تأثیر نیتروژندهی پلاسمایی و غلظت اکسیدگرافن کاهشیافته بر رفتار سایشی پوششهای الکترولس Ni-B-rGO

زينب وتوت، فرزاد محبوبي

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران صندوق پستی ۱۵۷۸۵۴۴۱۳، ایران

(دريافت مقاله: ١٢٠٢/٨/١٨ - پذيرش مقاله: ١٢٠٢/١٠/٢٠)

چکیدہ

در این مقاله، پوشش نیکل – بور – اکسید گرافن کاهش یافته (Ni-B-rGO) با غلظتهای (۰، ۶، ۲۰/۵ و ۴۰ میلیگرم) اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) روی فولاد AISI 4140 لایه نشانی شد. پس از فرایند پوششدهی الکترولس، نمونهها در اتمسفر حاوی ٪۲۵ نیتروژن و ٪۷۵ هیدروژن در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ^C ۲۰۰ نیتروژندهی پلاسمایی شدند و مشخصات ساختاری و رفتار سایشی آنها بررسی شد. مشخصهیابی پوشش ها به کمک آزمونهای پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون سختی سنجی صورت گرفت و ضریب اصطکاک و خواص سایشی نمونهها به کمک آزمون پین روی دیسک مطالعه شد. نتایج نشان میدهد با افزایش غلظت GO، ساختار پوشش ماز حالت آمورف به حالت شبه بلوری تغییر میکند و اضافه کردن rGO سبب افزایش سختی و در نتیجه بهبود مقاومت سایشی پوشش میگردد. اضافه کردن rGO تا غلظت

۲۰/۵ mg/L باعث بهبود مقاومت سایشی و کاهش ضریب اصطکاک شد. همچنین فرایند نیتروژندهی پلاسمایی سبب بلوریشدن پوششها در اثر تشکیل فازهای Ni₃B ،Ni₂B و Ni₃B مد. علاوه بر این، دو ساعت عملیات نیتروژندهی پلاسمایی سختی پوشش را از ۸۶۳ ویکرز به ۱۴۹۰ ویکرز افزایش داد. مقاومت سایشی پوششها پس از انجام نیتروژندهی پلاسمایی افزایش یافته، بهگونهای که نرخ سایش ویژه از ۱/۵۰ (نمونه بدون عملیات حرارتی) به kg/N.m ^۹-۱۰× ۱/۴ کاهش یافت.

کلیدواژگان: اکسید گرافن کاهش یافته، الکترولس، نیکل-بور، اصطکاک و مقاومت سایشی، نیتروژندهی یلاسمایی

The effect of nitrogen plasma treatment and reduced graphene oxide concentration on wear behavior of Ni-B-rGO electroless coatings

Zainab Wetwet¹, Farzad Mahboubi^{2*}

Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran.

Abstract

In this article, nickel-boron-reduced graphene oxide (Ni-B-rGO) coatings with concentrations of 0, 6.0, 20.5, and 40 mg of reduced graphene oxide (rGO) were deposited on AISI 4140 steel. Following the electrodeposition process, the samples were nitrogen-plasma treated in an atmosphere containing 25% nitrogen and 75% hydrogen for 120 minutes at a temperature of 400 °C, and their structure and wear behavior were examined. The structural properties of the coatings were investigated using X-ray diffraction tests, scanning electron microscopy and hardness tests. Additionally, the coefficient of friction and wear resistance of the samples were studied using a pin-on-disk tester. The results indicate that increasing the rGO concentration changes the coating structure from an amorphous to a semi-crystalline state, and the addition of rGO increases the hardness and enhances the wear resistance of the coating. Adding rGO up to a concentration of 20.5 mg/L improves the wear resistance and reduces the coefficient of friction. Moreover, the plasma nitrogen treatment leads to the crystallization of the coating hardness from 863 Vickers to 1490 Vickers. The wear resistance of the coatings increased after the plasma nitrogen treatment, resulting in a decrease in the specific wear rate from 0.75×10^{-9} kg/Nm (untreated sample) to 0.24×10^{-9} kg/Nm.

Keywords: Reduced graphene oxide, Electroless plating, Nickel-boron, Friction and wear resistance, Plasma nitriding. **E-mail of Corresponding author**: mahboubi@aut.ac.ir

نارایانان و همکاران [۱۱] نیز گزارش مشابهی در مورد بهبود خواص سایشی در اثر عملیات حرارتی ارائه کردهاند. در نتیجه، انجام عملیات حرارتی بسته به اتمسفر، دما و زمان این عملیات، منجر به افزایش سختی و کاهش نرخ سایش ویژه پوششهای Ni-B شده است. احمدخانیها و محبوبی [۱۲] نتایج مشابهی را مشاهده کرده و با استفاده از نیتروژندهی پلاسمایی نرخ سایش ویژه را کاهش دادهاند. این تحقیقات نشان میدهد که بر اثر نیتروژندهی پلاسمایی پوششهای نیکل بور، خواص مکانیکی این پوششها نسبت به عملیات کند. عملیات حرارتی معمولی ریزسختی را افزایش می دهد، کند. عملیات حرارتی معمولی ریزسختی را افزایش می دهد، پوششی با ریزسختی و مقاومت بالاتر در برابر خوردگی ایجاد پوششهای کامپوزیتی سبب افزایش مقاومت در برابر سایش

و بهبود خواص مکانیکی پوششها می گردد [۱۵–۱۷]. در سالهای اخیر استفاده از پوششهای الکترولس نیکل همراه با نانوذرات کربنی افزایش یافته است. افزودن نانوذرات گرافیت به پوششهای الکترولس نیکل – بور موجب بهبود خواص سایشی این پوششها میشود [۱۸]. پوششهای کامپوزیتی الکترولس نیکل به همراه نانولولههای کربنی نیز خواص سایشی و مقاومت به خوردگی مناسبی از خود نشان میدهند؛ وجود نانولولههای کربنی باعث افزایش سختی این پوششها نیز میشود [۱۹].

استفاده از گرافن بهعنوان یک نانوماده کربنی و دارای خواص منحصر به فرد الکتریکی، مکانیکی و گرمایی در ساختار پوششهای کامپوزیتی روند رو به رشدی از خود نشان داده است [۲۰]. نتایج مطالعات نشان میدهد که حضور گرافن در ساختار پوششهای کامپوزیتی موجب بهبود رفتار سایشی این آنها میشود [۲۱]. با این حال چگالی پایین، واکنشهای فصل مشترک پیچیده و پراکندگی ضعیف گرافن در حمامهای پایه آب، موجب محدود شدن استفاده از این ماده در حمامهای الکترولس شده است. ازاین رو اکسید گرافن کاهش یافته پوششدهی به عنوان راهکاری برای ارتقا خواص کاربردی فایایت و مقاوم تریم ایش و خوردگی آن ها ترام وا حفظ

مقدمه

فلزات و مقاومت سایشی و خوردگی آنها توام با حفظ خواص مکانیکی فلز پایه شناخته شده است [۱]. در میان پوششهای متعدد موجود، پوششهای الکترولس نیکل به دلیل داشتن خواص منحصر به فردی نظیر چسبندگی بسیار خوب به زیرلایه، یکنواختی ضخامت، سختی و مقاومت به سایش بالا و مقاومت در برابر خوردگی قابل قبول جایگاه وسیعی را در کاربردهای صنعتی مانند صنایع نفت و گاز، پتروشیمی، هوافضا، هستهای، خودروسازی، رایانه و الکترونیک با اهداف حفاظتی و یا زینتی به خود اختصاص دادهاند [۲–۴].

این پوشش ها به سه گروه مختلف تقسیم می شوند: نیکل خالص، نيكل-بور، نيكل-فسفر [۵]. پوشش الكترولس نيكل-بور نسبت به پوشش الکترولس نیکل-فسفر دارای سختی و مقاومت به سایش بالاتری است. آبکاری الکترولس نیکل-بور (بهعنوان شاخهای از پوششهای الکترولس نیکل) بهدلیل فراهم کردن سختی و مقاومت به سایش بیشتر از پوششهای نیکل- فسفر رایج، توجه محققان و صنایع را بهخود جلب کرده است [۶،۷]. در سالهای اخیر و با رشد صنایع و نیاز به پوشش هایی با خواص بهتر، ارتقای خواص پوشش ها مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۸]. در این راستا، تحقیقات زیادی در زمینه خواص این پوشش ها انجام شده است که از آن جمله می توان به عملیات حرارتی و کامپوزیتی کردن و چندلایهسازی آنها اشاره کرد. عملیات حرارتی پوشش های نیکل- بور به طور متداول در اتمسفر گازی خنثی انجام می گیرد. این امر سبب بهبود خواص مکانیکی و افت خواص شیمیایی این پوشش ها می گردد. به عنوان مثال، برای پوشش های Ni-B در حالت خام، مقادیر سختی مختلفی گزارش شده است که کمترین آنها ۷۰۰ Hv حالىكه انجام عمليات حرارتي بهينه موجب افزايش چشمگير سختی این پوششرها تا ۱۲۰۰ Hv₁₀₀ میشود [۹،۱۰].

(rGO) که بهدلیل وجود گروههای عاملی خاصیت پراکندگی خوبی در محلولها دارد، جایگزین مناسبی برای استفاده از گرافن بهشمار میرود [۲۲].

یو و همکاران [۲۳] نشان دادند که استفاده از ذرات گرافن با ابعاد μm ۵ در ساختار پوشش الکترولس نیکل– فسفر به ترتيب موجب ارتقا سختي و مدول يانگ اين پوشش مي شود. در واقع بخشی از گرافن موجود در پوشش، با قرار گرفتن در فضای بین خوشهای پوشش و پلزنی بین خوشهها موجب كاهش تخلخل و افزایش استحكام پوشش می شود. همچنین افزودن گرافن به پوشش موجب افزایش مکانهای مرجح جوانهزنی شده که این امر به کاهش اندازه دانه و درنهایت افزایش سختی پوشش منجر می شود. در تحقیق دیگری خانرعنا و همکاران [۲۴] به بررسی تأثیر غلظت گرافن موجود در حمام الکترولس روی خواص مکانیکی پوشش الكترولس نيكل- فسفر- گرافن پرداختند. نتايج نشان داد كه با افزایش غلظت ذرات گرافن موجود در حمام الکترولس از ۳۰ mg/L به ۳۰۰ mg/L درصد، همرسوبی این ذرات در پوشش کاهش مییابد. این تغییر در درصد گرافن موجود در پوشش موجب تغيير خواص پوشش الكترولس نيكل- فسفر-گرافن میشود، بهنحویکه میزان سختی این پوششها با افزودن ۳۰ mg/L گرافن به حمام، به مقدار بیشینه خود رسیده و با افزایش بیشتر غلظت ذرات گرافن در حمام، سختی افت میکند. علاوه بر این، تامیلارسون و همکارانش [۲۵] نشان دادند که افزودن ذرات rGO به پوشش الکترولس نیکل-فسفر موجب بهبود مقاومت سایشی و خوردگی میشود. در تمامی موارد ذکر شده، تاثیر گرافن یا اکسید گرافن بر پوششهای الکترولس نیکل-فسفر بررسی شده و هنوز تحقیق جامعی در زمینه پوشش،های الکترولس نیکل- بور تقویتشده با rGO صورت نگرفته است. هدف از این پژوهش بررسی اثر غلظتهای مختلف rGO بر خواص ساختاری، سختی و مقاومت سایشی پوشش های الکترولس نيكل-بور- اكسيد گرافن كاهش يافته (Ni-B-rGO) است.

فعاليتهاي تجربي

۲-۱- مواد مصرفی و آماده سازی نمونهها

در این پژوهش از کلرید نیکل ۶ آبه (منبع یون نیکل)، اتیلن دی آمین (عامل کمپلکس کننده)، نیترات سرب (پايداركننده)، سود سوزآور (بافر)، سديم بوروهيدريد (عامل احیاکننده) و گرافن اکسید کاهش یافته (rGO) استفاده شد. نمونههای استوانهای به قطر ۲ سانتیمتر و ارتفاع ۱ سانتىمتر از جنس فولاد AISI 4140 بهعنوان زيرلايه مورد استفاده قرارگرفت. بهمنظور بهبود خواص مکانیکی مانند سختی و حذف تاریخچه عملیات حرارتی، نمونهها ۳۰ دقیقه در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد آستنیته شده و سپس بلافاصله در روغن سرد شدند. در ادامه، بهمنظور بازیخت در دمای ۵۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه قرار گرفتند. سطح نمونه ها با استفاده از کاغذ سنباده SiC تا درجه ۲۵۰۰ صاف شد. فقط چند ثانیه قبل از پوشش دهی از محلول %NaOH 10 برای حذف آلاینده های آلی موجود روی سطح نمونه ها استفاده شد. چربیزدایی در استون به مدت ۱۰ دقیقه و درنهایت فعالسازی در محلول ۱۰ درصد اسید HCl به مدت یک دقیقه انجام شد.

۲-۲-فرایند پوششدهی نمونهها

نمونهها بعد از آمادهسازی به منظور پوشش دهی به مدت ۱ ساعت در حمام الکترولس با ترکیب نیکل کلراید L/g ۵۲، بوروهیدرید سدیم J/g ۹/۹، اتیلن دی آمین L/L ۰۶، هیدروکسید سدیم J/g ۹۹ و نیترات سرب J/g ۲۰/۰ قرار گرفتند. جهت تشکیل پوشش کامپوزیتی نیکل – بور – اکسید گرافن کاهش یافته، غلظتهای rGO شامل ۰، ۶، ۵/۰۲ و ۴۰ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. نمونه ها ابتدا در حمام التراسونیک قرارگرفته و بعد از حدود ۳۰ دقیقه، به حمام آبکاری نیکل –بور اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی هم زده شد؛ جهت یکنواختی محلول در حین پوشش دهی،

سرعت همزن مغناطیسی روی ۴۰۰ rpm تنظیم شد. برای یکنواختی بیشتر، نمونهها نیز درون حمام الکترولس چرخانده شده و هر دو دقیقه یکبار جهت چرخش عوض می شد. دمای پوشش دهی در محدوده 2° ۹۵– ۹۳ و Hq در محدوده ۱۳ تا ۱۴ تنظیم شد. پس از اتمام زمان پوشش دهی، نمونه ها از محلول خارج و با آب مقطر شسته شدند. ترکیب و شرایط حمام الکترولس در جدول ۱ و ۲ مشاهده می شود.

جدول ۱. ترکیبات حمام الکترولس استفادهشده برای پوشش دهی

غلظت	تركيبات حمام
25 g/L	NiCl ₂ .6H ₂ O
60 cc/L	C2H8N2
0.02 g/L	Pb(NO ₃) ₂
39 g/L	NaOH
0.6 g/L	NaBH4
6, 20.5, 40 mg/L	rGO

اختلاف پتانسیل لازم برای این کار توسط منبع تغذیه با توان ۵kW، ولتاژ خروجی ۷ ۵۰۰ و جریان ۳۵-۲ تأمین می شود. فرایند عملیات حرارتی متداول پوشش های الکترولس NiB/20.5rGO نیز در دمای ۲۰°۲۰ به مدت ۱۲۰ دقیقه، برای مقایسه خواص پوشش های نیتروژندهی پلاسمایی شده و عملیات حرارتی شده، انجام شد. کدگذاری نمونه ها در جدول ۳ ارایه شده است. فلوچارت مراحل ساخت نمونه های پوشش دهی شده در حمام الکترولس

مستقيم پالسى جهت تشكيل پلاسما استفاده مىكند،

جدول ۳. کدگذاری نمونههای بهکاربرده شده در پژوهش

NiB/rGO در شکل ۱ قابل مشاهده است.

كد نمونه	نام نمونه	رديف
NiB/AS	نيكل-بور خام	١
NiB/6rGO	نیکل-بور-rGO ۶ mg/L	۲
NiB/20.5rGO	نيکل-بور-۲۰/۵ mg/L rGO	٣
NiB/40rGO	نيکل-بور-rGO ۴۰ mg/L	۴
NiB/20.5rGO/HT	نيكل-بور-۲۰/۵ mg/L rGO/ عمليات حرارتي شده	۵
NiB/20.5rGO/PN	نیکل-بور-۲۰/۵ mg/L /rGO نیتروژن دهی پلاسمایی	۶

جدول ۲. شرایط حمام الکترولس استفادهشده برای پوششدهی

500 cc	حجم حمام
13-14	pH
60 min	زمان آبکاری
95 ± 1 °C	دما

۲–۳– فرایند نیتروژندهی پلاسمایی

به منظور مطالعه تأثیر زمان فرایند نیتروژندهی پلاسمایی روی خواص پوشش های NiB/rGO، پوشش های حاوی ۲۰/۵ mg/L گرافن در زمان ۱۲۰ دقیقه، در دمای ۴۰۰°C و در ترکیب گاز ثابت N2 + ۲۵٪ H2 + ۲۵٪ تحت عملیات نیتروژندهی پلاسمایی قرار گرفتند. این دستگاه از تخلیه الکتریکی حاصل از جریان سرعت لغزش ¹-s•m ۱/۰ و مسافت ۵۰۰ متر انجام گرفت. دمای اتاق در طول آزمون ۲۵ درجه سانتی گراد و میزان رطوبت هوا ۴۰ درصد بوده است. تغییرات ضریب اصطکاک برحسب مسافت ثبت شده و سطح ساییده شده نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. مقدار جرم نمونه ها قبل و بعد از سایش توسط ترازو با دقت ۱/۰ میلی گرم اندازه گیری شد و نرخ سایش ویژه نمونه ها مطابق با رابطه زیر محاسبه شد.

Ws = m/(d×F) که در آن Ws نرخ سایش ویژه، m میزان جرم ساییده شده، F نیروی اعمالی و d مسافت پیموده شده است.

> ۳-نتایج و بحث ۳-۱- آنالیز پراش اشعه ایکس

نتایج حاصل از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) پوششهای الکترولس NiB/rGO در شکل ۴ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود پوشش نیکل-بور شامل یک پیک پهن در زاویه ۴۵ درجه است. وجود این پیک پهن بیانگر این است که ساختار پوشش بهصورت آمورف است. علت آمورف بودن ساختار این پوشش وجود اتمهای بور است که از جوانهزنی اتمهای نیکل بهصورت منظم و بلوری جلوگیری میکند [۲۷،۲۸]؛ اما همان گونه که مشاهده می شود با اضافه کردن rGO یهنای پیک کاهش یافته است. کاهش یهنای پیک در نمونههای حاوی rGO نشان میدهد که ساختار پوشش از حالت آمورف به حالت شبهبلوري تغيير يافته است. همان گونه که ویتری و همکارانش [۲۸] بیان کردهاند درصورتیکه پهنای پیک مشاهدهشده در نتایج آزمون پراش اشعه ایکس پوشش نيكل-بور كاهش يابد، مي توان نتيجه گرفت كه ساختار از حالت آمورف به شبهبلوری تغییر کرده است. با افزایش rGO در ساختار، آرایش اتمها تغییر میکند و یک حالت شبهبلوری را بوجود می آورند. علت این امر این است که rGO بهعنوان یک عامل احیاکننده برای نیکل عمل کرده و درواقع اتمهای نیکل شروع به جوانهزنی در محل نانو ذرات میکنند که سبب



۲-۳-مشخصه يابي نمونهها

مورفولوژي پوشش ها با كمك ميكروسكوپ الكتروني روبشي MIRA3 TESCAN و ميكروسكوپ الكتروني ZEISS مورد مطالعه قرار گرفت. بهمنظور بررسی فازی و ساختار بلوری پوششها از آزمون پراش اشعه ایکس با طولموج Cu Ka (λ=1.5418Å) استفاده شد. آزمون میکروسختی پوششها با کمک دستگاه Shimadzu و اعمال نیروی ۵۰ گرم انجام گرفت. مقدار میانگین سختی حاصل از ۵ آزمون گرفته شده گزارش شد. بهمنظور بررسی میزان زبری نمونهها از دستگاه زبری سنج TR200 استفاده گشت و مقدار میانگین حاصل از ۱۰ اندازهگیری گزارش شد. بهمنظور بررسی خواص سایشی نمونهها از دستگاه پین روی دیسک مطابق با استاندارد ASTM G99 استفاده شد. پین مورد استفاده در این آزمایش از جنس فولاد AISI 52100 با قطر ۵ میلیمتر و سختی ۶۲ راکول سی بود. در آزمون سایش، مقدار سایش از روی کاهش جرم یا کاهش حجم نمونه به دست می آید. مقدار سایش بستگی به نیرو، مسافت، محیط، روش انجام آزمون و سرعت دارد [۲۶]. آزمایش سایش با اعمال نیروی عمودی ۱۰ نیوتن،

می شود سرعت جوانهزنی و رشد نیکل افزایش یافته و ساختار به حالت شبهبلوري تبديل گردد. انجام فرايند عمليات حرارتي با فراهم كردن انرژي مورد نياز برای رسیدن به حالت تعادلی، موجب تغییر ریزساختار پوشش الکترولس NiB/20.5rGO از حالت نیمه بلوری به بلوري مي شود [۲۹]. بررسي پيکهاي حاضر در الگوي پراش پرتو ایکس نمونه NiB/20.5rGO/HT نشان میدهد که عملیات حرارتی منجر به ترسیب فازهای بورید نیکل شامل Ni₃B **ی** Ni₂B شده است. مطابق با شکل ۱، فرایند نيتروژندهي پلاسمايي نيز مانند عمليات حرارتي موجب تغيير ريزساختار پوشش از حالت آمورف به بلوري مي شود. علاوه براین، بررسی الگوهای پراش نمونه نیتروژندهی پلاسمایی شده، پیدایش پیک مرتبط با فاز نیترید بور با ساختار هگزاگونال (h-BN) در ۲۷[°] ۲ $\theta \sim 70^{\circ}$ مطابق با کارت شماره (۶۱۷۱–۲۰۱–۹۶) نشان میدهد [۳۰]. هنگامی که اتمهای بور کندوپاش شده روی سطح نمونه، حین فرایند نیتروژندهی پلاسمایی در تماس با نیتروژن فعال موجود در جو پلاسما قرار می گیرد، فاز نیترید بور می تواند ایجاد شود.

۳–۳–آنالیز میکروسکوپی الکترونی روبشی

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح نمونههای نیکل بور در حالت خام، دارای rGO، عملیات حرارتی و نیتروژن دهی پلاسمایی را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۵-الف مشاهده می شود، پوششهای الکترولس نیکل-بور دارای ساختار گل کلمی شکل می باشند [۱۹،۲۷] و همان گونه که دیده می شود سطح پوشش نیکل-بور به صورت جزیره و دارای ترک است. این ترکها به دلیل آزاد شدن گاز هیدروژن در حمام در ساختار بوجود آمدهاند. با اضافه کردن rGO مقدار این ترکها کاهش یافت و همان طور که از تصاویر مشخص است اکسید گرافن با قرار گرفتن در فضای بین پوشش و پل زنی درون ترکها، موجب پر شدن آنها و یکنواختی بیشتر پوشش شدهاست. افزودن rGO به میزان



شکل ۴. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونههای پوششدار.

شود. همچنین در شکل ۵ – ج مشاهده می شود عملیات حرارتی تغییر چندانی در ساختار سطحی پوشش الکترولس Ni-B ایجاد نکرده و تنها باعث رشد اندازه کلوخهها شده است؛ این رفتار به تغییر ریز ساختار پوشش از حالت آمورف/ نیمه بلوری به بلوری و رشد دانه در حین فرایند عملیات حرارتی نسبت داده می شود [۳۱،۳۲].

در شکل ۵-د مشاهده میشود که نیتروژندهی پلاسمایی تغییرات قابل توجهی در مورفولوژی سطح پوشش الکترولس Ni-B ایجاد میکند. محو شدن کلوخهها و مرزهای بین آن، تغییر زبری سطح و تشکیل رسوبهای کرویشکل، از مهمترین این تغییرات بهشمار میروند. بهطورکلی، تغییرات مورفولوژیکی حین فرایند نیتروژندهی پلاسمایی به علت پدیده کندوپاش و بازنشست حین فرایند نیتروژندهی

پلاسمایی است [۳۳]. در این پدیده بمباران سطح پوشش توسط یونها و ذرات پرانرژی، موجب جدایش ماده از سطح و رسوب مجدد آن میشود. با توجه به اینکه برآمدگیهای سطحی، بیشتر در معرض برخورد قرار دارند، پدیده کندوپاش در این محلها شدت بیشتری نسبت به فرورفتگیهای سطح دارد [۳۴،۳۵].



شکل ۵. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونههای الف) NiB/20.5rGO/HT ، ب) NiB/20.5rGO/PN ، ج) NiB/20.5rGO/PN

۳–۴–آناليز ميکروسختي شکل ۶ نتایج حاصل از آزمون میکروسختی نمونهها را نشان میدهد. مطالعات برخی از محققان نشان میدهد که میزان سختی یوشش های نیکل – بوریس از آبکاری بین ۴۰۰ تا ۶۰۰ ویکرز (بنا بر مقدار غلظت بور موجود در فرایند پوشش دهی) است [۲۸،۳۶]. در این تحقیق با افزودن rGO مقدار سختی از ۵۱۹ ویکرز به ۸۶۳ ویکرز افزایش یافت. همان طور که دیده می شود افزایش غلظت rGO تا ۲۰/۵ mg/L سبب افزایش سختی پوشش تا ۸۶۳ ویکرز می گردد. علت این امر این است که rGO بهعنوان یک عامل کامیوزیتساز، سبب افزایش خواص مكانيكي زمينه نيكل مي گردد. درواقع افزايش غلظت rGO سبب ایجاد توزیع یکنواخت تری از آن ها در زمینه نیکلی، جوانهزنی بیشتر فاز نیکل و افزایش سختی میگردد. بااينوجود همان گونه كه مشاهده مي شود افزايش بيشتر غلظت rGO تا ۴۰ mg/L تا rGO باعث کاهش سختی یوشش به مقدار ٧٣٧ ويكرز شده است. علت اين امر مي تواند به دليل آگلومره شدن نانوذرات در غلظتهای بالا و درنتیجه ورود كمتر این ذرات به پوشش در حین فرایند پوشش دهی و البته ایجاد یک فصل مشترک غیرهمدوس با زمینه باشد که موجب کاهش خواص مکانیکی پوشش می گردد.



مشاهده می شود که عملیات حرارتی نمونه NiB/20.5rGO ویکرز شده موجب افزایش سختی پوشش از ۸۶۳ به ۱۲۵۶ ویکرز شده است. این افزایش سختی در اثر تغییر ریزساختار پوشش به حالت بلوری و تشکیل مرزهای دانه و همچنین تشکیل رسوبهای سخت Bi₃B و Ni₂B حین فرایند عملیات حرارتی رخ می دهد [۳۷]. مشاهده شد که نیتروژندهی پلاسمایی پوشش NiB/20.5rGO بیشترین سختی ۱۴۹۰ ویکرز را از خود نشان داده است که بدلیل تغییر بور پوشش و تشکیل فاز h-BN است.

نتایج حاصل از آزمون زبری سنجی نمونههای پوشش داده شده در جدول ۴ آورده شده است. همان طور که مشاهده میشود، وجود GO و خارج شدن سطح از یکنواختی منجر به افزایش قابل توجه زبری می شود. این امر بدان معنی است که GO مانع از رشد یکنواخت نیکل روی سطح شده و در نهایت به دلیل رشد غیریکنواخت جوانههای نیکل روی سطح، زبری افزایش می یابد.

در مقادیر بالاتر rGO عدم ورود کلوخههای rGO به پوشش و در نتیجه کاهش زبری مشاهده می شود. انجام عملیات حرارتی موجب افزایش زبری پوشش NiB/20.5rGO می شود؛ این رفتار با تغییر ریزساختار پوشش از حالت آمورف به بلوری و رشد دانهها مرتبط است. افزایش زبری پوشش نيتروژندهي پلاسمايي شده، به افزايش انرژي برخورد یونهای تصادمکننده با سطح و تشدید فرایند کندوپاش و بازنشست نیز مربوط میشود. نکته قابل توجه در این شکل، زبري كمتر نمونه نيتروژندهي پلاسمايي شده نسبت به نمونه عملیات حرارتیشده است. طبق پژوهشهای ویتری و همکاران [۳۶]، در پوششهای الکترولس Ni-B عملیات حرارتی شده، شکل گیری فرورفتگی های عمیق و افزایش عمق درههای سطحی، عامل اصلی افزایش زبری متوسط (Ra) است. بر اساس مشاهدات و تصاویر میکروسکویی، کاهش عمق فرورفتگیهای سطح در نمونه نیتروژندهی پلاسماییشده در اثر کندوپاش مواد از محل برآمدگیها و بازنشست آنها در فرورفتگیهای پوشش، میتواند دلیل کمتر

بودن زبری این نمونه در مقایسه با نمونه عملیات حرارتی شده باشد.

جدون ۴. زبری سطح نمونه های پوشش داده شده			
زبری (R a) (μm)	نام نمونه	رديف	
•/٢۶٩	NiB/AS	١	
•/٣٧١	NiB/6rGO	۲	
•/۴۲۸	NiB/20.5rGO	٣	
•/41•	NiB/40rGO	۴	
•/۵۱۲	NiB/20.5rGO/HT	۵	
•/40•	NiB/20.5rGO/PN	۶	

۳–۳–بررسی رفتار سایشی

نمودار ضریب اصطکاک بر حسب فاصله نمونه ها در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزودن GO به پوشش، اندکی افزایش در ضریب اصطکاک مشاهده می شود. البته همان طور که قبلاً اشاره شد در نمونه NiB/20.5rGO به دلیل پر شدن بهتر ترک ها و قرارگیری مناسب تر نانوذرات در پوشش، سطح یکنواخت تری حاصل شده و در نتیجه میانگین ضریب اصطکاک کمتر با کمترین نوسان مشاهده می شود.

یکی دیگر از عوامل موثر در کاهش ضریب اصطکاک، سختی پوشش است. همانگونه که در قسمت قبل بیان شد در نمونه NiB/20.5rGOسختی پوشش قابل توجه بوده و این امر از تغییر شکل پلاستیک پوشش جلوگیری میکند. درنهایت نیروی محرکه بیشتری برای کنده شدن ذرات نیاز می شود و در نتیجه آن ضریب اصطکاک کاهش مییابد. نوسانات و میانگین ضریب اصطکاک بیشتر در نمونه با غلظت میدانگین ضریب اصطکاک بیشتر در نمونه با غلظت شدن ذرات آگلومره rGO باشد که پیوند بسیار ضعیفی با زمینه داشته و کنده شدن آنها باعث افزایش نرخ سایش و افزایش سایش در این نمونه از نوع سایش چسبان می باشد [۳۹،۴۰]. با افزودن rGO در غلظت L/mg/L همان طور که در تصاویر میکروسکوپی دیده می شود میزان کندگی موجود در سطح کاهش پیدا می کند و در نتیجه ایجاد یک سطح سخت تر، تماس بین سطح پوشش و پین کاهش یافته و مقاومت به سایش افزایش می یابد. در نمونه NiB/20.5rGO/HT نیز میزو به طور کامل سطح یکنواخت نشده است ولی به نظر می رسد که در نمونه NiB/20.5rGO/PN (علی رغم سختی بیشتر)، حضور فاز روان کار h-BN با فراهم کردن شرایط برشی آسان در فصل مشترک سایشی، مکانیزم سایش خراشان و درنتیجه انتقال ماده از پین به سطح سایش را محدود می کند، میزان کندگی کاهش و پوشش یکنواخت تری بدست می آید.



شكل ۷. نمودار ضريب اصطكاك برحسب فاصله نمونه هاى الف) ، NiB/40rGO ، ب) NiB/20.5rGO ، د) NiB/40rGO ، د) NiB/20.5rGO/PN و و) NiB/20.5rGO/HT

ضريب اصطكاك مى شود. مقايسه مقادير ضريب اصطكاك میانگین نیز نشان میدهد که پوشش نیتروژندهی پلاسماييشده، ضريب اصطكاك كمتري در مقايسه با پوشش عملیاتحرارتی شده از خود نشان میدهد. این رفتار را می توان به حضور فاز h-BN نسبت داد. فاز h-BN برخلاف فاز c-BN سختی کمتری داشته و بهعنوان روانکار جامد شناخته میشود. حضور این فاز در ساختار پوشش موجب تشکیل فیلم نازک با مقاومت برشی پایین در فصل مشترک سایشی شده و ضریب اصطکاک را کاهش میدهد [۳۸]. البته رفتار سایشی پوشش،های الکترولس Ni-B را می توان علاوه بر سختی، متأثر از زبری سطح نیز دانست. همانطور که پیشتر گفته شد تغییرات زبری سطح بهدلیل تغییر سطح تماس و درنتیجه تغییر تنش های تماسی، موجب تغییر نرخ سایش در مراحل ابتدایی فرایند لغزش میشود. بنابراین مقاومت سایشی نمونههای NiB/20.5rGO را می توان با هر دو عامل سختی و زبری، مرتبط دانست.

شکل ۸ نرخ سایش ویژه را نشان میدهد. کمترین میزان نرخ سایش ویژه برای نمونه NiB/20.5rGO /PN بهدست آمده است. علت این امر سختی بالای این نمونه، ضریب اصطکاک کم و توزیع یکنواخت تر rGO در ساختار پوشش است.

شکل ۹ تصاویر میکروسکوپی سطح ساییده شده نمونههای پوششدهی شده در حالت خام، عملیات حرارتی و نیتروژن-دهی پلاسمایی را نشان میدهد. همان طور که دیده می شود در نمونه NiB/AS کندگی بسیار شدیدتری نسبت به سایر نمونهها مشاهده می شود. علت این امر سختی کم، ترکدار بودن و غیریکنواختی پوشش و در نتیجه مقاومت سایشی کمتر این پوشش نسبت به پوشش های حاوی rGO است. از روی تصویر میکروسکوپی الکترونی سطح ساییده شده پوشش نیکل-بور می توان به این نتیجه دست یافت که مکانیزم



ر و ا) NiB/20.5rGO/HT ، م) NiB/40rGO ، ج) NiB/20.5rGO ، د) NiB/40rGO ، م) NiB/20.5rGO/HT و و). NiB/20.5rGO/PN



شکل ۹. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح ساییده شده نمونههای الف) NiB/20.5rGO، ب) NiB/20.5rGO/PN. ج) NiB/20.5rGO/PN و د)

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش اثر غلظت اکسید گرافن کاهش یافته همزمان با عملیات حرارتی نیتروژندهی پلاسمایی روی خواص ساختاری و مقاومت سایشی پوششهای کامپوزیتی نیکل-بور- اکسیدگرافن کاهش یافته بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت GO ساختار پوشش از حالت آمورف به حالت شبه بلوری تغییر میکند. نتایج حاصل از آزمون سایش نشان داد که غلظت گرافن اکسید کاهش یافته روی مقاومت سایشی پوشش تأثیرگذار بوده و بهعنوان یک ماده کامپوزیت ساز با سختی مناسب، باعث افزایش سختی پوشش حاصل از ماز ویکرز به ۸۶۳ ویکرز و کاهش نرخ سایش ویژه از

NiB/AS برای ۱/ ۲۸×۱۰ ^۹ kg/N.m برای NiB/AS به NiB/20.5rGO می شود. اضافه کردن rGO تا غلظت ۲۰/۵ mg/L باعث بهبود مقاومت سایشی و کاهش ضریب اصطکاک شد. بااین وجود غلظت زیاد rGO به دلیل آگلومره شدن آنها باعث افت سختی و درنتیجه کاهش مقاومت سایشی پوشش شد. انجام عملیات its wear and corrosion resistance, Mater. Des. 31 (2010) 3095–3099. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.12.042.

- [8] A.B. Drovosekov, M. V Ivanov, V.M. Krutskikh, E.N. Lubnin, Y.M. Polukarov, Chemically deposited Ni-WB coatings: composition, structure, and properties 1., Prot. Met. 41 (2005).
- [9] F. Delaunois, J.P. Petitjean, P. Lienard, M. Jacob-Duliere, Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys, Surf. Coatings Technol. 124 (2000) 201–209. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00621-0.
- [10] M. Anik, E. Körpe, E. Şen, Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films, Surf. Coatings Technol. 202 (2008) 1718–1727. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.031.
- [11] T.S.N.S. Narayanan, K. Krishnaveni, S.K. Seshadri, Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: Preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance, Mater. Chem. Phys. 82 (2003) 771–779. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00390-0.
- D. Ahmadkhaniha, F. Mahboubi, Effects of plasma nitriding on properties of electroless Ni-B coating, Surf. Eng. 28 (2012) 195–198. https://doi.org/10.1179/1743294411Y.000000 0058.
- [13] S. Yazdani, R. Tima, F. Mahboubi, Investigation of wear behavior of as-plated and plasma-nitrided Ni-B-CNT electroless having different CNTs concentration, Appl. Surf. Sci. 457 (2018) 942–955. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.020.
- [14] S.S. Mirhosseini, F. Mahboubi, Effect of plasma nitriding on tribological properties of nickel- boron-nanodiamond electroless coatings, Surf. Coatings Technol. 435 (2022) 128216.
- [15] L. Wu, F. Pan, Y. Liu, G. Zhang, A. Tang, Influence of pH on the growth behaviour of Mg – Al LDH films, 0844 (2018). https://doi.org/10.1080/02670844.2017.13820 62.
- [16] U.S. Waware, A.M.S. Hamouda, N.P. Wasekar, Mechanical properties, thermal stability and corrosion behavior of electrodeposited Ni-B/AlN nanocomposite coating, Surf. Coatings Technol. 337 (2018) 335–341.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.028.

[17] E. Georgiza, V. Gouda, P. Vassiliou, Production and properties of composite electroless Ni-B-SiC coatings, Surf. Coatings Technol. 325 (2017) 46–51. نیتروژندهی پلاسمایی موجب افزایش سختی پوشش از ۸۶۳ ویکرز (NiB/20.5rGO) به ۱۴۹۰ ویکرز (NiB/20.5rGO/PN) شد. عملیات نیتروژندهی پلاسمایی منجر به کاهش نرخ سایش ویژه و در نتیجه بهبود رفتار سایشی نمونه NiB/20.5rGO شد و نرخ سایش ویژه از kg/N.m برای NiB/20.5rGO کاهش یافت.

۵- مراجع

- V. Vitry, L. Bonin, Formation and characterization of multilayers borohydride and hypophosphite reduced electroless nickel deposits, Electrochim. Acta. 243 (2017) 7–17.
- K. Krishnaveni, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, Electroless Ni-B coatings: Preparation and evaluation of hardness and wear resistance, Surf. Coatings Technol. 190 (2005) 115–121. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.01.038.
- [3] P. Sahoo, S.K. Das, Tribology of electroless nickel coatings–a review, Mater. Des. 32 (2011) 1760–1775.

[[۴] س. طوری, س.م. منیرواقفی, ع. اشرفی, ایجاد پوشش الکترولس Ni-P با ضخامت متغیر و ارزیابی تغییرات ضخامت و سختی پوشش توسط روش سطح پاسخ ,(RSM) نشریه علوم و مهندسی سطح. ۱۵ (۲۰۱۹) ۱–۱۳.

[5] A. Mukhopadhyay, T.K. Barman, P. Sahoo, TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS of ELECTROLESS Ni-B-Mo COATINGS at DIFFERENT OPERATING TEMPERATURES, Surf. Rev. Lett. 26 (2019) 1–14.

https://doi.org/10.1142/S0218625X18501755.

- [6] K. Krishnaveni, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, Electroless Ni-B-Si3N4 composite coating: deposition and evaluation of its characteristic properties, Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem. 42 (2012) 920–927.
- [7] A. Araghi, M.H. Paydar, Electroless deposition of Ni-P-B4C composite coating on AZ91D magnesium alloy and investigation on

Appl. Surf. Sci. 263 (2012) 640-647.

- [29] S. Arias, J.G. Castaño, E. Correa, F. Echeverría, M. Gómez, Effect of heat treatment on tribological properties of Ni-B coatings on low carbon steel: Wear maps and wear mechanisms, J. Tribol. 141 (2019) 91601.
- [30] R. Tima, F. Mahboubi, Effect of plasma nitriding temperature on microstructure and wear properties of electroless nickel-boron coatings, Surf. Coatings Technol. 415 (2021) 127084.
 https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.12708

4.

- [31] Z.A. Hamid, H.B. Hassan, A.M. Attyia, Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electroless Ni-B films, Surf. Coatings Technol. 205 (2010) 2348–2354. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.025.
- [32] S. Kundu, P. Sahoo, S.K. Das, Optimization Studies on Electroless Nickel Coatings, Int. J. Manuf. Mater. Mech. Eng. 4 (2014) 1–25. https://doi.org/10.4018/ijmmme.2014100101.
- [33] F. Mahboubi, K. Abdolvahabi, The effect of temperature on plasma nitriding behaviour of DIN 1.6959 low alloy steel, Vacuum. 81 (2006) 239–243. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.03.010.
- [34] A. Wells, I.L.R. Strydom, Sputtering and redeposition of cathode material during plasma nitriding, Surf. Eng. 2 (1986) 263–268.
- [35] P. Hubbard, J.G. Partridge, E.D. Doyle, D.G. McCulloch, M.B. Taylor, S.J. Dowey, Investigation of nitrogen mass transfer within an industrial plasma nitriding system I: The role of surface deposits, Surf. Coatings Technol. 204 (2010) 1145–1150.
- [36] V. Vitry, L. Bonin, Increase of boron content in electroless nickel-boron coating by modification of plating conditions, Surf. Coatings Technol. 311 (2017) 164–171.
- [37] V. Vitry, F. Delaunois, C. Dumortier, How heat treatment can give better properties to electroless nickel-boron coatings, La Metall. Ital. (2009).
- [38] S. Sangeetha, G.P. Kalaignan, Tribological and electrochemical corrosion behavior of Ni– W/BN (hexagonal) nano-composite coatings, Ceram. Int. 41 (2015) 10415–10424.
- [39] E. Correa, A.A. Zuleta, L. Guerra, M.A. Gómez, J.G. Castaño, F. Echeverría, H. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, Tribological behavior of electroless Ni–B coatings on magnesium and AZ91D alloy, Wear. 305 (2013) 115–123.
- [40] G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, Y. Sato, T. Takagi, T. Hashida, Structure–property relationships in thermally-annealed multi-

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.019.

- [18] M. Alishahi, S.M. Monirvaghefi, A. Saatchi, S.M. Hosseini, The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni–P–CNT composite coating, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 2439–2446.
- [19] S. Yazdani, F. Mahboubi, R. Tima, O. Sharifahmadian, Effect of carbon nanotube concentration on the corrosion behavior of electroless Ni-B-CNT coating, J. Mater. Eng. Perform. 28 (2019) 3446–3459.
- [20] D. Berman, A. Erdemir, A. V Sumant, Graphene: a new emerging lubricant, Mater. Today. 17 (2014) 31–42.
- [21] C.K. Lee, C.L. Teng, A.H. Tan, C.Y. Yang, S.L. Lee, Electroless Ni-P/diamond /graphene composite coatings and characterization of their wear and corrosion resistance in sodium chloride solution, Key Eng. Mater. 656–657 (2015) 51–56. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/K EM.656-657.51.
- [22] D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, Y. Wu, Graphene–nickel composites, Appl. Surf. Sci. 273 (2013) 484–490.
- [23] Q. Yu, T. Zhou, Y. Jiang, X. Yan, Z. An, X. Wang, D. Zhang, T. Ono, Preparation of graphene-enhanced nickel-phosphorus composite films by ultrasonic-assisted electroless plating, Appl. Surf. Sci. 435 (2018) 617–625.
- [24] A.R.K. Rana, Z. Farhat, Preparation and tribological characterization of graphene incorporated electroless Ni-P composite coatings, Surf. Coatings Technol. 369 (2019) 334–346.
- [25] T.R. Tamilarasan, U. Sanjith, M.S. Shankar, G. Rajagopal, Effect of reduced graphene oxide (rGO) on corrosion and erosion-corrosion behaviour of electroless Ni-P coatings, Wear. 390 (2017) 385–391.
- [26] A. Shojaee Abari, M. Alizadeh, R. Barbaz Esfahani, S. Saber Samandari, Investigation of wear, hardness, microstructure properties and corrosion resistance of coated st52 steel by WC-Ni particles produced by tungsten-gas arc welding process, Adv. Mater. New Coatings. 6 (2017) 1475–1488.
- [27] S.S. Mirhosseini, F. Mahboubi, M. Azadfalah, Effect of different plasma nitriding durations on the tribological characteristics of nickelboron-nanodiamond electroless nanocomposite coatings, Surf. Coatings Technol. (2023) 130181.
- [28] V. Vitry, A. Sens, A.-F. Kanta, F. Delaunois, Experimental study on the formation and growth of electroless nickel–boron coatings from borohydride-reduced bath on mild steel,

walled carbon nanotubes, Carbon N. Y. 66 (2014) 219–226.