

## اعمال پوشش روانکار جامد دی سولفید مولیبدن توسط روش نفوذی حرارتی بر روی فولاد

مهدی اکبرزاده مقدم<sup>۱\*</sup>، مرتضی زند رحیمی<sup>۲</sup>، احسان مرادپور تازی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲- استاد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۳- کارشناس ارشد، مهندسی مواد، پژوهشکده صنایع، تهران، ایران

\*akbarzadeh@eng.uk.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۲/۰۴)

### چکیده

دی سولفید مولیبدن ( $\text{MoS}_2$ ) یکی از پرکاربردترین روانکارهای جامد است که به روش‌های مختلفی بر روی سطوح تحت سایش اعمال می‌شود. در این پژوهش با استفاده از روش نفوذ حرارتی، پوشش  $\text{MoS}_2$  در دما و زمان‌های مختلف بر روی زمینه فولاد زنگ نزن ۳۰۴ ایجاد شد. سپس خواص پوشش با استفاده از SEM، EDX، XRD و FTIR و زبری سنج و سختی سنج مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان‌دهنده تشکیل یک لایه یکنواخت حاوی فازهای  $\text{MoS}_2$  و  $\text{MoO}_3 \cdot x$  با اندازه دانه ۱۰۰۰-۴۰۰ نانومتر و ضخامت ۵۰-۲۰ میکرومتر و سختی ۵۵۰-۳۵۰ ویکرز است. همچنین در این تحقیق، سینتیک رشد لایه نفوذی بین زیرلایه و پوشش، بررسی شده است. مشخص شد که ضخامت لایه نفوذی نسبت به زمان عملیات در دمای ثابت از رابطه سهموی پیروی می‌نماید.

### واژه‌های کلیدی:

روش نفوذ حرارتی، دی سولفید مولیبدن، روانکار جامد.

### ۱- مقدمه

مته‌ها و تیغه‌های برش فلزی و سرامیکی، اتومبیل، هوافضا و ... اعمال می‌شود. ویژگی‌های روانکاری ذاتی  $\text{MoS}_2$  مربوط به فضای گسترده و نیروهای ضعیف واندروالسی پیوندی بین لایه‌های ساندویچی S-Mo-S و بار مثبت خالص روی سطح است که سبب گسترش دافعه الکترواستاتیکی می‌شود [۱-۲].

روانکاری فرایندی است که طی آن نیروهای اصطکاکی بین دو جسم جامد که نسبت به یکدیگر دارای حرکت هستند کاهش می‌یابد، در نتیجه از استهلاک ماده در سطح (سایش) و استهلاک انرژی (اصطکاک) جلوگیری می‌شود. دی سولفید مولیبدن یکی از پرکاربردترین روانکارهای جامد است که امروزه توسط روش‌های مختلف، بر روی سطوح تحت سایش به‌عنوان مثال در

توجه به اینکه نقطه ذوب تری اکسید مولیبدن ( $\text{MoO}_3$ )، معادل  $780^\circ\text{C}$  است، در محدوده دمایی  $650-750^\circ\text{C}$  امکان نفوذ رسوب لایه‌ای از مولیبدن بر روی سطح فولاد وجود دارد. بنابراین می‌توان پوشش  $\text{MoS}_2$  را توسط روش نفوذی حرارتی با استفاده از پودر  $\text{MoO}_3$  بر روی سطح فولاد اعمال نمود و سپس توسط روش‌های سولفورده نمودن، آن را به  $\text{MoS}_2$  تبدیل نمود [۵].

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن AISI316 با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ و پودر گوگرد با اندازه دانه ۱ میکرون و پودر  $\text{MoO}_3$  با اندازه ذره‌های ۲۰، ۲ و ۰/۴ میکرومتر و پودر  $\text{MoS}_2$  با اندازه ذره ۲ میکرون استفاده شد. به عنوان زیرلایه از این فولاد، قطعاتی به ابعاد  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$  تهیه شد. سپس نمونه‌ها با کاغذ سنباده SiC تا شماره ۲۵۰۰ پولیش و با دستگاه آلتراسونیک در محلول استون و متانول چربی‌گیری شد و پس از شست‌وشو با آب مقطر در هوای داغ، خشک گردید.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۱۶

عنصر	نیکل	کروم	منگنز	سیلیسیم	کربن	آهن
درصد	۱۲	۱۷	۲	۱	۰/۰۸	۶۸

پوشش  $\text{MoS}_2$  توسط روش نفوذ حرارتی و بعد از طی دو مرحله، شامل مولیبدن نمودن سطح و سپس سولفورده نمودن آن، بر روی فولاد ایجاد شد. در مرحله مولیبدن نمودن، سطح زیرلایه توسط پودر  $\text{MoO}_3$  پوشیده شد. سپس در کوره تحت اتمسفر آرگون در دمای  $650^\circ\text{C}$ ،  $700^\circ\text{C}$  و  $750^\circ\text{C}$  سانتی‌گراد و در مدت زمان ۲، ۴ و ۶ ساعت، حرارت داده شد. سپس در مرحله سولفورده نمودن، پوشش  $\text{MoO}_3$  ایجاد شده در مرحله قبل به  $\text{MoS}_2$  تبدیل می‌گردد. بدین منظور نمونه‌ها درون یک محفظه فولادی (شکل ۱) حاوی پودر گوگرد در فشار ۱ اتمسفر تحت گاز آرگون در دمای  $650^\circ\text{C}$ ،  $700^\circ\text{C}$  و  $750^\circ\text{C}$  سانتی‌گراد قرار گرفتند. محفظه دارای دو شیر ورودی و خروجی گاز بوده که پس از اطمینان از وجود گاز آرگون در

در بین روش‌های اعمال پوشش  $\text{MoS}_2$ ، روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) مهم‌ترین روشی است که امروزه مورد استفاده زیادی قرار گرفته است. اما استفاده از این روش نیازمند تجهیزات و ابزارآلات گران‌قیمت و ویژه است. همچنین اعمال پوشش‌هایی با ضخامت کمتر از ۵ میکرون از محدودیت‌های جدی این نوع از روش‌های پوشش دهی می‌باشد. علاوه بر این، اعمال این نوع پوشش‌ها توسط روش‌های PVD به علت چسبندگی اندک پوشش به زیرلایه نیازمند استفاده از پوشش‌های میانی از جمله TiN، TiAlN و... می‌باشد [۳]. پوشش دهی حرارتی نفوذی یکی دیگر از انواع روش‌های پوشش دهی می‌باشد که امروزه به عنوان اصلی‌ترین روش متالورژیکی برای حفاظت از سطوح قطعات و ارتقاء مقاومت سطحی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در نفوذ حرارتی مواد روی سطح فلز حرارت داده می‌شوند تا از طریق نفوذ پیوند بیشتری با سطح در دمای بالا صورت گیرد. کنترل فرایند ساده و هزینه‌های آن نسبت به دیگر روش‌های رایج کمتر می‌باشد. بنابراین در طی این فرایند یک عنصر در سطح یک آلیاژ نفوذ نموده و یک لایه پوششی ایجاد می‌گردد. در روش‌های نفوذی حرارتی نیاز به تجهیزات گران‌قیمت و پیچیده‌ای نبوده و علاوه بر این، پوشش‌هایی با ضخامت بالاتری را نسبت به پوشش‌های اعمال شده توسط روش PVD، می‌توان روی سطوح اعمال نمود. در این روش به واسطه نفوذ ماده پوششی و زمینه در یکدیگر، چسبندگی پوشش به زمینه زیاد خواهد بود. همچنین به علت وجود تغییرات تدریجی ترکیبی از زیرلایه به پوشش در محدوده فصل مشترک، تنش‌های پسماند کمتری حین رسوب دهی در پوشش ایجاد می‌گردد [۴].

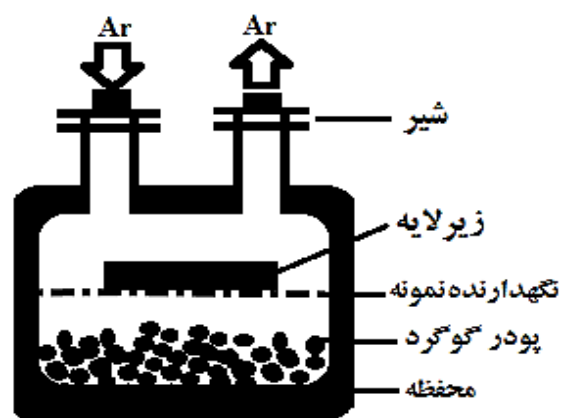
نقطه ذوب  $\text{MoS}_2$   $1180^\circ\text{C}$  است، بنابراین امکان ایجاد پوشش بر روی سطح فولاد نیازمند حرارت دادن آن در دمای بالاتر از  $1000^\circ\text{C}$  می‌باشد. اما از آنجایی که این دما بالاتر از نقطه محدوده کاربری فولاد است، امکان رسوب مستقیم  $\text{MoS}_2$  بر روی سطح فولاد توسط روش نفوذی حرارتی میسر نیست. همچنین مولیبدن نیز ماده ایست دیرگداز دارای نقطه ذوب بالا ( $2623^\circ\text{C}$ ) که نفوذ آن بر سطح فولاد نیازمند دمایی بالاتر از نقطه ذوب فولاد می‌باشد. اما با

پس از ایجاد پوشش  $\text{MoS}_2$  از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FT-IR) برای آنالیز فازی پوشش استفاده شد. همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز تفکیک انرژی (EDX) جهت مطالعه ریزساختار و ترکیب پوشش استفاده گردید. همچنین به منظور تعیین زبری سطوح زیرلایه و پوشش‌ها از دستگاه زبری سنج مدل Wiliam Haspon استفاده شد. ریزسختی سنجی و یکرز از سطح نمونه‌ها توسط میکروهاردنس shimadzu تحت بار ۵۰ گرم انجام گرفت.

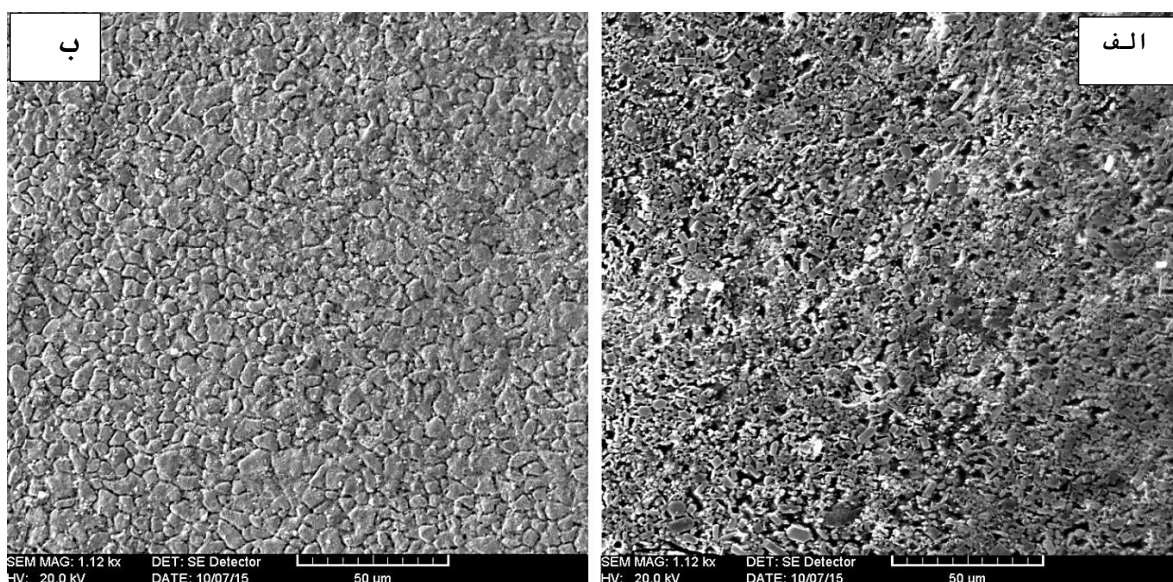
### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲ تصویر SEM از سطح پوشش حاصل از مرحله اول (اعمال لایه اکسید مولیبدن) در دماهای ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش ایجاد شده در دمای  $650^\circ\text{C}$  دارای تخلخل و حفره‌های زیادی بوده که ناشی از عدم نفوذ ذرات پودر  $\text{MoO}_3$  در یکدیگر و نیز عدم نفوذ کافی ذرات بر سطح فولاد به علت کم بودن دما می‌باشد. اما پوشش ایجاد شده در دمای  $700^\circ\text{C}$  منسجم، یکنواخت و پیوسته و عاری از تخلخل بوده که نشان‌دهنده نفوذ مناسب  $\text{MoO}_3$  بر سطح فولاد در این دما می‌باشد.

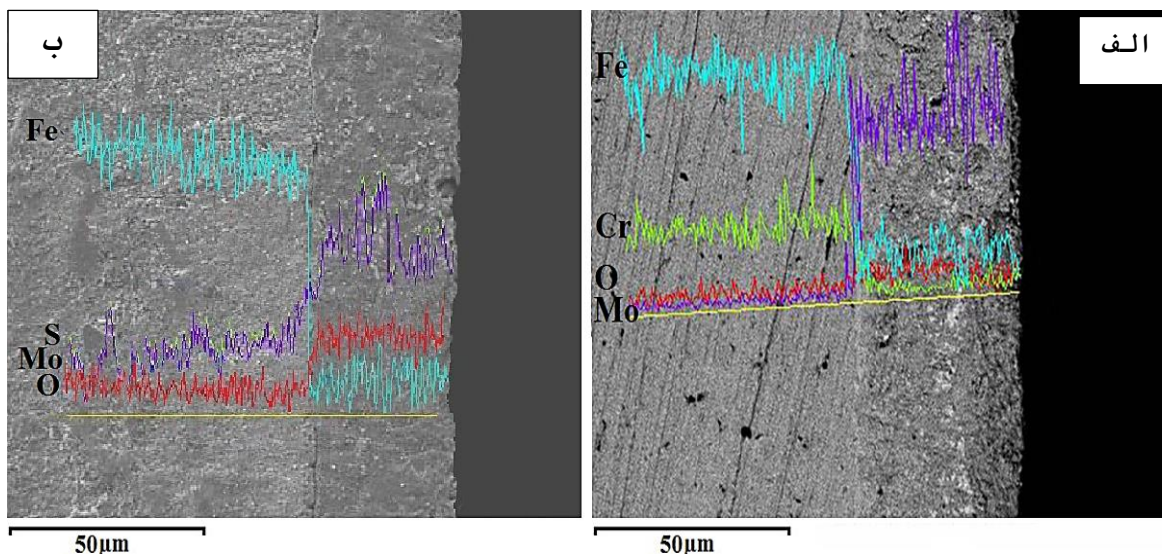
محفظه در فشار ۱ atm و خروج کامل هوا از آن، بسته می‌شوند. مقدار گوگرد مورد نیاز ۱۵ گرم بوده که برای ایجاد فشار بخار ۱۰ اتمسفر در دماهای  $650^\circ\text{C}$  -  $750^\circ\text{C}$  بر اساس روابط ترمودینامیکی تعیین می‌شود [۶]. به منظور جلوگیری از رسوب بخار گوگرد بعد از اتمام مرحله دوم و در حین سرد شدن (در دمای کمتر از  $400^\circ\text{C}$ )، سطح پوشش تری اکسید مولیبدن قبل از قرار گرفتن درون محفظه، توسط لایه‌ای از پودر  $\text{MoS}_2$  پوشیده شد.



شکل (۱): نمایی از محفظه مورد استفاده برای سولفور نمودن پوشش‌های تری اکسید مولیبدن



شکل (۲): تصویر SEM از سطح نمونه پوشش داده شده در مرحله اول رسوب‌دهی در دمای: (الف):  $600^\circ\text{C}$  و (ب):  $700^\circ\text{C}$



شکل (۳): تصویر SEM و تحلیل EDS از مقطع عرضی نمونه پوشش داده شده: (الف): بعد از مرحله اول و (ب): بعد از مرحله دوم رسوب دهی (۴ ساعت، در دمای  $750^{\circ}\text{C}$ )

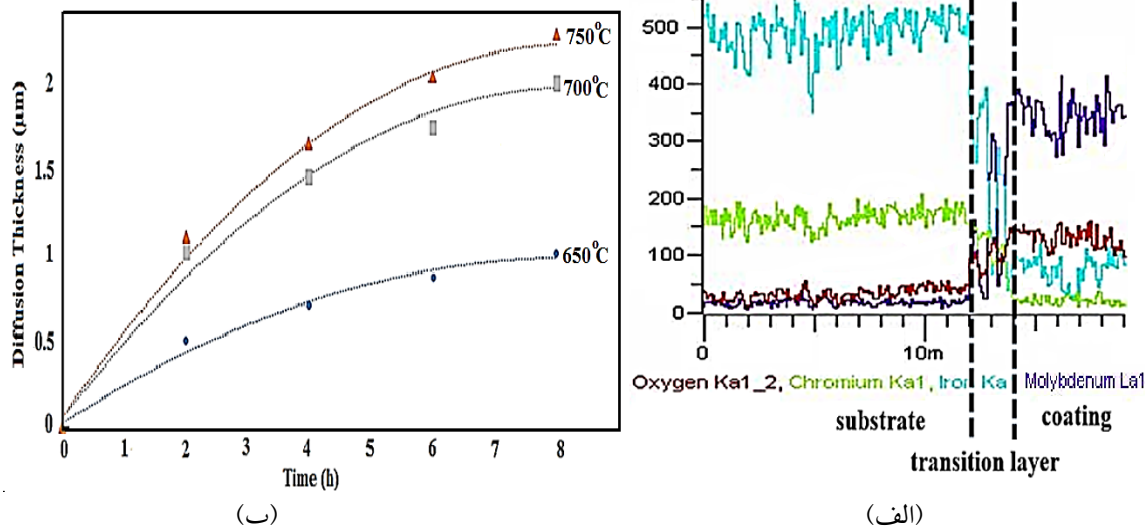
تعیین می‌گردد. بر اساس نتایج حاصل از تحلیل EDS از مقطع عرضی هر یک از پوشش‌ها (شکل ۴-الف) ضخامت لایه نفوذی برای هر یک از پوشش‌ها در زمان و دما مختلف تعیین می‌شود. شکل ۴-ب ضخامت لایه نفوذی را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد ضخامت لایه ایجاد شده با زمان یک رابطه سهموی (معادله ۱) دارد.

$$\frac{x^2}{t} = k \quad (1)$$

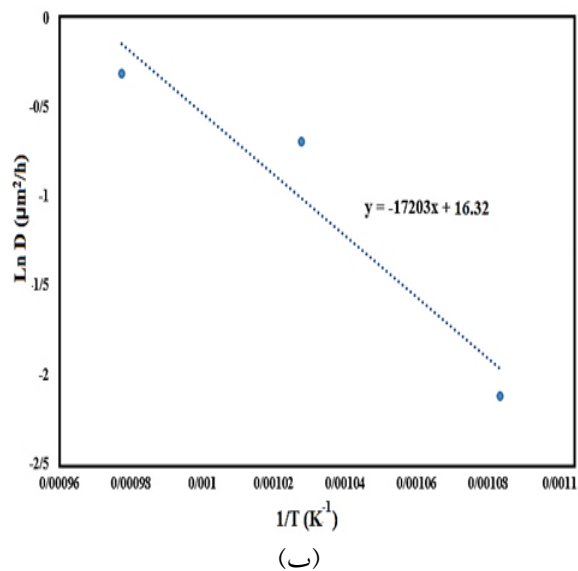
در این رابطه  $x$  ضخامت لایه نفوذی،  $t$  زمان عملیات و  $K$  ثابت نرخ رشد لایه نفوذی هست.

شکل ۳ تصویر SEM همراه تحلیل EDX از مقطع عرضی پوشش قبل و بعد از مرحله سولفور نمودن را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود هیچ‌گونه جدایش، ناپوستگی و تخلخلی بین زیرلایه و پوشش دیده نمی‌شود. ضخامت پوشش اعمال شده قبل و بعد از مرحله دوم  $50\mu\text{m}$  است و تغییر قابل توجهی در ضخامت پوشش با انجام سولفور نمودن مشاهده نمی‌شود که علت آن را به یکسانی دانسیته فازهای  $\text{MoO}_3$  و  $\text{MoS}_2$  ( $4 \sim 8 \text{ gr/cm}^3$ ) نسبت داده‌اند [۷]. بنابراین ضخامت نهایی پوشش  $\text{MoS}_2$  تنها به شرایط اعمال پوشش  $\text{MoO}_3$  وابسته می‌باشد. لایه نفوذی ایجاد شده در این روش عامل اصلی چسبندگی پوشش به زیرلایه می‌باشد. همچنین اعمال پوشش با ضخامت بالا نیز به واسطه عدم وجود تنش‌های پسماند به علت وجود شیب تدریجی ترکیبی در منطقه لایه نفوذی می‌باشد [۳]. بنابراین با توجه به اهمیت این لایه، در ادامه سنتیک رشد آن، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

به علت شعاع اتمی کمتر آهن ( $126 \text{ pm}$ ) نسبت به مولیبدن ( $139 \text{ pm}$ ) و همچنین فشردگی کمتر ساختار اکسید مولیبدن، میزان نفوذ آهن در اکسید مولیبدن بیش از نفوذ مولیبدن در فولاد می‌باشد؛ بنابراین ضخامت لایه نفوذی با تشخیص میزان نفوذ آهن



شکل (۴): (الف): تحلیل EDS از مقطع عرضی (رسوب‌دهی  $\text{MoO}_3$  در طی زمان ۶ ساعت و در دمای  $750^\circ\text{C}$ ) و (ب): ضخامت لایه نفوذی نسبت به زمان در دماهای مختلف با استفاده از تحلیل EDS از مقاطع عرضی نمونه‌ها

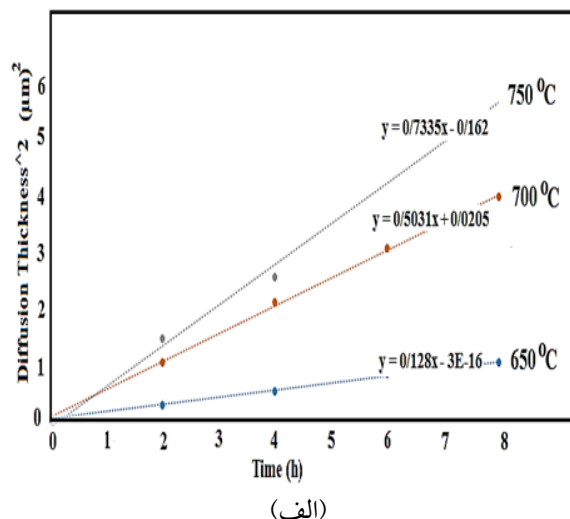


شکل (۵): (الف): تغییرات توان دوم ضخامت لایه نفوذی نسبت به زمان در دماهای مختلف و (ب): نمودار تغییرات  $\text{Ln}D$  برحسب  $1/T$

$$\text{Ln } D = \text{Ln } D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (۲)$$

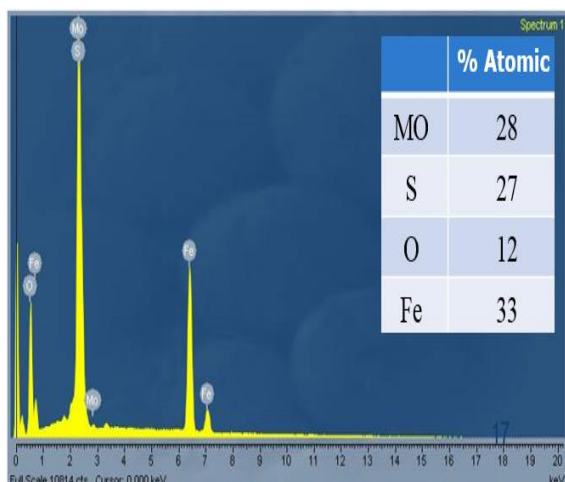
با توجه به نمودار ۵-ب مقدار  $D_0$   $1.2/25 \times 10^6 \mu\text{m}^2/\text{h}$  و مقدار  $Q$   $143 \text{ KJ/mol}$  به دست می‌آید. بنابراین یک رابطه نمایی بین  $D$  و  $T$ ، مطابق رابطه ۳ برقرار است:

با رسم نمودار توان دوم ضخامت با زمان نمودار شکل ۵-الف به دست می‌آید که به روشنی بیان‌کننده رابطه خطی بین  $x^2$  و  $t$  است. با توجه به ماهیت و دیمانسون  $k$  می‌توان پی برد که مقدار آن، شیب خطوط نمودار شکل ۵-الف بوده و در واقع همان ضریب نفوذ ( $D$ ) می‌باشد. در شکل ۵-الف مشاهده می‌گردد که با افزایش دما، مقدار ضریب نفوذ افزایش می‌یابد. با رسم تغییرات  $\text{Ln } D$  برحسب  $1/T$  در شکل ۵-ب مشاهده می‌شود که این تغییرات، خطی است:

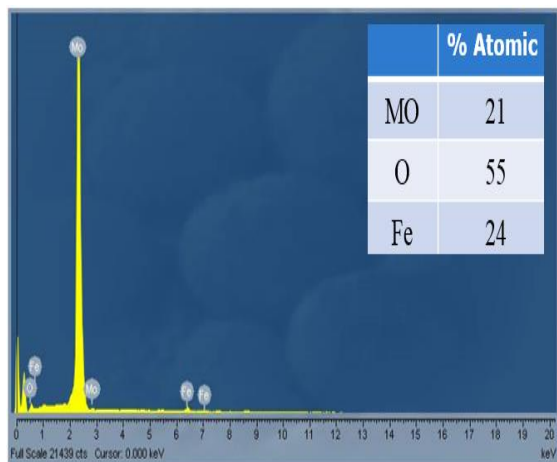




سولفورده نمودن موجب کاهش اکسیژن از ۵۵٪ به ۱۲٪ درصد شده که این امر باعث افزایش مقدار گوگرد در پوشش به ۲۷ درصد شود.



(الف)



(ب)

شکل (۷): آنالیز EDX از سطح نمونه پوشش داده شده: (الف): بعد از مرحله اول (ب): بعد از مرحله دوم رسوب دهی (۴h دمای ۷۵۰°C)

شکل ۸، الگوهای پراش اشعه ایکس پوشش ها قبل و بعد از مرحله سولفورده نمودن در دماهای ۶۵۰، ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی گراد در زمان ۴ ساعت را نشان می دهد. ملاحظه می شود که در دمای ۶۵۰°C علاوه بر فاز اورتورومبیک  $\text{MoO}_3$  و مونو کلینیک  $\text{MoO}_2$ ، فازهای  $\text{MoO}_{3-x}$  نیز در پوشش حضور دارند.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (۳)$$

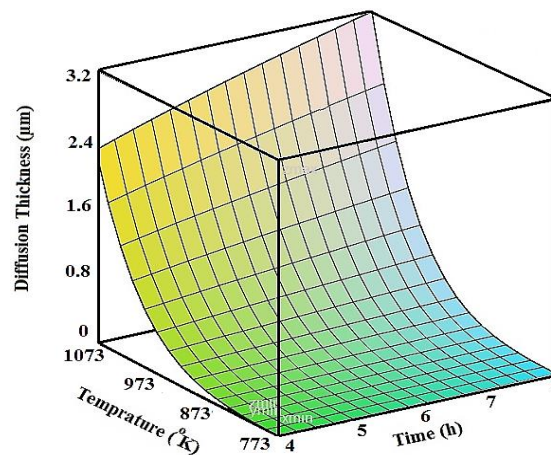
با جایگزینی مقادیر  $D_0$  و  $Q$  ضریب نفوذ آهن به درون ساختار اکسید مولیبدن در هر دمایی، از رابطه ۴ حاصل می گردد:

$$D = 12.25 \times 10^6 \exp\left(-\frac{17203}{T}\right) \quad (۴)$$

از رابطه ۱ و ۴، ضخامت لایه بر حسب دما و زمان حاصل می شود:

$$x = 3.5 \times 10^3 \times \sqrt{t \cdot \exp\left(-\frac{17203}{T}\right)} \quad (۵)$$

شکل ۶ سطحی سه بعدی از رابطه ضخامت با دما و زمان را نشان می دهد که با ترسیم رابطه ۵ حاصل می شود. هر چند چسبندگی بالای این روش به واسطه نفوذ ماده پوششی و زمینه در یکدیگر و ایجاد لایه میانی نفوذی می باشد اما با افزایش دما به واسطه ضریب انبساط حرارتی متفاوت فولاد ( $10^{-6} \sim 20^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) و تری اکسید مولیبدن ( $10^{-6} \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ترک های افقی در پوشش ایجاد می شود که این امر باعث محدود شدن امکان ایجاد پوشش با ضخامت لایه نفوذی بیشتر، می گردد [۸].

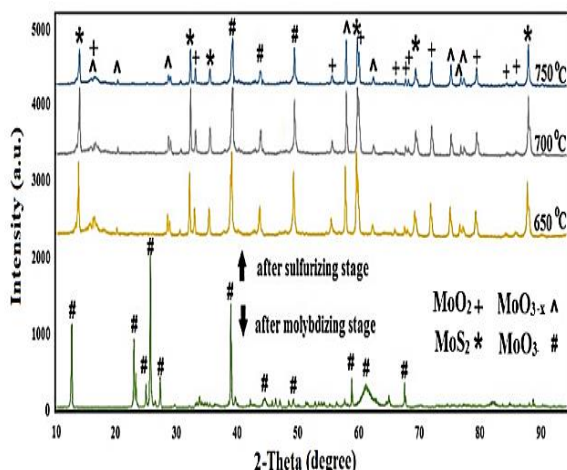


شکل (۶): سطح تغییرات لایه نفوذی ضخامت نسبت به تغییرات دما و زمان

شکل ۷ آنالیز EDX از سطح نمونه پوشش داده شده قبل و بعد از مرحله دوم رسوب دهی نشان می دهد. مشاهده می شود که عملیات

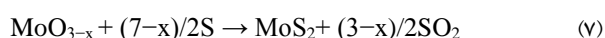
استاندارد بوده و تاکنون هیچ گونه کارت استاندارد برای فازهای مختلف  $\text{MoO}_{3-x}\text{S}_x$  ارائه نشده است. از کارت استاندارد 01-075-0912، 01-078-1069 و 01-074-0932 به ترتیب برای شناسایی پیک‌های مربوط به  $\text{MoO}_3$ ،  $\text{MoO}_2$  و  $\text{MoS}_2$  استفاده شد. بنابراین توسط روش نفوذ حرارتی لایه کامپوزیتی  $\text{MoO}_2/\text{MoS}_2$  بر روی سطح فولاد تشکیل می‌گردد. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد حضور ترکیبات اکسید مولیبدن در پوشش روانکار  $\text{MoS}_2$  برای خواص تریبولوژی پوشش نه تنها مضر نیست بلکه حضور این فاز در پوشش به مقدار ۳۰-۴۰ درصد در پوشش‌های  $\text{MoS}_2$  باعث ایجاد بالاترین مقاومت و طول عمر سایشی پوشش می‌شود. مطابق تحقیقات اخیر حضور  $\text{MoO}_3$  باعث افزایش چسبندگی و متراکم شدن پوشش می‌گردد. بنابراین در روش نفوذی با ایجاد لایه ترکیبی از  $\text{MoO}_3$  و  $\text{MoS}_2$  به گونه‌ای که مقدار  $\text{MoO}_3$  از سطح تا فصل مشترک پوشش به طور یکنواخت افزایش می‌یابد، پوششی کامپوزیتی با خواص روانکاری و سایشی مطلوب ایجاد می‌شود [۱۲-۱۳].

منحنی FTIR پوشش ایجاد شده بعد از ۴ ساعت سولفورده نمودن در  $750^\circ\text{C}$  در شکل ۹ ارائه شده است. وجود پیک‌هایی در محدوده انرژی ارتعاشی پیوندهای مولیبدن با گوگرد و اکسیژن مؤید فازهای تعیین شده در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه می‌باشد.

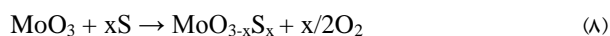


شکل (۸): الگوهای پراش اشعه ایکس پوشش قبل و بعد از مرحله سولفورده نمودن طی زمان ۴ ساعت و دماهای مختلف

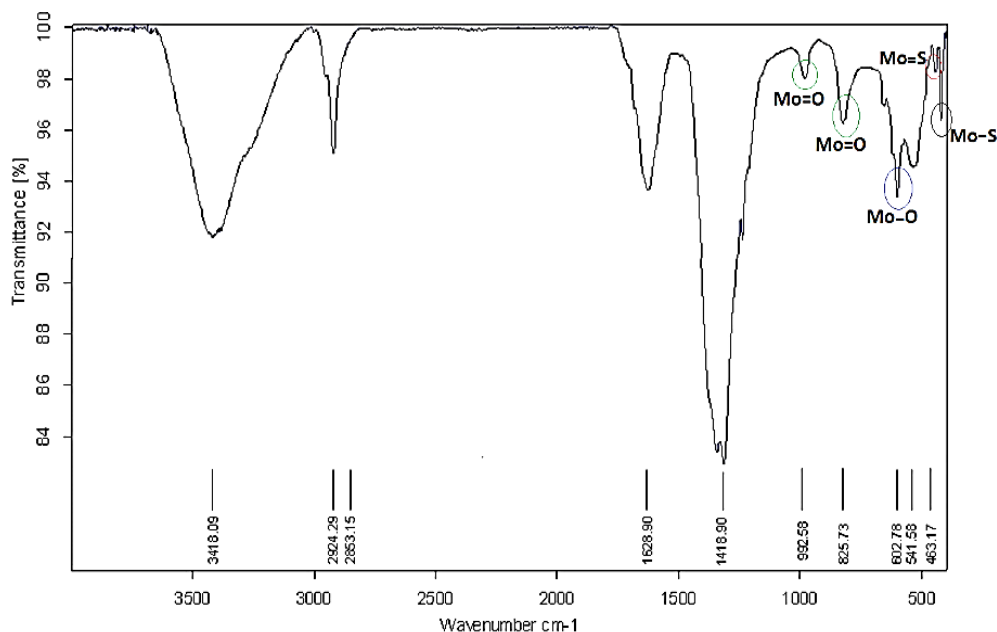
میانی و غیر تعادلی  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ،  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ،  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ،  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ،  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ ،  $\text{Mo}_9\text{O}_{25}$  و ... بوده که همزمان با کاهش ظرفیت مولیبدن از ۶ به ۴ و تبدیل آن به فاز پایدار  $\text{MoO}_2$  در پوشش ایجاد می‌گردد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دمای سولفورده نمودن از  $650^\circ\text{C}$  به  $700^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، مقدار و شدت پیک‌های مربوط به  $\text{MoS}_2$  افزایش می‌یابد. بنابراین تبدیل پیش‌ماده  $\text{MoO}_3$  به  $\text{MoS}_2$  در طی چندین مرحله و مطابق معادله‌های ۶ و ۷، در دماهای مختلف صورت می‌گیرد.



مطابق تحقیقات انجام شده معادله ۶ در محدوده دمایی حدود  $400^\circ\text{C}$  -  $600^\circ\text{C}$  انجام می‌شود و با افزایش دما بالاتر از  $600^\circ\text{C}$  معادله ۷ با نرخ بیشتری صورت می‌گیرد. بنابراین برای تبدیل کامل  $\text{MoO}_2$  به  $\text{MoS}_2$  نیازمند انجام عملیات سولفورده نمودن در دما و زمان‌های بالاتر است، اما با توجه به محدودیت دمایی زیرلایه و دمای ذوب پوشش و ایجاد ترک در منطقه میانی پوشش در دماها و زمان‌های بیشتر ( $750^\circ\text{C}$ ، ۴h) امکان ایجاد پوشش خالص  $\text{MoS}_2$  بر روی سطح فولاد توسط این روش مقدور نیست. همچنین در برخی منابع، امکان تشکیل فازهای میانی  $\text{MoO}_{3-x}\text{S}_x$  را همزمان با کاهش  $\text{MoO}_3$ ، توسط گوگرد مطابق معادله ۸ در پوشش محتمل دانسته‌اند [۹-۱۱].



بنابراین امکان ایجاد فازهای  $\text{MoO}_{3-x}\text{S}_x$  نیز همچون  $\text{MoO}_{3-x}$  وجود دارد. اما تشخیص این فازهای میانی که در زمان‌های اولیه پوشش دهی و در دماهای کم ایجاد می‌شود، توسط روش XRD مقدور نیست چراکه پیک‌های مشاهده شده در منحنی‌های XRD مطابق کارت‌های استاندارد موجود دقیقاً در زوایای  $2\theta$  مورد نظر نشان داده نشده زیرا  $\text{MoO}_{3-x}$  و  $\text{MoO}_{3-x}\text{S}_x$  از لحاظ انرژی نیمه پایدار بوده و تنها تعداد خاصی از ترکیبات  $\text{MoO}_{3-x}$  دارای کارت

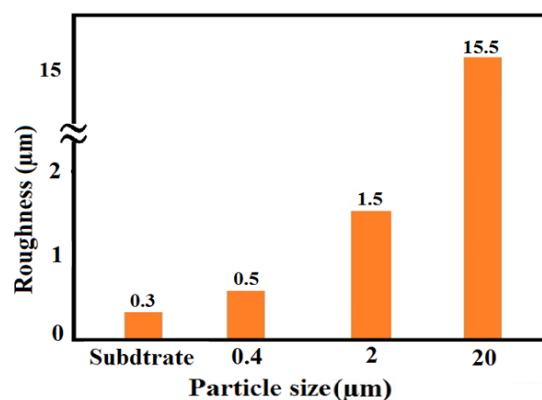


شکل (۹): منحنی FTIR پوشش نهایی پوشش ایجاد شده بعد از ۴ ساعت سولفور نمودن در ۷۵۰ °C

مدت زمان ۴ ساعت آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دمای سولفور نمودن مقدار اندازه دانه افزایش می یابد. با افزایش دما انرژی و تحرک اتم ها افزایش می یابد، بنابراین سرعت رشد افزایش یافته و اندازه دانه بزرگ می شود. در واقع مکانیسم عمل رشد اندازه دانه شامل مهاجرت سریع مرز دانه ها و در نتیجه به وجود آمدن دانه های بزرگ تر است. با توجه به اینکه محدوده دمای سولفور نمودن بالاتر از  $0.7T_m$  می باشد در این حالت نیروی محرکه یا عامل ترمودینامیکی رشد دانه ها، همان انرژی مرز دانه ها است، بدین صورت که با درشت شدن دانه ها، مرز دانه ها کاهش می یابد و بنابراین انرژی داخلی آن نیز کاهش خواهد یافت.

یکی از محدودیت های فرایند نفوذی، رشد اندازه دانه در ریزساختار و اعوجاج در ابعاد قطعه در اثر بالا بودن دما می باشد. بنابراین این روش در اعمال دمای مناسب سولفور نمودن دارای محدودیت جدی است.

در شکل ۱۰ مقادیر زبری سطح در اندازه ذرات پودر اولیه ارائه شده است. با توجه به اینکه زبری سطح زیر لایه قبل از اعمال پوشش دهی ۰/۲ می باشد، بنابراین اعمال پوشش دهی توسط روش نفوذ حرارتی باعث افزایش زبری سطح می گردد. با کاهش ذرات زبری سطح نیز کاهش می یابد چراکه اختلاف پستی بلندی ها که به اندازه ذرات پوشش وابسته می باشد، کاهش می یابد.

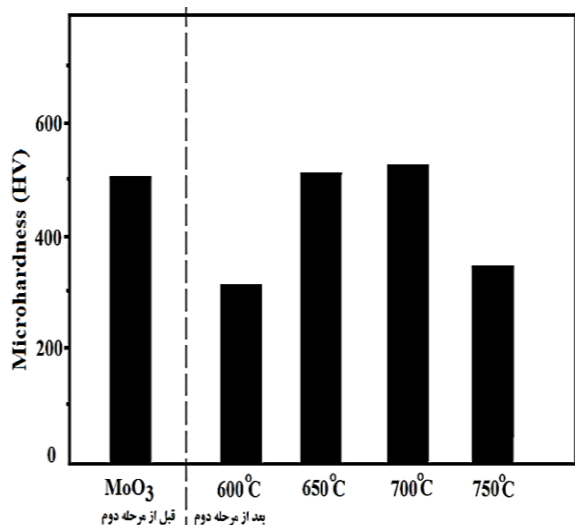


شکل (۱۰): مقادیر زبری سطح زیر لایه و پوشش ها در اندازه متفاوت ذرات پودر اولیه

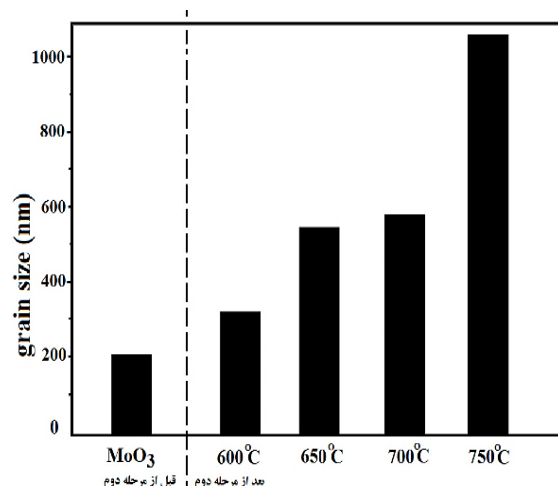
در شکل ۱۱ مقادیر اندازه دانه پوشش ها (بر اساس رابطه شرر) قبل و بعد از مرحله دوم در دماهای مختلف سولفور نمودن در



همچنین رشد اندازه دانه به علت افزایش دمای حرارت دهی، مقدار سختی پوشش افت زیادی می‌نماید [۱۴-۱۵].



شکل (۱۲): مقادیر سختی پوشش‌ها قبل و بعد از مرحله دوم در دماهای مختلف سولفورده نمودن



شکل (۱۱): مقادیر اندازه دانه پوشش‌ها قبل و بعد از مرحله دوم در دماهای مختلف سولفورده نمودن

#### ۴- نتیجه گیری

۱- با استفاده از روش نفوذ حرارتی می‌توان پوشش روانکار دی سولفید مولیبدن را طی دو مرحله، مولیبدن نمودن و سپس سولفورده نمودن بر روی سطح فولاد اعمال نمود.

۲- پوشش ایجادشده حاوی فازهای MoS<sub>2</sub> و MoO<sub>3-x</sub> که با افزایش دما و زمان مرحله سولفورده نمودن درصد فاز MoS<sub>2</sub> در پوشش افزایش می‌یابد.

۳- لایه ایجادشده بر روی سطح پیوسته و یکنواخت که ضخامت آن برابر ضخامت لایه ایجادشده در مرحله مولیبدن نمودن است که بسته به شرایط دما و زمان اعمال شده در این مرحله، ۲۰-۵۰ میکرومتر می‌باشد.

۴- رابطه بین زمان و ضخامت لایه نفوذی بین سطح و پوشش در هر دمایی به صورت سهموی است.

۵- ریز سختی لایه ایجادشده وابسته به زمان و دمای مرحله سولفورده نمودن بوده که مقدار آن ۵۵۰-۳۵۰ ویکرز است.

۶- ایجاد پوشش روانکار دی سولفید مولیبدن توسط روش نفوذی حرارتی بر روی فولاد باعث افزایش زبری سطح شده که مقدار

مقادیر سختی پوشش‌ها قبل و بعد از مرحله دوم در دماهای مختلف سولفورده نمودن در مدت‌زمان ۴ ساعت در شکل ۱۲ آورده شده است. ارتباط دما بر سختی را می‌توان توسط رابطه Hall-Petch با اندازه دانه توجیه نمود. که بر طبق این رابطه با کاهش اندازه دانه سختی و استحکام ماده نیز افزایش می‌یابد. اما با مقایسه نمودارهای شکل ۱۱ و ۱۲ برخلاف انتظار، مقدار سختی پوشش با افزایش اندازه دانه کاهش نمی‌یابد. همان‌طور که در نمودار XRD پوشش‌ها در دماهای مختلف سولفورده نمودن (شکل ۸) مشاهده شد، فازهای غیرتعادلی میانی MoO<sub>3-x</sub> در محدوده ۶۰۰-۷۰۰°C ایجاد می‌شوند. با توجه به خروج اکسیژن از فضای ساختار بلوری اورتورومبیک MoO<sub>3</sub> و ایجاد فضای خالی، دانسیته کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش دما تا محدوده دمایی ۶۵۰°C سختی کاهش می‌یابد که علت آن رشد اندازه دانه و ایجاد فازهای غیر تعادلی MoO<sub>3-x</sub> می‌باشد. اما با پیدایش فاز پایدار و فشرده مونوکلینیک MoO<sub>2</sub> با دانسیته بالا (۴~۴۶ gr/cm<sup>3</sup>) که مطابق تحقیقات انجام‌شده داری سختی بالاتری نسبت به سایر ترکیبات اکسید مولیبدن می‌باشد، بنابراین سختی پوشش با افزایش دما تا ۷۰۰°C کاهش نمی‌یابد. اما در دمای ۷۵۰°C با توجه به تشکیل فاز هگزاگونال MoS<sub>2</sub> با دانسیته کمتر (۴~۷ gr/cm<sup>3</sup>) و نیز سختی کمتر آن نسبت به MoO<sub>2</sub> و

synthesis of thick molybdenum disulphide coatings on steel substrates”, Surface and Coatings Technology, Vol. 180, pp. 113-117, 2004.

[8] R. C. Ropp, Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds: Elsevier Science, 2012.

[9] X. M. Wei & H. C. Zeng, “Sulfidation of single molecular sheets of MoO<sub>3</sub> pillared by bipyridine in nanohybrid MoO<sub>3</sub> (4, 4'-bipyridyl) 0.5”, Chemistry of Materials, Vol. 15, pp. 433-442, 2003.

[10] A. Hernández-Ramírez & I. Medina-Ramirez, Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications: Springer International Publishing, 2014.

[11] T. Weber, J. Muijsers, J. Van Wolput, C. Verhagen & J. Niemantsverdriet, “Basic reaction steps in the sulfidation of crystalline MoO<sub>3</sub> to MoS<sub>2</sub>, as studied by X-ray photoelectron and infrared emission spectroscopy”, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 100, pp. 14144-14150, 1996.

[12] P. W. Centers, “Molybdenum disulfide - molybdenum oxide lubricants”, ed: Google Patents, 1989.

[13] Y. Zhao, Y. Zhang, Z. Yang, Y. Yan & K. Sun, “Synthesis of MoS<sub>2</sub> and MoO<sub>2</sub> for their applications in H<sub>2</sub> generation and lithium ion batteries: a review”, Science and Technology of Advanced Materials, 2016.

[14] A. R. West, Solid State Chemistry and Its Applications: Wiley, 1987.

[15] C. f. D. Data, A. S. f. Testing & Materials, Powder Diffraction File Search Manual for Frequently Encountered Phases: Inorganic and Organic, Alphabetical, Hanawalt, Fink, 1979: The Centre, 1979.

آن وابسته به اندازه ذره پودر اکسید مولیبدن در مرحله اول رسوب‌دهی می‌باشد.

## ۵- مراجع

[1] J. Yang, Y. Jiang, J. Hardell, B. Prakash & Q.-F. Fang, “Influence of service temperature on tribological characteristics of self-lubricant coatings: A review”, Frontiers of Materials Science, Vol. 7, pp. 28-39, 2013.

[2] I. Efeoglu, “Sputtering MoS<sub>2</sub>-based Coatings”, in Encyclopedia of Tribology, ed: Springer, pp. 3233-3252, 2013.

[۳] ح. شفیی، ح. شفیی و ع. شفیی، “بررسی و مطالعه سختی و رفتار سایشی سه پوشش TiN، TiCN و TiN-TiCN اعمال شده بر روی فولاد ابزار D2 به روش تبخیر پرتو الکترونی EB-PVD”، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۱، صفحه ۱۴۱-۱۴۱، بهار، ۱۳۹۴.

[4] G. V. Karpenko & A. Aladjem, “Influence of diffusion coatings on the strength of steel: Freund Pub. House”, Aldermansdorf, Switzerland: sole distributor, Trans Tech Publications, 1979.

[5] H. Wang, B. Xu & J. Liu, “Micro and nano sulfide solid lubrication”, Springer Science and Business Media, 2013.

[6] J. W. Hastie, “Characterization of High Temperature Vapors and Gases”, Proceedings of the 10th Materials Research Symposium Held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, September 18-22, 1978: U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1979.

[7] S. Voronin, O. Smorygo, P. Bertrand, I. Smurov, N. Smirnov & Y. Makarov, “Thermal-diffusion