

تولید لوله‌های کامپوزیتی $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ به روش الکتروفرمینگ و بررسی تأثیر ذرات آلومینا بر مقاومت به خوردگی لوله‌ها

محمد رضا نوریان^۱ و محمد حسین پایدار^{*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۱۵، ش ص: ۶۳-۷۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۱۸)

چکیده

در این پژوهش با استفاده از روش الکتروفرمینگ، لوله‌های کامپوزیتی $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ تولید و سپس با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)، الگوی پراش اشعه X و آزمون‌های خوردگی، به ترتیب میکروساختار، مورفولوژی سطحی، تأثیر افزودنی‌ها بر فرآیند و مقاومت به خوردگی لوله‌های کامپوزیتی تولیدی بررسی شد. الگوی پراش اشعه X حضور ذرات آلومینا در زمینه مس و عدم واکنش آن‌ها با یکدیگر را به اثبات رساند. با توجه به تصاویر SEM، نشان داده شد که میزان حضور ذرات آلومینا در زمینه مس تابعی از غلظت آن در حمام الکتروفرمینگ است و در غلظت ۱۵ گرم بر لیتر، در شرایط این تحقیق، بیشترین مقدار حضور در زمینه مس را دارد. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک تافل که در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید انجام شد، نشان داد که با افزایش میزان پودر آلومینا در ساختار لوله‌ها، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت میل کرده، چگالی جریان خوردگی مقادیر منفی‌تری را به خود اختصاص داده و همچنین نرخ خوردگی کمتر می‌شود. همچنین نتایج آزمون طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی، افزایش مقاومت به خوردگی به واسطه حضور ذرات آلومینا در ساختار را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: الکتروفرمینگ، لوله، کامپوزیت $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ ، ذرات آلومینا، مقاومت به خوردگی.

^۱ - بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز - ایران
* نویسنده مسئول مقاله: paaydar@shirazu.ac.ir

پیشگفتار

مس یکی از رایج‌ترین فلزات مهندسی بوده که به دلیل هدایت الکتریکی و حرارتی عالی، مقاومت بالا در برابر خوردگی، سهولت در ساخت و همچنین مقاومت در برابر خستگی مطلوب، بسیار مورد توجه و استفاده بوده است [۱، ۲]. با این حال، استحکام مکانیکی کم و مقاومت در برابر سایش نامطلوب، به علت نرمی این فلز، باعث شده که دامنه کاربرد آن در مواردی محدود شود [۲].

یکی از راه‌هایی که می‌توان برخی از محدودیت‌های کاربردی این فلز را برطرف کرد، اضافه کردن مقدار قابل قبولی از یک فاز ثانویه خنثی به زمینه فلزی مس است. با این روش نه تنها خواص فیزیکی این ماده همچون هدایت الکتریکی حفظ می‌گردد، بلکه باعث می‌شود این فلز به استحکام مکانیکی قابل توجهی نیز دست یابد [۳]. فاز تقویت کننده^۱ در کامپوزیت‌های زمینه فلزی^۲ می‌تواند به صورت ذرات و یا رشته‌های پیوسته یا ناپیوسته باشد [۴]. مواد تقویت کننده مورد استفاده شامل: اکسیدها (مانند: Al_2O_3 ، SiO_2)، کاربیدها (مانند: B_4C ، SiC)، نیتrideها (مانند: AlN ، Si_3N_4)، بوریدها (مانند: CrB ، TiB_2) و همچنین برخی از عناصر (مانند: Si ، C) است [۵]. در این بین ذرات Al_2O_3 ، SiC ، B_4C و گرافیت کاربرد بیشتری در تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی داشته و سازگاری بیشتری نیز با زمینه فلزی دارند [۶].

آلومینا به‌عنوان یک ترکیب سرامیکی خنثی و با مقاومت شیمیایی و مکانیکی مطلوب، بیش از دیگر ترکیبات سرامیکی جهت استفاده بعنوان فاز تقویت کننده و به صورت ذرات یا رشته‌های ناپیوسته در سیستم‌های کامپوزیتی زمینه فلزی مورد توجه بوده است [۷]. این ترکیب دارای ساختاری هگزاگونال، دانسیته‌ای برابر با $3/9 \text{ g/cm}^3$ و مدول یانگی به مقدار

۴۱۰ GPa می‌باشد [۸]. اضافه کردن این ترکیب به کامپوزیت‌های زمینه فلزی باعث افزایش مقاومت به سایش، افزایش استحکام مکانیکی و بهبود مقاومت به خوردگی می‌گردد [۷، ۹].

برای ساخت و تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی روش‌های مختلفی مانند متالورژی پودر، فرآیند درجا^۳ و فورجینگ وجود دارد. اما همیشه روش‌های ساده و اقتصادی مورد توجه بوده است. یکی از روش‌های ساده و مقرون به صرفه برای تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی، فرآیند الکتروفرمینگ است [۳]. الکتروفرمینگ فرآیندی است که به وسیله آن قطعه‌ای در حمام آبکاری به روش رسوبدهی الکتریکی بر روی یک مندرل (قالب)، تولید یا باز تولید شده و نهایتاً قطعه شکل گرفته از مندرل جدا می‌گردد [۱۰]. تفاوت عمده این روش با آبکاری الکتریکی در این است که ضخامت رسوب حاصل از فرآیند آبکاری الکتریکی در مقدار بیشینه خود به چند میکرون می‌رسد و می‌بایست دارای چسبندگی مناسبی با سطح زیرلایه داشته باشد، این در حالی است که در فرآیند الکتروفرمینگ توانایی تولید قطعاتی با ضخامت‌های چندین میلی‌متر تا چند سانتی‌متر وجود داشته و در اغلب موارد لازم است پوشش ایجاد شده از سطح قالب جدا شده و بعنوان یک قطعه کاربردی مورد استفاده قرار گیرد [۱۱].

در هر حال باید توجه داشت که، اصول فرآیند الکتروفرمینگ همانند فرآیند آبکاری الکتریکی ساده، کم هزینه و نیازمند درجه حرارت پایین می‌باشد. از جمله مزیت‌های این فرآیند آن است که جزئیات قالب با وضوح خیلی دقیق، بدون اعوجاج و انقباض و با دقت ابعادی بسیار خوبی بر روی قطعه تولیدی قابل انعکاس است و در مقابل بزرگترین عیب آن سرعت تولید پایین آن می‌باشد [۲]. یکی دیگر از محدودیت‌هایی که در فرآیند الکتروفرمینگ وجود دارد، محدودیت در طراحی است.

¹ - Reinforcement

² - Metal-Matrix Composites (MMC)

³ - in-situ processing

استحکام مطلوب، کاهش تخلخل و همچنین مقاومت به خوردگی، می‌توانند برای کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گیرند [۱۷].

یکی از قطعاتی که به وسیله الکتروفرمینگ قابل تولید می‌باشد، لوله‌های مسی است. از لوله‌های مسی به علت استحکام مناسب، انعطاف پذیری و مقاومت به خوردگی نسبتاً بالا در تاسیسات خانگی استفاده می‌شود [۱۸]. به این منظور می‌توان به صورت خیلی ساده از یک میلگرد بعنوان قالب جهت ایجاد پوشش لایه مس با ضخامت مورد نظر در حمامی تقریباً مشابه با حمام عملیات پوشش‌دهی الکتروشیمیایی مس استفاده نمود [۱۹].

در پژوهش حاضر، برای اولین بار تلاش شد از عملیات الکتروفرمینگ برای تولید لوله‌های مسی کامپوزیت شده با ذرات آلومینا استفاده شود و در ادامه تاثیر حضور ذرات آلومینا بر مقاومت به خوردگی لوله‌های تولیدی مورد ارزیابی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش برای ساخت لوله‌های کامپوزیتی Cu/Al_2O_3 ، حمام الکتروفرمینگ به حجم ۱ لیتر با ترکیب شیمیایی که در جدول (۱) گزارش شده است، مورد استفاده قرار گرفت. در این فرآیند آند از جنس مس خالص (۹۹٪) و کاتد که همان قالب می‌باشد، از جنس میله فولاد زنگ‌نزن سری ۳۰۴ انتخاب شد. ابعاد قطعات آند و کاتد مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۲ ارائه شده است. پیش از استفاده از کاتد، ابتدا سطح آن به وسیله سنباده‌های ۳۰۰۰-۸۰ پالیش و سپس طبق استاندارد ASTM B254 آماده شد. به منظور افزایش براقت لوله‌های تولیدی، براق کننده و فوق براق کننده به مقدار ۱ cc/l به محلول اضافه شد. این ترکیب‌ها با کاهش کشش سطحی باعث جدا شدن حباب‌های هیدروژن از سطح کاتد شده و به تبع آن باعث براقت

وجود زاویای تیز، گوشه‌ها و گودی‌های بسیار باریک و عمیق، اشکالاتی را در حین فرآیند ایجاد می‌کنند [۱۲]. در سال‌های اخیر تلاش‌هایی برای تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی به روش الکتروفرمینگ شده است. به عنوان مثال در تحقیقات انجام شده توسط ژو و همکاران بر روی کامپوزیت Cu/SiC ، آن‌ها به این نتیجه رسیدند که افزودن ذرات SiC به فاز زمینه مس، اثرات قابل توجهی بر روی سختی، مقاومت به سایش و استحکام مکانیکی این کامپوزیت‌ها دارد [۳، ۱۳]. در تحقیقی دیگر این پژوهش‌گر و همکارانش به تولید کامپوزیت مس-نانو ذرات آلومینا پرداختند و نشان دادند که با افزایش مقدار آلومینا در ساختار به میزان ۱/۲۶ درصد وزنی، استحکام کششی، تسلیم و سختی افزایش یافته و پس از آن با افزایش درصد آلومینا در ساختار، استحکام مکانیکی کاهش، اما سختی به روند صعودی خود ادامه می‌دهد [۱۴].

فیروزفر و همکاران با تولید کامپوزیت سه جزئی $Ni/SiC/C$ به روش الکتروفرمینگ و بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی آن دریافتند که با افزایش درصد گرافیت، سختی و همچنین استحکام کششی کامپوزیت تولیدی، افزایش می‌یابد. همچنین بالاترین مقدار مقاومت به خوردگی را در نمونه Ni/SiC گزارش کردند [۱۵].

در پژوهشی دیگر جهان‌بین و همکاران به تولید کامپوزیت Cu/SiC به روش الکتروفرمینگ و بررسی رفتار خوردگی آن پرداختند. آن‌ها مشاهده کردند که مقاومت به خوردگی نمونه‌های کامپوزیتی با افزایش درصد SiC در ساختار، بالا رفته و این ماده به وسیله واکنش با زمینه و تشکیل لایه های محافظ بر روی سطح، مانع از پیشرفت خوردگی سطح می‌شود [۱۶]. با توجه به گزارشات محققان مختلف می‌توان دریافت که کامپوزیت‌های تولیدی به روش الکتروفرمینگ به دلیل ویژگی‌های مطلوب همچون مقاومت در برابر سایش،

پوشش بدست آمده می‌شوند. مواد تشکیل دهنده براق کننده در جدول ۳ آمده است.

جدول ۱- ترکیب حمام الکتروفرمینگ به حجم ۱۱

مقدار (g/l)	ترکیب شیمیایی
۱۵۰	سولفات مس آبدار ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
۶۵	اسید سولفوریک (H_2SO_4)
در صورت استفاده ۱cc/l	براق کننده و فوق براق کننده

جدول ۲- ابعاد آند و کاتد موردنظر استفاده شده در حمام الکتروفرمینگ

طول (mm)	عرض (mm)	ضخامت (mm)	ارتفاع (mm)	قطر (mm)	
۱۰۰	۷۰	۲	-	-	آند
-	-	-	۶۰	۲۰	کاتد

جدول ۳- ترکیب براق کننده و فوق براق کننده استفاده شده در فرآیند

ترکیب	براق کننده	فوق براق کننده
تیواوره ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)	✓	✓
دکسترین ($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$)	✓	✓
هیدروکلریدریک اسید (HCl)	✓	✓
آمونیاک (NH_3)	-	✓

شدند. به منظور بررسی مورفولوژی سطحی قطعات تولیدی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی شرکت TESCAN، مدل Vega 3 استفاده شد. به منظور اثبات حضور ذرات آلومینا در ساختار لوله‌های کامپوزیتی تولید شده به روش الکتروفورمینگ و همچنین شناسایی فازهای موجود در ریزساختار نمونه‌ها، از آزمون پراش پرتو ایکس دستگاه پراش سنج پرتوی ایکس مدل D8-ADVANCE ساخت شرکت Bruker، مجهز به واحد تولید کننده پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ و نرم‌افزار X'pert High Score تحت زاویه 2θ - 80° درجه استفاده شد.

به منظور مطالعه رفتار خوردگی و تعیین میزان نرخ خوردگی لوله‌های الکتروفورم شده تولیدی از آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل استفاده گردید. برای اینکار از دستگاه $\mu\text{AUTOLABIII/FRA2}$ استفاده شد. بدین منظور از محلول $3/5$ درصد وزنی سدیم کلرید بعنوان محیط خورنده استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون تافل با نرخ رویش 1 mV/S در دامنه پتانسیل 300 mV تا 300 mV نسبت به پتانسیل مدار باز انجام و برای این کار از سل سه الکترودی با الکتروود مرجع Ag/AgCl ، الکتروود کمکی پلاتین و نمونه‌های الکتروفورم، به عنوان الکتروود کاری استفاده شد. نتایج بدست آمده با کمک نرم‌افزارهای Nova و Zview تحلیل شدند.

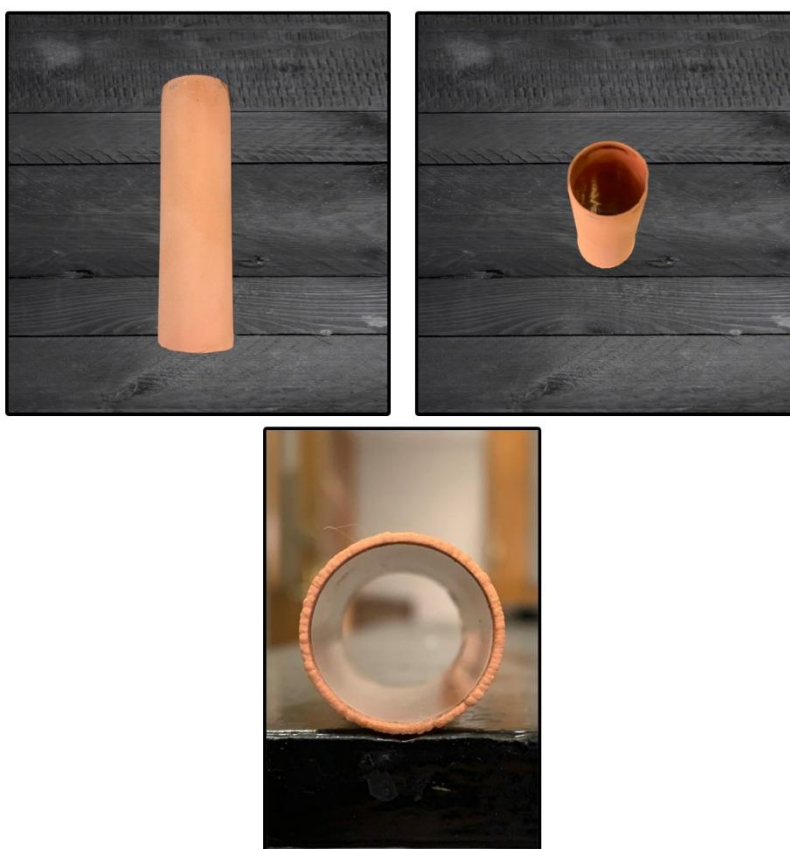
نتایج و بحث

در شکل ۲، تصاویر لوله‌های کامپوزیتی تولیدی بعد از جدا شدن از سطح قالب نشان داده شده است. همانطور که در این تصاویر دیده می‌شود، سطح لوله‌های تولیدی بدون هرگونه عیوب ظاهری بوده که این بیانگر شرایط مطلوب حمام و فرآیند الکتروفورمینگ می‌باشد. همچنین در این شکل، تصویری از سطح مقطع یک نمونه انتخابی آورده شده که نشان دهنده یکنواختی ضخامت لوله در تمامی نقاط است.

برای ایجاد یکنواختی در ضخامت لوله تولیدی به روش الکتروفورمینگ، از یک دستگاه همزن مکانیکی با قابلیت تنظیم دور برای به چرخش درآوردن الکتروود کاتد (قالب) در حین عملیات پوشش دهی الکتروشیمیایی استفاده شد. در این تحقیق ابتدا فرآیند ساخت لوله‌های مسی بدون ذرات آلومینا، در حمام آبکاری مس اسیدی و با بکارگیری دانسیته جریان‌های مختلف انجام شد. در ادامه با اضافه کردن پودر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ محصول شرکت BAIKALOX با متوسط اندازه ذرات $0/3$ میکرون، فرآیند الکتروفورمینگ در دانسیته جریان‌های 2 A/dm^2 - 8 انجام پذیرفت. در این رابطه با توجه پژوهش‌های قبلی، به منظور کنترل مقدار ذرات آلومینا در پوشش ایجاد شده، غلظت آن در محلول الکتروولیت در محدوده 35 - 10 گرم بر لیتر تنظیم شد. در فرآیند تولید لوله‌های کامپوزیتی تلاش شد قبل از شروع فرآیند آبکاری، برای ایجاد یکنواختی در توزیع ذرات پودر آلومینا در حمام، محلول به وسیله همگن‌ساز فراصوتی مدل CY-300N محصول شرکت Hanchen به مدت 30 دقیقه همزده شود. برای تأمین جریان مستقیم از منبع تغذیه جریان مستقیم مدل MP-3005 شرکت MEGATEK استفاده شد. برای همزدن محلول الکتروولیت و کنترل دما حین عملیات الکتروفورمینگ از یک دستگاه هیتر - همزن مغناطیسی مدل CMAG HS7 محصول کمپانی IKA آلمان، استفاده شد. آبکاری الکتروولیتی در دمای 35°C صورت گرفت. در شکل ۱ نمای کلی از حمام آبکاری و تجهیزات جانبی مورد استفاده برای فرآیند الکتروفورمینگ ارائه شده است. به منظور جدا کردن لوله‌های الکتروفورم شده، با توجه به قطر قالب مورد استفاده در تولید نمونه‌های الکتروفورم که 20 mm در نظر گرفته شده بود، استوانه‌ای توخالی به قطر خارجی 40 mm ، قطر داخلی 21 mm و ارتفاع 80 mm به عنوان سمبه مورد استفاده قرار گرفت. لوله‌های الکتروفورم شده با استفاده از سمبه ساخته شده و اعمال ضربه از سطح قالب جدا



شکل ۱- نمایی کلی از حمام آبکاری و تجهیزات جانبی مورد استفاده برای فرآیند الکتروفرمینگ



شکل ۲- نماهای مختلف از لوله‌های کامپوزیتی تولیدی بعد از جدا شدن از سطح قالب

مطالعات میکروساختاری و مورفولوژیکی

شکل ۳ تصاویر SEM سطح مقطع لوله‌های کامپوزیتی الکتروفرم شده با مقادیر مختلف پودر آلومینا در محلول را نشان می‌دهد. براساس این تصاویر، مشاهده می‌شود که ذرات Al_2O_3 درون زمینه فلزی دارای شکل نامنظم و زاویه‌دار بوده و همچنین به صورت تقریباً یکنواخت در سطح توزیع شده است. درصد حجم ذرات آلومینای موجود در کامپوزیت‌ها به وسیله نرم‌افزار تجزیه و تحلیل تصویر (Image J) اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول ۴ آورده شده است. وجود چنین ذرات بی‌اثری در ساختار، باعث افزایش مرزخانه‌های بیشتری در فاز زمینه می‌شود که می‌تواند اثرات چشمگیری بر روی خواص ماده داشته باشد.

تصویر الگوی پراش اشعه X نمونه کامپوزیتی Cu- Al_2O_3 حاوی $11/0476$ آلومینا تولید شده به روش الکتروفرمینگ در شکل ۴ نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه X نشان می‌دهد که ذرات آلومینا با زمینه فلزی مسی واکنش نداده و همچنین هیچ ترکیبی از آلومینیوم یا مس در طول فرآیند شکل نگرفته است.

تأثیر مواد افزودنی در حمام الکتروفرمینگ

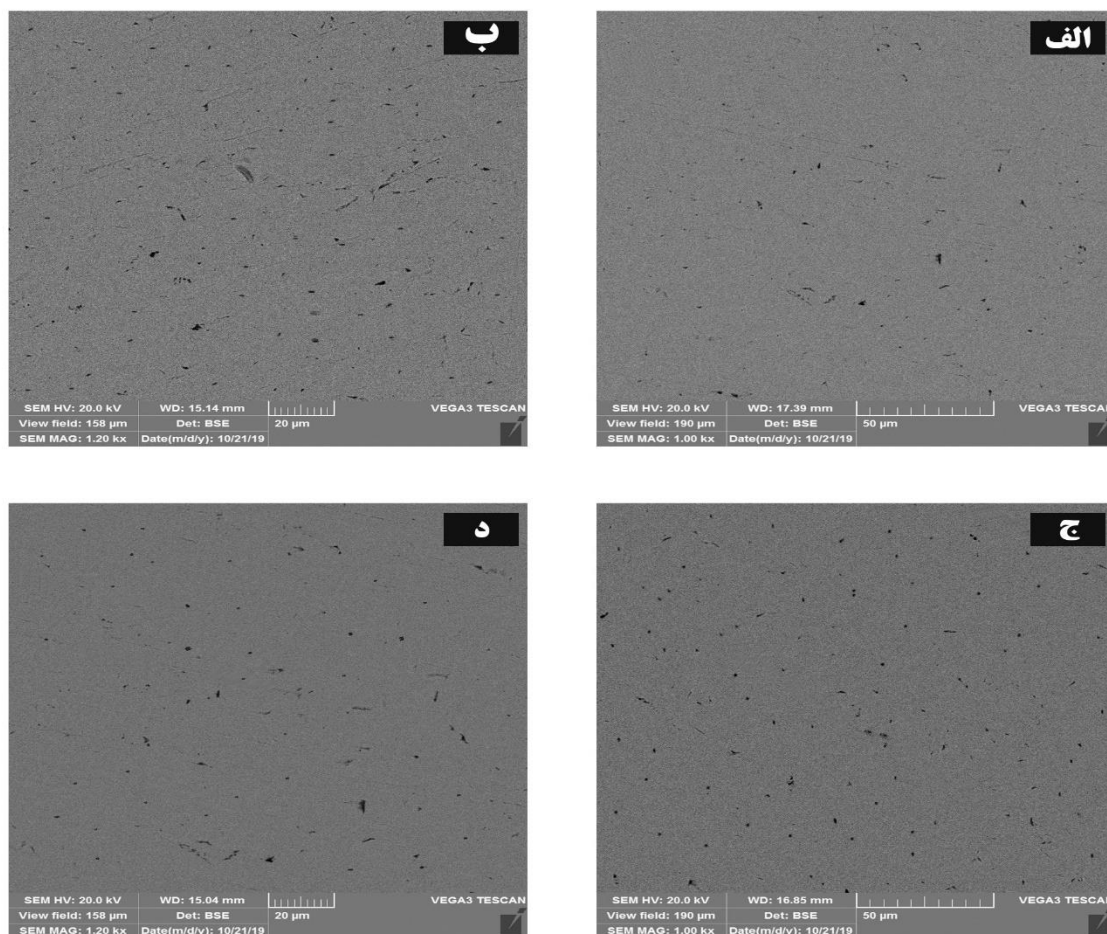
در شکل ۵، تصاویر SEM چند نمونه از قطعات الکتروفرم شده با غلظت‌های مختلف از آلومینا در حضور مواد براق کننده و فوق براق کننده آورده شده است. همانطور که در این تصاویر دیده می‌شود، حضور مواد افزودنی در حمام، مانع از ورود ذرات آلومینا به ساختار قطعات الکتروفرم شده که دلیل این اتفاق را می‌توان حضور دکسترین در ترکیب این دو ماده افزودنی دانست. این ترکیب پلیمری به علت درشت مولکول بودن ساختار خود، لایه‌ای بر روی سطح تشکیل داده که مانع از ورود ذرات آلومینا به ساختار می‌گردد [۲۰، ۲۱].

تأثیر میزان آلومینا بر مقاومت به خوردگی

به منظور بررسی تأثیر میزان آلومینا موجود در لوله‌های کامپوزیتی تولیدی به روش الکتروفرمینگ بر مقاومت به خوردگی آن‌ها، آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های ساخته شده با درصد وزنی آلومینای متفاوت، انجام گرفت.

شکل ۶ نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را در قالب نمودار پتانسیل - چگالی جریان نشان می‌دهد. اطلاعات استخراج شده از این نمودار در جدول ۵ و شکل ۷ آورده شده است. براساس داده‌های جدول ۵، افزودن پودر آلومینا در مقادیر متفاوت به محلول باعث تغییر در چگالی جریان، پتانسیل و نرخ خوردگی نسبت به مس خالص شده است. با افزایش درصد وزنی آلومینا در ساختار، نرخ خوردگی رفته رفته کاهش یافته، چگالی جریان خوردگی به سمت مقادیر کمتر رفته و پتانسیل خوردگی نیز، به سمت مقادیر مثبت تر نسبت به مس خالص متمایل شده است.

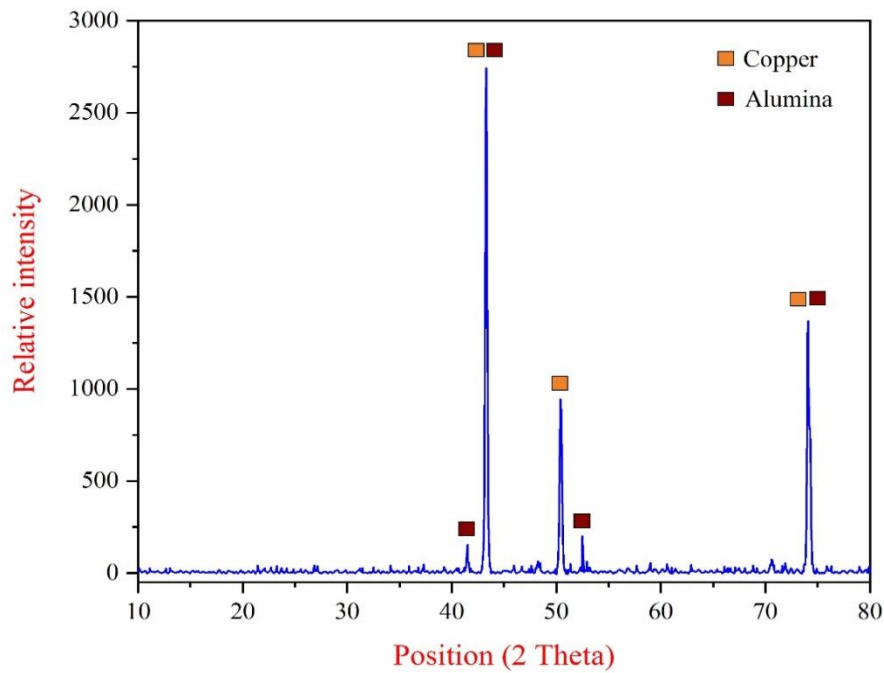
بررسی‌های انجام گرفته بر روی مس و کامپوزیت‌های زمینه مسی، نشان می‌دهد که در این ساختارها مرزخانه‌های بسیار زیادی وجود دارد. به علت بالا بودن انرژی در مرزخانه‌ها، این نقاط محل‌های ترجیحی در محیط‌های خورنده به حساب می‌آیند. به همین دلیل، فرآیند خوردگی در این فلز و کامپوزیت‌های آن، ابتدا از این نقاط شروع شده و با پیشرفت آن می‌تواند به شیارهای خوردگی تبدیل شوند [۲۲]. در برخی موارد حمله یون‌های خورنده به این نقاط باعث به وجود آمدن حفراتی بر روی سطح شده، که با پیوستن این حفرات به هم، ترک تشکیل می‌شود. با شروع فرآیند خوردگی در محل‌های مستعد، ذرات آلومینا همانند یک سد فیزیکی عمل کرده، که مانع از به هم پیوستن حفرات و محل‌های خوردگی به یکدیگر و به تبع آن، افزایش نرخ خوردگی می‌گردد [۱۹].



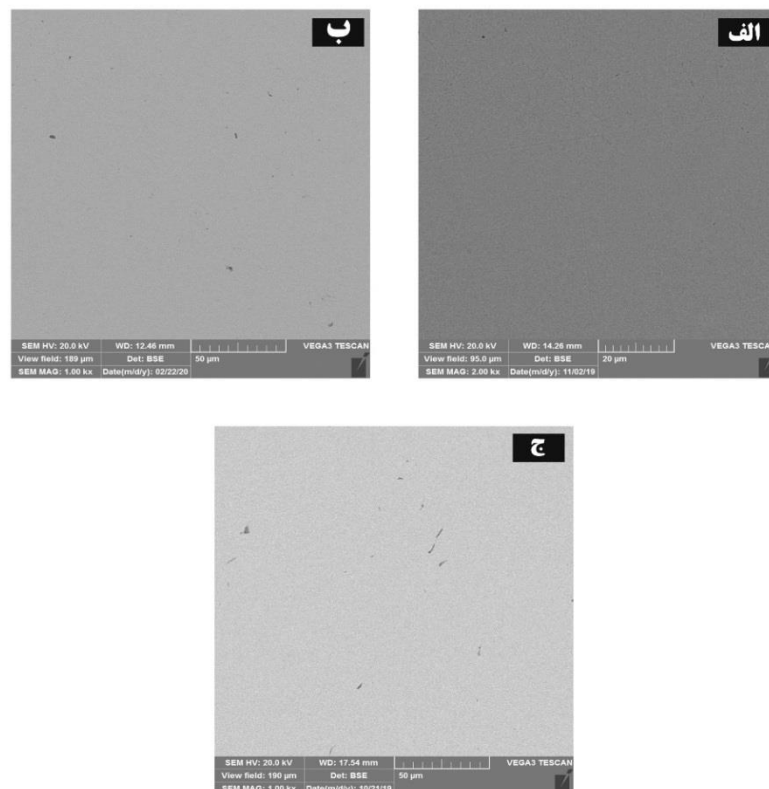
شکل ۳- تصاویر SEM قطعات کامپوزیتی الکتروفورم شده $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ با مقادیر مختلف Al_2O_3 در محلول بدون مواد افزودنی (الف) ۱۰ g/l، (ب) ۱۵ g/l، (ج) ۲۰ g/l، (د) ۳۵ g/l

جدول ۴- ارتباط بین مقدار پودر آلومینای اضافه شده به حمام الکتروفورمینگ و حجم این ذرات در ساختار کامپوزیت‌ها

مقدار پودر آلومینا اضافه شده به محلول (g/l)	حجم پودر آلومینا در ساختار (%)
۰	۰
۱۰	۳/۰۹۳۶
۱۵	۱۱/۰۴۷۶
۲۰	۹/۱۵۳۶
۳۵	۵/۱۳۶۲

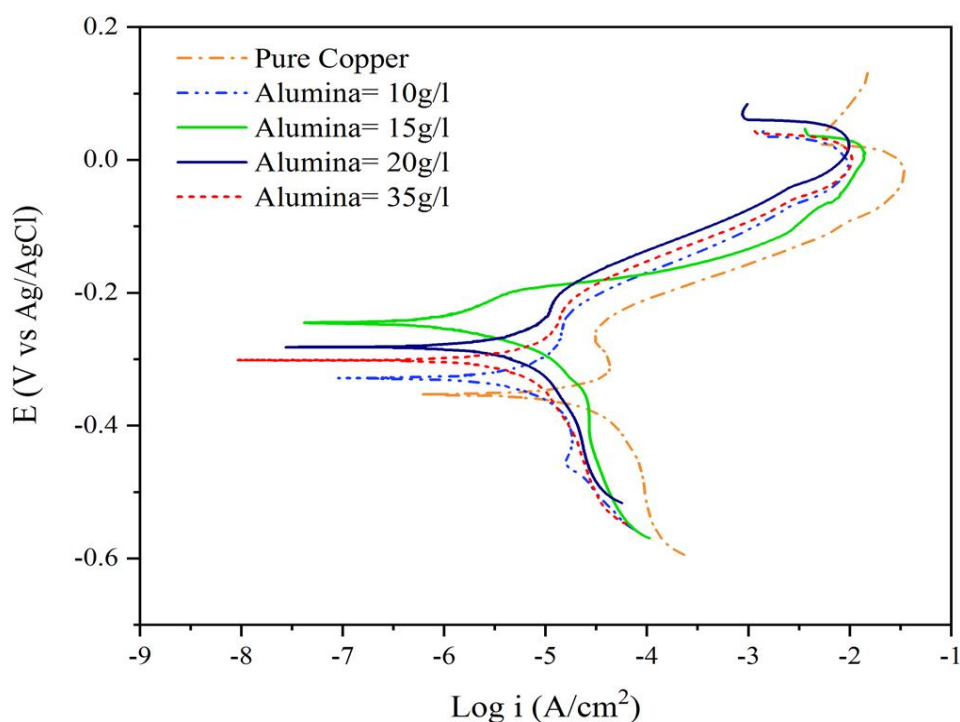


شکل ۴- الگوی پراش اشعه X نمونه کامپوزیتی $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ محتوی ۱۱/۰۴۷۶ آلومینا



شکل ۵- تصاویر SEM چند نمونه از قطعات الکتروفرم شده در حضور مواد براق کننده، فوق براق کننده و

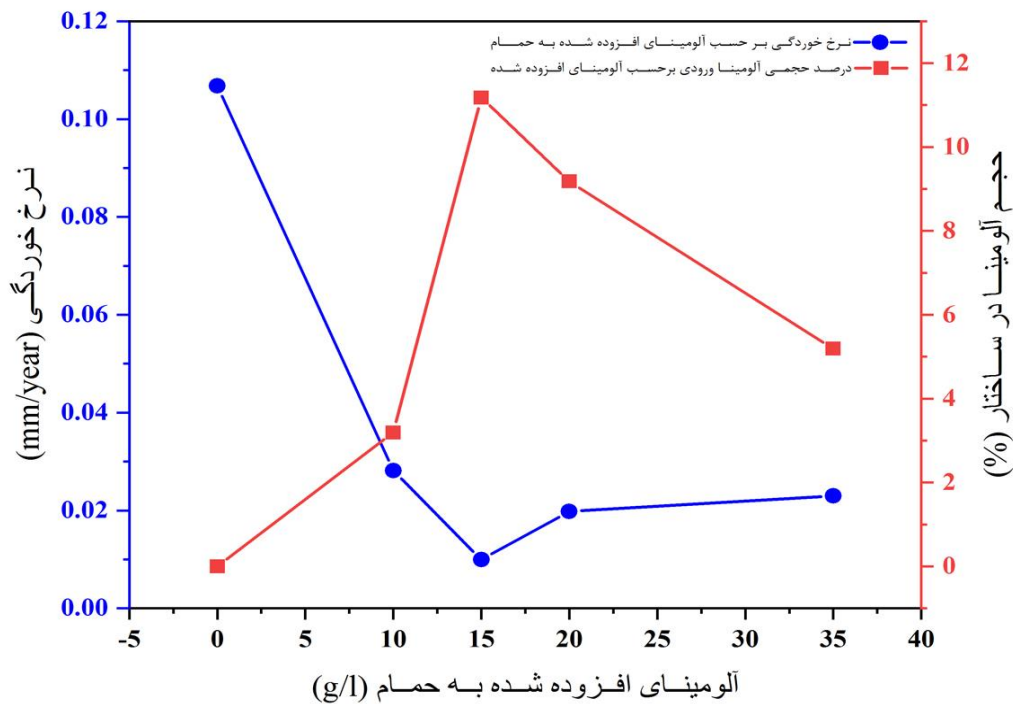
غلظت‌های مختلف از آلومینا در محلول الف) ۱۰g/l، ب) ۱۵g/l، ج) ۲۰g/l



شکل ۶- مقایسه منحنی‌های آزمون پلاریزاسیو پتانسیودینامیک نمونه‌های الکتروفورم شده مس خالص و کامپوزیتی در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید

جدول ۵- داده‌های استخراج شده از نمودار پتانسیودینامیک حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های الکتروفورم شده مس خالص و کامپوزیتی در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید

پودر آلومینا (g/l)	پتانسیل خوردگی (V vs Ag/AgCl)	چگالی جریان خوردگی (A/cm^2)	نرخ خوردگی (mm/year)
۰	-۰/۳۵۴۵۱	$۹/۲۰۷۶E-۰۶$	۰/۱۰۶۷۶۹
۱۰	-۰/۳۲۷۷۳	$۲/۲۷۷۳E-۰۶$	۰/۰۲۸۱۷۳
۱۵	-۰/۲۴۵۸۶	$۸/۴۳۰۰E-۰۷$	۰/۰۰۹۹۵۲
۲۰	-۰/۲۸۰۵۸	$۱/۶۵۸۸E-۰۶$	۰/۰۱۹۸۱۴
۳۵	-۰/۳۰۰۲۴	$۱/۸۵۶۶E-۰۶$	۰/۰۲۲۹۶۸



شکل ۷- منحنی نرخ خوردگی و درصد حجمی آلومینا موجود در ساختار برحسب پودر آلومینا اضافه شده به حمام

مربوط به پدیده خوردگی بوده که در فرکانس‌های بالا دیده می‌شود و دومین ثابت زمانی مربوط به پدیده نفوذ است که در فرکانس‌های پایین رخ داده و به آن نفوذ واربرگ^۲ می‌گویند [۲۳].

جهت بدست آوردن اطلاعات موجود در شکل ۸، از مدار معادل شکل ۱۰ برای تطبیق با داده‌های آزمایشگاهی استفاده شد. در این مدار، R_s مقاومت محلول، C_{dl} ظرفیت خازنی لایه دوگانه، R_{ct} مقاومت در برابر انتقال بار و Z_w امپدانس واربرگ می‌باشد. نتایج تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از چنین مدار معادلی در جدول ۶ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد حجمی آلومینا در ساختار، مقاومت در برابر انتقال بار (R_{ct})، نیز افزایش می‌یابد. طبق مطالب قبل، دلیل این اتفاق را می‌توان وجود ذرات آلومینا دانست که همانند یک مانع فیزیکی، سدّی در

منحنی‌های امپدانس طیف سنج الکتروشیمیایی نمونه‌های الکتروفرم شده کامپوزیتی و مس خالص در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید در قالب نمودارهای نایکوئیست و اندازه بد^۱ در شکل ۸ و ۹ آورده شده است. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، عکس العمل سطح تمامی نمونه‌ها در برابر جریان AC، شامل یک نیم دایره در محدوده فرکانس‌های بالا و به دنبال آن، یک رفتار خطی در منطقه با فرکانس پایین می‌باشد. طبق بررسی‌های انجام شده رفتار این نمودار را می‌توان اینگونه تشریح کرد؛ گاهی سرعت انتقال الکترون بین الکتروود و اجزای فعال الکتروشیمیایی موجود در حمام آنقدر سریع است که سرعت خوردگی با نفوذ اجزای فعال الکتروشیمیایی به سطح الکتروود و یا توسط سرعت دفع سطحی محصولات خوردگی کنترل می‌شود. بنابراین، در این نمودار دو ثابت زمانی وجود دارد، اولین ثابت زمانی

² -Warburg diffusion

¹ -Bode Magnitude

به منظور تجزیه و تحلیل داده‌های امپدانس، یک عنصر فاز ثابت (CPE)، اغلب به عنوان جایگزینی برای خازن استفاده می‌گردد تا داده‌های امپدانس لایه دوگانه الکتروشیمیایی خازنی با دقت بیشتری تطبیق داده شود. طبق جدول ۶، مقدار n یک عنصر فاز ثابت، به زبری سطح الکتروود بستگی دارد. برای یک الکتروود با سطح کاملاً صاف، مقدار n برابر با ۱ بوده و CPE همانند یک خازن خالص عمل می‌کند. اما هر چه سطح الکتروود کاری ما زبرتر باشد، این پارامتر، مقادیر کمتری را به خود اختصاص می‌دهد [۲۲].

نتیجه‌گیری

لوله‌های کامپوزیتی Cu/Al₂O₃ به صورت موفقیت آمیز و به روش الکتروفورمینگ تولید شدند. همچنین تأثیر مواد افزودنی بر فرآیند الکتروفورمینگ، میکروساختار و مقاومت به خوردگی این لوله‌های کامپوزیتی در این مقاله مورد بررسی قرار گرفت. موارد زیر را می‌توان از این پژوهش نتیجه گرفت:

(۱) آنالیز تصاویر SEM نشان می‌دهد بیشترین درصد وزنی ذرات آلومینا در لوله‌های کامپوزیتی Cu/Al₂O₃ هنگامی است که غلظت پودر آلومینا در حمام الکتروفورمینگ ۱۵ گرم در لیتر می‌باشد.

(۲) نتایج الگوی پراش اشعه X نشان می‌دهد که زمینه مسی با فاز ثانویه واکنش نداده و هیچ ترکیبی از آلومینیوم و مس تشکیل نشده است.

(۳) اضافه کردن مواد افزودنی با ترکیب‌های پلیمری به حمام الکتروفورمینگ، در درجه اول باعث براقیت سطح قطعات الکتروفرم شد، اما طبق بررسی‌های انجام گرفته، این مواد، مانعی در برابر ورود ذرات آلومینا به زمینه مس بودند.

(۴) ورود ذرات بی‌اثر آلومینا به زمینه مس، باعث کاهش نرخ و چگالی جریان خوردگی و همچنین

برابر پیوستن حفرات خوردگی به یکدیگر و به دنبال آن نرخ خوردگی کمتر نسبت به مس خالص می‌باشد.

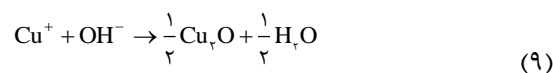
در مورد ثابت زمانی نفوذ موجود در شکل ۸ نیز می‌توان اینگونه استدلال کرد؛ در غیاب عوامل پیچیده در محیط خورنده (مانند یون Cl⁻)، انحلال آندی مس از طریق اکسیداسیون فلزی دو مرحله‌ای صورت می‌گیرد:



در این مورد، نرخ واکنش تقریباً تحت تأثیر نفوذ یون‌های مس می‌باشد. حال در محیط‌های نمکی، ترکیباتی از یون‌های مس، همچون CuCl₂⁻، می‌بایست در نظر گرفته شوند. در پتانسیل‌های نزدیک به پتانسیل مدار باز، واکنش آندی به این شکل است:

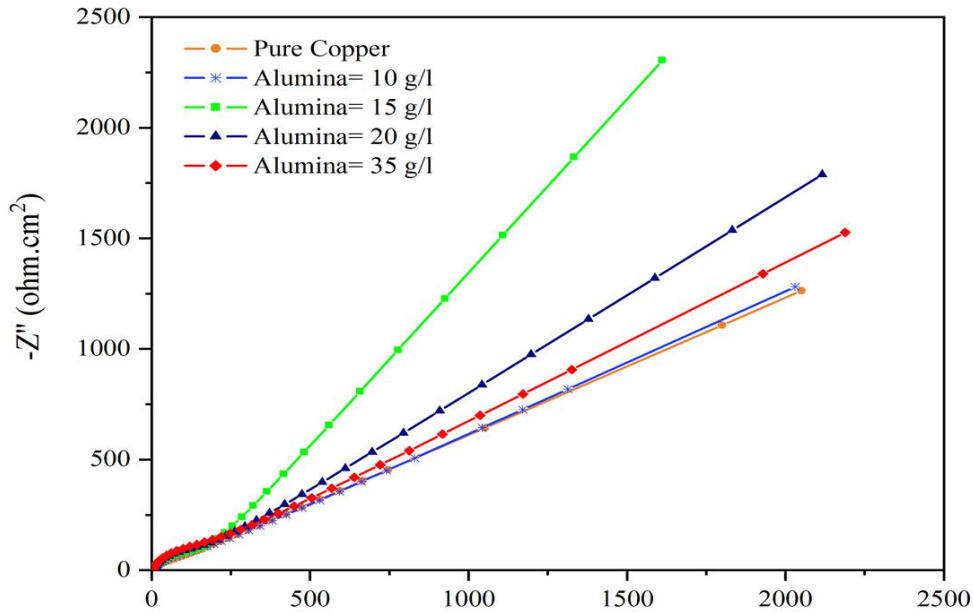


بنابراین فرآیند انحلال به وسیله نفوذ یون CuCl₂⁻ به درون محلول کنترل می‌شود. اگر نرخ نفوذ آنقدر کوچک باشد که ما این محصولات خوردگی را روی سطح الکتروود داشته باشیم، سرعت خوردگی کاهش می‌یابد [۲۴]. در فرآیند کاتدی، اکسیژن از طریق نفوذ از لایه محافظ Cu₂O یا CuCl₂⁻ به سطح مس رسیده که منجر به واکنش‌های زیر می‌گردد [۲۲]:

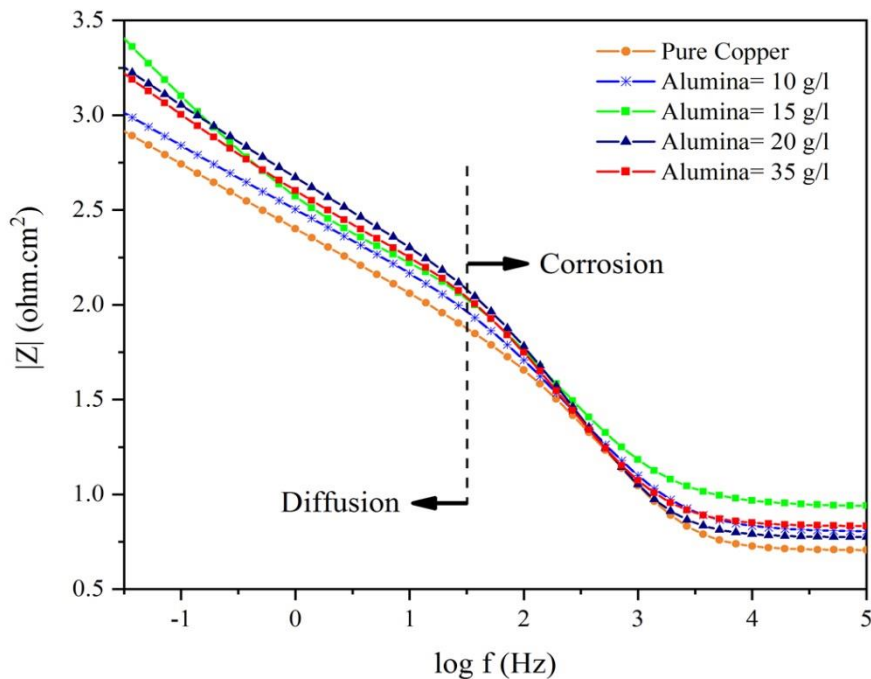


در شکل ۹، مقدار لگاریتم اندازه امپدانس برحسب لگاریتم فرکانس رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در این نمودار ما شاهد دو ناحیه هستیم که ناحیه اول در فرکانس‌های پایین و مربوط به نفوذ بوده و ناحیه دوم، در محدوده فرکانس‌های بالا و مربوط به خوردگی است.

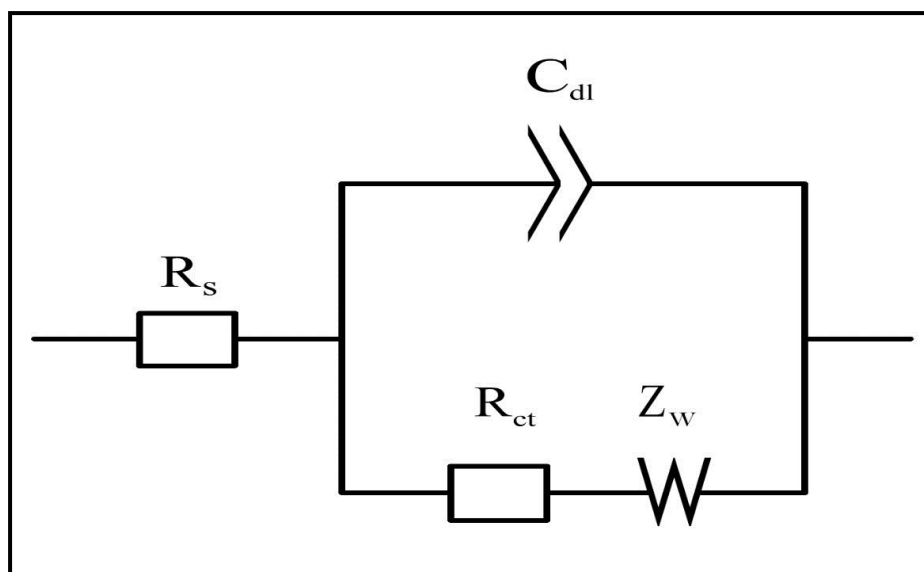
جابجایی پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت‌تر، نسبت به مس خالص، شد.



شکل ۸- منحنی نایکوئیست نمونه‌های الکتروفورم شده کامپوزیتی با مقادیر مختلف از آلومینا در محلول و یک نمونه مس خالص



شکل ۹- منحنی اندازه باد نمونه‌های الکتروفورم شده کامپوزیتی با مقادیر مختلف آلومینا در محلول و یک نمونه مس خالص



شکل ۱۰- مدار معادل مورد استفاده برای تطبیق داده‌های امپدانس آزمایشگاهی

جدول ۶- اطلاعات بدست آمده از تطبیق داده‌های امپدانس آزمایشگاهی

χ^2	Z_w ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n	CPE_{dc} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	مقدار پودر آلومینا (g/l)
$4/25\text{E}-2$	۱۰/۷۳۱	۰/۹۸۴	۱۰۲/۵۴	۳۰/۶۴	۵/۰۷۲	۰
$2/71\text{E}-2$	۸/۹۲۰	۰/۸۳۴	۷۲/۹۴۸	۸۱/۳۵	۶/۱	۱۰
$1/56\text{E}-2$	۳/۲۷۴	۰/۸۷۸	۲۹/۸۰۹	۱۹۳	۶/۹۰۶	۱۵
$1/68\text{E}-2$	۶/۱۹۸	۰/۸۶۴	۳۹/۱۲۶	۱۴۹/۹	۶/۶۳۳	۲۵
$1/92\text{E}-2$	۷/۱۲۴	۰/۸۵۶	۵۶/۸۴۸	۱۰۹/۲	۶/۳۷۵	۳۵

References:

- [1] S. Lampman, "ASM Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials", Materials Park (OH): ASM International, 1990.
- [2] J. Zhu, L. Liu, H. Zhao, B. Shen, and W. Hu, "Microstructure and performance of electroformed Cu/nano-SiC composite", *Materials & design*, vol. 28, no. 6, pp. 1958-1962, 2007.
- [3] J. Zhu, L. Liu, G. Hu, B. Shen, W. Hu, and W. Ding, "Study on composite electroforming of Cu/SiCp composites", *Materials Letters*, vol. 58, no. 10, pp. 1634-1637, 2004.
- [4] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley & sons New York, 2007.
- [5] I. Ibrahim, F. Mohamed, and E. Lavernia, "Particulate reinforced metal matrix composites—a review", *Journal of materials science*, vol. 26, no. 5, pp. 1137-1156, 1991.
- [6] A. Macke, B. Schultz, and P. Rohatgi, "Metal matrix composites", *Adv. Mater. Processes*, vol. 170, no. 3, pp. 19-23, 2012.
- [7] D. B. Miracle et al., *ASM handbook*. ASM international Materials Park, OH, 2001.
- [8] K. U. Kainer, *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*. Wiley-VCH, 2006.
- [9] L. Hihara and R. Latanision, "Corrosion of metal matrix composites", *International Materials Reviews*, vol. 39, no. 6, pp. 245-264, 1994.
- [10] H. H. Lou and Y. Huang, "Electroplating", *Encyclopedia of Chemical Processing*. Taylor and Francis, pp. 839-848, 2007.
- [11] J. McGeough, M. Leu, K. P. Rajurkar, A. De Silva, and Q. Liu, "Electroforming process and application to micro/macro manufacturing", *CIRP Annals*, vol. 50, no. 2, pp. 499-514, 2001.
- [12] D. A. Kreckel, "Process for electroforming nickel foils", ed: Google Patents, 1976.
- [13] J. Zhu, L. Liu, B. Shen, and W. Hu, "Mechanical properties of Cu/SiCp composites fabricated by composite electroforming", *Materials letters*, vol. 61, no. 13, pp. 2804-2809, 2007.
- [14] J. Zhu, H. Liu, L. Liu, H. Zhao, B. Shen, and W. Hu, "Preparation and characterisation of electroformed Cu/nano Al₂O₃ composite", *Materials science and technology*, vol. 23, no. 6, pp. 665-670, 2007.
- [۱۵] ف. فیروزفر، "تولید کامپوزیت سه جزئی Ni/C/SiC به روش الکتروفرمینگ و بررسی خواص مکانیکی و رفتار خوردگی آن"، کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، واحد بین الملل، ۱۳۸۹.
- [۱۶] ع. جهان‌بین، "تولید کامپوزیت Cu/SiCp به روش الکتروفرمینگ و بررسی خواص مکانیکی و رفتار خوردگی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد - دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، ۱۳۹۷.
- [17] Y. Zhou, H. Zhang, and B. Qian, "Friction and wear properties of the co-deposited Ni-SiC nanocomposite coating", *Applied surface science*, vol. 253, no. 20, pp. 8335-8339, 2007.

[18] C. D. A. Inc., Copper Tube Handbook, Industry Standard Guide for the Design and Installation of Copper Piping Systems, New York, 2019.

[19] S. R. Allahkaram, S. Golroh, and M. Mohammadalipour, "Properties of Al₂O₃ nano-particle reinforced copper matrix composite coatings prepared by pulse and direct current electroplating", *Materials & Design*, vol. 32, no. 8-9, pp. 4478-4484, 2011.

[20] C. Loto and R. Loto, "Effect of dextrin and thiourea additives on the zinc electroplated mild steel in acid chloride solution", *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, pp. 12434-12450, 2013 .

[۲۱] ص. کفاش یزدی و م. ا. بحر العلوم، "بررسی تاثیر دانسیته جریان و غلظت مواد افزودنی بر خواص

پوشش نانو ساختار روی تولید شده به روش آبکاری الکتریکی"، *مواد نوین*، جلد ۳، شماره ۱، صفحه ۳۳-۲۳، ۱۳۹۱.

[22] H. Zhao, L. Liu, Y. Wu, and W. Hu, "Investigation on wear and corrosion behavior of Cu-graphite composites prepared by electroforming", *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 6, pp. 1210-1217, 2007.

[23] Lasia, A. (2002). Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In *Modern aspects of electrochemistry* (pp. 143-248): Springer.

[24] G. Cicileo, B. Rosales, F. Varela, and J. Vilche, "Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion", *Corrosion Science*, vol. 41, no. 7, pp. 1359-1375, 1999.