

بررسی تاثیر پارامترهای پالس بر روی رفتار خوردگی و مورفولوژی نانوکامپوزیت Zn-TiO₂ تولید شده به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی

محمد سجادنژاد*^۱، محمد قربانی^۲، عبدالله افشار^۲

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر
^۲ استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
* نویسنده مسئول: mohammadsajjadnejad@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۱/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۴/۰۴

چکیده

پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ به روش رسوب دهی الکتریکی جریان پالسی از یک حمام پایه سولفاتی تهیه شدند. در این روش، پارامترهای فرکانس و چرخه کاری مورد بررسی قرار گرفتند. خواص مورفولوژی این پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و خواص خوردگی آنها توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول 1M NaCl مورد بررسی قرار گرفت. در بخش بررسی اثر فرکانس، مشاهده شد که با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی نانوذرات رسوب کرده در داخل پوشش افزایش پیدا می کند. همچنین با افزایش چرخه کاری از ۱۰ تا ۷۵٪، ابتدا تا ۵۰٪، درصد نانوذرات رسوبی کاهش و سپس مقداری افزایش پیدا می کند. این تغییرات تابع شرایط زمان روشنی و خاموشی در جریان پالس است.

کلمات کلیدی: پوشش نانوکامپوزیت، رسوب دهی الکتروشیمیایی، نانوذرات اکسید تیتانیم، جریان پالسی.

Effect of Pulse Parameters on Corrosion and Morphological Behavior of Zn-TiO₂ Nanocomposites Produced by Electrochemical Deposition

Mohammad Sajjadnejad ^{*1}, Mohammad Ghorbani², Abdollah Afshar²

¹ PhD student, Materials Science and Engineering, Amir Kabir University of Technology

² Professor, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

* Corresponding Author: mohammadsajjadnejad@yahoo.com

Submission: April 13, 2012 Acceptance: June 24, 2012

Abstract

Zn-TiO₂ nanocomposite coatings were prepared from a sulfate bath solution by pulse electrochemical deposition. In this method, frequency and duty cycle parameters were investigated. Morphological and corrosion properties of these coatings were investigated by FE-SEM and potentiodynamic polarization in 1M NaCl solution. In case of frequency it was observed that by increasing its value from 10 to 100 Hz, the amount of codeposited nanoparticles increases in the coatings. Moreover, by increasing duty cycle from 10 to 75%, a maximum value of codeposited particles observed at 50%. These changes are function of T_{on} and T_{off} in pulse current.

Keywords: nanocomposite coating, electrochemical deposition, TiO₂ nanoparticles, pulse current.

۱- مقدمه

پوشش روی در فولادها برای افزایش مقاومت به خوردگی استفاده می شود. پوشش روی در فولادها از طریق فرایند الکترولیز و یا گالوانیزه به دست می آید. روی فلزی فعال تر نسبت به فولاد است و لذا برای افزایش عمر سیستم بایستی که از روی مانند فولاد محافظت شود. این مسئله توسط کاربرد پوشش تبدیلی کرومات ه روی کروم برآورده می شود [۱]، ولی پوشش های کرومات ه در دماهای بالاتر از ۳۴۳K ناپایدار می شوند.

راه دیگر برای افزایش عمر مواد پوشش داده شده با روی اصلاح سطح با استفاده از ممانعت کننده های خوردگی است [۲]. اغلب ممانعت کننده ها ترکیبات آلی هستند که شامل نیتروژن، سولفور و یا اکسیژن می باشند. ترکیباتی که دارای انتقال الکترون به دیگر مواد هستند، برای استفاده به عنوان ممانعت کننده خوردگی بسیار مناسب می باشند [۳]. این مواد یک لایه مانع بین فلز و محیط خورنده ایجاد می کنند. لذا تماس بین فلز و محیط اطراف کم می شود و همچنین تشکیل محصولات خوردگی کنترل می شود. با این وجود، یون های کروم و ممانعت کننده های آلی در حین خوردگی وارد محیط اطراف می شوند. این مواد در طبیعت سمی هستند و موجب آلودگی های زیست محیطی می شوند. به علاوه، در فرایند خوردگی لایه محافظ خسارت می بیند. مسئله عمده در اینجا، روش کاربرد پیوسایون کروم است که نیاز به مهارت خاصی دارد [۴].

پوشش دهی کامپوزیتی، یک حوزه بسیار مفید دیگر است که در آن نانوذرات سرامیکی و یا نانو در یک الکترولیت مناسب، به طور همزمان رسوب داده می شوند. این کامپوزیت ها خواص متنوع و گوناگونی دارند که از جمله آنها می توان به استحکام ناشی از پراکندگی، خودروانکاری، نجیب بودن در دمای بالا، مقاومت خوردگی و سایش مناسب و سازگاری شیمیایی و بیولوژیکی نام برد [۵-۱۰]. تحقیق کنونی، رسوب دهی الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت Zn-TiO₂ از طریق جریان مستقیم و رفتار خوردگی آن را بر مبنای روش های الکتروشیمیایی بررسی می کند.

۲- مواد و روش تحقیق

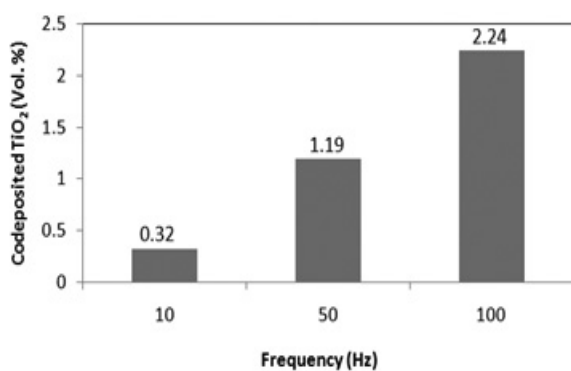
پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ از طریق رسوب دهی الکتروشیمیایی از یک حمام سولفاتنی تهیه شدند. اجزای این حمام عبارتند از: ZnSO₄ ۲۰۰ g/L، H₃BO₃ ۲۰ g/L، ۰/۳ g/L سدیم دودسیل سولفات (SDS) و میزان مشخصی از نانوذرات اکسید تیتانیم با اندازه ذرات میانگین ۴۰-۵۰ nm. قبل از انجام آبکاری، نانوذرات اکسید تیتانیم در الکترولیت معلق سازی شدند. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش ها از طریق FE-SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیز ترکیب پوشش ها از طریق آنالیز سطحی بوهرلر مورد تایید قرار گرفت. همچنین برای بررسی های خوردگی از آزمون های پلاریزاسیون پتانسیو-دینامیک در محلول 1M NaCl استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر فرکانس

در شکل ۱ تصاویر FE-SEM از پوشش های نانوکامپوزیتی روی در فرکانس های متفاوت فرایند آبکاری پالسی مشاهده می شود. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، با ورود نانوذرات TiO₂ به زمینه فلز روی، افزایش فرکانس باعث کاهش اندازه کریستال های روی می شود. همچنین با توجه به شکل ۲ و نتایج آنالیز حجمی مشخص است که با افزایش فرکانس، درصد نانوذرات درون پوشش افزایش یافته است. لذا در اینجا دو عامل بر روی کوچک شدن کریستال ها تأثیر می گذارد: افزایش فرکانس و افزایش میزان نانوذرات رسوبی. بنابراین همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، این دو اثر باعث کوچک شدن کریستال ها و حتی تغییر مورفولوژی پوشش نانو کامپوزیت از حالت تیغه ای می شود. همچنین در شکل ۲، اثر فرکانس بر روی آنالیز حجمی پوشش نانو کامپوزیتی و میزان TiO₂ رسوب کرده به درون پوشش مشاهده می شود. در چرخه های کاری ثابت ۵۰٪، با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی نانوذرات اکسید تیتانیم که در داخل پوشش رسوب کرده اند، افزایش یافته است.

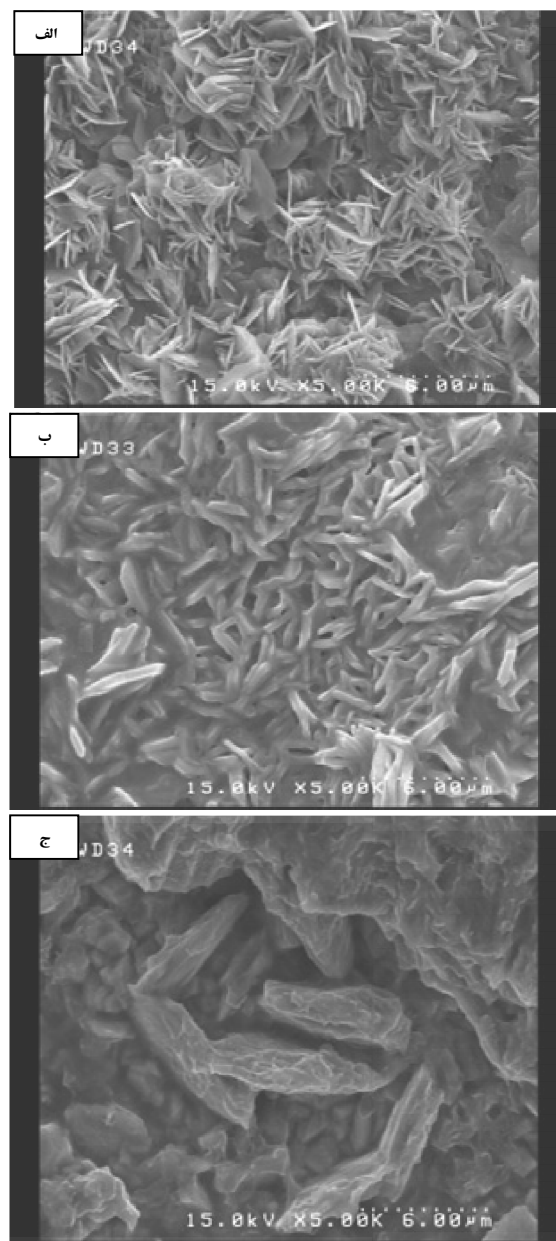
روی و نانوذرات معلق اکسید تیتانیوم، شامل انتقال و جذب الکتروشیمیایی ذرات اکسید تیتانیوم و به دام انداختن این ذرات توسط فلز زمینه می باشد. حرکت و جذب این ذرات معلق، به صورت مستقیم به زمان اعمال جریان (زمان روشنی) وابسته است. در حقیقت در یک چرخه کاری ثابت، زمان کل که جریان اعمال می شود در تمامی فرکانس ها ثابت است و افزایش فرکانس، تنها موجب کوچک شدن زمان های روشنی و خاموشی و افزایش تعداد سیکل های اعمال جریان می شود.



شکل ۲: تأثیر فرکانس بر روی درصد حجمی ذرات TiO₂ رسوب کرده درون پوشش پوشش نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ (5 g/L) در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲۸/cm²

در واقع می توان گفت که با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، اعمال زمان روشنی کوچکتر از یک سو موجب عدم فقیر شدن الکتروولت مجاور کاتد از ذرات می شود و از طرف دیگر، به دلیل کم شدن زمان خاموشی (زمانی که هیچ گونه رسوب نشانی روی سطح کاتد رخ نمی دهد) به صورت هم زمان، میزان ذرات اکسید تیتانیوم که به دلیل نیروهای هیدرودینامیکی در اثر تلاطم حمام آبکاری از روی سطح جدا می شوند، کاهش می یابد. در نتیجه با افزایش فرکانس تا میزان ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی نانوذرات در داخل پوشش افزایش یافته است.

در شکل ۳ منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول 1M کلرید سدیم برای پوشش های آبکاری شده در سه فرکانس متفاوت در چرخه کاری ۵۰٪ را بعد از



شکل ۱: تصاویر FE-SEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ (5 g/L) در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲۸/cm² در فرکانس های (الف) ۱۰، (ب) ۵۰ و (ج) ۱۰۰ هرتز.

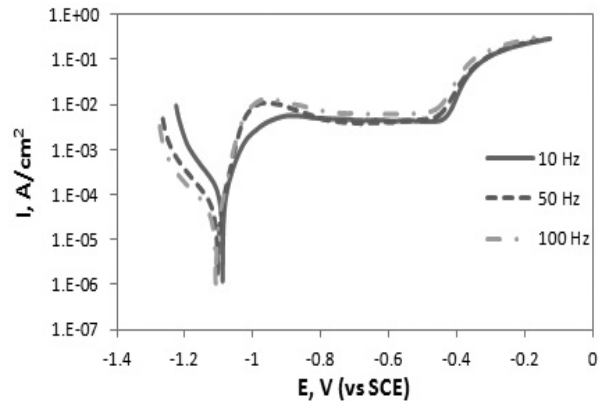
به نظر می رسد که با کم شدن زمان روشنی (T_{ON}) و زمان خاموشی (T_{OFF}) به دلیل افزایش فرکانس، درصد بیشتری از نانوذرات خود را به سطح کاتد می رسانند که این امر موجب افزایش درصد حجمی آنها در داخل پوشش به دلیل افزایش تعداد سیکل های اعمال جریان می شود. رسوب الکتروکی پوشش های نانوکامپوزیتی از سوسپانسیون حمام آبکاری

این مسئله به این دلیل است که این نانوذرات در این شرایط به صورت غیریکنواخت درون پوشش توزیع شده اند و لذا با غیریکنواخت شدن سطح موجب کاهش مقاومت به خوردگی شده اند. این ساختار غیریکنواخت در شکل ۱-ج مشاهده می شود.

۳-۲- بررسی اثر چرخه کاری

در شکل ۴ تصاویر FE-SEM از پوشش های نانوکامپوزیتی روی در چرخه های کاری متفاوت فرایند آبرکاری پالسی مشاهده می شود. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، در پوشش های کامپوزیتی روی، با افزایش چرخه کاری به دلیل افزایش دانسیته جریان میانگین برای نمونه ها، اندازه کریستال های روی را از شکل ۴-الف به سمت شکل ۴-د (علی رغم کاهش میزان نانوذرات رسوبی نسبت به حالت ۱۰٪) کاهش می دهد. البته لازم به ذکر است که ورود نانوذرات نیز به ساختار بر روی اندازه کریستال ها و کوچکتر شدن آنها به دلیل ایجاد مکان های جوانه زنی بیشتر، تأثیر گذار است. همچنین در شکل ۵، اثر چرخه کاری بر روی آنالیز سطحی پوشش نانوکامپوزیتی و میزان TiO₂ رسوب کرده به درون پوشش مشاهده می شود. با توجه به شکل ۵ و تأثیر چرخه کاری بر روی درصد نانوذرات رسوبی، می توان عنوان کرد که با افزایش چرخه کاری از ۱۰ تا ۵۰٪، زمان روشنی (T_{ON}) افزایش می یابد و همچنین زمان خاموشی کاهش می یابد. این مسئله مترادف با این است که زمانی که در طی آن سطح کاتد از یون ها فقیر می شود (T_{ON})، افزایش و زمانی که در طی آن زمان، جبران کاهش غلظت یون ها در اثر رسوب دهی (T_{OFF}) می شود، کاهش می یابد. لذا بدیهی است که این مسئله موجب شود تا درصد نانوذرات رسوبی در این محدوده از چرخه کاری کاهش یابد. البته همان طور که ذکر شد، به طور کلی در دانسیته جریان حداکثر ثابت، با افزایش چرخه کاری دانسیته جریان متوسط افزایش می یابد، ولی مشاهده می شود که در این محدوده اثرین پارامتر بر پارامتر افزایش T_{ON} و کاهش T_{OFF} غالب نیست و درصد نانوذرات رسوبی کاهش می یابد.

غوطه وری و رسیدن به پتانسیل تعادلی نشان می دهد. نتایج حاصل از این منحنی در جدول ۱ آمده است.



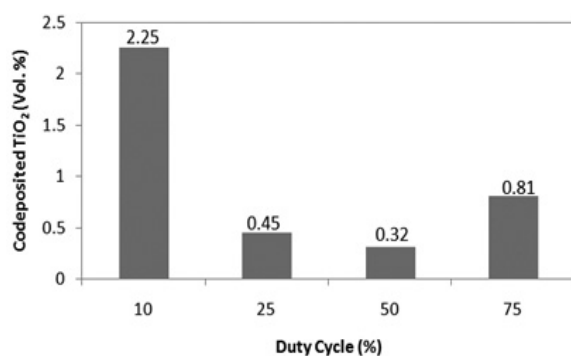
شکل ۳: منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ (5 g/L) در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲ A/cm² در سه فرکانس مختلف، در محلول 1M کلرید سدیم بعد از غوطه وری.

همان طور که مشاهده می شود با افزایش فرکانس از ۱۰ به ۵۰ هرتز دانسیته جریان خوردگی کاهش می یابد. این مسئله به این دلیل است که جریان خوردگی در این شرایط تابعی از میزان نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش است و چون با افزایش فرکانس در این محدوده، درصد نانوذرات رسوب کرده افزایش می یابد، لذا مقاومت به خوردگی در این محدوده افزایش می یابد. البته همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، شکل ۱-ب دارای ساختاری یکنواخت تر و هموارتر نسبت به شکل ۱-الف می باشد که این مسئله می تواند تأیید کننده مقاومت به خوردگی بیشتر آن باشد. همچنین با افزایش فرکانس از ۵۰ به ۱۰۰ هرتز، علی رغم افزایش میزان نانوذرات رسوبی درون پوشش، مقاومت به خوردگی با افزایش دانسیته جریان خوردگی کاهش می یابد.

جدول ۱: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ (5 g/L) در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲ A/cm².

فرکانس (Hz)	E _{corr} (mV vs SCE)	I _{corr} (μA/cm ²)
10	-1.09	295
50	-1.10	22.7
100	-1.10	171

همچنین با افزایش چرخه کاری از ۵۰ به ۷۵٪ مشاهده می شود که درصد نانوذرات رسوبی، مقداری افزایش می یابد. این مسئله به این دلیل است که در این محدوده، اثر افزایش دانسیته جریان متوسط در اثر افزایش چرخه کاری بیشتر از پارامتر افزایش T_{ON} و کاهش T_{OFF} بوده و لذا این مسئله موجب افزایش درصد نانوذرات رسوبی در این محدوده چرخه کاری شده است.

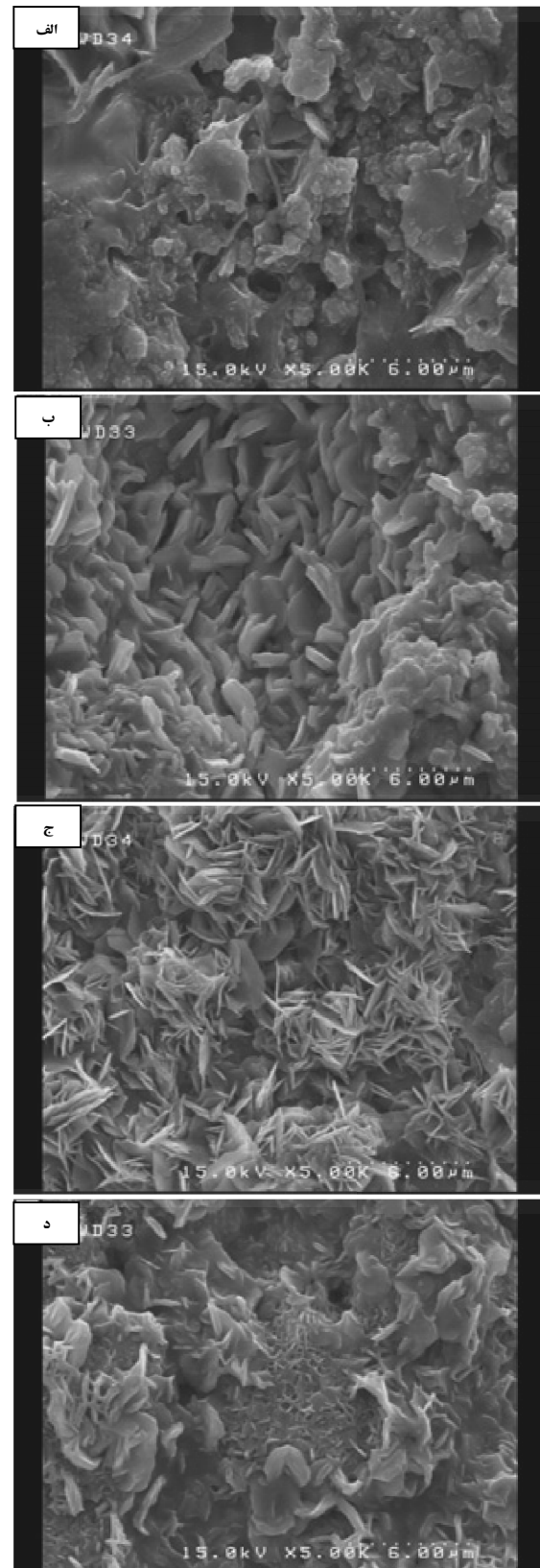


شکل ۵: تأثیر چرخه کاری بر روی درصد حجمی نانوذرات TiO₂ رسوب کرده درون پوشش در دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲۸/cm² و فرکانس ۱۰ هرتز.

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش های نانوکامپوزیتی در چرخه کاری های مختلف و فرکانس ۱۰ هرتز در شکل ۶ نشان داده شده است. همچنین نتایج حاصل از این منحنی در جدول ۲ آمده است.

همان طور که مشاهده می شود، با افزایش چرخه کاری از ۱۰ به ۲۵٪ دانسیته جریان خوردگی کاهش می یابد. این مسئله به این دلیل است که علی رغم کاهش درصد نانوذرات درون پوشش، افزایش چرخه کاری باعث افزایش دانسیته جریان مؤثر شده و در نتیجه آن ایجاد یک ساختار یکنواخت تر و فشرده تر موجب افزایش مقاومت به خوردگی شده است.

همچنین با افزایش چرخه کاری از ۲۵ به ۵۰٪ مشاهده می شود که دانسیته جریان خوردگی افزایش و مقاومت به خوردگی کاهش می یابد. این مسئله به این دلیل است که با افزایش چرخه کاری در این محدوده، به دلیل افزایش دانسیته جریان،



شکل ۴: تصاویر FE-SEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ (5g/L) در فرکانس ۱۰ هرتز و دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲ A/cm² در چرخه های کاری (الف) ۱۰، (ب) ۲۵، (ج) ۵۰ و (د) ۷۵٪.

ساختار حاصله به اندازه کافی یکنواخت تر و فشرده تر نشده اثر افزایش میزان نانوذرات رسوبی در این محدوده، مقاومت به خوردگی افزایش یافته است.

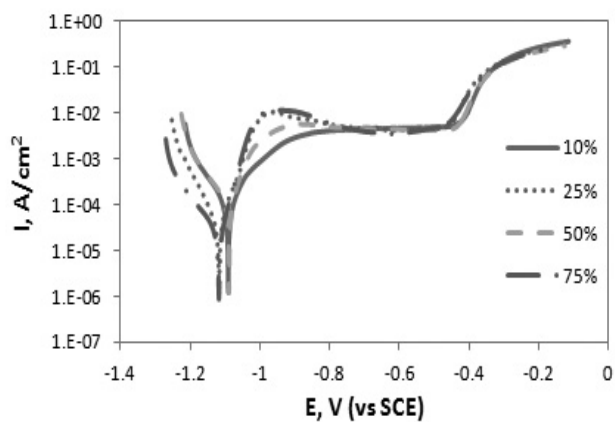
۴- نتیجه گیری

✓ در پوشش های نانوکامپوزیتی تهیه شده با جریان پالسی، با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی نانوذرات رسوب کرده در داخل پوشش افزایش پیدا می کند که این مسئله می تواند به دلیل افزایش تعداد سیکل های اعمالی جریان در اثر کم شدن زمان خاموشی و روشنی باشد. ✓ با افزایش چرخه کاری از ۱۰ تا ۷۵٪، ابتدا تا ۵۰٪، درصد نانوذرات رسوبی کاهش و سپس مقداری افزایش پیدا می کند. این تغییرات تابع شرایط زمان روشنی و خاموشی در جریان پالس است.

✓ در بخش جریان پالسی مشاهده شد که پوشش نانوکامپوزیت Zn-TiO₂ (5 g/L) تولید شده در دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲ A/cm²، فرکانس ۱۰ هرتز و چرخه کاری ۷۵٪ (دانسیته جریان خوردگی ۱۵/۱ μA/cm²) و همچنین همین پوشش در دانسیته جریان حداکثر ۰/۰۸ A/cm² (دانسیته جریان خوردگی به ترتیب برابر با ۱۸/۲ و ۲۰/۶ μA/cm²)، دارای مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش با شرایط مشابه فلزی خالص ایجاد شده تحت جریان پالسی است.

✓ در مورد مورفولوژی پوشش ها مشاهده شد که در اغلب پوشش های خالص، ساختار به صورت ورقه های هگزاگونال و در اغلب پوشش های نانوکامپوزیتی نیز یک ساختار تیغه ای مشاهده شد که این مسئله نشان دهنده تاثیر ورود این نانوذرات بر روی مورفولوژی فلز زمینه می باشد. همچنین از این مسئله دریافت می شود که در اثر اعمال پارامترهای مختلف، کاهش اندازه کریستال های هگزاگونال روی از یک مقدار به بعد وجود ندارد و کوچک شدن اندازه آنها منجر به ایجاد یک ساختار تیغه ای می شود.

متوسط اندازه کریستال ها کوچکتر شده و در نتیجه آن که بتواند مقاومت به خوردگی را افزایش دهد. لذا افزایش میزان مرزانه ها به عنوان نقاط مستعد به خوردگی باعث کاهش مقاومت به خوردگی می شود. همچنین لازم به ذکر است که در این محدوده، درصد نانوذرات رسوبی کاهش یافته که خود به عنوان یک عامل مهم، می تواند موجب کاهش مقاومت به خوردگی شود.



شکل ۶: تأثیر چرخه کاری بر روی منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های Zn-TiO₂ (5 g/L) در دانسیته جریان حداکثر ۰/۱۲ A/cm² و فرکانس ۱۰ هرتز.

جدول ۲: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های نانوکامپوزیتی روی در چرخه های کاری متفاوت در فرایند آبتکاری پالسی

چرخه کاری (%)	E _{corr} (mV vs SCE)	I _{corr} (μA/cm ²)
10	-1.09	144
25	-1.12	39.9
50	-1.09	295
75	-1.12	15.1

همچنین با افزایش چرخه کاری از ۵۰ به ۷۵٪، مشاهده می شود که مقاومت به خوردگی در اثر کاهش دانسیته جریان خوردگی افزایش می یابد. این مسئله به این دلیل است که در

مراجع

1. Michal, T. Electrical conductivity of chromate conversion coating on electrodeposited zinc. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252, 8229–8234.
2. Tamil Selvi, S.; Raman, V.; Rajendran, N. Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium. *J. Appl. Electrochem.* 2003, 33, 1175–1182.
3. Rajappa, S. K.; Arthoba, N. Y.; Venkatesha, T. V. A study on the corrosion of steel and zinc in an electroplating acid baths. *Bull. Electrochem.* 2001, 17, 489–494.
4. Praveen, B.M.; Venkatesha, T.V.; ArthobaNaik, Y.; Prashantha, K. Corrosion studies of carbon nanotubes-Zn composite coating. *Surf. Coat. Technol.* 2007, 201, 5836–5842.
5. Pierre-Antoine, G.; Patrice, B.; Jacques, P. Electrodeposition and characterisation of Ag-ZrO₂ electroplated coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2001, 140, 147–154.
6. Grosjean, A.; Rezrazi, M.; Takadom, J.; Bercot, P. Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits. *Surf. Coat. Technol.* 2001, 137, 92–96.
7. Hou, K. H.; Ger, M. D.; Wang, L. M.; Ke, S. T. The wear behavior of electrocodeposited Ni-SiC composites. *Wear.* 2002, 253, 994–1003.
8. Zimmerman, A. F.; Palumbo, G.; Aust, K. T.; Erb U. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 2002, 328, 137–146.
9. Chen, W. X.; Tu, J. P.; Wang, L. Y.; Gan, H. Y.; Xu, Z. D.; Zhang, X. B. Tribological applications of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites. *Carbon.* 2003, 41, 215–222.
10. Li, J.; Jing, J.; He, H.; Sun, Y. Synthesis, microstructure, and mechanical properties of TiO₂/Ni nanocomposite coatings. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002, 21, 939–941.