

تشکیل و بررسی اثر درصد CNT بر رفتار خوردگی پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-P-CNT

مصطفی علیشاهی^{۱*}، محمدحسین بیبا^۲، سیدمحمود منیرواقفی^۳

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- دانشجوی دکتری، دانشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی، تهران، ایران

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

*alishahi.mostafa@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۶/۷، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۰/۰۲)

چکیده

در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT حاوی درصدهای مختلف CNT با استفاده از روش الکترولس بر روی زمینه مسی رسوب داده شد و اثر غلظت نانولوله‌ها در حمام بر روی درصد مشارکت آن‌ها در پوشش و رفتار خوردگی پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌یابی پوشش‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌نگاری تفکیک انرژی (EDS) صورت پذیرفت. نتایج SEM، رسوب پوششی یکنواخت با ساختاری گل‌کلمی شکل به ضخامت $30\ \mu\text{m}$ را نشان دادند. رفتار خوردگی پوشش‌ها در محیط ۳/۵ درصدوزنی کلرید سدیم با استفاده از آزمون پلاریزاسیون تافل و روش طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون نشان دادند مشارکت نانولوله‌ها در پوشش، سبب اصلاح فیلم پسیو می‌شود و افزایش غلظت نانولوله‌ها در حمام آبکاری در ابتدا سبب کاهش و سپس افزایش نرخ خوردگی می‌شود. هم‌چنین نتایج آزمون EIS نشان دادند پوشش‌های کامپوزیتی امپدانس بالاتری نسبت به پوشش الکترولس نیکل-فسفر دارند و مقاومت انتقال بار با افزایش غلظت نانولوله‌ها در حمام آبکاری در ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد که آن را می‌توان به نقش نانولوله‌ها در افزایش مقاومت یونی فیلم پسیو نسبت داد.

واژه‌های کلیدی:

پوشش الکترولس، پوشش کامپوزیتی، نانولوله کربنی، مقاومت خوردگی، پسیو شدن.

۱- مقدمه

محدودیت‌های اقتصادی و در برخی موارد محدودیت‌های شکل‌دهی امکان استفاده از مواد مستحکم‌تر در ساخت سازه‌ها را نمی‌دهد. در این موارد، یکی از راه‌کارهای مقابله با اثرات مخرب خوردگی و سایش، استفاده از پوشش‌های الکترولس

خوردگی و سایش از عمده‌ترین دلایل تخریب در صنعت هستند. در این تخریب‌ها از بین رفتن حجم بسیار کمی از کل سازه (کمتر از یک درصد) منجر به غیرقابل استفاده شدن و در نهایت تعویض کل سازه می‌شود. در بسیاری از موارد

نظر گرفته می‌شود [۱۱-۱۳].

خواص منحصر به فرد نانولوله‌های کربنی نظیر استحکام و سختی بالا، مدول یانگ بسیار بالا پایداری شیمیایی عالی و خاصیت خودروانکاری و هم‌چنین طبیعت کربنی نانولوله‌ها (وزن پایین، پایداری بالا، قابلیت تولید ارزان) کاربرد این ماده را در بسیاری از زمینه‌ها نظیر کامپوزیت‌های با استحکام بالا، دستگاه‌های ذخیره و تبدیل انرژی، سنسورها، مانیتورهای گسیل میدانی، تجهیزات ذخیره‌سازی انرژی، نیمه‌رساناها، پوششگرها توسعه داده است [۱۴-۱۷].

اثر حضور نانولوله‌های کربنی در پوشش‌های کامپوزیتی بر روی سختی [۱۴، ۱۷]، مقاومت خوردگی [۸، ۱۸-۱۹]، خواص مکانیکی و رفتار سایشی [۱۶-۱۷] آن‌ها مطالعه شده است. با این وجود گزارشات اندکی در ارتباط با رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی حاوی CNT منتشر شده است. این گزارش‌ها نشان می‌دهند حضور نانولوله‌های کربنی در پسیو شدن پوشش‌های کامپوزیتی نقش موثر داشته و سبب بهبود مقاومت خوردگی آن‌ها می‌شود [۸، ۱۴]. در پژوهش حاضر پوشش الکتروکاتالیز شده کامپوزیتی Ni-P-CNT حاوی مقادیر مختلف CNT ساخته شده و نقش نانولوله‌های کربنی در پسیو شدن و رفتار خوردگی پوشش‌ها بررسی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از CNT تهیه شده به روش رسوب کاتالیتیکی شیمیایی بخار^۲ استفاده شد. به منظور جلوگیری از آگلومره شدن نانولوله‌های کربنی در محلول، عملیات اسیدی به صورت زیر بر روی آن‌ها انجام شد:

در ابتدا جهت حذف ناخالصی‌های فلزی، نانولوله‌های کربنی به مدت ۱ ساعت در اسید نیتریک غلیظ غوطه‌ور شدند و پس از آن به مدت ۲ ساعت در مخلوط غلیظ $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (۳:۱) تحت عملیات آلتراسونیک قرار گرفتند. در مرحله بعد، مقدار کمی اسید کلریدریک غلیظ به مخلوط فوق اضافه شد تا گروه‌های عاملی کربوکسیل در انتهای نانولوله‌ها تشکیل شود. در

است [۱]. روش پوشش دهی الکتروکاتالیز به طور گسترده برای پوشش‌های کامپوزیتی پایه نیکل به کار برده می‌شود. در این روش رسوب فلز به وسیله احیاء یون‌های فلزی موجود در حمام توسط عامل احیاء کننده و بدون اعمال جریان خارجی انجام می‌شود. این پوشش به دلیل فرایند ساخت و ترکیب منحصر به فرد، دارای ضخامت یکنواخت و خواصی نظیر مقاومت به خوردگی بالا، مقاومت سایشی عالی و خواص غیر مغناطیسی است [۲-۳].

پوشش‌های تجاری الکتروکاتالیز کامپوزیتی به وسیله افزودن ذرات میکرومتری از قبیل SiC ، Si_3Ni_4 ، BN، PTFE، MnS_2 ، گرافیت و الماس به حمام الکتروکاتالیز تهیه می‌گردند. اما با توسعه و پیشرفت علم و تکنولوژی، پوشش‌های کامپوزیتی میکرومتری نمی‌توانند نیاز کاربردهایشان را برآورده سازند. برای همین پوشش‌های الکتروکاتالیز کامپوزیتی با ذرات نانومتری به دلیل کارایی بالا از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۱، ۴-۹].

مدل‌های مختلفی جهت توجیه مقاومت خوردگی بالایی پوشش‌های الکتروکاتالیز ارائه شده است. در اکثر این مدل‌ها تشکیل فیلم غنی از فسفر در فصل مشترک پوشش/الکتروکاتالیز در اثر انحلال انتخابی نیکل در برابر فسفر به عنوان اصلی‌ترین مکانیزم مقاومت خوردگی این پوشش بیان شده است [۱۰-۱۳]. این فیلم می‌تواند به عنوان سد در برابر انحلال پوشش عمل کند [۱۰، ۱۲] و یا با جذب یون‌های هیپوفسفیته، لایه‌ای محافظ ایجاد کند که از انحلال اتم‌های نیکل در سطح ممانعت می‌کند. از مکانیزم آخر تحت عنوان پسیو شدن شیمیایی نام برده می‌شود [۱۱-۱۲]. بر طبق مطالعات دی‌ایگل^۱ و همکاران [۱۱]، پسیو شدن آلیاژ نیکل-فسفر به علت غنی شدن سطح از فسفر در اثر انحلال ترجیحی نیکل است. آن‌ها بیان کردند سطح غنی از فسفر با آب واکنش داده و لایه‌ای از آنیون‌های هیپوفسفیته (H_2PO_2^-) تشکیل می‌دهد. سپس پسیو شدن شیمیایی مسیر رسیدن آب به سطح الکتروکاتالیز را مسدود می‌کند و در نتیجه از هیدراته شدن اتم‌های نیکل جلوگیری می‌کند. هیدراته شدن نیکل به عنوان اولین مرحله تشکیل گونه حل شونده Ni^+ و یا فیلم پسیو نیکل در

شیمیایی پوشش‌ها استفاده شد. مطالعات مربوط به مقاومت خوردگی پوشش‌ها توسط آزمون پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵٪ NaCl توسط دستگاه PARSTAT 2273 انجام گرفت. نمونه‌ها با سطح 1cm^2 در تماس با الکترولیت قرار گرفتند. یک الکتروکلس پلاتینی به عنوان الکتروکلس شاهد و الکتروکلس کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروکلس مرجع به کار گرفته شد. با استفاده از روش برون‌یابی تافل پتانسیل و نرخ خوردگی از منحنی‌های تافل استخراج شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی پوشش‌ها

در ابتدای پوشش‌دهی، سیم نیکلی الکترون مورد نیاز برای احیای اولین جوانه‌های نیکل بر روی سطح مس را فراهم می‌کند و یک لایه‌ای نازک از پوشش روی سطح مس سریعاً رسوب می‌کند [۲]. در ادامه پوشش به صورت اتوکاتالیتیکی^۳ و بدون نیاز به جریان خارجی رسوب کرده و ذرات CNT معلق در حمام درون پوشش محبوس می‌گردند. شکل (۱) تصویری از مورفولوژی سطح و مقطع عرضی پوشش Ni-P-CNT حاصل از حمام حاوی ۲ گرم بر لیتر نانولوله کربنی را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۱-الف و ب) مشاهده می‌شود، پوششی به ضخامت ۳۰ میکرومتر به طور پیوسته و یکنواخت با چسبندگی مناسب بر روی سطح زیرلایه شکل گرفته است. در روش پوشش‌دهی الکتروکلس از آنجا که از جریان الکتریکی استفاده نمی‌شود، نقاط تمرکز جریان الکتریکی در سطح قطعه ایجاد نمی‌شود و برای همین پوشش کاملاً یکنواخت بوده و اثرات لبه در آن مشاهده نمی‌شود (شکل ۱-ب) [۱]. در شکل (۱-ج) مشاهده می‌شود سطح پوشش بدون ترک بوده و مورفولوژی گل کلمی شکل دارد که این مورفولوژی از ویژگی‌های پوشش الکتروکلس نیکل-فسفر است [۲]. در شکل (۱-د) تصویر SEM از سطح خورده شده پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT نشان داده شده است.

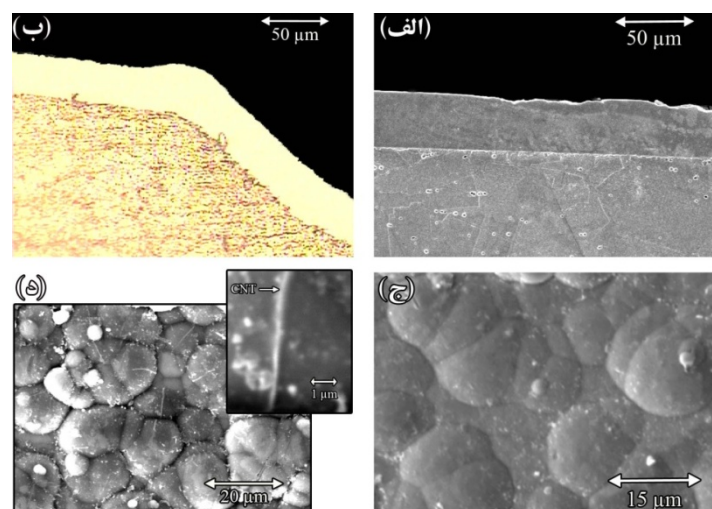
نهایت نانولوله‌ها با آب دی‌یونیزه شسته شدند تا pH به مقادیر خنثی برسد. پس از انجام عملیات اسیدی، نانولوله‌های کربنی می‌تواند به آسانی و به صورت همگن در حمام پوشش‌دهی غوطه‌ور شوند [۲۰]. از ورق مسی نورد شده به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌ها به صورت مکانیکی توسط کاغذ سمباده SiC تا درجه ۶۰۰ سنباده خورده و سپس جهت چربی‌زدایی به مدت ۱۰ دقیقه در استون تحت عملیات آلتراسونیک قرار گرفتند. پس از آن جهت حذف فیلم‌های اکسیدی سطحی، نمونه‌ها ۱۰ دقیقه در ۱۰٪ NaOH قرار گرفته و با آب دی‌یونیزه شسته شدند. به منظور فعال‌سازی سطحی، نمونه‌ها ۶۰ ثانیه در $5\text{H}_2\text{SO}_4$ غوطه‌ور شده و پس از شستشو وارد حمام شدند. حمام تجاری SH490L5 الکتروکلس Ni-P (اشلوتر، آلمان) به کار گرفته شد. شرایط پوشش‌دهی، در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱): شرایط حمام آبکاری کامپوزیتی

۸۵-۸۷	دما (°C)
۴/۶-۴/۹	pH
۸۵۰	سرعت هم‌زدن با مگنت (rpm)
۲۰۰-۳۰۰	Surfactant (میلی‌گرم بر لیتر) (cetyl-trimethylamine bromide)
۲/۵ و ۱/۵، ۱، ۰/۵	غلظت CNT (گرم بر لیتر)

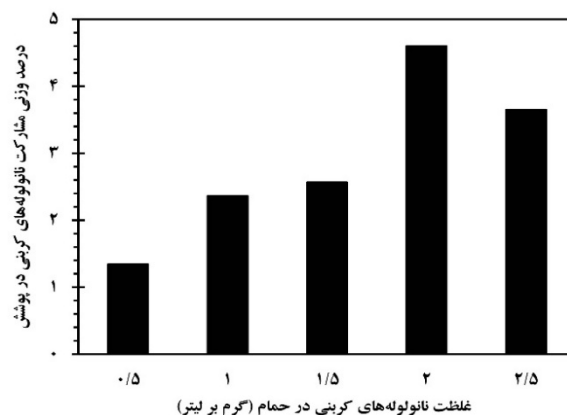
با توجه به ماهیت فعالیت کاتالیتیکی غیرذاتی مس، در ابتدای پوشش‌دهی یک سیم نیکلی به مدت ۶۰ ثانیه به نمونه‌ها متصل شد تا جوانه‌های اولیه نیکل بر روی مس رسوب کند. پس از رسوب یک لایه میانی پوشش نیکل-فسفر به ضخامت ۵ میکرومتر، پوشش کامپوزیتی به ضخامت ۲۵ میکرومتر بر روی این لایه میانی رسوب داده شد. نمونه‌ها پس از خروج از حمام آبکاری با آب دی‌یونیزه تحت عملیات آلتراسونیک شسته شده و در نهایت خشک شدند.

از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips X30 برای مطالعه مورفولوژی پوشش و از آنالیز EDS جهت تعیین ترکیب



شکل (۱): تصویر SEM و میکروسکوپ نوری پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT: (الف و ب) مقطع عرضی، (ج) سطح و (د) سطح خورده شده

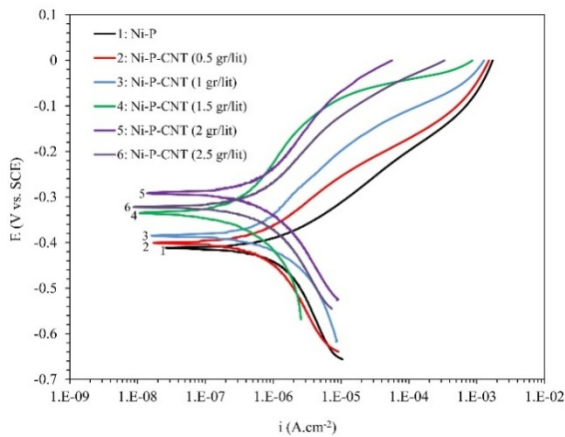
به منظور رویت نانولوله‌ها، سطح پوشش در محلولی متشکل از اسید سولفوریک (۱ مولار) و اسید نیتریک (۱ مولار) دچار خوردگی شده است. همانطور که دیده می‌شود نانولوله‌ها توزیع بسیار همگنی در زمینه دارند و با توجه به رسوب پوشش Ni-P بر روی جداره خارجی نانولوله‌ها، قطر نانولوله‌های محبوس شده در پوشش از قطر نانولوله‌های اولیه بیشتر است. با توجه به این که CNT از کربن تشکیل شده است، می‌توان درصد CNT در پوشش کامپوزیتی را با درصد جزء کربن در آنالیز EDS معادل دانست. شکل (۲) میزان مشارکت CNT در پوشش کامپوزیتی را به صورت تابعی از غلظت CNT در حمام نشان می‌دهد.



شکل (۲): مشارکت CNT در پوشش کامپوزیتی به صورت نمونه تابعی از غلظت CNT در حمام

همان‌طور که دیده می‌شود درصد مشارکت CNT در پوشش با افزایش غلظت CNT در حمام افزایش یافته و به حداکثر میزان خود (۴/۶ درصد وزنی) در غلظت ۲ gr/lit می‌رسد و پس از آن با افزایش بیشتر غلظت کاهش می‌یابد. غلظت ۲ gr/lit را می‌توان غلظت اشباع حمام نامید. در غلظت‌های کمتر از غلظت اشباع، افزایش غلظت CNT در حمام با افزایش فلاکس این ذرات در اطراف سطح، افزایش برخوردهای فیزیکی بین نانولوله‌ها و سطح نمونه را به همراه می‌آورد که این امر احتمال به دام افتادن این ذرات در فقل‌های مکانیکی سطح پایه و پوشش را افزایش می‌دهد و در نتیجه میزان مشارکت CNT در پوشش کامپوزیتی افزایش می‌یابد [۲۱، ۱]. کاهش مشارکت CNT در پوشش کامپوزیتی در غلظت بیشتر از غلظت اشباع را می‌توان احتمالاً با چند دلیل توجیه کرد. اول، ماده‌ای تک بعدی با دانسیته بسیار پایین است و به دلیل نیروهای وان در والس قوی تمایل زیادی به آگلومره شدن در محلول دارد [۱۵، ۲۲]، در نتیجه در غلظت‌های بسیار بالا، گروه‌های به هم چسبیده نانولوله‌ها پیش از فرایند آبکاری به سمت کف حمام حرکت می‌کنند و سبب کاهش غلظت موثر نانولوله‌ها در اطراف نمونه می‌شوند. دوم، حمام‌های الکترولس نسبت به حضور ذرات ناخواسته بسیار حساس هستند [۲۳]، برای همین

پلاریزاسیون تافل پوشش‌ها نشان داده شده است.



شکل (۳): نمودارهای پلاریزاسیون تافل پوشش‌های Ni-P و Ni-P-CNT

با استفاده از روش برون‌یابی تافل پتانسیل و نرخ خوردگی برای هر پوشش محاسبه و در جدول (۲) ارائه شده است.

حضور بیش از حد نانولوله‌ها منجر به اختلال در واکنش اتوکاتالیتیکی شده و رسوب‌پذیری را کاهش می‌دهد. سوم، در غلظت‌های بسیار بالای نانولوله‌ها احتمال جذب CNT روی سطح نمونه افزایش می‌یابد، و در نتیجه برخی نقاط فعال سطحی با پوشیده شدن سطح توسط نانولوله‌ها غیرفعال می‌شوند و درصد مشارکت CNT در پوشش کاهش می‌یابد. رفتاری مشابه در برخی از سیستم‌های آبکاری الکتروکلس کامپوزیتی مشاهده شده است [۱، ۲۱، ۲۴].

۲-۳- آزمون‌های خوردگی

آزمون پلاریزاسیون تافل

رفتار خوردگی پوشش‌های الکتروکلس Ni-P و Ni-P-CNT با استفاده از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ارزیابی شد. شکل (۳) اثر غلظت CNT در حمام آبکاری بر روی منحنی

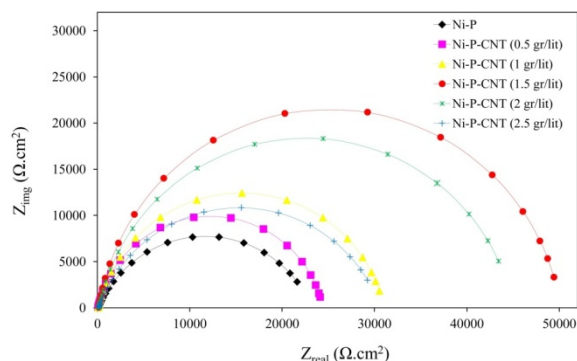
جدول (۲): پارامترهای محاسبه شده از نمودارهای تافل و امپدانس برای پوشش‌های حاصل از حمام‌های آبکاری با غلظت‌های مختلف CNT.

n_{dl}	CPE_{dl} ($\mu f.s^{-1-n}.cm^{-2}$)	$R_{ct}(k\Omega.cm^2)$	$R_s(\Omega.cm^2)$	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{Corr} (mV)	غلظت CNT در حمام (gr/lit)
۰/۷۵	۵۱/۱۵	۲۳/۱۱۵	۱۳۰/۹	۰/۶۴	-۴۳۰	۰
۰/۸۷	۲۲/۱۶۶	۲۴/۳۲۵	۱۰۶/۴	۰/۴۷	-۳۹۷	۰/۵
۰/۸۶	۲۱/۷	۳۱/۰۰۶	۱۱۲/۳	۰/۳۷	-۳۸۳	۱
۰/۹۰	۱۶/۵۹۷	۴۹/۹۴۴	۱۴۶/۳	۰/۱۸	-۳۴۰	۱/۵
۰/۸۷	۳۰/۲۵۴	۴۵/۱۱	۱۳۸/۲	۰/۲۹	-۲۹۷	۲
۰/۷۹	۳۲/۳۸۶	۳۰/۴۸۸	۱۶۳/۲	۰/۳۹	-۳۸۶	۲/۵

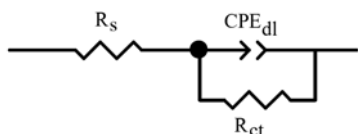
مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نانولوله‌ها در حمام آبکاری، دانسیته جریان خوردگی در ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد بهبود مقاومت خوردگی پوشش کامپوزیتی با افزایش غلظت نانولوله‌ها در حمام تا ۱/۵ گرم بر لیتر با افزایش درصد مشارکت نانولوله‌ها در پوشش در ارتباط است. حضور مقادیر بیشتر نانولوله در پوشش، نرخ آزادشدن هیدروژن و در نتیجه نرخ انحلال آنودی پوشش را افزایش می‌دهد. افزایش انحلال پوشش نیکل فسفر سبب افزایش خوردگی تدریجی

همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نانولوله‌ها در حمام، پتانسیل خوردگی در ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این رفتار را می‌توان به تغییر در درصد مشارکت نانولوله‌ها در پوشش نسبت داد. به علت پتانسیل اضافی پایین احیای هیدروژن بر روی CNT [۲۵-۲۶]، با افزایش درصد مشارکت CNT در پوشش، نرخ واکنش در شاخه کاتدی (احتمالاً واکنش احیای هیدروژن) افزایش می‌یابد و پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر نجیب‌تر جابجا می‌شود. هم‌چنین

درک بهتر رفتار خوردگی، مدار معادل طیف‌های حاصل از آزمون در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل (۴): منحنی‌های نایکوئست پوشش‌های Ni-P و Ni-P-CNT



شکل (۵): مدار معادل استفاده شده برای شبیه‌سازی طیف‌های EIS

در این مدار R_s بیان‌گر مقاومت جبران‌ناپذیر محلول و R_{ct} بیان‌گر مقاومت انتقال بار است که با مقاومت خوردگی ارتباط مستقیم دارد. هم‌چنین در این مدار از یک عنصر فازی ثابت (CPE) به جای خازن ایده‌آل استفاده شد. CPE دارای دو مشخصه CPE_{dl} و n_{dl} است که به ترتیب بیان‌گر ظرفیت خازنی و میزان انحراف امپدانس از رفتار خازنی خالص هستند که توسط غیر یکنواختی نفوذ و غیر یکنواختی در سیستم پوشش شرح داده می‌شوند.

همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت CNT در حمام آبکاری، مقادیر مقاومت انتقال بار و n_{dl} در ابتدا افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کنند در حالی که مقادیر CPE_{dl} (معادل با ظرفیت خازن در حالت) روند معکوسی را دنبال می‌کنند. این نتایج مشابه با نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل بیان می‌کنند که با افزایش غلظت نانولوله‌ها در حمام آبکاری تا ۱/۵ گرم بر لیتر، مقاومت خوردگی به بیشترین حد خود می‌رسد. افزایش غلظت نانولوله‌ها در حمام تا ۱/۵ گرم بر لیتر سبب

نیکل شده و تشکیل فیلم پسیو غنی از فسفر در فصل مشترک پوشش/محیط خورنده را سرعت می‌بخشد و بدین وسیله نرخ خوردگی را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر افزایش میزان نانولوله‌های کربنی در پوشش سبب می‌شود که سهم نانولوله در سطحی از پوشش که در تماس با محیط خورنده است افزایش، و سهم پوشش الکتروکاتالیز در این سطح کاهش پیدا کند. برای همین با توجه به اینکه مقاومت خوردگی و پایداری شیمیایی نانولوله‌ها بسیار بیشتر از پوشش الکتروکاتالیز نیکل-فسفر است، مقاومت خوردگی افزایش می‌یابد [۱۹].

ولی با توجه به جدول (۲) مشاهده می‌شود که با افزایش بیشتر غلظت نانولوله‌ها در حمام آبکاری به ۲ و ۲/۵ گرم بر لیتر با وجود افزایش مشارکت نانولوله‌ها در پوشش، مقاومت خوردگی پوشش کاهش یافته است. این رفتار را با دو دلیل توجیه کرد. اول، غلظت‌های بیش از حد نانولوله کربنی در حمام آبکاری موجب اختلال در واکنش‌های اتوکاتالیتیکی می‌شوند و دانسیته عیوب در پوشش کامپوزیتی را افزایش می‌دهند. از آن‌جا که عیوب به عنوان مراکز پراثری شناخته می‌شوند به راحتی خورده می‌شوند و مستعد برای جوانه‌زنی حفرات هستند. برای همین افزایش دانسیته آن‌ها سبب کاهش مقاومت خوردگی می‌شود. دوم، مشارکت بیش از حد نانولوله‌ها در پوشش سبب افزایش تنش داخلی در پوشش شده و نرخ خوردگی را افزایش می‌دهد.

آزمون EIS

داده‌های آزمون EIS انجام شده بر روی نمونه‌های پوشش‌های Ni-P و Ni-P-CNT حاصل از حمام‌های آبکاری با غلظت‌های مختلف CNT در محلول ۳/۵ درصدوزنی کلرید سدیم در پتانسیل مدار باز آن‌ها در قالب منحنی‌های نایکوئست شکل (۴) نشان داده شده است. انحراف امپدانس از رفتار خازنی خالص می‌تواند به وسیله غیر یکنواختی در سیستم پوشش و غیر یکنواختی نفوذ توضیح داده شود. با استفاده از این مدار و نرم افزار Zview طیف‌ها شبیه‌سازی شده و داده‌های حاصل در جدول (۲) آورده شدند. منحنی‌های نایکوئست وجود یک ثابت‌زمانی را در تمام نمونه‌ها نشان می‌دهد، که به صورت یک نیم‌دایره است. برای

۳- افزایش غلظت CNT در حمام اثر دوگانه بر روی رفتار خوردگی دارد از طرفی با افزایش مشارکت CNT در پوشش، سبب بهبود مقاومت خوردگی شده و از طرف دیگر با افزایش عیوب پوشش، سبب کاهش مقاومت خوردگی می‌شود. برهمکنش این اثرات مثبت و منفی در غلظت ۱/۵ گرم بر لیتر، بهترین مقاومت خوردگی را به همراه دارد.

۴- افزایش مقاومت خوردگی پوشش الکترولس نیکل فسفر در حضور نانولوله‌های کربنی با نقش نانولوله‌ها در تسریع پسیو شدن و اصلاح ساختار فیلم پسیو در ارتباط است.

۵- مراجع

- [1] M. Ebrahimiyan, K. Azari, S.M. Monirvaghefi, "Electroless Ni-P-B₄C Composite Coatings", *Wear* Vol. 260, pp. 123-127, 2006.
- [2] W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, ASM International, Ohio, 1991.
- [3] G.O. Mallory and J.B. Hajdu, *Electroless Plating-Fundamentals and Applications*, Reprint ed. AESF, New York, 2002.
- [4] Y.L. Shi, Z. Yang, H. Xu, M.K. Li, H.L. Li, "preparation of Electroplated Ni-P-Ultrafine Diamond, Ni-P-Carbon Nanotubes Composite Coatings and Their Corrosion Properties", *Journal of Materials Science*, Vol.39, pp. 5809-5815, 2004.
- [5] I.R. Mafi, C. Dehghanian, "Comparison of the Coating Properties and Corrosion Rates in Electroless Ni-P/PTFE Composites Prepared by Different Types of Surfactants", *Applied Surface Science*, Vol.257, pp. 8653-8658, 2011.
- [6] S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, "Development of Electroless Ni-Zn-P/nano-TiO₂ Composite Coatings and Their Properties", *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 7377-7383, 2010.
- [7] D. Dong, X.H. Chen, W.T. Xiao, G.B. Yang, P.Y. Zhang, "Preparation And properties of Electroless Ni-P-SiO₂ Composite Coatings", *Applied Surface Science*, Vol.255, pp. 7051-7055, 2009.
- [8] M. Alishahi, S.M. Monirvaghefi, A. Saatchi, S.M. Hosseini, The Effect of Carbon Nanotubes on the Corrosion and Tribological Behavior of Electroless Ni-P-CNT Composite Coating, *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 2439-2446, 2012.
- [9] S. Alirezaei, S.M. Monirvaghefi, M. Salehi, A. Saatchi, "Wear Behavior of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ Electroless Coatings", *Wear*, Vol. 262, pp. 978-985, 2007.
- [10] G. Salvago, G. Fumagali, F. Brunella, "Corrosion Behaviour of Electroless Ni-P Coatings in Chloride-Containing Environments", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 37, pp. 449-460, 1989.

افزایش درصد مشارکت نانولوله‌ها و تسهیل پسیو شدن شیمیایی و به همین دلیل ضخامت و سرعت تشکیل لایه غنی از فسفر افزایش و در نتیجه هدایت یونی آن کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه در طول فرایند خوردگی، انتقال بار باید از طریق این لایه انجام شود افزایش مقاومت آن سبب افزایش مقاومت خوردگی پوشش می‌شود. از سوی دیگر، با توجه به اینکه اندازه عیوب از قبیل ترک‌ها و میکرو حفرات در روی سطح پوشش‌ها در مقیاس زیر میکرونی هستند، نانولوله‌ها به آسانی می‌توانند ضمن تقویت زمینه، شیارها و میکرو حفرات موجود در پوشش را پر کنند و بدین وسیله ریزساختار لایه نیکل را اصلاح کرده و دانسیته عیوب در پوشش را کاهش دهند [۱۴، ۱۸]. برای همین افزایش درصد مشارکت نانوله‌ها سبب تشکیل پوششی همگن‌تر و فشرده‌تر شده و کاهش CPE_{dl} را در کنار افزایش n_{dl} به همراه می‌آورد. در بسیاری از مراجع CPE_{dl} و n_{dl} به تداخل و ناهمگنی‌های سطح نسبت داده می‌شوند [۸، ۲۷-۲۹]. ولی همان‌طور که در بالا ذکر شد با افزایش بیشتر در غلظت نانولوله‌ها در حمام، دانسیته تداخل و عیوب پوشش کامپوزیتی افزایش و در نتیجه CPE_{dl} افزایش و n_{dl} کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهند که نانولوله‌های کربنی نقشی کلیدی در پسیو شدن و اصلاح ساختار پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT دارد.

۴- نتیجه‌گیری

پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی نیکل-فسفر-نانولوله کربنی با استفاده از یک حمام الکترولس نیکل-فسفر حاوی غلظت‌های مختلف نانولوله کربنی با موفقیت بر روی زمینه مسی رسوب داده شدند و نتایج زیر بدست آمد:

۱- افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی در حمام آبکاری در ابتدا سبب افزایش درصد مشارکت نانولوله‌ها در پوشش می‌شود و پس از آن افزایش بیشتر غلظت نانولوله‌ها در حمام با کاهش درصد مشارکت همراه است.

۲- افزایش مشارکت نانولوله‌ها در پوشش کامپوزیتی سبب جابجایی پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر نجیب‌تر می‌شود.

- Coatings”, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 17, pp. 1297-1299, 1998.
- [22] Chen, C.S., Chen, X.H., ZhiYang, Li, W.H., Xu, L.S., Yi, B., “Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes as Reinforced Fibres on Tribological Behaviour of Ni-P Electroless Coatings”, *Diamond & Related Materials*, Vol. 15, pp. 151-156, 2006.
- [23] Handbook, A. S. M., *Surface Engineering*, Vol. 5, ASM International. Materials Park, USA (1994).
- [24] Q. Zhao, Y. Liu, “Electroless Ni-Cu-P-PTFE Composite Coatings and Their Anticorrosion Properties”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 2510-2514, 2005.
- [25] P.S. Fernandez, E.B. Castro, S.G. Real, M.E. Martins, “Electrochemical Behaviour of Single Walled Carbon Nanotubes - Hydrogen Storage and Hydrogen Evolution Reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 8115-8126, 2009.
- [26] P.P. Prosini, A. Pozio, S. Botti, R. Ciardi, “Electrochemical Studies of Hydrogen Evolution, Storage and Oxidation on Carbon Nanotube Electrodes”, *Journal of Power Sources*, Vol. 118, pp. 265-269, 2003.
- [27] E.T. Van Der Koue, “EIS as a Means of Evaluating Electroless Nickel Deposits”, *Electrochimica Acta*, Vol. 38 pp. 2093-2097, 1993.
- [28] Y.S. Huang, X.T. Zeng, X.F. Hu, F.M. Liu, “Corrosion Resistance Properties of Electroless Nickel Composite Coatings”, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 4313-4319, 2004.
- [29] Barsoukov, Evgenij, and J. Ross Macdonald, eds. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, p. 494, Wiley-Interscience, 2005.
- [11] R.B. Diegle, N.R. Sorensen, C.R. Clayton, M.A. Helfand, Y.C. Yu, “An XPS Investigation into the Passivity of an Amorphous Ni-20P Alloy”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 135, pp. 1085-1092, 1988.
- [12] B. Elsener, M. Crobu, M.A. Scoriapino, A. Rossi, “Electroless Deposited Ni-P alloys: Corrosion Resistance Mechanism”, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 38, pp. 1053-1060, 2008.
- [13] T.S.N. Sankara Narayanan, I. Baskaran, K. Krishnaveni, S. Parthiban, “Deposition of Electroless Ni-P graded Coatings and Evaluation of Their Corrosion Resistance”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 3438-3445, 2006.
- [14] Z. Yang, H. Xu, M.K. Li, Y.L. Shi, Y. Huang, H.L. Li, “Preparation and Properties of Ni/P/Single-Walled Carbon Nanotubes Composite Coatings by Means of Electroless plating”, *Thin Solid Films*, Vol. 466, pp. 86-91, 2004.
- [15] M.M. Shokrieh, R. Rafiee, “A Review of The Mechanical Properties of Isolated Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Composite”, *Mechanics of Composite Materials*, Vol. 46(2), pp. 155-172, 2010.
- [16] X.H. Chen, J.C. Peng, X.Q. Li, F.M. Deng, J.X. Wang, W.Z. Li, “Tribological Behaviour of Carbon Nanotubes-Reinforced Nickel Matrix Composite Coatings”, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 20, pp. 2057-2060, 2001.
- [17] W.X. Chen, J.P. Tu, L.Y. Wang, H.Y. Gan, Z.D. Xu, X.B. Zhang, “Tribological Application of Carbon Nanotubes in a Metal-Based Composite Coating and Composites”, *Carbon* Vol. 41, pp. 215-222, 2003.
- [18] X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao, F.Q. Cheng, G. Zhang, G.J. Yi, “Corrosion Behavior of Carbon Nanotubes-Ni Composite Coating”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 191, pp. 351-356, 2005.
- [19] A. Zarebidaki, S.R. Allahkaram, Effect of Surfactant on the Fabrication and Characterization of Ni-P-CNT Composite Coating, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 1836-1840, 2011.
- [20] Q. Chen, C. Saltiel, S. Manickavasagam, L.S. Schadler, R.W. Siegel, H. Yang, “Aggregation behaviour of single-walled Carbon Nanotubes in Dilute Aqueous Suspension”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 280, pp. 91-97, 2004.
- [21] Balaraju, J.N., Sankara, T.S.N., Seshadri, “Synthesis and Corrosion Behavior of Electroless Ni-P-Si₃N₄ Composite

۶- پی نوشت

- 1- Diegle
- 2- Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD)
- 3- Auto-Catalytic