

تاثیر پوشش تبدیلی کربناتی NaHCO_3 بر ترسیب پوشش الکترولس Ni-P بر آلیاژ منیزیم AZ31 و بررسی خواص آن

نفیسه قویدل^۱، سعیدرضا الهکرم^{۲*}، رضا نادری محمودی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران.

^۲ استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران.

^۳ استادیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران.

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۶

چکیده

پوشش نیکل - فسفر بصورت الکترولس بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 پس از غوطه‌وری در محلول اشباع NaHCO_3 و تشکیل زیرلایه تبدیلی کربناتی ترسیب شد. تاثیر زمان غوطه‌وری در محلول NaHCO_3 بر مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و ساختار فازی پوشش تبدیلی و پوشش نیکل - فسفر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌نگار توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDS) و دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. سختی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های آلیاژی نیکل - فسفر مورد مطالعه قرار گرفت. میکروسختی پوشش‌ها به وسیله دستگاه میکروسختی و بک‌رز و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها به وسیله آزمایش پلاریزاسیون تافل و امپدانس در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان‌دهنده تاثیر زیاد عملیات آماده‌سازی بر مورفولوژی و در نتیجه بر مقاومت به خوردگی پوشش بود. با افزایش زمان آماده‌سازی تا زمان بهینه، پوشش Ni-P بصورت یکنواخت‌تر و متراکم‌تر تشکیل شد. پتانسیل خوردگی نسبت به زیرلایه منیزیمی نجیب‌تر شد و مقاومت به خوردگی آن نیز بهبود یافت. علاوه بر آن پوشش دهی نیکل - فسفر باعث افزایش سختی نمونه آلیاژ منیزیم به میزان قابل توجهی شد. افزایش زمان تشکیل فیلم تبدیلی تا زمان بهینه (یک ساعت) باعث بهبود و تراکم مورفولوژی و تخلخل کم‌تر پوشش الکترولس نیکل - فسفر و در نتیجه بهبود مقاومت به خوردگی شد اما افزایش بیشتر زمان آماده‌سازی و تشکیل پوشش تبدیلی باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش شد.

کلمات کلیدی: نیکل فسفر، پوشش تبدیلی، الکترولس، پوشش آلیاژی منیزیم، خوردگی؛

Effect of NaHCO_3 conversion coating on Ni-P electroless coating on AZ31 Magnesium alloy and investigating its properties

N. Ghavidel ¹, S. R. Allahkaram ^{2*}, R. Naderi Mahmoodi ³

¹ Student of M.Sc, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

³ Assistant Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

* Corresponding Author: akaram@ut.ac.ir

Submission: 2016, 05, 11 Acceptance: 2016, 08, 27

Abstract

Electroless deposition of Ni-P coating on AZ31 magnesium alloy was carried out after forming conversion coating on the samples by immersing in saturated NaHCO_3 solution. Effect of changing immersion time in NaHCO_3 solution on surface morphology, chemical composition and phase structure of coatings were studied by SEM/EDS and XRD analyses. Hardness and corrosion resistance of the coatings were studied by microhardness test and polarization test in 3.5 wt.% NaCl solution. The results indicated significant effect of pre-treatment process on morphology and therefore corrosion resistance of Ni-P coated samples. By increasing conversion film formation time to optimum time, smooth and compact Ni-P morphology was obtained. Corrosion potential was nobler for Ni-P coatings in comparison with Magnesium alloy substrates and electroless Ni-P coating improved corrosion resistance of the substrate. In addition the microhardness of the Ni-P alloy coatings was examined and Ni-P coatings enhanced hardness, significantly. Increasing the conversion film formation time to a certain amount resulted in a better morphology of the Ni-P films with less porosity and thus better corrosion resistance. Any increase in conversion film formation time more than the optimum amount led to a lower corrosion resistance.

Keywords: Ni-P, Conversion Coating, Electroless, Magnesium Alloys coating, Corrosion;

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر منیزیم و آلیاژهای آن به دلیل داشتن استحکام ویژه زیاد، خواص شکل‌پذیری خوب و هدایت حرارتی مناسب در صنعت مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. ولی توسعه آلیاژهای منیزیم در صنعت دارای محدودیت‌هایی است. فعالیت بالای شیمیایی این فلز باعث می‌شود که در برابر اکثر فلزات پیل گالوانیکی تشکیل داده و به صورت آند خورده شود، بنابراین لازم است مقاومت به خوردگی آن‌ها بهبود بخشیده شود. معمولاً از خوردگی آلیاژهای منیزیم به وسیله پوشش‌دهی سطحی جلوگیری می‌شود [۲، ۳]. هر پوشش بر آلیاژهای منیزیم باید دارای خواص عالی مانند یکنواختی، چسبندگی و عاری از تخلخل باشد. پوشش الکترولس نیکل یکی از موثرترین روش‌ها در افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم است [۴]. یکی از فواید ترسیب پوشش به روش الکترولس یکنواختی پوشش حتی در گوشه‌ها است. یک گوشه تیز و یک حفره بسته دارای پوشندگی یکنواخت و همسان می‌باشند [۵].

با این حال منیزیم و آلیاژهای آن بخاطر فعالیت شیمیایی بالا، به سخت پوشش داده شدن معروف هستند [۶]. چالش‌های فراوانی در پوشش‌دهی الکترولس بر روی آلیاژ منیزیم وجود دارد. بنابراین منیزیم و آلیاژهای آن نیازمند ترکیبات و فرمولاسیون خاصی برای حمام آبکاری و همچنین عملیات آماده‌سازی زیرآیند برای پوشش‌دهی هستند تا زیرآیند در حین پوشش‌دهی دچار خوردگی نشود [۷، ۸]. نقش فرایند آماده‌سازی زیرآیند، تشکیل یک لایه میانی بین فلز زیرآیند و محلول حمام است که فعالیت سطح را کاهش داده و از خوردگی زیرآیند در حین پوشش‌دهی جلوگیری می‌کند.

با بررسی محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح منیزیم و آلیاژهای آن، دریافتند که با گذشت زمان و تشکیل محصولات خوردگی، نرخ خوردگی نمونه کاهش می‌یابد [۹]. تشکیل محصولات خوردگی کربناتی در آلیاژ AZ31 نسبت به AZ61 بیشتر است [۱۰]. وانگ (Wang) و همکاران [۱۱] گزارش کرده‌اند که تشکیل محصولات کربناتی بر روی سطح منیزیم و آلیاژهای آن باعث پسیو شدن سطح شده و شدت خوردگی را کاهش می‌دهد. با استفاده از محلول اشباع NaHCO_3 و غوطه‌وری نمونه در آن قبل از پوشش‌دهی الکترولس، یک لایه پوشش تبدیلی کربناتی بر

روی زیرآیند تشکیل می‌شود که قادر است از خوردگی و حل شدن منیزیم در حین آبکاری الکترولس نیکل - فسفر جلوگیری کند. این پوشش تبدیلی عمدتاً از کربنات منیزیم و آلومینیوم و اکسیدها و هیدروکسیدهای آلومینیوم و منیزیم تشکیل شده است [۱۲]. ایجاد این پوشش تبدیلی بسیار ساده است و برخلاف حمام‌های کروماتی و دیگر پوشش‌های تبدیلی غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست می‌باشد. در تحقیقی دیگر تاثیر مثبت یون‌های بی‌کربناتی در افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ AZ31 در محلول سالین بررسی شد [۱۳]. فلیو (Feliu) و همکاران [۱۲] دریافتند که تشکیل پوشش تبدیلی کربناتی بر روی آلیاژ منیزیم AZ61 توسط محلول اشباع NaHCO_3 مقاومت به خوردگی این آلیاژ را افزایش می‌دهد. با این حال این گروه نتایج مناسبی برای تشکیل لایه تبدیلی کربناتی بر روی آلیاژ AZ31 گزارش نکردند. در این پژوهش سعی شد با تغییر شرایط اعمال پوشش تبدیلی یک پوشش بهینه بر روی سطح آلیاژ AZ31 تهیه شود و سپس با توجه به اینکه تاکنون پوشش الکترولس Ni-P به کمک این روش آماده‌سازی بر روی آلیاژهای منیزیم ترسیب داده نشده است تاثیر این روش بر خواص نهایی خوردگی و سختی پوشش Ni-P بر روی آلیاژ AZ31 مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مواد و روش تحقیق

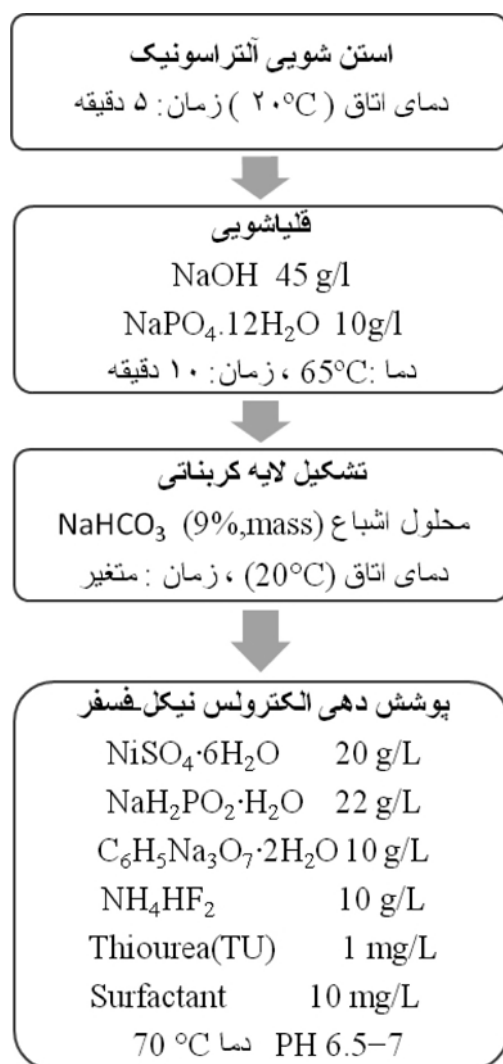
در این تحقیق، ورق‌هایی از جنس آلیاژ منیزیم AZ31 با ابعاد 3×4 سانتیمتر مربع و مساحت موثر 1×1 سانتیمتر مربع استفاده شد. ترکیب شیمیایی عناصر موجود در این آلیاژ توسط آنالیز کوانتومتری در جدول ۱ آورده شده است. از آنجا که آماده‌سازی نمونه‌ها بر کیفیت پوشش بسیار موثر است، وجود هر گونه چربی، ترکیب اکسیدی و انواع آلودگی‌ها بر روی سطح نمونه باعث ایجاد اختلال در فرایند ترسیب پوشش بر زیرآیند می‌شود و بر خواص پوشش تاثیر خواهد داشت، به‌طوری که حتی امکان عدم پوشش‌دهی در محل آلودگی وجود دارد. لذا این مرحله از اهمیت بالایی برخوردار است.

سنباده‌زنی نمونه‌ها توسط ورقه‌های کاربید سیلیکون از شماره ۶۰ تا ۱۲۰۰ قبل از مراحل آماده‌سازی انجام شد. فلوجارت ترسیب پوشش الکترولس Ni-P بر آلیاژ منیزیم AZ31 با استفاده از پوشش تبدیلی کربناتی در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه‌ها پس از هر مرحله تحت شستشو توسط آب مقطر قرار گرفتند. در این پژوهش

جدول ۱- ترکیب شیمیایی عناصر آلیاژ AZ31 (درصد وزنی)

عنصر	Al	Zn	Mn	Ni	Si	Cu	Fe	Mg
درصد حجمی	۳/۰۵	۰/۸۲	۰/۴۰	۰/۰۰۱	۰/۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	Bal.

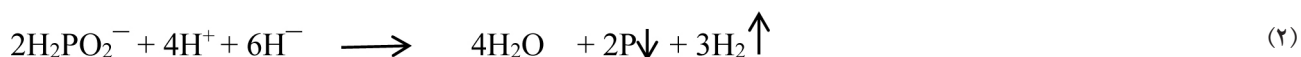
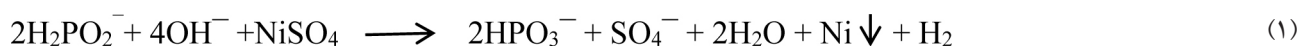
باز در دمای محیط انجام شد. آزمایش‌های پلاریزاسیون تحت نرخ روبش 1 mV/s و در محدوده پتانسیل -350 تا 1550 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز صورت گرفت. از نمونه‌های پوشش داده شده به همراه نمونه بدون پوشش آزمون EIS برای تعیین مقاومت پوشش در محدوده فرکانس 100 kHz تا 10 mHz و دامنه $\pm 5 \text{ mV}$ به عمل آمد. تمامی داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی با نرم افزار ZSimpWin تحلیل شدند. در تمام آزمایشات خوردگی، سطحی به اندازه یک سانتیمتر مربع به عنوان سطح تماس با محلول در نظر گرفته شد و بقیه سطح توسط لاک پوشانده شد.



شکل ۱ - فلوچارت مراحل پوشش دهی الکترولس Ni-P بر آلیاژ منیزیم AZ31

زمان آماده‌سازی و تشکیل لایه کربناتی متغیر و دامنه‌ی این تغییرات بین ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه است. فرایند آبکاری الکترولس در این کار شامل چهار مرحله است (شکل ۱). به منظور تشکیل ترکیبات اکسید و هیدروکسید آلومینیوم در سطح، یون آلومینیوم به محلول اشباع NaHCO_3 اضافه گردید. بدین صورت که به مدت ۱۰ دقیقه نمونه به عنوان کاتد در سیستم قرار گرفته و از آلومینیوم خالص به عنوان آنود استفاده می‌شود. محلول الکترولیت نیز همان محلول اشباع NaHCO_3 است. میزان جریان 30 میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع در نظر گرفته شد. این عمل برای حل شدن آنودی آلومینیوم و وارد کردن یون آلومینیوم به محلول آماده‌سازی است تا کمبود آلومینیوم موجود در آلیاژ منیزیم AZ31 جبران شود. پس از ۱۰ دقیقه جریان را قطع کرده و نمونه به حالت غوطه‌ور در محلول قرار می‌گیرد. برای جلوگیری از تشکیل حباب بر روی سطح نمونه و ایجاد تخلخل در پوشش تبدیلی از یک مگنت به منظور هم زدن محلول استفاده شد. پس از عملیات آماده‌سازی، نمونه‌ها در محلول الکترولس نیکل-فسفر با دمای 70°C درجه سانتیگراد به مدت ۹۰ دقیقه قرار می‌گیرند. حمام الکترولس استفاده شده در این تحقیق، متداول‌ترین حمام مورد استفاده برای پوشش دهی الکترولس آلیاژهای منیزیم است که ترکیب شیمیایی آن در شکل ۱ ذکر شده است و واکنش‌های کلی صورت گرفته در آن توسط دو معادله ۱ و ۲ بیان می‌شوند.

از میکروسکوپ الکترونی روبشی با حد تفکیک بالا (HR-SEM) مجهز به طیف‌نگار توزیع انرژی ایکس (EDS) برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها استفاده شد. از دستگاه پراش سنج پرتوی ایکس (XRD) مدل Philips Xpert با استفاده از پرتو $\text{K}\alpha$ آنود مسی با طول موج تابش $1.540 \text{ \AA}$ برای تعیین ساختار و نوع فازهای موجود در پوشش استفاده شد. به‌منظور تعیین سختی پوشش‌ها از دستگاه میکروسختی ویکرز استفاده شد، که در آن نیروی وارده به میزان 100 گرم به مدت 15 ثانیه اعمال شد. جهت افزایش دقت آزمون، هر آزمون پنج مرتبه تکرار و میانگین داده‌ها گزارش داده شده است. میزان خطا در مقدار گزارش شده $\pm 3\%$ ویکرز می‌باشد. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها، آزمایشات پلاریزاسیون با استفاده از دستگاه EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 273A، در سل خوردگی استاندارد با سیستم سه الکترودی متشکل از الکتروکالومل به عنوان الکتروود مرجع، الکتروود پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی و نمونه به عنوان الکتروود کاری، پس از ۶۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول $3/5$ درصد وزنی کلرید سدیم و اندازه‌گیری پتانسیل مدار



۳- نتایج و بحث

۳-۱- تشکیل لایه تبدیلی

پوشش تبدیلی کربناتی طبق روشی که قبلاً ذکر شد، بر روی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 در زمان های ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه تشکیل شد. واکنش های انجام شده در سطح نمونه برای تشکیل پوشش کربناتی در معادله های ۳، ۴ و ۵ آورده شده است [۱۴].

ترکیبات تشکیل شده در سطح نسبت به منیزیم دارای فعالیت شیمیایی کمتری هستند و در $\text{pH}=6/8$ و دمای ۷۰ درجه سانتیگراد دچار خوردگی شدید نمی شوند و پوشش نیکل-فسفر بصورت الکترولس قادر به ترسیب است. در شکل ۲ مورفولوژی و به دنبال آن ترکیبات پوشش حاصل از آنالیز EDS در زمان های مختلف غوطه وری در محلول اشباع NaHCO_3 آورده شده است. همان طور که دیده می شود لایه کربناتی تشکیل شده بر روی سطح دارای ترک است (شکل ۲). این ترک ها ممکن است به دلیل آزاد شدن گاز هیدروژن در طی واکنش های شیمیایی تشکیل پوشش کربناتی و یا به دلیل دی هیدراته شدن سطح پس از عملیات آماده سازی ایجاد شوند [۱۵]-[۱۷]. پوشش تبدیلی از دو لایه داخلی و خارجی تشکیل شده است. واضح است که فیلمی تیره و داخلی بین لایه ضخیم خارجی و زیر آئین منیزیم در مراحل اولیه تشکیل می شود (شکل ۲). با مقایسه شکل های ۲-الف تا ۲-د می بینیم که با افزایش زمان غوطه وری سهم لایه ضخیم خارجی در پوشش تبدیلی که سطح را پوشانده است، افزایش می یابد. نتایج حاصل از EDS لایه داخلی و خارجی در زمان های مختلف در جدول ۲ آورده شده است. بعد از ۳۰ دقیقه کاهش قابل توجه اکسیژن و آلومینیوم و افزایش کربن نسبت به زمان های دیگر مشاهده می شود (جدول ۲). آنالیز EDS از سطح پوشش تبدیلی پس از ۶۰ دقیقه نشان می دهد که منیزیم و آلومینیوم بر لایه خارجی پایدار مانده اند. با توجه به عکس های SEM نسبت لایه خارجی به لایه داخلی با گذشت زمان کاهش می یابد، اما ترکیب شیمیایی پس از ۱۰ دقیقه که تقریباً بصورت کامل از لایه خارجی تشکیل شده است مشابه ۱۲۰ دقیقه است که از لایه داخلی تشکیل شده است. در زمان ۱۲۰ دقیقه ترک های بزرگ تری در سطح لایه داخلی دیده می شود.

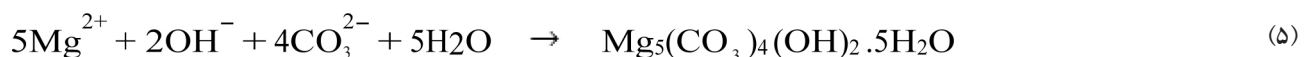
ماهیت فیلم تشکیل شده بر سطح تاثیر بسزایی در مقاومت به خوردگی آلیاژ زیر آئین دارد. افزایش ترکیبات آلومینیوم و

کربنات که توسط XRD و EDS مشاهده شد، ممکن است به دلیل تغییرات pH در نزدیکی سطح نمونه در حین غوطه وری در محلول NaHCO_3 باشد. میزان درصد آلومینیوم در سطح که توسط EDS اندازه گیری شد بسیار بیشتر از آلومینیوم موجود در آلیاژ AZ31 بود. غنی شدن سطح از آلومینیوم می تواند به این دلیل باشد که هیدروکسید آلومینیوم نسبت به هیدروکسید منیزیم در pH نزدیک به خنثی پایدارتر است [۱۸]-[۲۰]. وجود اکسید و هیدروکسید آلومینیوم در سطح در نتایج XRD مربوط به ۶۰ دقیقه غوطه وری در محلول NaHCO_3 مشهود است. اکسید و هیدروکسید آلومینیوم در برابر خوردگی پایداری بیشتری نسبت به اکسید و هیدروکسید منیزیم دارند و از خوردگی زیر آئین جلوگیری می کنند (شکل ۳). پس از ۳۰ دقیقه، افزایش ترکیبات کربناتی و کاهش مقدار آلومینیوم دیده می شود. در محلولی با ۹ $\text{pH}=\text{pH}$ هیدروکسید آلومینیوم پایدار نیست ولی کربنات منیزیم پایدار است. پس از ۶۰ دقیقه غوطه وری میزان حل شدن منیزیم کاهش یافته و یون های OH^- حاصل از واکنش کاتدی نیز کاهش می یابد و pH کم شده و امکان تشکیل فیلم هیدروکسید آلومینیوم بر سطح مهیا می شود [۱۱] که باعث کاهش نسبت Mg/Al در پوشش می شود و در نتیجه می توان حضور ترکیب دیگر $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ را در فیلم فهمید. علاوه بر این یون های CO_3^{2-} زیادی در محلول وجود دارند. در نتیجه منیزیم کربنات $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ موجود در پوشش تشکیل می شود [۱۴].

در ابتدای قرارگیری نمونه در محلول مقداری گاز هیدروژن متصاعد می شود. سپس Al^{3+} می تواند با Mg^{2+} و CO_3^{2-} موجود در محلول تشکیل پیوند داده و بر روی سطح فیلم تشکیل دهد. در $\text{pH}=8/5-9$ یون های آلومینیوم با یون های منیزیم با استوکیومتری دو یون Mg^{2+} برای یک یون Al^{3+} ترسیب می شوند [۱۸]. با توجه به نتایج XRD (شکل ۳) ترکیب $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$ تشخیص داده شد [۱۴].

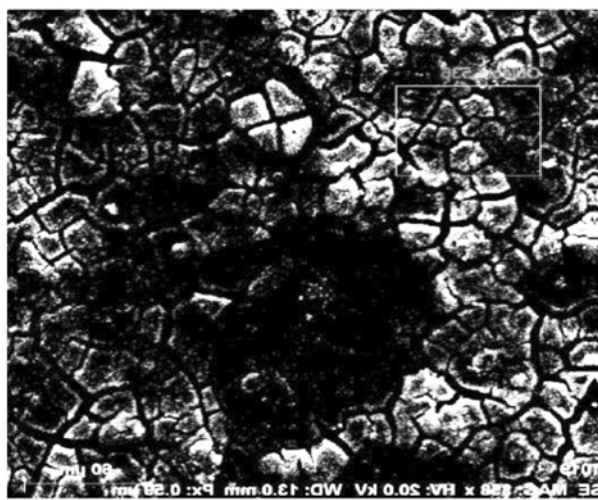
بررسی مورفولوژی پوشش Ni-P بر روی لایه تبدیلی کربناتی

پس از تشکیل پوشش تبدیلی کربناتی بر روی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 نمونه وارد حمام الکترولس Ni-P می شود. شکل های ۳-الف الی ۳-ج مورفولوژی پوشش ترسیب شده را برای زمان های ۳۰ دقیقه، ۶۰ دقیقه و ۱۲۰ دقیقه آماده سازی نشان می دهد. پوشش



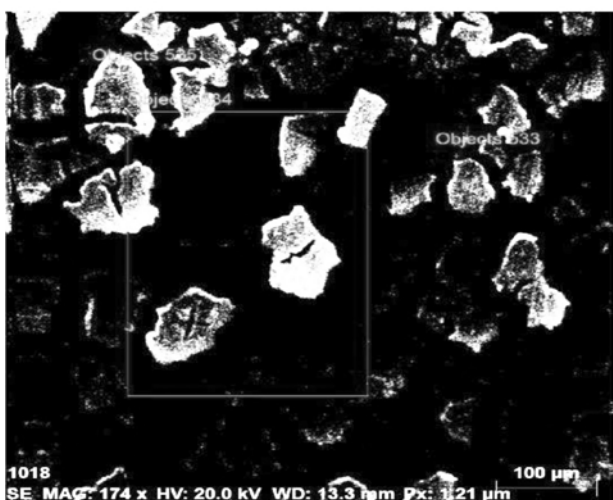
الف

ب



ج

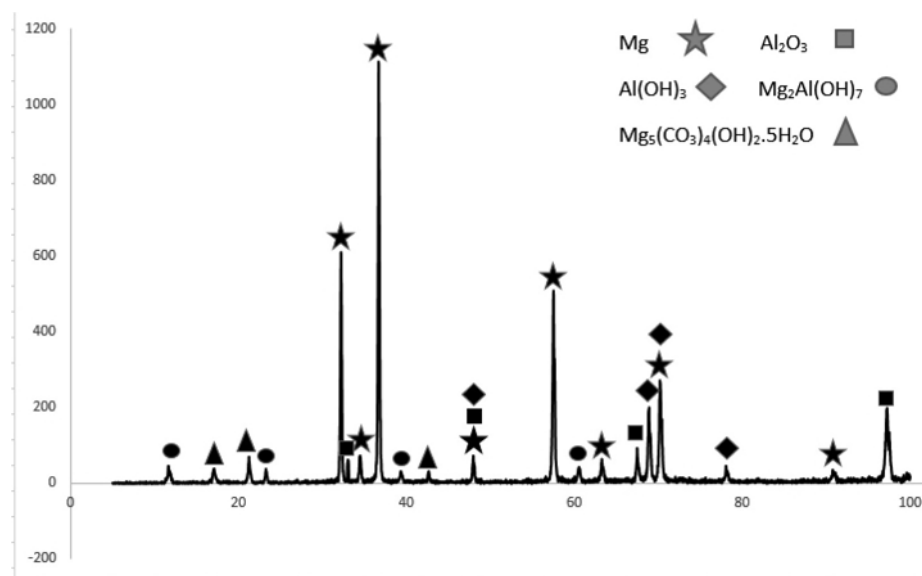
د



شکل ۲- مورفولوژی پوشش تبدیلی تشکیل شده در الف) ۱۰ دقیقه ب) ۳۰ دقیقه ج) ۶۰ دقیقه و د) ۱۲۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول اشباع NaHCO_3 .

جدول ۲- ترکیب شیمیایی عناصر موجود در پوشش تبدیلی

Al	Na	C	Mg	O		نمونه
۱۰	۹	۳۸	۱۸	۲۳	لایه خارجی	۱۰ دقیقه
۷	۲	۳۲	۳۵	۲۴	لایه داخلی	
۲	۳	۵۲	۲۸	۱۵	لایه خارجی	۳۰ دقیقه
۴	۲	۱۵	۴۶	۳۳	لایه داخلی	
۱۵	۴	۳۴	۱۹	۲۸	کلی	۶۰ دقیقه
۸	۲	۳۵	۳۰	۲۵	کلی	۱۲۰ دقیقه



شکل ۳ - الگوی XRD پوشش تبدیلی پس از ۶۰ دقیقه.

و در نتیجه در نتایج حاصل از EDS حضور کربن و دیگر عناصر موجود در لایه میانی کربناتی دیده می‌شود. شکل ۵ الگوی XRD پوشش Ni-P بر روی پوشش تبدیلی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که از زاویه $2\theta = 48^\circ$ تا $2\theta = 62^\circ$ پیک پهنی ایجاد شده است که نشان از ترسیب پوشش Ni-P دارد. این نوع الگوی XRD که عرض آن نیز بیشتر از 10° درجه است نشان‌دهنده حضور ساختار آمورف در پوشش است، که این نتیجه برای پوشش‌های نیکل با درصد بالای فسفر در گزارشات سایر محققین نیز آورده شده است [۲۱] - [۲۳]. تغییر زمان تشکیل لایه کربناتی تاثیری بر ساختار پوشش نداشته است زیرا تغییری در میزان فسفر موجود در پوشش ایجاد نمی‌شود.

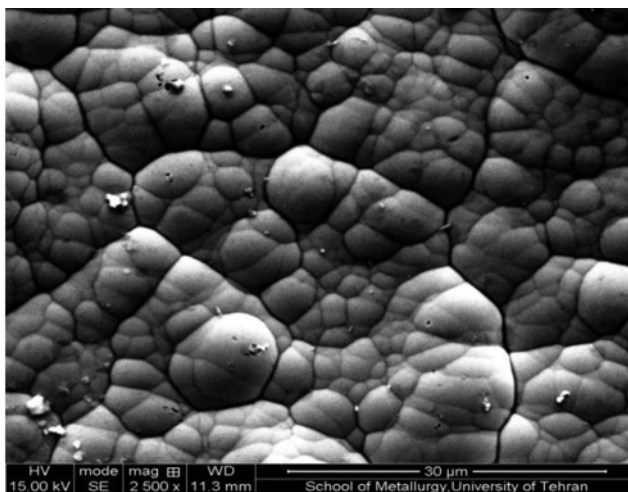
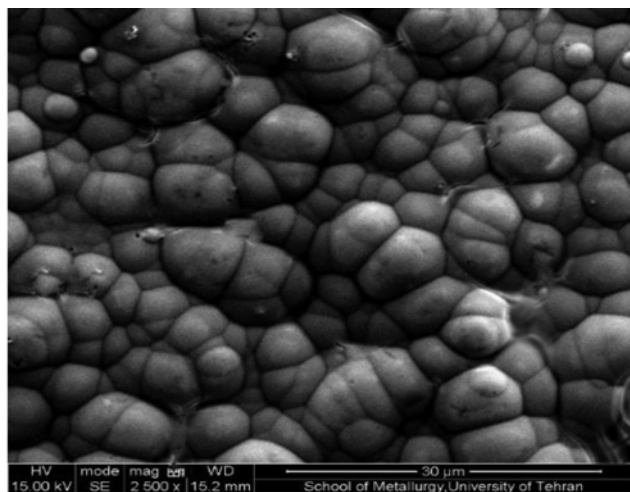
۲-۳- بررسی رفتار سختی

در جدول ۳ اثر زمان آماده‌سازی آلیاژ منیزیم توسط محلول اشباع NaHCO_3 و پوشش‌دهی الکترولس نیکل-فسفر بر سختی نمونه‌های آلیاژی منیزیم AZ31 آورده شده است. مشاهده می‌شود که سختی آلیاژ AZ31 پس از پوشش‌دهی به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. آلیاژ پایه دارای سختی ۹۲ ویکرز است در حالی که آلیاژ پوشش داده شده دارای سختی ۵۵۲ ویکرز است. با افزایش میزان فسفر پوشش می‌توان سختی را نیز افزایش داد [۱۴] اما با افزایش زمان غوطه‌وری در محلول اشباع NaHCO_3 تغییری در میزان سختی ایجاد نمی‌شود، زیرا ترکیبات آلیاژی پوشش نیکل-فسفر ترسیب شده طی تغییرات زمان آماده‌سازی بدون تغییر است. به‌طور کلی دستیابی به سختی بالا بدون انجام عملیات حرارتی برای محصولات مانند پلاستیک‌ها، آلومینیوم و مدارهای

تشکیل شده کربناتی پس از ۱۰ دقیقه بسیار پراکنده و دارای ترک‌های بزرگ است. زمانی که این نمونه در حمام الکترولس Ni-P قرار داده شد، دچار خوردگی شدید شد و پوشش Ni-P روی آن ترسیب نشد.

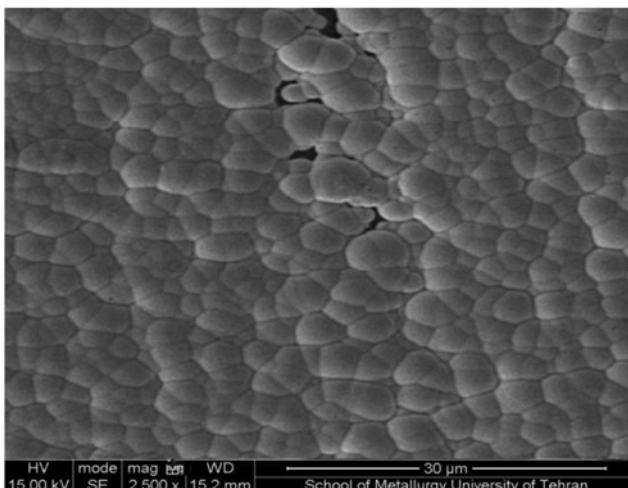
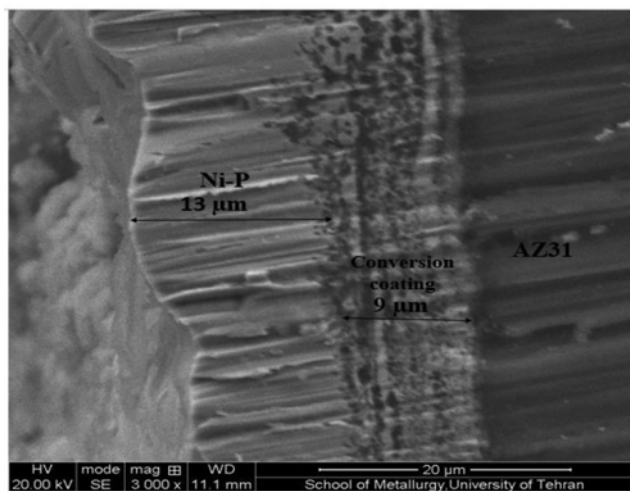
همان‌طور که دیده می‌شود پوشش پس از ۶۰ دقیقه آماده‌سازی ظاهری یکنواخت و بدون ترک و گل کلمی دارد که این می‌تواند به دلیل قابلیت حفاظت خوب پوشش تبدیلی در حمام الکترولس باشد. پس از ۳۰ دقیقه آماده‌سازی، پوشش الکترولس نیکل-فسفر ترسیب شده دارای ترک‌هایی در سطح بود که نفوذ محلول به سطح زیرآیند را تسهیل می‌کند. هرچه پوشش تبدیلی مقاومت به خوردگی بیشتری در محلول الکترولس داشته باشد اولاً از خوردگی زیرآیند در محلول الکترولس جلوگیری می‌کند و ثانیاً پوشش ترسیب شده بر آن نیز یکنواخت ایجاد می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش نیکل-فسفر بر روی پوشش تبدیلی در شکل ۴-د نشان داده شده است. همان‌طور که در تصویر مذکور مشخص می‌باشد، سطح مقطع به دو ناحیه پوشش تبدیلی و پوشش نیکل-فسفر قابل تفکیک است. ضخامت پوشش الکترولس نیکل-فسفر ۱۳ میکرومتر و ضخامت پوشش تبدیلی در زیر آن در حدود ۹ میکرون اندازه گرفته شد. مشاهده می‌شود که پوشش الکترولس کاملاً سطح پوشش تبدیلی را پوشانده است.

ترکیب پوشش حاصل از فرآیند الکترولس توسط آنالیز EDS تعیین و میزان فسفر این پوشش ۹/۷۱ درصد وزنی مشخص گردید. تغییر زمان آماده‌سازی باعث ناپیوسته تشکیل شدن پوشش می‌شود

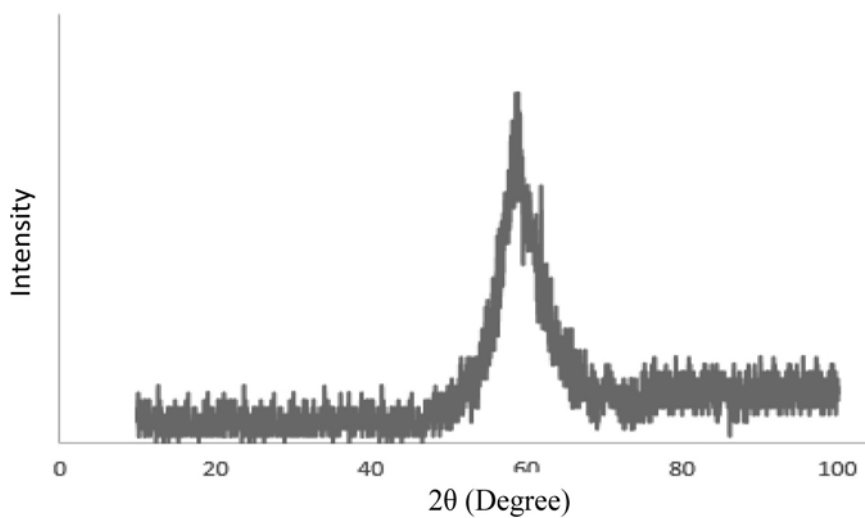


د

ج



شکل ۴ - تصاویر SEM از مورفولوژی پوشش نیکل فسفر بر روی نمونه آماده-سازی شده به مدت الف) ۳۰ دقیقه، ب) ۶۰ دقیقه و ج) ۱۲۰ دقیقه در محلول اشباع NaHCO_3 و د) سطح مقطع از پوشش نیکل - فسفر به همراه پوشش تبدیلی مربوط به ۶۰ دقیقه آماده-سازی.



شکل ۵ - الگوی XRD پوشش الکترولس Ni-P بر روی زیرپایه آماده-سازی شده به مدت ۶۰ دقیقه.

منحنی‌های پلاریزاسیون از روش برون‌یابی تافل خطی، و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) نیز از فرمول زیر محاسبه گردید و در جدول ۴ گزارش شده است که در آن I_{corr} دانسیته جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)، β_a و β_c به ترتیب شیب تافل آنودی و کاتدی و R_p مقاومت پلاریزاسیون ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) است.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3031 I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (6)$$

شکل ۶ و جدول ۴ نشان می‌دهند که پوشش Ni-P بر روی زیرآیند آماده‌سازی شده به مدت ۶۰ دقیقه در محلول اشباع NaHCO_3 دارای کمترین چگالی جریان خوردگی به مقدار ۹ میکروآمپر در مقایسه با دیگر پوشش‌ها است. به نوعی دیگر ۶۰ دقیقه آماده‌سازی توسط محلول اشباع NaHCO_3 چگالی جریان خوردگی را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد. نتایج بدست آمده برای مقاومت پلاریزاسیون نیز این موضوع را تایید می‌کند. همانطور که در عکس ۴-ب مینییم مورفولوژی بدون ترک است و انتظار افزایش مقاومت به خوردگی نیز می‌رود. افزایش بیشتر زمان آماده‌سازی باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش خواهد شد. این تاثیر منفی افزایش زمان غوطه‌وری در محلول اشباع NaHCO_3 می‌تواند به دلیل پوشش‌دهی کامل سطح زیرآیند توسط پوشش کربناتی باشد که مناطق جوانه‌زنی اولیه پوشش Ni-P را کاهش

پرینت شده که نمی‌توانند تحت عملیات حرارتی قرار گیرند بسیار حایز اهمیت است.

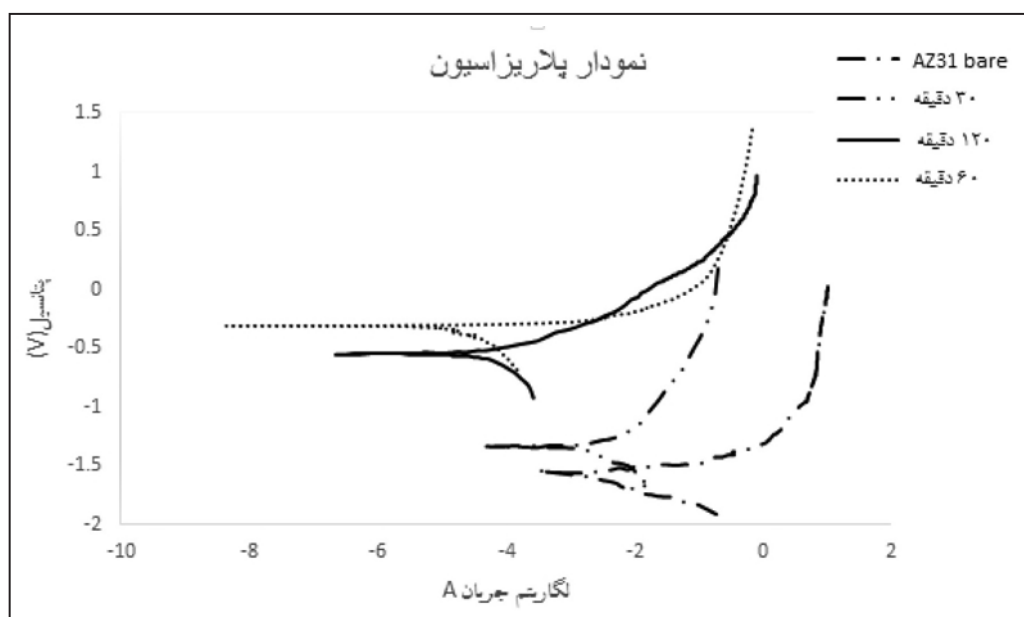
جدول ۳- نتایج حاصل از سختی سنجی زیرآیند و پوشش‌ها

زمان آماده سازی	سختی HV
نمونه پایه	۹۲
۳۰ دقیقه آماده‌سازی	۵۴۵
۶۰ دقیقه آماده‌سازی	۵۵۲
۱۲۰ دقیقه آماده‌سازی	۵۳۰

۴- بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها

۴-۱- آزمون پلاریزاسیون

نمودارهای حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های آلیاژی نیکل-فسفر در محلول NaHCO_3 و دمای اتاق در شکل ۶ ارایه شده است. همان‌طور که گفته شد پوشش تبدیلی پس از ۱۰ دقیقه توانایی جلوگیری از خوردگی زیرآیند در حین فرایند الکترولس را نداشت، پوششی بر روی آن ترسیب نشد و نتایج قابل گزارش نبودند. باید ذکر شود که واکنش انجام شده در شاخه کاتدی تصاعد گاز هیدروژن است و شاخه آنودی اطلاعات بیشتری در رابطه با رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم در اختیار ما قرار می‌دهد [۲۴]. چگالی جریان خوردگی و پتانسیل‌های خوردگی حاصل از



شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون پوشش‌های نیکل فسفر الکترولس بر نمونه‌های زیرآیند، ۳۰ دقیقه، ۶۰ دقیقه و ۱۲۰ دقیقه آماده‌سازی شده در محلول NaHCO_3 ، در محلول ۰.۵٪ NaCl.

بدون پوشش AZ31 و نمونه های پوشش داده شده را پس از ۶۰ دقیقه غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلراید نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، منحنی مربوط به ۶۰ دقیقه آماده سازی دارای یک حلقه و منحنی های مربوط به ۳۰ دقیقه و ۱۲۰ دقیقه دارای دو حلقه هستند که حلقه اول مربوط به وجود حفره در پوشش است. مدار معادل مناسب برای نمودارها به کمک نرم افزار ZSimpWin مطابق شکل ۸ رسم شده است. در این شکل R_s بیانگر مقاومت محلول، R_p مقاومت پلاریزاسیون، R_{ct} مقاومت انتقال بار، R_L مقاومت القایی، L ظرفیت القاگر و CPE عنصر فاز ثابت می باشند. عنصر فاز ثابت نشان دهنده ی لایه ی دوگانه ای می باشد که از خازن ایده آل فاصله دارد. مشاهده می شود که پس از ۶۰ دقیقه غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلراید نمونه بدون پوشش، به دلیل حل شدن منیزیم دارای حلقه القایی است. نمونه ۶۰ دقیقه آماده سازی شده به دلیل پوشندگی کامل سطح مقاومت به خوردگی را افزایش داده و

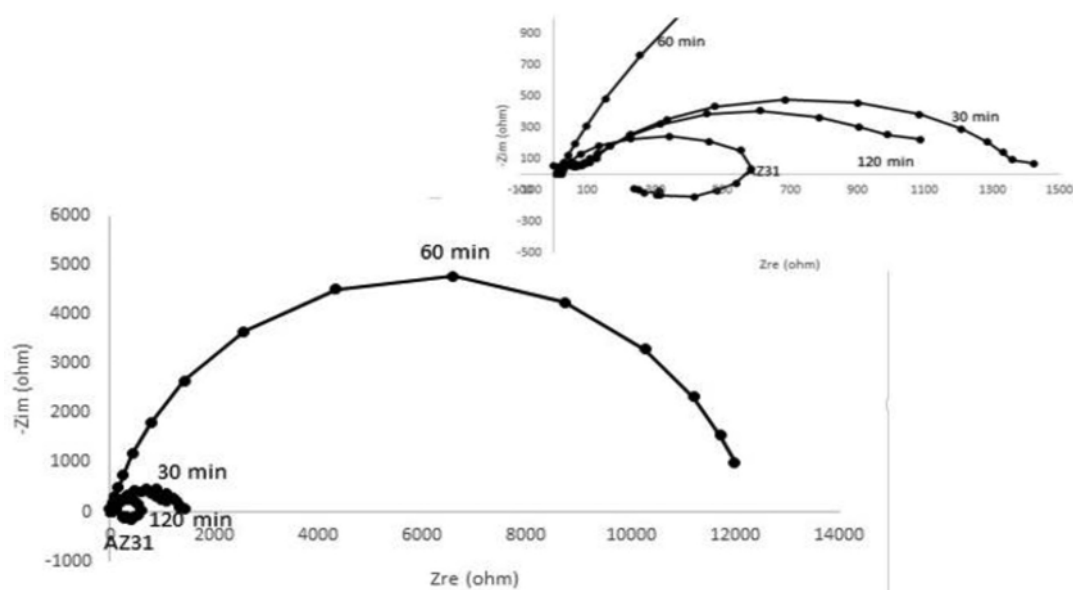
داده و پوشش Ni-P متخلخل و پراکنده تشکیل می شود. که این نتایج در تصاویر مربوط به مورفولوژی پوشش نیز قابل رویت است. اگر پوشش به طور کامل سطح را نپوشاند باعث ایجاد خوردگی موضعی در سطح زیرلایه خواهد شد. همان طور که گفته شد پوشش نیکل - فسفر نمونه ای از پوشش کاندی است و بصورت سدی از خوردگی زیرلایه محافظت می کند. نتایج مربوط به محاسبه مقاومت پلاریزاسیون از فرمول ۶ نشان می دهد، وجود ترک و یا حفره در پوشش ها به غیر از پوشش ۶۰ دقیقه آماده سازی شده، باعث نفوذ الکترولیت به سطح شده و به دلیل اختلاف پتانسیل زیرآیند منیزیمی و پوشش، خوردگی شدید زیرلایه می شود.

۴-۲- آزمون امپدانس

جهت درک بهتر رفتار خوردگی پوشش ها از آزمون امپدانس استفاده شد. شکل ۷ منحنی های نایکویست مربوط به نمونه

جدول ۴- پارامترهای محاسبه شده از نمودارهای پلاریزاسیون نمونه های آلیاژ بدون پوشش و پوشش داده شده در زمان های مختلف آماده سازی

زمان آماده سازی	پتانسیل خوردگی (V vs SCE)	جریان خوردگی (mA/cm ²)	R_p (Ωcm^{-2})
پایه	-۱/۵	۱/۳۲	۱۴/۹۷
۳۰ دقیقه	-۱/۳۳	۰/۷۶	۳۱/۴
۶۰ دقیقه	۰/۳۲	۰/۰۰۹	۱۹۳۶
۱۲۰ دقیقه	۰/۵۴	۰/۷۷۶	۲۲/۲

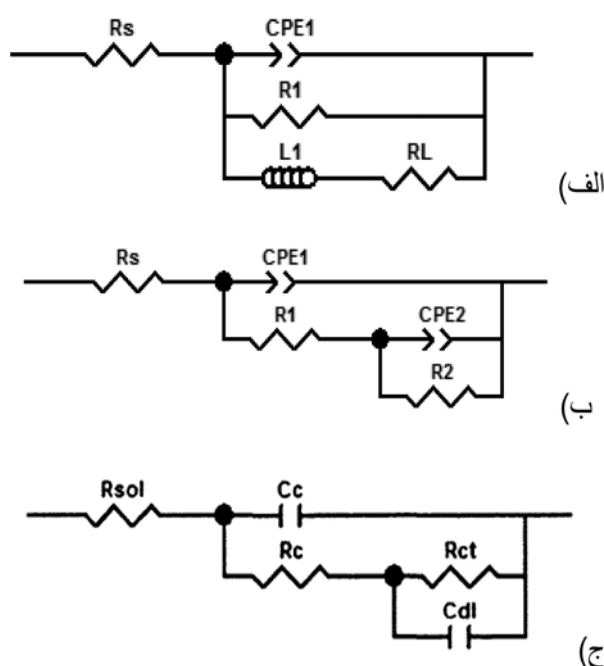


شکل ۷- منحنی نایکویست مربوط به آلیاژ منیزیم AZ31 بدون پوشش و همراه با پوشش نیکل - فسفر.

به طور کامل سطح را پوشش ندهد، زیرلایه منیزیمی دچار خوردگی شدید می شود.

بر سطح نمونه ی بدون پوشش لایه ای از Mg(OH)_2 تشکیل می شود، زیرلایه ی منیزیمی توسط این لایه پسیو نمی شود و محلول می تواند به زیرلایه برسد و انحلال تا از بین رفتن کامل نمونه ادامه پیدا می کند. بنابراین تشکیل فیلم سطحی با درجه محافظت خوب بر روی نمونه می تواند انحلال فلز را تا حد زیادی کاهش دهد.

مقاومت پوشش به مقدار ۱۲۳۴۳ اهم رسید. در دو نمونه دیگر به دلیل وجود حفره در پوشش نمودار نایکویست دارای دو حلقه است که حلقه اول در فرکانس های بالا نشان دهنده حضور حفره و خوردگی زیرآیند است و مقاومت پوشش کمتر از پوشش ۶۰ دقیقه آماده سازی شده است. بزرگنمایی نمودار برای نشان دادن حلقه اول در گوشه سمت راست بالای نمودار نایکویست آورده شده است. این نتایج در تایید نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون نشان می دهند که پوشش اگر



شکل ۸- مدار معادل (الف) نمونه منیزیم AZ31 دارای حلقه القایی در فرکانس های پایین و (ب) نمونه های پوشش داده شده بدون حلقه القایی در فرکانس های پایین و (ج) نمونه همراه با پوشش غیریکنواخت و در حال خوردگی

نتیجه گیری

(۱) ایجاد پوشش الکترولس نیکل-فسفر بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 به صورت مستقیم امکان پذیر نیست. دلیل این امر فعالیت شیمیایی بالای منیزیم و عدم امکان پوشش هی در شرایط مذکور بود. با ایجاد پوشش تبدیلی بر روی آلیاژ قبل از پوشش دهی الکترولس، پوشش آلیاژی نیکل-فسفر مطلوبی بر زیرآیند تشکیل شد.

(۲) پوشش تبدیلی کربناتی با تغییر شرایط و اضافه کردن یون های آلومینیوم به محلول اشباع NaHCO_3 ، بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 تشکیل شد.

(۳) همان طور که گفته شد، تغییرات اساسی در پوشش تبدیلی و در نتیجه نقش حفاظتی آن وابسته به (۱) ترک های موجود در لایه داخلی پوشش تبدیلی، (۲) افزایش غلظت هیدروکسید و اکسید آلومینیوم در سطح پوشش تبدیلی و (۳) افزایش غلظت ترکیبات کربناتی سطح است.

(۴) با اعمال پوشش های الکترولس نیکل-فسفر بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 پایه، جریان خوردگی از مقدار ۱/۳۲ میلی آمپر برای آلیاژ منیزیم زیرآیند به مقدار ۹ میکروآمپر کاهش یافته و پتانسیل خوردگی از مقدار ۱/۵- ولت به ۰/۳۲- ولت افزایش داشته است. این موارد نشان می دهد که این پوشش ها در افزایش مقاومت به خوردگی موفق عمل کرده اند.

(۵) ایجاد پوشش آلیاژی نیکل-فسفر سختی زیرآیند منیزیمی (۹۲HV) را به میزان قابل توجه ۵۵۲HV افزایش می دهد.

مراجع

- [1] Z. Yang, J. Li, J. Zhang, G. Lorimer, and J. Robson, "Review on Research and Development of Magnesium Alloys," *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, Vol. 21, No. 5, Pp. 313–328, 2008.
- [2] J. E. Gray and B. Luan, "Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review," *J. Alloys Compd.*, Vol. 336, Pp. 88–113, 2002.
- [3] L. Jianzhong, S. Zhongcai, Z. Xin, and Y. Tian, "The electroless nickel-plating on magnesium alloy using $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the main salt," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 200, No. 9, 2006.
- [4] N. El Mahallawy, A. Bakkar, M. Shoeib, H. Palkowski, and V. Neubert, "Electroless Ni-P coating of different magnesium alloys," *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 202, No. 21, Pp. 5151–5157, 2008.
- [5] Y. Wu, H. Liu, B. Shen, L. Liu, and W. Hu, "The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite," *Tribol. Int.*, Vol. 39, No. 6, Pp. 553–559, 2006.
- [6] K. Azumi, H. H. Elsentriecy, and J. Tang, "12 - Plating techniques to protect magnesium (Mg) alloys from corrosion," in *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys*, 2013, Pp. 347–369.
- [7] Y. W. Song, D. Y. Shan, and E. H. Han, "A Study on the Pretreatment of Direct Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloys AZ91D," *Mater. Sci. Forum*, Vol. 488–489, Pp. 835–838, 2005.
- [8] D. Yan, G. Yu, B. Hu, J. Zhang, Z. Song, and X. Zhang, "An innovative procedure of electroless nickel plating in fluoride-free bath used for AZ91D magnesium alloy," *J. Alloys Compd.*, Vol. 653, Pp. 271–278, 2015.
- [9] L. Wang, T. Shinohara, and B. P. Zhang, "Corrosion behavior of Mg, AZ31, and AZ91 alloys in dilute NaCl solutions," in *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, Vol. 14, No. 10, Pp. 1897–1907.
- [10] S. Feliu and I. Llorente, "Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 347, Pp. 736–746, 2015.
- [11] L. Wang, T. Shinohara, and B. P. Zhang, "XPS study of the surface chemistry on AZ31 and AZ91 magnesium alloys in dilute NaCl solution," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 256, No. 20, Pp. 5807–5812, 2010.
- [12] S. Feliu, A. Samaniego, A. A. El-Hadad, and I. Llorente, "The effect of NaHCO_3 treatment time on the corrosion resistance of commercial magnesium alloys AZ31 and AZ61 in 0.6M NaCl solution," *Corros. Sci.*, Vol. 67, Pp. 204–216, 2013.
- [13] R. C. Zeng, Y. Hu, S. K. Guan, H. Z. Cui, and E. H. Han, "Corrosion of magnesium alloy AZ31: The influence of bicarbonate, sulphate, hydrogen phosphate and dihydrogen phosphate ions in saline solution," *Corros. Sci.*, Vol. 86, Pp. 171–182, 2014.
- [14] J. Chen, Y. Song, D. Shan, and E. H. Han, "In situ growth process of Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 Mg alloy," *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol. 31, No. 4, Pp. 384–390, 2015.
- [15] L. Yang, J. Li, C. Lin, M. Zhang, and J. Wu, "Study of molybdenum/lanthanum-based composite conversion coatings on AZ31 magnesium alloy," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 257, No. 7, Pp. 2838–2842, 2011.
- [16] K. Z. Chong and T. S. Shih, "Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution," *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 80, No. 1, Pp. 191–200, 2003.
- [17] W. Zhou, D. Shan, E.-H. Han, and W. Ke, "Structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy," *Corros. Sci.*, Vol. 50, No. 2, Pp. 329–337, 2008.
- [18] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, and R. Vivani, "New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials," *Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 1998, Pp. 1439–1446, 1998.
- [19] G. Defontaine, L. J. Michot, I. Bihannic, J. Ghanbaja, and V. Briois, "Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS, and TEM study. 2. Hydrolysis of a $\text{Ni}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$ solution," *Langmuir*, Vol. 20, No. 22, Pp. 9834–9843, 2004.
- [20] U. Unal, "Short-time hydrothermal synthesis and delamination of ion exchangeable Mg/Ga layered double hydroxides," *J. Solid State Chem.*, Vol. 180, No. 9, Pp. 2525–2533, 2007.
- [21] L. Zeng, S. Yang, W. Zhang, Y. Guo, and C. Yan, "Preparation and characterization of a double-layer coating on magnesium alloy AZ91D," *Electrochim. Acta*, Vol. 55, No. 9, Pp. 3376–3383, 2010.
- [22] H. Liu, N. Li, S. Bi, D. Li, and Z. Zou, "Effect of organic additives on the corrosion resistance properties of electroless nickel deposits," *Thin Solid Films*, Vol. 516, Pp. 1883–1889, 2008.
- [23] B. Zhang, *Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions*. 2016.
- [24] H. Huo, Y. Li, and F. Wang, "Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer," *Corros. Sci.*, Vol. 46, No. 6, Pp. 1467–1477, 2004.