



Ferdowsi
University of
Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

<https://jmme.um.ac.ir>



Iron & Steel
Society of Iran

Synthesis and Characterization of Electroless Ni-P-ZrO₂-TiO₂ Coating on Steel Substrate

Research Article

Ali Alizadeh¹, Mehdi Abdollahi Azghan², Mohammad Fouolad Chang³

DOI: [10.22067/jmme.2023.78787.1075](https://doi.org/10.22067/jmme.2023.78787.1075)

1- Introduction

Surfaces of components and materials are the most vulnerable areas to various types of attacks due to their atomic structure. These attacks can be mechanical, chemical, electrochemical, or thermal. As raw materials become scarcer, there is a need to increase the performance efficiency of components. Additionally, the exorbitant energy costs justify the optimal utilization of components. One solution to this problem is the application of coatings on the surface of components, which can be done through various methods such as physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD), thermal spraying, the use of organic materials, electroplating, etc. Among these methods, electroplating has gained significant importance due to its low production cost and process control simplicity.

Electroless nickel coating is one of the most commonly studied coatings in recent decades. Electroless nickel coatings exhibit higher hardness, corrosion resistance, and wear resistance. Composite coatings are obtained by adding solid particles to the electroless nickel-phosphorus plating solution, improving the mechanical and tribological properties of nickel-phosphorus coatings. These coatings, characterized by high corrosion resistance, good wear resistance, and uniform thickness, find widespread applications in aerospace, marine, electronics, chemical, and textile industries. The hard particles used in composite electroless coatings mainly include TiC, B₄C, Cr₂O₃, Al₂O₃, SiC, diamond particles, and other hard ceramic compounds. Recently, ZrO₂ has also attracted attention as a ceramic material with high chemical resistance, hardness, strength, and toughness.

In the conducted investigations and studies, it appears that no research has been carried out on the effect of TiO₂ on the morphology, hardness, and wear of Ni-P-ZrO₂ composite coatings. The aim of this project is to investigate the morphology and improve the wear resistance and hardness of the Ni-P-ZrO₂-TiO₂ composite coating applied on a steel substrate.

2- Experimental

Prior to the coating process, the steel substrate was degreased by immersing it in a Freon solution at a temperature of 40 degrees Celsius for 5 minutes. Subsequently, an acid etching operation was performed using a 25% volume concentration HCl solution for 2 minutes. This step was carried out to activate the surface of the sample for entering the electroless bath. A hot plate stirrer was used for temperature control and prevention of solution settling during the coating process, and a mercury thermometer was employed to monitor the temperature until the completion of the coating step. For pH control, a Metrohm model 827 pH meter was used, and a 25% weight solution of sulfuric acid was utilized to adjust the pH within the range of 4.4-4.5. Table 1 and 2 respectively indicate the chemical composition of the nickel-phosphorus bath and the electroless process conditions. The coated samples were subjected to a heat treatment process at a temperature of 400 degrees Celsius in an argon gas atmosphere for one hour and then cooled in air.

The hardness of the samples was measured using a Microhardness Tester model "Microhardness Tester Kupa" with a Vickers diamond indenter. Each sample was subjected to a 100-gram load for a duration of 15 seconds. Prior to the hardness test, a load acceptance test was performed in the force range of 1 N to 20 N to determine the appropriate applied force. Then, wear tests were conducted on the samples to investigate their wear behavior and friction coefficient. Surface roughness measurements were also performed to compare the results with the wear test outcomes.

Mechanical tests were carried out three times for each sample group, and the average values were reported. For thickness and morphological analysis of the coatings, a light microscope equipped with a digital camera (Olympus BX61) and a field emission scanning electron microscope (FESEM) model "TESCAN MIRA3" with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used.

*Manuscript received: September 12, 2022, Revised, December 26, 2022, Accepted, June 17, 2023 .

¹Corresponding Author: Associate professor, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran. **Email:** A_Alizadeh@mut.ac.ir.

² PhD student, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

³ Master's graduate, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

Table 1. Chemical Composition of Electroless Nickel-Phosphorus Bath

Chemical	Concentration (grams per liter)
Nickel Chloride	12
Sodium Hypophosphite	10
Boric Acid	15
Ammonium Bifluoride	5

Table 2. Electroless Plating Process Conditions

Process Parameter	Value
pH	4 - 4.5
Temperature (°C)	83 - 85
Plating Time (hours)	3
Agitation Speed (rpm)	700
ZrO ₂ Concentration (g/l)	0, 1, 2, 3, 4, 5
TiO ₂ Concentration (g/l)	0, 1, 2, 3, 4, 5
Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Concentration (g/l)	0.5

3-Results and Discussion

The SEM images in Figure 1 illustrate the surface morphology of the obtained coatings. Considering that the nickel-phosphorus coatings have a phosphorus content of 3-7% by weight and exhibit a rough structure, an increase in the phosphorus content results in a reduction in surface roughness of the nickel-phosphorus coating. These images show that the surface of the nickel-phosphorus coating has an approximate phosphorus content of 3% by weight and appears dome-shaped. Furthermore, the addition of ZrO₂ particles to the nickel-phosphorus matrix results in a more uniform and compact cauliflower-like morphology.

Figure 2 presents electron microscopy images in the backscattered electron (BSE) mode of the cross-sectional surface of Ni-P, Ni-P-ZrO₂ (3g/l), and Ni-P-ZrO₂ (3g/l)-TiO₂ (2g/l) coated samples. The thickness of each coating under constant conditions was approximately 51, 39, and 30 micrometers, respectively. The deposition rate of the Ni-P coating was calculated as 17 micrometers per hour, Ni-P-ZrO₂ coating as 13 micrometers per hour, and Ni-P-ZrO₂-TiO₂ coating as 10 micrometers per hour. It can be observed that with an increase in the particle concentration in the coating, the deposition rate decreases, resulting in a decrease in the coating thickness for all samples within a constant time frame.

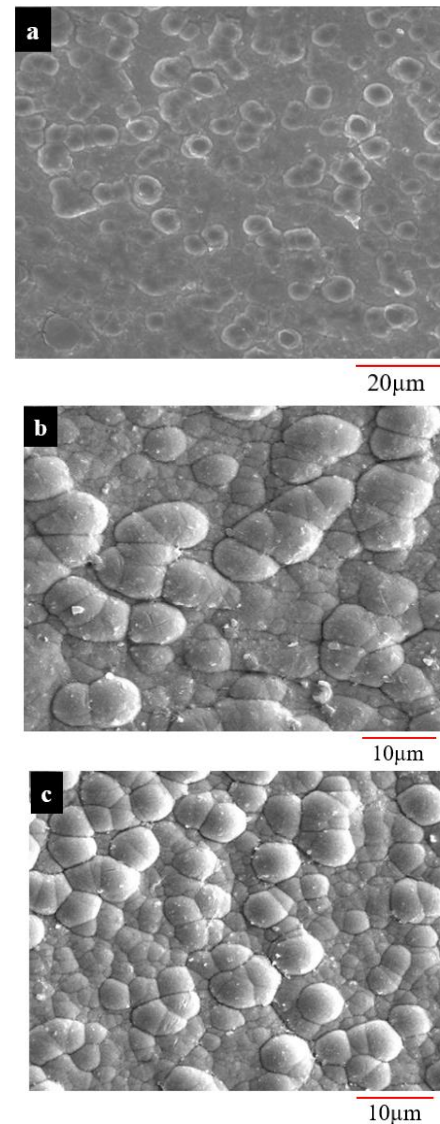
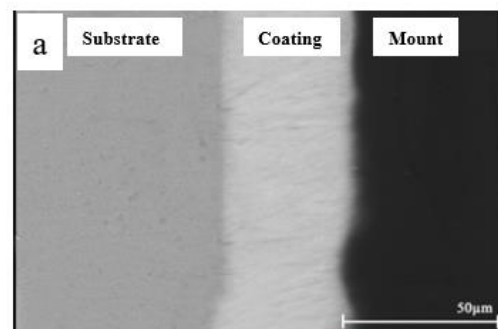


Figure 1 - Surface Morphology of Nickel-Phosphorus Coatings a) Coating without ZrO₂ particles b) Coating with 3 g/l ZrO₂ particles c) Coating with 5 g/l ZrO₂ particles



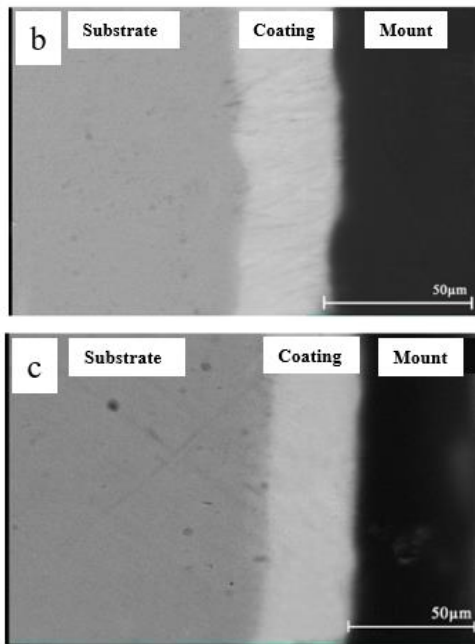


Figure 2 - SEM images of the cross-sectional surface of the coatings: a) Ni-P b) Ni-P-ZrO₂ (3g/l) c) Ni-P-ZrO₂ (3g/l)-TiO₂ (2g/l)

Figure 3 depicts the hardness values of the composite coatings, namely Nickel-Phosphorus-Zirconia (Ni-P-ZrO₂) and Nickel-Phosphorus-Zirconia-Titania (Ni-P-ZrO₂-TiO₂). With the inclusion of ZrO₂ and TiO₂ particles, both known for their high hardness, it is expected that the addition of these reinforcing particles to the coating bath would enhance the hardness of the base material. Consequently, the electroless composite coating exhibits higher hardness compared to the electroless nickel-phosphorus coating. This increase in hardness can be attributed to several factors. Firstly, the ceramic particles, ZrO₂ and TiO₂, resist excessive plastic deformation of the coated matrix, resulting in an elevated hardness of the composite coating in contrast to the particle-free coating. Secondly, the presence of these particles hinders dislocation motion within the coating and effectively locks them through the mechanism known as the Orowan mechanism, contributing to the overall hardness enhancement.

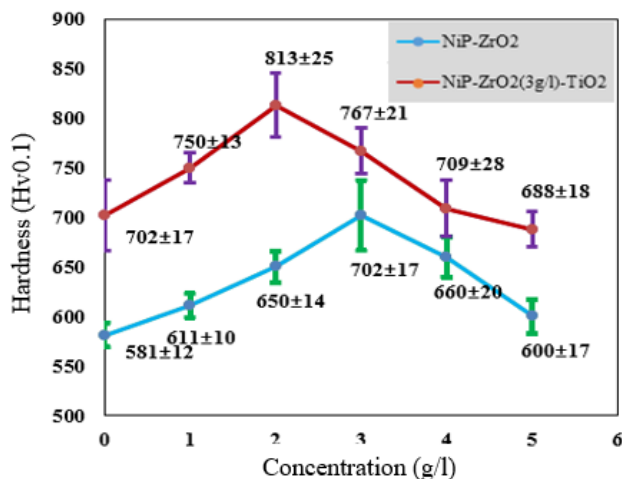


Figure 3 - The effect of ZrO₂ and TiO₂ particle

concentrations on the hardness of Ni-P-ZrO₂ and Ni-P-ZrO₂-TiO₂ composite coatings.

Figure 4 illustrates the microhardness values of Ni-P coatings and Ni-P-ZrO₂ (3g/l) and Ni-P-ZrO₂ (3g/l)-TiO₂(2g/l) composite coatings before and after heat treatment. The composite coatings exhibit higher hardness compared to the Ni-P coating. The increase in coating hardness after heat treatment can be attributed to two factors. The first factor is the enhancement of crystallinity and the formation of grain boundaries within the coating structure. The increased density of grain boundaries enhances the structural resistance against dislocation movement, leading to an increase in coating hardness. The second factor is the deposition of non-metallic phases that occur due to the diffusion of phosphorus atoms among the nickel atoms in the supersaturated solution. The formation of these deposits results in a transition of the structure from a metastable state to a fully equilibrium state. In the case of electroless nickel-phosphorus coatings, the formation of nickel phosphide (Ni₃P), which is a hard ceramic phase with high shear modulus and strength, may be the main contributor to the increased hardness observed after heat treatment.

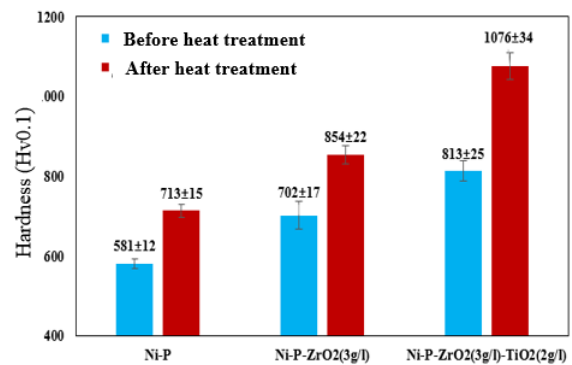


Figure 4 - The effect of heat treatment on the hardness of Ni-P, Ni-P-ZrO₂ (3g/l), and Ni-P-ZrO₂ (3g/l)-TiO₂ (2g/l) coatings.

Figure 5 illustrates the changes in the coefficient of friction during a 1000-meter sliding distance for Ni-P, Ni-P-ZrO₂ (3g/l), and Ni-P-ZrO₂ (3g/l)-TiO₂ (2g/l) coatings before and after heat treatment.

It can be observed that the addition of ZrO₂ and TiO₂ particles to the coatings results in an increase in the average coefficient of friction. This increase can be attributed to the particles detaching from the coating and the occurrence of three-body abrasion. Furthermore, the heat treatment of the coatings and the formation of a composite phase between the metallic Ni₃P in the coating lead to a slight increase in the average coefficient of friction.

Table 3 presents the average coefficient of friction for the coated samples. The results indicate that the addition of ZrO₂ particles to the Ni-P coating increases the coefficient of friction from 0.302 to 0.658. Similarly, the inclusion of TiO₂ particles in the Ni-P-ZrO₂ composite coating further increases the coefficient of friction from 0.658 to 0.704. This can be attributed to the abrasive behavior of the hard ZrO₂ and TiO₂ particles.

Moreover, after heat treatment at a temperature of 400 degrees Celsius, the coefficient of friction increases for all coatings. The Ni-P coating exhibits an increase from 0.302 to 0.390, the Ni-P-ZrO₂ coating increases from 0.658 to 0.667, and the Ni-P-ZrO₂-TiO₂ coating increases from 0.704 to 0.717. This increase can be attributed to the nucleation and growth of the composite phase formed between the metallic Ni₃P (nickel phosphide) after the heat treatment.

- 4- Performing heat treatment at a temperature of 400 degrees Celsius resulted in the formation of a crystalline structure and an increase in the hardness of the Ni-P-ZrO₂-TiO₂ composite coating to 1076 Vickers.
- 5- With heat treatment at a temperature of 400 degrees Celsius, the coefficient of friction of Ni-P coating increased from 0.302 to 0.390, Ni-P-ZrO₂ coating increased from 0.658 to 0.667, and Ni-P-ZrO₂-TiO₂ coating increased from 0.704 to 0.717. The highest coefficient of friction was observed for the Ni-P-ZrO₂-TiO₂ sample.

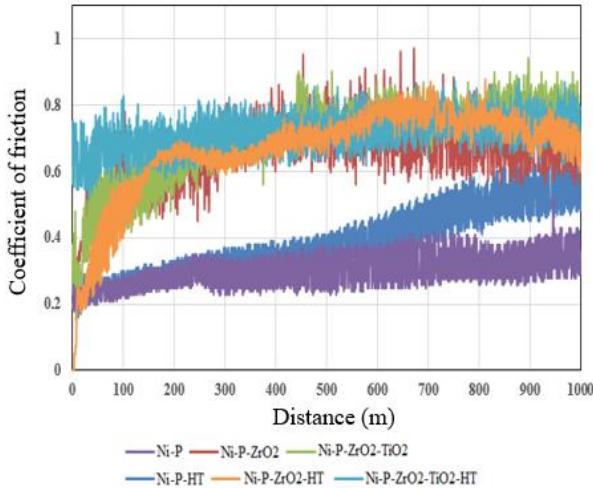


Figure 5 - Coefficient of friction for Ni-P, Ni-P-ZrO₂ (3g/l), and Ni-P-ZrO₂ (3g/l)-TiO₂ (2g/l) coatings before and after heat treatment.

Table 3 - Average coefficient of friction for applied coatings

Sample	Average Coefficient of Friction
Ni-P	0.302
Ni-P-ZrO ₂	0.658
Ni-P-ZrO ₂ -TiO ₂	0.704
Ni-P-HT	0.390
Ni-P-ZrO ₂ -HT	0.667
Ni-P-ZrO ₂ -TiO ₂ -HT	0.717

4-Conclusion:

In the present study, the effect of adding TiO₂ and heat treatment on the microstructure, morphology, and hardness of Ni-P-ZrO₂ composite coatings electrodeposited on a steel substrate was investigated.

The results obtained from this study are as follows:

- 1- The investigation of the effect of changing the concentration of ZrO₂ and TiO₂ particles in the electroplating bath on their participation in the composite coatings indicated an increased participation up to the maximum value at a concentration of 3g/l ZrO₂ and 2g/l TiO₂, followed by a decrease in participation with further increase in concentration.
- 2- Increasing the participation of ZrO₂ particles in Ni-P-ZrO₂ composite coatings resulted in an increase in the hardness of the coatings up to 702 Vickers.
- 3- Increasing the participation of TiO₂ particles in Ni-P-ZrO₂-TiO₂ composite coatings increased the hardness of the coatings to 813 Vickers.



ساخت و مشخصه‌یابی پوشش‌های نانوکامپوزیتی الکترولس $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$ اعمال شده بر زیر لایه فولادی*

مقاله پژوهشی

محمد فولادچنگ^(۳)

مهدی عبداللهی آذغان^(۱)

علی علیزاده^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2023.78787.1075

چکیده در این پژوهش، اثر ذرات ZrO_2 و TiO_2 بر رفتار سایشی و سختی پوشش‌های $Ni-P$ ایجاد شده روی فولاد $st37$ به روش آبکاری الکترولس بررسی شد. بدین منظور ابتدا پوشش‌های کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2$ در پنج غلظت متفاوت ۱ تا ۵ گرم بر لیتر ذره ZrO_2 رسوب داده شد و پس از بررسی بهترین نمونه از لحاظ سختی، تأثیر ذرات TiO_2 در پنج غلظت ۱ تا ۵ گرم بر لیتر تقویت‌کننده در کنار ذرات ZrO_2 بررسی گردید. تمام پوشش‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شدند. مقاومت به سایش و ضریب اصطکاک پوشش‌ها با آزمون پین روی دیسک مورد ارزیابی قرار گرفت. سطح و مقطع پوشش‌ها و همچنین سطوح سایش با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مجهز به EDS مورد بررسی قرار گرفت. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) نیز برای بررسی هم‌نشست ذرات تقویت‌کننده و تغییرات فازی در پوشش انجام شد. نتایج نشان داد که عملیات حرارتی منجر به افزایش زبری پوشش می‌شود. مشخص شد که افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در حمام از ۱ g/l به ۳ g/l منجر به بهبود سختی پوشش شده و استفاده از TiO_2 تا ۲ g/l در کنار ZrO_2 منجر به بهبود سختی پوشش $Ni-P-ZrO_2$ خواهد شد، به طوری که سختی از ۷۰۲ ویکرز در نمونه $Ni-P-ZrO_2(3g/l)$ به ۸۱۳ ویکرز در نمونه $Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2(2g/l)$ افزایش می‌یابد. نتایج همچنین نشان داد که پوشش کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2(2g/l)$ عملیات حرارتی شده دارای بالاترین ضریب اصطکاک می‌باشد.

واژه‌های کلیدی الکترولس نیکل، پوشش کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$ ، زیرکونیا، تیتانیا، سختی.

Synthesis and Characterization of Electroless $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$ Coating on Steel Substrate

Ali Alizadeh

Mehdi Abdollahi Azghan

Mohammad Fouolad chang

Abstract In this study, the effects of zirconia and titania particles on the abrasion behavior and hardness of $Ni-P$ and $Ni-P-ZrO_2$ coatings on $ST37$ substrate by electroless technique were investigated. For this purpose, $Ni-P-ZrO_2$ composite coatings were precipitated at five different concentrations of 1 to 5 g/l of reinforcing particle, and then, after examining the best specimen in terms of hardness, the effect of TiO_2 particles in five concentrations of 1 to 5 g/l was studied as a booster alongside ZrO_2 particles. The coatings were heat-treated for 1 hour at 400 °C. Resistance to wear and friction coefficient of coatings were evaluated by pin on disk test. The surface and cross-section of coatings, as well as the abrasion lines, were examined using a scanning electron microscope (SEM) equipped with an EDS test. The X-ray diffraction (XRD) test was also used to examine the coprecipitation of the reinforcing particles and phase transformations in the coatings. The results showed that the heat treatment resulted in increased hardness. Also, increasing the concentration of ZrO_2 particles in the bath from 1 g/l to 3 g/l resulted in improved hardness of the coating and the use of TiO_2 up to 2 g/l along with ZrO_2 resulted in improved $Ni-P-ZrO_2$ coating hardness, so that increasing TiO_2 concentration to 2 g/l resulted in an increase in the hardness from 702 $HV_{0.1}$ in the $Ni-P-ZrO_2(3g/l)$ sample to 813 $HV_{0.1}$ in the $Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2(2g/l)$ sample. The results also showed that the heat treated composite coating of $Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2(2g/l)$ had the highest friction coefficient.

Key Words Electroless Nickel, Composite coating of $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$, Zirconia, Titania, Hardness.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۶/۲۱ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۳/۲۷ می‌باشد.

Email: A_Alizadeh@mut.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول: دانشیار، مهندسی مواد مرکب، دانشگاه مالک اشتر، تهران.

(۲) دانشجوی دکتری، مهندسی مواد مرکب، دانشگاه مالک اشتر، تهران.

(۳) فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، مهندسی مواد مرکب، دانشگاه مالک اشتر، تهران.

مقدمه

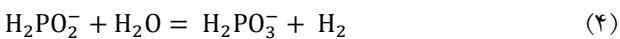
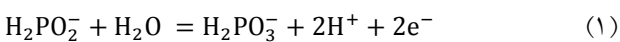
سطوح قطعات و مواد به دلیل ساختار اتمی آنها، آسیب‌پذیرترین محل برای حملات متعدد هستند. طبیعت این حملات می‌تواند مکانیکی، شیمیایی، الکتروشیمیایی و یا حرارتی باشد [1,2]. هر یک از این تأثیرات می‌توانند به‌طور جداگانه یا باهم خود را نشان دهند. هر چه مواد اولیه کمیابتر می‌شوند نیاز است که بازده کارکرد قطعات افزایش یابند. از طرفی هزینه‌های گزاف انرژی نیز توجهی برای استفاده بهینه از قطعات محسوب می‌شود؛ بنابراین لازم است تمهیداتی جهت حفظ سطح از این حملات اندیشیده شود [3]. یکی از این راه‌حلا ایجاد پوشش بر سطح قطعات است که به روش‌های گوناگونی صورت می‌پذیرد. شیوه‌های اعمال پوشش شامل روش‌های تبخیری (PVD و CVD)، روش‌های پاشش حرارتی، استفاده از مواد آلی، آبکاری و... است. از این میان، روش آبکاری به دلیل هزینه پایین تولید و سهولت کنترل فرایند از اهمیت بالایی برخوردار است. فرایند رسوب‌دهی فلز می‌تواند به‌وسیله جریان الکتریکی از یک منبع خارجی یا به‌وسیله افزودن احیاگرهای بسیار قوی که واکنش کاتدی-آندی را ایجاد می‌کنند، صورت پذیرد [4].

پوشش الکتروسل نیکل از جمله متداولترین پوشش‌های مورد تحقیق در دو دهه اخیر بوده است. پوشش‌های الکتروسل سختی، مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش بالاتری نیز از خود نشان می‌دهند. پوشش‌های کامپوزیتی با اضافه کردن ذرات جامد به محلول پوشش‌دهی الکتروسل نیکل-فسفر حاصل شده و باعث بهبود خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش‌های نیکل-فسفر می‌شوند. این پوشش‌ها با مقاومت به خوردگی بالا، مقاومت به سایش خوب و ضخامت یکنواخت کاربرد گسترده‌ای در صنایع هوافضا، صنایع دریایی، الکترونیکی، شیمیایی و نساجی پیدا کرده‌اند. ذرات سخت مورد استفاده در پوشش‌های الکتروسل کامپوزیتی عمدتاً شامل TiC ، B_4C ، Cr_2O_3 ، Al_2O_3 ، SiC و ذرات الماس و دیگر ترکیب‌های سرامیکی سخت هستند. ایجاد پوشش الکتروسل کامپوزیتی در مهر و موم‌های اخیر روی زیر لایه‌های مختلف از جمله زیر لایه‌های فولادی انجام گشته و منجر به بهبود خواص سایشی و افزایش استحکام نمونه شده است. اخیراً ZrO_2 نیز به عنوان یک ماده سرامیکی دارای مقاومت شیمیایی، سختی، استحکام و چقرمگی بالا مورد توجه قرار گرفته است. ZrO_2 ۲ الی ۳ برابر آلومینا استحکام داشته و سطح صافتری نسبت به آلومینا در پوشش‌ها ایجاد می‌نماید و بدین ترتیب جایگزین آلومینا نیز گردیده است. استحکام شکست بالای

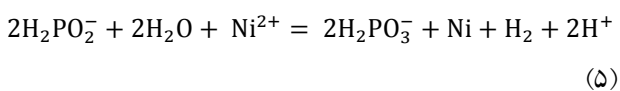
زیرکونیا از خصوصیات فیزیکی مناسب آن نشئت می‌گیرد. سطح صاف در پوشش مقاومت به سایش را به شدت بهبود می‌بخشد. TiO_2 می‌تواند به عنوان لایه واسط عمل کرده و موجب افزایش چسبندگی بین پوشش به سطح فولاد گردد [5].

در فرایند آبکاری الکتروسل، یون‌های فلزی و عامل احیاگر فقط در حضور کاتالیزور با یکدیگر واکنش داده و بنابراین برای شروع واکنش احیا، مواد پایه باید فعال باشند و یا اینکه سطح زیر لایه را باید با کاتالیزورهای مناسب فعال نمود. در حمام الکتروسل نیکل، عامل احیاگر، منبع تهیه الکترون برای احیا ذرات فلزی بوده و می‌تواند هیپوفسفیته، فر ما لدئید، بوروهیدرید و یا آمینوبوران باشد [6].

طبق این مکانیزم، عامل احیاگر یعنی هیپوفسفیته اکسید شده و منجر به آزاد کردن الکترون‌ها برای احیای یون‌های نیکل در سطح می‌گردد. واکنش‌های زیر پس از تأمین انرژی اکتیواسیون حرارتی، شروع می‌شوند و مطابق با آنها نیکل و فسفر جذب سطحی شده و هیدروژن به صورت گاز از محلول خارج می‌شود و بقیه مواد به صورت مایع به محلول بازگردانده می‌گردند و تا زمان دلخواه ادامه می‌یابد [7].



در نتیجه واکنش کلی در این حالت به صورت زیر خواهد بود:



گی و همکارانش [8] در یک مطالعه ساختار و خواص مکانیکی پوشش‌های الکتروسل نیکل-فسفر-زیرکونیا را بررسی کردند. آنها مشاهده کردند سطح پوشش بدون ذرات ZrO_2 هموار است و افزودن ذرات ZrO_2 سطح پوشش را ناهموار می‌کند.

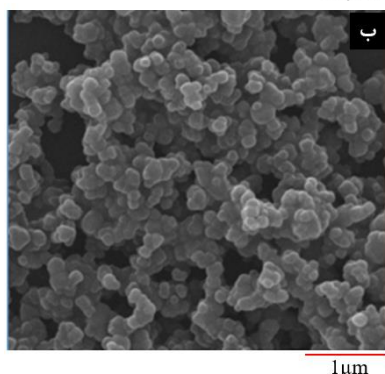
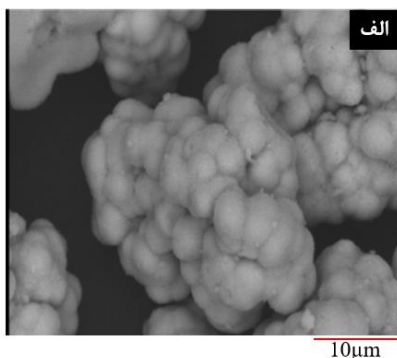
گی و همکارانش همچنین سختی پوشش‌های نیکل-فسفر-زیرکونیا به دست آمده در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد با درصد‌های متفاوت ZrO_2 (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر) و عملیات حرارتی شده به مدت یک ساعت را بررسی کرد. سختی تمامی پوشش‌ها به شدت متأثر از درصد ذرات ZrO_2 پوشش است. سختی پوشش الکتروسل نیکل-فسفر 250 kgmm^{-2} است

مورد اثر TiO_2 بر مورفولوژی، سختی و سایش پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2 تحقیقی صورت پذیرفته است. هدف از انجام این پروژه بررسی مورفولوژی و بهبود خواص سایشی و سختی پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ اعمال شده بر روی زیر لایه فولادی است.

بخش تجربی

مواد

در تحقیق حاضر از فولاد ساده کربنی st37 به‌عنوان زیر لایه پوشش‌های الکترولس استفاده شد. زیر لایه فولادی با استفاده از روش برش کاری و تراش کاری به‌صورت مربعی به ضلع ۳cm و ضخامت تقریبی ۲mm آماده شد. برای ایجاد پوشش کامپوزیتی از پودر ZrO_2 با اندازه ذرات $5\mu\text{m}$ و خلوص ۹۹ درصد (تهیه شده از شرکت MERCK آلمان) و پودر TiO_2 با اندازه ذرات ۱۶۰ nm و خلوص ۹۶ درصد (تهیه شده از شرکت Sachtleben آلمان) استفاده شد. شکل (الف) و (ب) تصاویر SEM (Scanning Electron Microscopy) از ذرات ZrO_2 و TiO_2 را نشان می‌دهد.



شکل ۱ تصاویر SEM از ذرات: (الف) ZrO_2 و (ب) TiO_2 مورد استفاده در این پژوهش

و سختی پوشش‌های حاوی ZrO_2 به 630kgmm^{-2} می‌رسد. بعد از عملیات حرارتی سختی پوشش‌های نیکل-فسفر-زیرکونیا به $1000\text{-}1150\text{kgmm}^{-2}$ می‌رسد ارزیابی ضریب اصطکاک، μ ، برای پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر-زیرکونیا با درصد‌های متفاوت ZrO_2 نشان داد که متوسط ضریب اصطکاک پوششها ۰/۷ بود که پس از عملیات حرارتی ضریب اصطکاک به ۰/۶ کاهش یافت [8].

شیبیلی و همکاران [9] تأثیر افزودن ذرات ZrO_2 در غلظت‌های مختلف بر خواص پوشش نیکل-فسفر را بررسی نمودند. آنها مشاهده کردند که با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در حمام، مقدار این ذرات در پوشش نیز بیشتر شده و سختی پوشش نیز افزایش می‌یابد.

شارما و همکاران [10] سایش پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-P-X ($\text{X} = \text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_3\text{Zr}$) را بررسی کردند. افزودن ذرات سرامیکی باعث افزایش مقاومت سایشی شد و همچنین عملیات حرارتی نیز مقاومت سایشی را بهبود بخشید.

نواکوویچ و همکاران [11] تأثیر افزودن نانو ذرات TiO_2 در غلظت‌های مختلف ۲/۵، ۵ و ۱۰ گرم بر لیتر را بر سختی کامپوزیت سطحی بررسی کردند. نواکوویچ گزارش کرد که افزایش غلظت نانو ذرات TiO_2 درون حمام تا مقدار مشخصی باعث افزایش سختی شده و در ادامه با افزایش غلظت نانو ذرات در حمام سختی کاهش یافت. بعد از عملیات حرارتی چسبندگی ذرات و زمینه افزایش پیدا کرد که باعث افزایش قابل توجه سختی پوششها گردید.

گاداری و همکاران [12] تأثیر افزودن ذرات TiO_2 به پوشش الکترولس نیکل-فسفر بر خواص سایشی آن را بررسی نمودند. آنها نشان دادند که با افزودن ذرات TiO_2 به حمام، مقاومت سایشی پوشش کامپوزیتی افزایش یافت.

سطح یک قطعه فلزی یکی از مهمترین قسمت‌های آن است که همواره در معرض آسیب قرار دارد. این آسیب می‌تواند شامل خوردگی و اکسیداسیون یا زنگ‌زدگی باشد یا در هنگام سرویس و در اثر سایش، خراش، ضربه و غیره اتفاق افتد. بنابراین، یکی از مهمترین روش‌ها به‌منظور بهبود خواص و کارایی قطعات فلزی، حفظ کیفیت سطحی آنهاست که این امر از طریق پوشش‌دهی فلزات قابل حصول است. حضور ذرات تقویت‌کننده سخت در این پوشش‌ها می‌تواند پوششی مناسب و مقاوم در برابر آسیب‌های شیمیایی و مکانیکی را ارائه دهد. در بررسی‌ها و مطالعات انجام شده، به نظر می‌رسد که تا کنون در

پوشش‌دهی زیر لایه

قبل از عملیات پوشش‌دهی به منظور چربی‌زدایی ابتدا زیر لایه فولادی به مدت ۵ دقیقه در محلول فروکلین در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و سپس عملیات اسید شویی در محلول ۲۵ درصد حجمی HCl به مدت ۲ دقیقه انجام شد. این مرحله به منظور فعال‌سازی سطح نمونه برای ورود به حمام الکترولس بود. به منظور اعمال دما و جلوگیری از ته‌نشین شدن محلول پوشش‌دهی از هیتر استیرر (Heater Stirrer) و برای کنترل دما تا پایان مرحله پوشش‌دهی از دماسنج جیوه‌ای استفاده شد. برای کنترل pH محلول از pH متر متروم (Metrohm) مدل ۸۲۷ و برای تنظیم pH در محدوده ۴/۵ - ۴ از محلول سود ۲۵٪ وزنی استفاده شد. جدول (۱) و (۲) بترتیب ترکیب شیمیایی حمام جهت پوشش نیکل-فسفر و شرایط فرایند الکترولس را نشان می‌دهند. عملیات حرارتی نمونه‌های پوشش داده‌شده به مدت زمان یک ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر گاز آرگون انجام و سپس در هوا خنک شدند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی حمام جهت پوشش نیکل-فسفر

ماده	غلظت (g/l)
نیکل کلراید	۱۲
هیپوفسفیٹ سدیم	۱۰
اسید بوریک	۱۵
آمونیم بی فلوراید	۵

جدول ۲ شرایط فرایند الکترولس

پارامترهای حمام	مقادیر
pH	۴ - ۴/۵
دما	۸۵ - ۸۳°C
زمان پوشش‌دهی	۳ ساعت
سرعت هم‌زدن	۷۰۰ rpm
ZrO ₂ (g/l)	۰، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵
TiO ₂ (g/l)	۰، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵
Sodium dodecyl sulfate SDS (g/l)	۰/۰۵

آزمون‌های مکانیکی

اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها توسط دستگاه ریز سختی سنج مدل Microhardness Tester کوپا با فرورونده الماسی از نوع ویکرز

الماسی انجام گردید. بدین منظور هر نمونه تحت بار ۱۰۰ گرم به مدت زمان ۱۵ ثانیه قرار گرفت.

قبل از انجام آزمون سایش آزمون بارپذیری در محدوده نیروی ۱ N - ۲۰ جهت تعیین نیروی اعمالی مناسب انجام گردید. سپس جهت بررسی رفتار سایشی و ضریب اصطکاک آزمایشهای سایش روی نمونه‌ها انجام شد.

جهت انجام آزمون سایش و اصطکاک دمای محیط از دستگاه سایش پین روی دیسک ساخت شرکت تجهیز صنعت نصر مدل TSN-WTC 02 استفاده شد.

همچنین زبری نمونه‌ها به منظور مقایسه با نتایج حاصل از آزمونهای سایش توسط دستگاه زبری‌سنج ساخت شرکت Mitutoyo ژاپن مدل SURFTEST SJ-210 انجام شد.

آزمون‌های مکانیکی برای هر گروه از نمونه‌ها سه بار انجام و میانگین آن گزارش شد.

بررسی ریزساختار

جهت بررسی ضخامت و مورفولوژی سطح پوشش‌ها و مشاهده توپوگرافی سطحی از میکروسکوپ از میکروسکوپ نوری (Optical Microscope) اولایمپوس (Olympus) مجهز به دوربین دیجیتال BX61 و الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (Field Emission Scanning Electron Microscopy) مدل TESCAN MIRA3 مجهز به طیف‌سنج EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) استفاده شد.

از پراش پرتوایکس برای آنالیز فازی پوشش‌های Ni-P و کامپوزیتی در شرایط عملیات حرارتی شده استفاده شد. بدین منظور از دستگاه آنالیز پرتوایکس فیلیپس مدل X-Pert با تیوب اشعه ایکس از نوع Cu K α با طول موج ۱/۵۴۲ Å تحت ولتاژ ۴۰kV استفاده گردید.

نتایج و بحث

مورفولوژی سطحی

شکل (۲) تصاویر SEM از مورفولوژی سطوح پوشش‌های به‌دست‌آمده را نشان می‌دهد. با توجه به این نکته که پوشش‌های نیکل-فسفر دارای ۳-۷ درصد وزنی فسفر، ساختاری ناهموار و با افزایش درصد فسفر ناهمواری سطح پوشش نیکل-فسفر کمتر می‌شود [13]، سطح ناهموار پوشش نیکل-فسفر نشان می‌دهد که میزان فسفر حدود ۳ درصد وزنی است. در این تصاویر پوشش‌ها

در شکل‌های (۳-ج) و (۳-د) ذرات سفیدرنگ ذرات زیرکونیا و سیاه‌رنگ ذرات تیتانیا می‌باشد.

شکل (۴) مورفولوژی سطحی پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l) و ZrO₂(3g/l) عملیات حرارتی نشان می‌دهد. با افزودن ذرات ZrO₂ به زمینه نیکل-فسفر و سپس افزودن ذرات TiO₂ به زمینه نیکل-فسفر-زیرکونیا مورفولوژی را یکنواخت‌تر و فشرده‌تر کرده است به طوری که پوشش نیکل-فسفر-زیرکونیا-تیتانیا مورفولوژی کاملاً یکنواخت و فشرده دارد. بعد از عملیات حرارتی گل کلمی‌های پوشش‌ها بزرگتر شده‌اند.

شکل (۵) مورفولوژی سطحی پوشش‌های Ni-P-ZrO₂-TiO₂ (2g/l) در دماهای حمام ۷۰، ۸۳ و ۹۳ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. دما مهم‌ترین پارامتر تأثیرگذار بر نتایج حاصل از فرایند الکترولس است. فرایند رسوب‌دهی به روش الکترولس، یک فرایند گرماگیر به شمار می‌رود. در دمای ۷۰ و ۹۳ درجه سانتی‌گراد ظاهر پوشش ظاهری کدر است. در دمای بالا کنترل pH حمام سخت می‌باشد این به این دلیل است که ترکیب شیمیایی حمام ناپایدار است و در دماهای بالا تمایل به تجزیه دارند. منطقی است که کیفیت پوشش در دماهای بالا بدتر شود. اثر دما بر سرعت واکنش را می‌توان توسط تابعی از دما در معادله سرعت منظور داشت. توجه به اینکه اکتیویته یا غلظت بر سرعت واکنش، مطابق قانون عمل جرم قابل تعیین است، لذا در یک فرم کلی سرعت پیشرفت هر واکنش را می‌توان مساوی حاصل ضرب دو عبارت یکی تابع دما و دیگری تابع اکتیویته یا غلظت تصور کرد:

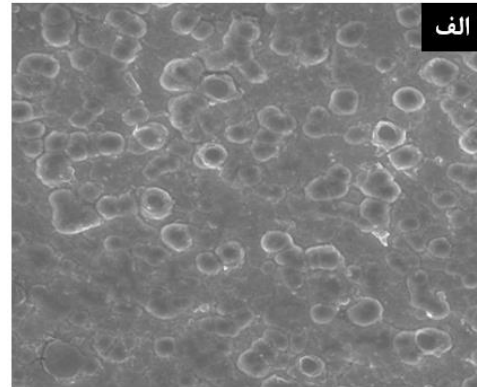
$$R = f_1(T) \cdot f_2(C) \quad (1)$$

با مقایسه با قانون عمل جرم، معلوم می‌شود که عبارت $f_1(T)$ همان ثابت سرعت k است. مشاهدات و اندازه‌گیری‌های تجربی آرنیوس (Arrhenius) بین ثابت سرعت و دمایی که واکنش در آن دما انجام می‌شود رابطه زیر برقرار است [14]:

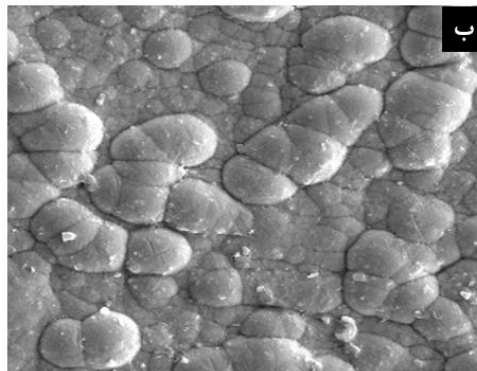
با توجه به رابطه آرنیوس با افزایش دما نرخ واکنش شیمیایی افزایش می‌یابد و همچنین از طرفی واکنش تشکیل پوشش نیکل-فسفر گرماگیر می‌باشد که با افزایش دما، واکنش به سمت تولید پوشش می‌رود.

همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل پایین بودن انرژی اکتیواسیون و

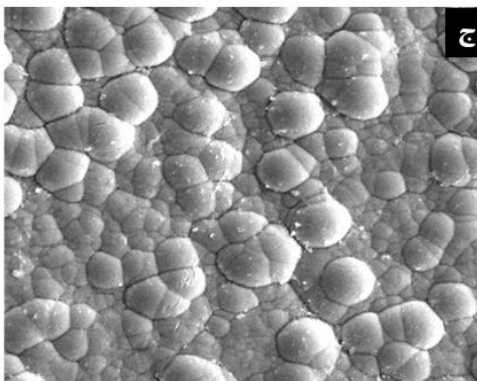
به صورت گنبدی شکل می‌شود. همچنین افزودن ذرات ZrO₂ به زمینه پوشش نیکل-فسفر، مورفولوژی گل کلمی را یکنواخت‌تر و فشرده‌تر می‌کند [14].



20μm



10μm



10μm

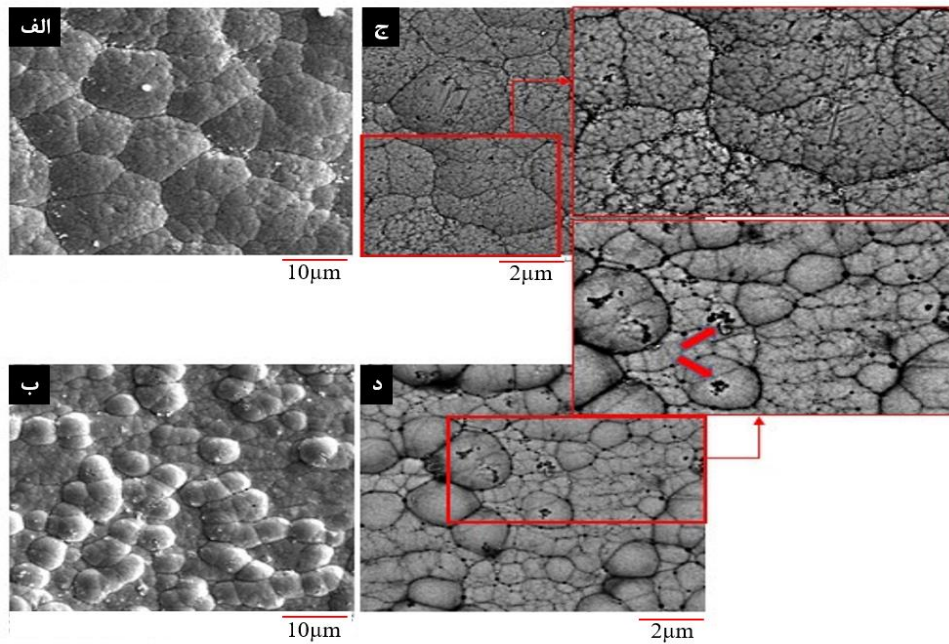
شکل ۲ مورفولوژی سطحی پوشش‌های نیکل-فسفر: (الف) بدون، (ب) حاوی ۳ g/l و (ج) حاوی ۵ g/l ZrO₂

شکل (۳) مورفولوژی سطحی پوشش‌های Ni-P-ZrO₂-TiO₂ با غلظت ۲ g/l و ۴ g/l را نشان می‌دهد. به وضوح دیده می‌شود که با افزایش غلظت ذرات تیتانیا به ۴ گرم بر لیتر به دلیل انرژی سطحی، ذرات تیتانیا به صورت آگلومره درمی‌آیند.

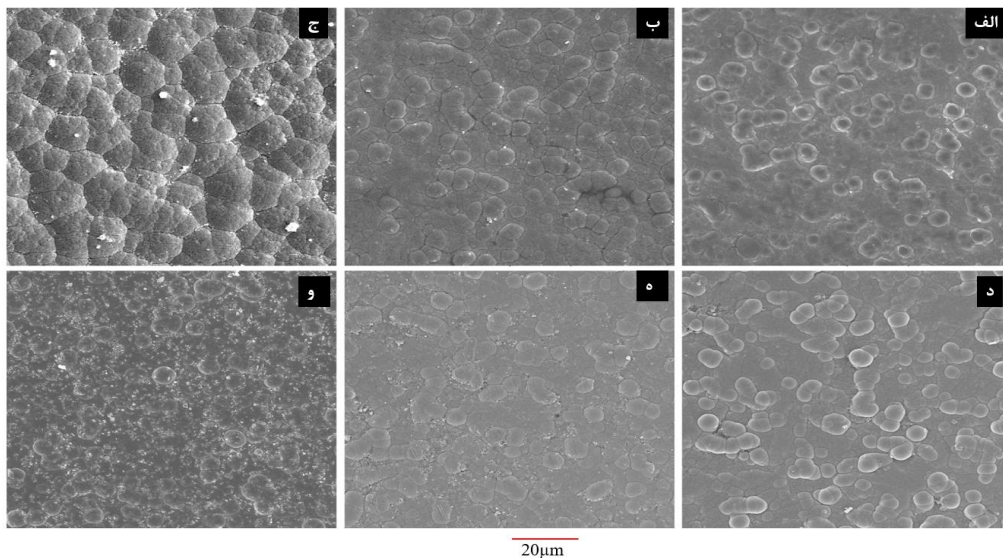
غیر از سرعت رسوب، دما بر ظرفیت فسفر رسوب و بنابراین خواص آن نیز تأثیرگذار می‌باشد [15]. همان گونه که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، با افزایش دما میزان فسفر موجود در پوشش کاهش می‌یابد. بالدوین و ساچ [16] نیز مشاهده کردند که در صد فسفر رسوبات حاصل از حمام‌های اسیدی تحت شرایط ثابت با افزایش دما کاهش می‌یابد.

$$k = Ae^{-Q/(RT)} \quad (2)$$

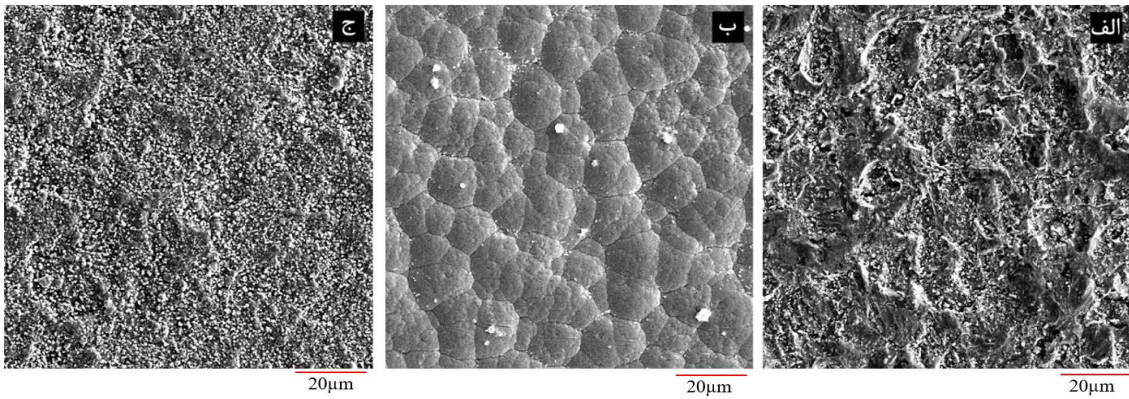
همچنین نرخ واکنش شیمیایی تقریباً پوشش تشکیل نشده است. جدول (۳) آنالیز عنصری (EDS) از سطح نمونه را نشان می‌دهد که عدم تشکیل پوشش از در صد عناصر قابل فهم است؛ که مؤید این موضوع می‌باشد. شکل (۵-ج) پوشش به دست آمده در دمای ۹۳ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. رسوبات به صورت نامنظم می‌باشند، با افزایش دمای محلول طبق رابطه آرنیوس نرخ واکنش به صورت نمایی افزایش می‌یابد که این باعث می‌شود رسوبات به صورت گل کلمی و منظم تشکیل نشوند.



شکل ۳ تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش‌های (الف و ج) $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (2g/l) و (ب و د) $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (4g/l)



شکل ۴ تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش‌های (الف) Ni-P، (ب) $\text{Ni-P-ZrO}_2(3g/l)$ ، (ج) $\text{Ni-P-ZrO}_2(3g/l)\text{-TiO}_2(2g/l)$ ، (د) Ni-P-HT، (ه) $\text{Ni-P-ZrO}_2(3g/l)\text{-HT}$ ، (و) $\text{Ni-P-ZrO}_2(3g/l)\text{-TiO}_2(2g/l)\text{-HT}$

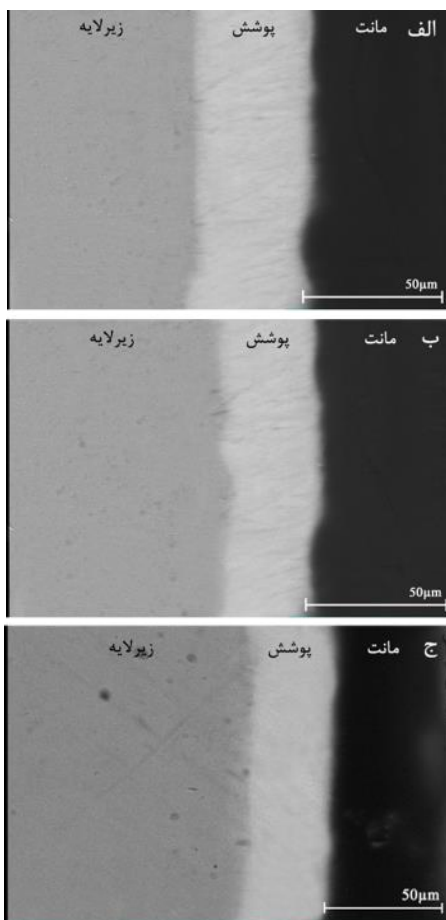


شکل ۵ تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش Ni-P-ZrO₂-TiO₂ (2g/l) در دماهای (الف) ۷۰°C، (ب) ۸۳°C و (ج) ۹۳°C

مشاهده نمی شود که نشان دهنده چسبندگی مناسب پوشش به زیر لایه می باشد. پوشش های کامپوزیتی یک ساختار همگن را که در آن ذرات ZrO₂ و TiO₂ قابل مشاهده نیستند نشان می دهند که این گواهی بر اندازه کوچک ذرات و پراکندگی خوب می باشد [17].

جدول ۳ آنالیز EDS پوشش Ni-P-ZrO₂-TiO₂ (2g/l) ایجاد شده در دماهای مختلف حمام الکترولس

دما / عنصر	۷۰°C	۸۳°C	۹۳°C
O	۳۰	۲/۴	۱۱/۷
P	۳/۷	۱/۹	۰/۷
Ti	۰/۵	۱/۲	۱/۹
Ni	۳۵/۵	۷۷/۸	۶۷/۱
Zr	۳۰/۳	۱۶/۸	۱۸/۶



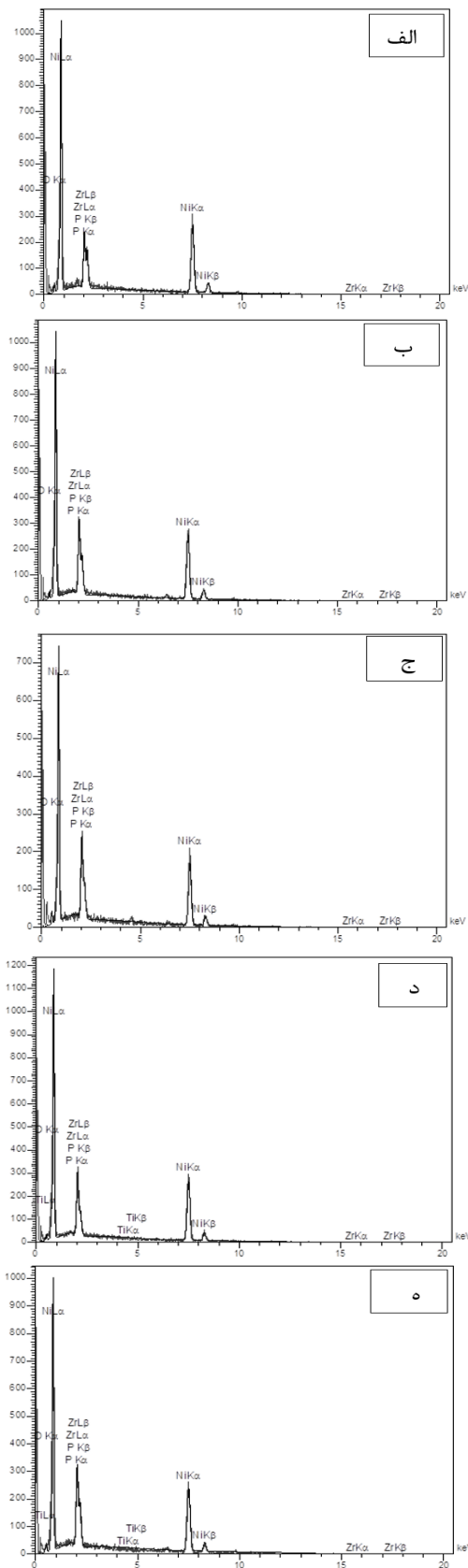
شکل ۶ تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش های (الف) Ni-P، (ب) Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l) و (ج) P-ZrO₂(3g/l)

شکل (۶) تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی در حالت BSE را از سطح مقطع نمونه های پوشش دار Ni-P، Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l) و ZrO₂(3g/l) نشان می دهد. ضخامت هر یک از پوشش ها در شرایط ثابت به ترتیب حدود ۵۱، ۳۹ و ۳۰ میکرومتر به دست آمد. نرخ پوشش دهی پوشش های نیکل- فسفر، ۱۷ میکرومتر بر ساعت، نیکل- فسفر- زیرکونیا، ۱۳ میکرومتر بر ساعت و نیکل- فسفر- زیرکونیا- تیتانیا ۱۰ میکرومتر بر ساعت محاسبه شد. مشاهده می شود که با افزایش غلظت ذرات در پوشش سرعت رسوب دهی کاهش یافته است و در نتیجه در مدت زمان ثابت برای تمام نمونه ها با افزایش غلظت ذرات ضخامت پوشش کاهش یافته است. این پدیده بدین دلیل است که با حضور ذرات در حمام الکترولس، مسیرهای دسترسی برای نفوذ یونها به سمت سطح زیر لایه کاهش یافته یا به عبارت دیگر نقاط فعال برای جذب نیکل در سطح تقلیل پیدا کرده که در نتیجه از نرخ رسوب دهی کاسته شده است. همان طور که از شکل (۶) مشاهده می شود هیچ گونه تخلخل یا ترکی در فصل مشترک پوشش با زیر لایه

آنالیز عنصری پوشش

ترکیب عنصری پوشش‌های مورد مطالعه توسط آنالیز طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز EDS پوشش‌های نیکل-فسفر، نیکل-فسفر-زیرکونیا و نیکل-فسفر-زیرکونیا-تیتانیا در شکل (۷) دیده می‌شود. نتایج تحلیل عددی آنالیز EDS نیز در جدول (۴) آورده شده است. با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 از ۱ g/l تا ۳ g/l میزان مشارکت ذرات ZrO_2 نیز افزایش یافته و مقدار بیشینه خود رسیده است؛ اما با ادامه روند افزایش غلظت ذرات در محلول آبکاری، میزان مشارکت ذرات ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی کاهش یافته است. پس از انجام محاسبات به روش وزن اتمی، درصد حضور ذرات ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی در غلظت ذرات ۱ g/l از ZrO_2 ، ۱۹/۴، در ۳، ۲۴/۵ و در ۵ g/l، ۲۲/۸۳ درصد وزنی به دست آمد. پدیده مشابهی در مورد اضافه کردن سایر ذرات تقویت‌کننده در محلول الکتروکاتالیست نیکل-فسفر گزارش شده است [۱۸]. به طور کلی مشاهده شده است که با افزایش غلظت ذرات جامد در حمام، در ابتدا غلظت آنها در پوشش افزایش یافته و پس از رسیدن به بیشترین مقدار خود در یک غلظت بهینه، شروع به کاهش می‌کند. در توجیه روند مشارکت ذرات در پوشش کامپوزیتی، بررسی مکانیزم به دام افتادن این ذرات حائز اهمیت است. ماتسویارا و همکارانش [۱۹] علت اصلی به دام افتادن ذرات در پوشش را باردار شدن سطح این ذرات پس از وارد کردن به حمام الکتروکاتالیست و جذب یون‌های نیکل بر آنها گزارش کرده‌اند.

حال با در نظر گرفتن این مکانیزم، به نظر می‌رسد با افزایش غلظت ZrO_2 در حمام الکتروکاتالیست، نسبت یون‌های سطحی در مقایسه با ذرات ZrO_2 کمتر خواهد شد. به همین دلیل هر قدر تعداد ذرات محلول افزایش یابد مجموعه ذرات موجود، دارای یون‌های سطحی کمتری خواهند بود. این پدیده احتمال جذب و حبس شدن هر ذره در پوشش را کاهش می‌دهد. همچنین با نزدیک شدن ذرات به یکدیگر در غلظت‌های بالا، یون‌های همانم سطح آنها - که عامل اصلی دافعه بین ذرات است - از محل خود جابه‌جا شده که در چنین شرایطی نیروی واندروالسی قدرت عمل پیدا کرده، می‌تواند موجب چسبیدن ذرات به یکدیگر شوند. با این توضیحات می‌توان کاهش مشارکت ZrO_2 در پوشش‌های حاصل از حمام‌های الکتروکاتالیست با غلظت ۵ g/l و ۴ از ZrO_2 را به دو عامل کاهش جذب یون‌های نیکل بر سطح ذرات و افزایش احتمال آگلومره شدن آنها نسبت داد [۱۸].



شکل ۷ آنالیز EDS پوشش‌های (الف) $Ni-P-ZrO_2(1g/l)$ ، (ب) $Ni-P-ZrO_2(3g/l)$ ، (ج) $Ni-P-ZrO_2(5g/l)$ ، (د) $Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2(2gr/l)$ و (ه) $Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2(4gr/l)$

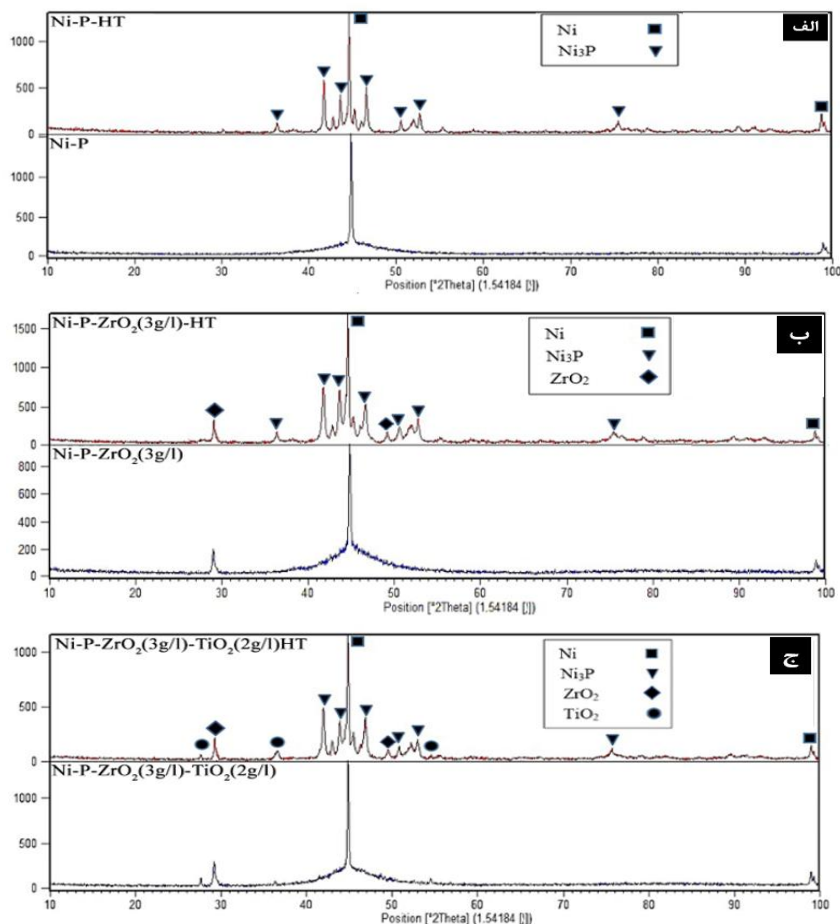
جدول ۴ EDS حاصل از پوشش‌های کامپوزیتی

درصد وزنی					عناصر نوع پوشش
Ti	Zr	O	P	Ni	
-	۱۴/۴	۳/۱	۱/۴	۸۱/۱	Ni-P-ZrO ₂ (1g/l)
-	۱۸/۱	۳/۶	۱/۷	۷۶/۶	Ni-P-ZrO ₂ (3g/l)
-	۱۶/۹	۳/۵	۲/۵	۷۷/۱	Ni-P-ZrO ₂ (5g/l)
۰/۲	۱۶/۸	۳/۴	۱/۹	۷۷/۸	Ni-P-ZrO ₂ (3g/l)-TiO ₂ (2gr/l)
۰/۱	۱۷/۵	۳/۴	۲/۵	۷۶/۴	Ni-P-ZrO ₂ (3g/l)-TiO ₂ (4gr/l)

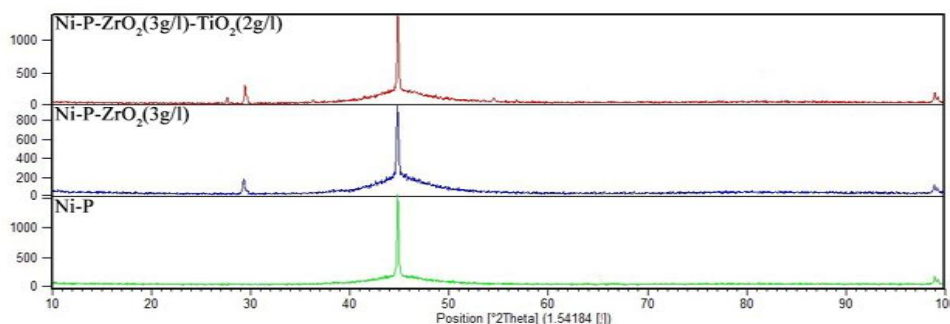
مشخصه‌یابی فازی پوشش‌ها

تمایل به نظم زیادتر است [20]. همان‌طور که در شکل (۸) مشاهده می‌گردد بعد از عملیات حرارتی شدت پیک حاصله افزایش یافته و ساختار کاملاً کریستالی شده و میزان کمی از ترکیب بین فلزی Ni₃P در ساختار تشکیل شده است. ژانگ [21] نیز با انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت در پوشش‌های Ni-1.5%P نشان داد که ساختار پوشش بعد از عملیات حرارتی کریستالی می‌شود. علت کم بودن شدت پیک‌های حاصل از ترکیب بین فلزی، کم بودن فسفر موجود درون پوشش است. برای تشکیل میزان بیشتر و انواع دیگر ترکیب بین فلزی فسفید نیکل، باید درصد فسفر پوشش افزایش یابد. همان‌طور که در شکل (۹) نشان داده شده است رسوب ذرات به پوشش، پیک اصلی اندکی بهتر و ارتفاع آن به میزان کمی کاهش یافته است. بر اساس گزارش‌ها، انتظار می‌رود رسوب ذرات ZrO₂ و TiO₂ به‌طور قابل توجهی بر ساختار Ni-P تأثیر نگذارد [22]. شبیلی و همکاران [10] دریافتند که افزودن ذرات ZrO₂ تأثیر قابل توجهی بر ساختار نیکل-فسفر ندارد.

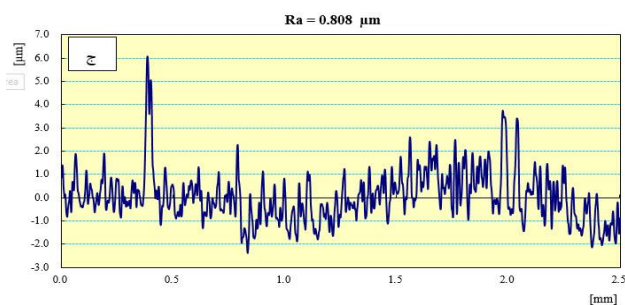
شکل‌های (۸) و (۹) به ترتیب نتایج XRD پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO₂ و Ni-P-ZrO₂-TiO₂ قبل و بعد از عملیات حرارتی و تأثیر افزودن ذرات بر ساختار کریستالی پوشش‌ها را نشان می‌دهند. رسوب پوشش یافته قبل از عملیات حرارتی به‌صورت نیمه کریستالی است و حاوی فسفر کم می‌باشد. معمولاً در نمونه‌های با فسفر کم برآمدگی باریکتری نسبت به نمونه‌هایی با فسفر بالا مشاهده می‌شود؛ بنابراین در آلیاژهایی با فسفر پایین



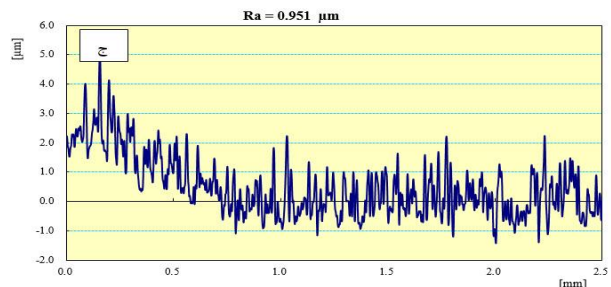
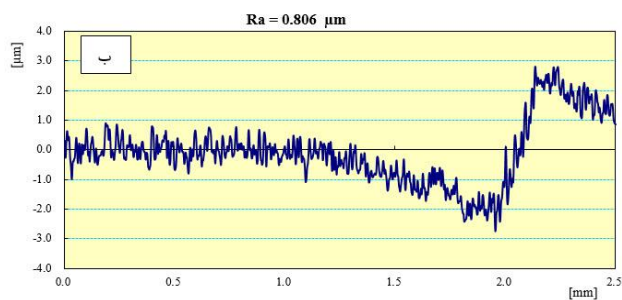
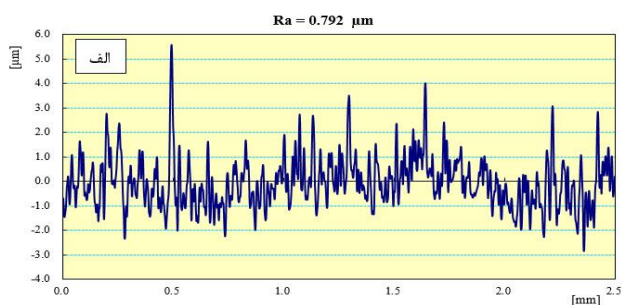
شکل ۸ آنالیز پراش پرتو ایکس پوشش‌های (الف) Ni-P، (ب) Ni-P-ZrO₂(3g/l)، (ج) Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l)



شکل ۹ آنالیز پراش پرتو ایکس پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO₂(3g/l) و Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l)



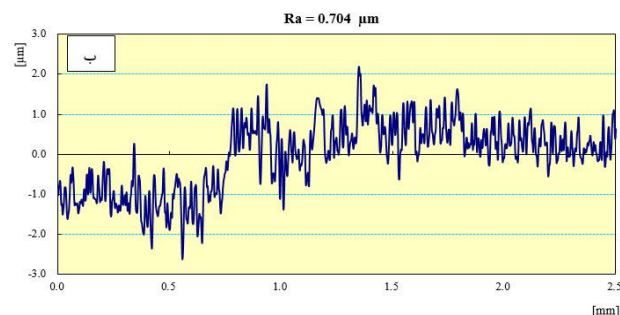
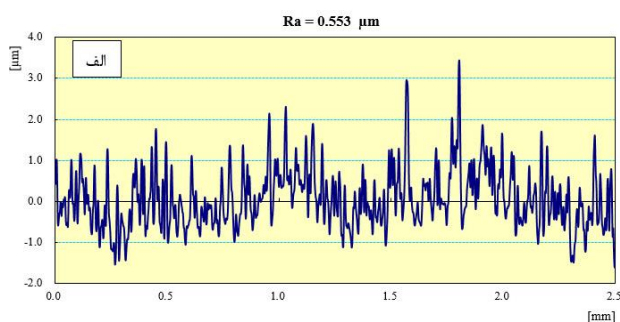
شکل ۱۰ پروفیل سطحی و میزان زبری سطحی پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l) و ZrO₂(3g/l)



شکل ۱۱ پروفیل سطحی و میزان زبری سطحی برای پوشش‌های (الف) Ni-P، (ب) Ni-P-ZrO₂(3g/l) و (ج) Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l) پس از عملیات حرارتی

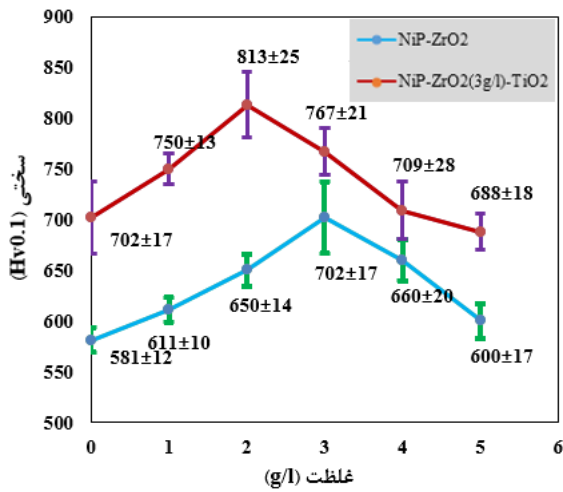
زبری سطح پوشش‌ها

شکل‌های (۱۰) و (۱۱) به ترتیب پروفیل سطحی پوشش‌های الکتروکاتالیز Ni-P، Ni-P-ZrO₂(3g/l) و Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l) قبل از عملیات حرارتی و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهند. رسوب ذرات سخت و نرم در پوشش زمینه نیکل-فسفر، زبری سطح پوشش (R_a) را تغییر می‌دهد. ذرات سخت، R_a را افزایش می‌دهد [20]. نتایج نشان می‌دهد مشارکت ذرات TiO₂ و ZrO₂ در پوشش زمینه نیکل-فسفر موجب افزایش زبری سطح شده و زبری را از ۰/۵۵۳ میکرومتر (پوشش Ni-P-ZrO₂(3g/l)) به ۰/۷۰۴ میکرومتر (پوشش Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l)) و ۰/۸۰۸ میکرومتر (پوشش Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l)) افزایش می‌دهد. همچنین مشاهده می‌شود که با عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد زبری سطح در پوشش‌ها افزایش یافت که این افزایش در نتیجه جوانه‌زنی و رشد فاز ثانویه Ni₃P با ساختار کریستالی در پوشش است.



سختی پوشش‌ها

استحکام‌بخشی ناشی از ذرات است [21].



شکل ۱۲ تأثیر غلظت ذرات ZrO₂ و TiO₂ بر سختی پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-ZrO₂-TiO₂ و Ni-P-ZrO₂

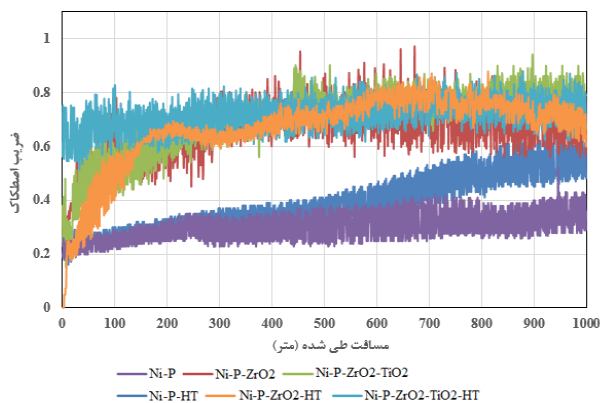
شکل (۱۳) میکرو سختی پوشش‌های Ni-P و پوشش‌های

کامپوزیتی Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l) و Ni-P-ZrO₂(3g/l) قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. سختی پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l) و Ni-P-ZrO₂(3g/l) افزایش سختی پوشش در اثر عملیات حرارتی را می‌توان به دو عامل نسبت داد. عامل اول افزایش درجه کریستالی شدن پوشش و ایجاد مرزخانه در ساختار آن است. با افزایش چگالی مرزخانه، مقاومت ساختار در برابر حرکت نابه‌جایی‌ها افزایش یافته و به این ترتیب سختی پوشش افزایش می‌یابد [23]. عامل دوم، رسوب فازهای غیرفلزی است که در اثر نفوذ اتمهای فسفر از بین اتمهای نیکل موجود در محلول فوق اشباع ایجاد می‌شوند. تشکیل این رسوبات منجر به انتقال ساختار از حالت شبه تعادلی به حالت کاملاً تعادلی خواهد شد. در الکترولس نیکل-فسفر، با عملیات حرارتی ترکیب بین فلزی Ni₃P تشکیل می‌شود [24]. فسفید نیکل (Ni₃P) یک فاز سرامیکی سخت و دارای مدول برشی و استحکام بالایی است که تشکیل آن می‌تواند دلیل اصلی سختی پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر در اثر عملیات حرارتی باشد.

شکل (۱۲) مقادیر سختی پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر-زیرکونیا و نیکل-فسفر-حاوی ۳g/l زیرکونیا-تیتانیا را نشان می‌دهد. با توجه به سختی بالای ذرات ZrO₂ و TiO₂ انتظار می‌رود که با افزودن ذرات تقویت‌کننده به حمام، سختی زمینه افزایش یابد. سختی پوشش الکترولس کامپوزیتی نسبت به پوشش الکترولس نیکل-فسفر افزایش یافته است. این افزایش سختی به دلیل تحمل نیروی اعمالی توسط ذرات سرامیکی ZrO₂ و TiO₂ بوده که مانع از تغییر فرم پلاستیکی بیش از حد زمینه پوشش شده و لذا سختی این پوشش نسبت به پوشش فاقد ذره افزایش یافته است. علت دیگر این افزایش سختی، سخت شدن حرکت نابه‌جایی‌ها با ذرات درون پوشش و قفل شدن آنها توسط مکانیزم اوراوان نسبت داده می‌شود. در واقع این ذرات سرامیکی سخت به صورت موانعی بر حرکت نابه‌جاییها عمل کرده و لغزش و حرکت آنها را محدود می‌کند و باعث افزایش سختی می‌شود. علاوه بر این، اندازه ذرات تقویت‌کننده و کیفیت و یکنواختی توزیع آنها در زمینه از عوامل مهم تأثیرگذار روی سختی پوشش‌ها و یکنواختی آن بوده است. اندازه و میزان ذرات توزیع یافته درون پوشش دو نوع مکانیزم ایجاد سختی را به وجود می‌آورند که به آنها استحکام‌بخشی ناشی از توزیع (Dispersion-strengthening) و استحکام‌بخشی ناشی از ذرات (Particle-strengthening) گفته می‌شود. استحکام‌بخشی ناشی از توزیع زمانی اتفاق می‌افتد که قطر ذرات توزیع‌شده بین ۰/۱ تا ۱ میکرومتر بوده و درصد حجمی آن در پوشش بین ۱ تا ۱۵ باشد. حالت عملکرد بهینه زمانی است که فاصله بین‌ذره‌ای ۰/۵ تا ۵ میکرومتر باشد. در این حالت زمینه بار را تحمل می‌کند و ذرات ریز مانع از حرکت نابه‌جاییها می‌شوند. حالت دوم زمانی اتفاق می‌افتد که پوشش حاوی بیش از ۲۰ درصد حجمی ذرات بزرگتر از ۱ میکرومتر باشد. در این صورت فاصله بین‌ذره‌ای بیش‌تر از ۵ میکرومتر خواهد بود و هر دو ذره و زمینه بار را تحمل می‌کند. در این حالت ذرات به‌وسیله ایجاد قید مکانیکی از تغییر شکل پلاستیک زمینه ممانعت می‌کند. در این صورت با رسم نمودار سختی ویکرز برحسب فاصله بین‌ذره‌ای مشخص می‌شود در حالتی که از ذرات ۵ میکرونی استفاده شده است مکانیزم

به خاطر تناوبی بودن تجمع و حذف ذرات در مسیر سایش می‌باشد [26].

افزایش اولیه در ضریب اصطکاک احتمالاً به خاطر افزایش نیروی اصطکاک موردنیاز جهت غلبه بر سطح تماس بسیار چسبنده بین پین و سطح نمونه است. تفاوت در مقدار تغییر شکل موضعی در سطح تماس واقعی باعث ایجاد تفاوت در ضریب اصطکاک می‌شود. هر چه سطح نمونه نرمتر باشد، چسبندگی سطحی بیشتر می‌شود چرا که تغییر فرم پلاستیک بیشتری رخ می‌دهد و مکانیزم سایش عمدتاً سایش چسبان خواهد بود. برعکس، هرچه سطح سختتر باشد، تغییر فرم پلاستیک موضعی کمتری رخ می‌دهد و در نتیجه مکانیزم سایش عمدتاً سایش خراشان خواهد بود [27].

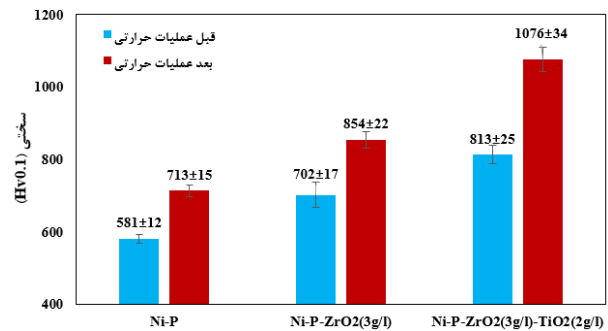


شکل ۱۴ ضریب اصطکاک پوشش‌های ضریب اصطکاک پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂(2g/l) و Ni-P-ZrO₂(3g/l)-P، بعد از عملیات حرارتی

جدول ۵ میانگین ضریب اصطکاک پوشش‌های اعمال شده

نمونه	میانگین ضریب اصطکاک
Ni-P	۰/۳۰۲
Ni-P-ZrO ₂	۰/۶۵۸
Ni-P-ZrO ₂ -TiO ₂	۰/۷۰۴
Ni-P-HT	۰/۳۹۰
Ni-P-ZrO ₂ -HT	۰/۶۶۷
Ni-P-ZrO ₂ -TiO ₂ -HT	۰/۷۱۷

طبق تئوری نوین اصطکاک، ضریب اصطکاک تحت تأثیر سه مکانیزم تغییر شکل ناهمگونی‌ها، چسبندگی میان ناهمگونی‌ها

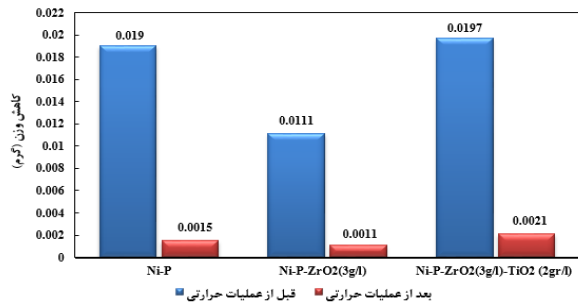


شکل ۱۳ تأثیر عملیات حرارتی بر سختی پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂(2g/l) و ZrO₂(3g/l)

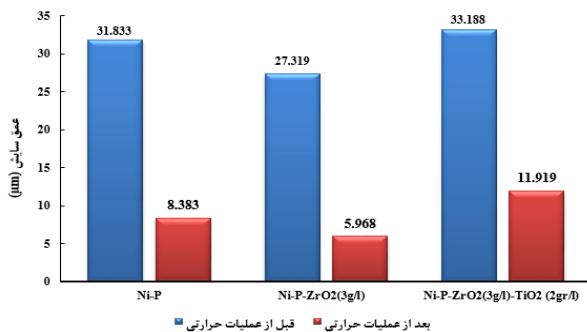
سایش پوشش‌ها

شکل (۱۴) تغییرات ضریب اصطکاک در طی مسیر سایشی به مسافت ۱۰۰۰ متر، برای پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO₂(3g/l) و Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂(2g/l) قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. می‌توان دریافت، اعمال ذرات زیرکونیا و تیتانیا در پوشش باعث افزایش میانگین ضریب اصطکاک شده است که این موضوع را می‌توان به خاطر کنده شدن ذرات از پوشش و ایجاد سایش سه جسمی دانست. همچنین با عملیات حرارتی پوشش‌ها و تشکیل ترکیب بین فلزی Ni₃P در پوشش، میانگین ضریب اصطکاک کمی افزایش یافته است. جدول (۵) میانگین ضریب اصطکاک نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد اضافه کردن ذرات زیرکونیا به زمینه نیکل-فسفر میزان ضریب اصطکاک را برای پوشش‌های Ni-P از ۰/۳۰۲ به ۰/۶۵۸ و همچنین افزودن ذرات تیتانیا به پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر-زیرکونیا ضریب اصطکاک را از ۰/۶۵۸ به ۰/۷۰۴ افزایش داده که این موضوع را می‌توان به عملکرد خراشان ذرات سخت زیرکونیا و تیتانیا نسبت داد. با عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد میزان ضریب اصطکاک پوشش Ni-P از ۰/۳۰۲ به ۰/۳۹۰ و پوشش Ni-P-ZrO₂ از ۰/۶۵۸ به ۰/۶۶۷ و پوشش Ni-P-ZrO₂-TiO₂ از ۰/۷۰۴ به ۰/۷۱۷ افزایش یافت که علت آن را می‌توان به جوانه‌زنی و رشد ترکیب بین فلزی Ni₃P (فسفید نیکل) که بعد از عملیات حرارتی تشکیل می‌شوند نسبت داد.

ضریب اصطکاک با افزایش زبری، افزایش می‌یابد [25]. نوسانات شدید در ضریب اصطکاک پوشش کامپوزیتی احتمالاً



شکل ۱۵ نمودار کاهش وزن پوشش های Ni-P و Ni-P-ZrO₂ و Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ قبل و بعد از عملیات حرارتی



شکل ۱۶ نمودار عمق سایش پوشش های Ni-P و Ni-P-ZrO₂ و Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ قبل و بعد از عملیات حرارتی

نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، تأثیر افزودن TiO₂ و عملیات حرارتی بر ریز ساختار، مورفولوژی و سختی پوشش های کامپوزیتی Ni-P-ZrO₂ که به روش الکترولس بر زمینه فولادی پوشش داده شده بود مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج حاصل از این تحقیق به شرح زیر است:

- افزودن ذرات ZrO₂ و TiO₂ به حمام الکترولس سبب کاهش نرخ رسوب گذاری از ۱۷ میکرومتر بر ساعت برای پوشش های نیکل-فسفر به ۱۰ میکرومتر بر ساعت برای پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر-زیرکونیا-تیتانیا شد.
- بررسی تأثیر تغییر غلظت ذرات ZrO₂ و TiO₂ در حمام الکترولس بر میزان مشارکت این ذرات در پوشش های کامپوزیتی، نشان دهنده افزایش مشارکت تا بیشینه مقدار خود در غلظت ۳ g/l ZrO₂ و ۲ g/l TiO₂ و کاهش مشارکت با ادامه روند افزایش غلظت بود.

- افزایش مشارکت ذرات ZrO₂ در پوشش های کامپوزیتی Ni-P-ZrO₂ منجر به افزایش سختی پوشش ها تا ۷۰۲ ویکرز شد.

و خیش خوردن سطح توسط ذرات سایشی یا ناهمواری های سخت سطحی، قرار دارد [28]. تغییرات زیاد ضریب اصطکاک در مراحل اولیه لغزش را می توان به فعال بودن مکانیزم فوق الذکر نسبت داد. همان طور که در شکل (۱۴) مشاهده می شود در هر دو حالت قبل و بعد از عملیات حرارتی ضریب اصطکاک پوشش حاوی ذرات بیشتر است که این موضوع را می توان از این طریق استدلال کرد که ضریب اصطکاک به شدت به توپوگرافی سطح و زبری سطح پوشش ها وابسته است و پوشش های کامپوزیتی به دلیل داشتن زبری سطح بیشتر ضریب اصطکاک بیشتری نیز دارند. شکل های (۱۵) و (۱۶) به ترتیب نمودارهای کاهش وزن (برحسب گرم) به مسافت (۱۰۰۰ متر) پوشش های ذکر شده و مقایسه مقاومت به سایش آنها و عمق سایش پوشش را نشان می دهند. حضور ذرات زیرکونیا در زمینه Ni-P، مقاومت سایشی را بهبود داده است. پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO₂(3g/l) کمترین کاهش وزن در مقایسه با پوشش های Ni-P و Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2g/l) را دارد. عملیات حرارتی پوشش های مذکور در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد مقاومت به سایشی را به طور قابل توجهی بهبود داده است که به دلیل تغییر ساختار پوشش می باشد. در این دما نیکل به صورت فاز کریستال در می آید و همچنین Ni₃P که فاز سختی می باشد تشکیل می شود [28]. بهترین مقاومت به سایشی مربوط به پوشش کامپوزیتی عملیات حرارتی شده Ni-P-ZrO₂(3g/l) است که عمق سایش آن ۵/۹۶۸ میکرومتر می باشد و کمترین مقاومت سایشی نیز مربوط به پوشش کامپوزیتی Ni-P با عمق سایش ۳۳/۱۸۸ میکرومتر می باشد. حضور ذرات زیرکونیا سختی و استحکام زمینه Ni-P را در برابر تغییر شکل پلاستیک افزایش می دهند بنابراین مقاومت به سایش پوشش افزایش می یابد [29]. با افزودن ذرات تیتانیا به پوشش کامپوزیتی میزان کاهش وزن نمونه افزایش یافت. این می تواند به این دلیل باشد که افزودن ذرات زیرمیکرون تیتانیا به پوشش کامپوزیتی، به دلیل کاهش چقرمگی، پوشش را ترد کرده و همچنین ذرات سخت سرامیکی در هنگام سایش از پوشش جدا شده و خود به عنوان یک جسم ساینده عمل کنند.

از ۰/۷۰۴ به ۰/۷۱۷ افزایش یافت. بیشترین ضریب اصطکاک نیز مربوط به نمونه Ni-P-ZrO₂-TiO₂ بود.
 ۷. بهترین مقاومت به سایشی مربوط به پوشش کامپوزیتی عملیات حرارتی شده Ni-P-ZrO₂(3g/l) است که عمق سایش آن ۵/۹۶۸ میکرومتر می‌باشد و کمترین مقاومت سایشی نیز مربوط به پوشش کامپوزیتی Ni-P با عمق سایش ۳۳/۱۸۸ میکرومتر می‌باشد.

تقدیر و تشکر

۴. افزایش مشارکت ذرات TiO₂ در پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ سختی پوشش را به ۸۱۳ ویکرز افزایش می‌دهد.
 ۵. انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد منجر به ایجاد ساختار کریستالی و افزایش سختی پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO₂(3g/l)-TiO₂ (2gr/l) تا ۱۰۷۶ ویکرز شد.
 ۶. با عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد میزان ضریب اصطکاک پوشش Ni-P از ۰/۳۰۲ به ۰/۳۹۰ و پوشش Ni-P-ZrO₂-TiO₂ از ۰/۶۵۸ به ۰/۶۶۷ و پوشش Ni-P-ZrO₂-TiO₂

مراجع

- [1] M. A. Azghan, F. Bahari-Sambran, and R. Eslami-Farsani, "Modeling and experimental study on the mechanical behavior of glass/basalt fiber metal laminates after thermal cycling," *International Journal of Damage Mechanics*, Vol. 30, No. 8, pp. 1192-1212, (2021).
- [2] R. Tima, and F. Mahboubi, "Ability of plasma nitriding to improve tribological behavior of medium and high boron electroless nickel coatings", *Tribology International*, Vol. 156, pp. 10-22, (2021).
- [3] A. Mukhopadhyay, and S. Sahoo, "Improving corrosion resistance of reinforcement steel rebars exposed to sulphate attack by the use of electroless nickel coatings," *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, Vol. 26, No. 11, pp. 5180-5195, (2022).
- [4] O. Fayomi, I. Akande and A. Sode., "Corrosion prevention of metals via electroless nickel coating: A review," *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1378, No. 2, pp. 22-63, (2019).
- [5] V. Vitry, J. Hastir, A. Mégret, S. Yazdani, M. Yunacti and L. Bonin, "Recent advances in electroless nickel-boron coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 429, pp. 27-37, (2022).
- [6] M. Saravanan, V. Ananda, S. Kumaresh Babu, G. Ramalingam, A. Haiter, "Properties Evaluation of Electroless Ni-Coated Low-Carbon Steels", *Journal of Nanomaterials*, (2022).
- [7] F. Delaunois, V. Vitry and L. Bonin, "Electroless nickel plating: fundamentals to applications," *CRC Press*, 2019.
- [8] P. Gay, J. Limat, P. Steinmann, J. Pagetti, "Characterisation and mechanical properties of electroless NiP-ZrO₂ coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 4-7, pp. 1167-1171, (2007).
- [9] S. Sharma, R. C. Agarwala, V. Agarwala and S. Ray, "Application of Ni-P-ZrO₂-Al₂O₃-Al₃Zr Electroless Composite Coatings and Their Characteristics," *Surface Engineering*, Vol. 18, No. 5, pp. 344-349, (2002).
- [10] S. Shibli, V. Dilimon and T. Deepthi, "ZrO₂-reinforced Ni-P plate: An effective catalytic surface for hydrogen evolution," *Applied Surface Science*, Vol. 253, No. 4, pp. 2189-2195, (2006).
- [11] J. Novakovic, M. Delagrammatikas, P. Vassiliou, C.T. Dervos, "Electroless Ni-P Composites with ZrO₂: Preparation, Characterization, Thermal Treatment. in Defect and Diffusion Forum," *Trans Tech Publ*, 2010.

- [12] P. Gadhari and P. Sahoo, "Optimization of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings based on multiple surface roughness characteristics", *Procedia Materials Science*, Vol. 5, pp. 21-30, (2014).
- [13] B. Szczygieł, A. Turkiewicz and J. Serafińczuk, "Surface morphology and structure of Ni-P, Ni-P-ZrO₂, Ni-W-P, Ni-W-P-ZrO₂ coatings deposited by electroless method," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 9, pp. 1904-1910, (2008).
- [14] J.M. Rodríguez-Díaz, and M.T. Santos-Martín, "Study of the best designs for modifications of the Arrhenius equation," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Vol. 95, No. 2 pp. 199-208, 2009.
- [15] C. Loto, "Electroless nickel plating—a review," *Silicon*, Vol. 8, No. 2, pp. 177-186, (2016).
- [16] C. Baldwin, and T. Such, "The plating rates and physical properties of electroless nickel/phosphorus alloy deposits," *Transactions of the IMF*, Vol. 46, No. 1, pp. 73-80, (1968).
- [17] X. Wang, P. La, H. Chao and H. Nan, "Electroless Ni-P-TiO₂/Ni-P-SiC Composite Coating's Corrosion Resistances on Mg₂B₂O₅/AZ91D Magnesium Matrix Composites," in *3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering (IC3ME)*, (2015).
- [18] Z. A. Hamid, and M. Abou Elkhair, "Development of electroless nickel-phosphorous composite deposits for wear resistance of 6061 aluminum alloy," *Materials Letters*, Vol. 57, No. 3, pp. 720-726, (2002).
- [19] H. Matubara, M. Mikiyori Kobayahi, H. Nishiyama, N. Saito, "Co-deposition characteristics of nanodiamond particles in electrolessly plated nickel films," *Electrochemistry*, Vol. 72, No. 6, pp. 446-448, (2004).
- [20] D. Gawne and U. Ma, "Structure and wear of electroless nickel coatings," *Materials science and technology*, Vol. 3, No. 3, pp. 228-238, (1987).
- [21] Y. Zhang, and M. Yao, "Studies of electroless nickel deposits with low phosphorus content," *Transactions of the IMF*, Vol. 77, No. 2, pp. 78-83, (1999).
- [22] R. Guo, S. Jiang, C. Yuen, M. Ng, J. Lan and G. Zheng, "Influence of deposition parameters and kinetics of electroless Ni-P plating on polyester fiber," *Fibers and Polymers*, Vol. 13, No. 8, pp. 1037-1043, (2012).
- [23] P. Liu, C. Zhu, W. Zhu and J. Hui, "Effect of Thermal Treatment on Composite Coatings of Electroless Ni-P/Nano-Diamond on Pure Aluminum Substrate," *Key Engineering Materials*, Vol. 499, pp. 68-73, (2012).
- [24] S. Alirezaei, S. Monirvaghefi, M. Salehi and A. Saatchi, "Effect of alumina content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al₂O₃ (α) electroless composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 184, No. 2-3, pp. 170-175, (2004).
- [25] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, J. Zhang, "Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ composite coatings," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 434, No. 1-2, pp. 319-325, (2006).
- [26] P. Gadhari, and P. Sahoo, "Optimization of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings based on multiple surface roughness characteristics," *Procedia Materials Science*, No. 5, pp. 21-30, (2014).
- [27] S. Anvari, F. Karimzadeh and M. Enayati, "Wear characteristics of Al-Cr-O surface nano-composite layer fabricated on Al6061 plate by friction stir processing," *Wear*, Vol. 304, No. 1-2, pp. 144-151, (2013).
- [28] P. Gadhari and P. Sahoo, "Effect of annealing temperature and alumina particles on mechanical and tribological properties of Ni-P-Al₂O₃ composite coatings," *Silicon*, Vol. 9, No. 5, pp. 761-774, (2017).

- [29]S. Allahkaram, M. Honarvar Nazari, S. Mamaghani, and A. Zarebidaki., “Characterization and corrosion behavior of electroless Ni-P/nano-SiC coating inside the CO₂ containing media in the presence of acetic acid,” *Materials & Design*, Vol. 32, No. 2, pp. 750-755, (2011).