

تولید پوشش فوق آب‌گریز کامپوزیتی نیکل-نانولوله‌های کربنی: مقایسه تاثیر روش آب‌گریز کردن بر خواص پوشش

استادیار، گروه مهندسی مواد، ساخت و تولید، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران، h.rasouli@uma.ac.ir
دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک (ساخت و تولید)، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران، eng.ali.esmaeili@gmail.com

حسنعلی رسولی*
علی اسمعیلی

چکیده

پوشش‌های فوق آب‌گریز به دلیل خواص عالی و کاربردهای عملی گسترده، در سال‌های اخیر به یک موضوع تحقیقاتی مهم تبدیل شده‌اند. در پژوهش حاضر پوشش کامپوزیتی نیکل-نانولوله‌های کربنی، به دو روش: الف) افزایش زبری و ب) استفاده از ماده با انرژی سطحی کم (اسید استئاریک) اصلاح سطح شد و تاثیر دو روش بر خواص پوشش با یکدیگر مقایسه شد. مورفولوژی، زاویه ترشوندگی و مقاومت خوردگی پوشش تهیه شده به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، وسیله اندازه‌گیری زاویه تماس و دستگاه پتانسیواستات ارزیابی شد. نتایج حاصل نشان داد که زاویه تماس قطره آب ۴ میکرولیتری روی پوشش کامپوزیتی اصلاح شده با اسید استئاریک، به ۱۵۷ درجه رسید که نشان‌دهنده خاصیت فوق آب‌گریزی پوشش است و در همین راستا، چگالی جریان و نرخ خوردگی پوشش فوق، بیش از ۹۷ درصد کاهش را نسبت به پوشش کامپوزیتی اصلاح شده با افزایش رافنس نشان داد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت حضور اسید استئاریک در پوشش فوق آب‌گریز می‌تواند به عنوان یک مانع در برابر نفوذ یون‌های خوردنده به سطح بستر عمل کرده و نرخ خوردگی را کاهش دهد.

واژه‌های کلیدی: رسوب‌دهی الکتریکی، فوق آب‌گریزی، نانولوله‌های کربنی، استئارات نیکل، مقاومت خوردگی، پلاریزاسیون.

Production of superhydrophobic nickel-carbon nanotubes composite coating: Comparing the effect of hydrophobicity enhancement process on coating properties

H. A. Rasouli
A. Esmaeili

Department of Materials & Manufacturing Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
Department of Mechanical Engineering (Manufacturing), University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

Abstract

In the recent years, superhydrophobic coatings have attracted considerable research attention due to their excellent properties and wide practical applications. In the present study, the surface of nickel-carbon nanotube composite coating was modified by two methods: A) Increasing the roughness, and B) Modification with low-surface-energy material (Stearic Acid = SA). The morphology, wetting angle and corrosion resistance of the prepared coatings were examined by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), contact angle measuring instrument and potentiostat, respectively. The results showed that the contact angle of the 4 microliter water drop on the composite coating modified with SA reached 157 degrees, which indicates the superhydrophobicity of the coating. The current density and corrosion rate of the SA modified coating showed a reduction of more than 97% compared to the highly roughness coating. It was concluded that, the presence of the SA in super hydrophobic coating can act as a barrier against the penetration of corrosive ions through the coating and consequently can reduce the corrosion rate.

Keywords: Electrodeposition, Superhydrophobicity, Carbon nanotubes, Nickel Stearate, Corrosion resistance, Polarization.

۱- مقدمه

پوشش با محیط، به میزان قابل توجهی، سرعت خوردگی را کاهش می‌دهند [۲]. سطوح آب‌گریز کاربردهای گسترده‌ای در صنایع و علوم مرتبط با مهندسی مکانیک، نظیر کاهش نیروی پسا، تولید سطوح خود تمیز شونده و ضد یخ‌زدگی در بدنه هواپیما دارد [۳]. یک سطح آب-گریز به دو روش «افزایش زبری سطح» و «اصلاح سطح توسط موادی با انرژی سطحی پایین» قابل دست‌یابی است [۴]. اثر زبری بر آب-گریزی سطوح توسط مدل ونزل^۱ و مدل کسی-باکستر^۲ توصیف شده است. زمانی که یک قطره مایع روی یک سطح جامد زبر قرار می‌گیرد، ممکن است یک فصل مشترک همگن و یکنواخت ایجاد کند و یا یک فصل مشترک ناهمگن و غیر یکنواخت تشکیل دهد. اگر فصل مشترک

افزایش عمر قطعات مهندسی، همواره مورد توجه محققین بوده است. افزایش روزافزون قیمت مواد اولیه، اهمیت این توجه را دو چندان کرده است. ایجاد پوشش‌های مقاوم به خوردگی و سایش بخش مهمی از این تحقیقات را تشکیل می‌دهد و روش‌های متنوعی برای تولید این نوع پوشش‌های محافظ معرفی شده و توسعه پیدا کرده‌اند [۱]. هر کدام از روش‌های پوشش‌دهی، منجر به بهبود بخشی از خواص فیزیکی، شیمیایی و یا مکانیکی قطعه می‌شوند. از طرف دیگر پارامترهای مختلفی، روی کیفیت عملکرد پوشش تاثیر می‌گذارند. یکی از پارامترهای موثر بر رفتار خوردگی یک پوشش، میزان ترشوندگی آن است. مطالعات نشان داده است که پوشش‌های آب‌گریز مقاومت خوردگی بالاتری نسبت به پوشش‌های آبدوست از خود نشان می‌دهند. این پوشش‌ها، با ایجاد خاصیت آب‌گریزی و کاهش سطح تماس

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: h.rasouli@uma.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۰۱

¹ Wenzel

² Cassie – Baxter

همگن باشد، مایع کاملاً در تماس با سطح قرار می‌گیرد و هیچگونه حباب هوایی بین دو فاز تشکیل نمی‌شود. به عبارت دیگر یک فصل مشترک ناهمگن زمانی است که حباب‌های هوا بین دو فاز جامد و مایع به دام بیفتند و سه فاز در تماس با یکدیگر قرار گیرند [۵]. در مورد یک فصل مشترک همگن، ونزل پیشنهاد کرد که زاویه تماس مایع با یک سطح زیر با زاویه تماس آن با یک سطح صاف متفاوت است. از این رو وی معادله زاویه تماس یانگ را جهت اضافه کردن اثر زبری سطح اصلاح کرد که در معادله (۱) و (۲) آورده شده است:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_0 \quad (1)$$

$$r = A_{SL} / A_F \quad (2)$$

در این معادله، θ_w زاویه تماس برای یک سطح زیر، θ_0 زاویه تماس برای یک سطح صاف (زاویه تماس یانگ) و r فاکتور زبری برابر با نسبت مساحت سطح واقعی فصل مشترک جامد-مایع (A_{SL}) به مساحت سطح آن روی یک سطح صاف (A_F) است. شکل ۱- الف مدل ارائه شده توسط ونزل را نشان می‌دهد. او پیشنهاد کرد که در مورد سطح ناهموار، حفره‌ها نیز توسط مایع خیس می‌شوند. این مدل نشان می‌دهد که برای یک سطح آب دوست ($\theta < 90^\circ$ ، $r > 1$)، افزایش زبری سطح منجر به افزایش آب دوستی می‌شود در حالی که در مورد سطح آب-گریز با افزایش زبری ($\theta > 90^\circ$ ، $r > 1$)، آب‌گریزی افزایش می‌یابد [۶]. کسی-باکستر مدلی ارائه کردند که فرض می‌کند قطرات به جای نفوذ به آنها، روی نوک ساختارهای ناهموار قرار می‌گیرند. آنها استدلال کردند که یک مایع پخش شده روی سطح، فصل مشترک جامد و بخار را از بین می‌برد و تشکیل فصل مشترک جامد-مایع و مایع-بخار رخ می‌دهد. یک قطره در مدل کسی-باکستر را می‌توان در شکل ۱-ب مشاهده کرد.



شکل ۱- حالت‌های مختلف مدل ترشوندگی، الف) مدل ونزل و ب) مدل کسی-باکستر

بر اساس این مدل، زاویه تماس ظاهری روی یک سطح ناهمگن را می‌توان توسط معادله ۳ و ۴ بدست آورد:

$$\cos \theta_{CB} = f_S \cos \theta_C + f_G \cos \theta_G \quad (3)$$

$$\cos \theta_{CB} = -1 + f_S(1 + \cos \theta_C), f_S + f_G = 1 \quad (4)$$

که در آن f_S کسر مساحت قطره مایع در تماس با سطح جامد و f_G کسری سطح قطره مایع در تماس با هوای محبوس شده در حفره‌ها است. علاوه بر این، θ_C و θ_G به ترتیب زوایای تماس قطرات روی سطح صاف جامد و در هوا هستند. هر دو مدل ونزل و کسی-باکستر نشان می‌دهند که زبری، زاویه تماس قطرات و در نتیجه آب‌گریزی سطح آب‌گریز را افزایش می‌دهد. با این حال، انتخاب مدل به زاویه تماس قطرات روی سطح صاف و مقدار زبری بستگی دارد. به عنوان مثال، برای مقدار بسیار زیاد ضریب زبری r و زاویه تماس θ_C روی یک سطح صاف، مدل ونزل به $\theta_w = 180^\circ$ منجر می‌شود که عملاً امکان

پذیر نیست زیرا قطره باید با سطح تماس فیزیکی داشته باشد در حالی که این مقدار به دست آمده به حالت خشک شدن کامل سطح اشاره دارد. بنابراین، مدل کسی-باکستر نمایش بهتری از چنین سطحی ارائه می‌دهد. از سوی دیگر، برای سطوح آب‌گریز که زاویه تماس روی سطح صاف کمی بالای 90° درجه دارند، نباید حضور فصل مشترک هوا-مایع را در نظر گرفت و از این رو مدل ونزل نمایش بهتری خواهد بود. اگر شرایطی فرض شود که $\theta_w = \theta_{CB}$ ، مقدار زاویه تماس سطح صاف برابر است با:

$$\cos \theta_C = -1 + f_S/r - f_S \quad (5)$$

که به عنوان زاویه تماس بحرانی شناخته می‌شود. اهمیت زاویه بحرانی این است که برای زاویه تماس بالاتر از زاویه بحرانی، مدل کسی-باکستر باید مدلی برای توضیح رفتار خیس شدن باشد در حالی که برای مقادیر کمتر از مقدار بحرانی باید از مدل ونزل بهره برد [۷]. در بسیاری از موارد می‌تواند ابتدا پوششی با زبری بالا ایجاد شود؛ سپس با گذشت زمان و برهم‌کنش سطح پوشش با هوا، ترکیب شیمیایی سطح رسوب‌دهی شده تغییر نماید و سطح اصلاح شده، خواص آب‌گریزی از خود نشان دهد.

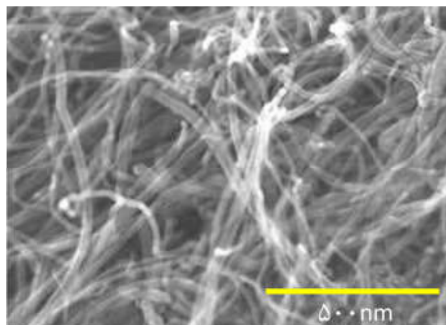
در میان انواع پوشش‌های فلزی، آبکاری نیکل کاربرد گسترده‌ای را به خود اختصاص داده است. زیرا فلز نیکل، به عنوان یک ماده مهندسی مهم، دارای خواص سختی بالا، مقاومت در برابر سایش و خوردگی است [۸]. برای بهبود عملکرد پوشش‌های نیکل نیز استفاده از پوشش‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی توسعه یافته است. تحقیقات نشان داده‌اند که کامپوزیت‌های زمینه نیکلی از خواص بهتری نسبت به پوشش‌های نیکل خالص برخوردارند [۹]. روش رسوب‌دهی الکتریکی، رایج‌ترین روش ایجاد پوشش‌های پایه‌ی نیکلی است که نسبت به روش‌های دیگر ارزان‌تر و ساده‌تر و کنترل آن راحت‌تر است [۱۰ و ۱۱]. با این روش می‌توان نیکل را روی سطوح بسیاری از فلزات و بسترهای که رسانایی الکتریکی داشته باشند رسوب داد. با کنترل متغیرهای رسوب‌دهی مانند ولتاژ، جریان الکتریکی، دما، زمان، pH و نیز استفاده از افزودنی‌های مختلف می‌توان مورفولوژی و خواص پوشش را تغییر داد [۱۲ و ۱۳]. هنگ^۱ و همکارانش [۱۴] پوشش نیکل با ساختار سلسله مراتب میکرو-نانو را در چگالی جریان‌ها و مدت زمان‌های مختلف در حمام کلریدی تهیه کردند و به این نتیجه رسیدند که در چگالی جریان‌های پایین و زمان رسوب‌دهی بالا، آرایه‌ای از نانومخروط‌های آب‌گریز تشکیل می‌شود. ژو^۲ و همکارانش نیز [۱۵] توانستند نانوذرات نیکل و نانولوله‌های کربنی را برای اولین بار به فیلم‌های کربن شبه الماسی (DLC)^۳ اضافه کنند و موفق به تولید یک فیلم نانوکامپوزیت فوق آب-گریز (زاویه تماس $158/8^\circ$ درجه با قطره آب) و مقاوم به خوردگی از طریق رسوب الکتروشیمیایی یک مرحله‌ای تحت فشار اتمسفر و دمای پایین شوند. آن‌ها آب‌گریزی پوشش را به ساختار سلسله مراتب در مقیاس میکرو-نانو نسبت دادند. در مطالعات دیگری تاثیر ذرات تقویت کننده‌ی مختلفی مانند اکسیدها [۱۶]، نیتrideها [۱۷]، سولفیدها

¹ Hang

² Zhou

³ Diamond-Like Carbon

مقدار ۴ ثابت نگه داشته شد. مقادیر pH محلول با استفاده از pH متر ساخت شرکت طیف آزما طب مدل TAT-PVT515 اندازه‌گیری شد. رسوب الکتروشیمیایی به روش اعمال پله‌ای پتانسیل انجام شد. مشخصات حمام و شرایط رسوب‌دهی پوشش کامپوزیتی نیکل-MWCNT در جدول ۱ آورده شده است. پوشش کامپوزیتی



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از MWCNT.

جدول ۱- مشخصات حمام و پارامترهای ایجاد پوشش

واحد	مقدار	مشخصه	چگالی جریان اعمالی
mol/lit	۱	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
mol/lit	۰/۵	H_3BO_3	
mol/lit	۱/۵	NH_4Cl	
g/lit	۳	نانولوله کربنی (MWCNT)	
g/lit	۰/۰۳	سدیم دودسیل سولفات (SDS)	
-	۴	pH	
°C	۶۰	دما	
A/dm^2	۶	پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT طی یک مرحله رسوب‌دهی	
A/dm^2	۵	پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT طی دو مرحله رسوب‌دهی	

Ni-MWCNT به دو طریق اصلاح سطح شد: ۱- افزایش زبری و ۲- اصلاح سطح با اسید استتاریک. جهت افزایش زبری، ابتدا رسوب‌دهی در چگالی جریان ۶ آمپر بر دسی‌متر مربع (۰/۹V) به مدت ۲۰ دقیقه و سپس بلافاصله به مدت ۱ دقیقه در چگالی جریان ۵ آمپر بر دسی-متر مربع (۰/۸۵V) بر روی بستر مسی با غلظت ۳ گرم بر لیتر نانولوله کربنی اعمال شد.

برای اصلاح سطح با اسید استتاریک، پوشش کامپوزیتی تهیه شده وارد محلول اتانولی حاوی ۰/۰۱ مولار Ni^{2+} و ۰/۰۶ مولار SA شد (شکل ۳). در این فرایند، الکتروود اصلاح شونده، الکتروود کاتد بوده و از ورق نیکل به‌عنوان الکتروود آند استفاده شد. ولتاژ DC ثابت در طوب فرایند رسوب‌دهی به نمونه اعمال شد.

[۱۵]، کاربیدها [۱۸]، افزودنی‌های پلیمری [۱۹]، نانو ذرات الماس و گرافن [۲۰]، نانولوله کربنی [۲۱] بر مورفولوژی پوشش زمینه نیکلی و خواص آب‌گریزی و خوردگی پوشش را ارزیابی کرده‌اند. مروری بر منابع نشان می‌دهد که تولید پوشش‌های آب‌گریز نیکل-نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNT)^۱ کمتر مورد توجه قرار گرفته است و عمده‌ی تحقیقات صورت گرفته در مورد این پوشش‌ها معطوف به خواص مکانیکی آن‌ها بوده است [۹]. به همین جهت در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT توسط اصلاح سطح با افزایش زبری و نیز اصلاح با استفاده از مواد با انرژی سطحی کم تولید شد و خواص خوردگی و آب‌گریزی پوشش‌های ایجاد شده بررسی شده است.

۲- مواد و روش آزمایش

۲-۱- رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پوشش

برای رسوب‌دهی الکتروشیمیایی Ni-MWCNT، ورق‌های مسی به عنوان زیرلایه و ورق نیکل (با خلوص ۹۹/۹۹٪) به عنوان آند استفاده شدند. قبل از عملیات رسوب‌دهی، زیرلایه‌های مسی به روش پولیش مکانیکی به ترتیب توسط سنباده با شماره‌های ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ سنباده‌زنی شدند. نمونه‌ها بعد از پولیش توسط آب مقطر دو بار تقطیر شسته شده و در معرض دمش هوای گرم خشک شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه تحت عملیات فراصوتی (مدل Cleaner Ultrasonic-60 W) در استون چربی‌زدایی شدند و پس از شستشو با آب مقطر، سطح نمونه‌ها به مدت ۳۰ ثانیه در محلول ۱۰ درصد وزنی اسید هیدروکلریک فعالسازی و پس از شستشو با آب مقطر، وارد حمام رسوب‌دهی الکتروشیمیایی شدند.

نانولوله‌های کربنی چندجداره مورد استفاده، محصول شرکت نوترینو^۲ می‌باشد که دارای گروه عاملی کربوکسیل (COOH) جهت آب دوست شدن در حمام رسوب‌دهی می‌باشد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانولوله کربنی با طول ۱۰-۳۰ میکرومتر و قطر خارجی ۲۰-۱۰ نانومتر در شکل ۲ نشان داده شده است. سایر مواد شیمیایی استفاده شده دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک^۳ خریداری شدند. در حمام فوق از کلرید نیکل شش آبه برای تأمین یون نیکل، اسید بوریک جهت ثابت نگه داشتن pH حمام و از آمونیوم کلرید به‌عنوان اصلاح کننده کریستال و از ترکیب سدیم دودسیل سولفات (SDS)^۴ جهت پراکندگی و جلوگیری از آگلومره شدن نانولوله‌های کربنی استفاده شد. قبل از آغاز رسوب‌دهی، جهت پخش نانولوله‌های کربنی در محلول، سوسپانسیون حاوی این نانولوله‌ها به مدت ۲۰ دقیقه توسط دستگاه اولتراسونیک ساخت شرکت Topsonics (مدل Ultrasonic Homogenizer-400W-20KHz) تحت امواج فراصوتی با توان ۲۰۰ وات قرار گرفت. در طول رسوب‌دهی، دمای حمام ثابت نگه داشته شد. pH محلول اندازه‌گیری شد و برابر با ۲/۸ بود که جهت افزایش pH از هیدروکسید آمونیوم استفاده و در

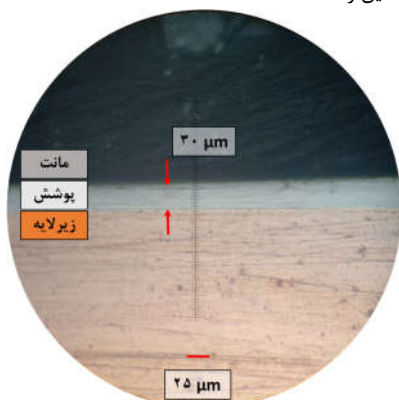
^۱ Multiwalled Carbon Nanotubes

^۲ Neutrino

^۳ Merck

^۴ Sodium Dodecyl Sulfate

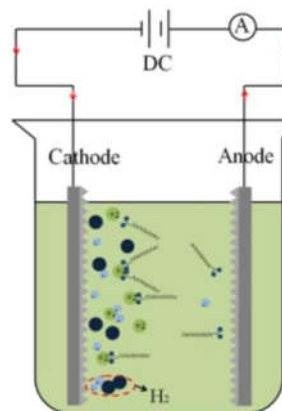
جریان آبکاری دارد به طوریکه افزایش زمان آبکاری باعث افزایش میزان فلز رسوب شده بر روی زیرلایه و به تبع آن افزایش ضخامت پوشش می شود. ضخامت پوشش ایجاد شده با جریان مستقیم برای پوشش کامپوزیتی نیکل-MWCNT، با کمک نرم افزار Digimizer، ۳۰ میکرومتر تخمین زده شد.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT تولید شده.

۳-۲- پوشش اصلاح شده توسط افزایش زبری

شکل ۵ تصویر FE-SEM نمونه‌ای از پوشش‌های کامپوزیتی Ni-MWCNT تولید شده را نشان می‌دهد. شکل ۵- الف مورفولوژی پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT را پس از طی یک مرحله رسوب-دهی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان گفت که مورفولوژی پوشش در حضور نانولوله‌های کربنی به طور یکنواخت با ذرات کروی شکل به دست آمده است که در تصویر با بزرگنمایی بیشتر (مقیاس ۲۰۰nm) نفوذ نانولوله‌ها در ماتریس نیکل به وضوح دیده می‌شود و به عبارتی می‌توان گفت که نانولوله‌های کربنی توسط لایه‌ای از نیکل پوشیده شده‌اند. مکانیزمی که می‌توان برای رسوب‌دهی ارائه داد به این صورت است که نانولوله‌های کربنی ابتدا در زمینه نیکل قرار گرفته و سپس به دلیل رسانایی بالای نانولوله‌های کربنی، فرآیند رسوب‌دهی هم بر زیرلایه و هم بر نانولوله‌های به دام افتاده در پوشش اتفاق می‌افتد [۲۲]. به عبارتی دیگر، در طی رسوب‌دهی الکتریکی، یون‌های نیکل بر روی کاتد احیا می‌شوند و نانولوله‌های نزدیک به کاتد به لایه‌ی فلزی در حال رشد وارد می‌شوند و حضور SDS که یک فعال‌ساز سطحی با بار منفی است در سطح MWCNT نیز باعث جذب فیزیکی یون‌های مثبت Ni^{2+} روی آن‌ها می‌شود و در نتیجه‌ی اعمال ولتاژ مناسب، نانولوله‌ها جذب قطب منفی (کاتد) یعنی بستر پوشش می‌شوند. شمایی از این مکانیزم پیشنهادی در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۳- تصویر شمایی فرآیند رسوب‌دهی با اصلاح سطح توسط SA.

۳-۲- بررسی پوشش

مورفولوژی پوشش با استفاده از میکروسکوپ FE-SEM ساخت شرکت TESCAN مدل MIRA3 بررسی شد. میکروسکوپ ذکر شده مجهز به طیف سنج انرژی تفرق اشعه‌ی ایکس است که قطر اشعه‌ی آن ۱۰۰ نانومتر و ولتاژ کاری آن ۱۵ کیلوولت می‌باشد. برای بررسی مقاومت خوردگی نمونه‌ها از روش آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)^۱ استفاده شد. برای انجام آزمون خوردگی نیز از دستگاه پتانسیواستات ساخت شرکت کیان شاردانش (مدل Radstat 1A) استفاده شد. سل سه الکترودی بدین منظور تهیه شد که در آن الکترود نقره/کلرید نقره اشباع از KCl به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. برای تهیه الکترود کار، تمام قسمت‌های نمونه به غیر از سطحی به ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ با استفاده از لاک پوشانده شد. از محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم به عنوان محیط خورنده استفاده شد. از یک ورق فولاد زنگ نزن ۳۰۴ نیز به عنوان الکترود کمکی استفاده شد. برای هر نمونه مدت زمان ۲۰ دقیقه جهت پایداری پتانسیل انتخاب شده و روبش پتانسیل از مقدار ۲۵۰ mV تا ۵۰۰ mV+ نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ روبش ۱ mV/s برای دریافت نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک تنظیم شد. زاویه تماس پوشش‌های تولید شده با آب نیز با چکاندن قطره آب ۴ میکرولیتر در دمای اتاق و عکس‌برداری توسط میکروسکوپ دیجیتال ساخت شرکت Euroscope و استفاده از نرم افزار Digimizer انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ضخامت پوشش کامپوزیتی تولید شده

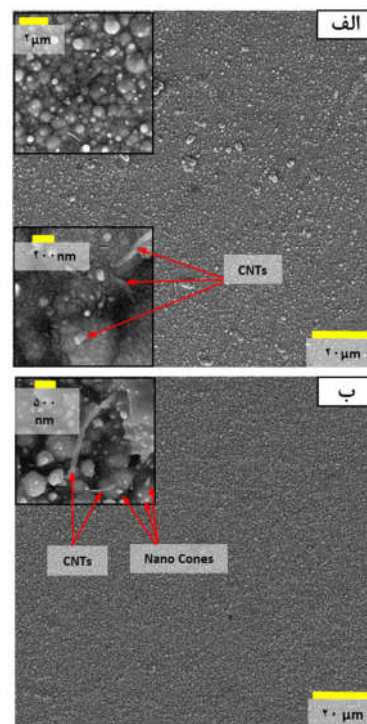
تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش کامپوزیتی تولید شده در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به قوانین فارادی ($d = ItM/pAFz$)، ضخامت پوشش رابطه مستقیمی با زمان و شدت

^۱ Electrochemical Impedance Spectroscopy

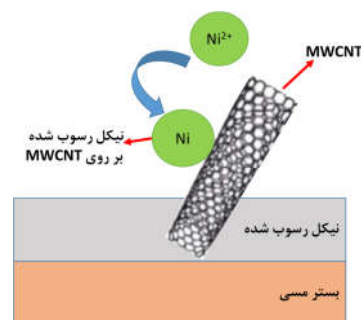
برای بهبود خواص آب‌گریزی نیاز به افزایش زبری سطح پوشش می‌باشد. برای این منظور پوشش‌های کامپوزیتی Ni-MWCNT به صورت دو مرحله‌ای (اعمال دو پله پتانسیل) نیز تولید شدند. ابتدا چگالی جریان ۶ آمپر بر دسی‌متر مربع به مدت ۲۰ دقیقه اعمال شد و سپس بلافاصله پله دوم یعنی چگالی جریان ۵ آمپر بر دسی‌متر مربع به مدت یک دقیقه اعمال شد. شکل ۵- ب پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT ایجاد شده طی دو مرحله را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود پوشش ایجاد شده طی دو مرحله از زبری بیشتری برخوردار است. با بزرگنمایی بیشتر (مقیاس ۵۰۰ nm) به وضوح دیده می‌شود که پوشش ایجاد شده دارای ساختار سلسله مراتب مخروطی است که ارتفاع مخروطها در حدود ۱۵۰ - ۱۰۰ نانومتر تخمین زده شد و نانولوله‌های کربنی در ماتریس نیکل نیز نفوذ کرده‌اند.

منابع مطالعاتی وجود ساختارهای سلسله مراتب مخروطی مشابهی را گزارش کرده‌اند که باعث ایجاد سطح فوق آب‌گریز و همچنین مقاومت به خوردگی بیشتر در سطح پوشش می‌شود که انتظار می‌رود این ویژگی‌ها با حضور نانولوله‌های کربنی بهبود یابد.

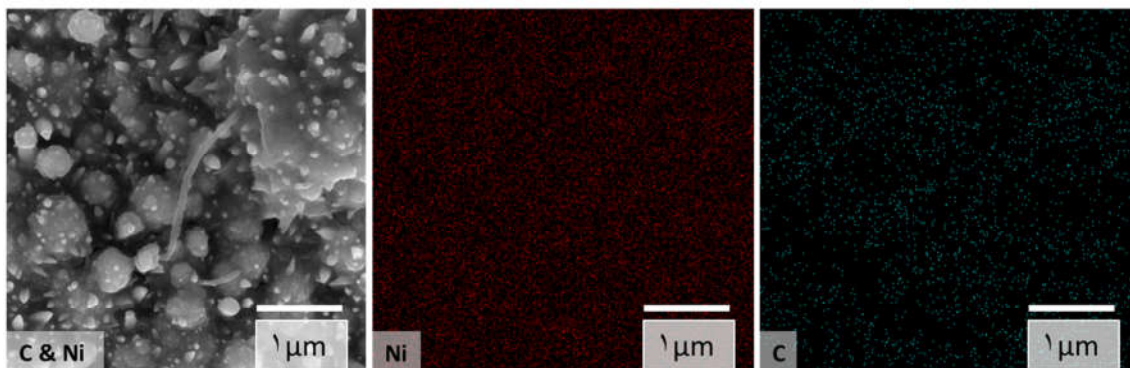
جهت بررسی توزیع نانولوله‌های کربنی در ماتریس نیکل آنالیز نقشه عنصری (map) از پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT تهیه شد. با توجه به تصاویر به دست آمده (شکل ۷) مشاهده می‌شود که توزیع نانولوله‌های کربنی به‌طور یکنواخت در ماتریس نیکل موفقیت آمیز بوده است که میزان درصد عناصر موجود در پوشش کامپوزیتی و آنالیز EDX آنها در شکل ۸ آورده شده است. مشاهده شد که میانگین درصد وزنی عناصر نیکل و کربن در پوشش کامپوزیتی به ترتیب برابر با ۸۸/۱۴ و ۱۰/۶۳ درصد است.



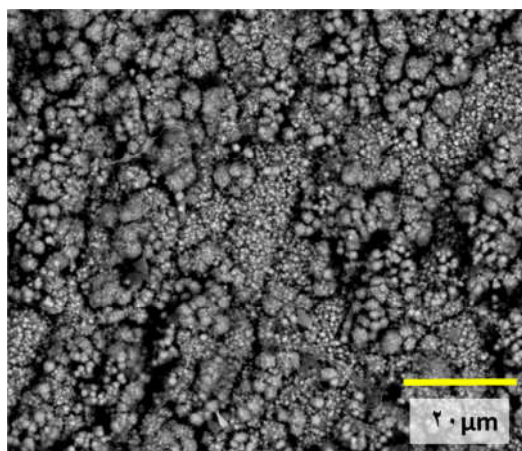
شکل ۵- تصاویر FE-SEM از پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT، (الف) ساختار کروی با اعمال یک مرحله رسوب‌دهی، (ب) ساختار سلسله‌مراتب مخروطی طی دو مرحله رسوب‌دهی.



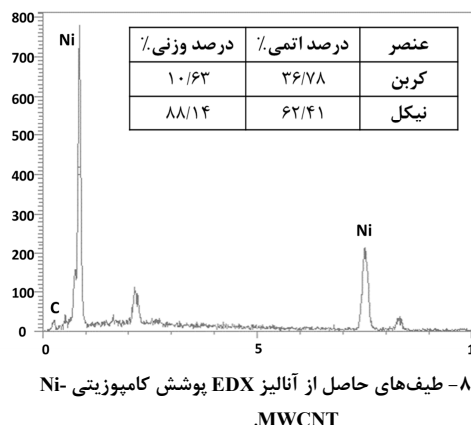
شکل ۶- طرحواره سازوکار پیشنهادی برای رسوب‌دهی الکتریکی همزمان نیکل-MWCNT.



شکل ۷- تصاویر حاصل از آنالیز نقشه عنصری برای پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT.



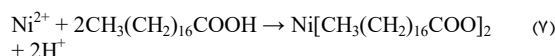
شکل ۹- تصویر SEM از پوشش کامپوزیتی اصلاح شده در حمام اتانولی حاوی Ni^{2+}/SA



شکل ۸- طیف‌های حاصل از آنالیز EDX پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT

۳-۳- پوشش اصلاح شده توسط SA

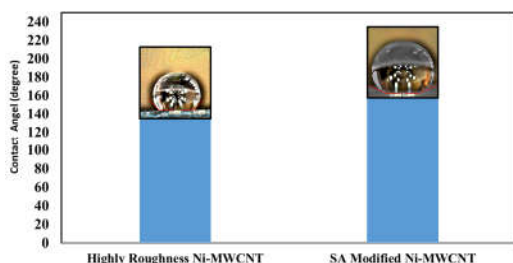
پوشش‌های Ni-MWCNT تولید شده، وارد محلول اتانولی حاوی 0.1 مولار Ni^{2+} و 0.06 مولار اسید استتاریک (SA) شدند. سپس، ولتاژ کاتدی ثابت 6 ولت به مدت زمان 5 دقیقه اعمال شد. مکانیزم تشکیل رسوب به این صورت است که تحت ولتاژ DC اعمال شده، یون‌های Ni^{2+} به سمت الکترود کاتدی حرکت می‌کنند و به سرعت الکترون می‌گیرند تا رسوب نیکل حاصل شود. علاوه بر این، بسیاری از یون‌های Ni^{2+} در اطراف الکترود کاتدی وجود داشت که با اسید استتاریک واکنش نشان می‌دهد تا استتارات نیکل را تولید کند. هسته نیکل تازه تشکیل شده به رشد کریستال‌های استتارات نیکل کمک می‌کند [۲۳]. واکنش‌های انجام شده در سطح کاتد را می‌توان با روابط ۶، ۷ و ۸ توضیح داد:



مورفولوژی پوشش اصلاح شده با SA در شکل ۹ نشان می‌دهد که استفاده از این افزودنی در حمام پوشش‌دهی تاثیر قابل توجهی بر روی مورفولوژی پوشش داشته است. تولید استتارات نیکل ناشی از واکنش یون‌های نیکل و اسید استتاریک تحت اعمال ولتاژ DC، منجر به حضور گروه‌های عاملی با انرژی سطح پایین ($-CH_3$ و $-CH_2$ و $-COO$) روی سطح فوق آب‌گریز تهیه شده می‌شود. در همین حال، تضاد هم‌زمان گاز هیدروژن، منجر به مورفولوژی متخلخل در سطح پوشش می‌شود. مشاهده می‌شود که ایجاد خوشه‌های کوچک (شبیه گل کلم) بر روی پوشش منجر به یک سطح مرتب و یکنواخت با برجستگی‌های زیاد می‌شود. هنگامی که قطره مایع بر روی چنین سطحی قرار می‌گیرد، به دلیل ساختار سطحی منحصر به فرد، بسیاری از حفره‌های هوا در زیر قطره محبوس می‌شوند [۱۲] و در نتیجه عملکرد فوق آب‌گریز نشان می‌دهند.

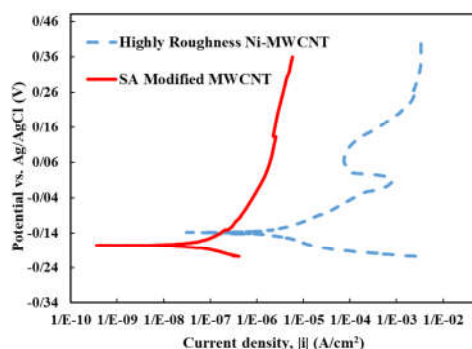
۴-۳- بررسی آب‌گریزی پوشش‌ها

خاصیت آب‌گریزی پوشش‌های تولید شده با چکاندن قطره آب 4 میکرولیتری بر سطح پوشش مطابق با شکل ۱۰ انجام شد. زاویه تماس آب با سطح هر دو پوشش اندازه‌گیری شد و نتایج آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مشاهده شد که پوشش Ni-MWCNT اصلاح شده با افزایش زبری سطح دارای زاویه تماس 134 درجه است که نشان از آب‌گریز بودن پوشش دارد. محققین دلیل افزایش زاویه تماس را به اکسید شدن سطح و تشکیل اکسید آب‌گریز و گروهی هم به جذب مواد آلی محیط نسبت داده‌اند. بنابراین می‌توان گفت مورفولوژی سلسله مراتب نانو مخروطی باعث افزایش قابل توجه زبری سطح شده و سطح تماس بین سطح نمونه و آب را به میزان قابل توجهی کاهش داده است. بنابراین قطرات مایع معلق به سختی به سطح ایجاد شده نفوذ می‌کنند و سطح خاصیت آب‌گریز را نشان می‌دهد [۱۷ و ۱۸]. با این حال، با افزایش زمان رسوب‌دهی و افزایش قطر ذرات، این امکان وجود دارد که با کاهش تخلخل سطحی پوشش، مقدار کمتری از هوای محیط، در آن محبوس شود و در نتیجه، خاصیت آب‌گریزی می‌تواند افت کند. بنابراین کنترل دقیق زمان رسوب‌دهی از اهمیت بالایی برخوردار است. اما بررسی زاویه تماس قطره آب با سطح پوشش کامپوزیتی اصلاح شده با SA نشان داد که این زاویه مطابق با شکل، دارای زاویه تماس 157 درجه است. بنابراین پوشش کامپوزیتی اصلاح شده با SA خاصیت فوق آب‌گریز از خود نشان داد.



شکل ۱۰- تصاویر زاویه تماس قطره آب 4 میکرولیتری با سطح پوشش‌های کامپوزیتی اصلاح شده.

چگالی جریان خوردگی پوشش کامپوزیتی اصلاح شده با اسید استاریک نسبت به نمونه اصلاح شده با افزایش زبری ۹۷ درصد کاهش را گزارش می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت که با اصلاح سطح توسط اسید استاریک انرژی سطحی سطح پوشش کاهش یافته و موجب تماس کمتر مایع با سطح می‌شود که در واقع باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می‌گردد.



شکل ۱۱- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در ۳/۵٪ کلرید سدیم برای پوشش‌های کامپوزیتی اصلاح شده.

۳-۵- خواص خوردگی پوشش

مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT تولید شده با استفاده از آزمون پلاریزاسیون توسط دستگاه پتانسیواستات بررسی شد. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به دست آمده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. برای به دست آوردن جریان خوردگی (i_{corr}) و نیز شیب‌های تافل (β_a و β_c) این منحنی‌ها از تقریب تافل استفاده شد و پتانسیل مدار باز نسبت به الکترود Ag/AgCl نیز به-عنوان پتانسیل خوردگی (E_{corr}) در نظر گرفته شد. در جدول ۲ مقادیر E_{corr} و i_{corr} استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون شکل ۱۱ آورده شده است.

طبق نتایج آب‌گریزی و خوردگی، مشاهده شد که ایجاد پوشش آب-گریز با حضور نانولوله‌های کربنی منجر به افزایش زاویه تماس تا ۱۳۴ درجه شد که این امر باعث کاهش سطح تماس محلول و زیرلایه مسی می‌شود. این کاهش تماس ناشی از بسته‌های هوای به دام افتاده در تخلخل‌های پوشش ایجاد شده است که این بسته‌های هوا مانع از تماس مستقیم بین محلول و زیرلایه می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت که از مهمترین دلایل بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های آب‌گریز، به دام افتادن هوا در تخلخل‌های پوشش و در نتیجه عدم نفوذ یون‌های کلرید به زیرلایه می‌باشد. می‌توان بسته‌های هوای به دام افتاده را به-عنوان یک لایه غیر رسانا در نظر گرفت که مانع از نفوذ یون‌های خورنده به زیرلایه مسی می‌شود.

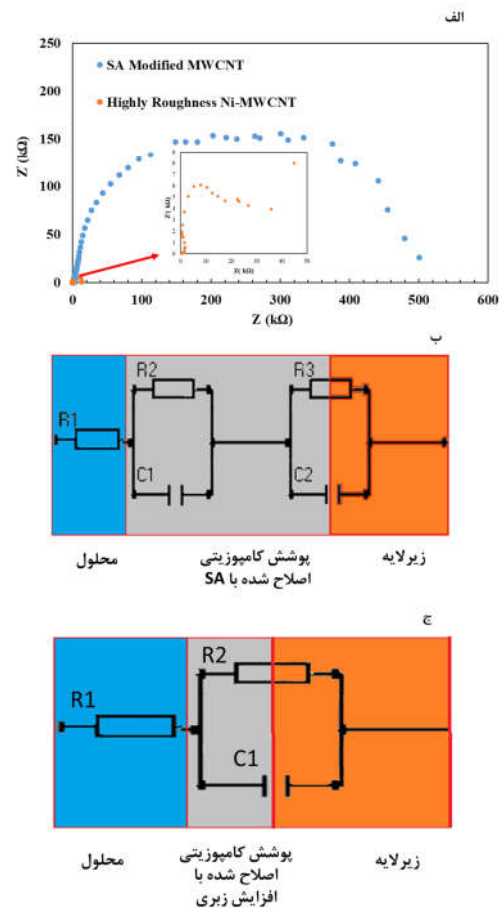
با توجه به نتایج جدول ۲ می‌توان گفت که اصلاح سطح با اسید استاریک، بر مقاومت به خوردگی پوشش تاثیر گذار است بطوریکه

جدول ۲- پارامترهای خوردگی استخراج شده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم

نمونه	β_c (mV/decade)	β_a (mV/decade)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	C.Rate (mm/y)
پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT اصلاح شده با افزایش زبری	۴۵	۵۰	۱/۷۱	-۱۴۲/۵	۰/۰۱۹۸۶
پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT اصلاح شده با SA	۴۵	۴۰	۰/۰۲۶۲	-۱۶۸/۴	۰/۰۰۰۳۷۹

جهت بررسی دقیق‌تر رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم از روش امپدانس الکتروشیمیایی در دمای محیط استفاده شد و تطابق قابل قبولی در مقایسه با منحنی‌های پلاریزاسیون را نشان داد. آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰ mHz-۱۰۰ KHz به صورت موج سینوسی متناوب با دامنه ۱۰ mV در پتانسیل مدار باز و بعد از غوطه‌وری نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در محلول انجام شد. نتایج آزمون برای پوشش‌های ایجاد شده مطابق با شکل ۱۲ توسط نمودارهای نایکوئیست و مدار معادل ارائه شد.

ارزیابی قرار گرفت و پارامترهای الکتروشیمیایی مربوطه تعیین و در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱۲ الف مشاهده می‌شود که شکل نمودارهای نایکوئیست. از آنجایی که در نمودارهای نایکوئیست قطر نیم‌دایره با مقاومت پلاریزاسیون الکتروود کاری برابر است، می‌توان مشاهده کرد که مقاومت پلاریزاسیون نمونه اصلاح شده با اسیداستتاریک (پوشش فوق آب‌گریز) در مقایسه با نمونه اصلاح شده توسط افزایش زبری (پوشش آب‌گریز) به شدت افزایش یافته است. همچنین با توجه به نتایج جدول ۳، با فوق آب‌گریز شدن پوشش توسط اسیداستتاریک، با کاهش همزمان ظرفیت لایه دوگانه (C_1)، مقاومت انتقال بار (R_3) در حضور نانولوله‌های کربنی افزایش یافته است. کاهش مقدار ظرفیت لایه دوگانه را می‌توان در اثر پر شدن و کاهش دانسیته حفرات و عیوب پوشش توسط نانولوله‌ها نسبت داد. افزایش مقاومت پلاریزاسیون نمونه و نیز کاهش همزمان ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی نشان‌دهنده این است انتقال بار در سطح بستر مسدود شده و مناطق فعال نیز کاهش یافته است و همچنین فوق آب-گریز شدن پوشش تاثیر قابل توجهی در جلوگیری از خوردگی دارد. علت آن را می‌توان در استفاده از یک ماده با انرژی سطحی کم دانست که سطح تماس محلول خورنده و یون‌های Cl^- با زیرلایه را به مقدار چشم‌گیری کاهش می‌دهد و مسیر عبور یون‌های خورنده به زیرلایه مسی سخت می‌شود.



شکل ۱۲- آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم، الف) نمودار نایکوئیست پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT اصلاح شده با افزایش زبری و نیز اصلاح سطح توسط SA. ب و ج) مدار معادل‌های پیشنهادی برای نمودار نایکوئیست حاصل از آزمون.

با توجه به منحنی‌های نایکوئیست به‌دست آمده، برای پوشش استثنائاتی دو ثابت زمانی دیده می‌شود. یک ثابت زمانی در فرکانس‌های بالاتر تشکیل می‌شود و مربوط به لایه پسیو حاصل از خوردگی است و دیگری مربوط به پدیده خوردگی در فرکانس‌های کم‌تر است. در مدار معادل مطابق با شکل ۱۲- ب، R_1 مقاومت محلول است که مقاومت الکتروولیت بین الکتروود کاری و الکتروود مرجع را نشان می‌دهد و یک مقاومت جبران‌ناپذیر می‌باشد. R_2 مقاومت فیلم تشکیل شده از محصولات خوردگی و R_3 نشان‌گر مقاومت انتقال بار است و C_1 و C_2 ، عناصر فاز ثابت هستند که به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی^۱ و فیلم محصولات خوردگی می‌باشد. اما برای پوشش بدون استثنائات تنها یک عنصر فاز ثابت (شبه خازن) به دست آمد که نشان می‌دهد مکانیزم خوردگی این پوشش با پوشش حاوی استثنائات متفاوت است. نتایج حاصل از منحنی‌ها توسط نرم افزار ZSim مورد

¹ Electrical Double Layer (EDL)

جدول ۳- نتایج حاصل از پردازش منحنی نایکوئیست پوشش های کامپوزیتی

نمونه	R1 ($\Omega.cm^2$)	R2 ($\Omega.cm^2$)	R3 ($\Omega.cm^2$)	C1 ($F.cm^{-2}$)	C2 ($F.cm^{-2}$)
پوشش کامپوزیتی اصلاح شده با SA	۵۱۲۶	$1/776 \times 10^{-5}$	$3/9 \times 10^{-5}$	$8/469 \times 10^{-7}$	$4/135 \times 10^{-6}$
پوشش کامپوزیتی اصلاح شده با افزایش زبری	۴۹۷۸	$2/820 \times 10^{-4}$	-	$2/781 \times 10^{-5}$	-

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به نحوه تولید پوشش کامپوزیتی Ni-MWCNT توسط اصلاح سطح به دو روش: ۱- افزایش زبری و ۲- استفاده از اسید استتاریک به روش رسوبدهی الکتریکی پرداخته شد و مورفولوژی، خاصیت ترشوندگی و مقاومت به خوردگی پوشش های تهیه شده ارزیابی و نتایج حاصل به این صورت بدست آمد:

- پوشش کامپوزیتی تولید شده دارای ساختار سلسله مراتب میکرو- نانو بود که وجود این ساختار باعث ایجاد خاصیت آبگریزی سطح پوشش شد.
- خاصیت ترشوندگی پوشش های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که زاویه تماس قطره آب با سطح پوشش اصلاح شده با اسید استتاریک، بیشترین زاویه و ۱۵۷ درجه را نشان داد که بیانگر خاصیت فوق آبگریزی است.
- نتایج آزمون خوردگی نشان داد که چگالی جریان و نرخ خوردگی پوشش اصلاح شده با SA، ۹۷ درصد کمتر از پوشش اصلاح شده توسط افزایش زبری است و آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی تایید کننده این امر بود.

۵- مراجع

- [1] Yli-Pentti A., *Electroplating and Electroless Plating*. Elsevier Vol. 4., 2014.
- [2] Zhang W., Yu Z., Chen Z. and Li M., Preparation of super-hydrophobic Cu/Ni coating with micro-nano hierarchical structure. *Mater. Lett.*, Vol. 67, No.1, pp. 327-330, 2012.
- [3] طالش بهرامی ح، صفاری ح، رستم نژاد ع، و شهریاری غ، ساخت سطوح ابرآبگریز مس با ابعاد میکرونانو ساختار به روش الکتروشیمیایی و پوشش دهی با لایه آبگریز کننده. *مجله مهندسی مکانیک دانشگاه تبریز*، ج ۴۹، ش ۴، ص ۱۶۵-۱۷۴، ۱۳۹۸.
- [4] Forooshani H. M., Aliofkhaezrai M. and Bagheri H., Fabrication of hierarchical dual structured (HDS) nickel surfaces and their corrosion behavior. *J. Alloys Compd.*, Vol. 784, pp. 556-573, 2019.
- [5] Hooda A., Goyat M. S., Pandey J. K., Kumar A. and Gupta R., A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings. *Prog. Org. Coatings*, Vol. 142, p. 105557, 2020.
- [6] Banerjee S., Dionysiou D. D. and Pillai S. C., Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 176-177, pp. 396-428, 2015.
- [7] Goswami A., Pillai S. C. and McGranaghan G., Surface modifications to enhance dropwise condensation. *Surfaces and Interfaces*, Vol. 25, p. 101143, 2021.
- [8] Khorsand S., Raeissi K. and Ashrafizadeh F., Corrosion resistance and long-term durability of super-hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 305, pp. 498-505, 2014.
- [9] Liu J., Fang X., Zhu C., Xing X., Cui G. and Li Z., Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, Vol. 607, No.66, p. 125498, 2020.
- [10] Liu D. G., Sun J., Gui Z. X., Song K. J., Luo L. M. and Wu Y. C., Super-low friction nickel based carbon nanotube composite coating electro-deposited from eutectic solvents. *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 74, pp. 229-232, 2017.
- [11] احمدیه س، رسولی ع، و حسینی م، بررسی اثر ترکیب شیمیایی و جریان بر روی خواص پوشش های Ni-W تهیه شده به روش آبکاری پالسی. *مجله مهندسی مکانیک دانشگاه تبریز*، ج ۴۸، ش ۴، ص ۳۶۹-۳۷۶، ۱۴۰۰.
- [12] Daneshvar-Fatah F. and Nasirpour F., A study on electrodeposition of Ni-noncovalently treated carbon nanotubes nanocomposite coatings with desirable mechanical and anti-corrosion properties. *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 248, pp. 63-73, 2014.
- [13] میرزامحمدی ص، خرسند ح، و خضرائی م، بررسی روند تغییرات و تاثیر پتانسیل زتا بر آبکاری کامپوزیتی نانوذرات آلومینا و نیکل. *مجله مهندسی مکانیک دانشگاه تبریز*، ج ۴۸، ش ۲، ص ۳۵۹-۳۶۶، ۱۳۹۷.
- [14] Hang T., Hu A., Ling H., Li M. and Mao D., Super-hydrophobic nickel films with micro-nano hierarchical structure prepared by electrodeposition. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 256, No.8, pp. 2400-2404, 2010.
- [15] Zhou S., Zhu X., Ma L., Yan Q. and Wang S., Outstanding superhydrophobicity and corrosion resistance on carbon-based film surfaces coupled with multi-walled carbon nanotubes and nickel nano-particles. *Surf. Sci.*, Vol. 677, pp. 193-202, 2018.
- [16] Arai S., Fabrication of Metal/Carbon Nanotube Composites by Electro Chemical Deposition. *Electrochem*, Vol. 2, No.4, pp. 563-589, 2021.
- [17] Prasannakumar R. S., Chukwuike V. I., Bhakayaraj K., Mohan S. and Barik R. C., Electrochemical and hydrodynamic flow characterization of corrosion protection persistence of nickel/multiwalled carbon nanotubes composite coating. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 507, p. 145073, 2020.
- [18] Low C. T. J., Wills R. G. A. and Walsh F. C., Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 201, No.1-2, pp. 371-383, 2006.
- [19] Dong Y. et al., Effect of CNTs concentration on the microstructure and friction behavior of Ni-GO-CNTs composite coatings. *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 359, pp. 141-149, 2019.
- [20] Walsh F. C., Wang S. and Zhou N., The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges. *Curr. Opin. Electrochem.*, Vol. 20, pp. 8-19, 2020.
- [21] Shetty A.R. and Hegde A.C., Development of Ni-GO-CNT Composite Coatings for Corrosion protection of mild steel in 5 % NaCl. *Chemical Data Collections*, Vol. 42, p. 100953, 2022.

- [22] Arai S., Endo M. and Kaneko N., Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition. *Carbon N. Y.*, Vol. 42, No.3, pp. 641–644, 2004.
- [23] Zhu Y.C., Zheng H.G., Yang Q., Pan A.L., Yang Z.P., Qian Y.T., Growth of dendritic cobalt nanocrystals at room temperature. *J. Cryst. Growth*, Vol. 260 pp. 427–434, 2004.