

اثر اندازه ذرات بر خواص و رفتار خوردگی کامپوزیت $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS)

منصور بزرگ^۱، مصطفی امیرجان^{۲*}

۱ استادیار، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

۲ استادیار، گروه پژوهشی متالورژی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: mamirjan@nri.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۵

چکیده

در این تحقیق، کامپوزیت‌های $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای تهیه و خواص فیزیکی، مکانیکی و الکتروشیمی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، ذرات اولیه پودر مس در اندازه‌های مختلف به همراه ذرات تقویت کننده آلومینا، پس از آماده سازی اولیه، تحت فشردن و تفجوشی به کمک فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای قرار گرفت. سپس، نمونه‌های حاصل از لحاظ ریزساختار، چگالی، سختی، هدایت الکتریکی بررسی و رفتار خوردگی آن‌ها با کمک آزمون‌های امپدانس و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد؛ سختی نمونه‌های تهیه شده با اندازه ذرات کمتر (۶۳ میکرومتر) کمی بالاتر از نمونه‌های تهیه شده با ذرات درشت‌تر (۱۵۰ میکرومتر) می‌باشد که این امر را می‌توان به تفاوت در اندازه دانه‌ها در ریزساختار نسبت داد (۲۰ میکرومتر نسبت به ۴۵ میکرومتر). همچنین، به نظر می‌رسد عامل کنترل کننده مقاومت / هدایت الکتریکی در چگالی نسبی بالاتر از ۹۸ درصد، اندازه دانه در ریزساختار باشد. منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی عنصر واربورگ و منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی پیک ناشی از انحلال آندی مس و تشکیل CuCl_2^- را نشان داده و نتایج حاصل از این آزمون‌ها بیانگر افزایش مقاومت به خوردگی نمونه با کاهش اندازه ذرات بود.

کلیدواژه: کامپوزیت؛ مس-آلومینا؛ تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای؛ خوردگی

The Effect of Particle Size on the Properties and Corrosion Behavior of Cu-Al₂O₃ Composite Prepared by Spark Plasma Sintering

M.Bozorg¹, M.Amirjan^{2*}

1. Assistant Professor, Department of Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology Shahrood, Iran

2. Assistant Professor, Metallurgy Research Group, Niroo Research Institute, Tehran, Iran

* Corresponding Author: mamirjan@nri.ac.ir

Submission: 2019, 07, 23 Acceptance: 2019, 10, 17

Abstract

In the present study, the Cu-Al₂O₃ composites were prepared by spark plasma sintering method and their physical, mechanical and electrochemical properties was investigated. The Cu precursor powder particles in different sizes and alumina reinforcement particles were utilized for compaction and sintering using spark plasma sintering method. Then, the prepared samples were characterized about microstructure, density, hardness, electrical conductivity and impedance and electrochemical polarization tests. The results showed; the hardness of samples prepared with powder particle of 63 μm is higher than that prepared with 150 μm powder particles. This can be due to difference in grain size in microstructure (20 μm rather than 45 μm). Also, it seems that in higher relative density (more than 98%), the grain size in microstructure, controls the electrical resistance/conductivity. The electrochemical Niquist curve of Warburg element and electrochemical polarization curve revealed the anodic dissolution peak of copper and the formation of CuCl₂. The results indicated that the corrosion resistance increases as the particle size decreases.

Keywords: Composite; Cu-Al₂O₃; Spark Plasma Sintering; Corrosion

۱- مقدمه

کامپوزیت های زمینه مس با توزیع ذرات ریز Al_2O_3 تهیه شده به روش آسیاب پرانرژی به دلیل خواص بهتر نسبت به مس خالص و یارسوب گذاری/سخت کاری شده با محلول جامد، در سال های اخیر به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۱-۴]. به علاوه، پودرهای آسیاب پرانرژی بسیار ریز با دانه بندی در حد نانومتر بوده که در مرحله فشردن نیز ایجاد می شوند. این ساختار ریزدانه به استحکام دهی با ذرات Al_2O_3 نسبت داده می شود.

از آنجا که بسیاری از پارامترها میکروسختی و سایر خواص زمینه استحکام یافته مس را تحت تأثیر قرار می دهند، بررسی در این زمینه هنوز کامل نشده و بسیاری از پدیده ها در استحکام دهی این کامپوزیت ها می بایست تشریح گردند. کامپوزیت های استحکام یافته توزیعی $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ به طور وسیع در قطعاتی که استحکام و خواص الکتریکی بالا نیاز دارند مانند مواد الکتروود برای، پره های رله، قیدهای اتصال و مواد الکتروود برای جوشکاری نقطه ای بکار می روند. نوک الکتروود ساخته شده از این مواد که در شرایط عملیاتی دمای حدود ۸۰۰ درجه سانتی گراد را تجربه می کند دمای نرم شدگی (تبلور مجدد) بالاتری نسبت به آلیاژهای استحکام بالای استاندارد مس دارد [۳-۶]. نیازمندی اصلی برای ساختار مواد استحکام یافته توزیعی، توزیع یکنواخت و اندازه کوچک ذرات اکسیدی است.

چاندراکسار و همکاران [۷]، خواص کامپوزیت های مس - آلومینا تهیه شده به روش تف جوشی پلاسمای جرقه ای را مورد بررسی قرار دادند. چگالی نسبی نمونه های حاصل در محدوده ۹۸ تا ۹۹ درصد بوده و آن ها دریافتند که کامپوزیت های ریزدانه مس - آلومینا باعث بهبود رسوب دهی دینامیکی در دمای محیط می شود.

ندزا و همکاران [۸] خواص کامپوزیت های خواص تدریجی مس - آلومینای تهیه شده به روش پرس داغ و تف جوشی پلاسمای جرقه ای را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج توزیع یکنواخت تقویت کننده و چگالی نسبی مناسب را نشان داد. راجکویچ و همکاران [۹]، اثر اندازه ذرات مس را بر خواص

کامپوزیت های مس - آلومینا تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی، اکسیداسیون داخلی و پرس داغ را مورد بررسی قرار دادند. آن ها دریافتند با افزایش میزان تقویت کننده، سختی افزایش یافته و ذرات نانومتری اثر بیشتری نسبت به ذرات میکرومتری بر خواص و هدایت الکتریکی دارند.

آلتینسوی و همکاران [۱۰]، اثر اندازه دانه و تقویت کننده را در خواص کامپوزیت مس - آلومینا تهیه شده به روش فشردن و تف جوشی را مورد بررسی قرار دادند. آن ها دریافتند؛ با افزایش میزان آلومینا هدایت الکتریکی کاهش یافته و سختی اندکی افزایش می یابد.

پندا و همکاران [۱۱] در تحقیقی خواص کامپوزیت های مس - آلومینا حاوی ذرات تقویت کننده میکرو و نانو را مورد ارزیابی قرار دادند. آن ها دریافتند که در یک مقدار مشخص تقویت کننده افزود نانوذرات آلومینا، میکروسختی بالاتری نسبت به ذرات میکرومتری بدست می دهد. همچنین، توزیع ذرات در نانوذرات بهتر از ذرات میکرونی است.

کارگل و همکاران [۱۲] اثر اندازه تقویت کننده را در خواص کامپوزیت های مس - آلومینا مورد مطالعه قرار دادند. بررسی ها نشان داد؛ با افزایش اندازه ذرات تقویت کننده، سختی و چگالی کاهش می یابد. همچنین، با کاهش اندازه ذرات تقویت کننده، هدایت الکتریکی افزایش می یابد.

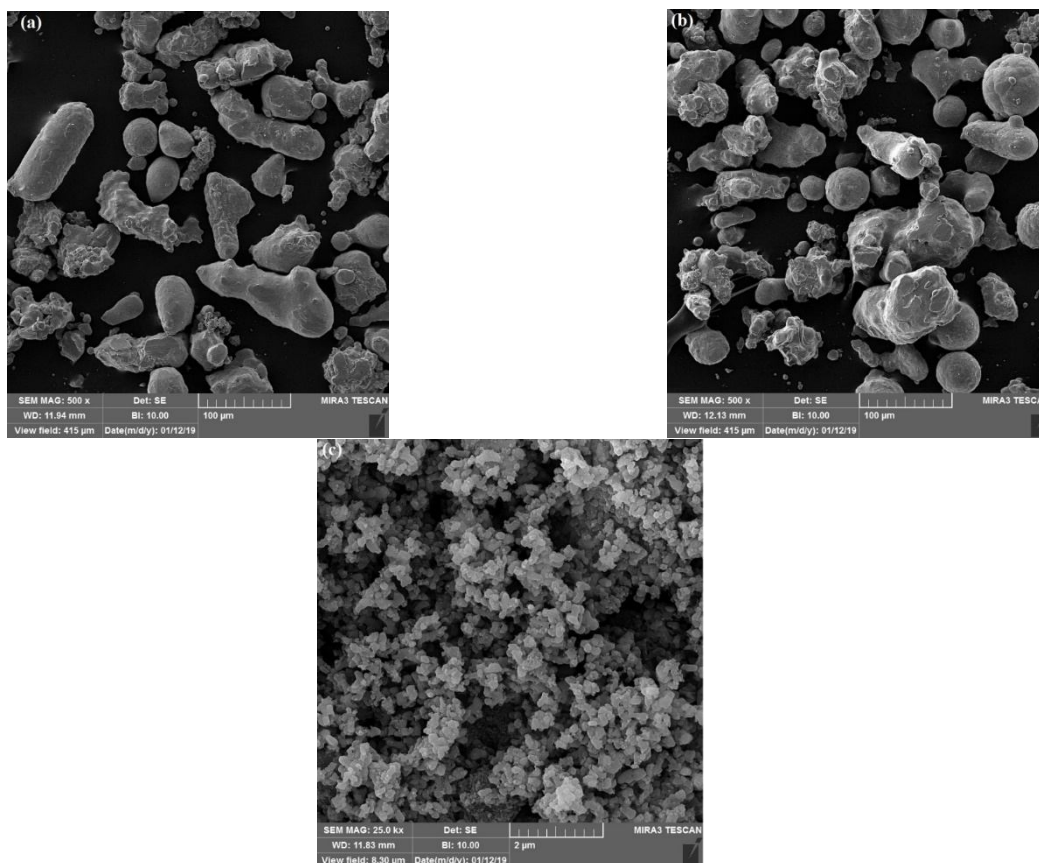
در این تحقیق، کامپوزیت زمینه مس تقویت شده با ذرات Al_2O_3 با به کارگیری دو اندازه مختلف ذرات پودر مس به کمک روش تف جوشی پلاسمای جرقه ای (SPS) تهیه شده و اثر اندازه ذرات بر ریزساختار، خواص و رفتار خوردگی این کامپوزیت ها مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش آزمایش

به منظور تهیه کامپوزیت های $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ ، پودر مس در دو اندازه ذره مختلف ($D_{50} = 63 \mu\text{m}$ ، $D_{50} = 150 \mu\text{m}$) و ذرات تقویت کننده آلومینا ($< 100 \text{ nm}$) مورد استفاده قرار گرفتند. شکل ۱ مورفولوژی مواد اولیه را نشان می دهد. ذرات پودر اولیه جهت دستیابی به ترکیب $\text{Cu-1wt.\% Al}_2\text{O}_3$ ابتدا مخلوط شده و سپس به مدت ۱۰ ساعت در آسیاب گلوله ای - سیاره ای با

نسبت گلوله به پودر ۱۵:۱، گلوله‌های فولادی ۱۰ میلی‌متری و با PCA اسید استتاریک به میزان ۱ درصد وزنی تحت آسیاب مکانیکی قرار گرفتند. سپس، نمونه‌های کامپوزیتی به صورت دیسک، در سیستم تف-جوشی پلاسمای جرقه‌ای SPS مدل 10 nanozint در شرایط دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۵ دقیقه و فشار ۳۰ مگاپاسکال تهیه شدند. به منظور بررسی مشخصات نمونه‌ها، چگالی نمونه‌ها به روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM B962 اندازه‌گیری شد. نمونه‌های حاصل پس از آماده‌سازی، مورد مطالعات ریزساختاری میکروسکوپ نوری و الکترونی قرار گرفتند. همچنین، میکروسختی و مقاومت الکتریکی نمونه‌ها مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. به منظور بررسی رفتار خوردگی از سل شیشه‌ای سه الکترودی شرکت EG&G شامل پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود

کالومل به عنوان الکترود مرجع و نمونه‌های تولید شده به روش تف-جوشی پلاسمای جرقه‌ای به عنوان الکترود کمکی استفاده شد. سطح در تماس نمونه‌ها با محلول ۱ سانتی‌متر مربع انتخاب شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد با کمک دستگاه biologic مدل vsp300 صورت گرفت. آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی با سرعت روبش ۱ mV/s در بازه پتانسیل ۲۵۰ mV- نسبت به پتانسیل مدار باز تا ۳۰۰ mV+ نسبت به پتانسیل کالومل و آزمون امپدانس الکتروشیمیایی با دامنه پتانسیل ۱۰ mV در بازه فرکانسی ۱۰۰ KHz تا ۱۰ mHz انجام شد. به منظور پایداری پتانسیل نمونه‌ها، پیش از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول غوطه‌ور شدند.



شکل ۱- ذرات پودر اولیه مورد استفاده، (a) پودر مس $D_{50} = 63 \mu\text{m}$ ، (b) پودر مس $D_{50} = 150 \mu\text{m}$ و (c) ذرات آلومینا

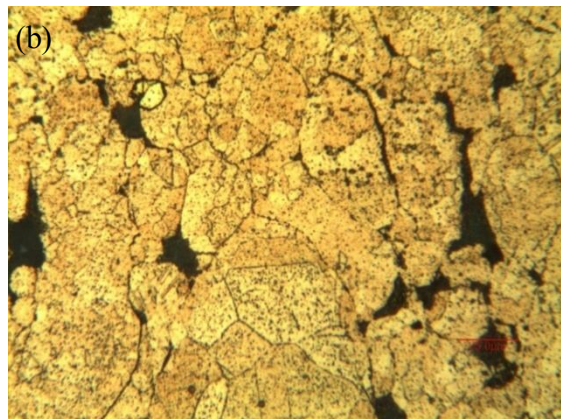
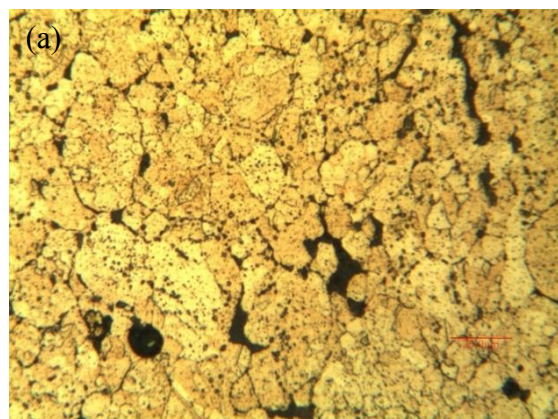
۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریزساختار، سختی و مقاومت الکتریکی

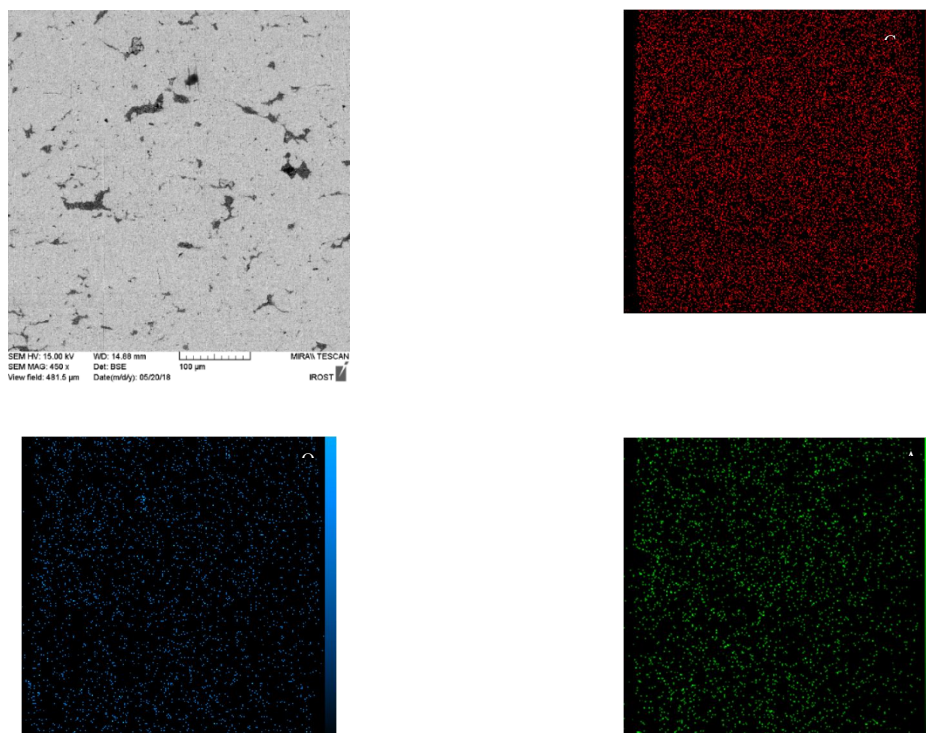
شکل ۲ ریزساختار میکروسکوپ نوری و شکل های ۳ و ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های کامپوزیتی $\text{Cu-1\%Al}_2\text{O}_3$ و نقشه آنالیز عنصری نمونه های C150 و C63 را نشان می دهند. همان طور که ملاحظه می شود متوسط اندازه دانه ها در ریزساختار مربوط به کامپوزیت حاصل از ذرات ۶۳ میکرومتر در مقایسه با کامپوزیت با ذرات ۱۵۳ میکرومتر ظریف تر بوده (حدود ۲۰ میکرومتر در مقابل ۴۵ میکرومتر) که این امر خواص کامپوزیت را تحت تأثیر قرار می دهد. همچنین، حفرات و تخلخل های موجود در ریزساختار با ابعاد کوچک تری برای این کامپوزیت در زمینه قابل مشاهده است. نقشه آنالیز عنصری شکل ۳، توزیع یکنواخت و مناسب ذرات تقویت کننده آلومینا را در زمینه مس برای هر دو کامپوزیت نشان می دهد.

در حین فرایند SPS، ایجاد حرارتی موضعی در ستون تخلیه منجر به افزایش سریع دما می گردد که آرایش مجدد ذرات را ترغیب می کند. همچنین، این دمای بالا منجر به تبخیر سطح ذرات می شود. در کنار نواحی تبخیر شده، نواحی ذوب شده ای شکل می گیرند که تمایل به انتقال جرم/ الکترون و تشکیل گردنه بین ذرات دارند. سپس، افزایش تشعشعی حرارت منجر به رشد گردنه می شود. به واسطه مدت کوتاه فرایند SPS (۳۰ دقیقه) و حرارت دهی موضعی/ هدفمند، ریزساختار ریزدانه با تخلخل کم و استحکام اتصال/ گردنه زیاد رخ می دهد [۱۴-۱۳].

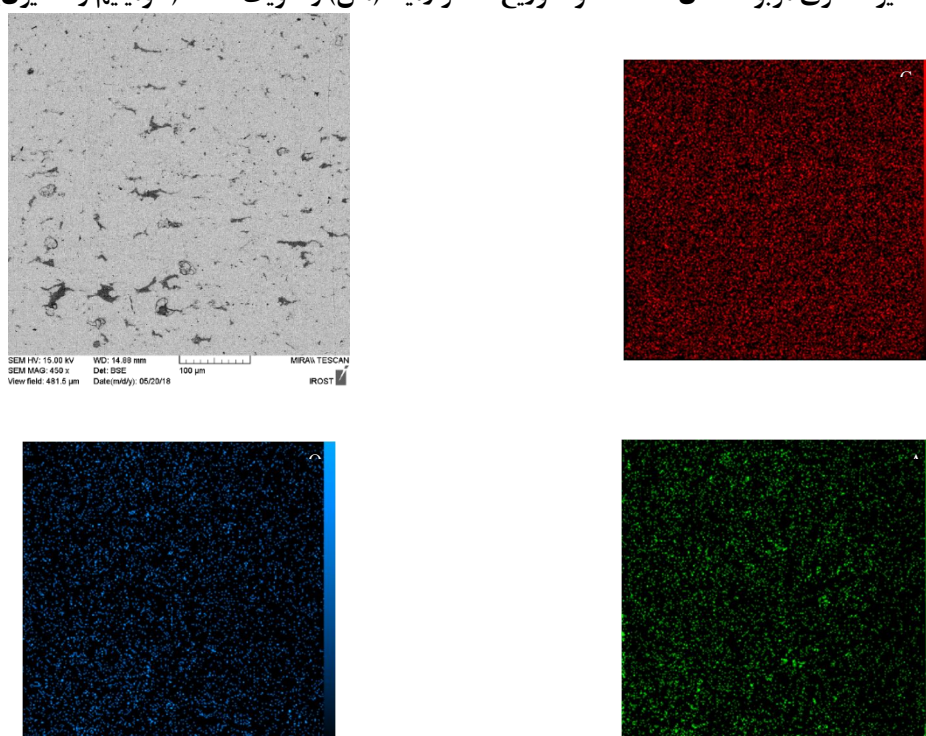
کاهش اندازه ذرات زمینه مس، منجر به بهبود انسجام و فشردگی و فعال شدن مکانیزم های تبخیر و کندانس و در نتیجه اتصال و گردنه مستحکم تر به واسطه افزایش سطح ذرات خواهد بود.



شکل ۲- ریزساختار میکروسکوپ نوری نمونه های کامپوزیتی $\text{Cu-1\%Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده با استفاده از ذرات مس، (a) ۶۳ میکرومتر و (b) ۱۵۰ میکرومتر



شکل ۳- ریز ساختار میکروسکوپ الکترونی روشی نمونه های کامپوزیتی $\text{Cu-1\%Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده با اندازه ذرات مس ۱۵۰ میکرومتر و نقشه آنالیز عنصری مربوطه نشان دهنده نحوه توزیع عناصر زمینه (مس) و تقویت کننده (آلومینیم و اکسیژن)



شکل ۴- ریز ساختار میکروسکوپ الکترونی روشی نمونه های کامپوزیتی $\text{Cu-1\%Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده با ذرات مس ۶۳ میکرومتر و نقشه آنالیز عنصری مربوطه نشان دهنده نحوه توزیع عناصر زمینه (مس) و تقویت کننده (آلومینیم و اکسیژن) در کامپوزیت

است که این امر را می توان به اندازه دانه های درشت تر در ریزساختار نمونه C150 نسبت داد که با توجه به میزان کمتر سطح مرزدانه ها که به عنوان موانع هدایت در ریزساختار عمل می کنند، مقاومت الکتریکی کمتر است. همچنین، می توان دریافت در مقادیر بالای چگالی نسبی (بالتر از ۹۸ درصد) عامل کنترل کننده هدایت الکتریکی، می تواند اندازه دانه ها در ریزساختار باشد

جدول ۱، مشخصات نمونه ها و خواص فیزیکی شامل مقاومت الکتریکی و چگالی نسبی را ارائه می دهد. مقایسه مقادیر سختی و مقاومت الکتریکی کامپوزیت ها نشان می دهد که مقادیر سختی به هم نزدیک بوده و اختلاف موجود را می تواند به تفاوت در چگالی نسبی و نیز اندازه دانه ها نسبت داد. همچنین، میزان مقاومت الکتریکی در نمونه تهیه شده با ذرات اولیه ۱۵۰ میکرومتر (C150) نسبت به نمونه C63 کمتر

جدول ۱- مشخصات نمونه ها و خواص فیزیکی و مکانیکی آن ها

کد نمونه	ترکیب شیمیایی	چگالی نسبی (درصد)	متوسط اندازه ذرات (میکرومتر)	مقاومت الکتریکی (m.ohm)	سختی (HV)
C63	Cu-1wt.% Al_2O_3 ($D_{50\text{Cu}}=63\mu\text{m}$)	۹۸/۶۸±۰/۸۷	۲۰±۱/۲	۰/۰۰۰۴	۷۱/۹۳±۰/۰۷
C150	Cu-1wt.% Al_2O_3 ($D_{50\text{Cu}}=150\mu\text{m}$)	۹۸/۰۴±۰/۵۴	۴۵±۲/۲	۰/۰۰۰۳	۶۹/۷۳±۰/۱۰

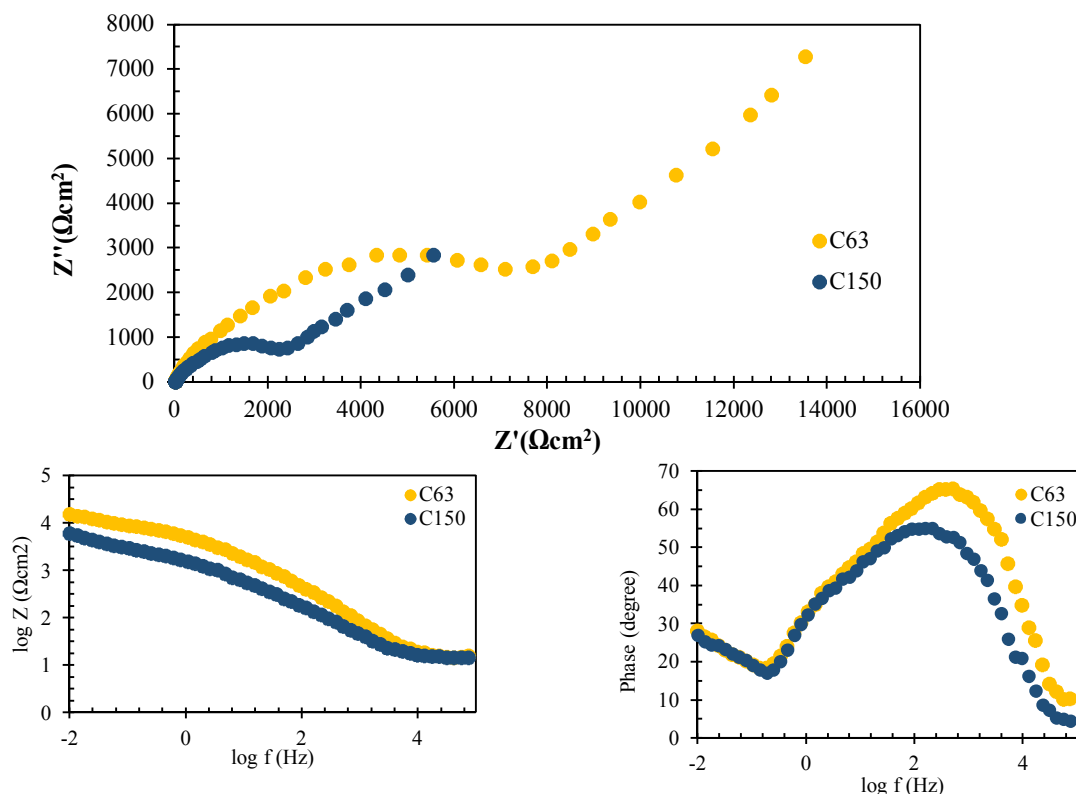
۲-۳- آزمون های الکتروشیمیایی

Zsim مورد آنالیز قرار گرفته و نتایج حاصل در جدول ۲ ارائه شده است. در این مدار R_s بیانگر مقاومت محلول، R_f بیانگر مقاومت لایه اکسید مس (Cu_2O) تشکیل شده روی سطح نمونه در اثر قرار گرفتن نمونه مس در محلول کلرید سدیم، R_{ct} مقاومت انتقال بار، Q_d و Q_f بیانگر عنصر فاز ثابت هستند که جایگزین خازن ایده آل شده اند و W عنصر وارپورگ است. مقادیر عنصر خازن ارائه شده در این جدول بر اساس رابطه [۱۹-۱۷]:

$$C = (\text{CPE } R)^{1-n} / n$$

محاسبه شده است. شکل ۷ نتایج حاصل از شبیه سازی منحنی نایکوئیست نمونه C63 با دو مدار معادل را نشان می دهد. با توجه به این شکل، ظاهراً مدار معادل با دو ثابت زمانی برای نمونه های مورد آزمایش تطابق بهتری نشان می دهد. مقدار پایین ضریب chi-square (۰/۰۰۰۹۳) که در محدوده 10^{-4} است، تأییدی بر این موضوع است [۲۱-۲۰]. بنابراین می توان نتیجه گرفت منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی از دو حلقه خازنی که با یکدیگر هم پوشانی داشته و عنصر وارپورگ، تشکیل شده است. البته در منحنی بد-فاز ارائه شده در شکل ۵-ب دو ماکزیمم (که با یکدیگر هم پوشانی دارند)، بهتر دیده می شود.

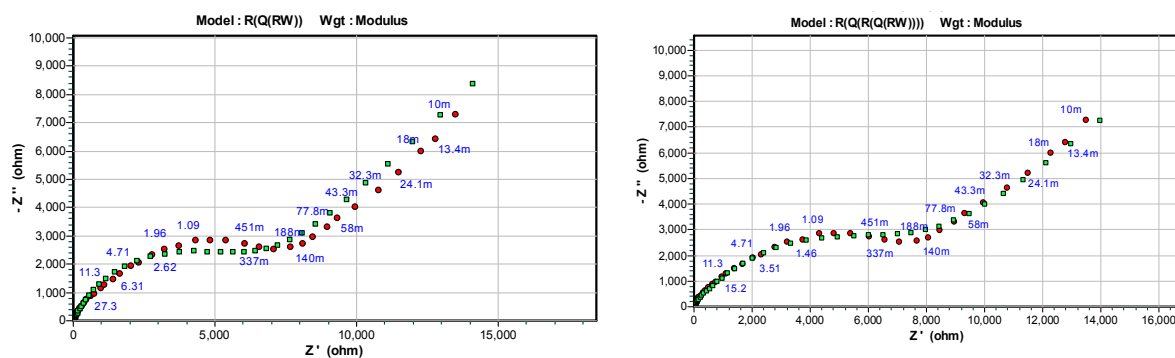
شکل ۵ منحنی های نایکوئیست و بد الکتروشیمیایی نمونه های $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم را نشان می دهد. برای دو نمونه منحنی نایکوئیست شامل حلقه خازنی در فرکانس های بالا و خط با زاویه تقریباً ۴۵ درجه در فرکانس های پایین است. همان طور که در این شکل پیداست حلقه خازنی رفتار ایده آل نداشته و مرکز آن به علت زبری و غیریکنواختی سطح زیر محور افقی قرار دارد. خط مستقیم که خط وارپورگ است، به انتقال جرم در واکنش های خوردگی شامل انتقال ذرات CuCl از سطح الکترود به محلول و انتقال اکسیژن حل شده از محلول به سطح مس نسبت داده می شود. این خط بیانگر این است که انحلال آندی مس در محلول کلرید سدیم و احیا اکسیژن حل شده، از طریق نفوذ کنترل می شوند [۱۶-۱۵]. علاوه بر این، با توجه به این شکل، با کاهش اندازه ذرات قطر منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی افزایش یافته است. شکل ۵-ب و ج منحنی های بد حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی را نشان می دهد. بر اساس این شکل نیز، امپدانس در تمامی بازه فرکانسی با کاهش اندازه ذرات، افزایش یافته است که بیانگر بهبود مقاومت به خوردگی نمونه است. نتایج به دست آمده با کمک دو مدار معادل نشان داده شده در شکل ۶ با نرم افزار



شکل ۵- منحنی های الف) نایکوئیست، ب) بد- بد و ج) بد- فاز نمونه های $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ در محلول کلرید سدیم در دمای محیط



شکل ۶- مدار معادل های استفاده شده برای آنالیزهای امپدانس الکتروشیمیایی



شکل ۷- منحنی های نایکوئیست الکتروشیمیایی نمونه C63 شبیه سازی شده با مدار معادل مختلف در محلول کلرید سدیم (نقاط قرمز رنگ نشان دهنده نتایج تجربی است)

جدول ۲ - نتایج حاصل از آنالیز منحنی های امپدانس الکتروشیمیایی

Sample	CPE_f		C_f	R_f	CPE_{dl}		C_{dl}	$R_{ct} (\Omega\text{cm}^2)$	$W (\mu\text{Ss}^{0.5}\text{cm}^{-2})$
	$Y(\mu\text{Ss}^n\text{cm}^{-2})$	n	μFcm^{-2}	(Ωcm^2)	$Y(\mu\text{Ss}^n\text{cm}^{-2})$	n	mFcm^{-2}		
C150	۱۷/۲۴	۰/۸۳	۸۷/۲۳	۱۵۹	۱۲۳/۳	۰/۶۴	۱۲۴/۱۱۶	۲۸۹۳	۹۹۵
C63	۷/۵۶	۰/۸۴	۴۳/۰۶	۱۲۲۶	۲۹/۵	۰/۶۴	۲۸/۵۷	۶۹۰۰	۳۹۳

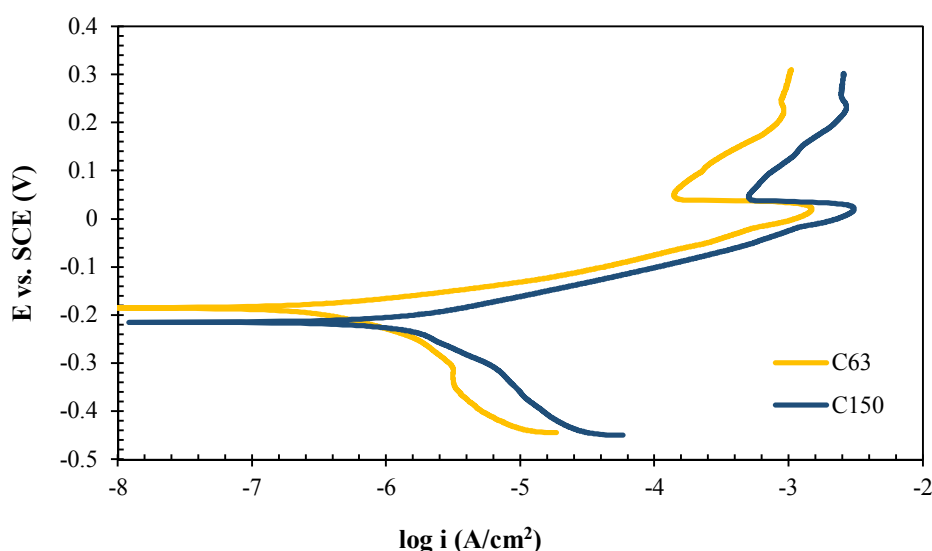
توجه به این رابطه، کاهش مقادیر ظرفیت خازنی با کاهش تخلل و در پی آن کاهش سطح فصل مشترک محلول و نمونه، قابل توجیه است.

به منظور بررسی دقیق تر رفتار الکتروشیمیایی نمونه های تهیه شده، آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی روی نمونه ها انجام گرفت. شکل ۸ منحنی های حاصل از این آزمون را نشان می دهد. جدول ۳ نیز نتایج حاصل از آنالیز این منحنی ها را نشان می دهد. همان طور که در این نمودار پیداست با کاهش اندازه ذرات تغییرات چندانی در پتانسیل خوردگی ایجاد نشده است. از طرفی دیگر، منحنی پلاریزاسیون به سمت چپ و دانسته جریان های پایین تر انتقال یافته است.

نتایج حاصل از آنالیز منحنی های امپدانس الکتروشیمیایی در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس جدول ۲ با کاهش اندازه ذرات مقادیر مقاومت انتقال بار افزایش یافته است. این موضوع با توجه به کاهش تخلخل های سطحی و افزایش دانسیته با کاهش اندازه ذرات توجیه کرد. از طرفی مقادیر عنصر فاز ثابت نیز کاهش یافته است. ظرفیت خازن دولایه الکتریکی بر اساس رابطه زیر قابل محاسبه است [۲۲-۲۳]:

$$C_{dl} = \frac{K \epsilon_0 A}{d}$$

که در این رابطه K ثابت دی الکتریک، ϵ_0 ضریب تراوایی خلأ، A سطح نمونه و d ضخامت لایه دی الکتریک است. با



شکل ۸- منحنی های پلاریزاسیون نمونه های $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد

جدول ۳- نتایج حاصل از آنالیز منحنی های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

sample	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)
C150	۵/۰۷	-۲۱۳	۷۱/۵	۱۴۶
C63	۲/۱۰	-۱۹۶	۶۲/۶	۱۳۵

است [۲۵-۲۸]. واکنش انحلال مس در محلول کلرید سدیم شامل سه مرحله است: (۱) ناحیه انحلال که طی آن دانسیته جریان خوردگی با افزایش پتانسیل تا یک مقدار حداکثری افزایش یافته و طی آن Cu به Cu^{+2} تبدیل می شود. (۲) ناحیه انتقال که در اثر واکنش زیر ایجاد شده و دانسیته جریان خوردگی تا یک مقدار حداکثری کاهش می یابد.



(۳) تشکیل کمپلکس کلرید مس (CuCl_2) (I) در اثر واکنش زیر که موجب افزایش دانسیته جریان خوردگی می شود. بر اساس شکل ۸ مشخص است که دانسیته جریان پیک (i_{peak}) و حداقل دانسیته جریان (i_{min}) در نمونه C63 از نمونه C150 کمتر است.

بر اساس جدول ۳ دانسیته جریان خوردگی با کاهش میانگین اندازه ذرات از ۱۵۰ میکرومتر به ۶۳ میکرومتر، از A/cm^2 ۵/۰۷ به A/cm^2 ۲/۱۰ کاهش یافته است که همان طور که پیش از این شرح داده شد این موضوع با توجه به کاهش تخلخل و در پی آن کاهش سطح مؤثر در تماس با محلول قابل توجیه است. از طرفی واکنش کاتدی، واکنش احیا اکسیژن بوده که با توجه به محلول کلرید سدیم و واکنش کاتدی که در زیر ارائه شده است قابل پیش بینی است [۲۴]:

$$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$$

تغییرات pH محلول از ۷ به ۷/۹ و بازی شدن آن نیز مؤید این است. در ناحیه آندی منحنی های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی یک پیک وجود داشته که در مقالات مشابه نیز گزارش شده

نتیجه گیری

- کامپوزیت های $\text{Cu-1wt.\% Al}_2\text{O}_3$ به روش متالورژی پودر و با استفاده از روش تفجوشی پلاسمای جرقه ای تهیه و اثر اندازه ذرات اولیه پودر مس بر خواص فیزیکی، مکانیکی، ریزساختاری و رفتار خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی ها نشان داد:
- متوسط اندازه دانه ها در ریزساختار مربوط به کامپوزیت حاصل از ذرات ۶۳ میکرومتر در مقایسه با کامپوزیت با ذرات ۱۵۳ میکرومتر ظریف تر بوده (حدود ۲۰ میکرومتر در مقابل ۴۵ میکرومتر) که این امر خواص کامپوزیت را تحت تأثیر قرار می دهد. همچنین، حفرات و تخلخل های موجود در ریزساختار با ابعاد کوچک تری برای این کامپوزیت در زمینه قابل مشاهده است.
 - کاهش اندازه ذرات زمینه مس، منجر به بهبود انسجام و فشردگی و فعال شدن مکانیزم های تبخیر و کندانس و در نتیجه اتصال و گردنه مستحکم تر به واسطه افزایش سطح ذرات خواهد بود.
 - میزان مقاومت الکتریکی در نمونه تهیه شده با ذرات اولیه ۱۵۰ میکرومتر (C150) نسبت به نمونه C63 کمتر است که این امر را می توان به اندازه دانه های درشت تر در ریزساختار نمونه C150 نسبت داد که با توجه به میزان کمتر سطح مرز دانه ها که به عنوان موانع هدایت در ریزساختار عمل می کنند، مقاومت الکتریکی کمتر است. همچنین، می توان دریافت در مقادیر بالای چگالی نسبی (بالا تر از ۹۸ درصد) عامل کنترل کننده هدایت الکتریکی، می تواند اندازه دانه ها در ریزساختار باشد.

- منحنی های امیدانس الکتروشیمیایی در فرکانس های پایین عنصر واریورگ نشان داده و بر اساس نتایج حاصل از این آزمون با کاهش اندازه ذرات از ۱۵۰ میکرون به ۶۳ میکرون مقاومت انتقال بار از $2893 \Omega\text{cm}^2$ به $6900 \Omega\text{cm}^2$ افزایش داشته است که این امر را به وجود تخلخل و فشردگی کمتر نمونه C150 و افزایش سطح تماس محلول و نمونه نسبت داد.
- با تغییر اندازه ذرات شکل منحنی های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی بدون تغییر مانده و پتانسیل خوردگی تغییر زیادی نکرده که با یکسان بودن ترکیب نمونه ها قابل توجه است، اما دانسیته جریان خوردگی، دانسیته جریان پیک و دانسیته جریان حداقل، با اندازه ذرات رابطه مستقیم دارند. تغییرات pH به علت واکنش احیا اکسیژن و پیک در ناحیه آندی به علت انحلال چند مرحله ای مس مشاهده شد.

مراجع

- [1] Š. Kavecký, P. Štefánik, K. Iždinský, Š. Nagy, P. Šebo, N. Beronská, A. Opálek, Erosion resistance of copper / alumina composite, *Kovove Material*, Vol. 53, 2015, Pp. 463–470.
- [2] M. Saiprasad, R. Atchayakumar, K. Thirupathi, S. Raghuraman, Consolidation of copper and aluminium powders by spark plasma sintering, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2016: pp. 1–6.
- [3] V. Rajković, D. Božić, M.T. Jovanović, Characteristics of Cu–Al₂O₃ composites of various starting particle size obtained by high-energy milling, *J. Serbian Chem. Soc.* Vol. 74, 2009, Pp. 595–605.
- [4] M. Kora, Ž. Kamberovi, Z. Andji, M. Filipovi, M. Tasi, Sintered Materials Based on Copper and Alumina Powders Synthesized by a Novel Method, *Sci. Sinter.* Vol. 42, 2010, Pp. 81–90.
- [5] A. Raheem, K.A. Ali, O.A. Bari, Preparation of Copper-Alumina Electrical Contact Materials, *Iraqi J. Mech. Mater. Eng.* Vol. 16, 2016, Pp. 394–403.
- [6] A. Paknia, A. Pramanik, A.R. Dixit, S. Chattopadhyaya, Effect of size, content and shape of reinforcements on the behaviour of Metal Matrix Composites (MMCs) under tension, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 25, 2016, 4444–4459.
- [7] S.B. Chandrasekhar, N.P. Wasekar, M. Ramakrishna, P.S. Babu, T.N. Rao, B.P. Kashyap, Dynamic strain ageing in fine grained Cu-1 wt % Al₂O₃ composite processed by two step ball milling and spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.* Vol. 656, 2016, Pp. 423–430.
- [8] K. Pietrzak, A. Gładki, S. Nosewicz, The effect of ceramic type reinforcement on structure and properties of Cu-Al₂O₃ composites, *Bull. POLISH Acad. Sci.* Vol. 66, 2018, Pp. 553–560.
- [9] V. Rajkovic, D. Bozic, M. Popovic, M.T. Jovanovic, The Influence of Powder Particle Size on Properties of Cu-Al₂O₃ Composites, *Sci. Sinter.* Vol. 41, 2009, Pp. 185–192.
- [10] I. Altinsoy, G.F.C. Efe, T. Yener, M. Ipek, S. Zeytin, C. Bindal, E. Campus, R. Density, E. Conductivity, Effect of Copper Particle Size on Properties of Cu-Al₂O₃ Composites, in: *ECCM15 - 15TH Eur. Conf. Compos. Mater.* 2012, Pp. 24–28.
- [11] S. Panda, K. Dash, B.C. Ray, Processing and properties of Cu based micro- and nano-composites, *Bull. Mater. Sci.* Vol. 37, 2014, Pp. 227–238.
- [12] M. Kargul, J. Borowiecka-Jamrozek, M. Konieczny, The effect of reinforcement particle size on the properties of Cu-Al₂O₃ composites, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2018.
- [13] X. Qingfeng, W. Song, X.I.E. Ming, C. Yongtai, Z. Jiming, W. Saibei, AgSnO₂ Electrical Contact Material Prepared by Spark Plasma Sintering, *Precious Met.* Vol. 34, 2013, Pp. 12–16.
- [14] A. Varthanan, Case Study of Spark Plasma Sintering Process, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* Vol. 5, 2016, Pp. 94–99.
- [15] D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, C. Carrière, A. Seyeux, P. Marcus, A. Singh, Electrochemical, ToF-SIMS and computational studies of 4-amino-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a novel corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl, *J. Mol. Liq.* Vol. 289, 2019, Pp. 111–113.
- [16] S. Pareek, D. Jain, S. Hussain, A. Biswas, R. Shrivastava, A new insight into corrosion inhibition mechanism of copper in aerated 3.5 wt. % NaCl solution by eco-friendly Imidazopyrimidine Dye: experimental and theoretical approach, *Chem. Eng. J.* Vol. 358, 2019, Pp. 725–742.
- [17] a. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhli, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies, *Corros. Sci.* Vol. 90, 2014, Pp. 572–584.
- [18] A.C. Alves, F. Wenger, P. Ponthiaux, J. Celis, A.M. Pinto, L.A. Rocha, J.C.S. Fernandes, Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment, *Electrochim. Acta.* Vol. 234, 2017, Pp. 16–27.
- [19] H. Lgaz, R. Salghi, S. Jodeh, B. Hammouti, Effect of clozapine on inhibition of mild steel corrosion in 1.0

- MHCl medium, J. Mol. Liq. Vol. 225, 2017, Pp. 271–280.
- [20] G.L. Turdean, A. Craciun, D. Popa, M. Constantiniuc, Study of electrochemical corrosion of biocompatible Co–Cr and Ni–Cr dental alloys in artificial saliva. Influence of pH of the solution, Mater. Chem. Phys. Vol. 233, 2019, Pp. 390–398.
- [21] S. Eslami, P. Chakraborty, C.D. Easton, R.K.S. Raman, Influence of bovine serum albumin in Hanks ' solution on the corrosion and stress corrosion cracking of a magnesium alloy, Mater. Sci. Eng. C. Vol. 80, 2017. Pp. 335–345.
- [22] J. Wysocka, M. Cieslik, S. Krakowiak, J. Ryl, Carboxylic acids as outstanding corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media, Electrochim. Acta. Vol. 289, 2018, Pp. 175–192.
- [23] A.Y. Qiang, S. Zhang, S. Yan, Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution, Corros. Sci. Vol. 126, 2017, Pp. 295–304.
- [24] S. Hong, W. Chen, H.Q. Luo, N.B. Li, Inhibition effect of 4-amino-antipyrine on the corrosion of copper in 3 wt .% NaCl solution, Corros. Sci. Vol. 57, 2012, Pp. 270–278.
- [25] D. Wang, B. Xiang, Y. Liang, S. Song, C. Liu, Corrosion control of copper in 3 . 5 wt .% NaCl Solution by Domperidone : Experimental and Theoretical Study, Corros. Sci. Vol. 85, 2014, Pp. 77–86 .
- [26] E.M. Sherif, Corrosion Mitigation of Copper in Acidic Chloride Pickling, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol, 19, 2010, Pp. 873–879.
- [27] M.A. Chen, X. Bin Lu, Z.H. Guo, R. Huang, Influence of hydrolysis time on the structure and corrosion protective performance of (3-mercaptopropyl)triethoxysilane film on copper, Corros. Sci. Vol. 53, 2011, Pp. 2793–2802.
- [28] E.M. Sherif, S. Park, 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions, Corros. Sci. Vol. 48, 2006, Pp. 4065–4079.