

بررسی رفتار خوردگی و سایشی پوشش‌های الکتروکاتالیز نیکل فسفر/اکسید گرافن

احمد شمشیری نوقابی^{۱*}، مریم احتشام‌زاده^۲، سهیل سروشیان^۳

^۱ کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

^۲ استاد، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

^۳ مربی، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

* نویسنده مسئول: ahmad.shamshiri@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۱۹

چکیده

مقاومت به خوردگی و سایش مناسب پوشش‌های الکتروکاتالیز نیکل فسفر موجب شده است تا مطالعات تکمیلی بیشتری با هدف ارتقاء خواص مکانیکی و شیمیایی این پوشش‌ها جهت بررسی امکان کاربرد آن‌ها در صنایع مختلف انجام شود. در این تحقیق، بررسی تاثیر زمان پوشش‌دهی بر مقاومت به خوردگی و سایش پوشش‌های نانوکامپوزیتی الکتروکاتالیز نیکل فسفر/اکسید گرافن روی نمونه‌هایی از جنس فولاد St37 و همچنین مقایسه آن‌ها با پوشش الکتروکاتالیز نیکل فسفر ساده صورت گرفت. نتایج آزمون‌های خوردگی نشان دادند که پوشش‌های نانوکامپوزیتی الکتروکاتالیز نیکل فسفر/اکسید گرافن دارای مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به پوشش‌های الکتروکاتالیز نیکل فسفر ساده هستند و زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان مناسب برای پوشش‌دهی به دست آمد. همچنین با بررسی نتایج مشخص شد که مشارکت اکسید گرافن در پوشش الکتروکاتالیز نیکل فسفر و افزایش زمان پوشش‌دهی سبب افزایش میکروسختی به میزان ۲۷۹/۸ ویکرز و کاهش ۱۹/۳۳ درصدی ضریب اصطکاک می‌شود.

کلمات کلیدی: الکتروکاتالیز نیکل فسفر، اکسید گرافن، خوردگی، سایش، زمان پوشش‌دهی؛

An Investigation on the Corrosion and Tribological Behavior of the Electroless NiP/ Graphene Oxide Nano Composite Coatings

A. Shamshiri Noughabi^{1*}, M. Ehteshamzadeh², S. Soroushian³

¹ MSc of Materials Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

² Professor, Department of Materials Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

³ Lecturer, Department of Materials Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

* Corresponding Author: ahmad.shamshiri@yahoo.com

Submission: 2016, 06, 04 Acceptance: 2017, 03, 06

Abstract

Well-known corrosion and wear resistance of electroless nickel phosphorus (NiP) coatings led studies on upgrading of mechanical and chemical properties and feasibility of its application in different industries. In this study, the effect of coating applying time on corrosion and wear resistance of the electroless nickel phosphorus-nano graphene oxide composite coating (NiP/GO) on st37 steel substrate was studied, comparing the simple electroless nickel phosphorus coatings. According to the polarization and electrochemical impedance spectroscopy results, NiP/GO deposit possessed more corrosion resistance than NiP coatings and the appropriate coating time was 60 minutes. The results also revealed that the presence of graphene oxide in nickel phosphorus coatings and increasing of coating applying time causes increasing of the coating microhardness by 279.8 HV and the friction coefficient by 19.33%.

Keywords: Electroless Ni-P, Graphene Oxide, Corrosion, Wear, Coating applying time;

۱- مقدمه

پوشش‌دهی راهی برای از بین بردن محدودیت‌های کاربرد فلزات به منظور دستیابی به حداکثر عملکرد آن‌ها فراهم کرده است، از این رو همگام با محافظت از آن‌ها در مقابل سایش و خوردگی خواص مکانیکی فلز پایه نیز حفاظت می‌گردد [۱]. آبکاری الکتروکاتالیز نیکل فسفر در سال ۱۹۹۴ توسط برنر و ریدل ابداع شد و به واسطه‌ی خواص بی‌نظیر خود از جمله مقاومت سایشی و خوردگی، لحیم‌پذیری و یکنواختی ضخامت پوشش، مورد توجه قرار گرفت [۲]. به همین دلیل از این پوشش‌ها در صنایع نفت و گاز، پتروشیمی، هوافضا، هسته‌ای، خودروسازی، رایانه و الکترونیک با اهداف حفاظتی و یا زینتی استفاده می‌شود [۳].

امروزه رسوب‌دهی همزمان ذرات جامد در حین پوشش‌دهی به روش الکتروکاتالیز نیکل فسفر و تولید پوشش‌های کامپوزیتی خیلی زیاد مورد توجه واقع شده است. این پوشش‌ها در مقایسه با پوشش‌های ساده الکتروکاتالیز، دارای خواص مکانیکی و خوردگی بهتری هستند. خواص نهایی پوشش‌های نانو کامپوزیتی به درصد فسفر زمینه که ساختار پوشش را تعیین می‌کند و همچنین به ویژگی‌های ذرات افزوده شده از قبیل ماهیت، شکل و اندازه بستگی دارد [۴-۵]. پوشش‌های کامپوزیتی NiP با افزودن ذرات جامد در ابعاد نانو و میکرو به حمام ایجاد می‌شوند که این مواد طی فرآیند رسوب‌دهی باید به صورت سوسپانسیون نگه داشته شوند. این مواد شامل ذرات سخت مانند SiC ، TiO_2 و Al_2O_3 یا روانکارهای لایه‌ای مانند گرافیت و گرافن هستند [۶]. در سال‌های اخیر استفاده از پوشش‌های الکتروکاتالیز نیکل همراه با نانوذرات کربنی در صنایع مختلف افزایش یافته است. افزودن نانوذرات گرافیت به پوشش‌های الکتروکاتالیز نیکل فسفر موجب بهبود خواص سایشی این پوشش‌ها می‌شود. ذرات گرافیت با توجه به ساختار لایه‌ای خود، تغییر شکل پوشش در حین وارد آمدن نیرو را آسان‌تر می‌کنند که این مساله عمر بیشتر پوشش را در پی دارد [۷-۸]. همچنین پوشش‌های کامپوزیتی الکتروکاتالیز نیکل به همراه نانولوله‌های کربنی خواص سایشی و مقاومت به خوردگی مناسبی از خود نشان می‌دهند. وجود نانولوله‌های کربنی باعث افزایش سختی این پوشش‌ها نیز می‌شود [۹].

گرافن یک نانوماده (Nanomaterial) کربنی و دارای خواص منحصر به فرد الکتریکی، مکانیکی و گرمایی است [۱۰]. گرافن به دلیل چگالی پایین، واکنش‌های فصل مشترک پیچیده (Complex interface reaction) و پراکندگی (Dispersion) ضعیف برای استفاده در حمام الکتروکاتالیز نامناسب است، به همین

دلیل از اکسید گرافن که به دلیل وجود گروه عاملی دارای خاصیت پراکندگی خوبی در محلول‌ها است، استفاده می‌شود. همچنین اکسید گرافن در مقایسه با گرافن مقاومت به خوردگی بالاتری دارد [۱۱]. اثر حضور گرافن و اکسید گرافن احیا شده بر مقاومت به خوردگی و میکروسختی پوشش‌های کامپوزیتی مطالعه شده است [۱۲-۱۴]. نتایج نشان دهنده‌ی افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها در اثر حضور ساختارهای گرافنی بوده است. با این وجود گزارش‌های اندکی در ارتباط با رفتار خوردگی و سایشی پوشش‌های کامپوزیتی حاوی اکسید گرافن منتشر شده است.

هدف از این تحقیق تولید پوشش الکتروکاتالیز نیکل فسفر به همراه نانوذرات اکسید گرافن و بررسی تاثیر زمان پوشش‌دهی و ضخامت پوشش بر خواص سایشی و خوردگی و مقایسه با پوشش ساده الکتروکاتالیز نیکل فسفر است.

۲- روش تحقیق

نمونه‌های مورد استفاده در این تحقیق فولاد st37 با آنالیز ذکر شده در جدول ۱ است. اندازه نمونه‌ها $6 \times 10 \times 15$ میلی‌متر مکعب انتخاب و مراحل آماده‌سازی زیر لایه قبل از اعمال پوشش به شرح زیر انجام شد:

پولیش با کاغذ سنباده SiC تا درجه ۲۵۰۰، چربی‌زدایی در استون به مدت ۱۰ دقیقه و در نهایت فعال‌سازی در محلول NaOH ۱۰٪ و در دمای 70°C . نمونه‌ها در هر مرحله از عملیات به کمک آب مقطر تمیز شدند و سپس در حمام پوشش‌دهی قرار گرفتند.

جدول ۱- درصد وزنی عناصر موجود در فولاد st37

C	Mn	Si	Fe
۰/۱۵-۰/۲	۰/۷۲	۰/۳۶	۹۸/۹۳

برای پوشش‌دهی نمونه‌ها از یک حمام الکتروکاتالیز اسیدی شامل 40 g/l سولفات نیکل، 20 g/l هیپوفسیت، $0/004 \text{ g/l}$ استات قلع، $0/002 \text{ g/l}$ تیواوره، 24 ml لاکتیک اسید، 3 ml پروپیونیک اسید، سرفکتانت $0/15 \text{ g/l}$ و 2 g/l اکسید گرافن استفاده شد.

پوشش‌دهی در سه زمان متفاوت ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه انجام شد. برای به حداقل رساندن آلودگی محلول، ۱۶ ساعت قبل از شروع عملیات پوشش‌دهی، حمام همراه با نانو ذرات اکسید گرافن و ماده افزودنی فعال کننده سطح، توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد و جهت یکنواختی محلول در حین پوشش‌دهی، سرعت همزن مغناطیسی روی 420 rpm تنظیم شد. دمای پوشش‌دهی در محدوده $89-93^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد و pH در مقدار $4/7 \pm 0/2$ کنترل شد. پس

۳- نتایج و بحث

تصاویر حاصل از آنالیز سطحی پوشش‌های کامپوزیتی نیکل فسفر در سه زمان پوشش‌دهی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۱ آورده شده‌است. در شکل ۲ آنالیز عنصری سطح مقطع این پوشش‌ها آورده شده که نشان‌دهنده‌ی ضخامت تقریبی پوشش نیز است.

همچنین شکل‌های ۱ و ۲ بیانگر تأثیر زمان پوشش‌دهی بر مورفولوژی و ضخامت پوشش‌های نانو کامپوزیتی نیز هستند. تصاویر بیانگر این مطلب‌اند که نمونه‌ای که به مدت ۲۰ دقیقه تحت آبکاری غیر الکتریکی قرار گرفته، پوششی حدوداً با ضخامت 10μ تشکیل داده‌است اما با توجه به آنالیز خطی سطح پوشش و تداخل پیک‌های زمینه و پوشش و همچنین تصاویر ریزنگار الکترونی می‌توان گفت که سرتاسر نمونه را پوشش در برنگرفته‌است. نمونه‌ی دوم به مدت ۴۰ دقیقه در حمام الکتروکاتالیزور پوشش‌دهی شده‌است و با توجه به تصاویر، پوششی با ضخامت تقریبی 19μ روی سطح فولاد ایجاد کرده‌است. قرار گرفتن نمونه برای ۶۰ دقیقه در حمام الکتروکاتالیزور باعث افزایش ضخامت پوشش و ایجاد پوششی با ضخامت 27μ شده‌است. تصاویر میکروسکوپی از سطح این نمونه گویای رشد کره‌های نیکل و فسفر و تشکیل پوششی سراسری بر روی سطح نمونه‌است. همچنین با توجه به آنالیز خطی این نمونه می‌توان گفت که پوشش کاملاً یکنواخت بوده و ذرات کامپوزیتی به‌صورت یکنواخت در راستای ضخامت آن پراکنده شده‌است.

همانطور که نتایج نشان می‌دهد، با گذشت زمان و طولانی‌تر شدن مدت پوشش‌دهی شاهد افزایش ضخامت، یکنواختی بیشتر و پایدارتر شدن پوشش الکتروکاتالیزور تشکیل شده روی سطح فولاد بوده‌ایم؛ بنابراین ۶۰ دقیقه، مناسب‌ترین زمان پوشش‌دهی برای این حمام الکتروکاتالیزور است. با توجه به مطالب بیان شده می‌توان گفت سرعت این حمام برای پوشش‌دهی برابر $27 \mu/\text{hr}$ است. البته باید توجه داشت که با افزایش زمان، نرخ پوشش‌دهی به علت کم شدن عامل‌های احیایی در حمام کاهش می‌یابد که بایستی به‌وسیله اضافه کردن عامل‌های احیایی به حمام این مسأله را جبران کرد [۱۵].

در شکل ۳ برای زمان‌های متفاوت پوشش‌دهی الگوی پراش اشعه X نشان داده شده‌است. ساختار بی‌نظم و بی‌شکل زمینه نیکل در این منحنی‌ها قابل مشاهده‌است. همچنین پهن‌تر شدن پیک‌های پوشش‌های ۴۰ و ۶۰ دقیقه‌ای نسبت به پوشش ۲۰ دقیقه‌ای، آморف بودن ماهیت آن‌ها را نیز نشان می‌دهد. آморف‌تر شدن پوشش سبب تغییر در خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی از جمله مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود. پوشش‌های آморف به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد از قبیل عدم وجود مرز دانه، نابجایی‌ها و جدایش‌های میکرو و ماکرو^۱ از نقاط پراثر و ناهمگن کمتری برخوردار هستند و در نتیجه دارای مقاومت به خوردگی بالاتری هستند [۱۶].

از اتمام زمان پوشش‌دهی، نمونه‌ها از محلول خارج و با آب مقطر شسته شدند.

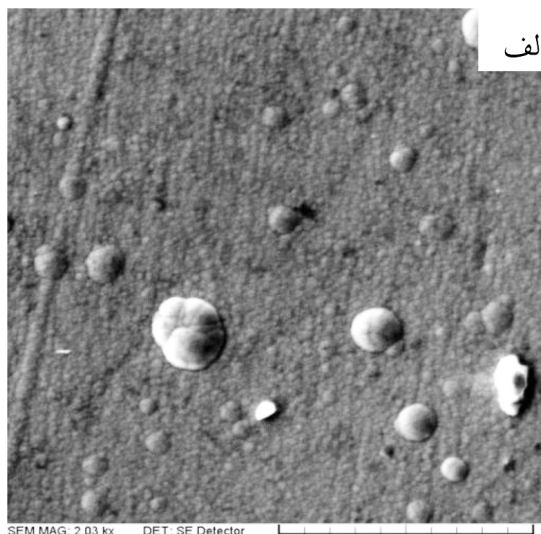
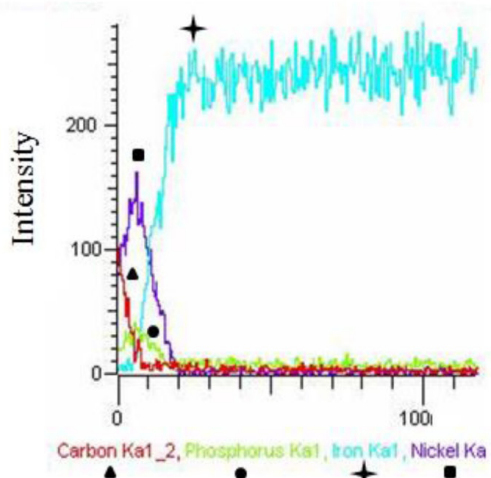
آزمایش‌های متالوگرافی با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل CamScan MV ۲۳۰۰ مجهز به آنالیزور EDS به‌منظور تعیین ترکیب شیمیایی رسوب انجام شد همچنین ساختار فازی پوشش‌های کامپوزیتی و بررسی تغییرات آن‌ها به کمک دستگاه پراش سنج اشعه X (XRD) مدل Philips مورد مطالعه قرار گرفت.

رفتار خوردگی، با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌های الکتروشیمیایی در محلول NaCl ۳/۵٪ انجام شده‌است. مساحت سطحی از نمونه که در معرض محیط خورنده قرار داشت تقریباً ۱/۵ سانتی‌متر مربع بود. در تمام آزمون‌های خوردگی از الکتروکاتالیزور کالومل اشباع به‌عنوان الکتروکاتالیزور مرجع برای گزارش مقادیر پتانسیل و از الکتروکاتالیزور پلاتین به‌عنوان الکتروکاتالیزور جريان استفاده شده‌است. دستگاه پتانسیواستات مورد استفاده مدل EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 263A همراه با یک آنالیزور فرکانس Model 1025 است. آزمون پتانسیودینامیک، با نرخ روبشی 1 mV/s و دامنه ۲۵۰- تا ۲۵۰ میلی‌ولت حول OCP انجام شد. آزمون EIS نیز در محدوده فرکانس بین ۱۰ KHz تا ۱ Hz انجام گردید. به منظور برقراری پتانسیل مدار باز، نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه در محیط خورنده قرار گرفتند. پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) با استفاده از روش برونیابی تافل، تعیین شدند. مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و ظرفیت لایه دوگانه (C_{dl}) نیز از منحنی‌های نایکویست و با استفاده از نرم افزار Zview اندازه‌گیری شدند.

میکروسختی پوشش‌های ساده و کامپوزیتی توسط دستگاه سختی سنج مدل Struers-Duramin با فرورونده الماسی برحسب ویکرز اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌ها با به‌کارگیری نیروی عمودی ۵۰ gf در مدت ۱۵ s صورت گرفت و میانگین پنج نقطه به‌عنوان مقدار نهایی میکروسختی گزارش شد.

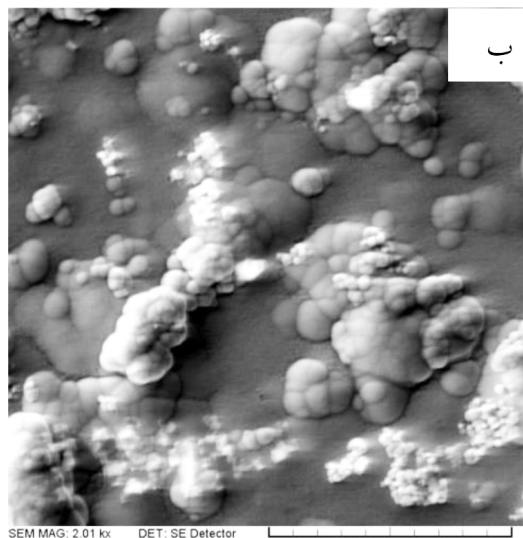
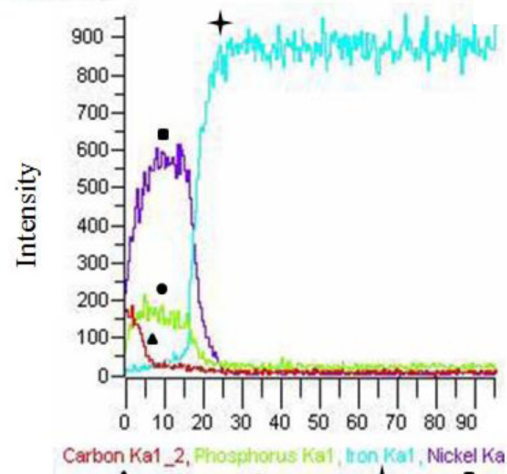
جهت انجام آزمون سایش Pin on disk، نمونه‌های مورد نظر بعد از تمیز کردن سطحی به‌منظور بررسی ضریب اصطکاک پوشش، تحت آزمون سایش قرار گرفتند. میزان کاهش وزن نمونه‌ها به کمک وزن کردن آن‌ها قبل و بعد از آزمون توسط ترازوی دیجیتال اندازه‌گیری شده‌است. در این آزمون از یک پین با جنس فولاد ابزار با سختی RC ۶۰ استفاده شده‌است. نرخ چرخشی ۱۲۰ rpm، معادل سرعت خطی 0.24 m/s تعیین شده‌است و نیروی اعمالی برابر با ۱۰ N است. آزمون بعد از طی مسافت ۱۰۰ متر روی سطح متوقف شده و نتایج در قالب نمودار ضریب اصطکاک برحسب مسافت طی شده بیان گردید.

الف



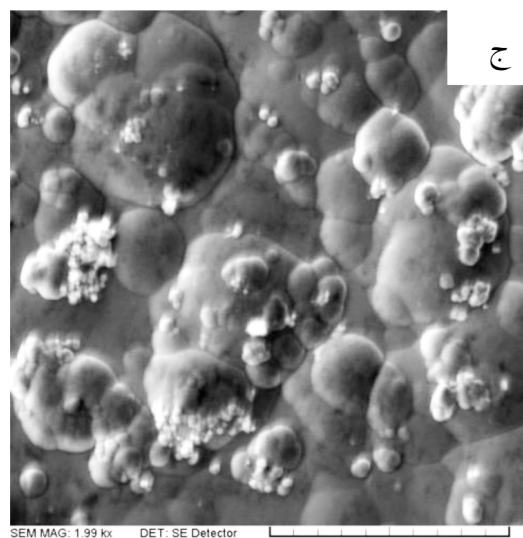
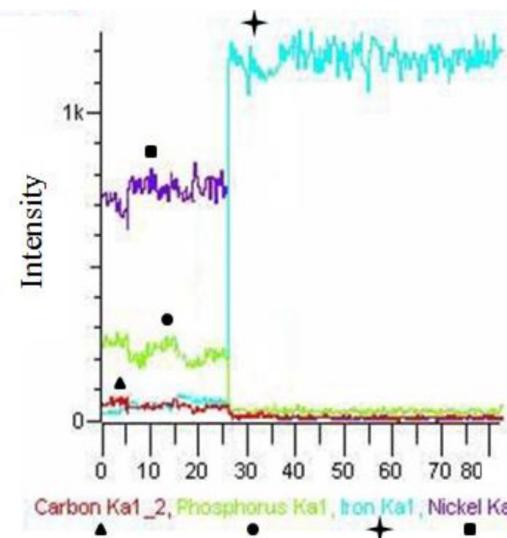
الف

ب



ب

ج



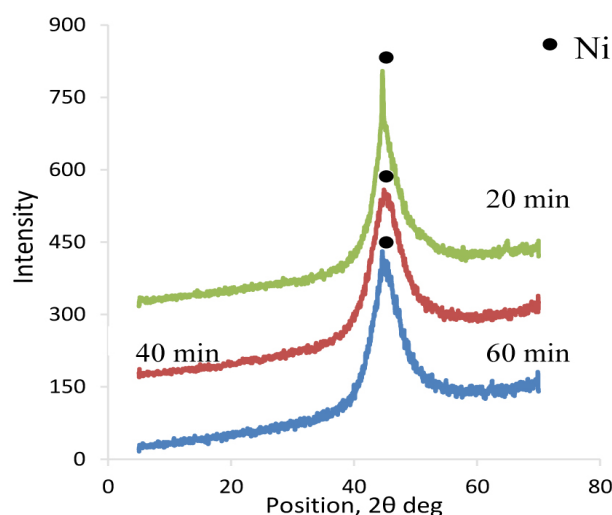
ج

شکل ۲- آنالیز سطح مقطع پوشش‌های الکتروکاتالیز نیکل فسفر/ اکسید گرافن در زمان‌های متفاوت پوشش‌دهی (الف) ۲۰ دقیقه، (ب) ۴۰ دقیقه، (ج) ۶۰ دقیقه (محور افقی میکرومتر).

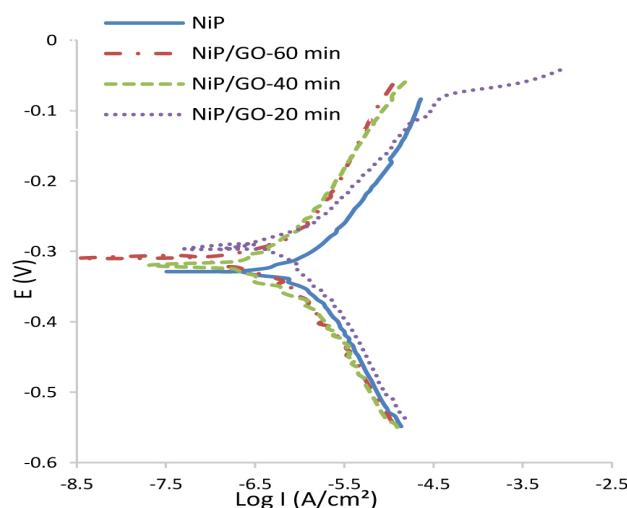
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پوشش‌های الکتروکاتالیز نیکل فسفر/ اکسید گرافن در زمان‌های متفاوت پوشش‌دهی (الف) ۲۰ دقیقه، (ب) ۴۰ دقیقه، (ج) ۶۰ دقیقه (خط مقیاس ۵۰ میکرومتر).

جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ۰/۹۹۰۹ و متعلق به نمونه‌ی ۶۰ دقیقه‌ای و بیشترین چگالی جریان خوردگی مقدار ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ۱/۸۶۳ و متعلق به نمونه‌ی ۲۰ دقیقه‌ای است. شیب‌های شاخه‌های کاتدی و آنودی نمونه‌ها نیز بیانگر بیشترین نرخ خوردگی برای نمونه‌ی ۲۰ دقیقه‌ای و کمترین نرخ خوردگی برای نمونه‌ی ۶۰ دقیقه‌ای هست. در نمونه‌ی ۲۰ دقیقه‌ای تغییر شیب در شاخه آنودی می‌تواند مربوط به تغییر واکنش کاتدی و در نتیجه شروع حمله‌ی خوردگی به فلز پایه باشد.

رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های ساده و کامپوزیتی در محلول ۳/۵ درصد NaCl به کمک آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس بررسی شده‌است. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل و نتایج حاصل از این آزمون به ترتیب در شکل ۴ و جدول ۲ آورده شده‌است. کمیت‌های به دست آمده از منحنی‌های تافل شکل ۴ (جدول ۲) بیانگر این است که میزان جریان خوردگی برای نمونه‌ی ۶۰، ۴۰، الکتروکاتولیک ساده و ۲۰ دقیقه‌ای به ترتیب روند افزایشی داشته‌است. کمترین چگالی



شکل ۳ - الگوی پراش اشعه X پوشش‌های الکتروکاتولیک نیکل فسفر/اکسید گرافن در زمان‌های متفاوت پوشش‌دهی (مبدأ محور عمودی ۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ است).



شکل ۴ - منحنی پلاریزاسیون برای پوشش‌های الکتروکاتولیک نیکل ساده و الکتروکاتولیک نیکل فسفر/اکسید گرافن در زمان‌های متفاوت پوشش‌دهی.

جدول ۲- نتایج به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون شکل ۴

Polarization resistant ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	
۲۱۴۲۹	۱/۸۴۲	-۳۱۶/۴۱	۰/۱۸۷۸	۰/۱۷۶۲	NiP
۱۹۹۴۴	۱/۸۶۳	-۲۹۹/۷	۰/۱۸۶۴	۰/۱۵۸۲	NiP/GO ۲۰ دقیقه
۳۲۱۳۶	۱/۳۵	-۳۱۴/۵۴	۰/۲۰۱۱	۰/۱۹۷۴	NiP/GO ۴۰ دقیقه
۵۱۳۱۷	۰/۹۹۰۹	-۳۱۱/۲۱	۰/۲۱۹۵	۰/۲۳۰۹	NiP/GO ۶۰ دقیقه

دست می‌آید مقاومت پلاریزاسیون است که برابر با قطر نیم‌دایره‌ی منحنی نایکویست است.

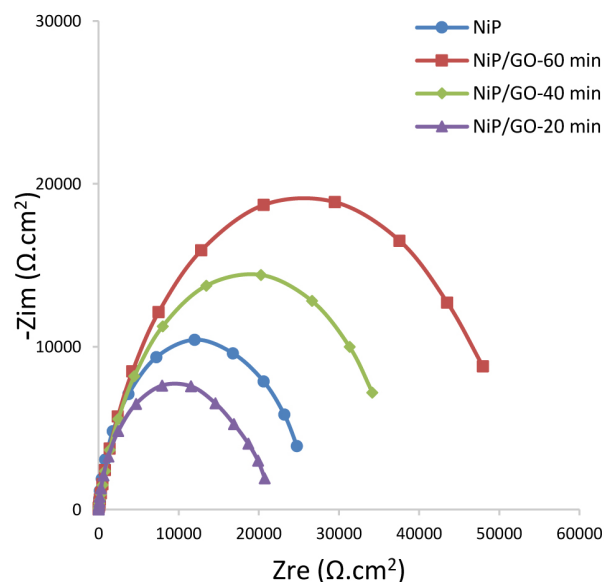
داده‌ها گویای این مطلب هستند که نمونه‌ی ۶۰ دقیقه‌ای، بیشترین میزان مقاومت به خوردگی (R_p) را از خود نشان داده‌است. در این میان کمترین میزان مقاومت به خوردگی برای نمونه‌ی ۲۰ دقیقه‌ای هست. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون برای نمونه‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، دقیقه‌ای و ساده به ترتیب عبارتند از $۱۰^۴ \times ۵/۱۲۶$ ، $۱۰^۴ \times ۳/۷۸۲$ ، $۱۰^۴ \times ۱/۸۷۶$ و $۲/۵۴۰ \Omega \cdot \text{cm}^2$.

جدول ۳ - نتایج برازش مدار معادل بر روی منحنی نایکویست شکل ۵

پارامتر	NiP	NiP/GO ۲۰ دقیقه	NiP/GO ۴۰ دقیقه	NiP/GO ۶۰ دقیقه
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	۷/۰۹	۷/۹۴	۷/۵۴	۸/۸۹
$Y_0 (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	۸/۹۹۰-۶	۹/۷۵۰-۶	۷/۵۳۰-۶	۳/۸۸۹۰-۶
n	۰/۸۸	۰/۸۹	۰/۸۳	۰/۸۲
$R_{ct} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	۲/۵۴۰۴	۱/۸۷۰۴	۳/۷۸۰۴	۵/۱۲۰۴
$\sum X^2$	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۲

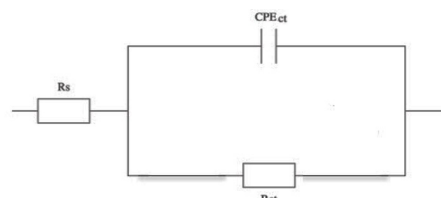
نتایج به‌دست‌آمده از آزمون امپدانس تایید کننده‌ی نتایج آزمون پلاریزاسیون نیز هستند و هر دو بیشترین مقاومت به خوردگی را برای نمونه‌ای که به مدت ۶۰ دقیقه پوشش داده شده‌است نشان می‌دهند. در مورد منحنی‌های تافل و نایکویست و همچنین نتایج به‌دست‌آمده از آن‌ها می‌توان گفت که حضور اکسید گرافن در حمام همراه با زمان مناسب پوشش‌دهی سبب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی در مقایسه با پوشش‌های الکتروکاتالیز نیکل فسفر ساده می‌شود. به‌طور کلی، تمامی پوشش‌های الکتروکاتالیز نیکل فسفر از نظر مقاومت به خوردگی مطلوب هستند. برای توضیح این مساله مدل‌های مختلفی پیشنهاد شده‌است. در اکثر این مدل‌ها تشکیل فیلم غنی از فسفر در فصل مشترک پوشش و الکترولیت در اثر انحلال ترجیحی نیکل در برابر فسفر به عنوان شناخته شده‌ترین مکانیزم مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها بیان شده‌است. این سطح غنی از فسفر در واکنش با آب، تولید یک لایه جذبی از آنیون‌های هیپوفسفیت می‌کند و در نتیجه لایه‌ی ایجاد شده مانند یک سد از رسیدن آب به سطح فلزی جلوگیری می‌کند و تخریب پوشش را به تاخیر می‌اندازد [۱]. وجود اکسید گرافن ممکن است به نفوذ نیکل و همچنین جلوگیری از حمله آنیون Cl^- کمک کند [۱۳].

شکل ۵ نیز منحنی‌های نایکویست حاصل از آزمون امپدانس پوشش‌های ساده و کامپوزیتی در محلول ۳/۵ درصد NaCl را نشان می‌دهد. داده‌های این منحنی‌ها با توجه به مدار معادل مناسب شکل ۶ تجزیه و تحلیل شده و در جدول ۳ آورده شده‌است.



شکل ۵ - منحنی نایکویست پوشش‌های الکتروکاتالیز نیکل ساده و الکتروکاتالیز نیکل فسفر/اکسید گرافن در زمان‌های متفاوت پوشش‌دهی.

با توجه به شکل ۵ و تک ثابت زمانی بودن منحنی‌های نایکویست، مدار معادل شکل ۶ برای برازش این منحنی‌ها مورد استفاده قرار گرفت. مطابق شکل ۶ به ترتیب R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت لایه دوگانه است و به دلیل رفتار غیرایده‌آل در فصل مشترک فولاد و الکترولیت به جای خازن که دارای ظرفیت خالصی است از عنصر فاز ثابت CPE_{ct} استفاده شد. امپدانس CPE_{ct} به صورت $Z_{\text{CPE}} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n}$ بیان می‌شود که در آن ω فرکانس زاویه‌ای، Y_0 ادمیتانس و n ضریب یکنواختی سطح است. n برای خازن خالص برابر ۱ و برای مقاومت خالص برابر صفر است [۱۷].



شکل ۶ - مدار معادل برای برازش منحنی نایکویست شکل ۵.

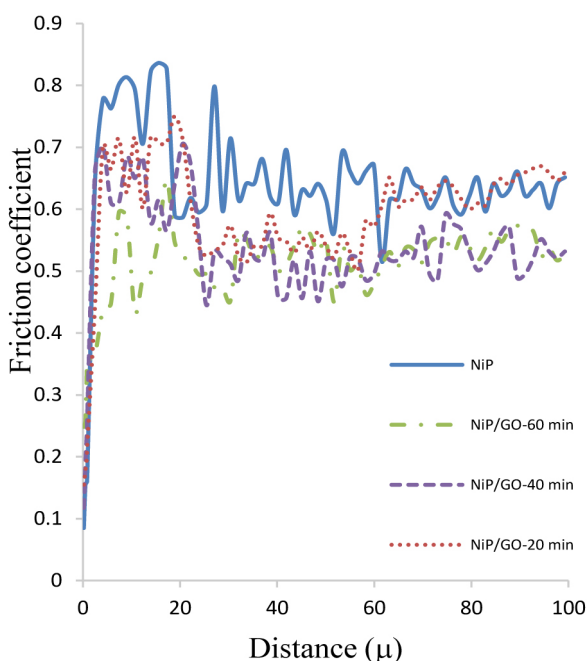
جدول ۳ مقادیر مدار معادل به کار گرفته شده برای نمونه‌ی الکتروکاتالیز ساده و کامپوزیتی در زمان‌های مختلف پوشش‌دهی را نشان می‌دهد. مهم‌ترین پارامتری که از طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی به

ضخامت پوشش یکنواخت‌تر شده که حاکی از پرشدن حفرات و تخلخل‌های پوشش به وسیله‌ی نانو ذرات اکسید گرافن است که این مساله نیز سبب افزایش سختی و استحکام پوشش می‌شود.

جدول ۴ - نتایج میکروسختی پوشش‌های الکترولس ساده و کامپوزیتی در زمان‌های متفاوت پوشش‌دهی

NiP	NiP/GO ۲۰ دقیقه	NiP/GO ۴۰ دقیقه	NiP/GO ۶۰ دقیقه	نوع پوشش
۲۹۴/۰	۴۳۶/۹	۵۵۸/۲	۵۷۳/۸	میکروسختی (ویکرز)

نمودارهای رسم‌شده از آزمون سایش پوشش‌های ساده و کامپوزیتی به صورت ضریب اصطکاک سطح نسبت به فاصله طی شده روی سطح پوشش، به کمک آزمون Pin on disk در شکل ۷ مشاهده می‌شود. با گذشت زمان و طی مسافت بیشتری توسط پین روی سطح نمونه‌ها، ضریب اصطکاک سطح پوشش‌ها در ابتدا افزایش یافته و سپس به یک مقدار تقریباً ثابتی می‌رسد. در جدول ۵، مقادیر اصطکاک حاصل از آزمون سایش گزارش شده‌است. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش سختی پوشش‌های حاصل، میزان ضریب اصطکاک کاهش یافته‌است. در جدول ۶ میزان کاهش وزن نمونه‌ها که با اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون سایش به دست می‌آید، گزارش شده‌است. مشاهده می‌شود که ضریب اصطکاک با میزان سایش نمونه‌ها رابطه مستقیم دارد بدین معنا که با کاهش ضریب اصطکاک مقدار ساییده شده از نمونه نیز کاهش یافته‌است.



شکل ۷ - تغییرات ضریب اصطکاک سطحی نسبت به فاصله طی شده برای پوشش‌های الکترولس نیکل ساده و الکترولس نیکل فسفر/اکسید گرافن در زمان‌های متفاوت پوشش‌دهی.

استاندارد نجیب‌تر اکسید گرافن نسبت به نیکل سبب شده است تا مشارکت اکسید گرافن در پوشش نیکل فسفر باعث جابجایی پتانسیل خوردگی از ۳۱۶- به ۳۱۱- میلی ولت و همچنین کاهش چگالی جریان خوردگی گردد. اکسید گرافن از فعالیت شیمیایی بسیار پایین و خواص مکانیکی عالی برخوردار است. معمولاً اندازه عیوب از قبیل حفرات، تخلخل‌ها در روی سطح پوشش زیر میکرونی هستند، بنابراین نانوذرات اکسید گرافن در زمینه‌ی آمورف نیکل قرار گرفته و با تقویت زمینه، شیارها و میکرو حفرات موجود در پوشش را پر می‌کند و در نتیجه به صورت یک سد نجیب فیزیکی در پوشش، با اصلاح ریز ساختار لایه نیکل، فشرده‌تر کردن پوشش و کاهش دانسیته عیوب در آن سبب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش شده‌است [۱۸]. همچنین می‌توان گفت که توزیع ذرات اکسید گرافن در زمینه نیکلی، میکروسول‌های خوردگی زیادی تشکیل می‌دهد که در آن‌ها اکسید گرافن نقش کاتد و نیکل نقش آنود را بازی می‌کند و این میکروسول‌ها سبب تسریع پلاریزاسیون آنودی پوشش و جابجایی پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر نجیب‌تر می‌شود پس پسوایسون نیکل سرعت می‌گیرد و چگالی جریان خوردگی به سمت مقادیر کمتر میل کرده‌است. در نتیجه اکسید گرافن با ممانعت از خوردگی موضعی و افزایش نقش مکانیزم خوردگی یکنواخت سبب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود [۱۹-۲۰].

نتایج آزمون‌های بررسی مقاومت به خوردگی برای زمان‌های متفاوت پوشش‌دهی را می‌توان با توجه به ضخامت پوشش‌های کامپوزیتی ایجاد شده روی سطح نمونه‌ی فولادی نیز توجیه کرد. بیشترین ضخامت متعلق به نمونه‌ی ۶۰ دقیقه‌ای هست که نتیجه‌ی آن تشکیل پوششی پایدار با مقاومت به خوردگی بالا است. همچنین با کاهش زمان پوشش‌دهی، ضخامت پوشش کمتر شده و در نتیجه مقاومت به خوردگی کمتر شده‌است. مقاومت پایین نمونه‌ی ۲۰ دقیقه‌ای نیز نشان دهنده‌ی عدم تشکیل فیلم پایدار و چسبیده در سراسر سطح نمونه می‌باشد [۱۵].

در جدول ۴ نتایج آزمون میکروسختی برای نمونه‌ها آورده شده‌است. نتایج حاصل از آزمون میکروسختی (جدول ۴) بیانگر میانگین سختی سطحی پوشش‌های ساده و کامپوزیتی است. تفاوت میکروسختی پوشش‌های ساده و کامپوزیتی گویای این مطلب است که وجود ذرات اکسید گرافن در پوشش سبب افزایش سختی سطحی پوشش‌ها به میزان ۲۷۹/۸ ویکرز شده‌است. در مقایسه سختی پوشش‌های کامپوزیتی می‌توان گفت که با افزایش زمان پوشش‌دهی، ضخامت پوشش و در نتیجه سختی آن افزایش یافته‌است، علاوه بر این میزان اکسید گرافن موجود در پوشش با افزایش زمان، بیشتر شده‌است. همچنین با توجه به آنالیز خطی که از سطح مقطع پوشش و نمونه گرفته شده‌است (شکل ۲) مشاهده می‌شود که با افزایش زمان پوشش‌دهی توزیع اکسید گرافن در امتداد

همانطور که مشاهده می‌شود پوشش‌های کامپوزیتی نسبت به پوشش ساده الکترولس دارای ضریب اصطکاک و میزان کاهش وزن کمتری هستند که نشان دهنده‌ی مقاومت سایشی بیشتر این نوع پوشش‌ها به دلیل وجود ذرات سخت اکسید گرافن و در نتیجه پرکردن تخلخل‌ها، مستحکم‌تر کردن پوشش و همچنین خاصیت خودروانکاری این ذرات است [۱۰]. با مقایسه بین ضریب اصطکاک نمونه‌ی الکترولس ساده (۰/۶۳۱) و نمونه‌ی کامپوزیتی (۰/۵۰۹)، که نشان دهنده‌ی ۱۹/۳۳ درصد کاهش در ضریب اصطکاک است، می‌توان به میزان تاثیر وجود اکسید گرافن در پوشش پی‌برد. همچنین با افزایش زمان پوشش‌دهی و در نتیجه با افزایش ضخامت و سختی، ضریب اصطکاک پوشش‌های کامپوزیتی و میزان کاهش وزن کم شده بطوریکه در بین پوشش‌های کامپوزیتی بالاترین میزان مقاومت به سایش برای نمونه‌ی ۶۰ دقیقه‌ای و کمترین میزان برای نمونه‌ی ۲۰ دقیقه‌ای حاصل شده‌است. علاوه بر تاثیر زمان پوشش‌دهی بر ضخامت پوشش، افزایش زمان سبب ایجاد پوششی یکنواخت، چسبنده و پایدار، سرتاسری و با حفرات و تخلخل کمتر می‌شود که در نتیجه باعث افزایش مقاومت سایشی می‌شود. همچنین با توجه به شکل ۲ می‌توان گفت که با افزایش زمان پوشش‌دهی اکسید گرافن در سرتاسر پوشش قرار گرفته‌است و به مقدار بیشتری نسبت به زمان‌های کمتر در پوشش وجود دارد. در نتیجه با توجه به خواص تریبولوژی خاص اکسید گرافن، در زمان ۶۰ دقیقه پوشش‌دهی ضریب اصطکاک نسبت به زمان ۴۰ و ۲۰ دقیقه به ترتیب ۲/۸۶ و ۱۲/۲۴ درصد کاهش یافته‌است.

با توجه به رابطه مستقیم سختی و مقاومت به سایش، نتایج به دست آمده از آزمون‌های سایش و سختی بیانگر آنست که بیشترین سختی و مقاومت سایشی متعلق به نمونه‌ی ۶۰ دقیقه‌ای و کمترین سختی و مقاومت به سایش برای نمونه‌ی ۲۰ دقیقه‌ای است.

جدول ۵- ضریب اصطکاک حاصل از آزمون سایش پوشش‌های الکترولس نیکل ساده و الکترولس نیکل فسفر / اکسید گرافن در زمان‌های متفاوت پوشش‌دهی

نوع پوشش	ضریب اصطکاک
NiP	۰/۶۳۱
NiP/GO ۲۰ دقیقه	۰/۵۸۰
NiP/GO ۴۰ دقیقه	۰/۵۲۴
NiP/GO ۶۰ دقیقه	۰/۵۰۹

جدول ۶- میزان کاهش وزن نمونه‌ها طی انجام آزمون سایش پوشش‌های الکترولس نیکل ساده و الکترولس نیکل فسفر/ اکسید گرافن در زمان‌های متفاوت پوشش‌دهی

نوع پوشش	میزان کاهش وزن (گرم)
NiP	۰/۰۰۹۲
NiP/GO ۲۰ دقیقه	۰/۰۰۷۳
NiP/GO ۴۰ دقیقه	۰/۰۰۴۵
NiP/GO ۶۰ دقیقه	۰/۰۰۴۱

با توجه به اعداد جدول‌های ۵ و ۶، بیشترین مقاومت به سایش در نمونه‌ی ۶۰ دقیقه‌ای مشاهده می‌شود. بیشترین ضریب اصطکاک و بیشترین میزان کاهش وزن برای پوشش الکترولس نیکل فسفر ساده که نشان‌دهنده‌ی کمترین مقاومت به سایش است، گزارش شده‌است. در این نتایج علاوه بر تاثیر زمان، به وضوح تاثیر حضور اکسید گرافن در پوشش‌های الکترولس بر افزایش مقاومت سایشی نمونه مشاهده می‌شود.

نتیجه‌گیری

- (۱) افزایش زمان پوشش‌دهی سبب افزایش ضخامت پوشش‌های نانو کامپوزیتی و پرکردن حفرات و تخلخل‌ها می‌شود.
- (۲) پوشش نانو کامپوزیتی NiP/GO دارای مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش NiP است.
- (۳) حضور اکسید گرافن در پوشش‌های الکترولس نیکل فسفر موجب افزایش سختی و کاهش ضریب اصطکاک می‌شود.

مراجع

- [1] R. Taheri, Evaluation of electroless nickel-phosphorus (EN) coatings, University of Saskatchewan Saskatoon. 2002.
- [2] GO. Mallory and JB. Hajdu, Electroless plating: fundamentals and applications, William Andrew, 1990.

- [3] R. Parkinson, Properties and applications of electroless nickel, Nickel Development Institute 37, 1997.
- [4] E. Esmaeel Nad, and M. Ehteshamzadeh, Effects of TiO_2 particles size and heat treatment on friction coefficient and corrosion performance of electroless Ni-P/ TiO_2 composite coatings, Surface Engineering and Applied Electrochemistry, Vol. 50, No. 1, 2014, Pp. 50-56.
- [5] JN. Balaraju, TSNS. Narayanan, and SK. Seshadri, Electroless Ni-P composite coatings. Journal of applied electrochemistry, Vol. 33, No. 9, 2003, Pp. 807-816.
- [6] J. Sudagar, J. Lian, and W. Sha, Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings—A critical review, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 571, 2013, Pp. 183-204.
- [7] M. HE, W. HU, C. ZHONG, J. WENG, S. Bin, and Y. WU, Effect of wear conditions on tribological properties of electrolessly-deposited Ni-P-Gr-SiC hybrid composite coating, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 22, No. 10, 2012, Pp. 2586-2592.
- [8] P. Sahoo, and SK. Das, Tribology of electroless nickel coatings—a review, Materials & Design, Vol. 32, No. 4, 2011, Pp. 1760-1775.
- [9] M. Alishahi, SM. Monirvaghefi, A. Saatchi, and SM. Hosseini, The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni-P-CNT composite coating, Applied Surface Science, Vol. 258, No. 7, 2012, Pp. 2439-2446.
- [10] D. Berman, A. Erdemir, and AV. Sumant, Graphene: a new emerging lubricant, Materials Today, Vol. 17, No. 1, 2014, Pp. 31-42.
- [11] D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, and Y. Wu, Graphene-nickel composites, Applied Surface Science, Vol. 273, 2013, Pp. 484-490.
- [12] ETY. Lih, TL. Ling, and KF. Chong, Facile Corrosion Protection Coating from Graphene, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 3, No. 6, 2012, Pp. 453-455.
- [13] M. Hasan Sadhir, M. Saranya, M. Aravind, A. Srinivasan, A. Siddharthan, and N. Rajendran., Comparison of in situ and ex situ reduced graphene oxide reinforced electroless nickel phosphorus nanocomposite coating, Applied Surface Science, Vol. 320, 2014, Pp. 171-176.
- [14] CK. Lee, CL. Teng, AH. Tan, CY. Yang, and SL. Lee, Electroless Ni-P/Diamond/Graphene Composite Coatings and Characterization of their Wear and Corrosion Resistance in Sodium Chloride Solution, Key Engineering Materials, Vol. 656, 2015, Pp. 51-56.
- [15] H. Ashassi-Sorkhabi, and SH. Rafizadeh, Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits, Surface and coatings Technology, Vol. 176, No. 3, 2004, Pp. 318-326.
- [16] V. V. Shvets, and Yu. I. Babei, Corrosion-resistant amorphous alloys, Materials Science, Vol. 20, No. 4, 1984, Pp.309-315.
- [17] احتشام‌زاده، مریم، مقدمه‌ای بر کاربرد طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در مطالعه خوردگی، انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۱۳۸۵.
- [18] X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao, F.Q. Cheng, G. Zhang, and G.J. Yi, Corrosion behavior of carbon nanotubes-Ni composite coating. Surface and Coatings Technology, Vol. 191, No. 2, 2005, Pp. 351-356.
- [19] M. Alishahi, SM. Monirvaghefi, A. Saatchi, and SM. Hosseini. The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni-P-CNT composite coating, Applied Surface Science, Vol. 258, No. 7, 2012, Pp. 2439-2446.
- [20] Z. Gao, S. Zhao, Y. Wang, X. Wang, and L. Wen, Corrosion Behavior and Wear Resistance Characteristics of Electroless Ni-P-CNTs Plating on Carbon Steel., Int. J. Electrochem. Sci, Vol. 10, 2015, Pp. 637-648.