Charakterizace Ni-P povlaku připraveného bezproudou depozicí na hořčíkové slitině AZ31

Characterization of Ni-P coating prepared via electroless deposition on AZ31 magnesium alloy

Buchtík M.¹, Kosár P.¹, Wasserbauer J.¹, Doležal P.²

¹ Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická

² Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

E-mail: xcbuchtik@fch.vutbr.cz

Príspevok se zabývá charakterizací Ni-P povlaku připraveného bezproudou depozicí na tvářené hořčíkové slitině AZ31. Pro aplikaci bezproudé depozice byl navržen a optimalizován vhodný proces předúpravy povrchu substrátu hořčíkové slitiny s následným nanášením Ni-P povlaku v niklovací lázni. Chemické složení povlaku na bázi Ni-P bylo následně charakterizováno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) s využitím EDS analýzy. Dále byly hodnoceny chemicko-fyzikální vlastnosti a mechanické charakteristiky Ni-P povlaku. V práci byl také studován mechanismus korozní degradace povlaku a substrátu.

This work deals with the characterization of Ni-P coating prepared via electroless deposition on wrought AZ31 magnesium alloy. For the application of electroless deposition was proposed and optimized a suitable pretreatment process of magnesium alloy surface followed by Ni-P coating in the nickel bath. The chemical composition of Ni-P based coating was characterized using the scanning electron microscope with chemical composition analysis. Next, physico-chemical properties and mechanical characteristics of Ni-P coating were evaluated. The mechanism of corrosion degradation of the coating and the substrate was also studied in this work.

ÚVOD

Bezproudově vyloučené Ni-P povlaky se v průmyslu řadí mezi velmi žádanou povrchovou úpravu. Na běžných kovových substrátech plní převážně ochrannou funkci. Jedná se například o ochranu proti vnějším vlivům, korozi a zlepšení mechanických vlastností, ale také mohou přispívat ke zlepšení vzhledu povlakovaného dílu [1,2]. Tyto povlaky poté nacházejí svá uplatnění převážně v automobilovém, leteckém, elektrochemickém a telekomunikačním průmyslu [3-5]. U bezproudově vyloučených Ni-P povlaků díky absenci elektrického proudu odpadají také další energetické náklady a mají tedy v praxi velký potenciál z hlediska povlakování [6-8].

Hořčíkové slitiny mají velmi nízkou hustotu a vysoký poměr pevnosti a hmotnosti. Jejich hlavní nevýhodou je, že vykazují nízkou korozní odolnost, jsou chemicky reaktivní, mají nízkou tvrdost a nízký modul pružnosti [9-11]. Jako jednu z vhodných povrchových úprav, pro zlepšení korozní odolnosti a fyzikálně-mechanických vlastností, lze využít depozice Ni-P povlaků [12]. Povrchové úpravy na bázi Ni-P povlaků se vyznačují zvýšenou korozní odolností, vyšší tvrdostí a odolností proti abrazi než hořčíkové slitiny. Povlaky

na bázi Ni-P se středním až nízkým obsahem fosforu mohou vykazovat vysokou hodnotu tvrdosti [13,14].

Obsah fosforu ve vyloučených Ni-P povlacích lze ovlivnit změnou pH niklovací lázně nebo změnou obsahu redukčního činidla [7, 15]. Nízkofosforové povlaky, s obsahem fosforu do 5 hm. %, se vyznačují vysokou mikrotvrdostí, dosahující hodnot až 1300 jednotek HV [6]. S rostoucím obsahem fosforu v Ni-P povlacích (až do koncentrace cca 13 hm. %) dochází ke zvýšení korozní odolnosti, ale ke snižování hodnoty mikrotvrdosti a krystalinity povlaku [7, 13, 15]. Pro vlastnosti Ni-P povlaků je také značně rozhodující adheze k substrátu, kterou velmi výrazně ovlivňuje zejména vhodně zvolená předúprava substrátu [16].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Použitý materiál

Pro přípravu Ni-P povlaku byly použity vzorky tvářené hořčíkové slitiny AZ31 o rozměrech 20 × 20 × 1,6 mm. Chemické složení substrátu, hořčíkové slitiny AZ31, je uvedeno v Tab. 1 a odpovídá normě ASTM B90M [17]. Struktura slitiny AZ31 (viz Obr. 1) je tvořena polyedrickými zrny substitučního tuhého roztoku δ

Tab. 1. Naměřené chemické složení hořčikové slitiny AZ31 / Measured chemical composition of magnesium alloy AZ31

Slitina	Prvkové zastoupení [hm. %]								
	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg	jiné
AZ31	3,03	0,88	0,35	0,00	0,005	0,00	0,00	Zbytek	max. 0,22

a)

b)

Obr. 1. a) Struktura hořčikové slitiny AZ31, b) Fáze ve slitině, leptadlo pikral, plocha

Fig. 1. a) Structure of magnesium alloy AZ31, b) Phases in alloy, picral etchant, surface

(Al v Mg) a částicemi γ , kterým odpovídá složení $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$. Jednotlivé fáze byly identifikované pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu s využitím EDS analýzy. Ve struktuře byly pomocí SEM identifikované další fáze na bázi AlMn (pravděpodobně typu Al_4Mn nebo $Al_{11}Mn_4$), které jsou uvedené na Obr. 1b.

Depozice Ni-P povlaků

Povrch vzorků z hořčikové slitiny byl v rámci předúpravy nejdříve broušen SiC papírem na drsnost 1200. Poté byly vzorky odmaštěny v alkalické lázni obsahující složky odstraňující nečistoty. Následně byly vzorky aktivovány v kyselé močící lázni, kde došlo k naleptání povrchu. Po každém kroku následoval dvoustupňový oplach v destilované vodě, oplach izopropanolem a osušení proudem teplého vzduchu.

Vlastní aplikace Ni-P povlaku na hořčikovém substrátu byla provedena v niklovací lázni [15]. Substráty byly během niklovacího procesu uloženy v lázni tak, aby bylo zajištěno homogenní prostředí pro kontinuální proces depozice. Niklovací lázeň obsahovala jako zdroj niklu $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, redukční činidlo $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, komplexotvorné činidlo a urychlovač aktivující molekulu $H_2PO_2^-$ [7]. Depozice Ni-P povlaků na substrát probíhala po dobu 60 min.

Experimentální technika

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Zeiss Evo LS-10 s využitím EDS analýzy s detektorem

Oxford Instruments Xmax 80 mm² a softwarem AZtec byl stanoven obsah niklu a fosforu ve vyloučeném Ni-P povlaku. Pro stanovení mikrotvrdosti Ni-P povlaků byly připraveny vzorky s celkovou dobou depozice 240 min, kdy byla dosažena tloušťka cca 30 μm. Mikrotvrdost HV 0,025 byla měřena pomocí mikrotvrdoměru LECO AMH43 metodou podle Vickerse dle normy [18].

Pro hodnocení chemicko-fyzikálních vlastností povlaku byl proces předúpravy doplněn o leštění povrchu substrátu až na drsnost $R_a \approx 0,25 \mu m$ pomocí diamantové past. Hodnota adheze Ni-P povlaku k hořčikovému substrátu byla stanovena pomocí REVETEST scratch tester CSM Instruments s progresivním zatěžovacím typem s využitím Rockwellova diamantového hrotu o poloměru 200 μm. Současně byla vyhodnocována frikční síla, frikční koeficient, penetrační hloubka a hodnota akustické emise. Normálová síla byla stanovena v rozsahu 1 000-20 000 mN, rychlost posuvu hrotu byla 1,58 mm min⁻¹ po celkové délce 3 mm.

Mechanismus korozní degradace povlaku a substrátu byl hodnocen po expozici v 0,1 M roztoku NaCl, pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Zeiss EVO LS-10.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Chemické složení deponovaného Ni-P povlaku

Optimalizací chemického složení a hodnoty pH niklovací lázně bylo dosaženo rovnoměrné depozice na hořčikovém substrátu bez výskytu defektů v Ni-P

povlaku i na rozhraní povlaku se substrátem. Chemické složení povlaku je charakteristické homogenním obsahem jednotlivých prvků v celém svém průřezu (Obr. 2), ve kterém byl analyzován nikl o obsahu $95,3 \pm 0,1$ hm. % a obsah fosforu byl $4,7 \pm 0,1$ hm. %. Na základě literárních údajů [13], lze tedy tento povlak charakterizovat jako nízkofosforový.

Mechanické vlastnosti vyloučeného Ni-P povlaku

Průměrná naměřená hodnota mikrotvrdosti vyloučeného Ni-P povlaku o tloušťce cca $30 \mu\text{m}$, měřená na kolmém řezu, byla stanovena na $700 \pm 40 \text{ HV } 0,025$. Chemické složení Ni-P povlaku výrazně ovlivňuje mikrotvrdost nadeponovaných Ni-P povlaků na hořčíkových slitinách. Nízkofosforové povlaky se vyznačují tvrdostí cca 640 HV, vyšší tvrdosti (max. 820 HV) bylo

dosaženo pouze přidavkem koloidního roztoku ZrO_2 do niklovací lázně [19].

V Tab. 2 jsou uvedeny hodnoty kritických normálových sil a hodnoty frikčních sil při kritických silách L_{c1} a L_{c2} . Grafické vyhodnocení průběhu scratch testu je zobrazeno na Obr. 3. Detailní záběr průběhu scratch testu pro L_{c1} je uvedený na Obr. 4a a pro L_{c2} na Obr. 4b. Hodnota L_{c1} byla stanovena na 7,3 N, kdy docházelo k tvorbě šikmých a paralelních trhlin. Na hodnotě L_{c2} rovně 12,3 N, docházelo k tvorbě příčných obloukových trhlin, identifikovaných podle normy [20]. Během testu docházelo k tvárnému poškození povlaku tahovým napětím.

Při porovnání kritických normálových sil vyloučeného Ni-P povlaku na slitině AZ31 s povlaky uvedených v literatuře [21], kde deponovaný povlak na hořčíkové slitině MA8 obsahoval nanočástice ZrO_2 a SiO_2 , dosahují hodnoty L_{c2} vyšších hodnot (Tab. 2). Hodnoty

Obr. 2. Prvkový mapping Ni-P povlaku na slitině AZ31: a) struktura Ni-P povlaku, b) fosfor, c) nikl, d) hořčík

Fig. 2. The mapping of Ni-P coating on alloy AZ31: a) Structure of Ni-P coating, b) Phosphorus, c) Nickel, d) Magnesium

Tab. 2. Hodnoty kritických a frikčních sil / Values of critical and friction forces

Literatura	Substrát	Povlak	L_{c1} [N]	L_{c2} [N]	F_t při L_{c1} [N]	F_t při L_{c2} [N]
–	AZ31	Ni-P	7,3	12,3	1,1	2,6
[21]	MA8	PEO s ZrO_2	–	max. 9,4	–	–
[22]	AZ61	Ti/Ti(C,N)/(TiAl)N	3	10	–	–
[22]	AZ61	Ti/DLC/DLC	6	17	–	–

těchto normálových sil jsou vyšší i ve srovnání s výsledky povlaků Ti/Ti(C,N)/(TiAl)N na slitině AZ61 [22]. V případě povlaků typu Ti/DLC/DLC je hodnota L_{c2} Ni-P povlaků nižší. Z toho lze posoudit, že vyloučený Ni-P povlak na slitině AZ31 má vyšší adhezi k substrátu, jelikož kompozitní povlaky jsou více křehké a na rozhraní matrice/plnivo dochází k napětí, které negativně ovlivňuje adhezi povlaků k substrátu.

Expozice vzorků v korozivním prostředí

Během expozice vzorku v 0,1 M roztoku NaCl došlo ke koroznímu napadení substrátu pod Ni-P povlakem (Obr. 5). Vyloučené nízkofosforové Ni-P povlaky mají obecně nižší korozní odolnost než vysokofosforové [23] a vyznačují se větší krystalinitou [15]. Během procesu niklování dochází ke vzniku povlaku vykazující na povrchu nodulární hrbolky. Mezi těmito hrbolky může v průběhu depozice dojít k nedokonalému uložení niklu a povlak poté ve svém objemu obsahuje jisté množství mikropórů, které jsou prekurzorem pro vznik mikropittingu [24]. Díky přítomným mikropórům v povlaku došlo k transportu korozních činidel k povrchu substrátu. Mechanismus korozního napadení probíhal na rozhraní mezi povlakem a substrátem. Při interakci korozního činidla s hořčíkovým substrátem došlo k reakci a zoxidování substrátu. Vznik korozních produktů a jejich nahromadění pod povlakem vedlo k lokální destrukci Ni-P povlaku (Obr. 5b), a tím následně došlo k vyplavení korozních produktů substrátu na povrch povlaku (Obr. 5a). Pomocí EDS analýzy bylo prokázáno, že se jedná o oxidy a chloridy hořčíku. Jedním z možných řešení odstranění mikropittingu je přidavek povrchově aktivních látek do niklovací lázně [15, 24].

Obr. 3. Vyhodnocení scratch testů pro Ni-P povlak na slitině AZ31

Fig. 3. Evaluation of scratch tests for Ni-P coat on alloy AZ31

a)

b)

Obr. 4. Detail průběhu scratch testu u Ni-P povlaku na slitině AZ31, a) L_{c1} , b) L_{c2}

Fig. 4. Detail of progress of scratch test for Ni-P coat on alloy AZ31, a) L_{c1} , b) L_{c2}

Obr. 5. Slitina AZ31 s Ni-P povlakem po expozici v roztoku NaCl; a) povrch, b) kolmý řez
 Fig. 5. AZ31 alloy with deposited coat after exposition in NaCl solution; a) surface, b) cross-section

ZÁVĚRY

Cílem experimentální práce byl návrh procesu předúpravy substrátu a optimalizace vlastního procesu depozice Ni-P povlaku, tzn. chemické složení a pH vlastní niklovací lázně, na tvářenou hořčíkovou slitinu AZ31. Povlak, který byl nadeponován na hořčíkový substrát, byl následně charakterizován z hlediska chemického složení, mechanických a chemicko-fyzikálních vlastností. Nadeponované nízkofosforové povlaky se vyznačovaly homogenním složením v celém průřezu s obsahem fosforu $4,7 \pm 0,1$ hm.%. Povlaky dosahovaly hodnot mikrotvrdosti až 700 ± 40 HV 0,025. Z hlediska chemicko-fyzikálních vlastností se deponované povlaky vyznačovaly vysokou mírou adheze, které odpovídají kritické normálové síle $L_{c1} 7,3$ N a $L_{c2} 12,3$ N. Na základě pozorovaného korozního napadení substrátu pod povlakem a porušení Ni-P povlaku byl stanoven mechanismus korozní degradace povlaku a substrátu.

Poděkování

Tato práce byla podpořena projektem r.č. LO1211, Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně – udržitelnost a rozvoj (Národního programu udržitelnosti I, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy).

LITERATURA

1. Bahiyan, N. Reinforced Ni-P Composite by Electroless Nickel Co-Deposition, *Composites and Their Properties* **2012**, ISBN 978-953-51-0711-8.
2. Mohyla, M. Technologie povrchových úprav kovů **1995**, 151 s, ISBN 80-7078-267-6
3. Agarwala, R. C., Agarwala, V. Electroless Alloy/Composite Coatings: A Review, *Sahana* **2003**, **28**(3-4), 475-493.
4. Schlesinger, M., Paunovic, M. *Modern Electroplating: Chapter 3 Electrodeposition of Nickel*, Wiley **2010**.
5. Qin, T. et al. An in situ measure method to study deposition mechanism of electroless Ni-P plating on AZ31 magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2011**, **12**, 2790-2797.+
6. Riedel, W. Electroless Nickel Plating, *ASTM International Metals Park* **1991**, 320 s. ISBN 0-904477-12-6.
7. Kosár, P. Niklové povlaky hořčíkových slitin, **2013**, 88 s.
8. Panja, B. et al. Tribological Behavior of Electroless Ni-P Coating in Brine Environment, *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*, **2014**, 153-159.
9. Doedge, E. et al. Precision forging of magnesium alloys, *Wire*, **2002**, **5**, 46-52.
10. Zhu, S. et al. Effect of rare earth and Mn elements on the corrosion behavior of extruded AZ61 system in 3.5 wt% NaCl solution and salt spray test. *Journal of Magnesium and Alloys*, **2013**, **3**, 249-255.
11. Samaniego, A. et al. Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61, *Corrosion Science*, **2013**, **68**, 66-71.
12. Gao, Y. et al. Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures. *Materials Science and Engineering*, **2004**, **38**(1-2), 98-103.
13. Mallory, G. O., Hajdu, J. B. *Electroless Plating – Fundamentals and Applications*, William Andrew Publishing **1990**, 575 p.
14. Calderón, J. A. et al. Improvement of the erosion-corrosion resistance of magnesium by electroless Ni-P/Ni(OH)₂-ceramic nanoparticle composite coatings. *Surface and Coatings Technology* **2016**, 167-178.
15. Buchtík, M. Příprava povlaků na bázi Ni-P na tvářených hořčíkových slitinách, **2016**, 76 p.
16. Xin, Y. et al. Mechanical properties of Al₂O₃/Al bi-layer coated AZ91 magnesium alloy. *Thin Solid Films*, **2009**, **517**(17), 5357-5360.

17. Příprava a hodnocení materiálografických vzorků: Příklady struktur. *Ústav materiálových věd a inženýrství: Studijní opory pro výuku předmětů* [online]. (accessed 2016-08-15).
18. ASTM E92-16, Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016
19. Shu, X. et al. Double-layered Ni-P/Ni-P-ZrO₂ electroless coatings on AZ31 magnesium alloy with improved corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology* **2015**, 261, 161-166.
20. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Test, **2010**.
21. Gnedenkov, S. et al. Fabrication of Coatings on the Surface of Magnesium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation Using ZrO₂ and SiO₂ Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials* **2015**, 1-12.
22. Taňský, T. Characteristics of Hard Coatings on AZ61 Magnesium Alloys. *Strojnický vestník – Journal of Mechanical Engineering* **2013**, 165-174.
23. Taheri, R. Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings. *University of Saskatchewan*. **2003**.
24. Chen, H. et al. Effect of surfactants in an Electroless Nickel Plating bath on the properties of Ni-P Alloy deposits, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, 41 (11), 2668-2678.