

ارزیابی پوشش نانو کامپوزیت Ni-P-TiO₂ سنتز شده از طریق فرآیند ترکیبی الکترولس / سل-ژل

محمد قادری

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

سید محمود منیرواقفی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۳/۰۵/۰۳ - پذیرش مقاله: ۹۳/۰۸/۲۰)

چکیده

در تحقیق حاضر یک فرآیند نوین برای تولید پوشش کامپوزیت نانو ساختار فلز-اکسید ارایه شده است. این روش ترکیبی از سل-ژل و فرآیند آبکاری الکترولس به منظور توزیع یکنواخت تر نانو ذرات اکسید در پوشش است. سل TiO₂ به درون حمام آبکاری الکترولس Ni-P با یک سرعت کنترل شده اضافه و پوشش نانو کامپوزیت Ni-P-TiO₂ بر روی زیرلایه آلیاژ AZ31 تشکیل شد. ساختار پوشش بدست آمده بصورت کریستالی بوده و اندازه ذرات TiO₂ در حدود ۱۵nm ارزیابی شد. تصاویر TEM از سطح مقطع نمونه‌ها نشان داد که نانو ذرات بصورت یکنواخت تری در ساختار پوشش توزیع شد. این تکنیک تاثیر مثبتی در جلوگیری از آگلومره شدن نانو ذرات در زمینه پوشش دارد. میکروسختی پوشش در فرآیند ترکیبی الکترولس و سل-ژل و روش معمول افزودن مستقیم پودر نانو ذره بترتیب ۱۰۲۵ و HV₂₀₀ ۷۱۰ بود. واژه‌های کلیدی: آبکاری الکترولس، پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂، توزیع نانو ذرات، سل-ژل، میکروسختی.

Evaluation of nano-composite coatings Ni-P-TiO₂ synthesized By combined electroless/sol-gel process

M. Ghaderi

Young Researchers and Elite Club, Najafabad Branch, Islamic Azad University

S. M. Monirvaghefi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

(Received 25 July 2014, accepted 11 November 2014)

Abstract

In the present study, a new process for the production of nano-structured composite coating of metal - oxide has been presented. Novel electroless composite combines sol-gel and electroless plating process to prepare highly dispersive oxide nano-particle reinforced composite coatings. Transparent TiO₂ sol was added into the standard electroless plated Ni-P solution at a controlled rate to produce Ni P-TiO₂ nano-composite coatings on AZ31 substrate. The coating was found to have a crystalline structure. The nano-sized TiO₂ particles (~15 nm) were well dispersed into the Ni-P coating matrix during the co-deposition process. This technique can effectively avoid the agglomeration of nano-particles in the coating matrix. As a result, the micro-hardness of the composite coatings were significantly increased to ~1025 HV₂₀₀ compared to ~710 HV₂₀₀ of the conventional electroless coatings produced with solid particle mixing methods.

Keywords: Electroless plating, Ni-P-TiO₂ composite coatings, Nano-particle dispersion, sol-gel, Microhardness.

E-mail of corresponding author: mo.ghaderi@yahoo.com

مقدمه

آبکاری الکترولس Ni-P همراه با نانو ذرات SiO₂, Al₂O₃ و TiO₂ منجر به افزایش میکروسختی و مقاومت به سایش پوشش می‌شود. توزیع یکنواخت ذرات فاز دوم در پوشش سبب افزایش یکنواختی رسوب، سختی و مقاومت به سایش پوشش می‌شود [۱-۴]. خواص پوشش کامپوزیتی به جنس، اندازه ذرات و توزیع آن در زمینه پوشش بستگی دارد [۵]. پوشش‌های کامپوزیتی شامل ذرات سرامیکی به عنوان فاز تقویت کننده کاربردهای گسترده‌ای به‌ویژه خواص ضدسایش، ضداصطکاک دارند [۶]. تاکنون پوشش‌های کامپوزیتی نظیر Ni-P-TiO₂ [۵]، Ni-P-ZrO₂ [۷-۹]، Ni-P-SiC [۱۰] و Ni-P-Al₂O₃ [۱۱] با استفاده از روش افزودن مستقیم پودر ذرات در حین فرآیند آبکاری الکترولس تشکیل شده است. [۱۲].

به منظور بدست آوردن توزیع یکنواخت ذرات سرامیکی، پودر کامپوزیتی داخل محلول به وسیله عامل ترکننده، تزریق هوا و یا لرزش صوتی بصورت معلق نگه داشته می‌شود. مواد فعال کننده سطح اغلب برای جلوگیری از آگلومره شدن به محلول اضافه می‌شوند [۱۲]. به علت سطح بیشتر ذرات نانو نسبت به ذرات بزرگتر، معلق نگه داشتن و توزیع یکنواخت ذرات در داخل حمام آبکاری دشوار است. انرژی بالای سطح منجر به آگلومره شدن ذرات کامپوزیتی در ساختار می‌شود. استفاده از ترکیبات ترکننده و فعال کننده‌های سطحی تا حدودی این مشکل را می‌تواند رفع کند.

امروزه استفاده از آبکاری الکترولس به همراه فرآیند سل-ژل کمک می‌کند تا ذرات کامپوزیتی نانو اکسید در پوشش توزیع یکنواخت‌تری داشته باشند [۱۳]. محلول ژل شامل اجزای سرامیکی بطور مستقیم به محلول الکترولس نیکل با یک سرعت کنترل شده اضافه می‌شود. نانو ذرات سرامیکی از محلول سل تشکیل شده و به همراه نیکل روی سطح زیرلایه به صورت فلز-نانو ذره سرامیکی رسوب می‌یابد.

هدف از این مطالعه سنتز و بررسی تشکیل پوشش الکترولس Ni-P به همراه نانو کامپوزیت TiO₂ با استفاده از تکنولوژی سل-ژل و نیز مقایسه آن با روش مستقیم افزودن پودر نانو ذره TiO₂ در حمام الکترولس Ni-P به منظور بررسی اندازه و توزیع نانو ذرات TiO₂ در پوشش است.

مواد و روش‌ها

نمونه آلیاژ منیزیم تجاری AZ31 به ابعاد ۱۵×۱۰×۳ mm شامل ترکیب (wt.%) ۲/۳۳ آلومینیم، ۱/۲۷ روی، ۰/۶۸ منگنز، ۰/۶۸ آهن و مابقی منیزیم به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌ها با کاغذ سنباده از شماره ۶۰ تا ۱۲۰۰ سنباده زده و سپس توسط روش آلتراسونیک در محلول استون چربی‌زدایی شد. پیش عملیات آبکاری الکترولس شامل شستشو زیرلایه در محلول بازی شامل NaOH ۵۰g/l و Na₃PO₄.12H₂O ۱۰g/l در دمای ۶۰°C به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. اسیدشویی در محلول CrO₃ ۱۲۵g/l و HNO₃ ۱۱۰g/l در دمای محیط به مدت ۵۰ ثانیه صورت گرفت. فعال‌سازی سطح توسط محلول HF 40% ۳۸۵ml/l در دمای محیط به مدت ۱۰ دقیقه انجام گرفت. در پایان، شستشو توسط آب مقطر قبل از انتقال به حمام الکترولس انجام شد.

در این پژوهش از دو روش برای رسوب پوشش Ni-P-TiO₂ استفاده شد. روش اول (CEC^۱) که در این روش پودر نانو ذرات TiO₂ مستقیماً به حمام الکترولس افزوده می‌شود و بطور همزمان پوشش Ni-P همراه با ذرات TiO₂ بر روی سطح زیرلایه رسوب می‌کند. روش دوم (NEC^۲) که از ترکیب دو فرآیند آبکاری الکترولس و سل-ژل تشکیل شده است و برای رسوب پوشش کامپوزیتی استفاده می‌شود. در این روش یک سل مشخص به حمام الکترولس با سرعت کنترل شده افزوده و پس از

¹ - Conventional Electroless Composite

² - Novel Electroless Composite

(TEM) به منظور بررسی و مقایسه توزیع نانو ذرات TiO₂ با دو روش آبرکاری در این تحقیق با استفاده از دستگاه PHILIPS EM 208 ارزیابی شد. از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل PW1800 برای شناسایی فازهای پوشش استفاده شد.

جدول ۱. ترکیب و پارامترهای فرآیند.

مقدار	شرایط حمام و پارامترها
۱۵ g/l	NiSO ₄ ·6H ₂ O
۱۴ g/l	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O
۱۳ g/l	NaCH ₃ COO
۱۲ ml/l	(۴۰٪) HF
۸ g/l	NH ₄ HF ₂
۱ mg/l	تیواوره
۱۲۰ ml/l	سل TiO ₂
~ ۸۰°C	دما
۶/۴	pH
۹۰ min	زمان

نتایج

شکل ۱ مورفولوژی سطح پوشش الکتروسل Ni-P و پوشش کامپوزیت Ni-P-TiO₂ را نشان می‌دهد. مورفولوژی پوشش‌ها ساختار گل‌کلمی شکل دارد. برخی از تخلخل‌های بوجود آمده در پوشش الکتروسل Ni-P شاید به دلیل تشکیل H₂ در حین فرآیند آبرکاری است (علامت پیکان مشخص شده در شکل ۱-الف). در شکل ۱-ب مشاهده می‌شود که نانو ذرات TiO₂ در پوشش CEC به صورت آگلومره تشکیل شده است. از مقایسه تصاویر پوشش‌های CEC و NEC مشخص می‌شود که ذرات آگلومره TiO₂ در سطح پوشش NEC تشکیل نشده است. (شکل ۱-ج).

شکل ۲ تصویر SEM سطح مقطع و اسکن خطی EDS توزیع کمیت عنصری سه پوشش الکتروسل Ni-P و

فرآیندهای هیدرولیز پوشش Ni-P همراه با نانو ذره TiO₂ رسوب می‌یابد.

سل TiO₂ از روش توضیح داده شده در زیر [۱۴] شامل ۸/۶۸ ml تترابوتیل اورتاتینانات (Ti(OBu)₄) حل شده در محلول ۳۵ ml اتانول و ۲/۸۲ ml دی‌اتانول‌آمین (DEA) استفاده شده است. بعد از همزدن مغناطیسی به مدت دو ساعت با افزودن محلول ۰/۴۵ ml آب دی‌یونیزه و ۴/۵ ml اتانول هیدرولیز انجام شد. ترکیب حمام آبرکاری و پارامترهای استفاده شده در این تحقیق در جدول ۱ آورده شده است. بعد از پیش‌عملیات، نمونه‌های AZ31 به داخل حمام منتقل شد. محلول سل TiO₂ با یک سرعت کنترل شده به حمام اضافه شد. همزمان محلول با سرعت ۲۰۰ r/min توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد. پوشش الکتروسل Ni-P و پوشش نانو کامپوزیت الکتروسل Ni-P-TiO₂ با دو فرآیند تولید متفاوت برای شناسایی خواص مقایسه شدند. پوشش الکتروسل Ni-P-TiO₂ با استفاده از روش CEC شامل ۵g/l TiO₂ (همان غلظت مولی محلول سل TiO₂) آبرکاری شد. مطابق داده‌های بدست آمده توسط شرکت (سیگما) ذرات نانو ساختار TiO₂ دارای قطر میانگین ۲۵ nm است.

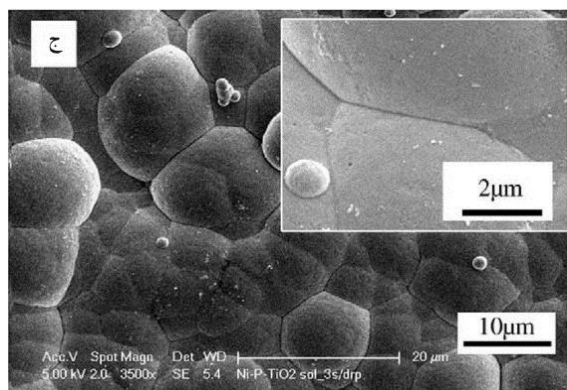
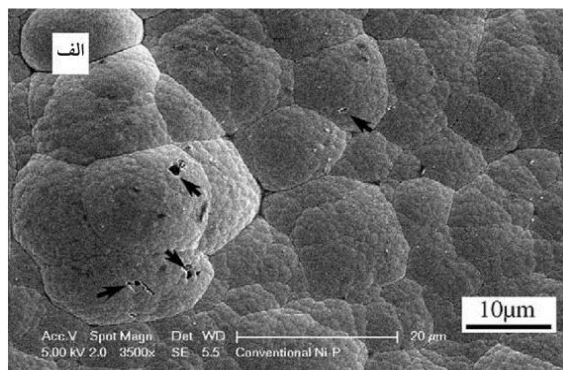
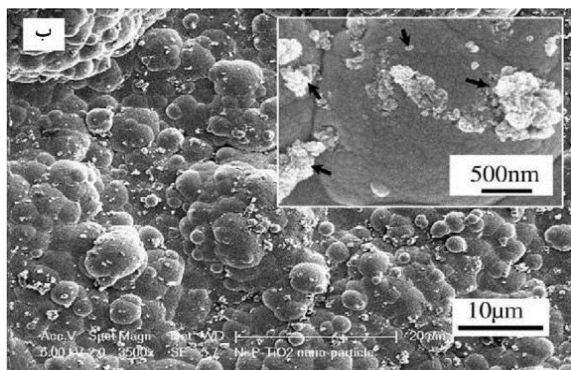
محلول سل شامل اجزای آلی اتانول، DEA و باتونول (هیدرولیز شده از (Ti(OBu)₄) است. به منظور بررسی اثر اجزای آلی پوشش بر روی ساختار و خواص مکانیکی پوشش، مقادیر ml/l ۸/۸۹ اتانول، ml/l ۶/۶ DEA و ml/l ۲/۲۰ Ti(OBu)₄ به محلول پوشش اضافه شد. غلظت ذرات TiO₂ در پوشش کامپوزیت توسط معادله زیر محاسبه شد:

$$C = \frac{\text{وزن پوشش}}{\text{وزن (TiO}_2\text{)}} \times 100 \quad (1)$$

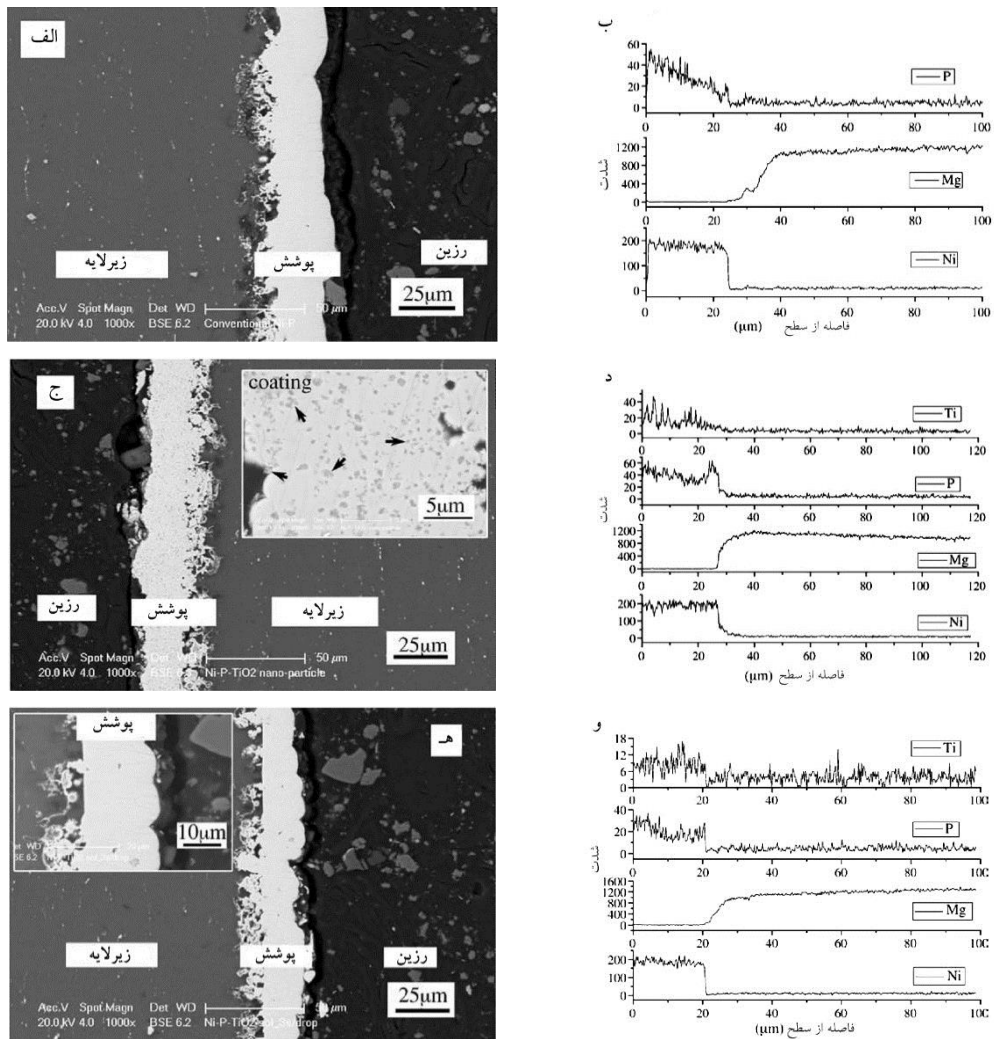
ارزیابی مورفولوژی سطح و سطح مقطع پوشش‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل Mira 3-XMU و آنالیز کمی EDAX انجام گرفت. همچنین تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری

پوشش CEC و NEC به صورت نوسانی است. تصاویر TEM سه پوشش الکترولس Ni-P و الکترولس Ni-P-TiO₂ به دو روش CEC و NEC را در شکل ۳ نشان داده شده است. پوشش الکترولس Ni-P بسته به میزان فسفر دارای مخلوطی از ساختار کریستالی و آمورف است [۳]. شکل ۳-الف نشان می‌دهد ساختار کریستالی تشکیل نشده است. تصویر TEM پوشش CEC نشان می‌دهد که ذرات TiO₂ را بصورت ذرات بزرگ آگلومره در حدود ۵۰۰nm رسوب یافته است (شکل ۳-ب). علامت پیکان در شکل ۳، ذرات TiO₂ در پوشش را نشان می‌دهد. اندازه ذرات TiO₂ در پوشش NEC حدود ۱۵nm بدست آمده است. توزیع ذرات TiO₂ نسبت به روش CEC یکنواخت‌تر است.

الکترولس Ni-P-TiO₂ به دو روش CEC و NEC را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است ضخامت پوشش‌های الکترولس Ni-P و پوشش‌های الکترولس Ni-P-TiO₂ به روش‌های CEC و NEC به ترتیب برابر ۲۵، ۲۵ و ۲۰μm است (شکل ۲-الف، ج، ه). ناهمواری موجود در مشترک پوشش-زیرلایه شاید در حین فرآیند اسیدشویی در محلول‌های اسیدی بوجود آمده است. ذرات TiO₂ بصورت آگلومره در (نقاط نشان داده شده در شکل ۲-ج). درحالی‌که آگلومره شدن ذرات TiO₂ در پوشش NEC قابل مشاهده نیست (شکل ۲-ه). ذرات TiO₂ در این روش آبرکاری مشاهده نمی‌شود. این موضوع شاید به دلیل اندازه بسیار ریز ذرات TiO₂ و یا مقدار کم عنصر تیتانیم ۳/۷±۰/۴ wt.% در پوشش است. آنالیز عنصری اسکن خطی EDS از سطح مقطع پوشش نشان می‌دهد که Ni، P و Ti را در سرتاسر پوشش رسوب کرده است. (شکل ۲-د، و). توزیع عنصر تیتانیم در هر دو



شکل ۱. مورفولوژی سطح پوشش‌های الکترولس (الف) پوشش الکترولس Ni-P، (ب) پوشش Ni-P-TiO₂ CEC، (ج) پوشش Ni-P-TiO₂ NEC.

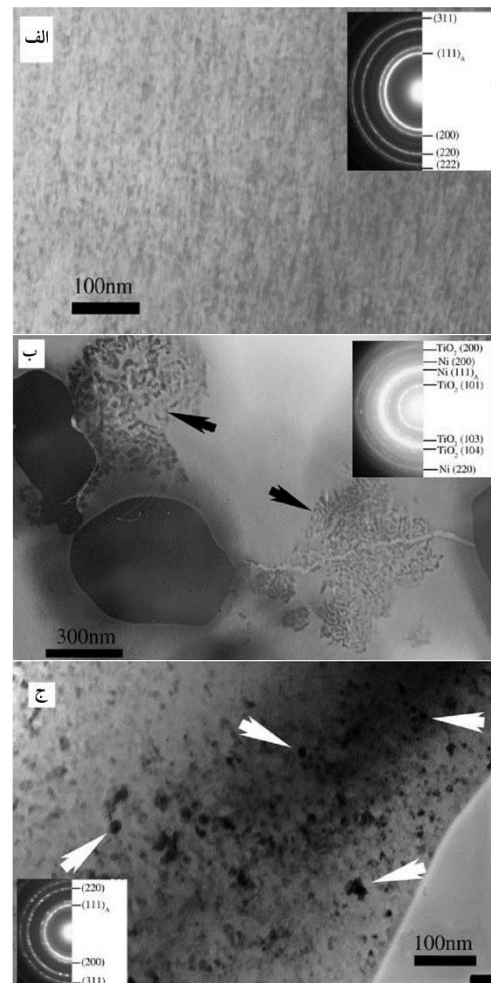


شکل ۲. تصاویر سطح مقطع پوشش الکتروپوشی به همراه آنالیز عنصری EDS. الف، ب) پوشش الکتروپوشی Ni-P، ج، د) پوشش Ni-P-TiO₂، ه و) پوشش TiO₂ NEC

میکروسختی سه پوشش مورد مطالعه در این تحقیق در شکل ۶ آورده شده است. بیشترین سختی پوشش مربوط به پوشش NEC و حدود $110 \pm 25 \text{ HV}_{200}$ است. به منظور بررسی بهترین شرایط برای پوشش دهی ترکیبی الکتروپوشی و سل-ژل، پارامترهای اجزای آلی سل مورد استفاده تغییر داده شده است. شکل ۷ و جدول ۲ تاثیر اجزای آلی را بر روی ساختار فازی و سختی پوشش نشان می‌دهد. با افزودن DEA و $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ به سل فازهای نیکل با صفحات (۲۰۰) و (۲۲۰) ایجاد شده است.

شکل ۴ مورفولوژی و الگوی پراش الکترونی نانو ذرات TiO₂ دو نوع پوشش NEC و CEC را نشان می‌دهد. پوشش CEC دارای ساختار کریستالی با اندازه ذرات حدود ۱۰ nm است که به صورت کلوخه‌ای در تصویر TEM شکل ۴-الف تشکیل شده است. ذرات TiO₂ در پوشش NEC با توزیع یکنواختتری رسوب یافته است (شکل ۴-ب). الگوی پراش الکترونی شکل ۴-ب تایید می‌کند که نانو ذرات آمورف TiO₂ در پوشش الکتروپوشی پخش شده است. شکل ۵ منحنی XRD سطح سه نوع پوشش را نشان می‌دهد.

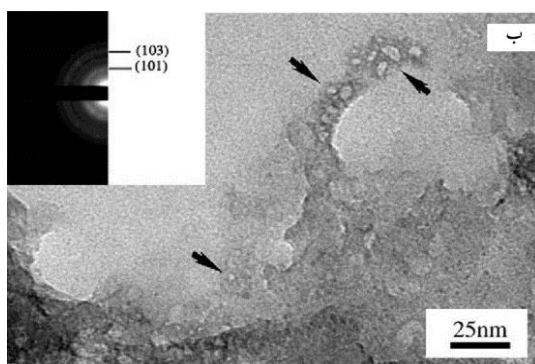
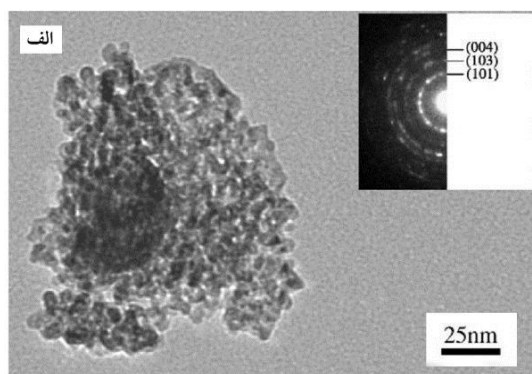
سل به درون حمام بیشتر شود منجر به ایجاد ماکرومولکول‌های آگلومره تیتانیم می‌شود و این باعث کاهش فرآیند پلیمریزاسیون تحت تاثیر اتانول و DEA می‌شود. مطابق نتایج گاپا و همکارانش [۱۷] و تانگ و همکارانش [۱۸] فرآیند تراکم یون‌های ماکرومولکول تیتانیم قبل از تکمیل فرآیند هیدرولیز شروع می‌شود و از تشکیل ساختار منظم جلوگیری می‌کند. اکنون اگر سرعت افزودن سل به حمام کنترل شده باشد از تشکیل ماکرومولکول‌های آگلومره تیتانیم جلوگیری می‌شود. بنابراین منجر به تشکیل ذرات آمورف TiO₂ در ساختار می‌شود. هنگامی که نانو ذرات TiO₂ تشکیل می‌شود، برخی از آنها مستقیماً روی سطح زیرلایه رسوب می‌کنند. در نهایت Ni-P با ذرات کوچک TiO₂ و با توزیع یکنواخت رسوب می‌کند (شکل ۳-ج).



شکل ۳. تصویر TEM پوشش الکتروکترولس؛ (الف) پوشش الکتروکترولس؛ (ب) CEC پوشش Ni-P-TiO₂ و (ج) NEC پوشش Ni-P-TiO₂.

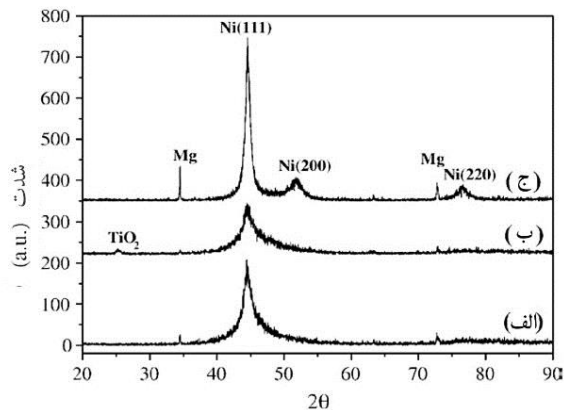
بحث

نتایج آزمایشات بالا نشان می‌دهد که خواص مکانیکی پوشش کامپوزیت Ni-P-TiO₂ با افزودن سل TiO₂ در حمام الکتروکترولس بهبود می‌یابد. در این پژوهش سل TiO₂ دارای محلول آلی پایه پلیمر است. [Ti-(OC₄H₉)_n-O-R-]. اتانول، DEA و باتونول چهار جز اصلی محلول هستند. واکنش هیدرولیز و فرآیند تراکم سل TiO₂ به طور گسترده بررسی شده است [۱۵-۱۶]. در این تحقیق وقتی محلول سل به حمام پوشش الکتروکترولس Ni-P تحت یک سرعت کنترل شده اضافه شد، یونها در محلول به سرعت ناپایدار نمی‌شوند. بنابراین محلول در آغاز باید بصورت کامل شفاف باشد. وقتی مقدار افزودن محلول

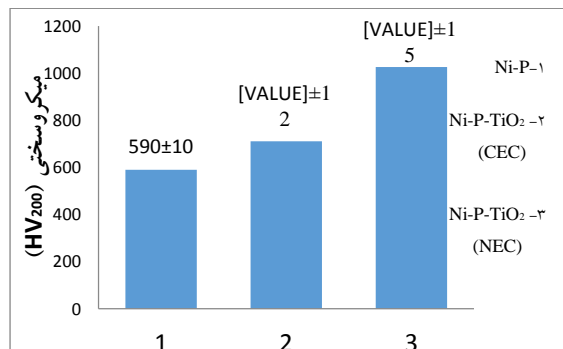


شکل ۴. مورفولوژی و الگوی پراش الکترونی ذرات TiO₂ در زمینه؛ (الف) پوشش CEC پوشش Ni-P-TiO₂ و (ب) پوشش Ni-P-TiO₂.

نمی‌کنند. توزیع پراکندگی نانو ذرات می‌تواند توسط مکانیزم ارووان^۳ بیان شود.



شکل ۵. الگوی پراش اشعه XRD پوشش‌های الف) پوشش الکترولس Ni-P، ب) پوشش CEC Ni-P-TiO₂ و ج) پوشش NEC Ni-P-TiO₂.



شکل ۶. میکروسختی پوشش‌های الف) پوشش الکترولس Ni-P، ب) پوشش CEC Ni-P-TiO₂ و ج) پوشش NEC Ni-P-TiO₂.

جدول ۲. تاثیر افزودن اجزای مختلف بر سختی پوشش‌ها.

سختی پوشش (HV ₂₀₀)	افزودن اجزا به حمام الکترولس
۵۹۰±۱۰	خالص
۵۸۵±۵	اتانول
۶۳۲±۱۸	DEA
۷۰۵±۱۰	Ti(OBu) ₄

معادله ۲ برای توزیع نانو ذرات TiO₂ در زمینه Ni-P که می‌تواند در توزیع پراکندگی موثر باشد پیشنهاد می‌شود

الگوی پراش الکترونی هر سه پوشش نشان می‌دهد که فاز نیکل با صفحه کریستالی (۱۱۱) غالب است. در پوشش CEC صفحات (۲۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۳) و (۱۰۴) نانو ذرات کریستالی TiO₂ را نشان می‌دهد. صفحات کریستالی نانو ذرات TiO₂ در پوشش NEC به علت پراکندگی آن‌ها در ساختار تشخیص داده نشده است؛ درحالی‌که تصاویر TEM نانو ذرات را به صورت لکه‌های تیره رنگ نشان می‌دهد. در بزرگنمایی بالاتر تجمع ذرات TiO₂ در پوشش CEC نسبت به پوشش NEC بخوبی مشخص شده است. پیک TiO₂ در نمودار XRD پوشش CEC مشخص شده است ولی چنین پیکی در پوشش NEC به دلیل توزیع یکنواخت وجود ندارد. نتایج نشان می‌دهد که افزودن اتانول تاثیری بر میکروسختی پوشش ندارد. این فقط به دلیل بهبود جزئی بر کریستالیزه شدن است (شکل ۴-الف و ۷-الف). افزودن DEA یا Ti(OBu)₄ ساختار فازهای پوشش را به طور قابل توجهی تغییر می‌دهد. دو پیک نیکل یعنی (۲۰۰) و (۲۲۰) به وضوح تشخیص داده شده است (شکل ۵-الف، ۷-ب، ۷-ج). افزودن تدریجی DEA و Ti(OBu)₄ به حمام الکترولس نیکل، میکروسختی پوشش را به ترتیب از ۵۹۰ به ۶۳۰ HV₂₀₀ و به ۷۰۵ HV₂₀₀ افزایش یافته است. پراکندگی نانو ذرات در پوشش باعث افزایش سختی پوشش می‌شود. توزیع نانو ذرات در پوشش منجر به افزایش تعداد موانع در برابر حرکت عیوب کریستالی می‌شود. هنگامی که Ti(OBu)₄ مستقیماً به حمام الکترولس نیکل اضافه می‌شود، هیدرولیز تا تشکیل رسوبات بزرگ TiO₂ سفید رنگ صورت می‌گیرد؛ درحالی‌که وقتی سل TiO₂ به محلول الکترولس نیکل اضافه می‌شود هیچ هیدرولیز پلیمریزاسیون اتفاق نمی‌گیرد. از تحلیل گفته شده می‌توان این نتیجه را گرفت که اجزای آلی تحت تاثیر شیمی فیزیک سل هستند، اما تاثیر قابل توجهی در خواص مکانیکی پوشش ایجاد

³ - Orowan mechanism

نتیجه گیری

سختی پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂ به روش NEC در مقایسه با روش CEC بالاتر است. سختی پوشش از HV₂₀₀ ۷۱۰ در روش CEC به HV₂₀₀ ۱۰۲۵ در روش NEC ارایه شده در این تحقیق افزایش یافته است. تکنیک تولید پوشش کامپوزیتی جدید به طور موثری از آگلومره شدن ذرات کامپوزیت جلوگیری می کند. این تکنیک با کمک هیدرولیز و فرآیند تراکم باعث رسوب نانو ذرات TiO₂ در درون زمینه می شود.

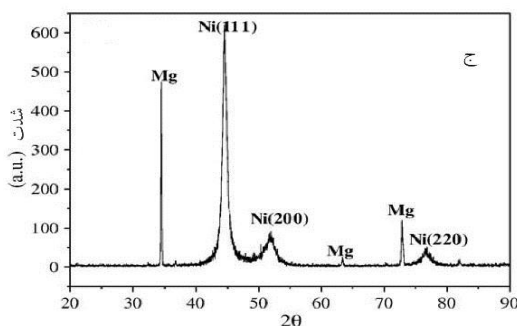
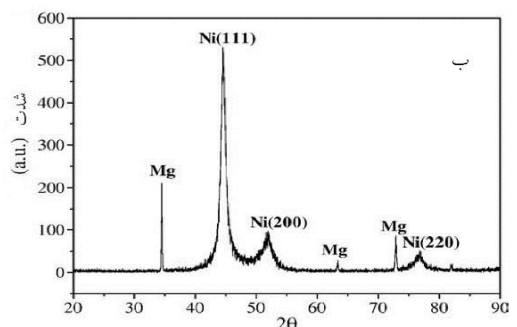
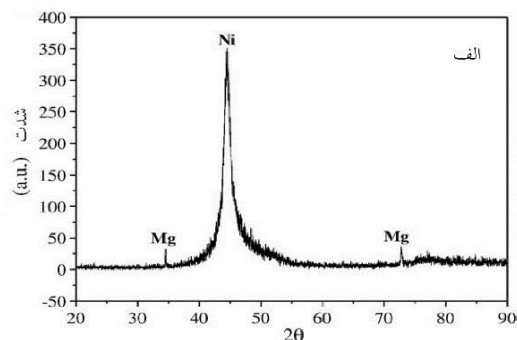
مراجع

1. H. X. Chen and J. Hazan, *Dry friction and wear characteristics of nickel/carbon nanotube electroless composite deposits*. Tribology International, 39(2006) 22-28.
2. E. Correa, *Tribological behavior of electroless Ni-B coatings on magnesium and AZ91D alloy*. Wear, 305(2013) 115-123.
3. M. Anastasescu, *Substrate impact on optical and microstructural properties of TiO₂-PEG sol-gel films*. Ceramics International, 40(2014) 11803-11811.
4. S. Faraji, A. H. Faraji, and S. R. Noori, *An investigation on electroless Cu-P composite coatings with micro and nano-SiC particles*. Materials & Design, 54(2014) 570-575.
5. P. Makkar, R. C. Agarwala, and V. Agarwala, *Chemical synthesis of TiO₂ nanoparticles and their inclusion in Ni-P electroless coatings*. Ceramics International, 39(2013) 9003-9008.
6. K. Hiratsuka, Y. Abe, and S. Kawashima, *Effect of in-situ electroless plating on friction and wear of metals*. Wear, 255(2003) 910-916.
7. F. Changjie, H. Shuilian, J. Yuanfei and Zh. Yan, *Effects of Micro-Arc Oxidation of Ti₆Al₄V Alloy on Adhesion Property to Electroless Ni-*

[۱۹]. شکل ۳-ج مشخص می کند که توزیع نانو ذرات TiO₂ در زمینه پوشش با چگالی بالا و اندازه ذرات ۱۵ nm منجر به توزیع یکنواختی در سرتاسر زمینه می شوند. مقدار حدود ۳/۷ wt.% نانو ذره TiO₂ خواص مکانیکی پوشش را بطور قابل توجهی توسط این روش افزایش می دهد. درحالی که در روش CEC به دلیل آگلومره شدن به چنین خواصی نمی توان دست یافت.

$$\sigma = \frac{2Gb}{\lambda} \quad (۲)$$

در اینجا σ میزان تنش برشی، G مدول برشی زمینه و b بردار برگرز نابجایی و λ ذرات از یکدیگر هستند.



شکل ۷. الگوی پراش XRD پوشش الکترولس Ni-P با افزودن اجزای مختلف؛ الف) اتانول، ب) DEA و ج) Ti(OBu)₄.

- and Condensation Reactions in the Inner Aqueous Phase of Reversed Micelles: Effect of Alcohol Addition.* Langmuir, 14(1998) 2208-2212.
16. Q. Shen, *Low-temperature fabrication of porous anatase TiO₂ film with tiny slots and its photocatalytic activity.* Materials Letters, 61(2007) 4160-4162.
 17. J. Gopal, *Photocatalytic and photoelectrochemical properties of sol-gel TiO₂ films of controlled thickness and porosity.* Catalysis Today, 230(2014) 2-7.
 18. S. R. Tang and L. Balakrishnan, *Sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ thin films: A promising candidate for self-cleaning smart window applications.* Materials Science in Semiconductor Processing, 26(2014) 251-258.
 19. R. O. Scattergood, C. C. Kocha, K. L. Murtyb and D. Brennera, *Strengthening mechanisms in nanocrystalline alloys.* Materials Science and Engineering: A, 493(2008) 3-11.
 8. P. Makkar, *A novel electroless plating of Ni-P-Al-ZrO₂ nanocomposite coatings and their properties.* Ceramics International, 2014. 40(2014) 12013-12021.
 9. M. Williams, *Surface functionalization of porous ZrO₂-TiO₂ membranes using γ -aminopropyltriethoxysilane in palladium electroless deposition.* Applied Surface Science, 254(2008) 3211-3219.
 10. Y. Hazan, *Homogeneous electroless Ni-P/SiO₂ nanocomposite coatings with improved wear resistance and modified wear behavior.* Surface and Coatings Technology, 204(2010) 3464-3470.
 11. S. Alirezai, S. M. Monirvaghefi, M. Salehi and A. Saatchi, *Wear behavior of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ electroless coatings.* Wear, 262(2007) 978-985.
 12. S. Faraji, *A study of electroless copper-phosphorus coatings with the addition of silicon carbide (SiC) and graphite (Cg) particles.* Surface and Coatings Technology, 206(2011) 1259-1268.
 13. F. Oshani, *Photocatalytic investigations of TiO₂-P nanocomposite thin films prepared by peroxotitanic acid modified sol-gel method.* Applied Surface Science, 311 (2014) 308-313.
 14. L. Ćurković and X. Changjie, *Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO₂ films.* Journal of Alloys and Compounds, 604(2014) 309-316.
 15. H. Sakai and M. Anastasesue, *Preparation of Ultrafine Titanium Dioxide Particles Using Hydrolysis P-ZrO₂ Composite Platings and Their Wear Resistance.* Rare Metal Materials and Engineering, 42(2013) 2427-2432.