

تاثیر آماده‌سازی زیرلایه و دانسیته‌ی جریان پیک در آبکاری پالسی پوشش‌های نانو کامپوزیتی مس-کاربید سیلیسیم بر روی مورفولوژی، اندازه‌ی دانه، درصد تخلخل، سختی و خواص خوردگی پوشش

سید محمود میرسعید قاضی^۱، سعیدرضا اله‌کرم^{۲*}

^۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

تاریخ ثبت اولیه: ۹۳/۲/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۹۳/۳/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۳/۲۵

چکیده مس به دلیل هدایت حرارتی خوب کاربرد وسیعی در صنایع خصوصاً در فرآیندهای مربوط به سیالات دارد، لذا بالا بردن مقاومت به خوردگی آن از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. در این تحقیق پوشش‌های نانو کامپوزیتی مس-نانو کاربید سیلیسیم با استفاده از جریان پالسی در حمام سولفاتی و با دانسیته جریان‌های متفاوت بر روی زیرلایه مسی ایجاد شد و تاثیر این متغیر و آماده‌سازی سطح بر روی خواص پوشش بررسی شد. مطابق با نتایج انجام مراحل آماده سازی منجر به یکنواخت تر شدن و کاهش عیوب سطحی شد و متعاقباً مقاومت به خوردگی نیز بهبود یافت. همچنین افزایش دانسیته‌ی جریان ماکزیم منجر به ریز دانه تر شدن و افزایش درصد تخلخل شد و کاهش دانسیته جریان ماکزیم منجر به افزایش درصد ذرات شد اما مقدار بهینه ی دانسیته جریان ماکزیم 12 A.dm^{-2} بدست آمد که در آن بالاترین میکرو سختی و کمترین نرخ خوردگی برای پوشش‌ها به ترتیب 193 Hv و 0.008 mA/cm^2 بدست آمد.

کلمات کلیدی: مس، کاربید سیلیسیم، تخلخل، آماده سازی سطحی، خوردگی، کامپوزیت

The effect of substrate preparation and the peak current density in pulse plating of Cu-SiC nanocomposite coatings on morphology, grain size, porosity, hardness and corrosion properties

S.M. Mirsaedghazi¹ and S.R. Allahkaram^{*1}

¹School of Metallurgy and Materials Engineering, University College of Engineering, University of Tehran

Abstract Copper is widely used in different industries due to its good thermal and electrical conductivity. However, it can be in contact with fluid environments in these applications and thus, its corrosion properties are also important. In this study, copper/silicon carbide nano-composite coatings were deposited on copper substrates from sulfate bath by pulsed current and different current densities. The effects of copper surface preparation and current density on grain size, morphology, hardness, porosity, and corrosion properties of the coatings were investigated. Results revealed that, surface preparation before electrodeposition led to more uniform and less defective coatings. Grain size and porosity percent were decreased by increasing of current density. However, incorporation of nano-particles was also decreased by increasing of current density. Therefore, the optimum peak current density was achieved at 12 A.dm^{-2} at which the highest micro-hardness and the lowest corrosion rate of the coatings respectively 193 Hv and 0.008 mA/cm^2 obtained.

Keywords: copper, silicon carbide, porosity, surface preparation, corrosion, composite.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

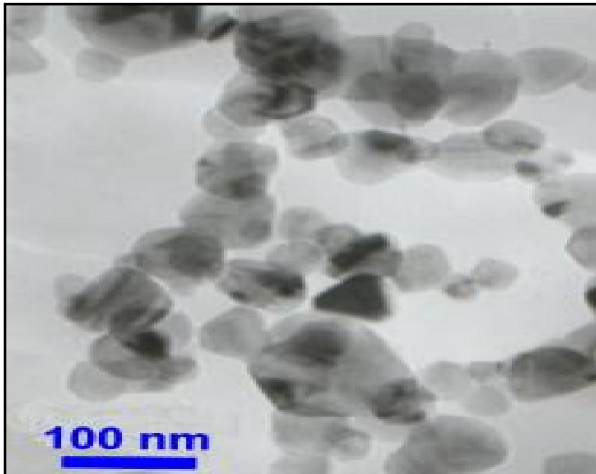
تلفن: ۰۹۱۲۳۸۴۱۸۹۰، پیام نگار: akaram@ut.ac.ir

۱- مقدمه

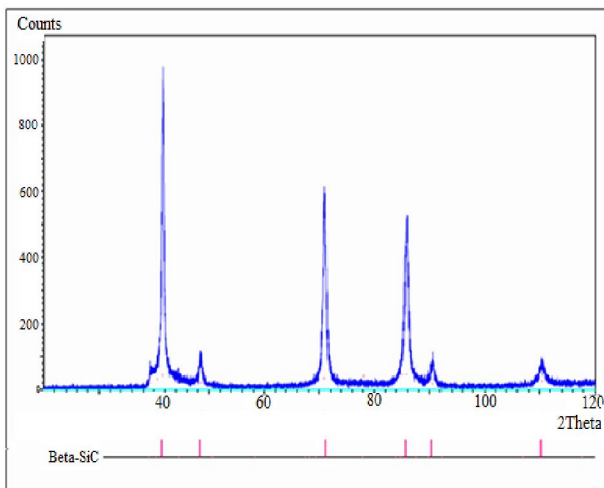
فلز مس دارای پتانسیل احیایی $+0/۳۴$ ولت می‌باشد که به خاطر خواص ویژه‌ی آن کاربرد زیادی در صنایع خصوصاً در بویلرها و مبدل‌های حرارتی دارد و در محیط‌های اسیدی مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان می‌دهد اما در محیط‌های خنثی و قلیایی حاوی اکسیژن به دلیل پایین‌تر قرار داشتن پتانسیل آزاد آن نسبت به اکسیژن در سری emf خورده می‌شود به همین دلیل روز به روز تحقیق و بررسی بر روی فلز مس افزایش می‌یابد. یکی از راه‌های بهبود مقاومت خوردگی آن ایجاد پوشش‌های نانو ساختار کامپوزیتی یکنواخت و بی‌عیب به روش آبکاری الکتریکی می‌باشد که در آن با بهینه کردن شرایط آبکاری و آماده‌سازی مناسب زیرلایه، زمینه مسی را در حد نانو ریز دانه و همچنین ذرات سخت نانو را در داخل این زمینه توزیع می‌کنند تا پوششی یکنواخت، با عیوب کمتر و چسبندگی بالا به زیر لایه و در نتیجه خواص مناسب ایجاد می‌گردد. بنتا و همکارانش [۱] رفتار خوردگی پوشش مس خالص و پوشش نانوکامپوزیتی مس/زیرکونیا را در حمام سولفاتی و اسیدی گزارش کرده‌اند. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که پوشش کامپوزیتی یک فلز نسبت به پوشش فلز خالص آن از خواص خوردگی، سایشی و... بهتری برخوردار می‌باشد [۲، ۳]. همچنین تحقیقات زیادی بر روی پوشش‌های نانوکامپوزیتی خصوصاً نانوکامپوزیت‌های زمینه‌ی مسی و آلیاژهای پایه مس انجام شده است و خواص آن‌ها شرح داده شده است [۴-۱۰]. سیلیس و همکارانش [۱۱، ۱۲، ۱۳] سیتیک و مکانیزم آبکاری پوشش نانو کامپوزیت مس/آلومینا را گزارش کرده‌اند. اما نوآوری این پژوهش حضور نانو کاربید سیلیسیم می‌باشد که به دلیل هدایت حرارتی بالا (مناسب جهت هم‌رسوبی با مس) و سختی بالا می‌تواند خواص بهتری را نسبت به سایر ذرات سرامیکی ایجاد کند، ضمن اینکه قیمت آن نیز مقرون به صرفه می‌باشد. در مجموع آبکاری الکتریکی اغلب به دو روش پالسی و مستقیم انجام می‌شود که روش پالسیه علت استراحت حمام آبکاری و کاهش پلاریزاسیون غلظتی خواص مطلوب‌تری را نسبت به روش مستقیم دارد. پارامترهای مختلفی در هر دو حالت مورد بررسی قرار می‌گیرند که روی خواص پوشش اثر می‌گذارند. دانسیته‌ی جریان

با تأثیر گذاشتن بر روی مکانیزم آبکاری که شامل دو مرحله‌ی جوانه زنی و رشد می‌شود بر اندازه‌ی دانه زمینه‌ی کامپوزیت اثر می‌گذارد، مطابق با مطالعه‌های قبلی چند نوع وابستگی به دانسیته جریان تشخیص داده شده است [۸]. بعضی محققین تأثیر کمی یا هیچگونه تأثیری روی ذرات ته نشین شده و در نتیجه میکروسختی گزارش نداده‌اند. و تعدادی از محققین گزارش کرده‌اند که منحنی دانسیته جریان بر حسب محتوای ذرات نشان دهنده حضور یک یا چندین ماکزیمم می‌باشد [۱۴]. در نتایج این مقاله مشاهده می‌شود که در دانسیته جریان $۵/۴۲۸ \text{ dm}^{-۲}$ ماکزیمم سختی رخ می‌دهد. اگر چه مطابق با منحنی کسر حجمی ذرات، در این دانسیته جریان علی‌رغم سختی زیاد کسر حجمی ذرات کمتر می‌باشد. در دانسیته جریان‌های بالا افزایش آزادسازی هیدروژن رخ می‌دهد و بازده رسوب دهی فلز کاهش می‌یابد و همچنین منجر به افزایش موضعی pH می‌شود. در نتیجه هیدروکسید فلز در نزدیکی کاتد تشکیل می‌شود که با شرکت کردن در پوشش منجر به مقدارهای میکروسختی بالا می‌شود. با افزایش دانسیته جریان میانگین، اندازه دانه زمینه‌ی کامپوزیت‌ها کاهش پیدا می‌کند و با کاهش اندازه دانه سختی افزایش پیدا می‌کند که توافق خوبی با تئوری جوانه زنی و رشد دارد که بیانگر این می‌باشد که با افزایش دانسیته جریان نرخ جوانه زنی بیشتر می‌شود در حالیکه در دانسیته جریان‌های پایین رشد جوانه‌ها محتمل‌تر می‌باشد. تغییرات دانسیته جریان منجر به تغییرات در مورفولوژی سطحی می‌شود که در دانسیته جریان‌های پایین ساختار شبه هرمی می‌باشد و با افزایش دانسیته جریان ساختار حالت کروی پیدا می‌کند. همچنین در دانسیته جریان‌های پایین احتمال آگلومره شدن ذرات بیشتر می‌شود. در دانسیته جریان‌های بالا یون‌های فلزی که از آند حل شده‌اند سریعتر منتقل می‌شوند و نیروی دافعه بین یون‌های فلزی و ذرات SiC جذب شده در سطح در دانسیته جریان‌های بالا نسبت به دانسیته جریان‌های پایین قوی‌تر می‌باشد، بنابراین ذرات SiC بهتر توزیع می‌شوند و آگلومره شدن آنها کمتر اتفاق می‌افتد [۱۴]. گاهی هم به علت تحرک کمتر ذرات نسبت به یون‌ها با کاهش دانسیته جریان درصد ذرات رسوب داده شده افزایش می‌یابد. مطابق با مطالعات انجام شده، تأثیر دانسیته جریان روی مقدار هم‌رسوبی

جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی از ذرات تقویت کننده SiC با اندازه ۴۰nm استفاده شد و معلق سازی آنها در حمام آبکاری از طریق همزن مغناطیسی انجام شد.



شکل ۱. تصویر TEM از پودر SiC.



شکل ۲. طیف XRD پودر SiC.

جهت پوشش دهی از یک زیرلایه بدون آماده سازی سطحی (بعد از شستشو با آب و از بین بردن آلودگی های ظاهری فقط استون شویی شد) استفاده شد و خواص آن با پوشش ایجاد شده روی زیر لایه ای که تمام مراحل آماده سازی سطحی را گذرانند، مقایسه شد. مراحل آماده سازی نمونه ها شامل ۳ مرحله ی سمباده زنی، چربی گیری، اسیدشویی می باشد. ابتدا نمونه ها تا شماره ۱۲۰۰ توسط کاغذ سمباده SiC سمباده زده شدند، سپس جهت چربی گیری به مدت ۱۰ دقیقه به ترتیب در اتانول، استون و آب مقطر التراسونیک شدند و در نهایت در محلول ۱۰٪ اسید سولفوریک به مدت ۳۰ ثانیه

وابسته به نوع حمام نیز می باشد [۸]. آماده سازی سطح هم با روش های مختلفی انجام می شود که هر کدام اثر متفاوتی را بر روی خواص پوشش ایجاد شده دارند. اگر یک سطح با روش متناسب با جنس و کاربرد آن قطعه آماده سازی نشود ولی بهترین روش اعمال پوشش برای آن در نظر گرفته شود این پوشش خواص مطلوب را نخواهد داشت [۱۵]. آماده سازی سطحی علاوه بر چسبندگی بهتر پوشش روی مورفولوژی و بافت کریستالی پوشش هم موثر است. رئیسی و همکارانش اثر آماده سازی سطح را بر روی بافت پوشش آبکاری شده ی روی بر روی زیرلایه ی فولادی بررسی کردند [۱۶]. دو هدف اصلی آماده سازی سطوح:

۱- زدودن هر ماده خارجی، مواد سست سطح پایه، رسوب های چسبنده، لایه اکسیدی و... ۲- افزایش سطح تماس با مکانیزم ایجاد ناهمواری وزبری به منظور ایجاد پیوندی مستحکمتر است.

انواع مختلف روش های آماده سازی سطوح به صورت زیر طبقه بندی می گردند:

۱- روش های مکانیکی ۲- روش های شیمیایی ۳- روش های حرارتی و انرژی [۱۵].

در این تحقیق با انجام آماده سازی مناسب زیر لایه و بهینه سازی دانسیته ی جریان، امید است تا مقاومت به خوردگی پوشش نانو کامپوزیتی مس/کاربید سیلیسیم ارتقا یابد و اثر این دو پارامتر بسیار مهم آبکاری مورد بررسی قرار گیرد.

۲- روش تحقیق

جهت انجام آبکاری الکتریکی در حالت جریان پالسی از الکترولیت سولفاتی که ترکیب آن در جدول (۱) آمده است و آند و کاتد (زیرلایه) مسی با خلوص ۹۹٪ در ابعاد $30 \times 30 \times 1$ mm استفاده شده است.

جدول ۱. ترکیب حمام سولفاتی مورد استفاده در آبکاری.

مواد	سولفات مس ۵ آبه (مولار)	اسیدسولفوریک (مولار)	نانو ذره (gr/L) SiC
مقدار	۰/۲	۰/۲	۵

$$10^{-x} \times \text{Porosity} \% = R_{ps} / R_p \quad (\text{معادله ۲})$$

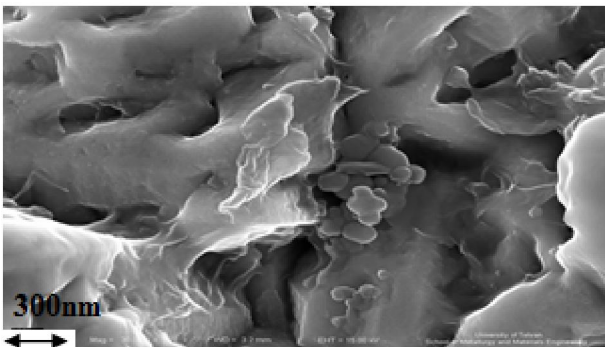
$$(\Delta E / \beta \alpha)$$

در این رابطه، R_{ps} مقاومت پلاریزاسیون زمینه مسی، R_p مقاومت پلاریزاسیون پوشش، ΔE اختلاف پتانسیل خوردگی نمونه پوشش و زمینه مسی می باشد. $\beta \alpha$ شیب تافل قسمت آندی نمودار پلاریزاسیون برای زمینه مسی است. بعد از انجام آزمایشات نتایج حاصل مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

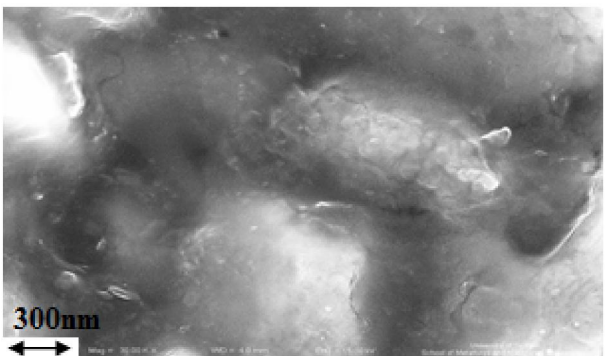
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر آماده سازی سطح زیرلایه

در ابتدا اثر آماده سازی سطح زیرلایه بر روی مورفولوژی پوشش بررسی شد. برای این کار دو تصویر الکترونی روبشی که یکی برای نمونه بدون آماده سازی و دیگری برای نمونه آماده سازی شده شامل مراحل ذکر شده در روش تحقیق است با یکدیگر مقایسه شدند. در هر دو حالت شرایط جریان پالسی مربعی با دانسیته جریان ماکزیمم 2.0 A.dm^{-2} ، فرکانس 100 Hz ، درصد زمان روشنایی 5% و شرایط حمام ذکر شده در جدول (۱) بود.



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر از سطح پوشش ایجاد شده بر روی نمونه ی آماده سازی نشده.

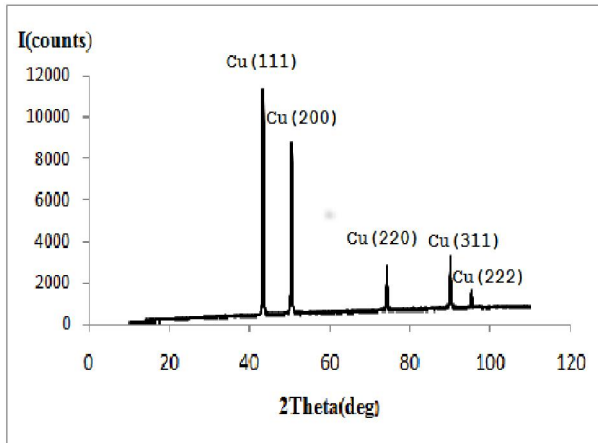


شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر از سطح پوشش ایجاد شده بر روی نمونه ی آماده سازی شده.

اسیدشویی شدند. بعد از آبکشی با آب مقطر وارد حمام آبکاری شدند و با استفاده از شرایط بهینه بدست آمده توسط محققان قبلی (درصد زمان روشنایی 5% ، فرکانس 100 Hz)، در دانسیته جریان های مختلف پوشش ها ایجاد شدند. پس از پوشش دهی بررسی های مورفولوژی سطحی نمونه ها توسط دستگاه SEM با مدل XL30 انجام شد و جهت وضوح بهتر تصاویر نمونه ها ابتدا توسط طلا پوشش داده شدند. الگوی پراش اشعه X توسط دستگاه Bruker D8 بدست آمد و اندازه کریستال های مس مطابق با فرمول شرر با استفاده از پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع محاسبه شد.

$$B^* \cos \theta = (0.9 \lambda) / D \quad (\text{معادله ۱})$$

که در آن B^* پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع برحسب رادیان، θ زاویه پراش، λ طول موج اشعه ایکس، D اندازه کریستال زمینه ی مسی می باشد. میکروسختی نمونه ها با استفاده از دستگاه سختی سنج ساخت شرکت Shimadzo نوع M از سطح نمونه ها انجام شد. آزمایش سختی سنجی از سطح کلیه نمونه ها در ۳ بار ۱۰۰، ۵۰، ۴۰ گرم با زمان توقف ۲۰ ثانیه انجام شد. با استفاده از نتایج سختی میانگین ۳ اندازه گیری برای هر بار و با استفاده از روش توماس سختی خود پوشش محاسبه و گزارش شد. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش ها، آزمایش های پلاریزاسیون با استفاده از دستگاه EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 273 A پس از ۲۰ min غوطه وری در محلول $3/5 \text{ wt} \%$ سدیم کلرید انجام شد. جهت انجام این آزمایش ها از الکترود مرجع Ag/AgCl و الکترود کمکی از جنس پلاتین استفاده شد. آزمایش های پلاریزاسیون با سرعت اسکن 1 mVs^{-1} و در محدوده ولتاژ 400 mV تا $800 \text{ mV} +$ نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) انجام و پتانسیل و جریان خوردگی نمونه ها با استفاده از روش برون یابی تافل و پلاریزاسیون خطی محاسبه شد. از یک روش ساده و تکرارپذیر برای اندازه گیری تخلخل در پوشش های کامپوزیتی استفاده شده است. با استفاده از داده های به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون درصد تخلخل پوشش با استفاده از رابطه پیشنهادی کرووز و همکارانش [۱۷] و مطابق رابطه (۲) به دست آمد.



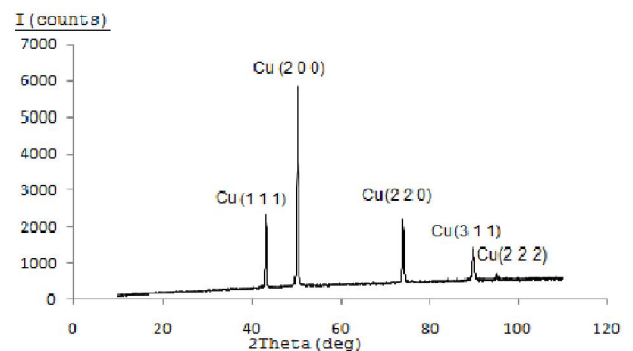
شکل ۶. نتایج پراش اشعه ی ایکس از پوشش نانو کامپوزیتی آبکاری شده بر روی زیرلایه ی آماده سازی نشده.

باتوجه به شکل (۵) ملاحظه می شود که پیک ۱۰۰ آن در صفحه (۲۰۰) رخ داده است در حالی که برای مس زیرلایه پیک ۱۰۰ مربوط به صفحه ی (۱۱۱) می باشد [۵]. این امر نشان دهنده ی جهت گیری ترجیحی دانه ها در این شرایط می باشد، اما در شکل (۶) پیک ۱۰۰ در صفحه ی (۱۱۱) می باشد که شاید علت آن به وجود عیوب و تخلخل ها و کندگی های موجود در پوشش باشد که منجر به این شده که بیشتر پراش اشعه ی ایکس از زیر لایه باشد. همچنین در نمودار پیکی برای فاز SiC وجود ندارد که علت آن این است که درصد رسوب ذرات در پوشش در حدی نیست که توسط پراش اشعه ی ایکس بتوان به حضور ذرات در پوشش پی برد. متعاقباً این خواص بر روی میکروسختی پوشش ها نیز موثر بود نتایج تست میکروسختی برای نمونه های آماده سازی شده و نشده به ترتیب ۱۸۵ و ۱۰۱ ویکرز بدست آمد.

۳-۲- بررسی اثر دانسیته جریان پیک

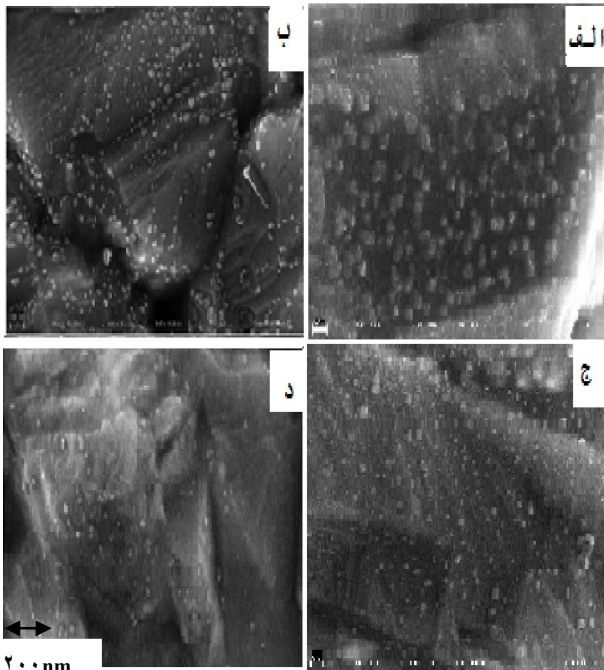
در ادامه به بررسی اثر دانسیته جریان ماکزیمم پرداخته شد. همانطور که قبلاً اشاره گردید، دانسیته ی جریان بر روی مکانیزم آبکاری اثرگذار می باشد. مکانیزم آبکاری شامل دو مرحله ی جوانه زنی و رشد است که مرحله ی رشد آن شامل سه مرحله ی: ۱- انتقال یون از داخل محلول به سطح کاتد ۲- انتقال بار و تبدیل یون به اتم فلزی ۳- نفوذ اتم فلزی به داخل شبکه ی کریستالی فلز و رشد دانه. با توجه به این مراحل وقتی دانسیته ی جریان کم باشد مرحله ی دوم یعنی انتقال بار و تبدیل

همانطور که در تصاویر ملاحظه می شود عدم انجام مراحل آماده سازی منجر به ایجاد پوششی غیر یکنواخت همراه با خلل و فرج و کندگی شد که علت آن وجود آلودگی های سطحی از قبیل چربی ها و لایه های اکسیدی بر روی سطح که مانعی برای عبور جریان و انتقال الکترون بود که این امر منجر به عدم تشکیل پوششی یکنواخت در کل سطح می شود. اما بر روی نمونه ای که ۳ مرحله ی سمباده زنی، چربی گیری و اسیدشویی را سپری کرده پوششی یکنواخت تر و با خلل و فرج کمتر ایجاد شده است. درصد تخلخل با استفاده روش پلاریزاسیون و با استفاده از رابطه ی (۲) برای نمونه ی آماده سازی نشده ۱۰ درصد محاسبه شد. اما این کمیت با آماده سازی زیر لایه به مقدار ۵/۱ درصد تقلیل یافت. نتایج پراش اشعه ی ایکس نشان دهنده ی آن است که آماده سازی زیر لایه بر روی اندازه ی دانه زمینه ی پوشش کامپوزیتی نیز اثر گذار بوده است. شکل (۵) و (۶) نتایج پراش اشعه ی X را به ترتیب برای نمونه های آماده سازی اولیه شده و نشده، نشان می دهد که با استفاده از آن و پهنای پیک بیشینه ی آن در نصف پیک و رابطه ی شرر، اندازه دانه در این حالات اندازه گیری شد که مقدار آن برای پوشش همراه با آماده سازی برابر با ۵۱nm می باشد. اما پیک ها برای پوشش بدون آماده سازی زیرلایه بلند تر و باریک تر هستند و مقدار اندازه ی دانه برای این حالت تا ۹۴nm افزایش یافت که علت اندازه دانه ی کمتر نمونه ی آماده سازی شده محل های جوانه زنی بیشتر به دلیل خطوط سمباده می باشد. علاوه بر آن جهت گیری صفحات نیز با توجه به شدت های هر صفحه قابل بررسی می باشد.

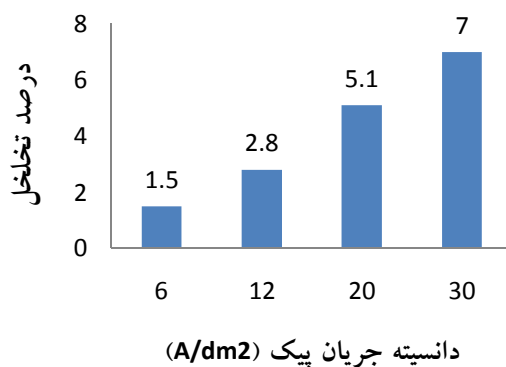


شکل ۵. نتایج پراش اشعه ی ایکس از پوشش نانو کامپوزیتی آبکاری شده بر روی زیرلایه ی آماده سازی شده.

کاهش یابد. شکل (۸) تغییرات درصد تخلخل پوشش را نسبت به دانسیته‌ی جریان نشان می‌دهد.



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر از سطح پوشش‌های آبکاری شده Cu/SiC به روش پالسی در دانسیته جریان‌ها ماکزیمم مختلف. الف) دانسیته جریان ماکزیمم (پیک) 6 A.dm^{-2} ، ب) دانسیته جریان ماکزیمم 12 A.dm^{-2} ، ج) دانسیته جریان ماکزیمم 20 A.dm^{-2} ، د) دانسیته جریان ماکزیمم 30 A.dm^{-2} .



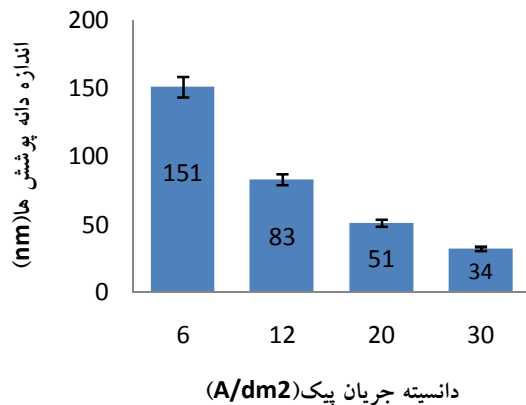
شکل ۸. درصد تخلخل پوشش در دانسیته جریان‌های مختلف.

همانطور که در نمودار معلوم است با کاهش دانسیته جریان درصد تخلخل کاهش یافته است که علت آن افزایش درصد ذرات و پرشدن خلل و فرج و همچنین اینکه در دانسیته جریان‌های کمتر زمان کافی برای نفوذ تک اتم‌ها در داخل

یون به اتم فلزی کند می‌شود و در نتیجه زمان لازم برای نفوذ این اتم در شبکه‌ی کریستالی به وجود می‌آید و منجر به رشد دانه می‌شود. اما اگر دانسیته جریان زیاد شود مرحله انتقال بار به سرعت انجام می‌شود و تعداد زیادی اتم فلزی به سرعت تولید می‌شود و زمان لازم برای نفوذ به داخل شبکه کریستالی را ندارند و لذا پوشش ریز دانه می‌شود. اما اگر دانسیته‌ی جریان خیلی زیاد شود تمام یون‌های موجود در سطح کاتد به سرعت تبدیل به اتم فلزی می‌شوند و مرحله‌ی انتقال یون از داخل محلول به سطح فلز کنترل کننده کل فرآیند می‌شود. در نتیجه پلاریزاسیون غلظتی ایجاد می‌شود و دانسیته جریان به دانسیته جریان حدی یعنی دانسیته جریانی که در آن غلظت یون‌ها روی سطح کاتد به صفر نزدیک می‌شود سوق پیدا می‌کند و در نتیجه تعداد یون کمی برای تبدیل به اتم در سطح وجود دارد. لذا اتم‌های زمان کافی برای نفوذ در داخل شبکه‌ی کریستالی را خواهند داشت و دوباره اندازه‌ی دانه‌ی پوشش درشت می‌شود که می‌تواند بر روی خواص مختلف تاثیرگذار باشد [۸]. از طرفی در آبکاری کامپوزیتی از آنجایی که تحرک یون‌ها در محلول سوسپانسیونی نسبت به ذرات باردار که در اطراف آن‌ها ابری از یون‌های با بار مخالف تجمع کرده‌اند بیشتر است. لذا افزایش دانسیته جریان می‌تواند در شرایطی منجر به کاهش درصد ذرات رسوب داده شده در پوشش شود. کاهش درصد ذرات هم روی خواص پوشش از جمله سختی، مقاومت به سایش، مقاومت به خوردگی و... موثر می‌باشد [۹]. شکل (۷) اثر دانسیته‌ی جریان پیک را بر روی مورفولوژی پوشش نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر ملاحظه می‌شود با افزایش دانسیته جریان پیک میزان ذرات رسوب داده شده کاهش پیدا کرده ولی در جریان‌های پایین درصد رسوب ذرات بالاتر است که علت آن به همان کم بودن تحرک ذرات نسبت به یون‌ها برمی‌گردد که در دانسیته جریان‌های بالا این نیروی الکتریکی، انتقال و ترسیب یون‌ها را تسریع می‌کند.

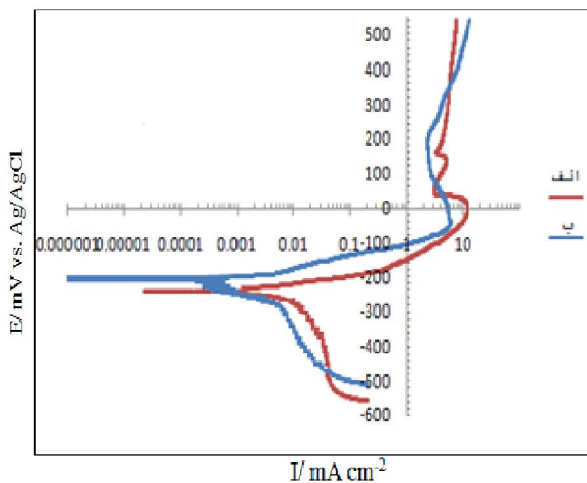
در پوشش‌ها خلل و فرجی در ابعاد نانو وجود دارد که می‌توان با رسوب ذرات در پوشش این تخلخل‌ها را پر کرد. هرچه درصد رسوب ذره بیشتر شود درصد تخلخل می‌تواند

پلاریزاسیون آن‌ها گزارش شد. شکل (۱۱) منحنی پلاریزاسیون این دو پوشش را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰. اندازه دانه زمینه‌ی مسی در دانسیته جریان‌های پیک مختلف.

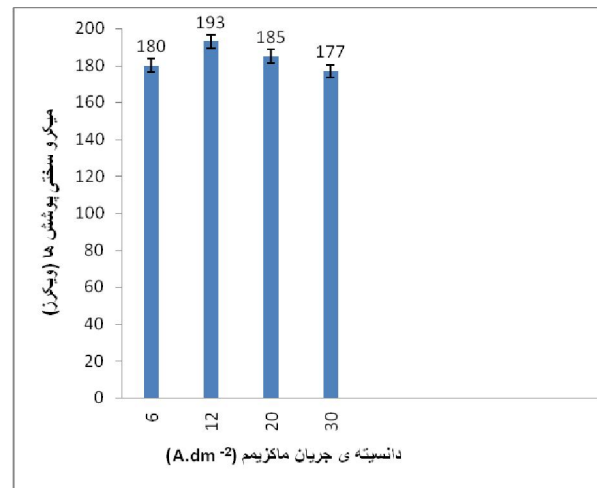
باتوجه به منحنی‌های پلاریزاسیون و شیب‌های تافل آندی و کاتدی بدست آمده مقادیر پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی برای هر دو نمونه در جدول (۲) گزارش شدند.



شکل ۱۱. الف) منحنی پلاریزاسیون پوششی که زیرلایه‌ی آن آماده‌سازی نشده (ب) منحنی پلاریزاسیون پوشش نانو کامپوزیت مسی با زیرلایه آماده‌سازی شده، دانسیته جریان ماکزیمم بهینه 12 A.dm^{-2} ، فرکانس 100 Hz ، درصد زمان روشنایی ۵٪ و شرایط حمام ذکر شده در جدول (۱).

با توجه به جدول (۲) ملاحظه می‌شود که پتانسیل خوردگی پوشش ایجاد شده در شرایط بهینه‌ی دانسیته جریان و بر روی زیرلایه آماده‌سازی شده نسبت به پوشش در شرایط

شبکه کریستال وجود دارد می‌باشد. در ادامه به بررسی میکروسختی پوشش‌ها پرداخته شد. شکل (۹) میکروسختی پوشش نانو کامپوزیتی را در دانسیته جریان‌های مختلف نشان داده است.



شکل ۹. نتایج میکروسختی پوشش کامپوزیتی مس/کاربید سیلیسیم در دانسیته جریان‌های پیک متفاوت.

همانطور که در شکل (۹) ملاحظه می‌شود با کاهش دانسیته‌ی جریان پیک تا 12 A.dm^{-2} میکروسختی افزایش اما از آن به بعد کاهش در میکروسختی مشاهده می‌شود در حالیکه در دانسیته جریان‌های پایین درصد ذرات در پوشش بیشتر از دانسیته جریان‌های بالا مشاهده شد. لذا می‌توان علت آن را اندازه‌ی دانه‌ی زمینه‌ی مسی دانست. شکل (۱۰) اثر دانسیته‌ی جریان پیک را بر روی اندازه‌ی دانه‌ی زمینه‌ی مسی نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش دانسیته جریان اندازه‌ی دانه کاهش یافته است و در نتیجه می‌بایست میکروسختی افزایش یابد [۶]. بنابراین در دانسیته جریان پیک 12 A.dm^{-2} هم درصد ذره در پوشش بالا بوده و هم اندازه دانه به اندازه کافی کوچک بوده (ناشی از جریان نسبتاً بالا و ذرات رسوب کرده در مرز دانه‌ها) و تخلخل نیز کم می‌باشد لذا میکروسختی آن از همه بالاتر است.

در نهایت رفتار خوردگی پوشش در شرایط بهینه‌ی بدست آمده مورد بررسی قرار گرفت و با رفتار خوردگی پوششی که زیر لایه آن آماده‌سازی نشده بود مقایسه شد برای این کار از روش پلاریزاسیون در محلول شبیه‌سازی شده‌ی آب دریا ($3/5 \text{ NaCl}$ ٪ در آب مقطر) استفاده شد و نمودار

$6A.dm^{-2}$ منجر به افزایش درصد ذرات و کاهش درصد تخلخل و افزایش اندازه‌ی دانه گردید.

۳- مقدار بهینه‌ی دانسیته جریان از لحاظ سختی و مقاومت به خوردگی $12A.dm^{-2}$ بدست آمد.

۴- مقاومت به خوردگی نمونه‌ای که تمام مراحل آماده سازی سطحی روی زیرلایه‌ی آن انجام گرفت و در شرایط بهینه آبرکاری شد ۸ برابر نمونه بدون آماده سازی اولیه بود.

مراجع

1. L. Benea, O. Mitoseriu, J. Galland, F. Wenger, P. Ponthiaux, "Corrosion study of copper composite coating by impedance spectroscopy method", *Materials and Corrosion*. 51 (2000) 491-495.
2. B.F. Levin, J.N. Dupont, A.M. Marder, "The effect of second phase volume fraction on the erosion resistance of metal-matrix composites", *Wear*. 238 (2000) 160-167.
3. KH. Hou, M.D. Ger, L.M. Wang, S.T. Ke, "The wear behaviour of electro-codeposited Ni-SiC composites", *Wear*. 253 (2002) 994-1003.
4. I. Zamblau, S. Varvara, L. Muresan, "Corrosion behavior of Cu-SiO₂nanocomposite coatings obtained by electrodeposition in the presence of cetyltrimethyl ammonium bromide", *Journal of Materials Science Letters*. 46 (2011) 6484-6490.
5. S.R. Allahkaram, S. Golroh, M. Mohammadalipour, "Properties of Al₂O₃ nano-particle reinforced copper matrix composite coatings prepared by pulse and direct current electroplating", *Materials&Design*. 32 (2011) 4478-4484.
6. S. Ramalingam, V. S. Muralidharan, A. Subramania, "Electrodeposition and characterization of Cu-TiO₂nanocomposite coatings", *Journal of Solid State Electrochem*. 13 (2009) 1777-1783.
7. H. Lee, H. Lee, J. Jeon, "Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating", *Surface and Coatings Technology*. 201 (2007) 4711-4717.
8. C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh, "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit", *Surface and Coatings Technology*. 201 (2006) 371-383.
9. Ch. Lee, J. Lim, S. Hwang, E. Park, J. Shim, J. Park, J. Joo, S. Jung, "Characterization of flexible copper laminates fabricated by Cu electro-plating process", *Transactions of Non ferrous Metals*. 19 (2009) 965-969.
10. T. Nickchi, M. Ghorbani, "Pulsed electrodeposition and characterization of bronze-graphite composite coatings", *Surface and Coatings Technology*. 203 (2009) 3037-3043.
11. J.P. Celis, J.R. Roos, "Kinetics of the Deposition of Alumina Particles from Copper Sulfate Plating

بهینه نشده و بر روی زیر لایه‌ی آماده‌سازی نشده مقدار $70mv$ بالاتر بود و همچنین دانسیته جریان خوردگی آنکه نمادی از سرعت خوردگی می‌باشد ۸ برابر کاهش پیدا کرده است که می‌توان علت آن را ریزدانه‌تر بودن، یکنواخت‌تر بودن، درصد ذرات رسوب داده شده‌ی بیشتر و عیوب و تخلخل کمتر داشتن آن نسبت به دیگری دانست. می‌دانیم خوردگی از سطح آغاز و از طیق مرزها و نقاط پراثرژی به داخل قطعه کشیده می‌شود. لذا هر چه اندازه دانه ریزتر و درصد ذرات در پوشش بیشتر باشد مسیر خوردگی طولانی‌تر شده و مقاومت به خوردگی بیشتر می‌شود، همچنین درصد ذرات بیشتر در سطح مانعی در برابر تماس محیط خورنده و فلز می‌شوند، یکنواخت‌تر بودن و صافتر بودن نیز منجر به کاهش سطح واقعی تماس و کاهش خوردگی شیاری می‌شود و عیوب و تخلخل کمتر داشتن نیز از نفوذ محلول خورنده به داخل ماده جلوگیری می‌کند.

جدول ۲. مقادیر پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی برای پوشش دو نمونه‌ی آماده سازی نشده و آماده‌سازی شده‌ی بهینه.

نمونه	E _{corr} (mv)	i _{corr} (mA.cm ⁻²)	β
پوششی که زیرلایه‌ی آن آماده سازی نشده	-۲۵۵	۰/۰۰۸	
پوشش نانو Cu/SiC کامپوزیت با دانسیته جریان بهینه با زیرلایه آماده سازی شده	-۱۸۵	۰/۰۰۱	۰/۰۰۴۹۵

۴- نتیجه گیری

۱- انجام مراحل آماده‌سازی شامل سمباده زنی، چربی‌گیری و اسیدشویی منجر به یکنواخت‌تر شدن، ریزدانه‌تر شدن و کاهش عیوب سطحی همانند درصد تخلخل شد و متعاقباً مقاومت به خوردگی نیز بهبود یافت.

۲- افزایش دانسیته‌ی جریان ماکزیمم (پیک) در فرکانس و دوره‌ی کار ثابت تا $30A.dm^{-2}$ منجر به ریزدانه‌تر شدن و افزایش درصد تخلخل شد و کاهش دانسیته جریان تا

- Baths", *Journal of The Electrochemical Society*. 124 (1977) 1508-1511.
12. J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, "A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix", *Journal of The Electrochemical Society*. 134 (1987) 1402-1408.
 13. J. Fransaer, J.R. Celis, J.R. Roos, "Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals", *Journal of The Electrochemical Society*. 139 (1992) 413-425.
 14. S. T. Aruna, C. N. Bindu, V. EzhilSelvi, V. K. William Grips, K. S. Rajam, "Synthesis and properties of electrodeposited Ni/ceria nanocomposite coatings", *Surface and Coatings Technology*. 200 (2006) 6871-6880.
 15. <http://www.messbareh.com/Default.aspx?ID=38>
 16. K. Raeissi, A. Saatchi, M.A. Golozar, J.A. Szpunar, "Effect of surface preparation on zinc electrodeposited texture", *Surface and Coatings Technology*. 197 (2005) 229-237.
 17. J. Creus, H. Mazille, H. Idrissi, "Porosity evaluation of protective coatings onto steel", *Surf. Coat. Technol.* 130(2000) 224-232.