

# رسوب دهی الکتروشیمیایی پوشش نانوکامپوزیت Zn-SiC و بررسی رفتار خوردگی آن در محیط های دریایی

محمد سجادنژاد\*<sup>۱</sup>، علی یزدانی<sup>۲</sup>، حمید امیدوار<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

<sup>۲</sup> مربی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

<sup>۳</sup> استادیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

\* نویسنده مسئول: mohammadsajjadnejad@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۶/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۰۱

## چکیده

پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC به روش رسوب دهی الکتریکی و تحت جریان مستقیم از یک حمام پایه سولفاتی تهیه شدند. در این روش، پارامترهای دانسیته جریان اعمالی و غلظت نانوذرات درون حمام 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 قسمت بررسی اثر دانسیته جریان، بهینه ای جهت رسیدن به بیشترین درصد نانوذرات رسوبی درون پوشش در دانسیته جریان  $0.18 \text{ A/cm}^2$  به میزان ۰.۰۹۶٪ حجمی مشاهده شد که این میزان، بیشترین مقدار نانوذرات رسوبی در کل نمونه های تهیه شده با جریان مستقیم می باشد.

**کلمات کلیدی:** پوشش نانوکامپوزیتی، رسوب دهی الکتروشیمیایی، نانوذرات کاربید سیلیسیم، جریان مستقیم.

# Electrochemical Deposition of Zn-SiC Nanocomposite Coating and Investigation of its Corrosion Behavior in Marine Environments

Mohammad Sajjadnejad<sup>1\*</sup>, Ali Yazdani<sup>2</sup>, Hamid Omidvar<sup>3</sup>

<sup>1</sup> PhD student of Materials Science and Engineering, Department of mining and metallurgical engineering, Amirkabir University of Technology

<sup>2</sup> Lecturer, Malek Ashtar University of Technology

<sup>3</sup> Assistant Professor, Department of mining and metallurgical engineering, Amirkabir University of Technology

\* Corresponding Author: mohammadsajjadnejad@yahoo.com

Submission: September 05, 2012      Acceptance: December 21, 2012

## **Abstract**

Zn-SiC nanocomposite coatings were prepared from a sulfate bath solution by direct current electrochemical deposition. In this method, applied current density and concentration of nanoparticles in the bath were investigated as key parameters. Morphological and corrosion properties of these coatings were investigated by FESEM and potentiodynamic polarization in 1M NaCl solution respectively. In case of current density, an optimum percent of codeposited SiC nanoparticles was obtained at 0.1 A/cm<sup>2</sup> by 0.96 vol.%. This was the highest amount of codeposited SiC nanoparticles between all samples produced by direct current electrodeposition.

**Keywords:** nanocomposite coating, electrochemical deposition, SiC nanoparticles, direct current.

## ۱- مقدمه

فلز روی استفاده گسترده ای را برای زمینه های آهنی به عنوان پوشش های فداشونده دارد. در مقایسه با آبکاری روی، کامپوزیت های روی دارای خواص مکانیکی و خوردگی بهتری می باشند. لذا اهمیت کامپوزیت (نانو کامپوزیت) های روی اخیراً افزایش پیدا کرده است، که این مسئله به علت خواص مکانیکی و تویولوژیکی، مقاومت به خوردگی و قابلیت رنگ آمیزی بالاتر آنهاست [۱].

تکنیک های رسوب الکتروشیمیایی روش مناسبی برای تهیه پوشش های کامپوزیتی (نانو کامپوزیتی) با زمینه های فلزی می باشد [۲]. با استفاده از این روشها، ذرات نانومتری متنوعی (غالباً با شکل کروی)، با اندازه های در حدود ۴ تا ۸۰۰ نانومتر (قطر)، به درون پوشش روی وارد می شوند. این ذرات می تواند شامل  $SiO_2$  [۳و۱]،  $TiO_2$  [۴-۶] و  $Al_2O_3$  [۷و۸] و دیگر ذرات باشد.

پوشش دهی کامپوزیتی (نانو کامپوزیتی)، یک حوزه بسیار مفید است که در آن ذرات سرامیکی و یا نانو در یک الکترولیت مناسب، به طور همزمان رسوب داده می شوند. این کامپوزیت (نانو کامپوزیت) ها خواص متنوع و گوناگونی دارند که از جمله آنها می توان به استحکام ناشی از پراکندگی، خود روانکاری، نجیب بودن در دمای بالا، مقاومت خوردگی و سایش مناسب و سازگاری شیمیایی و بیولوژیکی نام برد [۹-۱۴]. پارامترهای زیادی مانند پروفیل جریان، ترکیب حمام، pH، غلظت ذرات، دما، سرعت هم زدن، حضور افزودنی ها و غیره به شدت روی خواص پوشش کامپوزیتی (نانو کامپوزیتی) تأثیر می گذارند [۲]. با این وجود، به علت پیچیدگی فرایند، هنوز جنبه های زیادی ناشناخته مانده است.

در این تحقیق، هدف، بررسی تأثیر ماهیت غلظت نانو ذرات  $SiC$  بر روی مقاومت خوردگی نانو کامپوزیت Zn-SiC پوشش داده شده بر روی فولاد می باشد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

پوشش های نانو کامپوزیتی Zn-SiC از طریق رسوب دهی الکتروشیمیایی از یک حمام سولفاتی تهیه شدند. اجزای این

حمام عبارتند از  $ZnSO_4$  ۲۰۰ g/L،  $H_3BO_3$  ۲۰ g/L،  $0.3$  g/L سدیم دودسیل سولفات (SDS) و میزان مشخصی از نانوذرات کاربید سیلیسیم با اندازه ذرات میانگین ۵۰ nm که مشخصات آن در جدول ۱ آورده شده است.

قبل از انجام آبکاری، نانوذرات کاربید سیلیسیم در الکترولیت معلق سازی شدند. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش ها به ترتیب از طریق FE-SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیز ترکیب پوشش ها از طریق آنالیز سطحی بوهرلر مورد تایید قرار گرفت. برای بررسی های خوردگی از آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول 1M NaCl استفاده شد.

جدول ۱: مشخصات نانوذرات کاربید سیلیسیم مورد استفاده

### جهت اعمال پوشش نانو کامپوزیتی

| درصد خلوص | سطح ویژه   | اندازه میانگین نانوذرات | نوع نانوذره     |
|-----------|------------|-------------------------|-----------------|
| +99       | 90 $m^2/g$ | 50 nm                   | SiC ( $\beta$ ) |

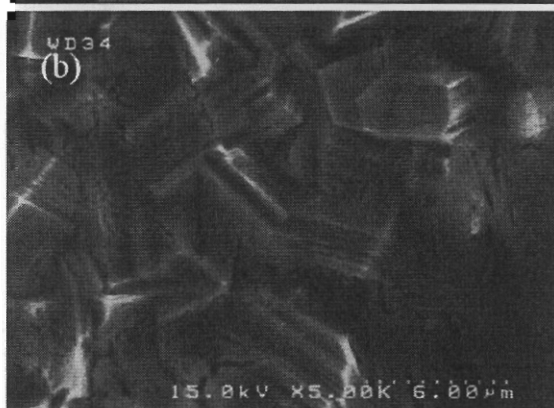
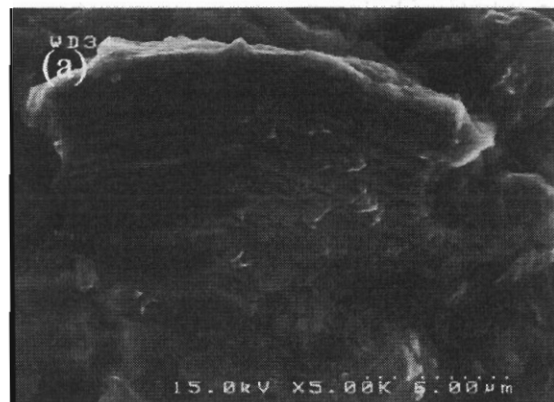
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی اثر دانسیته جریان

در شکل ۱ تصاویر FE-SEM از پوشش روی خالص در ۳ دانسیته جریان مشاهده می شود.

همانطور که در شکل ۱-a مشاهده می شود، ساختار به صورت ورقه های هگزاگونال می باشد که یک کریستال هگزاگونال را در مرکز شکل ۱-a تشکیل داده اند. با افزایش دانسیته جریان در شکل های ۱-b و ۱-c مشاهده می شود که به دلیل افزایش دانسیته جریان به عنوان نیروی محرکه یون ها به سمت کاتد، سرعت احیاء یون ها افزایش پیدا می کند و در نهایت منجر به افزایش تعداد کریستال های هگزاگونال در روی می شود [۱۵ و ۱۶].

در شکل ۲ تصاویر FE-SEM از پوشش های نانو کامپوزیتی روی در دانسیته جریان های متفاوت مشاهده می شود. لازم به ذکر است که این بررسی دانسیته جریان بر روی پوشش نانو کامپوزیتی Zn-SiC (5 g/L) انجام شده است.



شکل ۱: تصاویر FE-SEM مربوط به پوشش روی خالص در دانسیته جریان های (a) ۰/۰۸، (b) ۰/۱ و (c) ۰/۱۲ A/cm<sup>2</sup>.

شکل ۲: تصاویر FE-SEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5 g/L) در دانسیته جریان های (a) ۰/۰۸، (b) ۰/۱ و (c) ۰/۱۲ A/cm<sup>2</sup>.

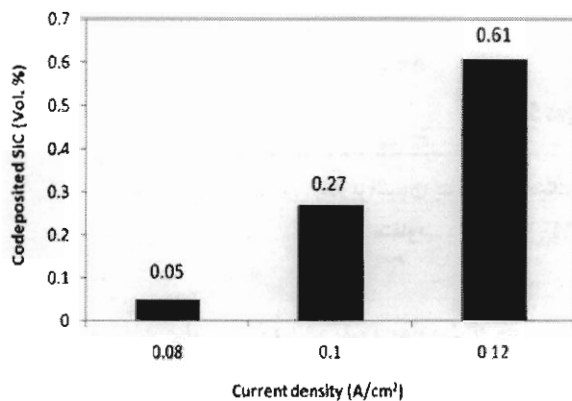
لذا در اثر ورود نانوذرات، اندازه کریستال ها به قدری کاهش می یابد که ناگزیر برای این کاهش اندازه، ساختار از حالت هگزاگونال به تیغه ای تغییر می کند [۱۵ و ۱۶].

همچنین مشاهده می شود که با افزایش دانسیته جریان، میزان انرژی اعمالی به یون ها افزایش یافته و سرعت احیای یون ها بیشتر می شود و لذا وقتی از شکل ۲-a به سمت شکل

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود، با ورود نانوذرات به درون ساختار فلز روی، مورفولوژی روی از ورقه های هگزاگونال به یک ساختار تیغه ای تغییر می کند.

این مسئله می تواند به این دلیل باشد که با ورود نانوذرات به درون ساختار فلز روی، با توجه به اینکه این ذرات در درون پوشش مکان های جوانه زنی جدید محسوب می شوند، حضور آنها باعث افزایش میزان جوانه زنی و در نتیجه آن کاهش اندازه کریستال ها می شود.

دانسیتته جریان  $0.08 \text{ A/cm}^2$ ، یون های روی نسبت به دانسیته جریان  $0.12 \text{ A/cm}^2$  کندتر حرکت می کنند و لذا درصد نانوذرات کمتری درون پوشش رسوب می کنند. با افزایش دانسیته جریان، حرکت یون های روی سریع تر شده و در نتیجه درصد حجمی نانوذرات افزایش می یابد. منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش های نانوکامپوزیتی در شکل ۵ نشان داده شده است.



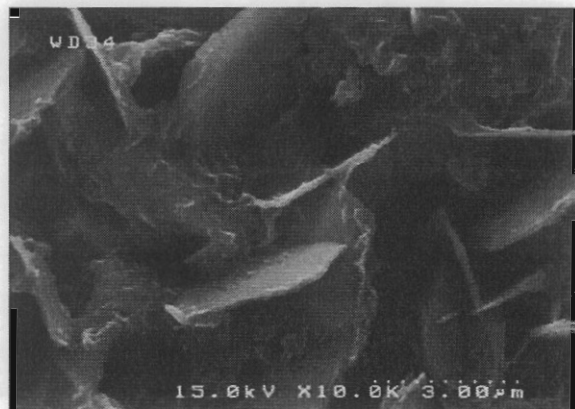
شکل ۴: درصد حجمی نانوذرات کاربید سیلیسیم بر حسب دانسیته جریان در فرایند رسوب دهی جریان مستقیم مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5 g/L).

جدول ۲ پارامترهای مهم در این منحنی ها را نشان می دهد. با توجه به داده های بدست آمده، مشاهده می شود که دانسیته جریان خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی با افزایش دانسیته جریان پوشش دهی دائما کاهش می یابد. به طور کلی در مورد خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی بایستی به چند نکته مهم اشاره کرد. خوردگی در پوشش های نانوکامپوزیتی پایه فلزی یکنواخت تر از خوردگی در پوشش های فلزی خالص است. این مسئله بدین علت است که سطح فلز در ابعاد میکروسکوپی دارای یک سری عیوب، ترک ها، شیارها و حفرات میکرونی است. لذا نانو ذرات به راحتی وارد این عیوب می شوند و باعث یکنواخت تر شدن خوردگی فلز در قالب یک پوشش کامپوزیتی می شوند.

در این تحقیق همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، با افزایش دانسیته جریان، به طور کامل دانسیته جریان خوردگی

۲-۲ می رویم، اندازه تیغه ها کوچکتر می شود و در واقع مرزخانه افزایش می یابد.

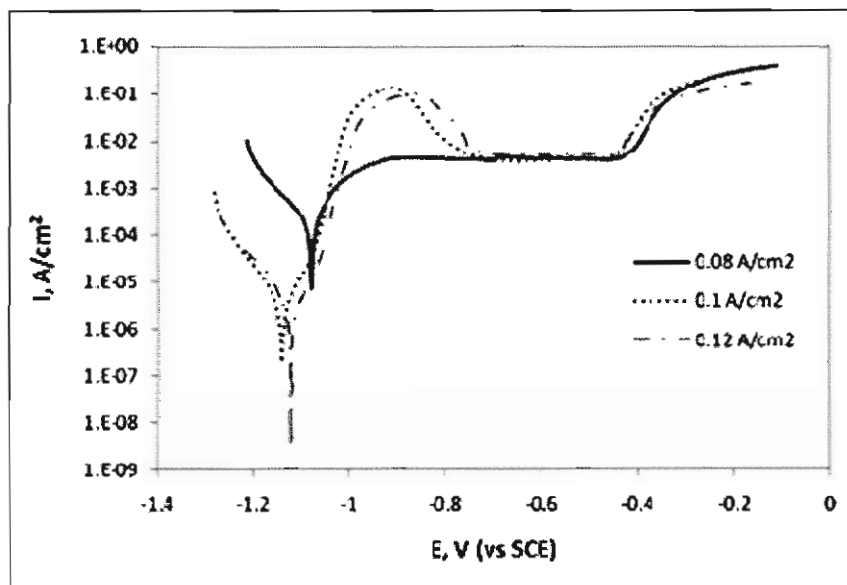
همچنین با توجه به نتایج آنالیز حجمی مربوط به درصد نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش در شکل ۴ لازم به ذکر است که تغییر مورفولوژی در اثر تغییر دانسیته جریان به میزان نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش هم ارتباط دارد. لذا می توان گفت که میزان حضور نانوذرات درون پوشش هم بر روی میزان کوچک شدن کریستال ها و هم بر روی میزان هموارتر و یکنواخت تر شدن سطح تاثیر می گذارد. شکل ۲-۲ نسبت به شکل ۲-۱ و شکل ۲-۱ دارای تیغه های کوچکتری بوده و همچنین دارای سطح هموارتر و یکنواخت تری می باشد. همچنین تاثیر این پارامترها بر روی مقاومت به خوردگی نیز وجود دارد که در ادامه ذکر می شود. در مورد نحوه قرار گرفتن نانوذرات SiC در ساختار فلز روی، در شکل ۳ مشاهده می شود که این نانوذرات بر روی ورقه های روی قرار گرفته اند.



شکل ۳: نحوه قرار گرفتن نانوذرات SiC بر روی ورقه های روی در یک دانسیته جریان معین.

نتایج بدست آمده از آنالیز حجمی از سطح پوشش های نانوکامپوزیتی در سه دانسیته جریان  $0.08 \text{ A/cm}^2$ ،  $0.1 \text{ A/cm}^2$  و  $0.12 \text{ A/cm}^2$  که درصدهای حجمی مربوط به نانوذرات کاربید سیلیسیم هستند در شکل ۴ نشان داده شده است.

با توجه به نتایج آنالیز حجمی، مشخص می گردد که بیشترین میزان رسوب نانوذرات کاربید سیلیسیم در داخل پوشش، مربوط به نمونه آبکاری شده در  $0.12 \text{ A/cm}^2$  می باشد. در



شکل ۵: منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های Zn-SiC (5 g/L) در دانسیته جریان های متفاوت در محلول 1M کلرید سدیم بعد از غوطه وری.

همانطور که از نتایج آنالیز حجمی مربوط به درصد نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش در شکل ۶ مشخص است، با افزایش میزان نانوذرات معلق در محلول، میزان ذرات رسوب کرده به درون پوشش ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. به لحاظ یکنواختی سطح، به نظر می رسد که شکل a-۶ دارای یکنواختی سطح بهتری باشد. همچنین تاثیر این پارامتر بر روی مقاومت به خوردگی نیز وجود دارد که در ادامه ذکر می شود.

همچنین در شکل ۷ میزان نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش با استفاده از آنالیز حجمی مشاهده می شود. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود، با افزایش غلظت نانوذرات درون محلول در دانسیته جریان یکسان، میزان نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش ابتدا افزایش پیدا کرده و سپس کاهش می یابد.

در محدوده ای که میزان نانوذرات رسوبی افزایش می یابد، بر مبنای تئوری گوگلیلمی<sup>۱</sup> [۱۴]، با افزایش غلظت نانوذرات در حمام آبکاری، جذب سطحی ذرات روی کاتد ابتدا افزایش می یابد و درصد حجمی ذرات در داخل پوشش افزایش می یابد.

کاهش می یابد و این نشان دهنده بهبود مقاومت به خوردگی است. مسئله بسیار مهم در اینجا این است که با افزایش دانسیته جریان از ۰/۰۸ به ۰/۱۲ A/cm<sup>2</sup> میزان نانوذرات SiC رسوب کرده درون پوشش افزایش می یابد و به تبع آن با توجه به مبانی رفتار خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی، مقاومت به خوردگی افزایش می یابد.

جدول ۲: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های Zn-SiC (5 g/L) در دانسیته جریان های متفاوت

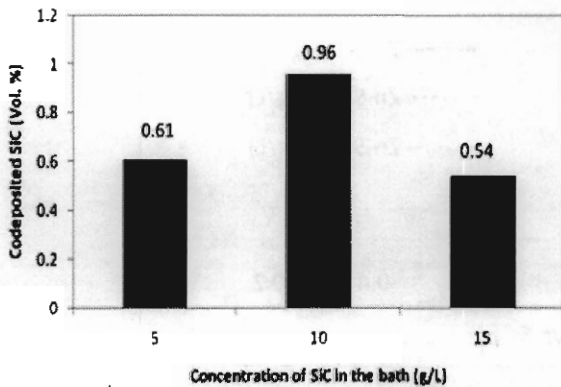
| $i$ (A/cm <sup>2</sup> ) | $E_{corr}$ (V vs SCE) | $i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ) |
|--------------------------|-----------------------|--|
| 0.08                     | -1.08                 | 24.8                                   |
| 0.1                      | -1.14                 | 6.8                                    |
| 0.12                     | -1.12                 | 0.115                                  |

### ۲-۳- بررسی اثر غلظت نانوذرات در داخل الکترولیت

به منظور بررسی اثر غلظت نانوذرات کاربرد سیلیسیم در داخل الکترولیت در دانسیته جریان ثابت ۰/۱۲ A/cm<sup>2</sup> و تحت تلاطم توسط همزن مغناطیسی در سه غلظت ۵، ۱۰ و ۱۵ گرم بر لیتر تهیه شدند. در شکل ۶ تصاویر FE-SEM از پوشش های نانوکامپوزیتی روی در غلظت های متفاوت نانوذره در محلول مشاهده می شود.

<sup>۱</sup> Guglielmi

توجه به مکانیزم هم رسوبی برای رسوب این نانوذرات  
سرامیکی در قالب یک پوشش نانوکامپوزیتی، این مسئله  
باعث کاهش موصلیت این ذرات سرامیکی می شود و منجر به  
کاهش نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش می گردد.

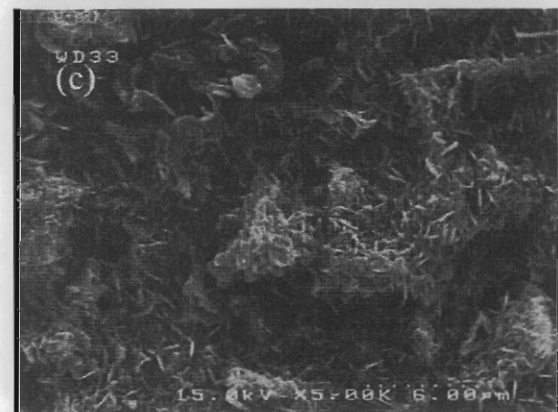
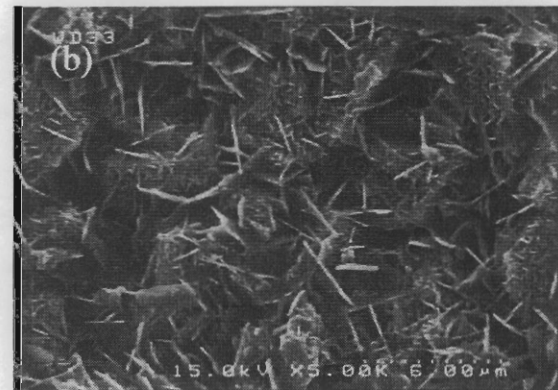
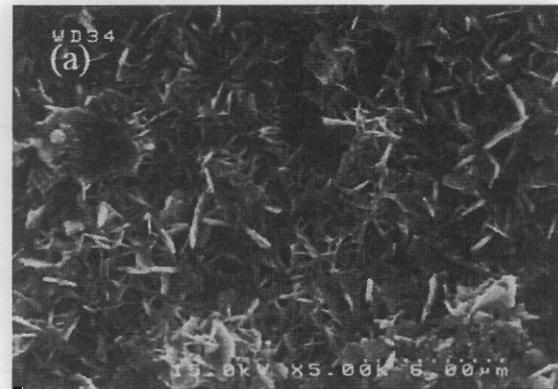


شکل ۷: درصد حجمی نانوذرات کاربید سیلیسیم بر حسب  
غلظت نانوذرات کاربید سیلیسیم در حمام مربوط به مربوط به  
پوشش کامپوزیتی Zn-SiC در دانسیته  
جریان ثابت  $0.12 \text{ A/cm}^2$ .

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول  $1\text{M NaCl}$   
مربوط به بررسی تاثیر غلظت نانوذرات درون محلول بر روی  
مقاومت به خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی در شکل ۸  
مشاهده می شود. نتایج حاصل از این منحنی های  
پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در جدول ۳ مشاهده می شود.

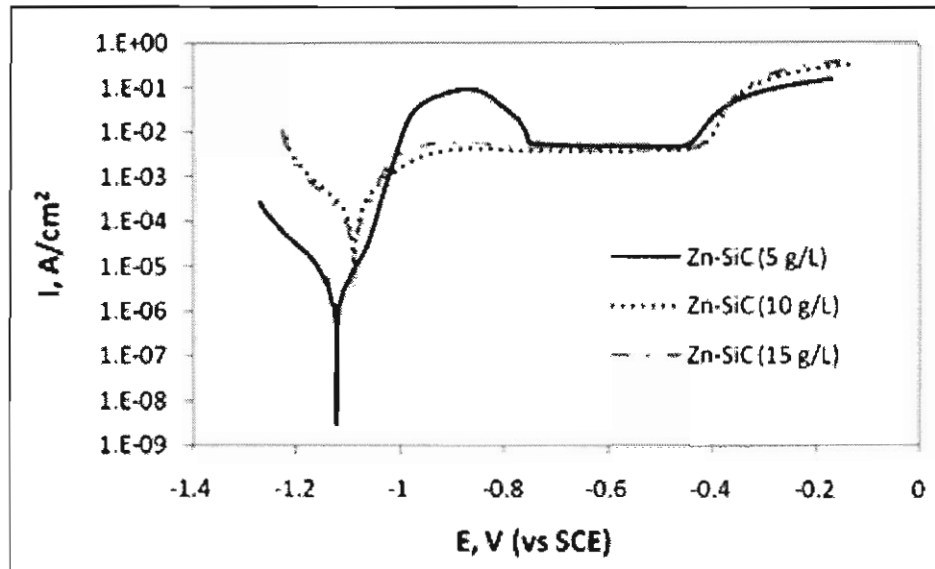
با افزایش غلظت نانوذرات در محلول از  $5$  به  $10 \text{ g/L}$ ،  
دانسیته جریان خوردگی افزایش می یابد. با توجه به اینکه در  
این محدوده، درصد نانوذرات رسوبی درون پوشش افزایش  
می یابد، این افزایش دانسیته جریان خوردگی می تواند به  
دلیل توزیع غیر یکنواخت نانوذرات درون پوشش باشد.

همچنین با افزایش غلظت نانوذرات در محلول از  $10$  به  $15 \text{ g/L}$  با  
کاهش درصد نانوذرات درون پوشش، دانسیته جریان خوردگی  
افزایش می یابد که این مسئله با توجه به مکانیزم کامپوزیتی  
(نانوکامپوزیتی) شدن پوشش ها امری بدیهی می باشد. این مسئله به  
نحوی در تصاویر FE-SEM مربوط به این پوشش ها قابل تایید است.  
همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود، شکل ۶-۵ دارای بیشترین  
میزان یکنواختی سطح و همچنین کمترین میزان دانسیته جریان خوردگی  
می باشد.



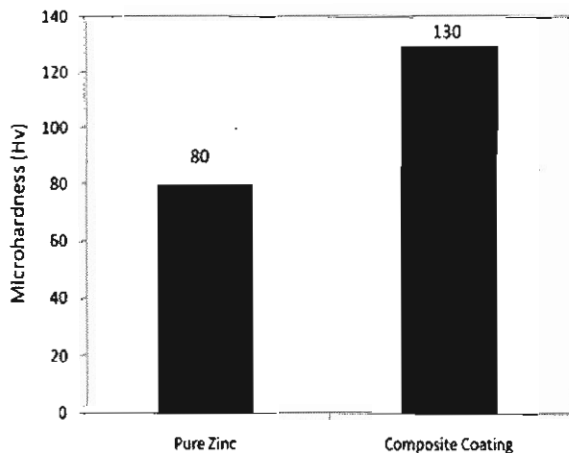
شکل ۶: تصاویر FE-SEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی  
Zn-SiC در دانسیته جریان ثابت  $0.12 \text{ A/cm}^2$  در  
غلظت های مختلف نانوذره در محلول: (a)  $5$ ، (b)  $10$  و (c)  $15 \text{ g/L}$ .

همچنین در محدوده ای که میزان نانوذرات رسوبی کاهش  
می یابد، این مسئله می تواند به این دلیل باشد که با توجه به  
ثابت و یکسان بودن غلظت یون های فلز روی درون محلول،  
میزان بار یون های فلزی درون محلول ثابت است. لذا با  
افزایش غلظت نانوذرات درون الکترولیت تمرکز یا همان  
دانسیته بار (میزان بار یون های فلزی به ازای هر ذره خنثی در  
محلول) برای ذرات معلق در محلول کاهش می یابد. لذا با



شکل ۸: منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های Zn-SiC در غلظت های متفاوت کاربید سیلیسیم در محلول 1M کلرید سدیم.

اندازه دانه استحکام پوشش افزایش می یابد. حال با توجه به اینکه استحکام و سختی رابطه مستقیم دارند، لذا سختی پوشش در اثر ورود این نانوذرات سرامیکی افزایش می یابد. لازم به ذکر است که محققان دیگر نیز افزایش میزان سختی در اثر ایجاد پوشش های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی را تایید کرده اند [۲۰-۱۷].



شکل ۹: مقایسه میکروسختی پوشش خالص و کامپوزیتی Zn-SiC (5 g/L) تحت جریان مستقیم و دانسیته جریان  $0.12 \text{ A/cm}^2$ .

### ۳-۳- مقایسه میکروسختی پوشش خالص و نانوکامپوزیتی روی

جهت مقایسه میکروسختی پوشش خالص و نانوکامپوزیتی روی، نمونه های پوشش روی خالص و همچنین پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5 g/L) تحت جریان مستقیم و دانسیته جریان  $0.12 \text{ A/cm}^2$  تهیه شدند. در شکل ۹ منحنی میکروسختی این نمونه ها مشاهده می شود.

جدول ۳: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های Zn-SiC در غلظت های متفاوت نانوذرات کاربید سیلیسیم در محلول

| SiC in solution (g/L) | $E_{\text{corr}}$ (V vs SCE) | $i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ ) |
|-----------------------|------------------------------|--|
| 5                     | -1.12                        | 0.115                                    |
| 10                    | -1.09                        | 38.6                                     |
| 15                    | -1.09                        | 67.1                                     |

همانطور که مشاهده می شود، پوشش نانوکامپوزیتی در این شرایط دارای میزان سختی بیشتری می باشد. این مسئله می تواند به این دلیل باشد که با توجه به ورود نانوذرات سرامیکی به ساختار پوشش فلزی پایه، اندازه دانه های پوشش فلزی زمینه کاهش می یابد. لذا طبق رابطه هال-پچ، با کاهش



## ۴- نتیجه گیری

محدوده غلظت ۵ تا ۱۰ g/L افزایش و از ۱۰ تا ۱۵ g/L کاهش می یابد. این کاهش میزان نانوذرات رسوبی در محدوده ۱۰ تا ۱۵ g/L می تواند به دلیل کاهش دانسیته بار بر روی ذرات و یا افزایش تمایل به آگلومره شدن آنها باشد. در مورد مورفولوژی پوشش ها نیز 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.

در پوشش های نانوکامپوزیتی تهیه شده توسط جریان مستقیم، بیشترین میزان درصد حجمی نانوذرات کاربید سیلیسیم مربوط به حمام Zn-SiC (10 g/L) در دانسیته جریان  $0.12 \text{ A/cm}^2$  حاصل می گردد (۰/۹۶٪). سختی این پوشش ها نیز نسبت به پوشش های روی خالص افزایش یافته است که دلیل این امر، استحکام دهی پراکندگی و ریز شدن دانه های کریستالی توسط رسوب نانوذرات کاربید سیلیسیم می باشد. با افزایش غلظت نانوذرات در داخل الکترولیت، میزان درصد حجمی نانوذرات رسوب کرده در پوشش در

## مراجع

1. Kondo, K., Ohgishi, A., Tanaka, Z. Electrodeposition of zinc-SiO<sub>2</sub> composite (2000) Journal of the Electrochemical Society, 147 (7), pp. 2611-2613.
2. Low, C.T.J., Wills, R.G.A., Walsh, F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit (2006) Surface and Coatings Technology, 201 (1-2), pp. 371-383.
3. Tuaweri, T.J., Wilcox, G.D. Behaviour of Zn-SiO<sub>2</sub> electrodeposition in the presence of N,N-dimethyldodecylamine (2006) Surface and Coatings Technology, 200 (20-21), pp. 5921-5930.
4. Gomes, A., Da Silva Pereira, M.I., Mendonça, M.H., Costa, F.M. Zn-TiO<sub>2</sub> composite films prepared by pulsed electrodeposition (2005) Journal of Solid State Electrochemistry, 9 (4), pp. 190-196.
5. Praveen, B.M., Venkatesha, T.V. Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO<sub>2</sub> composite coatings (2008) Applied Surface Science, 254 (8), pp. 2418-2424.
6. Deguchi, T., Imai, K., Matsui, H., Iwasaki, M., Tada, H., Ito, S. Rapid electroplating of photocatalytically highly active TiO<sub>2</sub>-Zn nanocomposite films on steel (2001) Journal of Materials Science, 36 (19), pp. 4723-4729.
7. Mukherjee, D., Palaniswamy, N., Guruviah, S., Belthowska, E., Barbara, P. (1990) Bull. Electrochem, 6, p. 380.
8. Satoshi, O., Hiroaki, N., Shigeo, K., Tetsuya, A., Hisaaki, F., Kazuo, O. (2002) J. Surf Finish Soc. Japan, 53, p. 920.
9. Gay, P.-A., Berçot, P., Pagetti, J. Electrodeposition and characterisation of Ag-ZrO<sub>2</sub> electroplated coatings (2001) Surface and Coatings Technology, 140 (2), pp. 147-154.
10. Grosjean, A., Rezrazi, M., Takadoun, J., Berçot, P. Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits (2001) Surface and Coatings Technology, 137 (1), pp. 92-96.
11. Hou, K.H., Ger, M.D., Wang, L.M., Ke, S.T. The wear behaviour of electro-codeposited Ni-SiC composites (2002) Wear, 253 (9-10), pp. 994-1003.
12. Zimmerman, A.F., Palumbo, G., Aust, K.T., Erb, U. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites (2002) Materials Science and Engineering A, 328 (1), pp. 137-146.

13. Chen, W.X., Tu, J.P., Wang, L.Y., Gan, H.Y., Xu, Z.D., Zhang, X.B. Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites (2003) *Carbon*, 41 (2), pp. 215-222. Cited 188 times.
14. Li, J., Jiang, J., He, H., Sun, Y. Synthesis, microstructure, and mechanical properties of TiO<sub>2</sub>/Ni nanocomposite coatings (2002) *Journal of Materials Science Letters*, 21 (12), pp. 939-941.
15. Frade, T., Bouzon, V., Gomes, A., da Silva Pereira, M.I. Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films (2010) *Surface and Coatings Technology*, 204 (21-22), pp. 3592-3598.
16. Park, H. and Szpunar, J.A. Microstructural characterization of electrogalvanized zinc – iron and zinc-nickel coatings (2000) *Textures and Microstructures*, 34, pp. 119-146.
17. Gyftou, P., Pavlatou, E.A., Spyrellis, N. Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites (2008) *Applied Surface Science*, 254 (18), pp. 5910-5916.
18. Hu, F., Chan, K.C. Deposition behaviour and morphology of Ni-SiC electro-composites under triangular waveform (2005) *Applied Surface Science*, 243 (1-4), pp. 251-258.
19. Bratu, F., Benea, L., Celis, J.-P. Tribocorrosion behaviour of Ni-SiC composite coatings under lubricated conditions (2007) *Surface and Coatings Technology*, 201 (16-17), pp. 6940-6946.
20. Zhou, Y., Zhang, H., Qian, B. Friction and wear properties of the co-deposited Ni-SiC nanocomposite coating (2007) *Applied Surface Science*, 253 (20), pp. 8335-8339.