

تولید کامپوزیت Cu-SiC_p به روش الکتروفرمینگ و بررسی خواص خوردگی آن

علیرضا جهان بین^۱، محمد حسین پایدار^{۲*}، محمود پاکشیر^۳

^۱ کارشناسی ارشد، ^۲ استاد، بخش مهندسی مواد دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران
* نویسنده مسئول: paaydar@shirazu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱

چکیده

در این پژوهش با استفاده از روش الکتروفرمینگ، کامپوزیت مس و سیلیسیم کاربرد متشکل از ذرات پودر SiC_p با متوسط اندازه ذرات ۷ میکرومتر تولید شد. حمام الکترولیت اسیدی حاوی سولفوریک اسید و سولفات مس ۵ آبه در بازه دمایی ۲۳ الی ۲۵ درجه سانتی گراد و همزن مکانیکی با سرعت ۲۵۰ rpm جهت آماده سازی نمونه ها استفاده گردید. پودر سیلیسیم کاربرد با غلظت های متفاوت بین ۱۵ الی ۴۵ گرم بر لیتر به حمام اضافه شد. نمونه های کامپوزیتی پس از گذشت ۱۲ ساعت در چگالی جریان بهینه A/dm^2 ۶/۵ تولید و سپس به منظور بررسی میزان SiC وارد شده به کامپوزیت و بررسی میکروساختار و مورفولوژی، تصویربرداری میکروسکوپی (SEM) و در راستای تعیین خصوصیات رفتار خوردگی کامپوزیت های تولید شده از آزمون پتانسیودینامیک و طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی بهره گرفته شد. نتایج این تحقیق نشان داد که بیشترین درصد حجمی SiC وارد شده به نمونه کامپوزیتی در غلظت ۳۵ گرم بر لیتر به میزان ۳۰ درصد می باشد. نتایج آزمون های مقاومت به خوردگی نمونه های کامپوزیتی نیز با افزایش درصد SiC درون کامپوزیت بالا رفته و با تشکیل لایه های محافظ روی سطح از بروز خوردگی جلوگیری می نماید.

کلیدواژه: الکتروفرمینگ، کامپوزیت، خوردگی، مس، سیلیسیم کاربرد

Fabrication of Cu-SiC_p Composite by Electroforming and Study on its Corrosion Behaviour

A. Jahanbin¹, M. H. Paydar^{2*}, M. Pakshir³

¹ Master, ^{2,3} Professor, of Engineering Department, Faculty of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

* Corresponding Author: Paaydar@Shirazu.ac.ir

Submission: 2023, 03, 21 Acceptance: 2023, 07, 22

Abstract

In this study, a copper-silicon carbide composite consisting of SiC particulate with an average size of 7 micrometers was produced using the electroforming method. An acidic electrolyte bath containing sulfuric acid and copper sulfate with a concentration of 5 g/L was used at a temperature range of 23 to 25 degrees Celsius, and a mechanical stirrer with a speed of 250 rpm was used to prepare the samples. Silicon carbide powder was added to the bath at different concentrations between 15 to 45 g/L. The composite samples were produced after 12 hours at an optimal current density of 5.6 A/dm² and then were examined for the amount of SiC entered into the composite matrix, microstructure, and morphology using SEM. To determine the corrosion behavior properties of the produced composites, potentiodynamic testing and electrochemical impedance spectroscopy were used. The results showed that the highest volume percentage of SiC entered into the composite sample was 30% at a concentration of 35 g/L. The corrosion resistance of the composite samples increased with an increase in SiC percentage, and protective layers were formed on the surface to prevent corrosion.

Keywords: Electroforming, Composite, Corrosion, Copper, Silicon Carbide

۱- مقدمه

توسعه و بهبود روش‌های تولید مواد جدید با قابلیت بالا، به عنوان یکی از نیازهای اساسی بشر برای پیشرفت تکنولوژی، از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. به همین منظور، مطالعات فراوانی در زمینه توسعه مواد جدید انجام شده است که از جمله آن‌ها، مواد کامپوزیتی و روش‌های تولید آن‌ها می‌باشد [۱]. هدف اصلی این پژوهش‌ها و مطالعات، کاهش محدودیت‌ها، سهولت در ساخت و اقتصادی نمودن آن‌ها برای ورود به صنعت است. امروزه نیز در صنایع هوافضا، خودروسازی، الکترونیک و غیره، از این نوع کامپوزیت استفاده فراوانی می‌شود و بهبود روش‌های تولید و بهبود کامپوزیت‌ها به صورت روز افزون در حال انجام است [۲]. با وجود محدودیت‌های فلزات، به دلیل چگالی بالا، فرآیند ساخت در دمای بالا و حساسیت به خوردگی، استفاده از کامپوزیت‌های زمینه فلزی، به عنوان جایگزینی مناسب برای فلزات، مورد توجه قرار گرفته است [۳].

الکتروفرمینگ یک روش شناخته شده برای تولید قطعات فلزی و کامپوزیت با دقت بالا است. در این روش که مشابه با فرایند آبکاری است، فلز یا کامپوزیت مورد نظر روی سطح یک کاتد (ماندرل) قرار می‌گیرد و پس از رسیدن ضخامت به مقدار مطلوب، از سطح جدا شده و به عنوان یک قطعه جداگانه استفاده می‌شود [۴].

هر ساله در حدود ۸۰۰۰۰ تن مس برای الکتروفرم مصرف می‌شود. با وجود تناژ تولید بالای آن، اکثر کاربرد آن برای تولید فویل‌های نازک به منظور ساخت مدارهای چاپی الکتریکی است. همچنین از فرآیند الکتروفرمینگ کامپوزیتی در تولید مخروط بلندگو و قسمت‌هایی از تجهیزات موسیقی نیز می‌توان بهره برد. از مزایای الکتروفرمینگ به دقت بالای ابعادی، تولید قطعات با سطوح مقطع نازک و تولید قطعات با شکل پیچیده می‌توان اشاره کرد [۳].

روش الکتروفرمینگ کامپوزیتی یک ترکیب از روش تولید کامپوزیت و الکتروفرمینگ است که در تولید قطعات پیچیده مانند قطعات تجهیزات الکترونیکی استفاده می‌شود. این فرآیند مشابه با آبکاری پوشش‌های کامپوزیتی است، به این صورت که ذرات خنثی از مواد گوناگون درون زمینه فلزی پوشش به صورت همگن شرکت داده می‌شوند [۵]. نحوه انجام فرآیند در شکل ۱ مشاهده می‌گردد.

در فرآیند آبکاری و الکتروفرمینگ کامپوزیتی، پتانسیل زتا از اهمیت خاصی برخوردار است. به طور کلی پتانسیل زتا به منظور تعریف مقدار بار الکتریکی در لایه دوگانه به کار می‌رود. همچنین از آن برای اندازه‌گیری نیروی دافعه میان ذرات باردار در محلول آبکاری نیز استفاده می‌شود. کاهش پتانسیل زتا موجب کم شدن اختلاف پتانسیل میان ذرات و محیط اطراف شده که در اثر آن دافعه میان ذرات کاهش می‌یابد. در چنین شرایطی نیروی واندروالسی افزایش یافته و ذرات درون الکترولیت به یکدیگر می‌چسبند. pH مهم‌ترین عامل اثرگذار بر پتانسیل زتا می‌باشد [۶، ۷].

در سال ۱۸۳۸، پروفیسور جاکوبی در آکادمی تحقیقاتی سنت پترزبورگ روسیه با پدیده الکتروفرمینگ در حین کار با یک ورقه مسی حکاکی شده روبرو شد که قطعه تولید شده بسیار منطبق با قطعه اصلی بود. در سال ۱۸۴۰، پروفیسور بوتنگر از آلمان با استفاده از نیکل، یک اثر هنری را به وسیله فرآیند الکتروفرمینگ به صورت مشابه فرم داد [۴]. با ورود به قرن بیستم ناسا با مشارکت جنرال الکتریک موفق به تولید پنل‌های متمرکزکننده نور خورشید با روش الکتروفرمینگ شد و نشان داد روش الکتروفرمینگ صرفاً برای کپی کردن قطعات و کاربردهای هنری و تزئینی نیست و امروزه می‌تواند دارای کاربردهای وسیعی از محصولات ساده تولیدی تا قطعات حساس در صنایعی مانند هوافضا باشد [۸].

در سال‌های اخیر بیشتر مقالات تحقیقی به سمت بررسی خواص مکانیکی، فیزیکی، خوردگی و چگونگی بهبود آن‌ها به وسیله ذرات استحکام‌دهنده پیش رفته است.

در سال ۲۰۰۰ لی جون و همکارانش [۹]؛ ریزساختار و مقاومت به سایش نیکل الکتروفرم شده را بررسی کردند. در این آزمایش که به بررسی اثر افزایش درصد زیرکونیا بر سختی پوشش پرداخته، نشان داد که با افزایش درصد حجمی ذرات درون کامپوزیت تا ۴۰ درصد، سختی افزایش چشمگیری می‌یابد.

در سال ۲۰۰۳ میلادی ژیانها ژو و همکارانش [۱۰]؛ تاثیر غلظت ذرات سیلیسیم کاربید، دمای محلول و دانسیته جریان بر الکتروفرمینگ کامپوزیتی مس و SiCp را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که با افزودن یک فاز به مس، زمینه مسی دیگر رسانایی و هدایت گرمایی قبلی را ندارد ولی باعث رسیدن به

یک حد قابل قبولی از استحکام می‌شود. پس با این روش و تغییر خواص فیزیکی و مکانیکی آن می‌توان کاربرد مس را گسترش داد.

در سال ۲۰۰۶ میلادی ونین هو و همکارانش [۱۱] خواص ساختاری کامپوزیت مس و نانو ذرات SiCp که به روش الکتروفرمینگ تهیه شده بود را بررسی کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که نانو ذرات SiC امکان تولید کامپوزیت‌هایی فشرده‌تر و ریزدانه‌تر با یکنواختی بیشتر در زمینه را فراهم می‌کند. همچنین کامپوزیت‌ها دارای سختی و مقاومت به سایش بالاتری نسبت به کامپوزیت‌های تولید شده با ذرات پودر میکروسایز خواهد بود.

در سال ۲۰۰۷ میلادی های ژون ژائو و همکارانش [۳] به بررسی خواص کامپوزیت مس و گرافیت تولید شده با روش الکتروفرمینگ پرداختند. از آنجا که این کامپوزیت برای کاربردهای دریایی پیشنهاد شده است، لذا باید مقاومت به خوردگی و خواص سایشی آن مورد بررسی قرار گیرد. آن‌ها نشان دادند که در کامپوزیت‌ها خوردگی از مرز بین ذرات و زمینه آغاز می‌شود که دلیل آن نیز وجود حفرات، عدم فشردگی مطلوب و پیوند ضعیف است. در آزمون خوردگی با غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید مشخص شد که مقاومت به خوردگی نمونه‌های کامپوزیتی نسبت به مس خالص افزایش داشته است. تغییر ریزساختار و تشکیل لایه محافظ Cu₂O از دلایل افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌های کامپوزیتی مس-گرافیت می‌باشد. در نتایج این پژوهش همچنین آمده است که با افزایش مقدار ذرات گرافیت، مقاومت انتقال

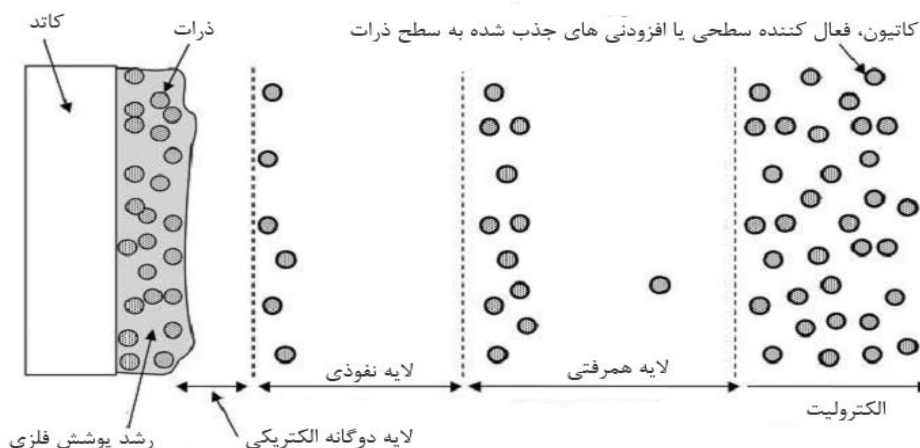
بار افزایش می‌یابد. در مس خالص، مرز دانه‌ها نقاط پراثری محسوب می‌شوند که با ورود ذرات گرافیت به زمینه مس، ارتباط بین الکترولیت و سطح فلز قطع شده و موجب بهبود ریزساختار می‌شود.

در سال ۲۰۱۰ میلادی فرشاد فیروزفر و همکاران [۱۲] به بررسی تولید کامپوزیت سه جزئی Ni-SiC-C به روش الکتروفرمینگ و بررسی خواص مکانیکی و رفتار خوردگی آن پرداختند. در تست پتانسیو استات نشان داده شده است که کمترین جریان خوردگی به ترتیب به نمونه‌های Ni-C، Ni-SiC-C، Ni-SiC و نیکل خالص اختصاص دارد. افزایش غلظت ذرات درون محلول تاثیر مناسبی روی جریان خوردگی داشته و باعث کاهش جریان و نرخ خوردگی شده است.

در سال ۲۰۱۸ علیرضا جهان بین و همکاران [۱۳] به بررسی تولید کامپوزیت Cu-SiCp به روش الکتروفرمینگ و بررسی خواص مکانیکی آن پرداختند. آن‌ها نشان دادند که بهبود مطلوب خواص مکانیکی از قبیل سختی، خواص کششی و مقاومت به سایش باعث گسترش کاربردهای مس می‌شود.

در سال ۲۰۱۹ ژیاثوفی و همکارانش [۱۴] به بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی میکرولوله‌های ساخته شده به وسیله فرآیند الکتروفرمینگ پرداختند.

در سال ۲۰۲۰ محمدرضا نوریان و همکاران [۱۵] به بررسی تولید لوله‌های کامپوزیتی Cu-Al₂O₃ به روش الکتروفرمینگ و بررسی تأثیر ذرات آلومینا بر مقاومت به خوردگی لوله‌ها پرداختند که برای اولین بار این لوله‌های مسی به وسیله ذرات آلومینا ساخته شد.



شکل ۱- آبنکاری پوشش کامپوزیتی زمینه فلزی توسط ذرات [۵]

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش آند مورد استفاده در این فرآیند از جنس مس فسفردار با ترکیب ۹۹.۷ درصد مس و ۰.۳ درصد فسفر محصول شرکت گلکار سپاهان می باشد که در ابعاد $6\text{cm} \times 7\text{cm}$ و با ضخامت ۳ میلی متر برشکاری شد و پس از تمیزکاری با برس سیمی توسط توسط سیم مسی و گیره سوسماری با قابلیت عبور جریان تا ۵ آمپر در محلول الکترولیت مورد استفاده قرار گرفت. اندازه موثر آندی که در محلول قرار می گرفت $6\text{cm} \times 6\text{cm}$ می باشد. کاتد یا ماندول استفاده شده از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ شرکت فولاد اکسین خوزستان است که در ابعاد $8\text{cm} \times 6\text{cm}$ با ضخامت ۱.۵ میلی متر برشکاری شد. اندازه موثر کاتد در محلول نیز $6\text{cm} \times 6\text{cm}$ در نظر گرفته شد که این سطح جهت آماده سازی ابتدا به وسیله سنباده های ۱۲۰ الی ۱۰۰۰ پالیش و سپس با اتانول و آب مقطر تمیز شد و سپس به منظور پسیو کردن سطح در محلول اسید سولفوریک ۵٪ به مدت زمان ۲۰ دقیقه قرار گرفت.

حمام الکتروفرمینگ بهینه با ترکیب شیمیایی که در جدول ۱ گزارش شده است، پس از ۱۵ مرحله آزمایش جداگانه جهت ساخت کامپوزیت Cu-SiCp مورد استفاده قرار گرفت. براق کننده و خش پرکن ها با ترکیب $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ، $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ، HCl و NH_3 محصول شرکت HSO آلمان و Galvano Mondo ترکیه به منظور براقیت کامپوزیت تولیدی به محلول اضافه گردید. این مواد سبب کاهش کشش سطحی و جدا شدن هیدروژن از سطح کاتد شده که به تبع آن براقیت سطح را به دنبال دارد. همچنین به منظور راه اندازی حمام الکتروفرمینگ از منبع تغذیه جریان مستقیم ۳۰ ولت و ۵ آمپر شرکت Megatek MP3005 و همزن مکانیکی دیجیتال Finetech همراه با پره های تفلونی استفاده شد. سایر پارامترهای بهینه حمام الکتروفرمینگ از قبیل سرعت همزن مکانیکی، دما، ولتاژ و چگالی جریان در جدول ۲ گزارش شده است.

پس از بهینه سازی محلول آبکاری و تولید مس خالص به روش الکتروفرمینگ، نمونه الکتروفرم شده کامپوزیتی Cu-SiCp با

اضافه کردن پودر SiCp با متوسط اندازه ذرات ۶ میکرومتر و غلظت های ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ گرم بر لیتر در محلول الکتروفرمینگ تولید شد. قطعات تولید شده پس از الکتروفرمینگ به صورت مکانیکی از روی سطح به راحتی جدا شده تا جهت انجام آزمون های لازم، آماده سازی شود.

در این پژوهش، با هدف بررسی ریزساختار و مورفولوژی سطح مقطع نمونه های خالص و کامپوزیت دوجزیی Cu-SiCp، از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Cambridge Stereoscan 360 و Tescan-Vega3 با طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده گردید. برای مشاهده سطح مقطع نمونه ها، برشی از مراکز نمونه گرفته شده و با استفاده از مانت سرد (پودر آکرلیک و مایع رزین خودپخت)، آن ها را آماده سازی کرده و با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشاهده شدند. محاسبه درصد ذرات SiC با نرم افزار آنالیز تصاویر متالوگرافی ImageJ 1.52e صورت پذیرفت.

به منظور مطالعه رفتار خوردگی و تعیین میزان نرخ خوردگی قطعات تولید شده از آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. در این پژوهش نمونه ها ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در محلول ۳/۵ درصد NaCl در دمای اتاق پایدار و سپس رفتار خوردگی آن ها بررسی شد. رفتار شیمیایی نمونه های تولید شده در یک پیل ۳ الکترودی موسوم به Flat cell حاوی همان محلول الکترولیت ۳/۵ درصد سدیم کلرید با یک الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود کمکی پلاتین و نمونه های کامپوزیتی به عنوان الکترود کاری با دستگاه Ivium Vertex بررسی گردید. قبل از هر آزمون، پتانسیل نمونه ها نسبت به زمان (OCP) برای حصول اطمینان از پایداری به مدت ۱۸۰۰ ثانیه بررسی گردید. آزمون طیف سنجی در محدوده فرکانسی ۱۰۰۰۰۰ تا ۰/۰۱ هرتز نسبت به OCP انجام شد. آزمون پتانسیودینامیک نیز در محدوده ۰/۳- تا ۱ ولت نسبت به OCP انجام شد. نتایج بدست آمده با کمک نرم افزارهای Nova و Z-view تحلیل شدند. در شکل ۲ پیل الکترودی Flat cell برای انجام این نمایش داده شده است.

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی بهینه حمام الکتروفرمینگ کامپوزیت مس

سولفات مس ۵ آبه (g/l)	اسید سولفوریک (g/l)	براق کننده جزء (cc/l) A	براق کننده جزء (cc/l) B	خش پوکن (cc/l)
۲۱۰	۴۶	۲	۱/۵	۲

جدول ۲ - پارامترهای بهینه حمام الکتروفرمینگ کامپوزیت مس

چگالی جریان (A/dm ²)	pH	سرعت همزن مکانیکی (rpm)	ولتاژ (V)	دما (°C)
۶/۵	۱	۲۵۰	۳	۲۴

۳- نتایج و بحث

پس از بهینه سازی محلول آبکاری و تولید مس خالص به روش الکتروفرمینگ، در این قسمت از پژوهش به تولید کامپوزیت دوجزئی مس و سیلیسیم کاربرد پرداخته می شود. بدین منظور تحت شرایط بهینه به دست آمده از الکتروفرمینگ مس خالص، کامپوزیت های دو جزئی Cu-SiC با غلظت های متفاوت پودر SiC در محلول الکتروفرمینگ تولید و سپس به بررسی خواص آن پرداخته شد.

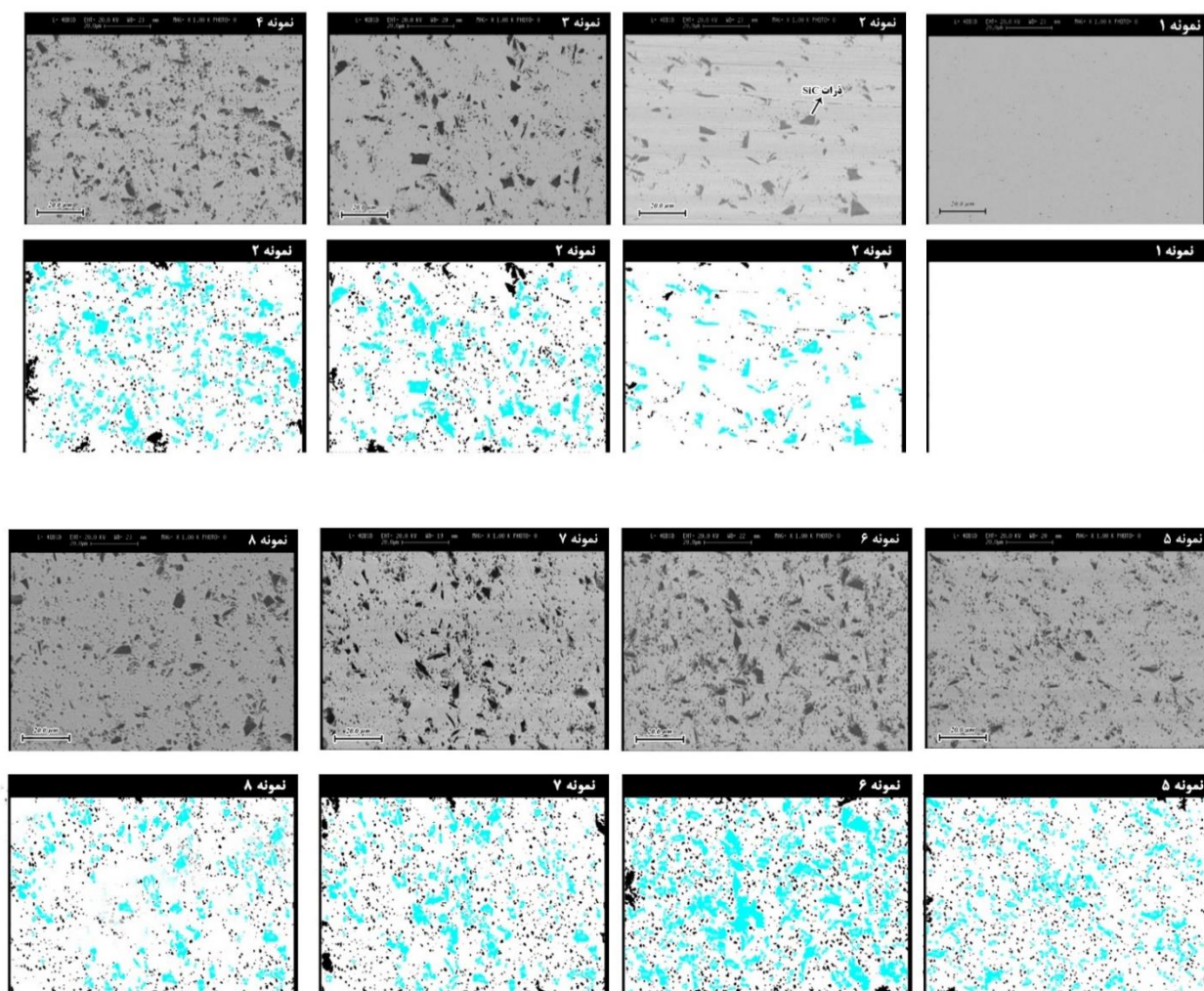
نتایج حاصل از مورفولوژی و تصاویر SEM سطح مقطع

همانگونه که در تصاویر SEM مشاهده می شود، ذرات SiC_p درون زمینه فلزی به صورت نامنظم و زاویه دار اما به طور

یکنواختی در سطح توزیع شده که منجر به یکپارچگی مناسبی بین فاز زمینه و ذرات شده است. وجود این فاز ثانویه سبب افزایش مرزدانه های بیشتری در فاز زمینه می شود که منشا ایجاد سختی و استحکام در فاز زمینه می باشد. با کمک تصاویر گرفته شده در بزرگنمایی ۱۰۰۰X و با استفاده از نرم افزار تحلیل و آنالیز تصاویر میکروگرافی ImageJ میزان درصد ذرات سیلیسیم کاربرد درون زمینه محاسبه گردید که در شکل ۳ نحوه توزیع ذرات و در جدول ۳ درصد حجمی ذرات سیلیسیم کاربرد درون زمینه فلزی مس که از نرم افزار به دست آمده، نشان داده شده است.



شکل ۲ - پیل ۳ الکترودی Flat cell مورد استفاده در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی



شکل ۳- تصاویر SEM توزیع ذرات Cu-SiC_p در زمینه مس به همراه آنالیز تصاویر میکروگرافی توسط نرم افزار ImageJ

جدول ۳- درصد حجمی ذرات سیلیسیم کاربید درون زمینه فلزی مس به دست آمده از نرم افزار ImageJ

شماره نمونه	تعداد ذرات	میانگین مساحت ذرات (μm^2)	مجموع مساحت ذرات (μm^2)	درصد
۲	۶۱	۸/۳۶	۵۴۵	۵/۴۵
۳	۱۲۳	۸/۹۶	۱۰۸۴	۱۰/۸۴
۴	۱۷۰	۷/۸۱	۱۳۴۲	۱۳/۴۲
۵	۲۳۸	۶/۷۸	۱۶۳۰	۱۶/۳۰
۶	۲۷۷	۹/۲۳	۲۱۷۸	۲۱/۷۸
۷	۲۰۹	۸/۳۸	۱۸۸۰	۱۸/۸۰
۸	۱۹۸	۷/۷۶	۱۷۹۳	۱۷/۹۳

این صورت با افزایش ذرات SiC در محلول شانس برخورد این ذرات معلق به سطح رسوب کرده افزایش یافته و باعث جدا شدن ذرات کامپوزیت یافته می گردد [۱۰].

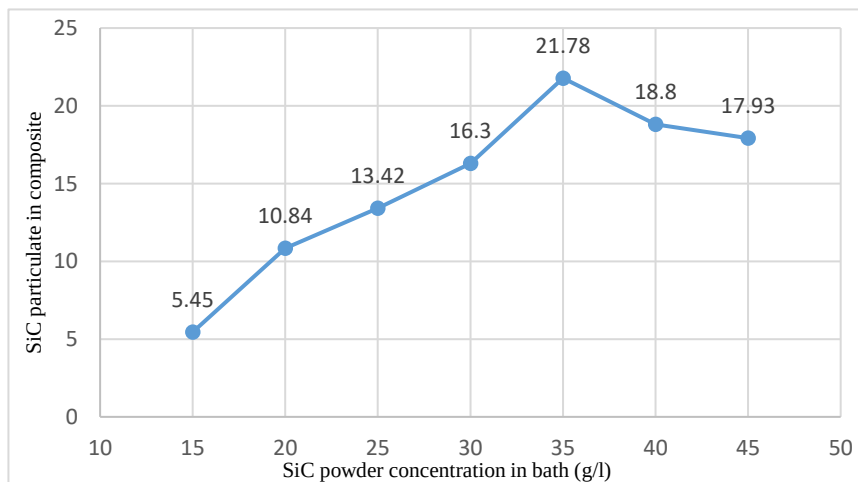
نتایج به دست آمده از پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی

در این قسمت از پژوهش، نمونه های مس خالص و کامپوزیتی تحت آزمون خوردگی قرار گرفتند تا ضمن بررسی رفتار خوردگی هر نمونه، منحنی های آزمون پتانسیودینامیک و طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی و نتایج و پارامترهای مرتبط با آن برای هر نمونه بررسی و با یکدیگر مقایسه گردد. در شکل ۵ نمودار آزمون پتانسیودینامیک نمونه های الکتروفرم شده در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید به مدت ۲۴ ساعت نشان داده شده که نمودار نمونه های ۱، ۳ و ۵ برای نمایش انتخاب شده است. به منظور مقایسه تمامی نمونه ها نیز نمودارها در شکل ۶ نشان داده شده است.

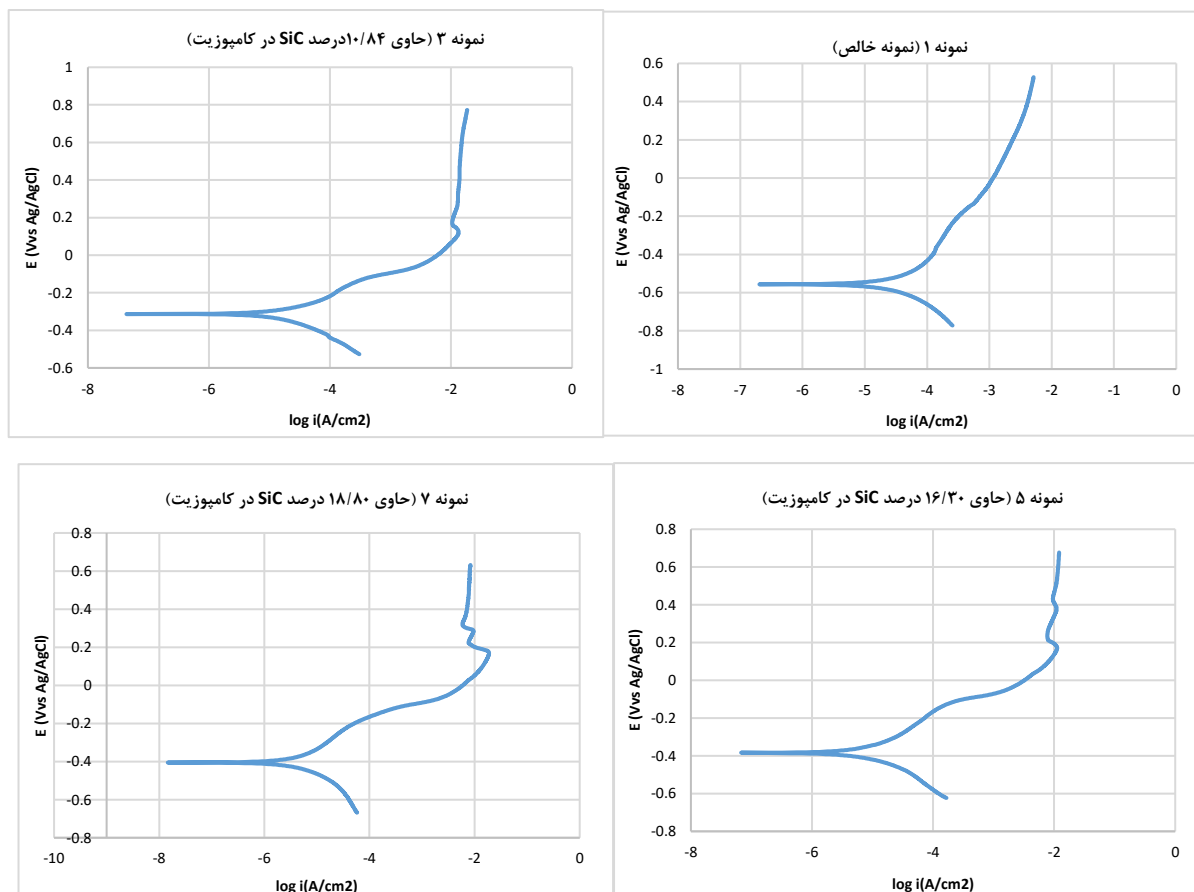
حال با توجه به جدول ۳ و درصد ذرات پودر SiC در زمینه کامپوزیت، ارتباط میان غلظت ذرات سیلیسیم کاربید درون محلول با میزان درصد ذرات سیلیسیم کاربید درون کامپوزیت Cu-SiC در شکل ۴ نمایش داده شده است.

همان طور که دیده می شود با افزایش غلظت ذرات سیلیسیم کاربید درون محلول، درصد کامپوزیتی شدن زمینه نیز تا ۲۱/۷۸ افزایش می یابد، اما پس از آن با افزایش بیشتر غلظت ذرات درون محلول این مقدار شروع به کاهش می کند. با افزایش غلظت ذرات در محلول شانس چسبیدن ذرات پودر SiC به یکدیگر و آگلومره شدن و ته نشینی آن ها افزایش می یابد که همین امر باعث جلوگیری از ورود آن ها به درون زمینه فلزی می شود.

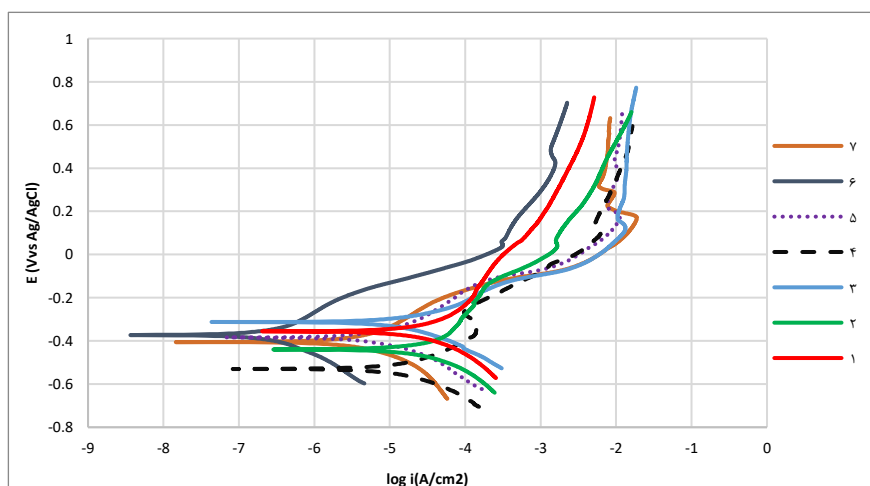
از طرفی دیگر حرکت همزن مکانیکی باعث پرتاب و برخورد ذرات سیلیسیم به کاتد شده و باعث می شود که برخی ذرات رسوب یافته به زمینه که روی سطح هستند از آن جدا شوند. در



شکل ۴ - ارتباط میان غلظت ذرات SiC درون محلول با میزان درصد ذرات SiC درون کامپوزیت زمینه فلزی با استفاده از نرم افزار تحلیل و آنالیز ImageJ



شکل ۵ - منحنی آزمون پتانسیودینامیک نمونه‌های الکتروفرم شده مس خالص و کامپوزیتی با درصدهای مختلف SiC در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید به مدت ۲۴ ساعت



شکل ۶ - مقایسه منحنی‌های آزمون پتانسیودینامیک نمونه‌های الکتروفرم شده مس خالص و کامپوزیتی در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید به مدت ۲۴ ساعت

جدول ۴ - جدول داده‌های استخراج شده از نمودار پتانسیودینامیک حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های الکتروفرم شده در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید به مدت ۲۴ ساعت

شماره نمونه	پتانسیل تعادلی $E_{ocp}(V_{vs} Ag/AgCl)$	پتانسیل خوردگی $E_{corr}(V_{vs} Ag/AgCl)$	چگالی جریان خوردگی $i_{corr}(\mu A/cm^2)$	شیب تافل آندی $b_a(V/decay)$	شیب تافل کاندی $b_c(V/decay)$	مقاومت پلاریزاسیون $R_p(\Omega.cm^2)$	نرخ خوردگی $mm/year$
۱	-۰/۵۳۳۱	-۰/۵۵۷۱	۱۹/۴	۰/۱۴۸	۰/۱۴۰	۱۶۰۱	۰/۲۵۳۳
۲	-۰/۴۰۷۲	-۰/۴۴۱۹	۱۷/۱	۰/۱۳۰	۰/۱۱۹	۱۷۲۸	۰/۲۳۷
۳	-۰/۳۵۸۸	-۰/۳۶۳۱	۱۵/۴	۰/۱۲۹	۰/۱۳۰	۱۸۰۳	۰/۲۰۲۱
۴	-۰/۴۸۶۷	-۰/۵۲۹۳	۱۴/۲	۰/۱۴۶	۰/۱۵۳	۲۲۷۶	۰/۱۸۵۳
۵	-۰/۳۲۴۱	-۰/۳۸۰۷	۱۲/۷	۰/۱۲۸	۰/۱۲۰	۲۶۸۶	۰/۱۴۴۶
۶	-۰/۳۶۸۲	-۰/۳۸۳۴	۸/۱۶	۰/۲۰۵	۰/۱۴۲	۳۵۴۲	۰/۱۰۸۲
۷	-۰/۳۷۱۵	-۰/۴۰۷۷	۹/۴۹	۰/۲۰۳	۰/۱۵۵	۲۹۷۴	۰/۱۲۸۷

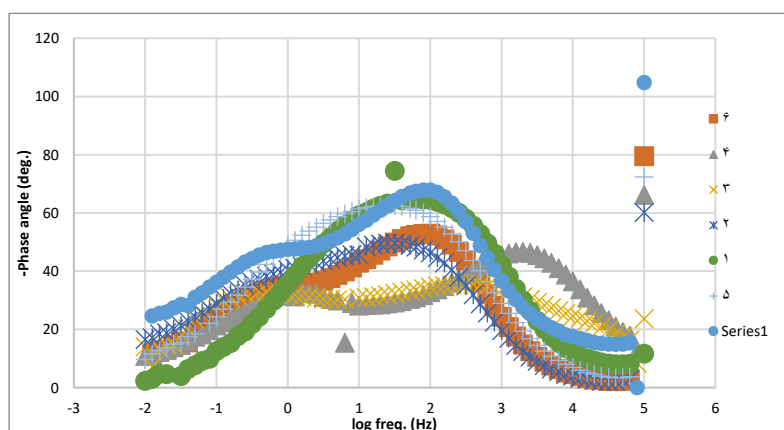
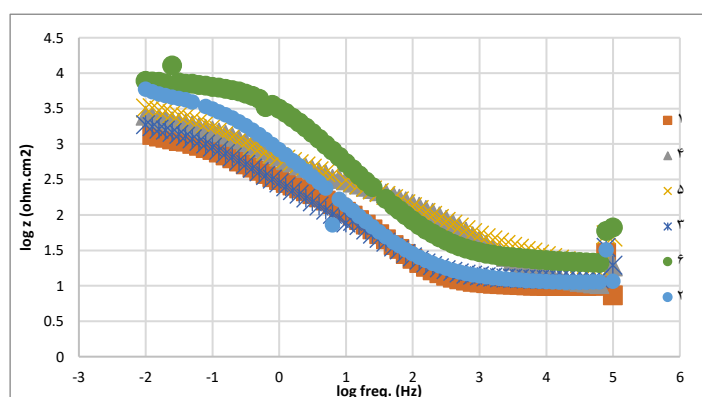
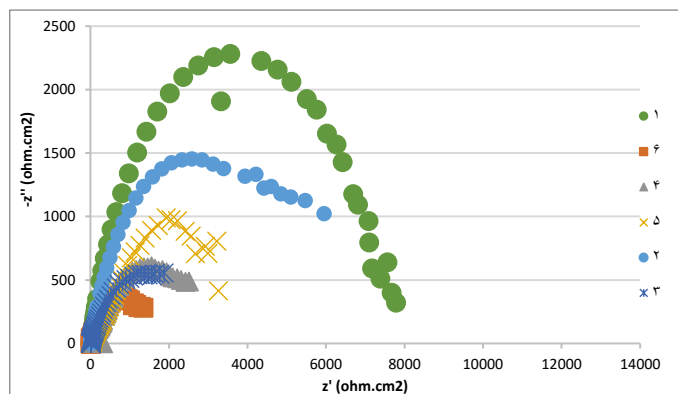
همان‌طور که در نمودارها نیز مشاهده می‌گردد از مس خالص به کامپوزیت و با افزایش مقدار درصد SiC در فاز زمینه پتانسیل خوردگی مثبت‌تر (از لحاظ الکتروشیمیایی نوبل‌تر) و چگالی جریان خوردگی کاهش پیدا کرده و مقاومت به خوردگی با کامپوزیتی شدن نمونه‌ها بیشتر شده است. همچنین شاخه آندی منحنی‌های آزمون دارای سه ناحیه است که نشان از منطقه فعال آندی، منطقه اکتیو-پسیو و منطقه جریان محدود است. مقاومت پلاریزاسیون نیز با افزایش مقدار SiC افزایش داشته و خواص حفاظتی بهتر و بیشتری به مس می‌دهد. با کامپوزیتی شدن نمونه‌ها طبق پژوهش‌های فرجی و همکارانش [۱۶]؛ با توجه به آزمون پراش ایکس (XRD)، روی سطح علاوه بر لایه‌های Cu_2O و ذرات SiC لایه محافظ Cu_3Si نیز تشکیل می‌شود و نواحی کاتدی و آندی را محافظت کرده و باعث کاهش جریان خوردگی با افزایش درصد SiC در زمینه می‌شود.

منحنی‌های امپدانس طیف سنج الکتروشیمیایی نمونه‌های الکتروفرم شده در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید در شکل ۷ در قالب نمودارهای نایکویست و زاویه فازی و bode phase نمونه‌ها به صورت مقایسه‌ای آورده شده است. نمودار زاویه

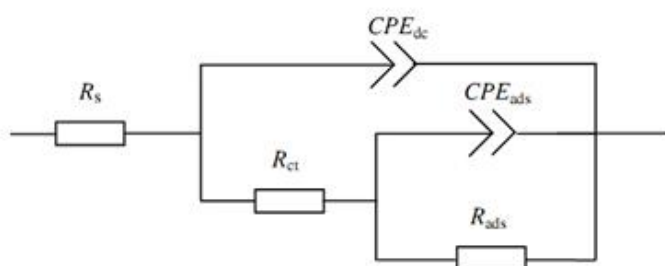
فازی بازتاب تغییرات مربوط به ساختار سطحی نمونه‌ها می‌باشد. اختلاف در طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی نشانه واکنش-های فرآیند و ساختار فیزیکی سطح نمونه‌ها است [۱۶]. با توجه به نمودارهای رسم شده، زاویه فازی نمونه‌ها در ابتدا کاهش پیدا می‌کند و سپس در فرکانس‌های پایین و در مقدار کم‌تر از ۱ هرتز افزایش دارد.

پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول سدیم کلرید ترکیبات مسی مختلفی روی سطح به وجود می‌آید. بنابراین نتایج مربوط به امپدانس الکتروشیمیایی می‌تواند توصیف‌کننده ساختار فیلم‌های تشکیل شده روی سطح از قبیل لایه‌های محافظتی و تخریب آن‌ها در معرض عوامل خوردنده و سینتیک فرآیند انحلال مس باشد [۱۷].

همان‌گونه که در نمودارهای bode phase مشخص است پس از غوطه‌وری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد، ۲ قله به وجود می‌آید که نشان از وجود ۲ ثابت زمانی و ۲ حلقه مدار تک خازنی در مدار معادل می‌باشد. مدار معادل مورد استفاده برای تحلیل نتایج در شکل ۸ طبق مقاله هی جون ژائو و همکارانش [۳]؛ نشان داده شده است.



شکل ۷ - مقایسه منحنی‌های امپدانس طیف سنج الکتروشیمیایی نمونه‌های الکتروفرم شده در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید در قالب سه نمودار نایکویست، زاویه فازی و bode phase



شکل ۸ - مدار معادل شامل ۲ حلقه مورد استفاده در تحلیل نتایج طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی

محصولات خوردگی و فیلم‌های محافظتی تشکیل شده روی سطح است.

پس از فیت کردن نمودارها در برنامه Z-view پارامترهای مختلف محاسبه و تعیین گردید که در جدول ۵ آورده شده است. همان‌طور که از جدول نیز مشخص است مقدار مقاومت انتقال بار با افزایش درصد مقدار SiC در زمینه بالا می‌رود که این نتایج با نتایج حاصل از مقاومت پلاریزاسیون نیز منطبق است. از طرفی در غوطه‌وری نمونه در محلول ۳/۵ درصد NaCl، انحلال فلز رخ می‌دهد و سپس محصولات خوردگی روی سطح فلز جذب می‌شود. هرچقدر مقدار R_{ads} بیشتر باشد نشان از تشکیل لایه‌های محافظ بیشتر و بهتری است. با توجه به مقایسه نمونه ۱ و ۲ مشخص است که لایه‌های حفاظتی مس کامپوزیتی حفاظت بیشتری از سطح دارد و جذب بیشتری داشته و با افزایش SiC درون کامپوزیت این مقدار رو به افزایش می‌رود. ظرفیت خازنی لایه دوگانه و جذب هردو عکس مقاومتشان عمل می‌کنند. با توجه به اعداد n اکثر نمونه‌ها زبری نزدیک به هم دارند، البته با کامپوزیتی شدن نمونه‌ها عدد n کوچکتر شده که نشان می‌دهد که زبری قطعات کامپوزیتی بیشتر از نمونه خالص است.

پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول، نفوذ واربرگ اتفاق می‌افتد اما مقدار آن نامحدود است. هنگامی که یک فیلم روی سطح تشکیل شود یک گرادیان غلظتی بین فیلم و الکترولیت به وجود می‌آید. در اکثر فرآیندهای جذبی نفوذ واربرگ از نوع نامحدود است. در طی فرآیند کاتدی اکسیژن از طریق محلول به سطح مس از طریق نفوذ منتقل شده، بنابراین واکنش کاتدی توسط فرآیند نفوذ کنترل می‌گردد.

در آنالیز داده‌های امپدانس عنصر ثابت فاز ۱ معمولاً به عنوان جانشین خازن برای هم‌پوشانی داده‌های امپدانس با دقت بالا برای ظرفیت لایه دوگانه الکتروشیمیایی به کار می‌رود. مقدار n به CPE مربوط می‌شود که به زبری سطح نمونه برمی‌گردد. هرچقدر n به ۱ نزدیکتر باشد یعنی سطح صاف‌تر و مقدار CPE نشان دهنده یک خازن خالص است و هرچه سطح زبرتر باشد این عدد کوچکتر است. در نرم افزار تحلیل طیف امپدانس Zview مقدار n با CPE-P معرفی می‌گردد. همچنین R_s مربوط به مقاومت محلول، R_{ct} و CPE_{dc} به ترتیب معادل مقاومت انتقال بار و ظرفیت خازنی لایه دوگانه است. R_{ads} و CPE_{ads} به ترتیب معادل مقاومت و ظرفیت خازنی جذب

جدول ۵ - پارامترهای مرتبط با آزمون طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های الکتروفرم شده در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید

شماره نمونه	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	n_{dc}	R_{ads}	n_{ads}
۱	۹/۷۹	۱۷۰/۰۶	۰/۸۴	۱۴۰۳/۰۷	۰/۵۸
۲	۸/۴۸	۱۸۲/۴۸	/۷۶	۲۲۷۴/۲۳	۰/۵۶
۳	۸/۹۸	۲۰۰/۱۵	۰/۷۲	۲۷۵۷/۰۴	۰/۵۴
۴	۹/۶۴	۲۴۸/۳۸	۰/۷۸	۳۱۴۵/۳۲	۰/۵۹
۵	۸/۵۲	۲۸۹/۵۶	۰/۸۱	۳۶۸۹/۸۷	۰/۶۳
۶	۹/۳۳	۳۰۵/۹۸	۰/۷۶	۳۹۵۸/۵۶	۰/۶۱

¹ Constant Phase Element (CPE)

نتیجه گیری

طبق نتایج حاصل از آنالیز تصاویر SEM، در کامپوزیت Cu-SiC افزایش غلظت ذرات پودر سیلیسیم کاربید تا مقدار ۳۵g/l درون محلول باعث افزایش درصد ذرات سیلیسیم کاربید درون زمینه به میزان ۲۱/۷۸ درصد شد و پس از آن با افزایش بیشتر غلظت، درصد ذرات SiC درون زمینه کاهش پیدا کرد. این کاهش در میزان درصد در کامپوزیت به دلیل برخورد ذرات سیلیسیم کاربید به کاتد در هنگام فرآیند الکتروفرمینگ بوده که باعث می شود ذرات رسوب یافته به زمینه که روی سطح هستند از آن جدا شوند و میزان درصد کامپوزیتی زمینه را کاهش دهند.

طبق نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با ورود ذرات SiC پتانسیل خوردگی مثبت تر (از لحاظ الکتروشیمیایی نوبل تر) شد و جریان و نرخ خوردگی کاهش یافت که نشان از افزایش مقاومت خوردگی در نمونه های کامپوزیتی است. همچنین با توجه به نمودارهای طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی مشخص شد که هنگام غوطه وری نمونه های کامپوزیتی در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید، لایه های محافظتی روی سطح تشکیل می شود. تشکیل لایه های حفاظتی باعث افزایش R_{ads} می شود. مقدار مقاومت انتقال بار نیز با افزایش درصد مقدار SiC در زمینه بالا می رود.

مراجع

- [۱] م. زبرجد، ح. خدیوی آیسک، ن. ساسانی and، ا. ظهور وحید کریمی، مقدمه ای بر مواد پیشرفته، چاپ اول. یوکابد، ۱۳۸۸.
- [2] W. C. Jr., Harrigan, Commercial processing of metal matrix composites. Alyn Corporation, Ir6ine, CA 92606, USA, 1998.
- [3] H. Zhao, L. Liu, Y. Wu, and W. Hu, Investigation on wear and corrosion behavior of Cu-graphite composites prepared by electroforming, Compos. Sci. Technol., vol. 67, no. 6, 2007, pp. 1210–1217.
- [4] T. Hart and A. Watson, Electroforming. The Nickel Development Institue, Toronto, 1999.
- [5] C. T. . Low, R. G. . Wills, and F. . Walsh, Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit, Surf. Coat. Technol., 2006, pp. 371–383
- [6] M. Lekka, N. Kouloumbi, M. Gajo, and P. L. Bonora, Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings, Electrochim. Acta, vol. 50, no. 23, 2005, pp. 4551–4556
- [7] S. A. Calbeto, Nickel Matrix Micro.” Universitat Politecnica de Catalunya.de Barcelona. Mobilitat, 2010.
- [۸] ا. بشارت، مهندسی آبکاری فلزات، چاپ دوم. نشر طرح، ۱۳۸۲.
- [9] L. Jun, W. Yiyong, W. Dianlong, و H. Xinguo, The microstructure and wear resistance characteristics of electroformed nickel and partially stabilized zirconia composite coatings, J. Mater. Sci., vol. 35, no. 7, 2000, pp. 1751-1758.
- [10] J. Zhu, L. Liu, G. Hu, B. Shen, W. Hu, و W. Ding, Study on composite electroforming of Cu/SiC_p composites, Mater. Lett., vol. 58, no. 10, 2004, pp. 1634-1637.
- [11] W. Hu, J. Zhu, L. Liu, H. Zhao and B. Shen, Microstructure and performance of electroformed Cu/nano-SiC composite, Mater. Des., vol. 28, no. 6, 2007, pp. 1958–1962.
- [۱۲] ف. فیروزفر، تولید کامپوزیت سه جزئی Ni-SiC-C به روش الکتروفرمینگ و بررسی خواص مکانیکی و رفتار خوردگی آن، دانشگاه شیراز واحد بین الملل، ۱۳۸۹.

- [۱۳] ع. جهان‌بین، م. پایدار، م. پاکشیر، تولید کامپوزیت Cu-SiCp به روش الکتروفرمینگ و بررسی خواص مکانیکی آن، هفتمین کنفرانس بین‌المللی مهندسی مواد و متالورژی، ۱۳۹۷.
- [14] X. Zhan, Q. D. Cao, Kh. T, et al Microstructure and Mechanical Properties of Copper Microtubes Fabricated via the Electroforming Process, J. of Materi Eng and Perform 29, 2020, pp. 1741–1750
- [۱۵] م. نوریان، م. پایدار، تولید لوله‌های کامپوزیتی Cu-Al₂O₃ به روش الکتروفرمینگ و بررسی تاثیر ذرات آلومینا بر مقاومت به خوردگی لوله‌ها، مجله مواد نوین، جلد ۱۱، شماره ۱، ۱۳۹۹.
- [16] S. Faraji, A. Abdul, N. Mohamed, C. Stephen, B. Raja, The influence of SiC particles on the corrosion resistance of electroless , Cu – P composite coating in 1 M HCl, Mater. Chem. Phys., vol. 129, no. 3, 2011, pp. 1063-1070.
- [17] K. F. Khaled, Studies of the corrosion inhibition of copper in sodium chloride solutions using chemical and electrochemical measurements, Mater. Chem. Phys., vol. 125, no. 3, 2011, pp. 427-433.