

دانشگاه تربیت مدرس  
دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه کارشناسی ارشد  
مهندسی مواد - خوردگی و حفاظت مواد

# ایجاد و بررسی خواص پوشش نانوساختار تیتانیا بر روی زمینه‌های تیتانیومی به روش رسوب‌نشانی الکتروفورتیک

نگارنده:

آراز یزدی‌زاد

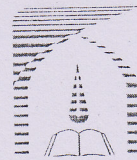
استاد راهنما:

دکتر علیرضا صبور روح اقدم

استاد مشاور:

دکتر تقی شهرابی فراهانی

تابستان ۱۳۹۱



بسمه تعالی

## تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

آقای آراز یزدی زاد پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان ایجاد و بررسی خواص پوشش نانو ساختار تیتانیا بر روی زمینه های تیتانیمی به روش رسوب نشانی

الکتروفوریتیک در تاریخ ۱۳۹۱/۵/۴ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد مهندسی مواد - خوردگی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
استاد راهنما	دکتر علیرضا صبور روح ا قدم	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر تقی شهبابی فراهانی	استاد	
استاد ناظر	دکتر محمود علی اف خضرای	استادیار	
استاد ناظر	دکتر کوروش جعفرزاده	استادیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر تقی شهبابی فراهانی	استاد	

این نسخه به عنوان نسخه نهایی پایان نامه / رساله در تاریخ ۱۳۹۱/۵/۴ تایید است.  
اعضای استاد راهنما:

## دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

**مقدمه:** با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

**ماده ۱-** حقوق مادی و معنوی پایان‌نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

**ماده ۲-** انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشد. تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه / رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

**ماده ۳-** انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام می‌شود.

**ماده ۴-** ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

**ماده ۵-** این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم‌الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری می‌شود.

نام و نام خانوادگی

امضاء

## آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته \_\_\_\_\_ است که در سال \_\_\_\_\_ در دانشکده \_\_\_\_\_ دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر \_\_\_\_\_، مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر \_\_\_\_\_ و مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر \_\_\_\_\_ از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب \_\_\_\_\_ دانشجوی رشته \_\_\_\_\_  
مقطع \_\_\_\_\_

تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی:

تاریخ و امضا:



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم بہ

برادر عزیزم

## مشکر و قدردانی

در ابتدا از استاد راهنمای عزیز و گران قدر، جناب آقای دکتر صبور روح اقدم برای همه راهنمایی های مشتاقانه و رهنمودهای سازنده و روشنگرانه شان در انجام پایان نامه، صمیمانه سپاسگزارم.

از استاد مشاور محترم و گرامی جناب آقای دکتر شهرابی فرامانی به دلیل کمک های فراوانشان در انجام این پایان نامه کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از آقای دکتر علی اف خضری برای کمک و راهنمایی شان در مسیر انجام پایان نامه صمیمانه تشکر می کنم.  
از محبت ها و کمک های تمامی دوستان عزیزم در گروه خوردگی و حفاظت مواد بالاخص آقایان منصور بزرگ و مرتضی فرخی راد و خانم سمیرا محمودی صمیمانه سپاسگزارم.

و در آخر ولی مهم تر از همه از خانواده عزیزم که همیشه خودم را مدیون محبت بی دریغ و پشتیبانی شان می دانم صمیمانه و خالصانه تشکر می کنم.

## چکیده

در این پژوهش رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک نانوذرات تیتانیا بر روی زمینه‌های تیتانیم خالص و تیتانیم حاوی پوشش اکسیداسیون میکروآرک مورد بررسی قرار گرفته است. فرآیند اکسیداسیون میکرو آرک برای به دست آوردن زمینه‌های زبر و متخلخل در دو دانسیته جریان ۲۵ و ۵۰ mA/cm<sup>2</sup> در الکترولیت آبی حاوی سدیم فسفات و سدیم کربنات در زمان ۱۰ دقیقه انجام شد. مورفولوژی و ریزساختار، ضخامت، زبری و مقاومت خوردگی پوشش‌های حاصل مورد بررسی قرار گرفت.

پس از آزمایش‌های پایداری و اندازه‌گیری پتانسیل زتا برای متانول، اتانول و بوتانل با غلظت‌های مختلفی از تری اتانول آمین، سوسپانسیون بهینه انتخاب شد و برای فرآیند رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک مورد استفاده قرار گرفت.

رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک در ولتاژهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ و زمان‌های ۱، ۳، ۵ و ۷ دقیقه با استفاده از جریان مستقیم بر روی ۳ نوع زمینه تیتانیم خالص و تیتانیم حاوی پوشش اکسیداسیون میکروآرک ایجاد شده در دو دانسیته جریان مختلف انجام شد. سینتیک فرآیند مورد تحقیق قرار گرفت و ضخامت و دانسیته فشردگی پوشش‌های الکتروفوریتیک محاسبه شد. مورفولوژی و ریزساختار پوشش‌ها به وسیله میکروسکوپ نوری و SEM بررسی شد. تصاویر SEM نشان داد که پوشش‌های حاصل نانوساختار هستند و آگلومره‌های درشت در ریزساختار وجود ندارند. برای افزایش فشردگی ساختار و همچنین بهبود خواص مکانیکی پوشش، عملیات حرارتی در دمای ۸۰۰°C به مدت ۲ ساعت انجام شد. استحکام چسبندگی پوشش‌ها بر روی زیرلایه‌های مختلف اندازه‌گیری شد و آزمون‌های خوردگی در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl انجام گرفت. فعالیت فتوکاتالیستی پوشش، قبل و بعد از عملیات حرارتی توسط اندازه‌گیری میزان زوال متیلن بلو تحت تابش پرتو UV با طول موج ۳۶۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.

نتایج نشان داد که اعمال فرآیند اکسیداسیون میکروآرک بر روی زمینه باعث کاهش ترک‌های ماکروسکوپی پوشش الکتروفوریتیک حین خشک شدن و عملیات حرارتی می‌شود و دانسیته فشردگی پوشش را بالا می‌برد و استحکام چسبندگی پوشش را تا ۲ برابر و مقاومت خوردگی آن را تا ۸ برابر افزایش می‌دهد. پوشش الکتروفوریتیک حاصل در ولتاژ ۲۰ و زمان ۳ دقیقه بر روی زمینه MAO ایجاد شده در دانسیته جریان ۲۵ mA/cm<sup>2</sup> به عنوان پوشش بهینه انتخاب شد.

**کلیدواژه‌ها:** رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک، اکسیداسیون میکروآرک، نانوذرات تیتانیا، ریزساختار،

فعالیت فتوکاتالیستی، بوتانل، TEA.



## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	۱
فصل دوم: مروری بر منابع	۵
۱-۲ رسوب نشانی الکتروفورتيك	۶
۱-۱-۲ تاريخچه	۶
۲-۱-۲ تعريف رسوب نشانی الکتروفورتيك	۶
۳-۱-۲ عوامل مؤثر در فرآيند رسوب نشانی الکتروفورتيك	۸
۱-۳-۱-۲ متغيرهای مربوط به سوسپانسيون	۸
۱-۱-۳-۱-۲ حلال	۸
۲-۱-۳-۱-۲ اندازه ذرات	۹
۳-۱-۳-۱-۲ ثابت دی الکتريک مایع	۱۱
۴-۱-۳-۱-۲ هدايت الکتريکی سوسپانسيون	۱۲
۵-۱-۳-۱-۲ ويسکوزيته سوسپانسيون	۱۲
۶-۱-۳-۱-۲ پتانسيل زتا	۱۳
۷-۱-۳-۱-۲ پايداری سوسپانسيون	۱۵
۲-۳-۱-۲ پارامترهای مؤثر بر فرآيند	۱۸
۱-۲-۳-۱-۲ تأثير زمان رسوب دهی	۱۸
۲-۲-۳-۱-۲ تأثير ولتاژ اعمالی	۱۹
۴-۱-۲ سيئتیک رسوب نشانی الکتروفورتيك	۲۱
۵-۱-۲ نحوه باردار شدن ذرات در سوسپانسيونهای آلی	۲۵
۱-۵-۱-۲ افزودنیها برای باردار شدن ذرات	۲۶
۶-۱-۲ مشخصات سوسپانسيون در فرآيند رسوب نشانی الکتروفورتيك	۲۸
۱-۶-۱-۲ لایه دوگانه الکتريکی و تحرک الکتروفورتيکی	۲۸
۲-۶-۱-۲ DLVO و پايداری سوسپانسيون	۳۱
۷-۱-۲ مکانيزمهای پوشش دهی الکتروفورتيك	۳۲
۱-۷-۱-۲ انعقاد در اثر تجمع ذرات	۳۲
۲-۷-۱-۲ مکانيزم خشی شدن بار ذره	۳۳
۳-۷-۱-۲ مکانيزم انعقاد الکتروشيميايي ذره	۳۳

۳۴	..... مکانیزم اعوجاج و نازک شدن لایه دوگانه الکتریکی
۳۵	..... سیترینگ
۳۶	..... نیروی محرکه سیترینگ
۳۶	..... انحناى سطح
۳۷	..... فشار اعمالی
۳۷	..... واکنش شیمیایی
۳۸	..... پوششهای اکسیداسیون میکرو آرک (MAO)
۴۲	..... فصل سوم: مواد و روش تحقیق
۴۳	..... ۱- مواد شیمیایی
۴۴	..... ۲- آماده سازی زیرلایه ها
۴۴	..... ۱-۲-۳ زیرلایه های تیتانیم خالص
۴۴	..... ۲-۲-۳ زیرلایه های حاوی پوشش اکسیداسیون میکرو آرک
۴۶	..... ۳-۳ تهیه سوسپانسیونها
۴۷	..... ۱-۳-۳ هدایت الکتریکی
۴۸	..... ۲-۳-۳ اندازه گیری پتانسیل زتا
۴۸	..... ۳-۳-۳ آنالیز FT-IR
۴۹	..... ۴-۳ رسوب نشانی الکتروفوریک
۵۰	..... ۱-۴-۳ بررسی سینتیک فرآیند رسوب نشانی الکتروفوریک
۵۰	..... ۲-۴-۳ ضخامت پوششهای رسوبی
۵۰	..... ۳-۴-۳ تغییرات دانسیته جریان در فرآیند رسوب نشانی الکتروفوریک
۵۱	..... ۵-۳ عملیات حرارتی پوششها
۵۱	..... ۶-۳ ریزساختار و مورفولوژی پوششهای رسوبی
۵۱	..... ۷-۳ بررسی استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه
۵۲	..... ۸-۳ مقاومت خوردگی پوششهای رسوبی
۵۲	..... ۹-۳ فعالیت فتوکاتالیستی پوششها
۵۴	..... ۱۰-۳ فلوجارت تحقیق
۵۵	..... فصل چهارم: نتایج و بحث

- ۵۶-۱-۴- بررسی خصوصیات پوشش اکسیداسیون میکروآرک.....
- ۵۶-۱-۱-۴- بررسی روند تغییرات ولتاژ در فرآیند اکسیداسیون میکروآرک.....
- ۵۷-۲-۱-۴- مورفولوژی سطح پوشش اکسیدی میکروآرک.....
- ۶۰-۳-۱-۴- زبری و ضخامت پوششهای اکسیدی میکروآرک.....
- ۶۱-۲-۴- مطالعه سوسپانسیونهای رسوب نشانی الکتروفوریتیک.....
- ۶۱-۱-۲-۴- آماده سازی سوسپانسیون.....
- ۶۲-۲-۲-۴- مکانیزم باردار شدن ذرات در سوسپانسیون بدون افزودنی.....
- ۶۳-۳-۲-۴- بررسی پایداری سوسپانسیونها.....
- ۶۵-۴-۲-۴- مکانیزم عملکرد TEA.....
- ۶۶-۵-۲-۴- جذب توزیع کننده در سطح نانو ذرات تیتانیا.....
- ۶۷-۶-۲-۴- تغییرات پتانسیل زتای ذرات بر حسب غلظت افزودنی TEA.....
- ۶۹-۳-۴- رسوب نشانی الکتروفوریتیک.....
- ۶۹-۱-۳-۴- تأثیر ولتاژ و زمان فرآیند پوشش دهی بر مشخصات پوشش.....
- ۷۳-۲-۳-۴- تأثیر ولتاژ و زمان فرآیند بر ضخامت پوشش.....
- ۷۶-۳-۳-۴- تأثیر ولتاژ و زمان فرآیند بر دانسیته فشردگی پوشش.....
- ۸۲-۴-۳-۴- بررسی تغییرات دانسیته جریان حین پوشش دهی الکتروفوریتیک.....
- ۸۵-۴-۴- عملیات حرارتی.....
- ۸۶-۵-۴- استحکام چسبندگی.....
- ۸۹-۶-۴- بررسیهای میکروسکوپی.....
- ۸۹-۱-۶-۴- بررسی ساختار ترکها.....
- ۸۹-۱-۱-۶-۴- تأثیر ولتاژ فرآیند الکتروفوریتیک بر ساختار ترکها.....
- ۹۳-۲-۶-۴- بررسی ریزساختار پوششها.....
- ۹۳-۱-۲-۶-۴- تأثیر ولتاژ فرآیند بر ریزساختار پوشش.....
- ۹۵-۲-۲-۶-۴- اثر زمان رسوب نشانی بر روی ریزساختار پوششها.....
- ۹۶-۳-۲-۶-۴- اثر غلظت افزودنی بر روی ریزساختار پوششها.....
- ۹۷-۴-۲-۶-۴- تأثیر عملیات حرارتی.....
- ۹۹-۷-۴- آزمونهای خوردگی.....

۹۹	۴-۷-۱- بررسی تأثیر فرآیند اکسیداسیون میکرو آرک
۱۰۳	۴-۷-۲- آزمون خوردگی پوششهای EPD بر روی زمینه‌های مختلف
۱۰۴	۴-۷-۳- بررسی تأثیر زمان فرآیند الکتروفوریتیک
۱۰۵	۴-۸- انتخاب پوشش بهینه
۱۰۶	۴-۹- فعالیت فتوکاتالیستی
۱۰۹	فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها
۱۱۰	۵-۱- نتیجه‌گیری
۱۱۲	۵-۲- پیشنهادها
۱۱۳	۶- مراجع
۱۱۹	مقالات مستخرج از پایان‌نامه

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۲- شماتیک فرآیند رسوب نشانی الکتروفوریتیک. الف) EPD کاتدی ب) EPD آندی. ۷.....
- شکل ۲-۲- تصویر SEM رسوب YBCO رسوب یافته به روش الکتروفوریتیک بر روی نقره از سوسپانسیون استونی در ولتاژ ۱۰ ولت و زمان ۱۸۰ ثانیه. الف) اندازه ذرات ۶۰ نانومتر و ب) اندازه ذرات ۳ میکرومتر. ۱۰.....
- شکل ۳-۲- پتانسیل زتا و هدایت الکتریکی سوسپانسیون PZT در pHهای مختلف. ۱۵.....
- شکل ۴-۲- رابطه بین ضخامت رسوب و زمان رسوب برای پوشش‌های ZnO بر روی الکتروود مس در پتانسیلهای اعمالی مختلف. ۱۹.....
- شکل ۵-۲- نمودار دانسیته جریان بر حسب زمان رسوبنشانی برای رسوب هیدروکسی آپاتیت در ولتاژهای مختلف (a) ۵۰، (b) ۱۰۰ و (c) ۲۰۰. ۱۹.....
- شکل ۶-۲- وزن رسوب ایجاد شده از هیدروکسی آپاتیت بر روی زیرلایه Ti6Al4V بر حسب ولتاژ اعمالی در زمانهای مختلف رسوبنشانی (a) ۳۰ و (b) ۱۲۰ ثانیه. ۲۰.....
- شکل ۷-۲- نمایش سینتیک فرآیند رسوب نشانی الکتروفوریتیک در چند حالت مختلف به صورت شماتیک. ۲۱.....
- شکل ۸-۲- نمایش مکانیزم پایداری الکترواستاتیک (a) و استریک (b) به صورت شماتیک. ۲۷.....
- شکل ۹-۲- شماتیک لایه دوگانه و افت پتانسیل در امتداد لایه دوگانه (a) بار سطحی (b) لایه اشترن و (c) لایه نفوذی یون‌های بار مخالف. ۲۹.....
- شکل ۱۰-۲- انرژی کلی بر همکنش بین ذرات کروی به عنوان تابعی از فاصله بین ذره‌ای بر اساس تئوری DLVO. ۳۲.....
- شکل ۱۱-۲- نمایش شماتیکی مکانیزم رسوب ناشی از اعوجاج و نازک شدن لایه دوگانه الکتریکی. ۳۵.....
- شکل ۱۲-۲- دیاگرام ولتاژ-جریان برای فرآیند اکسیداسیون میکروآرک. ۴۰.....
- شکل ۱-۳- شماتیک فرآیند اکسیداسیون میکروآرک. ۴۵.....
- شکل ۲-۳- تصویر سل و یکسوکننده مورد استفاده در فرآیند رسوب نشانی الکتروفوریتیک. ۴۹.....
- شکل ۳-۳- شماتیک محفظه تابش نور UV. ۵۳.....
- شکل ۴-۱- نمودار ولتاژ-زمان برای فرآیند MAO بر روی تیتانیم خالص با دو دانسیته جریان ثابت ۲۵ و ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع. ۵۶.....
- شکل ۲-۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش ایجاد شده از فرآیند اکسیداسیون میکروآرک بر روی تیتانیم در دانسیته جریان ۲۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع. ۵۸.....
- شکل ۳-۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش ایجاد شده از فرآیند اکسیداسیون میکروآرک بر روی تیتانیم در دانسیته جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع. ۵۸.....
- شکل ۴-۴- طیف آزمون EDS پوشش‌های اکسیداسیون میکروآرک ایجاد شده در دانسیته های الف)  $25 \text{ mA/cm}^2$  و ب)  $\text{mA/cm}^2$ . ۵۹.....

- شکل ۴-۵- نمودار زبری پوشش به دست آمده از فرآیند اکسیداسیون میکروآرک در دانسیته جریان الف (۲۵ و ب) ۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع. ۶۰
- شکل ۴-۶- نمودار ستونی آزمون ته نشینی سوسپانسیونهای تهیه شده از الکلهای مختلف پس از ۳۰ روز (غلظت تیتانیا ۱۰ گرم بر لیتر). ۶۱
- شکل ۴-۷- نمودار ستونی آزمون ته نشینی سوسپانسیونهای بوتانلی حاوی غلظتهای مختلف TEA پس از ۳۰ روز (غلظت تیتانیا ۱۰ گرم بر لیتر). ۶۴
- شکل ۴-۸- تغییرات هدایت الکتریکی سوسپانسیون بوتانلی با غلظت ۱۰ g/l تیتانیا بر حسب میزان افزودنی TEA. ۶۵
- شکل ۴-۹- طیفهای به دست آمده از آزمایش FT-IR پودر جدا شده از سوسپانسیون بوتانلی بدون افزودنی و حاوی میزان بهینه افزودنی TEA. ۶۷
- شکل ۴-۱۰- نمودار تغییرات پتانسیل زتای نانو ذرات تیتانیای موجود در سوسپانسیون بر حسب غلظت TEA. ۶۸
- شکل ۴-۱۱- نمودار هدایت الکتریکی و پتانسیل زتا بر حسب غلظت افزودنی TEA. ۶۹
- شکل ۴-۱۲- نمودار تغییرات وزن پوششهای الکتروفوریتیک ایجاد شده بر روی زیرلایه های Ti، MAO 25 mA/cm<sup>2</sup> و MAO 50 mA/cm<sup>2</sup> در ولتاژهای مختلف رسوب نشانی. ۷۱
- شکل ۴-۱۳- نمودار تغییرات ضخامت پوششهای الکتروفوریتیک ایجاد شده بر روی زیرلایه های Ti، MAO 25 mA/cm<sup>2</sup> و MAO 50 mA/cm<sup>2</sup> در ولتاژهای مختلف رسوب نشانی. ۷۵
- شکل ۴-۱۴- نمایش شماتیک نحوه تغییرات دانسیته فشردگی پوشش بر حسب زمان در ولتاژهای مختلف. ۷۷
- شکل ۴-۱۵- نمودار تغییرات دانسیته فشردگی پوششهای ایجاد شده بر روی زیرلایه های مختلف با گذشت زمان در ولتاژهای مختلف رسوب نشانی. ۸۰
- شکل ۴-۱۶- نمودار تغییرات دانسیته فشردگی پوششها با گذشت زمان برای زیرلایه های مختلف در ولتاژ ثابت. ۸۲
- شکل ۴-۱۷- منحنی تغییرات دانسیته جریان رسوب نشانی الکتروفوریتیک بر روی زمینه تیتانیم خالص. ۸۳
- شکل ۴-۱۸- منحنی تغییرات دانسیته جریان رسوب نشانی الکتروفوریتیک در ولتاژ ۴۰ بر روی زیرلایه های مختلف. ۸۴
- شکل ۴-۱۹- طیف پراش اشعه X برای پوشش حاصل از فرآیند الکتروفوریتیک در ولتاژ ۴۰ و زمان ۵ دقیقه. ۸۶
- شکل ۴-۲۰- نمودار ستونی استحکام چسبندگی پوششهای الکتروفوریتیک به دست آمده از ولتاژ ۲۰ و زمان ۳ دقیقه بر روی زمینه های مختلف. ۸۷
- شکل ۴-۲۱- تصویر SEM پوشش حاصل از فرآیند اکسیداسیون میکروآرک ایجاد شده در دانسیته جریان الف (۵۰ mA/cm<sup>2</sup>) و ب (۲۵ mA/cm<sup>2</sup>). ۸۸
- شکل ۴-۲۲- بررسی تأثیر ولتاژ اعمالی بر روی ساختار ترکهای پوشش الکتروفوریتیک ایجاد شده در زمان ۳ دقیقه. الف، ب، ج) ۲۰ ولت. د، ه، و) ۴۰ ولت. ز، ح، ط) ۶۰ ولت. ۹۱
- شکل ۴-۲۳- تأثیر عملیات حرارتی بر روی ساختار ترکهای پوشش الکتروفوریتیک ایجاد شده در ولتاژ ۲۰ ولت و زمان ۳ دقیقه بر روی زیرلایه های الف، ب) Ti. ج، د) MAO25. ه، و) MAO50. ۹۲

- شکل ۴-۲۴- بررسی تأثیر ولتاژ رسوب نشانی بر ریزساختار و نحوه چینش ذرات پوشش به دست آمده بر روی زمینه MAO25 در زمان ۳ دقیقه در ولتاژ الف) ۲۰ ب) ۴۰ و ج) ۶۰ ولت. .... ۹۳
- شکل ۴-۲۵- ریزساختار پوشش‌های الکتروفوریتیک ایجاد شده در زمان‌های الف) ۱ ب) ۳ و ج) ۵ دقیقه در ولتاژ ۴۰. .... ۹۵
- شکل ۴-۲۶- ریزساختار پوشش‌های به دست آمده از الف) سوسپانسیون بدون افزودنی ب) سوسپانسیون با افزودنی TEA به میزان بهینه (۱/۵ گرم بر لیتر) و ج) سوسپانسیون با افزودنی بیش از میزان بهینه (۳ گرم بر لیتر) در ولتاژ ۴۰ و زمان ۳ دقیقه. .... ۹۶
- شکل ۴-۲۷- تأثیر عملیات حرارتی بر روی ریزساختار پوشش الکتروفوریتیک بر روی زمینه MAO25. الف، ب) ۲۰ ولت. ج، د) ۶۰ ولت. الف، ج) قبل از عملیات حرارتی. ب، د) بعد از عملیات حرارتی. .... ۹۸
- شکل ۴-۲۸- منحنی‌های پتانسیو دینامیک تیتانیم خالص و تیتانیم‌های حاوی پوشش MAO در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl. .... ۱۰۰
- شکل ۴-۲۹- منحنی نایکوئیست تیتانیم خالص و تیتانیم‌های حاوی پوشش MAO در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl. .... ۱۰۱
- شکل ۴-۳۰- مدار الکتریکی مورد استفاده برای تطبیق داده‌های امپدانس. .... ۱۰۱
- شکل ۴-۳۱- انطباق مدار معادل استفاده شده با داده‌های تجربی نمودارهای بُد و نمودار امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه Ti. .... ۱۰۲
- شکل ۴-۳۲- نمودار پتانسیو دینامیک پوشش الکتروفوریتیک ایجاد شده در زمان ۳ دقیقه و ولتاژ ۲ بر روی زمینه‌های مختلف در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl. .... ۱۰۳
- شکل ۴-۳۳- نمودار پلاریزاسیون پوشش‌های الکتروفوریتیک ایجاد شده در ولتاژ ۲۰ ولت و زمان‌های ۳ و ۵ دقیقه بر روی زمینه MAO 25. .... ۱۰۴
- شکل ۴-۳۴- تصویر SEM پوشش بهینه (زیرلایه MAO  $(25 \text{ mA/cm}^2)$ ) و ولتاژ ۲۰ و زمان ۳ دقیقه برای فرآیند الکتروفوریتیک (عملیات حرارتی شده به مدت ۲ ساعت در دمای  $800^\circ\text{C}$ ). .... ۱۰۶
- شکل ۴-۳۵- تغییرات طیف جذب متیلن آبی در اثر تجزیه کنندگی پوشش تیتانیا در زمانهای مختلف از قرارگیری در معرض پرتو UV. .... ۱۰۷
- شکل ۴-۳۶- تجزیه رنگ متیلن بلو توسط لایه نازک نانوکریستالی  $\text{TiO}_2$  توسط تابش نور UV و در حضور اکسیژن. .... ۱۰۷
- شکل ۴-۳۷- تجزیه کنندگی فتوکاتالیستی پوشش تیتانیای حاصل از فرآیند EPD در دو حالت عملیات حرارتی نشده و عملیات حرارتی شده در دمای ۸۰۰ به مدت ۲ ساعت. .... ۱۰۸



## فهرست جداول

- جدول ۳-۱- ترکیب شیمیایی فلز تیتانیم به کار گرفته شده به عنوان زیرلایه. .... ۴۳
- جدول ۳-۲- مشخصات پودر تیتانیا به کار برده شده در پژوهش. .... ۴۳
- جدول ۳-۳- مشخصات حلال مورد استفاده در سوسپانسیون فرآیند رسوب نشانی الکتروفوریتیک. .... ۴۴
- جدول ۴-۱- ترکیب عناصر موجود در پوشش اکسیداسیون میکروآرک. .... ۵۹
- جدول ۴-۲- وزن پوششهای الکتروفوریتیک ایجاد شده بر روی زیرلایه‌های الف (Ti ب)  $25 \text{ mA/cm}^2$  MAO و ج)  $50 \text{ MAO}$   $\text{mA/cm}^2$  در ولتاژها و زمانهای مختلف رسوب نشانی (اعداد بر حسب میلی گرم است). .... ۷۰
- جدول ۴-۳- ضخامت پوششهای الکتروفوریتیک ایجاد شده بر روی زیرلایه های الف (Ti ب)  $25 \text{ mA/cm}^2$  MAO و ج)  $50 \text{ mA/cm}^2$  در ولتاژها و زمانهای مختلف رسوب نشانی بر حسب میکرومتر. .... ۷۴
- جدول ۴-۴- دانسیته فشردگی پوششهای الکتروفوریتیک ایجاد شده بر روی زیرلایه های الف (Ti ب)  $25 \text{ mA/cm}^2$  MAO و ج)  $50 \text{ mA/cm}^2$  در ولتاژها و زمانهای مختلف رسوب نشانی (درصد). .... ۷۹
- جدول ۴-۵- مقادیر عددی استحکام چسبندگی پوششهای الکتروفوریتیک به دست بر روی زمینه های مختلف. .... ۸۶
- جدول ۴-۶- مقادیر عددی پارامترهای خوردگی زیرلایه های مختلف در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl. .... ۹۹
- جدول ۴-۷- مقادیر مقاومت خوردگی (Rp) تیتانیم خالص و تیتانیم‌های حاوی پوشش MAO در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl. .... ۱۰۲
- جدول ۴-۸- مقادیر نرخ خوردگی و دانسیته جریان خوردگی پوشش الکتروفوریتیک ایجاد شده در زمان ۳ دقیقه و ولتاژ ۲ بر روی زمینه های مختلف در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl. .... ۱۰۳
- جدول ۴-۹- مقادیر عددی پارامترهای خوردگی مربوط به نمودار پلاریزاسیون پوششهای الکتروفوریتیک ایجاد شده در ولتاژ ۲۰ ولت و زمان‌های ۳ و ۵ دقیقه بر روی زمینه  $25 \text{ MAO}$ . .... ۱۰۴

# فصل اول

## مقدمه

فیلم‌های دی‌اکسیدتیتانیم با کاربردهای فراوان و گسترده از جمله کاربردهای الکتریکی، فتوکاتالیستی، سیستم‌های الکتروشیمیایی، باتری‌های لیتیومی، سلول‌های خورشیدی، پیل‌های سوختی و سنسورهای گازی و ... دارای اهمیت فراوان هستند.

روش‌های گوناگونی از جمله کند و پاش<sup>۱</sup>، رسوب‌دهی بخار شیمیایی، رسوب‌دهی پرتو الکترونی و رسوب‌دهی فاز مایع و روش سل ژل برای ایجاد پوشش‌های  $TiO_2$  به کار رفته است.

رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک به دلیل سادگی روش، ارزان بودن تجهیزات، کنترل آسان ضخامت فیلم و امکان طراحی هندسه‌های پیچیده در سال‌های اخیر توجه زیادی را در ایجاد فیلم‌های سرامیکی با ضخامت بالا به خود جلب کرده است.

اساس روش EPD بر مبنای حرکت ذرات باردار داخل سوسپانسیون به طرف الکترود با بار مخالف تحت تأثیر یک میدان الکتریکی و سپس رسوب و انعقاد ذرات و تشکیل لایه چگال است.

این فرآیند بستگی به قابلیت پراکنده شدن پودر مورد استفاده، پایداری سوسپانسیون، تحرک الکتروفوریتیک ذره و نیروی برهم‌کنش ذرات دارد. بنابراین خاصیت کلوییدی سوسپانسیون از اهمیت بالایی برخوردار است. در کل، سوسپانسیون‌های با پراکندگی زیاد و ذرات با بار الکتریکی بالا پوشش‌های با دانسیته فشردگی بالاتری تولید می‌کنند. تهیه سوسپانسیون‌های کلوییدی پایدار از پودر

---

<sup>1</sup> sputtering

سرامیکی نیاز به ملاحظات دقیق در فاکتورهای دخیل از جمله انتخاب حلال، افزودن پلی الکترولیت پراکنده‌ساز و بایندر، پتانسیل زتا، مقدار pH، مقاومت یونی و شرایط شیمیایی سطح و پوشش دارد. رسوب‌دهی با استفاده از حلال آبی ممکن است منجر به بروز مشکلاتی از جمله شروع الکترولیز از ولتاژهای پایین گردد. الکترولیز باعث تشکیل حباب می‌گردد که دلیل اصلی بروز حفرات در رسوب است.

معمولاً برای افزایش تراکم پوشش و بهبود استحکام مکانیکی آن نیاز به یک مرحله عملیات حرارتی بعد از پوشش‌دهی می‌باشد. پوشش‌های الکتروفوریتیک معمولاً به دلیل ایجاد تنش کششی در سطح حین خشک شدن ترک می‌خورند. میزان این تنش برای پوشش‌های نانوساختار به دلیل بیشتر بودن فشار موئینگی، بالاتر است. این ترک‌ها در مرحله عملیات حرارتی به دلیل افزایش دانسیته پوشش عریض‌تر می‌شوند. کنترل فرآیند و افزودن فاز واسط می‌تواند تا حدی از بروز ترک‌ها جلوگیری کند. همچنین محدودیتی که زمینه فلزی در بالا بردن دمای عملیات حرارتی ایجاد می‌کند باعث می‌شود که دمای عملیات حرارتی برای سیستم پوشش‌سرامیکی کافی نباشد و بنابراین تفاوت در ضریب انبساط حرارتی زمینه فلزی و پوشش‌سرامیکی باعث کاهش چسبندگی فیلم می‌شود. گاهی با استفاده از عملیات مکانیکی مانند سندبلاست و یا اچ شیمیایی چسبندگی پوشش الکتروفوریتیک را افزایش می‌دهند. در مورد پوشش‌های تیتانیا بر روی زمینه تیتانیومی، افزودن فاز واسط اکسیدی برای افزایش استحکام پیوند پیشنهاد شده است.

در این تحقیق فرآیند اکسیداسیون میکروآرک با استفاده از جریان مستقیم بر روی تیتانیم خالص انجام گرفته است. پوشش حاصل به عنوان زیرلایه برای رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک نانوذرات تیتانیا مورد استفاده قرار گرفته است. پوشش‌های حاصل از فرآیند اکسیداسیون میکروآرک غالباً زبر و

متخلخل بوده و با کنترل فرآیند می‌توان به تخلخل‌های به اندازه دلخواه رسید. این فاز واسط از نوع پوشش‌های تبدیلی است و چسبندگی بالایی به زمینه دارد و از آنجایی که اکسیدی است، اختلاف ضریب انبساط حرارتی کمی با پوشش الکتروفوریتیک دارد. به علاوه وجود تخلخل‌ها و ترک‌های نانومتری می‌تواند از طریق افزایش سطح مؤثر، نیروی محرکه سینترینگ را بالا برده و استحکام پیوند نانوذرات تیتانیا با زمینه را بعد از عملیات حرارتی افزایش دهد. پیش‌بینی می‌شود که مجموعه این عوامل در بهبود ساختار و خواص مکانیکی و خوردگی پوشش نهایی الکتروفوریتیک مؤثر باشند.