

بررسی عملکرد سایشی و رفتار خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسیدتیتانیم

محمدرضا بقال نژاد^۱، دکتر منصور فرزام^{۲*}، دکتر ابراهیم نجفی بیرگانی^۳

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز

^۲ عضو هیئت علمی دانشگاه صنعت نفت اهواز

^۳ عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز

* نویسنده مسئول: Farzam@put.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۹/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۱/۱۸

چکیده:

در این تحقیق، پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم (Cr-TiO_2 nanocomposite coatings) با میزان متغیری از نانوذرات دی اکسید تیتانیم توسط روش آبرکاری الکتریکی بر روی زیر لایه ی فولادی کم کربن از جنس ورق St.37 ایجاد گردید. پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم از طریق رسوب همزمان نانوذرات دی اکسید تیتانیم با اندازه میانگین ذرات ۲۱ nm محصول شرکت Evonik با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد و ساختار کریستالی آاناتاس (Anatase) در زمینه کروم پوشش در طی مدت زمان فرایند آبرکاری بدست آمد. میانگین اندازه ضخامت پوشش نانوکامپوزیتی بر روی زیر لایه ی فولادی کم کربن از جنس ورق St.37، $30 \mu\text{m}$ بدست آمد. تاثیر غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در حمام آبرکاری، چگالی جریان و سرعت همزدن بر روی ترکیب شیمیایی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM (Scanning electron microscopy)) مجهز به دستگاه آنالیز ((EDX (Energy dispersive X-ray system)) مورد مطالعه قرار گرفت. رفتار سایشی پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم و کروم خالص توسط دستگاه سایش سنج پین بر دیسک و سطح سائیده شده پوشش ها، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. رفتار الکتروشیمیایی پوشش ها در محلول های خورنده مشتمل بر $0/5$ مولار NaCl، 1 مولار NaOH و 1 مولار HNO_3 در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ توسط روش پلاریزاسیون پتانسیوپویز (Potentiodynamic Polarization Test) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که مورفولوژی سطح پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم در مقایسه با پوشش کروم خالص، هموارتر، یکنواخت تر و متراکم تر

می باشد و نانو ذرات دی اکسید تیتانیم همزمان رسوب داده شده، به صورت یکنواخت در زمینه کروم توزیع شده اند. میزان ریزسختی و مقاومت به سایش پوشش های نانوکامپوزیتی با افزایش میزان نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش افزایش می یابد. مورفولوژی سطح ساییده شده پوشش ها نشان داد که پوشش نانو کامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم در مقایسه با پوشش کروم خالص، پهنا و عمق سایش کمتر و تمایل کمتری به تغییر شکل پلاستیک از خود نشان می دهد. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیو پویش نشان داد که با افزایش میزان نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش، چگالی جریان خوردگی پوشش نانو کامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم در محلول های ۰/۵ مولار NaCl و ۱ مولار NaOH به صورت قابل توجهی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به مقادیر با پتانسیل مثبت تر میل می کند. مقاومت پلاریزاسیون نیز با افزایش میزان نانو ذرات در پوشش، به مقدار زیادی افزایش می یابد، به نحوی که مقاومت پلاریزاسیون پوشش Cr-8/7wt.\%TiO_2 در محلول ۰/۵ مولار NaCl، به مقدار $2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ و در محلول NaOH، به مقدار $5/2631 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ می رسد. از نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که رسوب نانو ذرات در پوشش، باعث افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی پوشش کروم در محلول های نمکی و قلیایی می شود. در ناحیه آندی منحنی های پلاریزاسیون پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO_2 و پوشش کروم خالص بدست آمده در محلول یک مولار HNO_3 ، تشکیل لایه رویین مشاهده شد. چگالی جریان لایه رویین پوشش های نانوکامپوزیتی (حدود $0/02 \text{ A/cm}^2$) کمتر از پوشش کروم خالص (حدود $0/03 \text{ A/cm}^2$) است. از طرف دیگر، پتانسیل تشکیل لایه رویین پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم (حدود 288 mv) در مقایسه با پوشش کروم خالص (حدود 478 mv) منفی تر است. از اینرو، حضور نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش با زمینه کروم، تشکیل لایه رویین را تسریع می دهد. چگالی جریان رویین پوشش های نانوکامپوزیتی (حدود 10^{-6} A/cm^2) بیشتر از پوشش کروم خالص (حدود 10^{-5} A/cm^2) است. بنابراین نرخ خوردگی لایه رویین پوشش های نانوکامپوزیتی در محلول یک مولار HNO_3 بیشتر از پوشش کروم خالص است زیرا حضور نانو ذرات در پوشش کروم، پیوستگی لایه رویین پوشش نانو کامپوزیتی را مختل می کند و تخریب لایه رویین آن را تسریع می دهد و منجر به افزایش نرخ خوردگی در پوشش می شود. از اینرو، پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم، در محلول HNO_3 مناسب نیستند.

کلمات کلیدی: پوشش نانو کامپوزیتی، کروم، دی اکسید تیتانیم، سایش، خوردگی، ریزسختی.

Wear Performance and Corrosion behavior Investigation of Cr-TiO₂ nanocomposite coatings

*M. R. Baghalnejad¹, M. Farzam^{*2}, E. Najafi Birgan³*

¹ M. Sc. student, Department of Materials Science and Engineering, Azad University, Ahvaz Branch.

² Associate Professor, Petroleum University of Technology.

³ Lecturer, Department of Materials Science and Engineering, Azad University, Ahvaz Branch .

* Corresponding Author: Farzam@put.ac.ir

Submission: 2014/01/1620 Acceptance: 2014/04/072014,02,23

Abstract:

In this paper, Cr-TiO₂ nanocomposite coatings with various contents of TiO₂ nanoparticles were prepared by electroplating method on low carbon steel substrate from St.37 plate substance. The nanocomposite coatings were obtained by codeposition of TiO₂ nanoparticles with the average particle size of 21 nm, 99.5% purity degree and anatase crystal structure prepared from Evonik Company with Chromium during plating process. The coating thickness average was 30 μm on low carbon steel substrate from St.37 plate substance. The influences of the TiO₂ nanoparticles concentration in the plating bath, the current density and the stirring rate on the chemical composition of Cr-TiO₂ nanocomposite coatings were investigated. The surface morphology and composition of coatings was investigated by scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive analyzer system (EDX). The wear behavior of the pure Chromium and Cr-TiO₂ nanocomposite coatings were evaluated by a pin-on-disc tribometer and The worn surface of coatings was observed using a scanning electron microscope (SEM). The electrochemical behavior of the coatings in the corrosive solutions such as 0.5M NaCl, 1M NaOH and 1M HNO₃ was investigated by potentiodynamic polarization method at 25±1 °C temperature. It was found that The Cr-TiO₂ nanocomposite

coating surface morphology is smoother, more uniform and compact surface in appearance compare to that of pure Chromium coating and The codeposited TiO_2 nanoparticles were uniformly distributed in the Chromium matrix. The microhardness and wear resistance of the nanocomposite coatings increase with increasing of TiO_2 nanoparticles content in the coating. The worn surface morphologies show that the Cr- TiO_2 nanocomposite coatings exhibit less abrasive width and depth and less tendency for plastic deformation when compare to that of pure Chromium coating. It is obvious that with increasing of TiO_2 nanoparticles content in coating, the corrosion current density decreased and the corrosion potential of the coatings shifted to more positive potential values in 0.5M NaCl and 1M NaOH solutions. Also, The Polarization resistance (R_p) increased with increasing of TiO_2 nanoparticles content in coating. As Cr-8.3wt.% TiO_2 nanocomposite coating polarization resistance in 0.5M NaCl and 1M NaOH solutions reached to 3.954 and 5.631 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectively. It can be concluded that the codeposited TiO_2 nanoparticles in Chromium matrix of coating increase the corrosion resistance and decrease the corrosion rate in salty and alkaline solutions. In anodic region of polarization curves of pure Chromium coating and Cr- TiO_2 nanocomposite coatings in 1M HNO_3 solution, Passive layer formation is observed. Passive layer formation current density of Cr- TiO_2 nanocomposite coatings (about $0.02\text{A}/\text{cm}^2$) is less than that of pure Chromium coating (about $0.03\text{A}/\text{cm}^2$). On the other hand, passive layer formation potential of Cr- TiO_2 nanocomposite coatings (about 288mv) is more negative compare to that of pure Chromium coating (about 478mv). It can be concluded that presence of TiO_2 nanoparticles in Chromium matrix of coating aids to formation of passive layer. The passive current density of Cr- TiO_2 nanocomposite coatings (about $10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$) is more than that of pure Chromium coating (about $10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$). It means that passive layer corrosion rate of Cr- TiO_2 nanocomposite coatings is more than pure Chromium coating because of The presence of TiO_2 nanoparticles in the coating surface disturbs the continuity of nanocomposite coating passive layer and accelerates the destruction of passive layer which causes to increasing of corrosion rate. It can be concluded that Cr- TiO_2 nanocomposite coatings is not a proper coating in HNO_3 solution.

Keywords: nanocomposite coating, Chromium, TiO_2 , Wear, corrosion, microhardness

۱- مقدمه

مهندسی سطح در بسیاری از صنایع تولید مانند صنایع ماشین سازی، هوافضا، صنایع شیمیایی، صنایع اپتیکی و الکترونیکی نقش مهمی در عملکرد مناسب محصول و افزایش عمر قطعه دارد [۱]. رسوبدهی الکتريکی ذرات به همراه فلزات از دهه ۱۹۷۰ میلادی مورد تحقیق قرار گرفته است [۲]. رسوب یکنواخت و همزمان ذرات فلزی، غیر فلزی یا پلیمری در پوشش باعث بهبود خواصی از قبیل مقاومت به خوردگی، سختی، تریبولژیکی، ضد اکسیداسیون، روانکاری و عملکرد سایشی پوشش می گردد [۳-۵]. پیشرفت تکنولوژی و جهت گیری آن به سمت فناوری نانو در سال ۱۹۹۰ میلادی، سبب رویکرد محققین به سمت رسوب همزمان ذرات با اندازه نانو در زمینه فلزی شده است [۶]. در چند دهه گذشته، پوشش های کامپوزیتی تقویت شده با نانوذرات سرامیکی به سبب سختی بالا، مقاومت به سایش و خوردگی عالی آنها در مقایسه با پوشش های آلیاژی یا فلزی خالص توسعه و گسترش یافته اند [۷]. از میان روش های تولید نانو کامپوزیت ها و نانو کریستال ها، آبکاری الکتريکی به خاطر انجام آن در دمای محیط و فشار معمولی، هزینه کم، نرخ رسوبدهی بالا، مقاومت به سایش زیاد، میزان ریزسختی بالا، ایجاد سطح صاف و هموار و پیوستگی خوب بین زمینه فلزی و ذرات سرامیکی یکی از مهمترین روش ها محسوب می شود. با داشتن نمایی از ساختار و خواص کامپوزیت ها این امر عملی و مفید به نظر می رسد که نانو ذرات غیر آلی کاربرد سیلیسیم و دی اکسید تیتانیم را به وسیله روش آبکاری الکتريکی در پوشش های زمینه فلزی وارد کنیم زیرا این نانوذرات غیر آلی خواصی از قبیل پایداری شیمیایی بالا، مقاومت به خوردگی عالی و سختی بالا دارند [۵-۹]. در این روش، ذرات سرامیکی معلق در حمام آبکاری الکتريکی در طی مدت زمان فرایند آبکاری در پوشش قرار می گیرند. خواص پوشش های نانو کامپوزیتی عمدتاً وابسته به فاز زمینه و ماهیت و میزان پراکندگی ذرات همزمان رسوب داده شده در پوشش است [۱۰]. مشاهده شده است که حضور نانوذرات در زمینه پوشش، باعث افزایش سختی و مقاومت به سایش پوشش می شود. خواص پوشش تحت تاثیر شرایط آبکاری الکتريکی از قبیل ترکیب حمام آبکاری، چگالی جریان و سرعت همزدن می باشد [۹ و ۱۱]. نانوذرات به سبب انرژی سطحی بالا، به آسانی در حمام آبکاری، کلوخه ای می شوند که افزایش میزان کلوخه ای شدن نانوذرات در پوشش های نانو کامپوزیتی منجر به از بین رفتن خواص منحصر به فرد آنها می شود. از اینرو، پراکندگی ذرات در حمام آبکاری یک عامل مهم است که تحت تاثیر غلظت نانوذرات در حمام آبکاری و سرعت همزدن حمام آبکاری می باشد [۹ و ۱۲]. دی

اکسید تیتانیم، ماده ای با مقاومت به خوردگی عالی به سبب قابلیت رسانایی پایین، مقاومت حرارتی بالا و پایداری شیمیایی عالی آن است [۱۳]. دی اکسید تیتانیم همچنین به عنوان یک نیمه هادی از نوع n برای کاتالیزور نوری و یک عامل آبدوست حساس به نور ماوراء بنفش شناخته می شود [۱۴]. نانو ذرات سرامیکی دی اکسید تیتانیم که از دسته ذرات اکسیدی هستند دارای خواص فتوکالیستی و خود تمیزکنندگی می باشند و متوسط سختی Hv ۱۱۰۰ را از خود نشان می دهند [۱۵]. روش های پلاریزاسیون پتانسیو پویش، پتانسیو پلکانی و ولتامتری چرخه ای اغلب برای آزمون خوردگی تجربی بکاربرده می شوند. این روش ها، اطلاعات مفیدی در خصوص مکانیزم های خوردگی، نرخ خوردگی و قابلیت مواد در برابر خوردگی در محیط های در نظر گرفته شده را فراهم می سازند. روش های پلاریزاسیون در بر گیرنده تغییر پتانسیل الکتروود کار و بازبینی جریان است که به عنوان تابعی از زمان یا پتانسیل ارائه می شود [۱۶]. در این تحقیق، روش آبکاری الکتريکی جهت تولید پوشش نانو کامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم مورد استفاده قرار گرفته است. تاثیر غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در حمام، چگالی جریان و سرعت همزدن بر روی ترکیب پوشش نانو کامپوزیتی، تغییرات مورفولوژی، ریزسختی و رفتار سایشی و خوردگی پوشش های نانو کامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم و کروم خالص مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

پوشش نانو کامپوزیتی Cr-TiO₂ و کروم خالص توسط روش آبکاری الکتريکی جریان مستقیم بر روی زیرلایه فولاد کم کربنی از جنس ورق St.37 با شکل کروی با قطر ۲۰ mm و ضخامت ۵ mm به عنوان کاتد ایجاد گردید که در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- کاتدهای مانع سرد شده مورد استفاده به عنوان زیرلایه پوشش.

ترکیب شیمیایی حمام آبکاری و شرایط رسوب دهی مورد استفاده برای ترسیب پوشش نانو کامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم و کروم

پس از آن، با استفاده از پارچه پولیش و خمیر الماسه، سطح کاتد ها صیقل کاری شد. با استفاده از دستگاه تمیز کننده آلتراسونیک، کاتدها در استن به مدت ۱۵ دقیقه چربی زدایی اولیه شدند، سپس در اسید سولفوریک یک مولار چربی زدایی و با آب مقطر شسته شدند و برای فعال سازی سطح، کاتدها در اسید هیدروکلریک با نسبت حجمی ۱:۱ برای مدت ۳ دقیقه غوطه ور گردیدند و در نهایت قبل از فرایند آبکاری الکتریکی با آب مقطر شسته شدند. آلیاژ سرب حاوی ۹۵٪ سرب و ۵٪ آنتیموان با ابعاد ۲۰×۲۰ mm به عنوان آند برای آبکاری الکتریکی پوشش کروم و پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم مورد استفاده قرار گرفت. کاتد و آند با فاصله ۳ cm از یکدیگر در بشر با حجم ۲۵۰ ml حاوی محلول آبکاری قرار داده شدند. پس از همزدن محلول با همزن مغناطیسی و گرم کردن آن تا دمای حدود ۳۰ °C در pH=۲، تاثیر غلظت نانوذرات در حمام آبکاری، چگالی جریان و سرعت همزدن بر روی خواص پوشش بررسی شد. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA-TESCAN مجهز به دستگاه آنالیز EDX مورد مطالعه قرار گرفت. کسر وزنی دی اکسید تیتانیوم توسط فرمول شیمیایی تعیین گردید. بر روی کلیه نمونه ها دارای پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم و کروم خالص، آزمون ریزسختی ویکرز با نیروی ۳۰ gf و مدت زمان فرورفتگی ۱۰ s انجام گرفت. میانگین مقادیر بدست آمده در ۱۰ آزمون ریزسختی ویکرز بر روی هر نمونه، به عنوان مقدار نهایی ریز سختی ویکرز برای آن نمونه گزارش داده شده است. آزمون سایش چسبان، توسط دستگاه سایش سنج پین بر دیسک با سرعت چرخش ثابت ۷۵ rpm با شعاع تماسی ثابت ۱ cm و نیروی عمودی برابر با ۵۰ N در دمای ۲۵±۱ °C انجام گردید. آزمون های سایش چسبان تحت شرایط بدون روانکاری با فاصله کل لغزش ۶۰ m انجام شدند. نیروی اصطکاک در هر زمان بطور خودکار توسط یک وزن نما متصل به رایانه، در مدت زمان آزمون اندازه گیری شد. در آزمون سایش چسبان، پین از جنس فولاد ۵۲۱۰۰ AISI (American Iron and Steel) Institute با شعاع ۲/۵ mm، شعاع هوایی نوک پین ۱۰ mm و سختی برابر با Rc (Rockwell C) ۶۴ و دیسک، فولاد کم کربن از جنس ورق ۳۷.St پوشش دهی شده با پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم و کروم خالص مورد استفاده قرار گرفت. پس از آزمون سایش، نمونه ها توسط استن در تمیز کننده آلتراسونیک به منظور حذف کامل ذرات سائیده شده چسبیده به سطح نمونه ها، تمیز کاری شدند. اتلاف وزن نمونه ها با دقت ۰/۱ mg اندازه گیری شد و میانگین مقادیر بدست آمده در سه آزمون، به منظور به حداقل

خالص به ترتیب در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است. در این تحقیق، جهت ایجاد محلول آبکاری، از مواد ساخت شرکت مرک (Merck Company) استفاده شده است. پودر نانومتری دی اکسید تیتانیوم با اندازه میانگین ذرات ۲۱ nm محصول شرکت Evonik با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد و ساختار کریستالی آناتاس (Anatase) به منظور رسوب همزمان در زمینه کروم پوشش جهت ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم و همچنین آب مقطر (Distilled Water) نیز جهت ساخت محلول آبکاری مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱- ترکیب حمام مورد استفاده جهت ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم و کروم خالص

ترکیب حمام		
وزن (gr/l)	فرمول شیمیایی	نام
۲۶۶	CrCl ₃ .6H ₂ O	هگزا هیدرات کلرید کروم
۴۶	HCOOH	اسید فرمیک
۵۳	NH ₄ CL	کلرید آمونیوم
۷۴	KCL	کلرید پتاسیم
۶۱	H ₃ BO ₃	اسید بوریک
۱۰	NH ₄ Br	برمید آمونیوم
۰-۵۰	TiO ₂	نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

جدول ۲- شرایط رسوب دهی جهت ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم و کروم خالص

شرایط رسوب دهی	
چگالی جریان	۲-۱۰ A/dm ²
دما	۳۰ ± ۲ °C
pH	۲
سرعت به هم زدن الکترولیت	۶۰-۲۴۰ rpm
فاصله کاتد تا آند	۳ cm
سطح موثر کاتد	۳ mm ²

در طی فرایند رسوب دهی، حمام آبکاری توسط همزن مغناطیسی به منظور جلوگیری از ته نشینی نانوذرات و حفظ پراکندگی آنها در محلول آبکاری همزده شد و دمای حمام در ۳۰ درجه سانتیگراد و pH حمام توسط دستگاه pH متر دیجیتالی ساخت شرکت Metrohm در pH=۲ ثابت نگه داشته شد. پس از تمیز کاری سطح کاتدها در دستگاه تمیز کننده آلتراسونیک حاوی استن به مدت ۱۰ دقیقه، کاتدها مانع سرد شدند. سپس، سطح آنها به ترتیب با کاغذ سمباده ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۴۰۰، ۳۰۰۰، ۴۰۰۰، ۶۰۰۰، ۸۰۰۰، ۱۰۰۰۰ سمباده زده شد.

شکل ۲، تصاویر SEM پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ و کروم خالص را نشان می دهد. پوشش نانو کامپوزیتی در مقایسه با پوشش کروم خالص، دارای سطح یکنواخت تر و متراکم تر با ریزترک های کمتری است که بیانگر این است که نانو ذرات به طور یکنواخت در زمینه کروم پوشش نانوکامپوزیتی توزیع شده اند. به منظور ایجاد توزیع همگن نانوذرات در پوشش، پراکنده سازی مناسب نانو ذرات در الکترولیت ضروری است. هنگامی که نانو ذرات بطور یکنواخت در پوشش توزیع شده باشند، پوشش نانوکامپوزیتی خواص مکانیکی عالی و مقاومت به ساییش بالایی از خود نشان می دهد [۲۰]. ریز ساختار اثر مهمی بر مقاومت به ساییش دارد. در پوشش های آندایز شده نیز نرخ ساییش رابطه مستقیمی با سختی ندارد. برای مواد چند بلوری نیز همواره سختی بیشتر، نشان دهنده مقاومت به ساییش بیشتر نیست [۲۱]. با توجه به مکانیزم تشکیل پوشش نانو کامپوزیتی Cr-TiO₂، دی اکسید تیتانیم به عنوان جوانه زا عمل می کند و در نتیجه اندازه ذرات در پوشش کوچکتر می شود. با کاهش اندازه ذرات در پوشش، سطح بین ذرات افزایش می یابد و منجر به افزایش انرژی سطحی می شود. برای کاهش انرژی، شکل ذرات به طرف کروی شدن پیش می رود. شکل های مربوط به مورفولوژی پوشش های نانو کامپوزیتی Cr-TiO₂ نشان می دهد که با افزایش درصد وزنی نانوذرات در پوشش، ذرات پوشش کوچکتر می شود اما طبق نتایج بدست آمده، افزایش زیادتر غلظت نانوذرات می تواند سبب توده ای شدن ذرات شود. کوچکتر شدن ذرات باعث افزایش سختی و توده ای شدن آنها سبب کاهش سختی می شود. بنابراین علاوه بر درصد وزنی نانوذرات، اندازه ذرات در پوشش و یکنواختی توزیع آنها بر سختی اثر می گذارد. حضور نانوذرات TiO₂ در زمینه کروم به عنوان مانعی در برابر تغییر فرم پلاستیکی زمینه تحت بار و حرکت نابجایی ها عمل می کند. اگر ذرات کوچک باشند، نابجایی ها، ذرات را دور می زنند و سختی کاهش می یابد [۲۲ و ۲۳]. حضور نانو ذرات در پوشش سبب افزایش هسته گذاری، کاهش رشد دانه ها و در نتیجه کوچک شدن دانه های کروم می شود. از اینرو، سختی پوشش نانو کامپوزیتی بیشتر از سختی پوشش کروم خالص است.

۲- پارامتر های آبکاری الکتریکی موثر بر ترکیب پوشش

ترکیب شیمیایی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم توسط دستگاه آنالیز EDX مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آنالیز EDX برای ترکیب پوشش نرماله شدند. تغییرات درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش با غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در حمام در چگالی جریان ۸ A/dm² و

رساندن پراکنده دادی ها، به عنوان مقدار نهایی برای هر نمونه گزارش شده است. بعد از هر آزمون ساییش، سطح ساییده شده پوشش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت بررسی مکانیزم ساییش پوشش ها مورد بررسی قرار گرفت. آزمون ساییش بر روی پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم و کروم خالص انجام گرفت. اتلاف وزن، ضریب اصطکاک و سطح ساییده شده پوشش ها با یکدیگر مقایسه شدند.

آزمون های پلاریزاسیون پتانسیوپیش در پیل حاوی ml ۲۵۰ از محلول های خورنده مشتمل بر ۰/۵ مولار NaCl، ۱ مولار NaOH و ۱ مولار HNO₃ در دمای C ۲۵ ± ۱ انجام شدند. برای اندازه گیری های خوردگی الکتروشیمیایی، از سه الکتروود مشتمل بر نمونه های پوشش داده شده به عنوان الکتروود کار، الکتروود پلاتین و الکتروود Ag/AgCl به ترتیب به عنوان الکتروود شمارنده و الکتروود مرجع مورد استفاده قرار گرفت. منحنی های پلاریزاسیون توسط دستگاه Autolab PGSTAT 302N که توسط یک رایانه کنترل می شد، بدست آمدند. نرم افزار Autolab GPES برای ارزیابی نتایج بدست آمده مورد استفاده قرار گرفت. قبل از شروع آزمایش پلاریزاسیون، پتانسیل مدار باز هر یک از نمونه ها به مدت ۶۰ دقیقه مانیتور گردید تا واکنش سطح نمونه ها با محلول به حالت پایدار برسد. اندازه گیری های پتانسیوپیش در نرخ روبش پتانسیل 0.5 mV.s^{-1} انجام شدند. پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) از تلاقی منحنی های تافل آندی و کاتدی با استفاده از روش برون یابی تافل محاسبه شدند. نرخ خوردگی پوشش با استفاده از رابطه گری-استرن به شرح ذیل توسط کنترل و اندازه گیری مقادیر مقاومت پلاریزاسیون تعیین شد [۱۷ و ۱۸].

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c) i_{\text{corr}}} \quad (1)$$

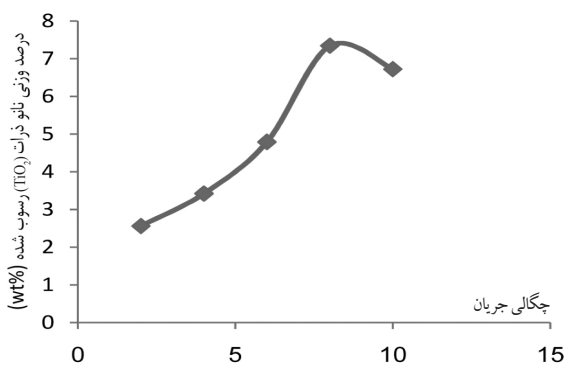
در این رابطه، i_{corr} چگالی جریان خوردگی، R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_a و β_c شیب های منحنی های تافل آندی و کاتدی هستند. مقاومت پلاریزاسیون (R_p) توسط منحنی های پلاریزاسیون در محدوده $\pm 15 \text{ mV}$ از پتانسیل مدار باز تعیین گردید. نرخ خوردگی بر حسب میلیمتر بر سال توسط رابطه ۲ محاسبه شد. در این رابطه، M و n به ترتیب برابر با جرم مولی، مقدار بار الکتریکی و دانسیته فلز مورد آزمون می باشند [۱۹].

$$CR = 0.0327 \frac{i_{\text{corr}} M}{n d} \quad (2)$$

نتایج

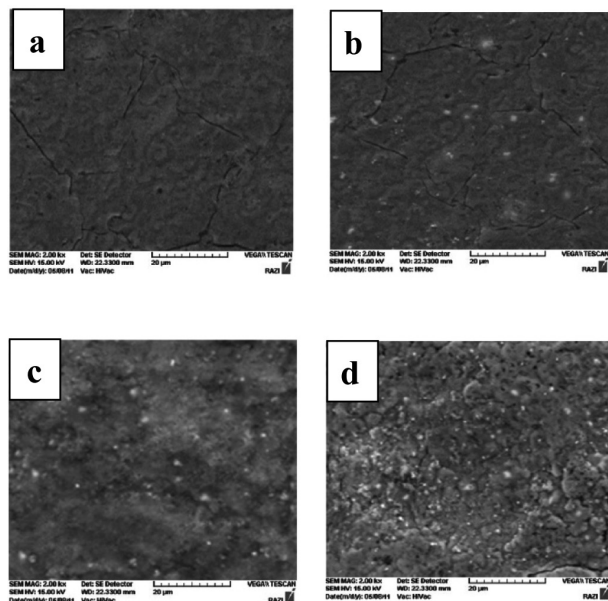
۱- مورفولوژی سطح پوشش

توضیح داده شود [۲۴ و ۲۵]. در این مدل، یون های فلزی در اطراف ذرات جذب شده بر سطح کاتد رسوب می کنند که نتیجه آن ذرات در زمینه فلزی به دام می افتند. با افزایش غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در حمام، غلظت دی اکسید تیتانیم در حمام، غلظت دی اکسید تیتانیم بر روی سطح کاتد افزایش می یابد و در نتیجه رسوب همزمان دی اکسید تیتانیم بر روی سطح کاتد افزایش می یابد [۲۶]. تلاطم الکترولیت یک نقش مهم در رسوب همزمان نانوذرات خنثی دی اکسید تیتانیم در آبکاری الکتریکی فلزی به همان اندازه جذب یونی دارد [۲۷ و ۲۸]. به عبارت دیگر، میزان جذب یون های کروم بر روی سطح نانوذرات دی اکسید تیتانیم با افزایش مقدار پودر دی اکسید تیتانیم در حمام افزایش می یابد. تحت میدان الکتریکی، نانوذرات دی اکسید تیتانیم به طرف سطح کاتد حرکت می کنند. سپس نانوذرات دی اکسید تیتانیم با یون های کروم تخلیه الکتریکی شده، به شکل کپسول بر روی سطح کاتد ته نشین می شوند. به عبارت دیگر، غلظت بالاتر نانوذرات دی اکسید تیتانیم در الکترولیت، سرعت جذب سطحی را افزایش می دهد. بنابراین، منجر به افزایش درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم همزمان رسوب داده شده در پوشش می شود. کاهش درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش در مرحله دوم، به کلوخه ای شدن نانوذرات دی اکسید تیتانیم در الکترولیت به سبب قابلیت ترکندگی ضعیف آنها نسبت داده می شود [۵]. شکل ۴، ارتباط بین چگالی جریان و میزان درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم همزمان رسوب داده شده در پوشش را نشان می دهد. افزایش درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم رسوب یافته در پوشش در چگالی جریان های کمتر از 8 A/dm^2 ، به سبب افزایش تمایل نانوذرات جهت رسیدن به سطح کاتد است. فرایند توسط جذب سطحی نانوذرات کنترل می شود و رسوب نانوذرات غالب و حکمفرما است. این پدیده را می توان به انتقال یون ها به سطح کاتد همانگونه که بنآ شرح داده است، مرتبط دانست [۲۹].

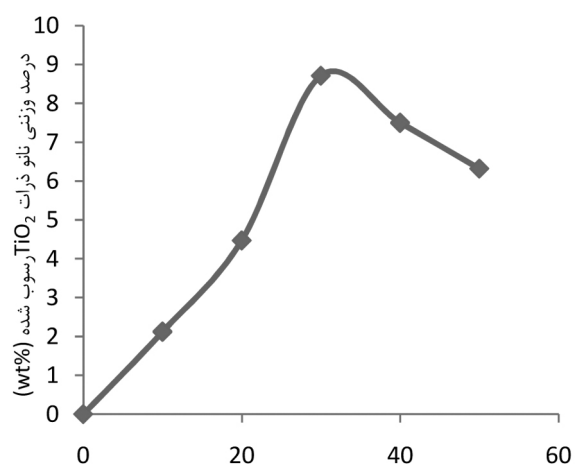


شکل ۴- تاثیر چگالی بر روی درصد وزنی نانوذرات TiO₂ در پوشش

سرعت همزدن 180 rpm در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش، به غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در حمام بستگی دارد. درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش با افزایش غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در الکترولیت تا میزان 30 gr/l افزایش می یابد اما بیشتر از این مقدار، درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش با افزایش غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم در الکترولیت کاهش می یابد.



شکل ۵- تصاویر SEM مورفولوژی سطح پوشش (a) کروم خالص، Cr-8/7wt.%TiO₂ (d) ، Cr-6/3wt.%TiO₂ (c) ، Cr-4/4wt.%TiO₂ (b)



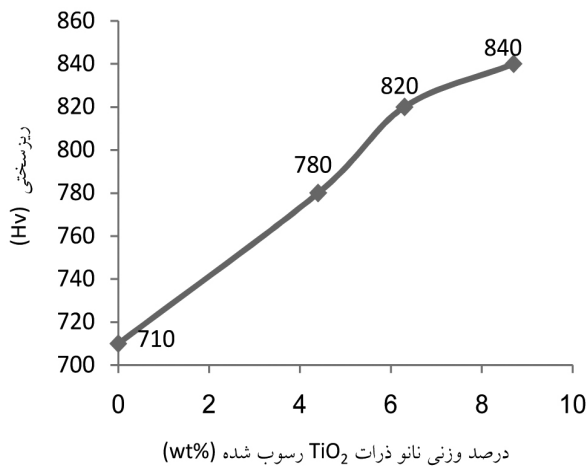
شکل ۶- تاثیر غلظت نانوذرات TiO₂ در حمام آبکاری بر روی درصد وزنی نانوذرات در پوشش

افزایش درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش کروم در مرحله نخست می تواند توسط مدل جذب دو مرحله گالیمی

دلیل دیگر، این است که افزایش سرعت جریان الکترولیت موجب می شود که نانوذرات دی اکسید تیتانیم جذب شده بر روی سطح کاتد راحت تر جدا شوند و فرصت کافی برای اینکه در بین یون های کروم در حال رسوب قرار بگیرند، کمتر می گردد. از اینرو، سرعت حذف نانوذرات از سطح کاتد بیشتر از جذب آنها است. بنابراین، درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش در سرعت های همزدن بالاتر از ۱۸۰ rpm کاهش می یابد.

۳- ریزسختی پوشش

نتایج اندازه گیری ریزسختی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم و کروم خالص تحت شرایط یکسان در شکل ۶ نشان داده شده است.



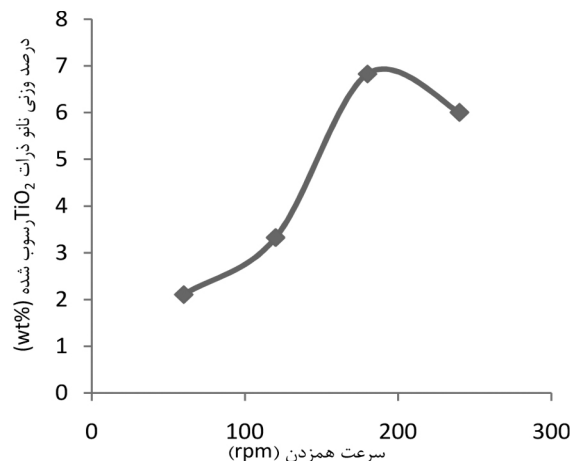
شکل ۶- تاثیر درصد وزنی نانوذرات TiO₂ بر روی ریزسختی پوشش

نتایج نشان می دهد که مقادیر ریزسختی پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ بالاتر از پوشش کروم خالص است و با افزایش مقدار درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش، مقدار ریزسختی پوشش نانوکامپوزیتی افزایش می یابد، همانطوری که در پوشش های کامپوزیتی [۳۱] Ni-Si₃N₄ و [۳۲] Ni-WC گزارش شده است. مکانیزم استحکام دهی پوشش ها، استحکام دهی از طریق ریز کردن دانه ها و استحکام دهی پخشی است [۳۳ و ۳۴]. افزودن نانوذرات دی اکسید تیتانیم، پتانسیل اضافی رسوب را افزایش می دهد و تعداد بیشتر مکان های جوانه زنی در حضور نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش، رشد زمینه کروم را مختل می کند که منجر به تشکیل دانه های با اندازه ریزتر می شود. استحکام دهی از طریق ریز کردن دانه ها، از رابطه هال-پچ می تواند به صورت زیر محاسبه شود:

$$\sigma_y = \sigma_i + k D^{-1/2} \quad [26] \quad (3)$$

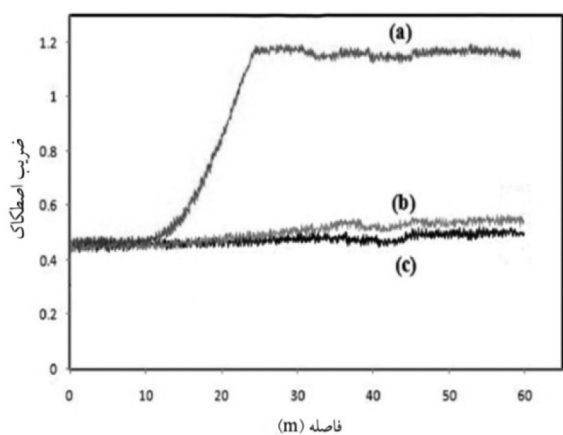
$$Hv = 3 \sigma_y \quad [22] \quad (4)$$

در حمام رسوب دهنده، دو نوع یون وجود دارد. اولین گروه یون های آزاد و دومین گروه یون های جذب شده بر سطح نانوذرات دی اکسید تیتانیم می باشند. در محدوده چگالی جریان های کمتر از ۸ A/dm²، یون های جذب شده بر سطح نانوذرات دی اکسید تیتانیم نسبت به یون های آزاد در حمام سریعتر حرکت می کنند، در نتیجه با افزایش چگالی جریان، درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم رسوب یافته در پوشش افزایش می یابد. در چگالی جریان های بالاتر از ۸ A/dm²، سرعت حرکت یون های آزاد نسبت به یون های جذب شده بر نانوذرات دی اکسید تیتانیم بیشتر است و از سوی دیگر، احیاء سریعتر یون های فلزی به شکل اتم های زمینه فلزی بر روی سطح کاتد موجب می شود درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم رسوب یافته در پوشش کاهش یابد. از اینرو، میزان نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش در چگالی جریان های بالاتر از ۸ A/dm² کاهش می یابد. شکل ۵، ارتباط بین سرعت همزدن و میزان درصد وزنی نانو ذرات همزمان رسوب داده شده در پوشش را نشان می دهد. درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش به شدت تحت تاثیر سرعت همزدن است زیرا نانو ذرات دی اکسید تیتانیم باید جهت رسوب همزمان در پوشش به طرف سطح کاتد انتقال داده شوند. با افزایش سرعت همزدن الکترولیت تا ۱۸۰ rpm، مقدار درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش افزایش می یابد. در سرعت های همزدن بالاتر از ۱۸۰ rpm، میزان درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش کاهش می یابد. در سرعت های همزدن کمتر از ۱۸۰ rpm، جریان سیال قادر به انتقال کلیه نانوذرات به سطح کاتد نیست و رسوب همزمان نانو ذرات دی اکسید تیتانیم توسط انتقال نانو ذره کنترل می شود. هنگامی که سرعت هم زدن بسیار زیاد است، روند کاهش درصد وزنی نانو ذرات، اساساً ناشی از عامل برخورد و تصادم است [۳۰].



شکل ۵- تاثیر سرعت همزدن بر روی درصد وزنی نانوذرات TiO₂ در پوشش

چسبان یکسان را نشان می دهد.

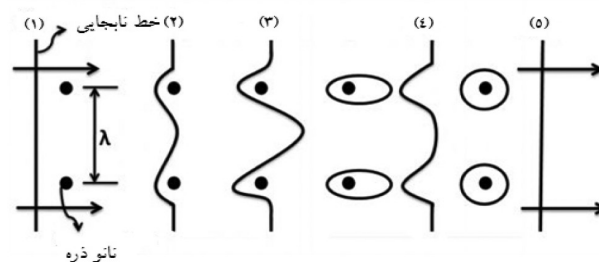


شکل ۸- منحنی های ضریب اصطکاک پوشش (a) کروم خالص، Cr-8/7wt.%TiO₂ (b) Cr-6/3wt.%TiO₂ (c)

ضرایب اصطکاک کلیه پوشش ها تقریباً در ۱۰ m نخست یکسان هستند. ضریب اصطکاک پوشش کروم خالص بطور چشمگیری به مقدار بیش از یک می رسد و سپس در یک سطح ثابت باقی می ماند. در صورتی که تغییر ناچیزی در ضرایب اصطکاک پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم مشاهده می شود و در طی آزمون تقریباً در یک سطح ثابت باقی می ماند. تقویت کننده های سخت با ابعاد نانو در پوشش های نانوکامپوزیتی، تماس مستقیم بین زمینه فلزی و سطح ساینده را کاهش می دهند. از سوی دیگر، در طی آزمون نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به تدریج از زمینه فلزی خارج می شوند و از اینرو، در دماهای بالا، میزان تغییر شکل پلاستیک و سایش ناشی از حرارت تولید شده در اثر لغزش را کاهش می دهند. نانو ذراتی که از زمینه به سبب سایش جدا می شوند، به عنوان روان کننده جامد بین دو سطح سایش عمل می کنند. از اینرو، ضریب اصطکاک پوشش های نانوکامپوزیتی بسیار پایدارتر و بسیار کمتر از ضریب اصطکاک پوشش کروم خالص است. شکل ۹، اتلاف سایشی پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم با مقادیر مختلفی از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم را نشان می دهد.

رابطه اصلی بین عملکرد سایشی و سختی پوشش اغلب توسط قانون آرچارد تحلیل می گردد، که اثبات می کند حجم حذف شده به علت سایش با سختی پوشش نسبت عکس دارد [۳۶]. همانطور که مشاهده می شود مقاومت به سایش پوشش های نانوکامپوزیتی بیشتر از پوشش کروم خالص است. مقاومت به سایش پوشش های نانوکامپوزیتی با افزایش میزان نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش افزایش می یابد که می تواند به اثر استحکام دهی و کاهش ضریب اصطکاک نسبت داده شود. سختی و ضریب اصطکاک دو عاملی هستند که بر مقاومت به سایش پوشش ها تاثیر می گذارند. مقاومت به سایش پوشش ها با افزایش همزمان سختی و کاهش ضریب اصطکاک افزایش می یابد [۳۷].

در این روابط، σ_y استحکام تسلیم، σ_t تنش اصطکاکی یا مقاومت کلی شبکه به حرکت نابه جایی، D اندازه قطر دانه، Hv مقدار سختی ویکرز، k عامل بازدارندگی است که سهم نسبی مرز دانه ها را در سخت شدن تعیین می کند. مکانیزم پیشنهادی برای استحکام دهی پختی در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷- تصویر شماتیک مراحل عبور نابجایی از بین نانو ذرات جداگانه بر مبنای مکانیزم سخت گردانی انتشاری اوروان [۳۴].

استحکام تسلیم با تنش برشی مورد نیاز جهت خم شدن یک خط نابجایی بین دو نانو ذره مجزا با فاصله λ از یکدیگر تعیین می شود. در شکل ۶، مرحله ۱، یک خط نابجایی عمودی نزدیک به دو نانو ذره را نشان می دهد. در مرحله ۲، خط نابجایی شروع به خم شدن می کند و در مرحله ۳، به میزان انحناء بحرانی خود می رسد. پس از آن، نابه جایی بدون کاهش شعاع انحناء، به طرف جلو حرکت می کند. بخش هایی از نابجایی که بر طرف دیگر ذره برخورد می کنند، دارای علامت مخالف هستند و آنها می توانند بخش اضافی یکدیگر طول خود را از بین ببرند. مرحله ۴، ترک حلقه نابجایی پیرامون هر ذره است. در مرحله ۵، نابجایی اولیه جهت حرکت آزاد است [۳۴]. تنش برشی مورد نیاز جهت عبور نابجایی از بین موانع از رابطه ۵ بدست می آید:

$$\tau_0 = \frac{Gb}{\lambda} \quad (5)$$

و استحکام تسلیم از رابطه ۶ بدست می آید:

$$\sigma_y = 2 \frac{Gb}{\lambda} \quad (6)$$

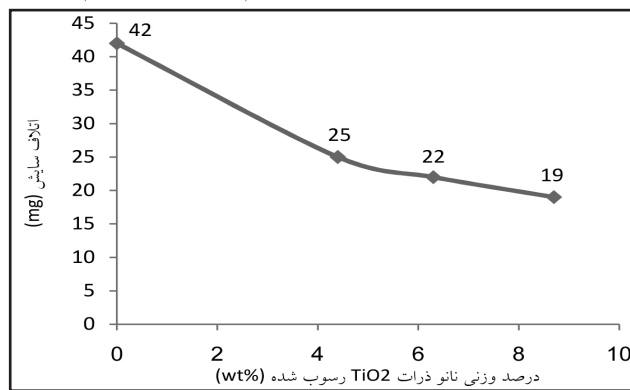
در این روابط، G مدول برشی فلز زمینه و b بردار برگرز نابجایی است [۳۵]. این مکانیزم استحکام دهی با افزایش میزان نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش های کامپوزیتی تسریع می یابد. بنابراین، ریزسختی پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم با افزایش میزان نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم افزایش می یابد.

۴- رفتار سایشی پوشش

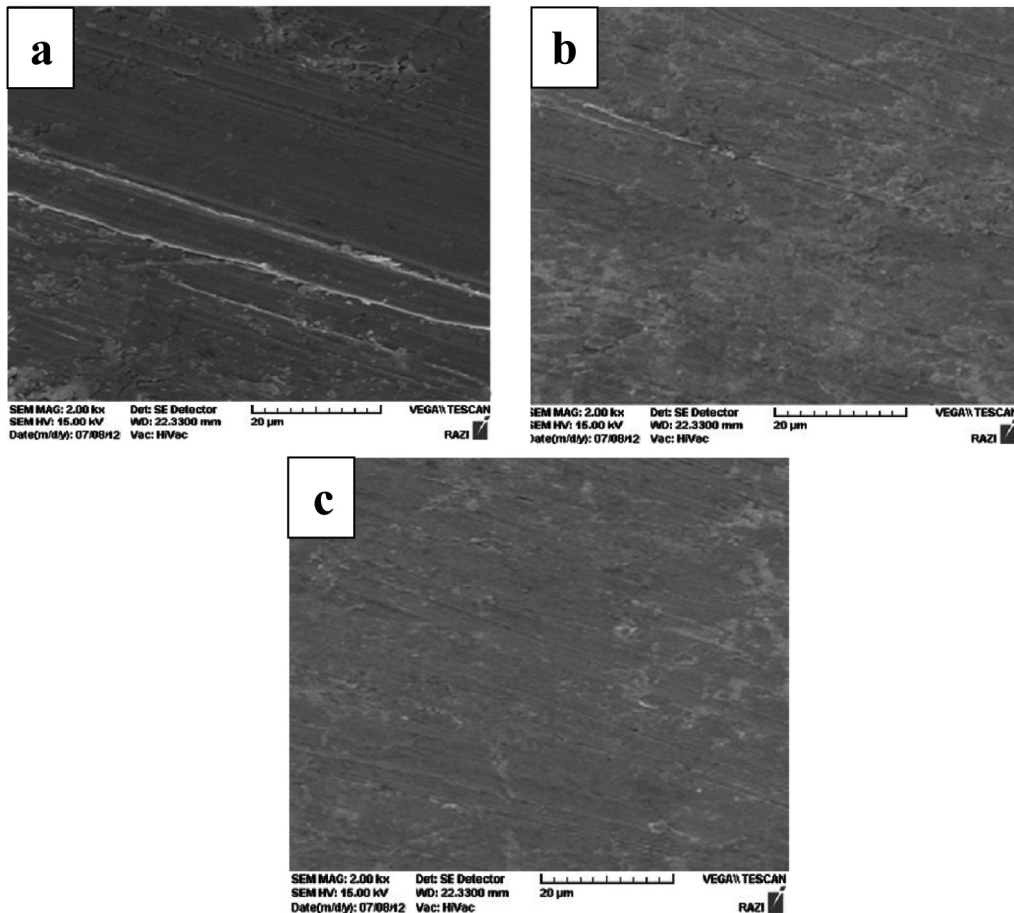
شکل ۸، ضریب اصطکاک پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم حاوی ۶/۳ و ۸/۷ درصد وزنی از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تحت شرایط آزمون سایش

می شود، سایش چسبان وسیع تر همراه با تغییر شکل پلاستیک شدیدتر را با تعدادی شیارهای بزرگ از خود نشان می دهد. این بیانگر این است که تمایل به تغییر شکل پلاستیک در پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم کمتر از پوشش کروم خالص است. نتایج نشان می دهد که مقاومت به سایش پوشش، با افزودن نانوذرات دی اکسید تیتانیم به درون پوشش بهبود می یابد. نانوذرات دی اکسید تیتانیم در پوشش می توانند تا میزان زیادی عملکرد و کارایی سطحی پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم را بهبود دهند.

مورفولوژی سطح ساییده شده پوشش ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل (b) ۱۰ و (c) ۱۰ مشاهده می شود، پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم، عمق و پهنای سایش کمتری در مقایسه با پوشش کروم خالص از خود نشان می دهد. سطح ساییده شده پوشش های نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیم، سایش چسبان ناچیز نسبتا هموار و صاف با تعدادی شیارهای کم عرض و کم عمق را نشان می دهد ولی سطح ساییده شده پوشش کروم خالص همانطور که در شکل (a) ۱۰ مشاهده



شکل ۹- تاثیر درصد وزنی نانوذرات TiO₂ بر اتلاف سایشی پوشش ها



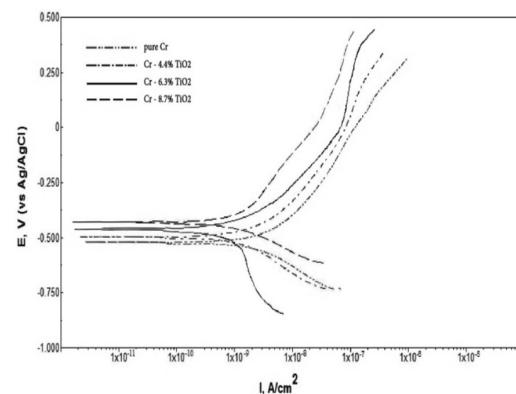
شکل ۱۰- سطح ساییده شده پوشش (a) کروم خالص، (b) Cr-6/3wt. %TiO₂، (c) Cr-8/7 wt. %TiO₂

۵-آزمون پلاریزاسیون پتانسیوپوشش پوشش ها

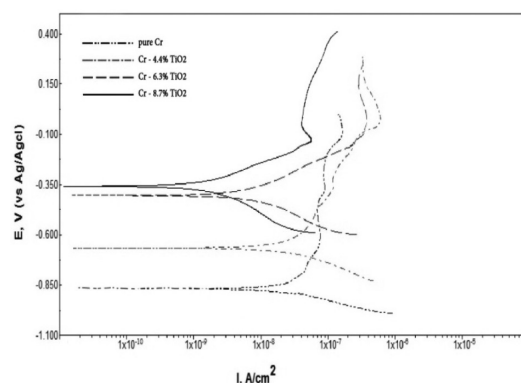
منحنی های پلاریزاسیون پتانسیوپوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ با مقادیر مختلفی از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در محلول های خورنده ۰/۵ مولار NaCl، یک مولار NaOH و یک مولار HNO₃ به ترتیب در شکل های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. پتانسیل خوردگی (E_{corr})، با استفاده از روش برون یابی تافل در نقطه برخورد منحنی های تافل آندی و کاتدی تافل و نرخ خوردگی با استفاده از معادله گری-استرن محاسبه شد [۱۷ و ۱۸].

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 \times R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (7)$$

در این رابطه، i_{corr} چگالی جریان خوردگی، R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_c و β_a به ترتیب شیب های منحنی های تافل آندی و کاتدی هستند. مقاومت پلاریزاسیون (R_p) توسط منحنی های پلاریزاسیون در محدوده ± 15 mv از پتانسیل مدار باز محاسبه می شود. جداول ۳، ۴ و ۵ نتایج بدست آمده از آزمون های پلاریزاسیون در محلول های خورنده ۰/۵ مولار NaCl، یک مولار NaOH و یک مولار HNO₃ را نشان می دهد.



شکل ۱۱- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیوپوشش برای پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ و پوشش کروم خالص در محلول ۰/۵ مولار NaCl

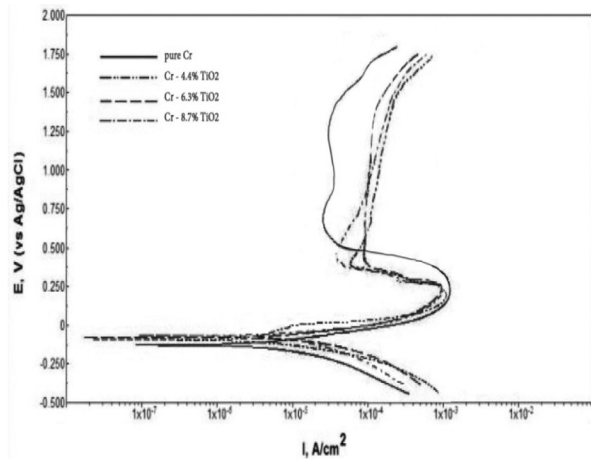


شکل ۱۲- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیوپوشش برای پوشش های نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ و پوشش کروم خالص در محلول یک مولار NaOH

همانطور که در شکل های ۱۱ و ۱۲ مشاهده می شود با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش، چگالی جریان خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی Cr-TiO₂ به صورت قابل توجهی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به مقادیر با پتانسیل مثبت تر میل می کند. بنابراین، رسوب همزمان نانوذرات TiO₂ در پوشش کروم باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش در محلول های ۰/۵ مولار NaCl و یک مولار NaOH می شود. مقاومت پلاریزاسیون نیز با افزایش میزان نانوذرات TiO₂ در پوشش، به مقدار زیادی افزایش می یابد، به نحوی که مقاومت پلاریزاسیون پوشش Cr-8/7wt.%TiO₂ در محلول ۰/۵ مولار NaCl، به مقدار ۳/۹۵۴ MΩ.cm² و در محلول یک مولار NaOH، به مقدار ۵/۶۳۱ MΩ.cm² می رسد. از نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که رسوب نانوذرات TiO₂ در پوشش باعث افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی پوشش کروم در محلول های نمکی و قلیایی می شود. نانوذرات TiO₂ با اصلاح ریزساختار پوشش کروم، به صورت موانع فیزیکی خنثی در برابر پیشرفت و گسترش خوردگی در ناپیوستگی ها عمل می کنند و از اینرو، مقاومت به خوردگی پوشش را بهبود می بخشند. ثانیاً، پراکندگی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در لایه کروم باعث ایجاد تعدادی ریز پیل خوردگی می شود که در آنها، نانوذرات TiO₂ به عنوان کاتد و زمینه کروم به عنوان آند عمل می کند زیرا پتانسیل استاندارد دی اکسید تیتانیوم (۰/۵۰۲-) مثبت تر از کروم (۰/۷۴۴-) است. این قبیل ریز پیل های خوردگی، پلاریزاسیون آندی را تسهیل می دهند. بنابراین، در حضور نانوذرات TiO₂، از خوردگی موضعی جلوگیری می شود و عمدتاً خوردگی یکنواخت رخ می دهد [۳۸ و ۳۹].

به طور کلی افزایش مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم نسبت به پوشش کروم خالص می تواند به دلایل زیر باشد: (۱) ذرات سرامیکی از قبیل Al₂O₃، SiC، WC و غیره، مقاومت به خوردگی بالایی دارند و حضور این ذرات سرامیکی در پوشش سبب افزایش مقاومت به خوردگی می شود. هنگامی که این ذرات وارد پوشش می شوند و در سطح پراکنده می شوند، سطحی از قطعه که در تماس با محیط خورنده قرار می گیرد، کاهش می یابد. لذا هم رسوبی و افزایش مقدار ذرات در پوشش، سبب بهبود مقاومت به خوردگی می شود [۴۰]. (۲) ذرات پراکنده TiO₂ در زمینه پوشش، همانند مانعی بر سر راه مسیر خوردگی عمل می کنند و سبب تغییر خوردگی و حتی سبب عدم توسعه مسیر خوردگی می شوند. در نتیجه مقاومت به خوردگی افزایش می یابد. (۳) هم رسوبی نانو ذرات در پوشش، منجر به تغییر ساختار دانه بندی پوشش از ستونی به هم محور می شود. در ساختار ستونی، مسیر های مستقیم وجود دارد که خوردگی به راحتی می تواند در طول آن توسعه یابد و با سرعت بالایی پیش رود. ولی هنگامی که ساختار ستونی جای خود را به ساختار هم

بیشتر از پوشش کروم خالص است. حضور نانوذرات TiO_2 در پوشش، پیوستگی لایه رویین پوشش نانو کامپوزیتی را مختل می کند و تخریب لایه رویین آن را تسریع می دهد و منجر به افزایش نرخ خوردگی در پوشش می شود. از اینرو، پوشش های نانو کامپوزیتی $Cr-TiO_2$ ، در محلول HNO_3 مناسب نیستند.



شکل ۱۳- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیوپوشش برای پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ در محلول یک مولار HNO_3

جدول ۳- مشخصه های خوردگی بدست آمده از اندازه گیری پلاریزاسیون پتانسیوپوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ در محلول ۰/۵ مولار $NaCl$

TiO_2 (wt.%)	E_{corr} (mv)	β_c (mv/dec)	β_a (mv/dec)	i_{corr} (nA/cm ²)	R_p (M Ω /cm ²)	CR (mpy $\times 10^{-3}$)
۰	-۵۹۳	۸۱	۷۲	۹/۳۹	۱/۷۰۸	۰/۱۱۲
۴/۴	-۵۶۷	۱۱۰	۹۵	۷/۱۴	۳/۰۲۰	۰/۰۸۷
۶/۳	-۵۳۳	۹۷	۷۷	۵/۷۹	۳/۱۹۹	۰/۰۶۱
۸/۷	-۵۰۹	۹۴	۶۹	۴/۳۹	۳/۹۵۴	۰/۰۴۹

جدول ۴- مشخصه های خوردگی بدست آمده از اندازه گیری پلاریزاسیون پتانسیوپوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ در محلول یک مولار $NaOH$

TiO_2 (wt.%)	E_{corr} (mv)	β_c (mv/dec)	β_a (mv/dec)	i_{corr} (nA/cm ²)	R_p (M Ω /cm ²)	CR (mpy $\times 10^{-3}$)
۰	-۹۶۱	۱۰۹	۶۳	۱۹/۱	۰/۹۱۵	۰/۲۳۱
۴/۴	-۷۴۹	۹۴	۶۴	۱۳/۲	۱/۳۰۱	۰/۱۴۹
۶/۳	-۴۸۸	۱۰۲	۵۷	۳/۹	۳/۸۶۴	۰/۰۵۱
۸/۷	-۴۳۸	۱۰۵	۶۹	۱/۸	۵/۶۳۱	۰/۰۲۷

جدول ۵- مشخصه های خوردگی بدست آمده از اندازه گیری پلاریزاسیون پتانسیوپوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ در محلول یک مولار $NaOH_3$

TiO_2 (wt.%)	E_{corr} (mv)	β_c (mv/dec)	β_a (mv/dec)	i_{corr} (nA/cm ²)	R_p (M Ω /cm ²)	CR (mpy $\times 10^{-3}$)
۰	-۱۲۷	۴۱	۵۴	۳۰۲	۲۹/۸	۳/۴۹
۴/۴	-۸۸	۴۴	۵۹	۲۳۱	۴۵/۳	۲/۷۱
۶/۳	-۷۳	۵۱	۶۵	۱۷۹	۶۲/۷	۲/۲۱
۸/۷	-۵۹	۴۷	۶۰	۱۴۸	۷۲/۴	۱/۸۱

محور می دهد، مسیرهای کوتاه پیچ در پیچ جایگزین مسیرهای مستقیم و طولانی می شوند که این امر سبب کاهش سرعت خوردگی می شود. از آنجائیکه پروسه خوردگی در مرزدانه ها اتفاق می افتد، وقتی ذرات TiO_2 در زمینه کروم پوشش رسوب داده می شوند، مسیر پروسه خوردگی بسته می شود و پروسه خوردگی به طور ترجیحی در مرز بین کروم و ذرات TiO_2 انجام می شود. پس از اینکه محلول خورنده در اطراف ذره قرار گرفت، خوردگی در مسیر مرزدانه ها ادامه می یابد. سپس یا رسیدن محلول خورنده به مرز بین پوشش و فلز زمینه، خوردگی در فلز زمینه فلزی به طور ترجیحی آغاز می شود. ذرات TiO_2 باعث تغییر ریزساختار کروم نیز می شوند که دانه های ستونی کروم را به دانه های ریز و هم محور تبدیل می کند. بنابراین محلول خورنده برای رسیدن به زمینه فلزی مسیر چندان مستقیمی را طی نمی کند. این ریز ساختار باعث مقاومت به خوردگی بهتر پوشش نانو کامپوزیتی می شود. تفاوت رفتار پوشش نانو کامپوزیتی در محیط نمکی و محیط قلیائی در منحنی های پلاریزاسیون ناشی از نفوذ یون های محیط خورنده از طریق مرز بین نانو ذرات و کروم به داخل پوشش است. بنابراین به دلیل نفوذ سخت تر محلول خورنده به پوشش، نرخ خوردگی کاهش می یابد [۴۱]. نرخ خوردگی پوشش نانو کامپوزیتی $Cr-TiO_2$ به مقدار دی اکسید تیتانیم در آن بستگی دارد. با افزایش درصد وزنی TiO_2 یا کاهش اندازه نانو ذرات TiO_2 ، مقاومت به خوردگی پوشش افزایش می یابد. با افزایش درصد وزنی TiO_2 ، تعداد ذراتی که در محل های خوردگی ساکن می شود، افزایش می یابد. بنابراین به دلیل نفوذ سخت تر محلول خورنده به پوشش، نرخ خوردگی کاهش می یابد. دلیل اینکه ذرات نانومتری نسبت به ذرات میکرومتری، خوردگی کمتری دارند این است که وقتی غلظت ذرات در هر دو برابر باشد، تعداد ذرات کوچکتر، بیشتر است. پس ذرات کوچکتر، به طور یکنواخت تر در مرزدانه ها قرار می گیرند. بنابراین تعداد موانع برای تغییر فرم پلاستیک و خوردگی بیشتر می شود [۲۲]. شکل ۱۳، منحنی های پلاریزاسیون پوشش های نانو کامپوزیتی $Cr-TiO_2$ و پوشش کروم خالص در محلول یک مولار HNO_3 را نشان می دهد که در ناحیه آندی منحنی های پلاریزاسیون، تشکیل لایه رویین مشاهده می شود.

چگالی جریان لایه رویین پوشش های نانو کامپوزیتی (حدود $0.02 A/cm^2$) کمتر از پوشش کروم خالص (حدود $0.03 A/cm^2$) است. از طرف دیگر، پتانسیل تشکیل لایه رویین پوشش های نانو کامپوزیتی $Cr-TiO_2$ (حدود $288 mv$) در مقایسه با پوشش کروم خالص (حدود $478 mv$) منفی تر است. از اینرو، حضور نانو ذرات TiO_2 ، تشکیل لایه رویین را تسریع می دهد. چگالی جریان رویین پوشش های نانو کامپوزیتی $Cr-TiO_2$ (حدود $10^{-4} A/cm^2$) بیشتر از پوشش کروم خالص (حدود $10^{-5} A/cm^2$) است. بنابراین، نرخ خوردگی لایه رویین پوشش های نانو کامپوزیتی

نتیجه گیری و جمع بندی

پتانسیل خوردگی به مقادیر با پتانسیل مثبت تر میل می کند. بنابراین، رسوب همزمان نانوذرات TiO_2 در پوشش کروم باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می شود. مقاومت پلاریزاسیون نیز با افزایش میزان نانوذرات TiO_2 در پوشش، به مقدار زیادی افزایش می یابد، به نحوی که مقاومت پلاریزاسیون پوشش $Cr-8/7wt.\%TiO_2$ در محلول $0/5$ مولار $NaCl$ ، به مقدار $3/954 M\Omega.cm^2$ و در محلول یک مولار $NaOH$ ، به مقدار $5/631 M\Omega.cm^2$ می رسد. از نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که رسوب نانوذرات TiO_2 در پوشش، باعث افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی پوشش کروم در محلول های نمکی و قلیایی می شود. در ناحیه آندی منحنی های پلاریزاسیون پوشش کروم خالص و پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ در محلول یک مولار HNO_3 ، تشکیل لایه روئین مشاهده شد. چگالی جریان روئین پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ (حدود $10^{-4} A/cm^2$) بیشتر از پوشش کروم خالص (حدود $10^{-5} A/cm^2$) است. بنابراین، نرخ خوردگی لایه روئین پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ بیشتر از پوشش کروم خالص است. حضور نانوذرات TiO_2 در پوشش، پیوستگی لایه روئین پوشش نانوکامپوزیتی را مختل می کند و تخریب لایه روئین آن را تسریع می دهد و منجر به افزایش نرخ خوردگی در پوشش می شود. از اینرو، پوشش های نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ ، در محلول HNO_3 مناسب نیستند.

پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم توسط روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم رسوب داده شد. میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش تحت تاثیر غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در حمام آبکاری، چگالی جریان و سرعت همزدن می باشد. حداکثر درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش، در مقدار 8 gr/l از نانوذرات TiO_2 در حمام آبکاری، چگالی جریان 8 A/dm^2 و سرعت همزدن 180 rpm بدست آمد. مورفولوژی سطح پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم در مقایسه با پوشش کروم خالص، دارای سطحی صاف تر، یکنواخت تر و متراکم تر است. توزیع یکنواخت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در درون زمینه کروم پوشش، خواص مکانیکی و سایشی پوشش را بهبود می دهد. ریزسختی پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم با افزایش درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش بهبود می یابد. پوشش نانوکامپوزیتی کروم-دی اکسید تیتانیوم در مقایسه با پوشش کروم خالص، دارای ضریب اصطکاک کمتر، تمایل به تغییر شکل پلاستیک کمتر و مقاومت به سایش بالاتری از خود نشان می دهد. در منحنی های پلاریزاسیون بدست آمده از محلول های $0/5$ مولار $NaCl$ و یک مولار $NaOH$ نشان داد که با افزایش میزان نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در پوشش، چگالی جریان خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی $Cr-TiO_2$ به صورت قابل توجهی کاهش یافته و

مراجع

- [1] Arwar, S.N., Successful products through surface engineering, Advances in surface Engineering, Process Technology, edited by J.S., Burnell-Gray and P.K. Datta. Cambridge, the Royal Society of Chemistry, Vol. 2, 1997.
- [2] Musiani, M., (2000), Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science, Electrochimica Acta, Vol. 45, 2000, Pp.3397-3402.
- [3] Zhou, Y., Zhang, H., Qian, B., Friction and wear properties of the co-deposited Ni-SiC nanocomposite coating, J. Applied Surface Science, Vol. 253, 2007, Pp. 8335-8339.
- [4] Hou, K.H., Ger, M.D., Wang, L.M., Ke, S.T., The wear behavior of electro-codeposited Ni-SiC composites, J. wear, Vol. 253, 2002, Pp. 994-1003.
- [5] Shi, L., Sun, C., Gao, P., Zhou, F., Liu, W., (2006), Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating, J. Applied Surface Science, Vol. 252, 2006, Pp. 3591-3599.
- [6] Serek, A. and Budniok, A., Production of electrolytic nickel and nickel-phosphorous composite layers containing titanium, Current Applied Physics, Vol. 2, 2002, Pp.93-199.
- [7] Du, B., Xu, B., Dong, S., Yang, H., Wu, Y., Surface and Coatings Technology, Vol. 192, 2005, Pp.311.
- [8] Karimpoor, A., M.Sc. Thesis, Toronto University, Department of Materials Sciences and Engineering, 2005.
- [9] Galvan, D., Pei, Y.T., De Hosson, J.Th.M., (2006), Influence of deposition parameters on the structure and mechanical properties of nanocomposite coatings, J. Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2006, Pp. 590-598.
- [10] Wang, W., Hou, F., Wang, H. and Guo, H., (2005), Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nanocoatings by pulse electrodeposition, Scripta Materialia, Vol.53, 2005, Pp. 613-618.
- [11] Watanabe, T., Nano-Plating Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure, Elsevier, New York, 2004.
- [12] Chen, X.H., Cheng, F.Q., Li, S.L., Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes, J. Surface and Coatings Technology, Vol. 155, 2002, Pp. 274-278.
- [13] Liu, T., Zhang, F., Xue, Ch., Li, L., Yin, Y., Structure stability and corrosion resistance of nano-TiO₂ coatings on aluminum in seawater by a vacuum dip-coating method, Surface & Coatings Technology, Vol.205, 2010, Pp.2335-2339.

- [14] Yun, H., Li, J., Chen, H. B., Lin, Ch. J., A Study on the N-, S- and Cl-modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel, *Electrochimica Acta*, Vol.52, 2007, Pp.6679-6685.
- [15] Surviliene, S., Orlovskaja, L., Bikulcius, G., Biallozor, S., Effect of MoO₃ and TiO₂ on electrodeposition and properties of chromium coating, *J. Surface and Coatings Technology*, Vol. 137, 2001, Pp. 230-234.
- [16] Roberge, P. R., Yausri, S., Halliop, E., Potentiodynamic Polarization and Impedance Spectroscopy for the Statistical Process Control of Aluminum Anodizing, Eds., ASTM STP 1188, 1993, Pp.313.
- [17] Ciubotariu, A., Benea, L., Varsanyi, M., Dragan, V., Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al₂O₃-Ni nano composite coatings, *J. Electrochemical Acta*, 53 ed., 2008, Pp.4557-4563.
- [18] Stern, M., Geary, A. L., Electrochemical Polarization, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 104, 1957, Pp.56-63.
- [19] Ahmad, Z., Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, first ed., Elsevier, London. 2006
- [20] Yao, Y., Yao, S., Zhang, L., Wang, H., Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC Nanocomposite coatings, *J. Materials letter*, Vol. 61, 2007, Pp.67-70.
- [21] Jeong, D. H., Erb, U., Aust, K.T., Palumbo, G., The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited Nanocrystalline Ni-P coatings, *Scripta Materialia*, Vol. 48, 2003, Pp.1067-1072.
- [22] Li, J., Sun, Y., Sun, X., Qiao, J., Mechanical and corrosion resistance performance of electrodeposited Titania-Nickel Nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology*, Vol.192, 2004, Pp.331-335.
- [23] Novakovic, J., Vassiliou, P., Samara, K., Argyropoulos, T., electroless Ni-TiO₂ composite coatings, their production and properties, *Surface & Coatings Technology*, Vol.201, 2006, Pp.895-901.
- [24] Wang, S. C., Wei, J., Wen-Cheng, Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite, *J. Mater. Chem. Phys.*, Vol. 78, 2003, Pp. 574-580.
- [25] Guglielmi, N., Kinetics of deposition inert particles from electrolytic baths, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 119, 1972, Pp. 1009-1012.
- [26] Lin, C. S., Lee, C. Y., Chang, C. H., Annealing behaviour of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coatings, *Surface & Coatings Technology*, Vol.200, 2006, Pp.3690-3697.
- [27] Kariapper, A. M. J., Foster, J., Further studies on the mechanism of formation of electrodeposited composite coatings, *J. Trans. IMF.*, Vol. 52, 1974, Pp. 87-91.
- [28] Fransaeer, J., Celis, J. P. and Roos, J. R., mechanism of composite electroplating, *J. Metal Finish*, Vol. 91, 1993, Pp. 97-100.
- [29] Lidia Benea & et al, composite electrodeposition to obtain Nanostructured coatings, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, 2001, Ppp. 461-465.
- [30] Ashby, M. F., Jones, R. H., Engineering Materials an Interoduction to their properties and applications, second ed., Butterworth-Heinemann, London, 2002.
- [31] Ramesh, C. S., Seshadri, S. K., Tribological characteristics of nickel based composite coatings, *J. Wear*, Vol. 255, 2003, Pp. 893-902.
- [32] Surender, M., Basu, B., Balasubramaniam, Wear characterization of electrodeposited Ni-WC composite coatings, *J. Tribol. Int.*, Vol. 37, 2004, Pp. 743-748.
- [33] Hou, F., Wang, W., Gao, H., Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni- TiO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings, *J. Appl. Surf. Sci*, Vol. 252, 2006, Pp. 3812-3817.
- [34] Dieter, G. E., Mechanical Metallurgy, third ed., McGrow- Hill, London, 1988.
- [35] Wang, S. L. and Murr, L. E., Effect of prestrain and stacking-fault energy on the application of the Hall-Petch relation in fcc metals and alloys, *J. Metallography*, Vol. 13, 1980, Pp. 203-224.
- [36] Palumbo, G. & et al, Applications of Electrodeposited Nanostructures, *Elcyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.1, 2004, Pp. 89-99.
- [37] Neale, M. J. and Gee, M., Guide to Wear Problems and Testing for Industry, first ed., John Wiley & Sons, London, 2005.
- [38] Seyedrazi, S. M., Dictionery of Corrosion, 1998, Pp.296
- [39] Abdel Aal, A., Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy, *J. Mater. Sci. Eng.*, A474, 2008, Pp. 181-187.
- [40] Lampka, Th., Leopold, A., Dietrich, D., Alisch, G., Wielage, B., correlation between structure and corrosion behavior of Nickel dispersion coatings containing ceramic particles of different sizes, *Surface & Coatings Technology*, Vol.201, 2006, Pp.3510-3517.
- [41] Garcia, I., Conde, A., Langelaan, G., Fransaeer, J., Celis, J. P. Improved corrosion resistance through microstructural modification induced by Codeposition SiC particles with electrolytic nickel, *Corrosion Science*, Vol. 45, 2003, Pp.1173-1189.

