

## تأثیر متغیرهای آبکاری پالسی بر ریزساختار و خواص پوشش نانوکامپوزیتی

Cu-TiO<sub>2</sub>

فائزه خراشادیزاده، سعید رستگاری، حسن ثقفیان

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

( دریافت مقاله ۹۴/۱۱/۲۶ - پذیرش مقاله : ۹۵/۰۹/۲۱ )

## چکیده

در تحقیق حاضر، پوشش کامپوزیتی Cu-TiO<sub>2</sub> به روش آبکاری پالسی با استفاده از محلول سولفات مس حاوی نانوذرات TiO<sub>2</sub> با اندازه میانگین ۲۰ nm به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق روی زیرلایه فولادی ایجاد شد و تاثیر پارامترهای فرکانس و چگالی جریان متوسط بر ریزساختار و مقدار ذرات TiO<sub>2</sub> موجود در پوشش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز EDS مورد بررسی قرار گرفت. اندازه دانه‌های کریستالی به کمک آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و رابطه شرر محاسبه شد. میکروسختی پوشش‌ها با استفاده از دستگاه میکروسختی سنج ویکرز اندازه‌گیری شد. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها نیز به روش پلاریزاسیون پتانسیوستاتیک تعیین شد. شرایط بهینه از نقطه نظر مقدار ذرات هم رسوب شده در پوشش و میکروسختی تعیین شد. نتایج نشان داد که پوشش کامپوزیتی Cu-TiO<sub>2</sub> تولید شده در فرکانس ۲۰ Hz و چگالی جریان متوسط ۲ A/dm<sup>2</sup> به عنوان پوشش تولید شده در شرایط بهینه، دارای ۱/۹ wt.% نانوذرات TiO<sub>2</sub>، اندازه دانه کریستالی ۲۷nm، میکروسختی ۱۸۰HV و نرخ خوردگی ۰/۵۶ mpy بود.

واژه‌های کلیدی: پوشش کامپوزیتی Cu-TiO<sub>2</sub>، آبکاری الکتریکی، جریان پالسی، فرکانس، چگالی جریان متوسط.

## The Effect of Pulse Plating Parameters on The Microstructure and Properties of Cu-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coating

Faezeh Khorashadizadeh, Saeed Rastegari, Hasan Saghafian

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology,

(Received 10 Feb 2016, accepted 11 Dec 2016)

## Abstract

In this study, Cu-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings were electrodeposited from a copper sulfate bath containing dispersed TiO<sub>2</sub> particles of 20 nm mean size. These coatings were prepared under pulse current condition on steel substrate in room temperature. The influence of pulse frequency and average current density on the microstructure and incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in coating were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and (EDS) analysis. The crystallite size of the coatings calculated from the x-ray diffraction patterns using the Scherrer equation. Micro hardness of the coatings was assessed using a Vickers micro-indenter. Performance of the coatings was investigated by the potentiostatic polarization method. Process parameters were optimized with respect to TiO<sub>2</sub> content of the composite coating and micro hardness. The optimized pulse frequency and average current density were 20 Hz and 2 A/dm<sup>2</sup> respectively. The amount of TiO<sub>2</sub> particles incorporated into the coating that were produced under the optimum plating conditions was 1.9 wt. %; also, the crystallite size of this coating was 27 nm, the micro-hardness was 180 Hv and the corrosion rate was 0.56 mpy.

**Keywords:** Cu-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coating, Electrodeposition, Pulse current, Pulse frequency, Average current density.

**E-mail of corresponding author:** rastegari@iust.ac.ir.

## مقدمه

خواص پوشش‌های کامپوزیتی بهبود پیدا می‌کند. مطابق تحقیق‌های انجام گرفته، افزودن ذرات  $TiO_2$  به پوشش‌های زمینه فلزی مختلف موجب بهبود ریزساختار و خواص این پوشش‌ها می‌شود. [۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵]. همچنین افزودن ذرات با سایز نانو خواص بهتری نسبت به افزودن ذرات با سایز میکرو به پوشش می‌دهد [۱۶]. بنابراین با توجه به موارد ذکر شده، در این پژوهش، تحقیق روی تولید پوشش نانوکامپوزیتی  $Cu-TiO_2$  به روش آبکاری پالسی با توزیع مناسب نانوذرات در زمینه مسی روی زیرلایه فولاد کم کربن به منظور بهبود خواص آن انجام شد و اثر پارامترهای فرکانس و چگالی جریان متوسط بر پوشش نانوکامپوزیتی  $Cu-TiO_2$  مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش تحقیق

برای انجام عملیات پوشش‌دهی به روش رسوب‌دهی الکتریکی از نمونه‌هایی با ابعاد  $۲ \times ۳۰ \times ۴۰$  میلی متر از جنس فولاد کم کربن به عنوان کاتد و ورقه‌های مس با خلوص ۹۹٪ به ضخامت  $۰/۶$  میلی متر و مساحتی دو برابر کاتد به عنوان آنود استفاده شد. مشخصات پودر  $TiO_2$  مورد استفاده با نام تجاری دگوسا (P25) و ساخت کشور آلمان در آورده شده است.

جدول ۱. مشخصات نانوذرات  $TiO_2$ .

>۹۹٪	خلوص
۲۰nm	میانگین اندازه ذرات
۱۰-۴۵ $m^2/g$	سطح ویژه
۰/۴۶ $g/cm^3$	چگالی

برای آماده‌سازی سطح، قبل از فرآیند آبکاری، روی سطح ورقه‌های فولادی، عملیات سنباده‌زنی با استفاده از کاغذ سنباده کاربرد سیلیسیم با مش ۱۰۰ تا ۱۵۰۰ انجام شد. سپس زیرلایه به منظور چربی‌زدایی در محلول (wt.%)  $NaOH$  (۱۰) در دمای  $۷۰^\circ C$  به مدت ۱۵ دقیقه نگهداری شد و پس از شستشو با آب مقطر، به مدت ۱ دقیقه در

قطعات صنعتی همواره در معرض محیط‌های خوردنده و نیروهای پیچیده مکانیکی، دمایی، سایشی و غیره هستند که به ویژه در سطح آنها ظاهر می‌شوند. برای جلوگیری از عیوبی مانند سایش، خوردگی، خستگی یا شکست در سطح قطعات، از پوشش استفاده می‌گردد [۱]. امروزه پوشش‌های کامپوزیتی به دلیل خواص برترشان نظیر مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش و سختی بالا مورد توجه قرار گرفته اند. روش‌های متفاوتی برای تولید پوشش‌های کامپوزیتی زمینه فلزی مورد استفاده قرار گرفته است که در بین این روش‌ها، آبکاری الکتریکی مزایایی مانند توزیع یکنواخت ذرات، عملکرد در دمای کم، سرعت تولید بالا، عدم محدودیت در شکل و اندازه، عدم نیاز به تجهیزات صنعتی و کاهش تلفات را نسبت به دیگر روش‌ها دارد [۲]. برای تولید پوشش‌های کامپوزیتی با روش آبکاری الکتریکی، یون‌های فلزی احیا شده به طور همزمان با ذرات سرامیکی یا آلی روی زیرلایه رسوب می‌کنند و منجر به بروز خواص ویژه ای می‌شوند [۲، ۳].

پوشش‌های مسی به دلیل داشتن خواص مطلوب مانند هدایت الکتریکی و حرارتی عالی، شکل‌پذیری (چکش‌خواری) خوب و مقاومت مناسب در برابر خوردگی کاربردهای زیادی دارند. پوشش مس به‌طور وسیع به عنوان زیرلایه در سیستم‌های چند لایه، پوشش محافظ، پوشش مانع کربن در عملیات کربن‌دهی، پوشش هادی حرارت و... به کار می‌رود [۴]. در عین حال سختی، مقاومت به سایش و استحکام کششی این پوشش‌ها ضعیف است و محققان با تولید پوشش‌های کامپوزیتی زمینه مسی با افزودن ذرات مختلف مانند  $[5,6,7] Si_3N_4$ ،  $[8] SiC$ ،  $[9] Al_2O_3$ ،  $[10] CeO_2$  و  $[11] SiO_2$  سعی در بهبود خواص و توسعه حوزه کاربردی این پوشش‌ها دارند. بسته به نوع و خواص ذرات و شرایط آبکاری،

جدول ۴. شرایط حمام آبکاری سولفات مس.

شرایط ثابت آبکاری	
دما (°C)	دمای اتاق (۲۵)
سرعت هم زدن (rpm)	۴۰۰
سیکل کاری (%)	۴۰
زمان (دقیقه)	۶۰
pH	۰/۵
شرایط متغیر آبکاری	
فرکانس (Hz)	۲-۲۰-۲۰۰-۲۰۰۰
چگالی جریان (A/dm <sup>2</sup> )	۱-۲-۳-۴

به منظور بررسی میکروسکوپی پوشش‌ها و حضور نانوذرات TiO<sub>2</sub> و توزیع آن در سطح و سطح مقطع پوشش، از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM و به منظور بررسی مورفولوژی سطح پوشش و درصد وزنی نانوذرات TiO<sub>2</sub> از میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA.TESCAN) و آنالیزور طیف سنج تفکیک انرژی (EDS) استفاده شد. اندازه دانه‌های کریستالی پوشش‌ها به کمک آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و رابطه شرر محاسبه شد. اندازه گیری میکروسختی پوشش‌ها در سطح مقطع پوشش و با استفاده از میکروسختی سنج SCTMC, MHV-1000Z با بار ۲۵ گرم و زمان ۱۵ ثانیه انجام گرفت. خواص خوردگی پوشش به روش پلاریزاسیون پتانسیواستاتیک با استفاده از محلول ۵٪/۳ NaCl و در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت.

## نتایج و بحث

### بررسی ریزساختار

مطابق شکل ۱-الف، پوشش کامپوزیتی Cu-TiO<sub>2</sub> دارای فصل مشترکی صاف و یکنواخت با زیرلایه است و عاری از حفره و ترک است. ضخامت پوشش به طور میانگین حدود ۶۰ μm است. حضور نانو ذرات در سطح مقطع پوشش در شکل ۱-ب، نشان دهنده این است که

محلول (۱۰ vol.%) HCl حاوی مقداری ممانعت کننده خوردگی کلرور آنتیموان، اسیدشویی شد. برای آماده‌سازی محلول آبکاری، به حمام سولفات مس با ترکیب ذکر شده در جدول ۲، ۰/۱ g/l عامل فعال ساز سطح سدیم دو سیل سولفات (SDS) به منظور جلوگیری از آگلومره شدن نانوذرات TiO<sub>2</sub> اضافه شد. سپس در حین اعمال امواج آلتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه، ۵ g/l نانوذرات TiO<sub>2</sub> به آرامی به محلول سولفات مس اضافه شد. در نهایت محلول حاوی نانو ذرات به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مکانیکی با شعاع پروانه ۳ cm و با سرعت ۴۰۰ rpm هم زده شد تا کاملاً یکنواخت شود.

جدول ۲. ترکیب حمام آبکاری سولفات مس.

اجزا	ترکیب الکترولیت، g/l
سولفات مس (CuSO <sub>4</sub> )	۱۵۰
اسید سولفوریک (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	۳۰

پیش از مرحله پوشش دهی اصلی، یک مرحله پیش آبکاری با جریان مستقیم به مدت ۲ دقیقه در دمای اتاق در دانسیته جریان کاتدی ۱ A/dm<sup>2</sup> و تلاطم ۲۰۰ rpm انجام شد. ترکیب محلول پیش آبکاری [۱۷] در جدول ۳ ارائه شده است.

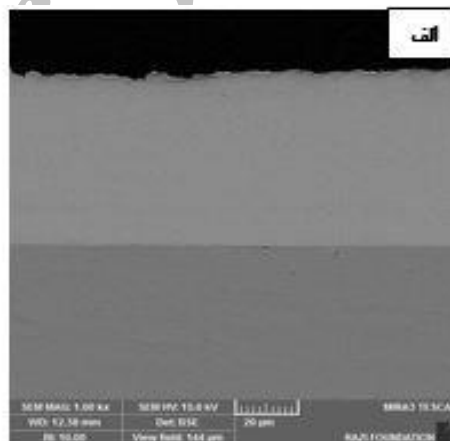
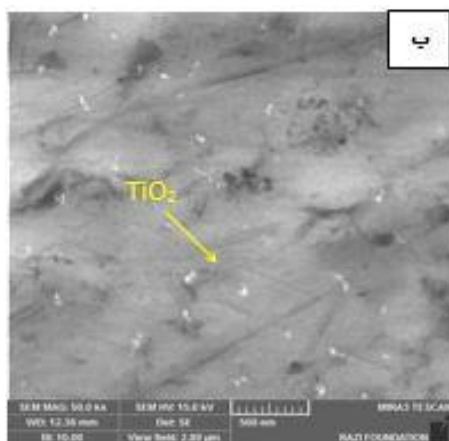
جدول ۳. ترکیب حمام پیش آبکاری.

اجزا	ترکیب الکترولیت، g/l
سیانید مس (CuCN)	۲۵
سیانید سدیم (NaCN)	۴۰
سود (NaOH)	۳

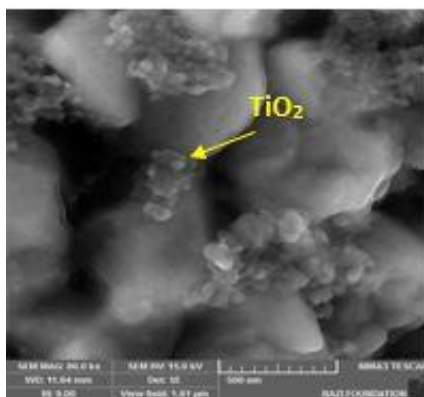
بعد از این مرحله، قطعات در محلول (10wt.%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> به مدت دو دقیقه شسته شد و پس از آن تحت عملیات آبکاری با جریان پالسی در محلول سولفات مس حاوی نانوذرات TiO<sub>2</sub> با شرایط ذکر شده در جدول ۴ قرار گرفت.

وجود عنصر تیتانیوم (Ti) در ترکیب پوشش نشان از حضور ذرات  $TiO_2$  در پوشش است.

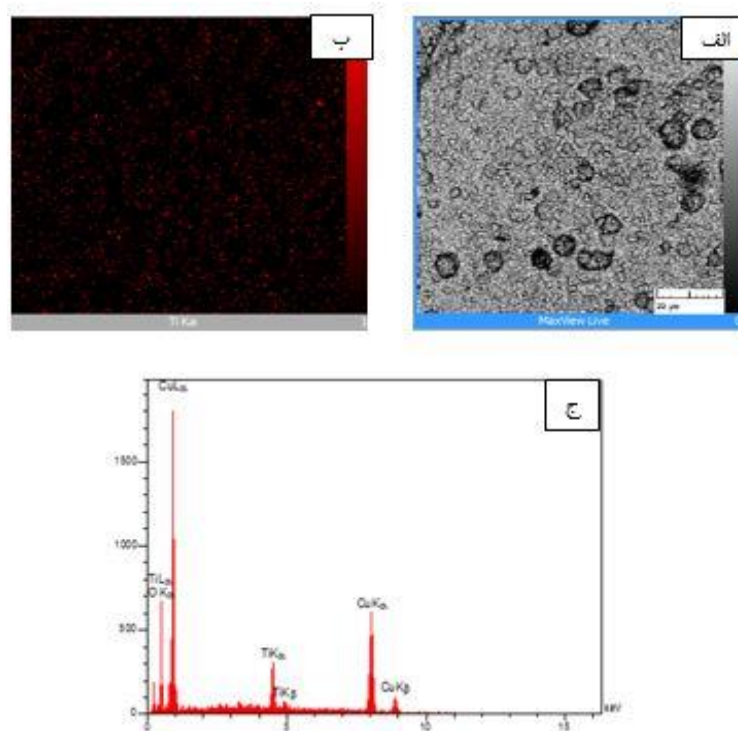
نانوذرات  $TiO_2$  علاوه بر سطح پوشش در عمق های مختلفی از پوشش نیز حضور دارند و از توزیع مناسبی در سطح مقطع پوشش کامپوزیتی برخوردار هستند. تصویر میکروسکوپی FESEM سطح پوشش نانوکامپوزیتی Cu- $TiO_2$  در شکل ۲ آورده شده است. سطح پوشش حاصل شامل دانه های مس است که نانو ذرات  $TiO_2$  درون آن پخش شده اند. با توجه به شکل ۳-ب که توزیع عنصر تیتانیوم را با استفاده از آنالیز map نشان می دهد، نانوذرات  $TiO_2$ ، توزیع مناسبی در سطح پوشش نانوکامپوزیتی دارند. شکل ۳-ج آنالیز EDS از سطح پوشش کامپوزیتی  $Cu-TiO_2$  را نشان می دهد. با توجه به نتیجه آنالیز EDS،



شکل ۱. الف) تصویر FESEM سطح مقطع پوشش کامپوزیتی  $Cu-TiO_2$  در فرکانس پالس ۲۰ Hz و چگالی جریان  $2 A/dm^2$  بزرگنمایی  $\times 1000$  (ب) بزرگنمایی  $\times 50000$



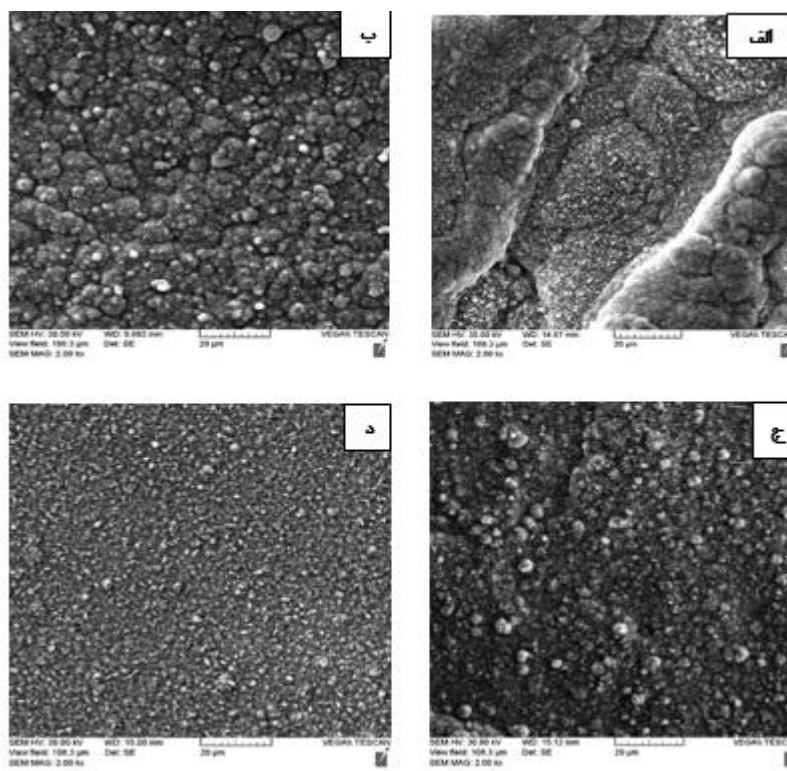
شکل ۲. تصویر FESEM سطح پوشش کامپوزیتی  $Cu-TiO_2$  ایجاد شده در چگالی جریان  $2 A/dm^2$  و فرکانس پالس ۲۰ Hz در بزرگنمایی  $\times 80000$



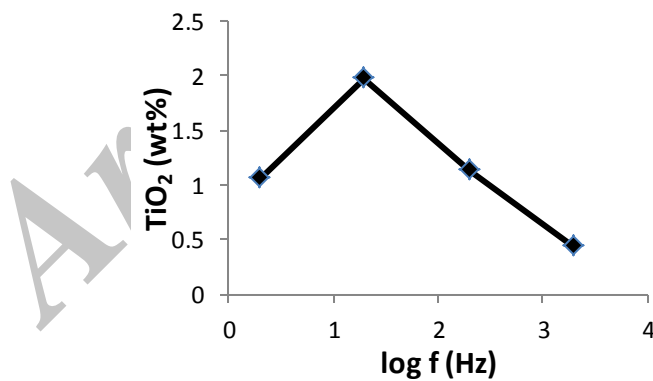
شکل ۳. الف) تصویر (SEM (BSE) ب) توزیع عنصر تیتانیوم و ج) آنالیز EDS از یک ناحیه از سطح پوشش  $\text{Cu-TiO}_2$  ایجاد شده در فرکانس پالس ۲۰ Hz و چگالی جریان متوسط  $2 \text{ A/dm}^2$ .

مقدار ذرات موجود در پوشش کامپوزیتی  $\text{Cu-TiO}_2$  تولید شده در فرکانس ۲۰ Hz نسبت به پوشش تولید شده در فرکانس ۲ Hz بیشتر است. در فرکانس‌های بالاتر از ۲۰ Hz، با افزایش فرکانس حضور نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در پوشش کم می‌شود، دلیل این امر می‌تواند این موضوع باشد که با افزایش فرکانس، در اثر کاهش زمان روشن احتمالاً احیا یون‌های جذب شده به سطح ذرات به صورت ناقص صورت می‌گیرد و حضور نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در پوشش کم می‌شود. از طرفی با افزایش فرکانس، ممکن است شیب غلظتی ذرات  $\text{TiO}_2$  در نزدیکی کاتد به دلیل کاهش زمان خاموش از بین نرود و مقدار حضور ذرات در پوشش کم می‌شود [۱۲].

شکل ۴ تاثیر فرکانس بر مورفولوژی پوشش‌های کامپوزیتی  $\text{Cu-TiO}_2$  را نشان می‌دهد. با افزایش فرکانس، زمان تناوب اعمال پالس کاهش پیدا می‌کند، بنابراین جوانه‌هایی که در طول زمان روشنایی اعمال جریان ایجاد شده‌اند، تارسیدن به زمان خاموشی، زمان کافی برای رشد پیدا نمی‌کنند و مورفولوژی پوشش با افزایش فرکانس، ریزتر و یکنواخت‌تر می‌شود. شکل ۵ نمودار حضور نانوذرات  $\text{TiO}_2$  را نسبت به فرکانس نشان می‌دهد. در فرکانس ۲ Hz، زمان اعمال جریان بالاست و در زمان روشن، نرخ احیای یون‌های فلزی در مقایسه با یون‌های جذب شده روی ذرات تیتانیا بالاست، علاوه بر این در زمان خاموش طولانی امکان جدا شدن ذراتی که به صورت ضعیف جذب کاتد شدند، وجود دارد. بنابراین



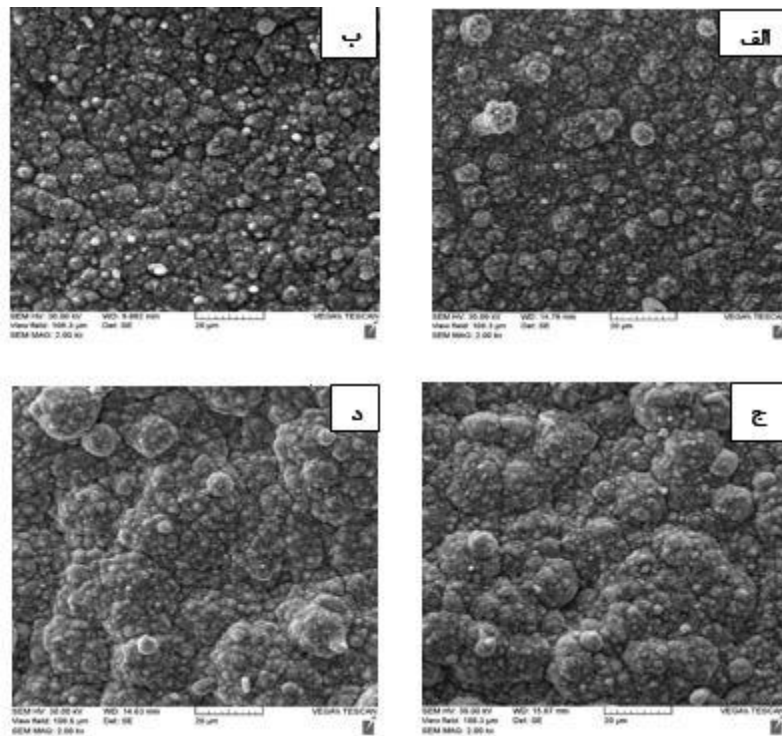
شکل ۴. تصاویر SEM (الکترون ثانویه) سطح پوشش‌های ایجاد شده در چگالی جریان  $2 \text{ A/dm}^2$  و فرکانس: الف)  $2 \text{ Hz}$  (ب)  $20 \text{ Hz}$  (ج)  $200 \text{ Hz}$  (د)  $2000 \text{ Hz}$ .



شکل ۵. نمودار حضور نانوذرات  $\text{TiO}_2$  بر حسب فرکانس در چگالی جریان  $2 \text{ A/dm}^2$ .

افزایش چگالی جریان، نرخ رسوب فلز افزایش پیدا می‌کند و مورفولوژی خشن می‌شود.

شکل ۶ تاثیر چگالی جریان متوسط بر مورفولوژی پوشش‌های کامپوزیتی  $\text{Cu-TiO}_2$  را نشان می‌دهد. با

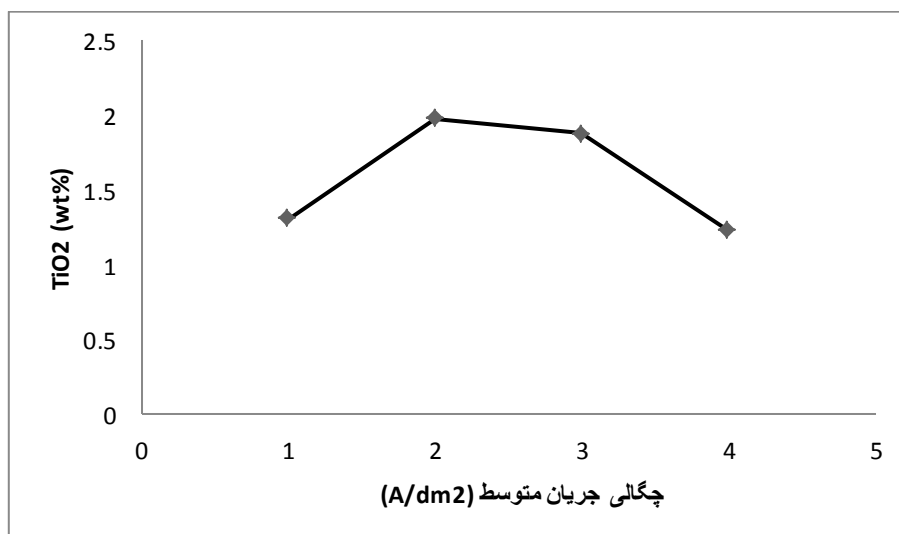


شکل ۶. تصاویر SEM (الکترون ثانویه) سطح پوشش‌های ایجاد شده در فرکانس ۲۰ Hz و چگالی جریان الف) ۱ (ب) ۲ (ج) ۳ و د)  $4 \text{ A/dm}^2$ .

ذرات را به دام بیندازند و جذب قوی ذرات اتفاق می‌افتد [۵، ۱۸] و حضور ذرات  $\text{TiO}_2$  در پوشش در چگالی جریان  $2 \text{ A/dm}^2$  مطابق شکل ۷ به یک مقدار بیشینه می‌رسد. با افزایش چگالی جریان به ۳ و  $4 \text{ A/dm}^2$  از آنجایی که تحرک یون‌های آزاد آسان‌تر از یون‌های درگیر در اطراف ذرات است، سرعت حرکت یون‌های آزاد موجود در الکترولیت از یون‌های جذب شده بر سطح ذرات بیشتر می‌شود و احیای یون‌های فلزی با سرعت بالاتری انجام می‌شود.

بنابراین هم‌رسوبی ذرات با افزایش چگالی جریان به ۳ و  $4 \text{ A/dm}^2$ ، مطابق شکل ۷ کاهش می‌یابد.

شکل ۷ نمودار مقدار نانوذرات  $\text{TiO}_2$  هم‌رسوب شده در پوشش را بر حسب چگالی جریان نشان می‌دهد. در چگالی جریان پایین طبق مدل گالیلیمی، مرحله اول که جذب ضعیف ذرات به کاتد نام دارد، انجام می‌شود ولی مرحله دوم که جذب قوی ذرات است، به دلیل پایین بودن چگالی جریان با آهستگی انجام می‌شود و ذرات قبل از جذب قوی و احاطه شدن توسط دانه‌های مس، در اثر تلاطم موجود در محلول از سطح کاتد جدا می‌شوند. افزایش چگالی جریان، سرعت رشد احیای یون‌های آزاد مس و رشد رسوب فلزی را افزایش می‌دهد و لایه‌های در حال رشد رسوب مس زمینه توانایی این را دارند که



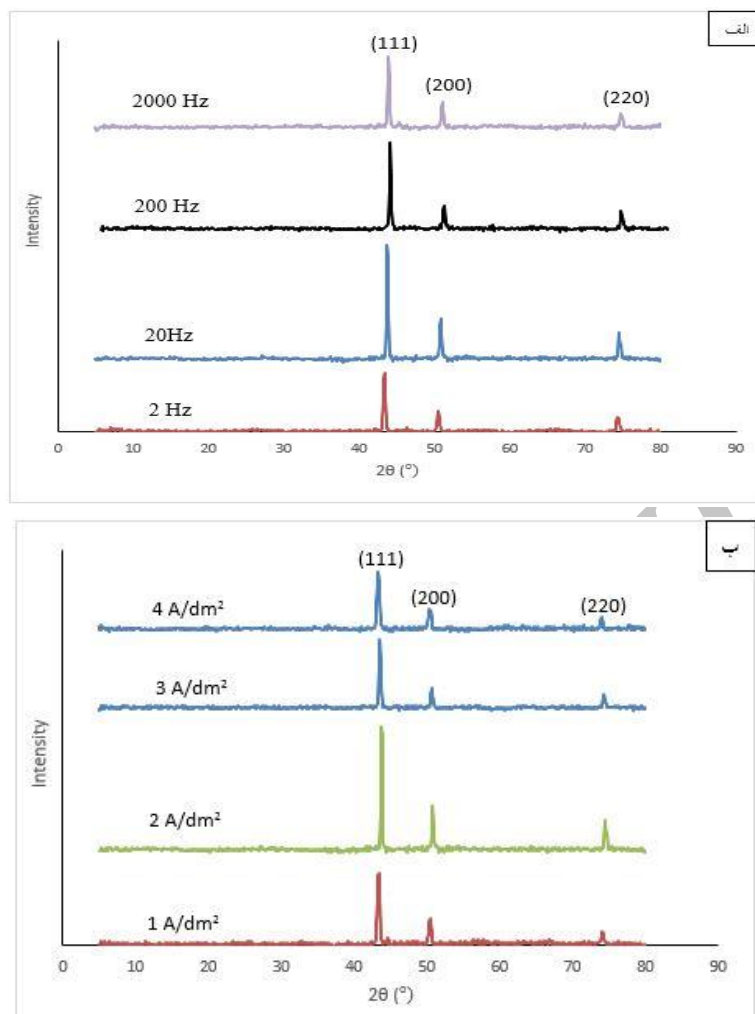
شکل ۷. نمودار حضور نانوذرات TiO<sub>2</sub> بر حسب چگالی جریان در فرکانس ۲۰ هرتز.

اندازه دانه‌های کریستالی دیده نمی‌شود زیرا مطابق شکل ۵ بیشترین مقدار ذرات TiO<sub>2</sub> در پوشش تولیدی در فرکانس ۲۰ Hz وجود دارد و افزایش حضور ذرات در پوشش به عنوان مکان‌های جوانه‌زایی عمل می‌کند و مانع افزایش اندازه دانه‌های کریستالی می‌شود، ذرات TiO<sub>2</sub> که در زمینه مسی پخش شده‌اند، از رشد دانه‌های مس زمینه جلوگیری می‌کنند و از طرفی ذرات به عنوان مکان‌های جوانه زنی عمل می‌کنند و موجب کاهش اندازه دانه‌های کریستالی مس زمینه می‌شوند [۱۳، ۱۹]. مطابق شکل ۹-ب به‌طور کلی با افزایش چگالی جریان نرخ جوانه‌زنی افزایش می‌یابد و اندازه دانه‌های کریستالی کاهش می‌یابد، البته با افزایش چگالی جریان از ۲ به ۳ A/dm<sup>2</sup> به دلیل کاهش حضور ذرات تیتانیا در پوشش، کاهش چندانی در اندازه دانه‌های کریستالی دیده نمی‌شود.

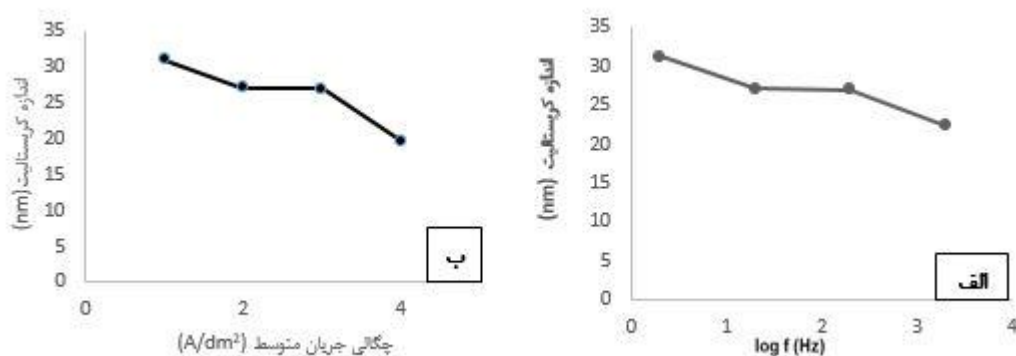
## آنالیز XRD

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس پوشش‌های تولید شده در فرکانس و چگالی جریان متفاوت در شکل ۸ آورده شده است. با توجه به نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس، پیک‌های فاز تشکیل دهنده پوشش، با سه پیک اصلی مربوط به کارت مس (FCC(JCPDS-04-0836) هم‌خوانی دارد. پیک‌های موجود در الگوی XRD، صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) را نشان می‌دهند. پیک مربوط به فاز TiO<sub>2</sub> به دلیل حساسیت کم آنالیز XRD به مقادیر زیر ۵ درصد، قابل مشاهده نیست. با توجه به شکل ۹-الف، به طور کلی با کاهش فرکانس، زمان اعمال پالس افزایش می‌یابد و با افزایش زمان روشن تا رسیدن به زمان خاموش فرصت رشد پیدا می‌کنند و اندازه دانه‌های کریستالی افزایش پیدا می‌کند. لازم به ذکر است با کاهش فرکانس از ۲۰۰ Hz به ۲۰ Hz، افزایش چندانی در





شکل ۸. الگوی XRD پوشش‌های کامپوزیتی  $\text{Cu-TiO}_2$  تولید شده در (الف) فرکانس‌های مختلف در چگالی جریان  $2 \text{ A/dm}^2$  و (ب) چگالی جریان‌های مختلف در فرکانس  $20 \text{ Hz}$ .

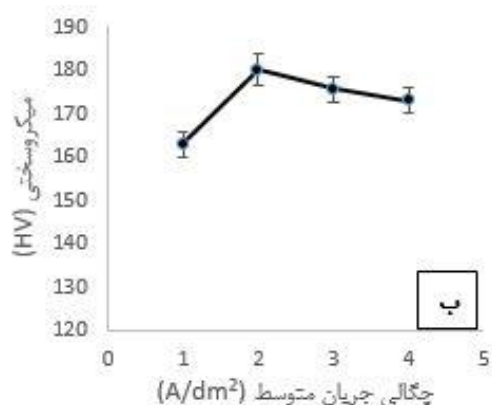


شکل ۹. نمودار اندازه دانه‌های کریستالی پوشش کامپوزیتی  $\text{Cu-TiO}_2$  بر حسب (الف) فرکانس متفاوت در چگالی جریان  $2 \text{ A/dm}^2$  و (ب) چگالی جریان متوسط متفاوت در فرکانس  $20 \text{ Hz}$ .

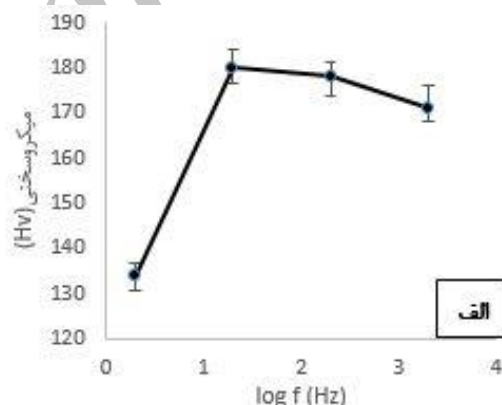
## میکروسختی

به  $2000\text{ Hz}$ ، کاهش نانوذرات تیتانیا بر کاهش اندازه دانه‌های کریستالی غلبه می‌کند و میکروسختی کاهش می‌یابد.

با توجه به شکل ۱۰-ب با افزایش چگالی جریان از ۱ به  $2\text{ A/dm}^2$ ، میکروسختی افزایش می‌یابد. این امر به دلیل افزایش حضور ذرات  $\text{TiO}_2$  در داخل زمینه مسی و جلوگیری از حرکت نابجایی‌ها و همچنین کاهش اندازه دانه‌های کریستالی و به دنبال آن کاهش اندازه دانه در اثر بالا رفتن چگالی جریان است. در ادامه با افزایش چگالی جریان متوسط به ۳ و  $4\text{ A/dm}^2$ ، مطابق شکل ۱۰-ب حضور نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در پوشش کاهش پیدا می‌کند و این امر موجب کاهش نرخ جوانه زنی و افزایش رشد دانه می‌شود و میکروسختی کاهش پیدا می‌کند [۲۰].



شکل ۱۰ میکروسختی پوشش‌های تولیدی در فرکانس و چگالی جریان متوسط متفاوت را نشان می‌دهد. با افزایش فرکانس از ۲ به  $20\text{ Hz}$  مطابق شکل ۱۰-الف میکروسختی افزایش می‌یابد زیرا افزایش فرکانس موجب کاهش اندازه دانه و افزایش مرز دانه‌ها می‌شود و حرکت نابجایی‌ها را با مشکل مواجه می‌کند. از طرفی با افزایش فرکانس از ۲ به  $20\text{ Hz}$  مقدار ذرات موجود در پوشش به مقدار زیادی افزایش پیدا می‌کند. افزایش حضور نانوذرات سخت  $\text{TiO}_2$  فواصل بین آن‌ها را کم می‌کند و از حرکت نابجایی‌ها جلوگیری می‌کند و با افزایش فرکانس از  $2\text{ Hz}$  به  $20\text{ Hz}$  میکروسختی از  $134$  به  $180\text{ HV}$  رسیده است. در ادامه با افزایش فرکانس از  $20$

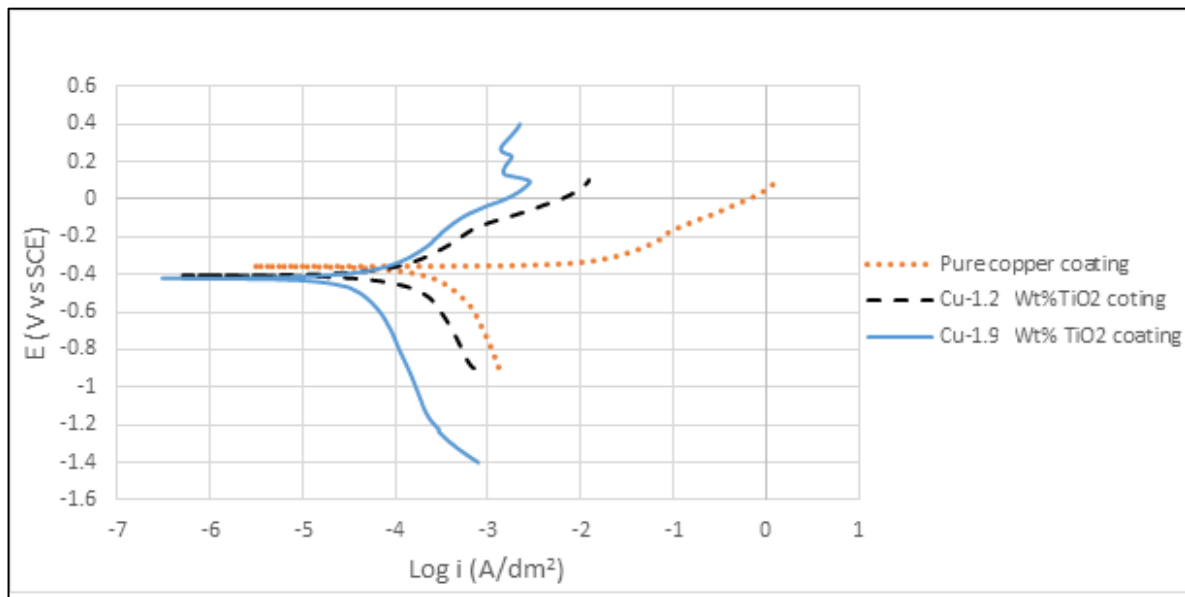


شکل ۱۰. نمودار میکروسختی پوشش‌های کامپوزیتی  $\text{Cu-TiO}_2$  (الف) بر حسب فرکانس در چگالی جریان متوسط  $2\text{ A/dm}^2$  (ب) بر حسب چگالی جریان متوسط در فرکانس  $20\text{ Hz}$ .

کامپوزیتی حاوی  $1/9$  درصد وزنی  $\text{TiO}_2$ ، سپس پوشش کامپوزیتی حاوی  $1/2$  درصد وزنی  $\text{TiO}_2$  و در نهایت پوشش مس خالص است. این نتایج نشان دهنده این است که علاوه بر بهبود میکروسختی پوشش‌های کامپوزیتی نسبت به پوشش مس خالص، مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها کاهش نیافته است.

## مقاومت به خوردگی

شکل ۱۱، منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش مس خالص و پوشش‌های کامپوزیتی  $\text{Cu-TiO}_2$  با درصد وزنی متفاوت نانوذرات  $\text{TiO}_2$  هم‌رسوب شده در زمینه مسی را نشان می‌دهد. در بین این سه پوشش با توجه به داده‌های جدول ۴، پایین‌ترین جریان خوردگی به ترتیب مربوط به پوشش



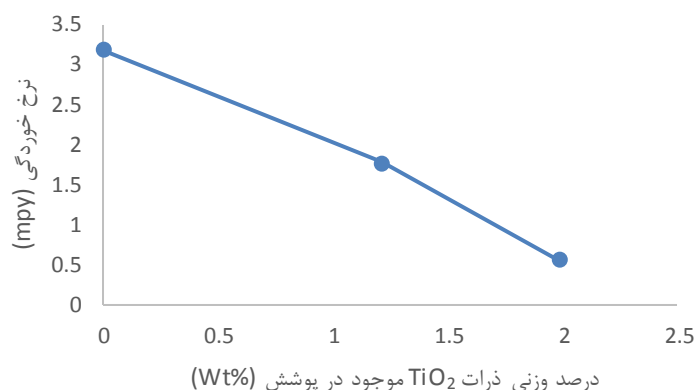
شکل ۱۱. منحنی پلاریزاسیون پوشش مس خالص و پوشش Cu-TiO<sub>2</sub> در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام.

جدول ۴. نتایج حاصل از آزمون خوردگی پوشش‌های مورد بررسی آزمون خوردگی.

TiO <sub>2</sub> پوشش مس -۱/۹ درصد وزنی	TiO <sub>2</sub> پوشش مس -۱/۲ درصد وزنی	پوشش مس خالص	ترکیب پوشش
-۰/۴۲۱	-۰/۳۳۴	-۰/۳۰۵	E <sub>corr</sub> (v)
۴/۸۸*۱۰ <sup>-۵</sup>	۱/۵۴*۱۰ <sup>-۴</sup>	۲/۷۵*۱۰ <sup>-۴</sup>	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
۰/۲۶۳	۰/۲۲۹	۰/۲۳۰	b <sub>a</sub> (V/dec)
۱/۰۸۴	۰/۸۵۲	۰/۷۹۸	b <sub>c</sub> (V/dec)
۰/۵۶	۱/۷۸	۳/۱۸	C.R (mpy)

ذرات سرامیکی TiO<sub>2</sub> مقاومت به خوردگی بالایی دارند و با ورود و پراکنده شدن آن‌ها در پوشش، سطحی از زمینه که در تماس با محیط خورنده قرار می‌گیرند، کم می‌شود [۹، ۱]. علاوه بر این، ذرات خنثی TiO<sub>2</sub> می‌توانند به عنوان مانعی در برابر ایجاد و گسترش عیوب ناشی از خوردگی عمل کنند و مقاومت به خوردگی را بهبود بخشند [۹، ۲۱، ۱۵].

با توجه به نتایج ارایه شده در شکل ۱۲، با افزایش حضور نانوذرات TiO<sub>2</sub> در پوشش، نرخ خوردگی کاهش یافته است. رامالینگام و همکارانش در تحقیقشان بر روی پوشش مس خالص و پوشش کامپوزیتی Cu-TiO<sub>2</sub> تولید شده به روش آبکاری مستقیم، نتایج مشابهی در مورد نحوه اثر ذرات موجود در پوشش بر مقاومت خوردگی و نرخ خوردگی، گزارش کرده‌اند [۱۴]. مقاومت به خوردگی با افزایش حضور ذرات در پوشش افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند دلایل متفاوت داشته باشد.



شکل ۱۲. نمودار نرخ خوردگی بر حسب حضور نانوذرات  $TiO_2$  موجود در پوشش.

particles of different sizes, Surface & coating Technology, 201( 2006) 3510-3517

2. C.T.J.Low, R.G.A.Wills, F.C.Walsh, *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit*, Surface & Coatings Technology, 201( 2006) 371-383.

3. N. Kanani, *Electroplating-Basic principles, Process and Practice*, Elsevier Advanced Technology, (2004) 142-143.

4. Y. L.wang, Y.Z.Wan, S.M.Zhao, H.M.Tao, X.H.Dong, *Electrodeposition and characterization of  $Al_2O_3-Cu(Sn)$ ,  $CaF_2-Cu(Sn)$  and talc- $Cu(Sn)$  electrocomposite coatings*, Surface and coatings Technology, 106(1998)162-166.

5. M.Eslami, F.Golestani-Fard, H. Saghafian, A. Robin, *Study on tribological behaviour of electrodeposited  $Cu-Si_3N_4$  composite coatings*, Materials and Design, 58(2013) 557-569.

6. M.Eslami, H.Saghafian, F.Golestani-Fard, A.Robin, *Effect of electrodeposition conditions on the properties of  $Cu-Si_3N_4$  composite coatings*, Applied surface science, 300 (2013) 129-140.

7. A.Robin, C. d. Santana, A. F. Sartori, *Co-electrodeposition and characterization of  $Cu-Si_3N_4$  composite coatings*, Surface & Coatings Technology, 205 (2011) 4596-4601.

8. Zh.Jianhua, Li.Lei, Zh.Haijun, Sh.Bin, H.Wenbin, *Microstructure and performance of electroformed  $Cu/nano-SiC$  composite*, Materials and Design, 28 (2007) 1958-1962.

9. S. A.Alahkaram, S. Golroh, M. Mohammadalipour, *Properties of  $Al_2O_3$  nano-*

## نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده می توان اظهار داشت که در این تحقیق:

۱- با افزایش فرکانس، مورفولوژی ریزتر و یکنواخت تر شده و پوشش تولیدی در فرکانس ۲۰Hz دارای بالاترین مقدار ذرات  $TiO_2$  در پوشش و بالاترین میکروسختی بود.

۲- افزایش چگالی جریان موجب خشن شدن مورفولوژی پوشش شده و چگالی جریان  $2 A/dm^2$  دارای بالاترین حضور ذرات  $TiO_2$  در پوشش و بالاترین میکروسختی بود.

۳- در بررسی مقاومت به خوردگی، پوشش نانوکامپوزیتی  $Cu-1.9Wt\%TiO_2$  رتبه اول، پوشش نانوکامپوزیتی  $Cu-1.2Wt\%TiO_2$  رتبه دوم و پوشش مس خالص رتبه سوم را از نقطه نظر مقاومت به خوردگی دارا بود.

## مراجع

1. T. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage, *correlation between structure and corrosion behavior Nickel dispersion coating containing ceramic*

20. G. F. Zimmerman, U. Erb, *Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites*, Materials Science and Engineering, 328 (2002) 137-146,
21. R. Starostaa, A. Zielinskib, *Effect of chemical composition on corrosion and wear behaviour of the composite Ni-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings*, Journal of Materials Processing Technology, 157 (2004) 434-441.
10. V. Mangam, S. Bhattacharya, K. Das, S. Das, *Friction and wear behavior of Cu-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings synthesized by pulsed electrodeposition*, Surface & Coatings Technology, 205 (2010) 801-805.
11. H. Li, Y. Wan, H. Liang, X. Li, Y. Huang, F. He, *Composite electroplating of Cu-SiO<sub>2</sub> nano particles on carbon fiber reinforced epoxy composites*, Applied Surface Science, 256 (2009) 1614-1616.
12. S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, *Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, Applied Surface Science, 256 (2010) 6775-6781.
13. M. Sajjadnejada, M. Ghorbania, A. Afshara, *Microstructure-corrosion resistance relationship of direct and pulse current electrodeposited Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, Ceramics International, 41 (2015) 217-224.
14. S. Ramalingam, V.S. Muralidharan, A. Subramania, *Electrodeposition and characterization of Cu-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, J Solid State Electrochem, 13(2009) 1777-1783.
15. H. Godasteh, S. Rastegari, *The influence of pulse plating parameters on structure and properties of Ni-W-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, Surface & Coatings Technology, 259 (2014) 393-400.
16. M. Lekka, D. Koumoulis, N. Kouloumbi and P.L. Bonora, *Mechanical and anticorrosive properties of copper matrix micro- and nano-composite coatings*, Electrochimica Acta, 54 (2009) 2540-2546.
۱۷. م. قربانی، پوشش دادن فلزات، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، جلد اول، ۱۳۸۵.
18. Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, H. Wang, *Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nano composite coatings*, material Letters, 61(2007) 67-70.
19. Z. Zhang, C. Jiang, F. Cai, P. Fu, N. Ma, V. Ji, *Two stages for the evolution of crystallite size and texture of electrodeposited Ni-ZrC composite coating*, Surface & Coatings Technology, 261(2015) 122-129.