخت و ترد گشته‌اند و کندگی ممتد آنها باعث ایجاد خراش شده است [۱، ۲، ۵، ۱۰، ۱۲ و ۲۵].



شکل ۷. تصویر SEM سطوح سایشی. الف) نمونه پوشش داده شده، ب) نمونه آیل شده در ۴۱۰ درجه سانتی‌گراد.

می‌باشد. بلوری شدن و تشکیل ترکیبات  $Ni_3B$  و  $Ni_2B$  را می‌توان دلیل این موضوع دانست [۲، ۵، ۱۲، ۱۱ و ۲۰]. همان‌طور که مشخص است اعمال پوشش الکترولس نیکل بور در هر دو شرایط قبل از آیل و بعد از آیل منجر به افزایش مقاومت در برابر سایش گردیده است. پوشش آیل شده در دمای ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد با توجه به آنکه هم‌چنان ساختار آمورفی از خود ارائه داد اما مقاومت به سایش بیشتری را در مقایسه با نمونه پوشش داده شده از خود نشان داد. از مقایسه این دو نمونه و شباهت رفتار سایشی آنها می‌توان اشاره کرد که تا ۶۰۰ متر رفتار نسبتاً یکسانی را ارائه دادند و از ۶۰۰ متر به بعد نمونه آیل شده در ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد رفتار بهتری را از خود نشان داد. دلیل این موضوع را می‌توان به حرکت بور از مرکز به سطح پوشش و شروع هسته‌گذاری بورایدها دانست [۲۴]. رشد بلورها و فازهای ثانویه در دمای ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد و رشد اتفاق افتاده در هسته دانه‌ها دلیل کاهش سختی است. مقاومت در برابر سایش در اکثر موارد تابعی از سختی مواد می‌باشد. با استفاده از این موضوع می‌توان کاهش مقاومت در برابر سایش در این نمونه را توجیه نمود [۱۰ و ۱۲].



شکل ۶. نمودار کاهش وزن نمونه‌ها بر حسب مسافت طی شده در طی آزمون سایش پین بر روی دیسک.

در شکل ۷ تصویر SEM سطوح سایشی ارائه شده است. در قسمت الف این شکل سطح سایشی نمونه پوشش‌دهی شده نشان داده شده است. کشیدگی‌های ناشی از تغییر شکل پلاستیک در نمونه مشاهده می‌شود. این کشیدگی و تغییر شکل را می‌توان به سازوکار سایشی چسبان غالب بر



## ۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر با بررسی دقیق داده‌ها می‌توان نتایج

زیر را استخراج نمود:

(الف) نمونه پوشش داده شده دارای مورفولوژی گل کلمی است. پس از عملیات حرارتی این مورفولوژی حفظ می‌گردد و با افزایش دما کلونی‌های ساختار گل کلمی به جهت رشد بلورک‌ها، رشد می‌کنند.

(ب) پس از آبکاری ساختار پوشش آمورف است. با آنیل در دمای ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد هم‌چنان ساختار آمورف باقی می‌ماند. اما آنیل در ۴۱۰ درجه سانتی‌گراد بلوری شدن پوشش و تشکیل بورایدهای نیکل  $Ni_3B$  و  $Ni_2B$  را در پی دارد و آنیل در ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد رشد بلورها و استحاله  $Ni_2B$  به  $Ni_3B$  را منتج می‌شود.

(ج) در پی آبکاری، سختی سطحی زیرلایه افزایش یافت. آنیل در ۳۱۰ درجه به دلیل بلوری نشدن، افزایش سختی محسوسی را در پی نداشت اما نمونه آنیل شده در ۴۱۰ درجه سانتی‌گراد به جهت بلورینگی و ترسیب بورایدهای نیکل بیشینه سختی را ارائه داد. نمونه آنیل شده در ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد نیز به جهت رشد بلورک‌ها و رشد در هسته فازها با کاهش سختی مواجه گردید.

(د) با انجام فرآیند آبکاری و عملیات حرارتی آنیل، مقاومت در برابر سایش نمونه‌ها افزایش یافت. بالاترین مقاومت در برابر سایش مربوط به نمونه آنیل شده در ۴۱۰ درجه سانتی‌گراد بود. سازوکار سایش برای نمونه‌ها چسبان گزارش گردید که با افزایش سختی، این سازوکار به سمت خراشان انتقال یافت.

## مراجع

- Srinivasan, K.N., Meenakshi, R., Santhi, A., Thangavelu, P.R., John, S., Studies on development of electroless Ni-B bath for corrosion resistance and wear resistance applications, *Surface Engineering*, 2010, 26, 153-158.
- قربانی، م.، پوشش دادن فلزات، مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه شریف، جلد دوم، چاپ دوم، ۱۳۸۵.
- رهگذر، م.، تقفیان لاریجانی، ح.، و سید ساجدی، س. ا.، اثر غلظت عامل احیا کننده بر ساختار و سختی پوشش نیکل - بور الکترولس، علوم و مهندسی سطح، ۱۳۹۵، ۲۷، ۳۹-۴۸.
- Kundu, S., Das, S.K., Sahoo, P., Properties of Electroless Nickel at Elevated Temperature-a Review, *Procedia Engineering*, 2014, 97, 1698-1706.
- Kanta, A.-F., Vitry, V., Delaunois, F., Wear and corrosion resistance behaviours of autocatalytic electroless plating, *Alloys and Compounds*, 2009, 486, L21-L23.
- Krishnaveni, K., Narayanan, T.S.N.S., Seshadri, S.K., Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance, *Surface & Coatings Technology*, 2005, 190, 115-121.
- Sahoo, P., Das, S.K., Tribology of electroless nickel coatings - A review, *Materials & Design*, 2011, 23, 1760-1775.
- Shakoor, R.A., Kahraman, R., Gao, W., Wang, Y., Synthesis, Characterization and Applications of Electroless Ni-B Coatings-A review, *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11, 2486-2512.
- Ziyuan, S., Deqing, W., Zhimin, D. Surface strengthening pure copper by Ni-B coating, *Applied Surface Science*, 2004, 221, 62-68.
- Kaya, B., Gulmez, T., Demirkol, M., Preparation and Properties of Electroless Ni-B and Ni-B Nanocomposite Coatings, *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2008, USA, October 22 - 24, 2008, San Francisco*.
- Powell, C., Webster, P., Copper Alloys for Marine Environments, Copper Development Association, (CDA) Publication, 2012, 206, 6-17.
- S. H. Park and D. N. Lee, Improving hardness of electroless Ni-B coating using optimized deposition and annealing, *Materials and Design*, 29 (2008) 1412-14178.
- Kanta, A.F., Vitry, V., Delaunois, F., Effect of thermochemical and heat treatments on electroless nickel-boron, *Materials Letters*, 2009, 63, 2662-2665.
- Kim, W.B., Na, S.J., A study on residual stresses in surface hardening by high frequency induction heating, *Surface and Coatings Technology*, 1992, 52, 281-288.
- Zhang, W.X., Jiang, Z.H., Li, G.Y., Jiang, Q., Lian, J.S., Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings for improving the hardness and the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy, *Applied Surface Science*, 2008, 254, 4949-4955.
- Georgiza, E., Gouda, V., Vassiliou, P., Production and properties of composite electroless Ni-B-SiC coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2017, 325, 46-51.
- Vitry, V., Kanta, A.F., Delaunois, F., Initiation and formation of electroless nickel-boron coatings on mild steel: Effect of substrate roughness, *Material Science and Engineering B*, 2010, 175, 266-273.
- Kumar, P.S., Nair, P.K., X-ray diffraction studies on the relative proportion and decomposition of amorphous phase in electroless Ni-B deposits, *Nanostructured Materials*, 1994, 4, 183-198.
- Baskaran, I., Kumar, R.S., Narayanan, T.S.N.S., Stephen, A., Formation of electroless Ni-B coatings using low
- Loto, C.A., Electroless Nickel Plating - A Review, *Silicon*, 2016, 8, 177-186.
- ذاکری نیا، ی.، بازرگان لاری، ر.، اعمال پوشش نانو کامپوزیتی  $Ni-B-ZrO_2$  به روش الکترولس بر روی فولاد CK45 و بررسی خواص تریبولوژیکی و مقاومت به خوردگی آن. فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، ۱۳۹۵، ۴، ۸۹-۹۹.
- Choi, J.W., Hwang, G.H., Han, W.K., Lee, W.H., Kang, S.G., Effect of Cu on the Surface Hardness of Ni-B Coating for the Strengthening of the Cu Surface, *Metals and Materials International*, 2007, 13, 403-409.
- Bülbül, F., Ni-B Coating Production on Magnesium Alloy by Electroless Deposition, *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 2015, 9, 773-775.

- temperature bath and evaluation of their characteristic properties, *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200, 6888 – 6894.
24. Evans, W.T., Schlesinger, M., The Effect of Solution pH and Heat-Treatment on the Properties of Electroless Nickel Boron Films, *Journal of The Electrochemical Society*, 1994, 141, 78-82.
  25. Rezagholizadeh, M., Ghaderi, M., Heidary, A., Monir Vaghefi, S.M., Electroless Ni-P/Ni-B-B<sub>4</sub>C Duplex Composite Coatings for Improving the Corrosion and Tribological Behavior of Ck45 Steel, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, 51, 234-239.