



دانشکده‌ی علوم
گروه آموزشی شیمی کاربردی

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد
در رشته‌ی شیمی گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

**اعمال پوشش نانوکامپوزیتی نیکل – فسفر – کاربید زیرکونیوم به روش آبکاری بدون برق
و بررسی خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی آن و همچنین بررسی امکان آبکاری بدون
برق در دمای پایین**

استاد راهنما:

دکتر داود سیف زاده

استاد مشاور:

دکتر علی نعمت اله زاده

پژوهشگر:

پیام شوقی

شهریور ۹۶

نام خانوادگی دانشجو: شوقی	نام: پیام
عنوان پایان‌نامه: اعمال پوشش نانوکامپوزیتی نیکل- فسفر- کاربید زیرکونیوم به روش آبکاری بدون برق و بررسی خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی آن و همچنین بررسی امکان آبکاری بدون برق در دمای پایین	
استاد راهنما: دکتر داود سیف زاده	استاد مشاور: دکتر علی نعمت اله زاده
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: شیمی فیزیک	دانشگاه: محقق اردبیلی
دانشکده: علوم	تاریخ دفاع: ۱۳۹۶/۰۶/۲۹
	تعداد صفحات: ۱۱۴
<p>چکیده: در بخش اول پایان نامه حاضر پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیکل- فسفر- کاربید زیرکونیوم به روش آبکاری الکترولس نیکل- فسفر تهیه شدند. میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) ساختار ستونی بدون حفره و متراکم و همچنین بدون نقص‌های خوردگی در مرز بین ستون‌ها را برای پوشش‌های مذکور نشان داد که این پوشش‌ها به طور موفقیت‌آمیزی با افزودن غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۲ گرم بر لیتر نانوذرات کاربید زیرکونیوم بر روی سطح بستر برنجی اعمال شدند. ترسیب همزمان نانوذرات کاربید زیرکونیوم با پوشش الکترولس توسط تکنیک طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) بررسی گردید. علاوه بر این توزیع یکنواخت نانوذرات ممزوج شده با ماتریس پوشش نیکل- فسفر با تصاویر نقشه برداری عنصری EDS نشان داده شد. در الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) پوشش نانوکامپوزیتی پیک-های مربوط به نانوذرات مشاهده نشد که می‌تواند مربوط به توزیع یکنواخت نانوذرات یا مقدار نسبی کم آن‌ها باشد. اندازه‌گیری‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی و pH متری در حمام آبکاری نشان داد که جذب الکتروستاتیکی فاکتور موثری در به دام اندازی نانوذرات در ماتریس پوشش می‌باشد. ویژگی‌های ضدخوردگی پوشش الکترولس نیکل- فسفر در الکترولیت خورنده ۳/۵٪ وزنی کلرید سدیم و همچنین میکروسختی آن پس از ممزوج کردن نانوذرات مذکور بطور قابل توجهی افزایش یافته است. در بخش دوم پایان‌نامه از تکنیک آبکاری الکترولس توسعه داده شده با برق (EPEP) برای اعمال پوشش نیکل- فسفر، بدون پیش تیمار و در دمای پایین بر روی آلیاژ AM60B منیزیم استفاده شد. روش‌های مطالعه سطح مختلفی شامل SEM، AFM، EDS و XRD به ترتیب برای ارزیابی مورفولوژی، زبری، ترکیب عنصری و ریزساختار پوشش اعمالی استفاده شدند. پوشش نیکل- فسفر متراکم، یکنواخت، با محتوای فسفر متوسط و ساختار آمورف- کریستالی با اعمال جریان کاتدی ۴ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به سطح آلیاژ و بدون هیچ پیش تیمار خاص در دمای پایین تهیه شد. همچنین مشاهده شد که در شرایط یکسان ولی بدون اعمال جریان کاتدی تنها رسوبات جزیره مانند نیکل می‌توانند رسوب کنند. مقاومت خوردگی آلیاژ منیزیم پس از اعمال پوشش به روش EPEP بطور چشمگیری افزایش پیدا کرده است که با تکنیک‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP) بررسی شدند. همچنین ضخامت، میکروسختی، تخلخل و چسبندگی پوشش‌های تهیه شده به روش EPEP مورد بررسی قرار گرفتند.</p>	
کلیدواژه‌ها: آبکاری الکترولس، آلیاژ منیزیم، خوردگی، دمای پایین، میکروسختی، نانوکامپوزیت	

فهرست مطالب

صفحه	عنوان مطالب
۱۴	۱-۱- پوشش دهی فلزات
۱۴	۲-۱- آبکاری
۱۶	۳-۱- آبکاری الکترولس
۱۷	۴-۱- تاریخچه آبکاری الکترولس
۱۸	۵-۱- جنبه‌های بنیادی آبکاری الکترولس
۱۸	۱-۵-۱- عامل احیاءکننده
۱۹	۲-۵-۱- عامل کمپلکس کننده
۲۰	۳-۵-۱- عامل شتاب‌دهنده
۲۰	۴-۵-۱- پایدارکننده‌ها
۲۰	۵-۵-۱- فاکتور دما
۲۱	۶-۵-۱- فاکتور pH
۲۱	۶-۱- معایب و مزایای آبکاری الکترولس

۲۲----- ۷-۱- آبکاری الکترولس نیکل - سفر

۲۳----- ۱-۷-۱- یکنواختی پوشش

۲۳----- ۲-۷-۱- ساختار

۲۴----- ۳-۷-۱- چسبندگی

۲۴----- ۴-۷-۱- نقطه ذوب

۲۴----- ۵-۷-۱- خواص مغناطیسی

۲۵----- ۶-۷-۱- خواص مکانیکی

۲۵----- ۷-۷-۱- مقاومت خوردگی

۲۶----- ۸-۷-۱- انعطاف پذیری

۲۶----- ۹-۷-۱- سختی

Error! Bookmark not defined. ----- ۱۰-۷-۱- لحیم پذیری

Error! Bookmark not defined. ----- ۱۱-۷-۱- مقاومت سایشی

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. ----- ۸-۱- کاربردهای پوشش‌های الکترولس نیکل - سفر

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. ----- ۹-۱- پیش تیمار پوشش‌های الکترولس نیکل - سفر

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. ----- ۱۰-۱- بررسی منابع

Error! Bookmark not defined. ۱-۱۰-۱- بررسی منابع اعمال پوشش‌های نانوکامپوزیتی به روش آبکاری الکترولس.

Error! Bookmark not defined. ۱-۱۰-۱- اعمال پوشش نانوکامپوزیتی نیکل - سفر - کاربرد تنگستن

Error! Bookmark not defined. ۲-۱۰-۱- اعمال پوشش‌های نیکل - سفر - کاربرد تیتانیوم

Error! Bookmark not defined. ۳-۱۰-۱- بررسی پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیکل - سفر - کاربرد سیلیکون

Error! Bookmark not defined. ----- ۲-۱۰-۱ بررسی منابع آبکاری آلیاژ منیزیم

Error! Bookmark not ----- ۱-۲-۱۰-۱ اعمال پوشش نیکل - فسفر با استفاده از پوشش تبدیلی بر پایه وانادیوم

defined.

Error! Bookmark not --- ۲-۲-۱۰-۱ اعمال پوشش الکترولس نیکل - فسفر با استفاده از پوشش تبدیلی مولیبدات ---

defined.

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. ----- ۱۱-۱ هدف کار پژوهشی اخیر

فصل دوم: بخش تجربی

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. ----- ۱-۲ مواد مورد استفاده

Error! Bookmark not defined. ----- ۱-۱-۲ مواد شیمیایی

Error! Bookmark not defined. ----- ۲-۱-۲ نمونه‌های فلزی

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. ----- ۲-۲ ابزارهای مورد استفاده

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. ----- ۳-۲ روش مطالعه سطح پوشش‌ها

Error! Bookmark not defined. ----- ۱-۳-۲ تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

Error! Bookmark not defined. ----- ۲-۳-۲ طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)

Error! Bookmark not defined. ----- ۳-۳-۲ پراش اشعه ایکس (XRD)

Error! Bookmark not defined. ----- ۴-۳-۲ میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. ----- ۴-۲ روش‌های مطالعه رفتار خوردگی پوشش‌ها

Error! Bookmark not defined. ----- ۱-۴-۲ روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

Error! Bookmark not defined. ----- ۲-۴-۲ روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

Error! Bookmark not defined. ----- ۳-۴-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها جهت انجام تست‌های خوردگی

Error! Bookmark not defined. ----- ۴-۴-۲- شرایط انجام تست‌های امیدانس الکتروشیمیایی

Error! Bookmark not defined. ----- ۵-۴-۲- شرایط انجام تست‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

Error! Bookmark not defined. ----- ۵-۲- آنالیز DRS

Error! Bookmark not defined. ----- ۶-۲- سختی‌سنجی پوشش‌ها

Error! Bookmark not defined. ----- ۷-۲- تست شوک حرارتی

Error! Bookmark not defined. ----- ۸-۲- تست تخلخل

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. --- ۹-۲- اعمال پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی نیکل - فسفر - کاربید زیرکونیوم

Error! Bookmark not defined. ----- ۱-۹-۲- سنتز نانوذرات کاربید زیرکونیوم

Error! Bookmark not defined. ----- ۲-۹-۲- تهیه پوشش‌های الکترولس معمولی و نانوکامپوزیتی

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. ----- ۱۰-۲- اعمال پوشش نیکل - فسفر بر روی آلیاژ منیزیم

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. - ۱-۳- اعمال پوشش نانوکامپوزیتی نیکل - فسفر - کاربید زیرکونیوم

Error! Bookmark not defined. ----- ۱-۱-۳- تصاویر مورفولوژی نانوذرات کاربید زیرکونیوم

Error! Bookmark not defined. ----- ۲-۱-۳- الگوهای XRD نانوذرات کاربید زیرکونیوم

Error! Bookmark not defined. ----- ۳-۱-۳- طیف DRS نانوذرات سنتز شده

Error! Bookmark not defined. ----- ۴-۱-۳- تصاویر SEM از مورفولوژی پوشش نیکل - فسفر معمولی

Error! Bookmark not defined. ----- ۵-۱-۳- تصاویر SEM از قطاع عرضی پوشش نیکل - فسفر معمولی

Error! Bookmark not defined. ----- ۶-۱-۳- تصاویر SEM از مورفولوژی پوشش‌های نانوکامپوزیتی

Error! Bookmark not defined. ----- ۷-۱-۳- تصاویر SEM از قطاع عرضی پوشش‌های نانوکامپوزیتی

Error! Bookmark not defined. ----- ۸-۱-۳- آنالیز عنصری پوشش‌های اعمال شده

Error! Bookmark not defined. ----- ۹-۱-۳- نقشه برداری عنصری EDS از پوشش‌های نانوکامپوزیتی

Error! Bookmark not defined. ----- ۱۰-۱-۳- الگوهای XRD پوشش‌های اعمالی

Error! Bookmark not defined. ----- ۱۱-۱-۳- مطالعات خوردگی پوشش‌های اعمال شده

Error! Bookmark not defined. ----- ۱-۱۱-۱-۳- مطالعات PDP پوشش‌های اعمالی

Error! Bookmark not defined. ----- ۲-۱۱-۱-۳- مطالعات EIS پوشش‌های اعمال شده

Error! Bookmark not defined. ----- ۱۲-۱-۳- مطالعات پتانسیل بار صفر (E_{pzc})

Error! Bookmark not defined. ----- ۱۳-۱-۳- میکروسختی پوشش‌های اعمال شده

Error! Bookmark not defined. ----- ۱۴-۱-۳- تعیین سرعت آبرکاری

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. - ۲-۳- اعمال پوشش الکترولس نیکل - فسفر بر روی آلیاژ منیزیم با تکنیک EPEP

Error! Bookmark not defined. ----- ۱-۲-۳- تصاویر SEM از مورفولوژی پوشش

Error! Bookmark not defined. ----- ۲-۲-۳- تصویر AFM از سطح پوشش

Error! Bookmark not defined. ----- ۳-۲-۳- آنالیز عنصری پوشش

Error! Bookmark not defined. ----- ۴-۲-۳- الگوی XRD پوشش

Error! Bookmark not defined. ----- ۵-۲-۳- تصویر SEM از قطاع عرضی

Error! Bookmark not defined. ۳-۲-۶- تصاویر SEM از پوشش نیکل - فسفر اعمال شده به روش بدون اعمال جریان

Error! Bookmark not defined. ۳-۲-۷- مطالعات خوردگی آلیاژ منیزیم و پوشش‌های اعمال شده

Error! Bookmark not defined. ۳-۲-۷-۱- مطالعات EIS

Error! Bookmark not defined. ۳-۲-۷-۲- مطالعات PDP

Error! Bookmark not defined. ۳-۲-۸- تصاویر SEM از آلیاژ و پوشش‌های اعمالی بعد از تست‌های PDP

Error! Bookmark not defined. ۳-۲-۹- میکروسختی پوشش

Error! Bookmark not defined. ۳-۲-۱۰- تست شوک حرارتی پوشش

Error! Bookmark not defined. ۳-۲-۱۱- تست تخلخل پوشش

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. نتیجه گیری

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. پیشنهادات

فهرست اشکال

صفحه	عنوان اشکال
۱۷-----	شکل ۱-۱- شماتیک آبخاری الکترولس
۲۳-----	شکل ۲-۱- کاربردهای اصلی پوشش‌های الکترولس
۲۵-----	شکل ۳-۱- کاربرد فرایند الکترولس نیکل- فسفر در دیسک حافظه کامپیوتری
ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.	شکل ۴-۱- مقاومت سایشی انواع مختلف پوشش
ERROR! BOOKMARK SEM	شکل ۵-۱- تصاویر مورفولوژی پوشش‌های نیکل- فسفر معمولی (الف) OSM و (ب) SEM
NOT DEFINED.	
ERROR! -----	شکل ۶-۱- تصاویر مورفولوژی پوشش‌های نیکل- فسفر- کاربید تنگستن (الف) OSM و (ب) SEM
BOOKMARK NOT DEFINED.	
ERROR!	شکل ۷-۱- آنالیز عنصری EDS (الف) پوشش‌های نیکل- فسفر و (ب) پوشش‌های نیکل- فسفر- کاربید تنگستن
BOOKMARK NOT DEFINED.	
ERROR! ---	شکل ۸-۱- الگوهای XRD (الف) سطح بستر، (ب) پوشش‌های نیکل- فسفر و (ج) پوشش‌های نانو کامپوزیتی
BOOKMARK NOT DEFINED.	

شکل ۱-۹- میکروسختی سطح بستر و پوششها قبل و بعد از عملیات حرارتی ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۱۰- نمودار نایکوئیست سطح بستر، پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی ---- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۱۱- مورفولوژی سطح پوشش‌های نیکل- فسفر در غلظت‌های مختلف نانوذرات کاربید تیتانیوم (الف) ۰، (ب) ۰/۰۱، (ج) ۰/۰۳، (د) ۰/۱، (ه) ۰/۳ و (و) ۰/۵ گرم بر لیتر ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۱۲- الگوهای XRD پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی در غلظت‌های مختلف نانوذرات کاربید تیتانیوم **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۱۳- نمودارهای نایکوئیست پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی در غلظت‌های مختلف نانوذرات کاربید تیتانیوم **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.** -----

شکل ۱-۱۴- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی در غلظت‌های مختلف نانوذرات **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.** -----

شکل ۱-۱۵- تصاویر مورفولوژی پوشش نیکل- فسفر- کاربید سیلیکون در غلظت‌های (الف) ۰، (ب) ۰/۲، (ج) ۰/۴ و (د) ۰/۸ گرم بر لیتر ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۱۶- الگوهای XRD پوشش‌های نانوکامپوزیتی قبل و بعد از عملیات حرارتی **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۱۷- تاثیر دمای عملیات حرارتی بر میکروسختی پوشش‌های نانوکامپوزیتی - **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۱۸- نمودار نایکوئیست پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی. **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۱۹- مورفولوژی آلیاژهای غوطه‌ور در محلول ۳۰ گرم بر لیتر متاوانادات سدیم، دمای درجه و در زمان‌های (الف) ۱۰، (ب) ۲۰، (ج) ۴۰ و (د) ۶۰ دقیقه. ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۲۰- مورفولوژی پوشش‌های تبدیلی اعمالی در دمای 80°C ، زمان ۲۰ دقیقه و در غلظت‌های (الف) ۱۰، (ب) ۲۰، (ج) ۳۰ و (د) ۴۰ گرم بر لیتر ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۲۱- تصاویر (الف) مورفولوژی پوشش نیکل- فسفر و (ب) قطاع عرضی پوشش --- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۲۲- الگوهای XRD (الف) سطح بستر، (ب) پوشش تبدیلی و (ج) پوشش نیکل- فسفر ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۲۳- منحنی‌های پلاریزاسیون (الف) سطح بستر، (ب) پوشش تبدیلی و انادات، (ج) پوشش الکترولس با پوشش تبدیلی کرومات و (د) پوشش الکترولس با پوشش تبدیلی و انادات ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۲۴- تصاویر مورفولوژی (الف) پوشش تبدیلی اعمال شده بر سطح بستر منیزیم و (ب) پوشش نیکل- فسفر **ERROR!** **BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۲۵- آنالیز عنصری EDS برای (الف) پوشش تبدیلی اعمالی و (ب) پوشش نیکل- فسفر ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۱-۲۶- الگوهای XRD (الف) سطح بستر، (ب) پوشش تبدیلی اعمال شده و (ج) پوشش الکترولس نیکل- فسفر **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.** -----

شکل ۱-۲۷- منحنی‌های پلاریزاسیون (الف) سطح بستر، (ب) پوشش تبدیلی و (ج) پوشش نیکل- فسفر ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۲-۱- مهم‌ترین مدارهای الکتریکی مورد استفاده در مطالعات خوردگی ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۱- تصاویر مورفولوژی نانوذرات کاربید زیرکونیوم در بزرگنمایی‌های مختلف **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۲- الگوی XRD نانوذرات کاربید زیرکونیوم ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۳- طیف DRS مربوط به نانوذرات کاربید زیرکونیوم سنتز شده ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۴- تصاویر SEM از مورفولوژی پوشش الکترولس نیکل- فسفر در یزرگنمایی (الف) ۵۰۰ و (ب) ۲۰۰۰۰ برابر
----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۵- تصاویر SEM از قطاع عرضی پوشش نیکل- فسفر معمولی در بزرگنمایی (الف) ۵۰۰ و (ب) ۲۰۰۰۰ برابر
----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۶- تصاویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده در حمام آبکاری حاوی ۰/۱ (الف و ب) و ۰/۲ (ج و د) گرم بر لیتر نانوذرات در دو بزرگنمایی متفاوت ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۷- تصاویر SEM از قطاع عرضی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده در حمام آبکاری حاوی ۰/۱ (الف و ب) و ۰/۲ (ج و د) گرم بر لیتر نانوذرات در دو بزرگنمایی متفاوت ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۸- تصاویر نقشه برداری عنصری از پوشش نانوکامپوزیتی نیکل- فسفر آبکاری شده در حمام حاوی ۰/۲ گرم بر لیتر کاربید زیرکونیوم (الف) سطح نمونه آنالیز شده، (ب) توزیع نیکل، (ج) توزیع فسفر و (د) توزیع زیرکونیوم ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۹- الگوهای XRD پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی -- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۱۰- الگوی XRD پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی بعد از عملیات حرارتی ---- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۱۱- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۱۲- نمودارهای نایکوئیست نوعی برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۱۳- منحنی مدول بد نوعی برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۱۴- منحنی بد فازی نوعی برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم-----**ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۱۵- مدار الکتریکی معادل برای پوشش‌های اعمالی -----**ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۱۶- نمودارهای نایکوئیست نمونه آبکاری شده، در پتانسیل‌های اعمالی مختلف ----**ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۱۷- نمودار ظرفیت لایه دوگانه نمونه غوطه‌ور در محلول آبکاری نسبت به پتانسیل‌های اعمالی مختلف --**ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۱۸- تصاویر مورفولوژی پوشش الکترولس نیکل- فسفر اعمال شده به روش EPEP در دو بزرگنمایی مختلف
-----**ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۱۹- تصویر AFM از سطح پوشش نیکل- فسفر اعمال شده به روش EPEP ---**ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۲۰- آنالیز عنصری پوشش نیکل- فسفر اعمال شده به روش EPEP -----**ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۲۱- الگوی XRD پوشش نیکل- فسفر اعمال شده به روش EPEP -----**ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۲۲- تصویر قطاع عرضی پوشش نیکل- فسفر اعمال شده به روش EPEP **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۲۳- تصاویر مورفولوژی پوشش نیکل- فسفر اعمال شده به روش بدون اعمال جریان **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۲۴- نمودار نایکوئیست آلیاژ منیزیم پس از ۳۰ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم -----**ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۲۵- نمودار مدول بد آلیاژ منیزیم پس از ۳۰ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم ----- **ERROR!**

BOOKMARK NOT DEFINED.

شکل ۳-۲۶- منحنی بد فازی آلیاژ منیزیم پس از ۳۰ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم ----- **ERROR!**

BOOKMARK NOT DEFINED.

شکل ۳-۲۷- نمودار نایکوئیست نمونه‌های آبکاری شده پس از ۳۰ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم - **ERROR!**

BOOKMARK NOT DEFINED.

شکل ۳-۲۸- منحنی‌های مدول بد نمونه‌های آبکاری شده پس از ۳۰ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم

----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۲۹- منحنی‌های بد فازی نمونه‌های آبکاری شده پس از ۳۰ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم **ERROR!**

BOOKMARK NOT DEFINED.

شکل ۳-۳۰- مدارهای الکتریکی معادل برای برازش پاسخ امپدانس (الف) آلیاژ منیزیم و (ب) پوشش‌های اعمالی -- **ERROR!**

BOOKMARK NOT DEFINED.

شکل ۳-۳۱- منحنی‌های پلاریزاسیون آلیاژ منیزیم و پوشش‌های اعمال شده پس از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی

کلرید سدیم ----- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۳۲- تصاویر مورفولوژی آلیاژ و پوشش‌های اعمالی بعد از تست‌های خوردگی **ERROR! BOOKMARK NOT**

DEFINED.

شکل ۳-۳۳- تصویر پوشش اعمالی پس از ۲۰ بار شوک حرارتی --- **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

شکل ۳-۳۴- تصاویر مربوط به تست تخلخل پوشش نیکل - فسفر اعمال شده به روش EPEP ----- **ERROR!**

BOOKMARK NOT DEFINED.

فهرست جداول

صفحه	عنوان جدول
ERROR! -----	جدول ۱-۱- تاثیر عملیات حرارتی بر روی میکروسختی پوشش‌ها در درصدهای مختلف فسفر/بور
BOOKMARK NOT DEFINED.	
ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. -----	جدول ۱-۲- آنالیز عنصری EDS برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی در غلظتهای مختلف نانوذرات کاربرد تیتانیوم
ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. -----	جدول ۲-۱- ترکیب و شرایط آبکاری پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی
DEFINED.	
ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.	جدول ۲-۲- ترکیبات و شرایط آبکاری الکترولس بر روی آلیاژ منیزیم

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. ----- جدول ۳-۱- آنالیز عنصری EDS پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی

ERROR! - جدول ۳-۲- داده‌های حاصل از مطالعات پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی - **BOOKMARK NOT DEFINED.**

ERROR! - جدول ۳-۳- پارامترهای امپدانس الکتروشیمیایی به‌دست‌آمده از برازش داده‌های تجربی برای پوشش‌های معمولی - **BOOKMARK NOT DEFINED.**

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. - جدول ۳-۴- داده‌های آنالیز میکروسختی برای پوشش‌های معمولی و نانوکامپوزیتی

ERROR! - جدول ۳-۵- پارامترهای امپدانس الکتروشیمیایی به‌دست‌آمده از برازش داده‌های تجربی برای پوشش‌های معمولی - **BOOKMARK NOT DEFINED.**

ERROR! - جدول ۳-۶- داده‌های حاصل از مطالعات پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای آلیاژ منیزیم و پوشش‌های معمولی - **BOOKMARK NOT DEFINED.**

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پوشش دهی فلزات

فرایندهای پوشش دهی به فلزات برای اهداف تزئینی و محافظتی از دیرباز مورد توجه بوده است. بدون شک این صنعت متحول شده و روش‌های نوین جایگزین روش‌های سنتی گشته است. در کشور ما نیز با رشد صنایع و گسترش فعالیت‌های مهندسی و صنعتی دامنه کاربرد آبکاری فلزات در حال توسعه است. امروزه توجه به سطح با هدف اعمال روش‌هایی است که به منظور بهبود خواص سطح فلز و عمدتاً به منظور افزایش مقاومت سطوح از لحاظ خوردگی و مکانیکی فلز صورت می‌گیرد. اساساً پوشش دهی به فلزات عنوانی است مشتمل بر تعدادی فرایند که با هدف بهبود خواص سطح یک فلز صورت می‌گیرد. نظیر ترسیب یک لایه از فلز، یک لایه پلیمر یا یک لایه اکسید. یکی از روش‌های رایج پوشش دهی فلزات تکنولوژی آبکاری می‌باشد [۱].

۱-۲- آبکاری

تکنولوژی آبکاری بیش از ۲۰۰۰ سال است که وجود دارد و در طول تاریخ دو هزاره خود به طور پیوسته مورد استفاده قرار گرفته است. تکنولوژی آبکاری مدرن به منظور دربرگرفتن محدوده وسیعی از کاربردها گسترش یافته است یعنی علاوه بر کاربردهای صنعتی آن برای اصلاح سطوح، هم اکنون می‌تواند

برای فرایندهای جدید به منظور ساخت فیلم‌هایی با کارایی بالا یا بدنه‌هایی با ساختار ریز ساختار در صنایع میکروالکترونیک مورد استفاده قرار گیرد. این پیشرفت سریع نشان دهنده پتانسیل روش آبکاری برای تبدیل شدن به یکی از تکنیک‌های پیشروی امروزی است. انواع روش‌های آبکاری شامل آبکاری الکتریکی، غوطه‌وری و الکترولس می‌باشد که در ادامه توضیح داده می‌شوند.

آبکاری الکتریکی فرایندی است که در آن، پوشش‌دهی فلزی با احیای کاتیون فلزی به وسیله اعمال جریان الکتریکی و ترسیب آن بر روی فلز مدنظر صورت می‌گیرد. در این نوع آبکاری واکنش آندی می‌تواند عبارت از انحلال یک فلز یا آزاد شدن اکسیژن باشد. واکنش کلی در آبکاری الکتریکی، بدون دخالت اکسیژن، به این صورت است:



یعنی بصورت ایده‌آل مثل آن است که فلز از آند کننده شده و بر روی کاتد ترسیب می‌شود. در واکنش‌های نوشته شده M_C و M_A به ترتیب نشان‌دهنده آند اکسید شونده و فلز ترسیب شده بر روی کاتد می‌باشد. آبکاری الکتریکی برای ایجاد پوشش‌های تزئینی و محافظ، اصلاح سطوح ساییده شده، قطعه‌سازی (شکل-دهی الکتریکی قطعات پیچیده)، عملیات آندکاری، تمیزکاری الکترولیتی، اسیدشویی آندی، استخراج و تصفیه فلزات به کار می‌رود. در این روش ضخامت پوشش‌های ایجاد شده به دانسیته جریان، راندمان جریان و مدت زمان عملیات بستگی دارد. خواص فیزیکی پوشش‌های حاصل از فرایند آبکاری الکتریکی تابع دانسیته جریان، ترکیب حمام، کیفیت سطحی قطعه و عوامل افزودنی به حمام آبکاری است [۳ و ۱۴].

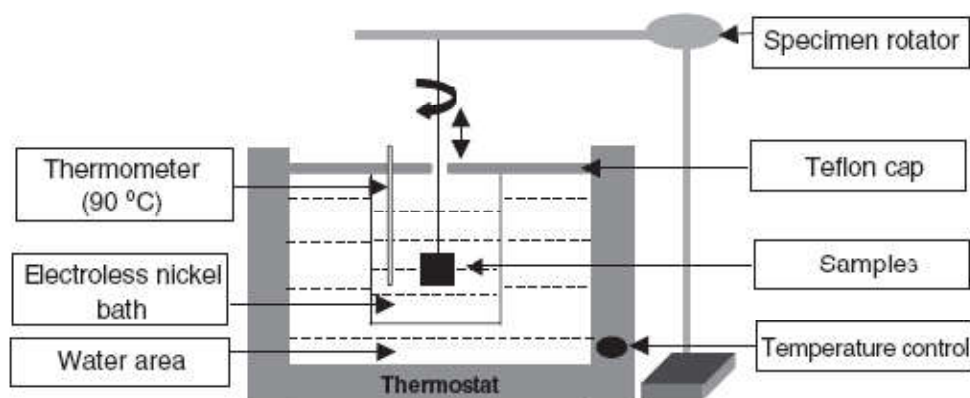
در آبکاری غوطه‌وری یک واکنش جانشینی بین بستر فلزی، M_1 و کاتیون فلز دیگر، M_2 رخ می‌دهد که منجر به ترسیب شدن فلز M_2 بر روی سطح بستر فلزی می‌گردد.



این نحوه ترسیب اگرچه بدون اعمال جریان الکتریکی خارجی انجام می‌گیرد اما چنین مکانیسمی از ترسیب با آبکاری الکترولس متفاوت است زیرا در غوطه‌وری، احیای یون‌های فلزی بر روی بستر مستلزم حضور عوامل احیاء کننده نیست. پوشش‌های حاصل از آبکاری غوطه‌وری چسبندگی ضعیفی دارند اما پوشش‌های حاصل از فرایند آبکاری بدون برق الکترولس، به علت خواص الکتروشیمیایی و مکانیکی مطلوبی که دارند، مورد توجه محققان قرار گرفته اند [۱۵ و ۱۶].

۱-۳- آبکاری الکترولس

فرایند ترسیب الکترولس یک فرایند اتوکاتالیستی است که در آن کاهش یون‌های فلزی موجود در محلول و ترسیب فیلم بر روی بستر مد نظر با اکسایش یک ترکیب شیمیایی انجام شود. در این میان سطح قطعه کار یا سطح فلز بعنوان کاتالیزور عمل کرده و سرعت ترسیب را افزایش می‌دهد در واقع به محض تشکیل اولین دانه‌های فلز و یا مرکز هسته ساز در سطح نمونه، فرایند ترسیب به صورت کاتالیز شده و با سرعت زیادی ادامه می‌یابد [۱، ۶]. شکل ۱-۱ شماتیک اصلی آبکاری الکترولس را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱- شماتیک آبکاری الکترولس [۴]

۱-۴- تاریخچه آبکاری الکترولس

آبکاری الکترولس به مطالعات آزمایشگاهی ورتز^۱ در سال ۱۸۴۴ مربوط می‌شود [۸ و ۷ و ۱]. در سال ۱۹۱۱ روکس^۲ گزارش داد که فلز بصورت پودر، بطور ناگهانی رسوب می‌کند با این حال این مشاهدات در کاربردهای عملی مورد استفاده قرار نگرفته بود. نخستین بار در سال ۱۹۴۶ برنر و ریدل^۳ یک فرایند را برای پوشش دیواره‌های داخلی لوله‌ها با آلیاژ نیکل- تنگستن با استفاده از حمام بر پایه سیترات پیشنهاد دادند [۹ و ۱۰]. در طول سال‌های ۱۹۵۴ تا ۱۹۵۹ گوتزیت^۴، در شرکت حمل و نقل عمومی آمریکا، بطور کامل بر روی توسعه آبکاری الکترولس کار کرد [۱۱، ۱۲]. تا آن زمان فرایند آبکاری منحصرأ بر اساس حمام‌های قلیایی بود. بعدها حمام‌های اسیدی به دلیل مزایای زیاد توجه بیشتری به خود جلب کردند چرا که مشخص گردید حمام‌های اسیدی پایداری شیمیایی بیشتری داشته و از طرفی اسیدی بودن باعث کنترل دقیق‌تر حمام می‌شود [۱۳].

1 . Wurtz

2 . Roux

3 . Brenner and Ridell

4 . Gutziet

۱-۵-۵- جنبه های بنیادی آبکاری الکترولس

ملزومات اولیه برای حمام‌های آبکاری الکترولس شامل یون‌های فلزی، عامل(های) احیاءکننده، عامل(های) کمپلکس‌کننده، پایدارکننده حمام، کنترل pH و دما است. همچنین این روش معایب و مزایایی نسبت به روش الکتریکی دارد که در ادامه مطرح خواهد شد. بدیهی است در کنار عوامل فوق، پیش تیماری مناسب نقش بسزایی در کیفیت پوشش‌های حاصل از آبکاری الکترولس دارد.

۱-۵-۱- عامل احیاءکننده

از مهم‌ترین عوامل احیاءکننده تجاری می‌توان به هیپوفسفیت سدیم، آمینو بوران‌ها، بورو هیدرید سدیم و هیدرازین اشاره کرد. رایج‌ترین احیاءکننده برای حمام‌های آبکاری الکترولس هیپوفسفیت سدیم است. ترسیب الکترولس با حمام‌های هیپوفسفیتی مزایای بیشتری نسبت به سایر حمام‌ها دارد. حمام‌های هیپوفسفیتی ارزان‌تر بوده و پوشش‌های حاصل از آن مقاومت خوردگی خوبی از خود نشان می‌دهند. بسته به میزان اسیدی یا قلیایی بودن حمام آبکاری مکانیسم‌های مختلفی برای واکنش‌های شیمیایی که در این حمام اتفاق می‌افتد، در نظر گرفته شده است. واکنش کلی که برای حمام‌های اسیدی مقبولیت داشته به شرح زیر است [۳۲]:



درواقع مکانیسم احیای یون‌های فلزی توسط هیپوفسفیت شامل دو واکنش است. ابتدا یون‌های هیپوفسفیت بصورت کاتالیستی اکسید می‌شوند و یون‌های نیکل در سطح کاتالیزور احیا می‌شوند. بخشی از

هیدروژن آزاد شده بر روی سطح کاتالیزور جذب می‌شود. سپس یون‌های نیکل در سطح کاتالیزور توسط هیدروژن فعال جذب شده و احیا می‌شوند. پوشش حاصل از فرایند الکترولس در حمام‌های هیپوفسفیتی بصورت نیکل-فسفر خواهد بود. هم‌چنین در ترسیب الکترولس با حمام‌هایی که در آن‌ها از بور و هیدرید سدیم و دی‌متیل‌آمین بوران^۱ به عنوان عامل احیاءکننده استفاده می‌شود فیلم حاصل پوشش نیکل-بور خواهد بود. محتوای بور در این پوشش‌ها (۵-۱) درصد وزنی می‌باشد. پوشش‌های نیکل-بور که معمولاً در صنایع الکترونیک استفاده می‌شوند، کاربردهای تجاری کمتری نسبت به پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر دارند.

۱-۵-۲- عامل کمپلکس‌کننده

به منظور جلوگیری از تجزیه خود به خودی محلول‌های آبکاری و کنترل واکنش ترسیب از عوامل کمپلکس‌کننده استفاده می‌شود این عوامل اسیدهای آلی یا نمک‌های آن‌ها می‌باشند که برای کنترل مقدار نیکل آزادی که در واکنش شرکت می‌کند، به محلول اضافه می‌شوند. از عوامل کمپلکس‌کننده‌ی مورد استفاده در این آبکاری می‌توان به آنیون‌های یک دندانه استات، سوکسینات و پروپیونات، آنیون‌های دودندانه مالونات، پیروفسفات و هیدروکسی استات، آنیون سه دندانه مالات و آنیون‌های چهار دندانه سترات اشاره کرد. هم‌چنین ممکن است برای جلوگیری از کاهش سریع pH ناشی از تولید هیدروژن، به محلول موادی مثل آمونیاک، هیدروکسید یا کربنات بعنوان عامل بافری افزوده شود.

1 . DMAB

۱-۵-۳- عامل شتاب دهنده

به منظور ارتقای سرعت ترسیب، اغلب عوامل شتاب دهنده در مقادیر خیلی کم به محلول آبکاری افزوده می شوند. مکانیسم عمل این شتاب دهنده ها این است که اتم های فسفر با از دست دادن پیوند خود با اتم های هیدروژن مولکول هیپوفسفیته، به راحتی جذب سطح کاتالیزوری می شوند. اغلب از سوکسینیک اسید بعنوان شتاب دهنده استفاده می شود.

۱-۵-۴- پایدارکننده ها

هدف از افزودن پایدارکننده ها کنترل سرعت ترسیب می باشد تا عمل ترسیب تنها بر روی سطح بستر محدود شود. عملاً پایدارکننده ها با جذب ذرات کلوییدی موجود، از احیای نیکل روی آن جلوگیری کرده و به این طریق از تجزیه خودبخودی محلول آبکاری جلوگیری می کنند. افزودن برخی از پایدارکننده ها، در مقادیر کم، باعث افزایش سرعت ترسیب و براق شدن پوشش ها می شود. پایدارکننده ها ممکن است تاثیرات منفی نیز بر روی پوشش های الکترولس داشته باشند. برخی از پایدارکننده ها مثل ترکیبات سولفور، تنش داخلی و خلل و فرج پوشش را افزایش داده و چکش خواری آن را کاهش می دهند. به این ترتیب مقاومت سایشی و خوردگی پوشش نیز کاهش می یابد.

۱-۵-۵- فاکتور دما

دما یکی از فاکتورهای مهم و تاثیرگذار در کیفیت پوشش های الکترولس است. در محلول های آبکاری هیپوفسفیته معمولاً در دماهای کمتر از ۶۵ درجه سانتی گراد سرعت ترسیب پایین است اما با افزایش درجه

حرارت افزایش می‌یابد. در درجه حرارت بالاتر از ۱۰۰ درجه ممکن است محلول آبکاری تجزیه گردد بنابراین دمای ترجیحی محلول‌های آبکاری ۸۵-۹۵ درجه است.

۱-۵-۶- فاکتور pH

pH حمام‌های آبکاری نقش مهمی در ساختار و خواص پوشش‌های الکترولس دارد چرا که این پارامتر از عوامل مهم تاثیر گذار در سرعت آبکاری، محتوای فسفر، و مورفولوژی پوشش‌ها می‌باشد [۱۵]. افزایش pH موجب تشکیل رسوبات هیدروکسید می‌گردد بنابراین pH محلول نباید از pH ایجاد هیدروکسید یون فلزی تجاوز کند. چنانچه pH ضمن اجرای فرایند آبکاری تغییرات فاحش پیدا کند، منجر به تشکیل رسوبات ریز نظیر فسفیت نیکل می‌گردد که پایداری حمام الکترولس را کاهش می‌دهد [۳، ۴، ۱۵].

۱-۶- معایب و مزایای آبکاری الکترولس

پوشش‌های حاصل از فرایند آبکاری الکترولس دارای معایب و مزایایی هستند که در ادامه مطرح می‌شوند.

الف) پوشش‌های الکترولس بسیار یکنواخت می‌باشند. نکته حائز اهمیت در مورد این پوشش‌ها این است که یکنواختی پوشش‌های الکترولس مستقل از شکل هندسی قطعات است.

ب) ترکیب شیمیایی پوشش‌های الکترولس یکنواخت‌تر از پوشش‌های الکتریکی است.

ج) چسبندگی پوشش‌های الکترولس بیشتر از پوشش‌های غوطه وری است.

د) انجام آبکاری الکترولس برخلاف آبکاری الکتریکی مستلزم حضور آند و اعمال جریان خارجی نیست.

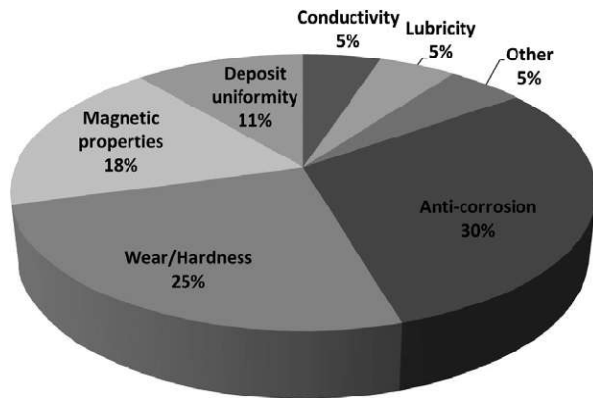
ه) به لحاظ تخلخل کم، پوشش‌های الکترولس خوردگی بهتری از خود نشان می‌دهند.

و) روش الکترولس نسبت به ناخالصی‌های موجود در حمام آبکاری حساسیت بیشتری نسبت به روش‌های الکتریکی از خود نشان می‌دهد و لازم است کنترل‌های تجزیه‌ای حمام‌های الکترولس با دقت انجام گیرد. (ز) فاکتور انتخاب جنس ماده مورد استفاده برای ساخت تانک محدود است. چرا که باید موادی انتخاب شوند که اولاً تحمل دمایی بالایی داشته باشند، ثانیاً درحین آبکاری خود به عنوان کاتالیزور عمل نکنند. (ح) در روش‌های آبکاری الکتریکی کنترل سرعت راحت‌تر است چرا که با تغییر دانسیته جریان می‌توان سرعت آبکاری را تغییر داد.

ط) در روش آبکاری الکترولس انتخاب محدوده دمایی یک فاکتور محدود کننده است چرا که در دماهای پایین سرعت آبکاری کاهش می‌یابد و در دماهای خیلی بالا نیز احتمال تجزیه حمام‌های آبکاری وجود دارد [۱۶].

۱-۷- آبکاری الکترولس نیکل - فسفر

از میان فلزاتی که می‌توان آن‌ها را پوشش داد نیکل به دلیل توانایی آن در ارائه سختی بالا، مقاومت در برابر سایش و مقاومت خوردگی، برای این منظور مناسب است. از ویژگی‌های منحصر به فرد پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر می‌توان به یکنواختی پوشش، ساختار، دانسیته، نقطه ذوب، مقاومت خوردگی، چسبندگی پوشش، خواص مغناطیسی، چکش‌خواری، سختی، لحیم‌پذیری، مقاومت سایشی و خواص اصطکاکی، که مطابق شکل زیر توجه محققان و صنعتگران در حوزه توسعه صنعت را به خود جلب کرده است [۱۴]، اشاره کرد. همانطور که در این شکل مشخص است قسمت عمده کاربرد این پوشش‌ها به دلیل خواص ضد خوردگی، سختی، مقاومت سایشی و خواص مغناطیسی این پوشش‌ها می‌باشد. در ادامه به بررسی برخی از ویژگی‌های قید شده این نوع از پوشش‌ها می‌پردازیم.



شکل ۱-۲- کاربردهای اصلی پوشش های الکترولس [۱۴]

۱-۷-۱- یکنواختی پوشش

یکنواختی پوشش های الکترولس نیکل- فسفر یکی از ویژگی های مهم و از مزیت های قابل توجه این نوع از پوشش ها است. پوشش یکنواخت با تخلخل کم در نهایت موجب مقاومت در برابر خوردگی و بالا بودن ارزش فرایند الکترولس می گردد. نکته حائز اهمیت این است که به دلیل ماهیت آبکاری الکترولس، یکنواختی پوشش های حاصل مستقل از شکل هندسی قطعات است.

۱-۷-۲- ساختار

ساختار پوشش های الکترولس نیکل- فسفر در درصد های کم فسفر بصورت مخلوطی از نیکل آمورف و میکروکریستالی است اما زمانی که محتوای فسفر زیاد باشد، ساختار پوشش بصورت کاملاً آمورف است. در واقع برحسب ترکیب حمام آبکاری، ممکن است پوشش های حاصل حاوی ۳-۱۲ درصد فسفر باشند. پوشش های با محتوای فسفر ۳-۴ درصد وزنی در رده ساختار میکروکریستالی، ۶-۹ درصد وزنی در رده میکروکریستالی مخلوط و ۱۱-۱۲٪ در رده آمورف دسته بندی می شوند.

۱-۷-۳- چسبندگی

چسبندگی پوشش‌های الکترولس نیکل نسبت به بیشتر فلزات بهتر است. واکنش‌های جایگزینی اولیه که با فلزات کاتالیتیک انجام می‌گیرد، اجازه می‌دهد که رسوب با مواد پایه پیوند فلزی مشابه پیوند مکانیکی برقرار کند. از این جهت چسبندگی پوشش‌های الکترولس به کیفیت تمیزکاری و مراحل پیش‌تیماری قطعات قبل از آبکاری بستگی دارد.

۱-۷-۴- نقطه ذوب

رسوب‌های الکترولس نیکل- فسفر نقطه ذوب دقیقی ندارند بلکه دارای دامنه ذوب هستند. نقطه ذوب نیکل خالص 1455°C است اما با افزایش میزان محتوای فسفر نقطه ذوب آن کاهش می‌یابد [۱۷]. بنابراین پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر با محتوای فسفر ۱۱ درصد وزنی، کمترین نقطه ذوب (880°C) و پوشش‌های با محتوای فسفر کمتر از ۳٪، بیشترین نقطه ذوب (1200°C) را دارند.

۱-۷-۵- خواص مغناطیسی

ویژگی غیرمغناطیسی پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر با محتوای بالای فسفر، خاصیت فیزیکی بسیار مهمی است که در پوشش‌های با محتوای فسفر بیشتر از ۱۰/۵٪ وجود دارد. به عنوان مثال دیسک حافظه کامپیوتر که در شکل ۱-۳ آورده شده است، شامل یک بستر آلومینیومی با پوشش الکترولس نیکل- فسفر است به گونه‌ای که این پوشش سخت و غیر مغناطیسی بوده و محتوای فسفر آن بالا می‌باشد.



شکل ۱-۳- کاربرد فرایند الکترولس نیکل- فسفر در دیسک حافظه کامپیوتری [۷۹]

۱-۷-۶- خواص مکانیکی

خواص مکانیکی، رفتار فلزات و آلیاژها تحت بارهای مکانیکی و همچنین خواص کشسانی و مومسانی بوده که ویژگی یک فلز یا آلیاژ هستند. این خواص در انتخاب مواد بسیار اهمیت دارند. خواص مکانیکی پوشش‌های الکترولس عمدتاً به محتوای فسفر/بور در پوشش‌های حاصل وابسته است. این پوشش‌ها معمولاً دارای قدرت بالا، انعطاف پذیری محدود و مدول ارتجاعی بالایی هستند [۱۸].

۱-۷-۷- مقاومت خوردگی

در انتخاب مواد، در نظر گرفتن نه تنها توانایی فلز یا آلیاژ در برابر بار مکانیکی مهم است، بلکه خواص شیمیایی یا خوردگی نیز حائز اهمیت است. تغییر شکل، مقاومت به خوردگی را کاهش می‌دهد زیرا که تعداد عیوب فلز افزایش می‌یابد. اتم‌های حل شونده یا ناخالصی‌ها در محلول تمایل دارند که به نواحی معیوب بلوری مهاجرت کرده و خواص شیمیایی را به نحوی تغییر دهند که مقاومت خوردگی کاهش یابد. مقاومت

خوردگی پوشش‌های حاصل از فرایند الکترولس نیکل- فسفر بیشتر از نیکل خالص است. همچنین خواص خوردگی با توجه به ترکیب پوشش‌ها تغییر می‌کند. پوشش‌های آمورف خواص ضدخوردگی بهتری نسبت به پلی کریستال‌ها دارند. پوشش‌های با محتوای فسفر بالا مقاومت خوردگی بالایی نسبت به پوشش‌های با محتوای کم فسفر دارند [۲۲]. بنابراین با توجه به اینکه در عملیات حرارتی پوشش‌های نیکل- فسفر میزان محتوای فسفر کاهش پیدا می‌کند، مقاومت خوردگی پوشش‌ها نیز تقلیل پیدا می‌کند [۲۴].

۱-۷-۸- انعطاف پذیری

انعطاف پذیری پوشش‌ها تابع ترکیب شیمیایی پوشش است. برای پوشش‌های با محتوای فسفر بالا انعطاف‌پذیری در حدود ۱ تا ۱/۵٪ است. اگرچه این مقدار نسبت به سایر مواد مهندسی کم است، اما برای برخی از کاربردها کافی است. بعنوان مثال لایه‌های نازک آبکاری می‌توانند بطور کامل و بدون شکستگی به دور خود خم شوند. با کاهش درصد وزنی فسفر در پوشش الکترولس، انعطاف‌پذیری هم بطور قابل توجهی کاهش می‌یابد و ممکن است به صفر برسد [۷].

۱-۷-۹- سختی

میکروسختی پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر و نیکل- بور دارای مقادیر نسبی ۱۵۰ تا ۴۰۰ ویکرز می‌باشد. هرچه سختی جسمی بیشتر باشد، مقاومت آن در برابر تغییر شکل بیشتر خواهد بود. میکروسختی پوشش‌های الکترولس می‌تواند با عملیات حرارتی پوشش‌ها افزایش یابد. در عملیات حرارتی، پوشش‌ها در دماهای بالا قرار داده شده و سپس به آرامی سرد می‌شوند. در این فرایند ساختار پوشش دستخوش تغییراتی می‌شود. بعنوان مثال تمام محتوای پوشش بعد از عملیات حرارتی در دمای 800°C به فاز Ni_3P و نیکل با

Family name: Shoghi	Name: Peyam
Title of Thesis: Application of electroless Ni-P-ZrC nanocomposite and investigation of electrochemical and mechanical properties And also considering the possibility of plating at low temperature	
Supervisor(s): Dr. Davod . Seifzadeh Advisor(s): Dr. Nematollahzadeh	
Graduate Degree: M.Sc.	
Major: Chemistry	Specialty: Physical Chemistry
University: Mohaghegh Ardabili	Faculty: Science
Graduation date: 2017-09-20	Number of pages: 114
<p>Abstract: In the first part of the present thesis, zirconium carbide (ZrC) nanoparticles were loaded to the electroless Ni-P bath in order to synthesize the Ni-P- ZrC nanocomposite coatings. Scanning Electron Microscopy (SEM) showed that pore-free, compact, and columnar Ni-P-ZrC nanocomposite coatings without inter-columnar corrosion defects were successfully applied on the brass substrate by addition of 0.1 and 0.2 g. L⁻¹ ZrC nanopowders into the plating bath. The co-deposition of the ZrC nanoparticles was verified by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) technique. Moreover, uniform distribution of the imbedded nanoparticles was shown by the EDS mapping. Diffraction peaks of the incorporated nanoparticles were not observed in X-Ray Diffraction (XRD) pattern of the Ni-P-ZrC nanocomposites may be due to homogenous distribution and low concentration of the nanoparticles. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and pH metric measurements in the plating bath revealed that electrostatic attraction acts as an effective factor to trap the nanoparticles in the matrix of the Ni-P-ZrC nanocomposites. The anti-corrosion characteristic of the Ni-P deposit in 3.5 wt. % NaCl corrosive electrolyte and their microhardness were significantly improved by the co-deposition of the ZrC nanoparticles. In the second section of the thesis, Electrochemically Promoted Electroless Plating (EPEP) was used to apply pretreatment-free Ni-P coating on AM60B magnesium alloy from a low-temperature electroless bath. Different surface analysis methods including SEM, AFM, EDS, and XRD were utilized to assess the morphology, roughness, elemental composition, and microstructure of as-deposited Ni-P coating, respectively. compact, uniform, and medium-phosphorus Ni-P coating with mixed crystalline-amorphous microstructure was applied on the alloy surface by 4 mA. cm⁻² impressed cathodic current at 50 °C without any especial pretreatment. Also, it was shown that only island-like nickel deposits can be achieved on the magnesium at the same condition but without applying the cathodic current. In addition, the corrosion resistance of the magnesium alloy was strongly improved after application of the Ni-P coating via the EPEP technique which was revealed by the EIS and Potentiodynamic Polarization (PDP) examinations in 3.5 wt. % NaCl corrosive media. Thickness, micro-hardness, porosity, and adhesion of the Ni-P coating obtained via the EPEP technique were also evaluated using appropriate methods.</p>	
Keywords: Corrosion, Electroless plating, Low temperature, Magnesium alloy Microhardness, Nanocomposie	



University of Mohaghegh Ardabili

Faculty of Science

Department of Applied Chemistry

**Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of M.Sc.
in Physical Chemistry**

Title:

**Application of Ni-P-ZrC Nanocomposite Coating by Electroless Plating Method
and Investigation of its Mechanical and Electrochemical Properties and also
Investigation of the Electroless Plating Possibility at Low Temperature**

Supervisor:

Davod Seifzadeh (Ph.D)

Advisor:

Ali Nematollahzadeh (Ph.D)

By:

Peyam Shoghi

September– 2017