

مطالعه رفتار خوردگی و فوق آبگریزی پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیکل-اکسید سیلیسیم

امیر فرزانه^۱، شاهین خامنه اصل^{۲*}، میرقاسم حسینی^۳

^۱ دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد دانشگاه تبریز

^۲ دانشیار دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد دانشگاه تبریز

^۳ استاد شیمی فیزیک، دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

* نویسنده مسئول: khameneh@tabrizu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۱/۲۳

چکیده

در این تحقیق پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیکل-اکسید سیلیسیم (سیلیس) با درصدهای مختلف (۰، ۲، ۵ و ۱۰ گرم بر لیتر) نانوذرات سیلیس با استفاده از حمام پوشش کاری وات تهیه شدند. پس از تهیه پوشش‌ها، با استفاده از پوشش کاری خود مونتاژ، ترکیب سیلان لایه سطحی با انرژی سطحی پایین بر روی پوشش ایجاد شد. پوشش‌های نانوکامپوزیت با استفاده پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکپ الکترونی روبشی شناسه‌یابی شدند. هم‌چنین میزان آبگریزی نیز اندازه‌گیری شد. خواص خوردگی پوشش‌ها با استفاده از تکنیک‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد. نتایج زبری سطح و زاویه تماس آب نشان داد که افزودن نانوذرات، باعث افزایش زبری نانومتری و میزان فوق آبگریزی از زاویه ۱۴۵ درجه در نیکل خالص تا ۱۶۵ در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر سیلیس می‌شود. هم‌چنین نتایج نشان داد که پوشش‌های نانوکامپوزیتی فوق آبگریز، مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش نیکلی خالص دارند. نتایج زبری سطح و زاویه تماس آب نشان داد که افزودن نانوذرات سیلیس باعث افزایش ساختار سطحی دارای زبری سطحی میکرونوایی و آبگریزی می‌شود. میزان جریان خوردگی در پوشش نانوکامپوزیتی در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر سیلیس حدود $0.4 \mu A/cm^2$ و برای نیکل خالص $2 \mu A/cm^2$ به دست آمد.

کلمات کلیدی: پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیکل-سیلیس، رفتار الکتروشیمیایی، زاویه تماس، فوق آبگریزی؛

Study of corrosion and superhydrophobicity behavior of Nickel- SiO_2 nanocomposite coatings

A. Farzaneh¹, Sh. Khameneh Asl^{2*}, M. G. Hosseini³

¹ PhD student, Department of materials engineering, Faculty of Mechanical Engineering university of Tabriz

² Associate Professor of Department of materials engineering, Faculty of Mechanical Engineering university of Tabriz

³ Professor of Department of Physical Chemistry, Chemistry Faculty, University of Tabriz, Tabriz, Iran

* Corresponding Author: khameneh@tabrizu.ac.ir

Submission: 2016, 01, 08 Acceptance: 2016, 04, 11

Abstract

Nickel- Silica (SiO_2) nanocomposite films with various SiO_2 contents (0, 2, 5 and 10 g/l) were prepared using a nickel watts plating bath. After deposition of nanocomposite coatings, the surface of coatings were treated by silane base composition by self-assemble method. The nano composite films were characterized by means of XRD, atomic force microscopy (AFM) and scanning electronic microscope. Their water-repellencies were also measured. Corrosion performance of the coatings was examined using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the Ni- SiO_2 nanocomposite coating has corrosion resistance better than the Ni coating. Also, adding silica nanoparticles ends to increase the roughness and better water repellency. The corrosion current in the nano composite coating with 10 g/l SiO_2 was $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and for pure nickel coating was $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Keywords: Ni- SiO_2 nanocomposite coatings, electrochemical performance, Contact angle, superhydrophobicity;

۱- مقدمه

با پیشرفت صنعت، خوردگی همواره یکی از مهم‌ترین مشکلات صنعتی بوده و تحقیقات زیادی جهت کنترل آن صورت گرفته است [۶-۱]. با توجه به هزینه‌های بالای ناشی از خوردگی، لزوم تحقیق در زمینه حفاظت از قطعات و سازه‌ها در برابر خوردگی همواره زمینه مهمی برای محققان است [۷-۱۱]. یکی از روش‌های مهم و مفید تولید پوشش‌های محافظ با قابلیت حفاظت بالا مانند پوشش‌های سرامیکی، فلزی و نانوکامپوزیتی است [۱۲-۱۵]. از مهم‌ترین پوشش‌های پر کاربرد زمینه فلزی، پوشش نیکل می‌باشد که عمدتاً به روش آبکاری الکتریکی ایجاد می‌شود. مقاومت به خوردگی و سایش پوشش‌های نیکلی را می‌توان با استفاده از ذرات سرامیکی و به اصطلاح ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی بهبود داد [۱۴]. اخیراً با توسعه علم نانو و استفاده از نانوذرات، پوشش‌های نانو کامپوزیتی با خواص مطلوب ایجاد شده‌اند. پوشش‌های نانو کامپوزیتی را می‌توان به صورت ساختارهای جامد با ابعاد نانومتری و فاصله‌های تکراری بین فازهای مختلفی که ساختار را می‌سازند، تعریف کرد [۱۴، ۱۶]. فازهای نانو ساختاری موجود در پوشش‌های نانو کامپوزیتی می‌توانند به صورت بدون بعد (کلاسترها)، یک بعدی (نانوتیوب‌ها)، دوبعدی (پوشش‌های با ابعاد نانو) و سه بعدی (شبکه‌ها) باشند. به دلیل افزایش چشم‌گیر برخی از خواص پوشش هم‌چون: سختی، مقاومت سایشی، مقاومت به خراش و مقاومت به خوردگی، مطالعات وسیعی بر روی پوشش‌های نانو کامپوزیتی صورت می‌گیرد [۱۷]. یکی از پوشش‌های نانو کامپوزیتی که به دلیل خواص مکانیکی مطلوب و مقاومت به خوردگی بالا، مورد توجه قرار گرفته، پوشش نانو کامپوزیتی نیکل-سیلیس می‌باشد [۸، ۱۸، ۱۹]. بیش‌تر نتایج محققینی که خواص مکانیکی پوشش نانو کامپوزیتی نیکل-سیلیکا را مورد مطالعه قرار داده‌اند، حاکی از بهبود خواص ذکر شده با افزایش درصد حجمی نانوذرات سیلیس در پوشش می‌باشد. ولی با توجه به افزایش محیط‌های خورنده و نیاز به پوشش‌های با مقاومت بالا تحقیق در این زمینه هم‌چنان ادامه دارد. آبگریزی و ایجاد سطوح فوق آبگریزی یکی از این زمینه‌ها می‌باشد.

سطوح فوق آبگریز یا سوپر هیدروفوب اغلب در طبیعت به‌طور فراوان مانند برگ گیاهان، پا و بال حشرات یافت می‌شود. آب در

آن سطوح به صورت دانه‌های کوچک و ریز با زاویه تماس بالا (بیشتر از ۱۵۰ درجه) قرار گرفته و با شیب دار شدن سطح سریع مانند پودر سرازیر شده و از روی سطح می‌ریزند [۲۰-۲۵]. این پدیده جالب باعث تحقیقات زیادی در زمینه ایجاد سطوح فوق آب‌گریز برای کاربردهای مختلف شده است. این نوع پوشش‌ها دارا پتانسیل بالایی برای کاربرد در بسیاری از زمینه‌ها نظیر صنایع الکتریکی، تجهیزات سیال میکرونی، صنایع هوایی و پوشش‌های خود تمیز شونده است [۲۶، ۲۷].

در این پژوهش پوشش‌های نانوکامپوزیتی پایه نیکل با نانوذرات اکسید سیلیسیم با استفاده از حمام پوشش کاری وات بر روی زیر لایه مسی اعمال شدند و سپس با استفاده از ترکیبات سیلانی به روش خود مونتاژ اصلاح سطحی شدند. به منظور بررسی مشخصات پوشش‌ها ساختار و مورفولوژی آن‌ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها با تکنیکهای پلاریزاسیون و امپدانس مطالعه شد.

۱- مواد و روش‌ها

۱-۲- سنتز پوشش‌های نانو کامپوزیتی نیکل-اکسید سیلیسیم

ورق مسی با خلوص بالا به مساحت یک سانتیمتر مربع به عنوان زیر لایه انتخاب شد. سطح زیر لایه پس از مانع کردن با استفاده از سمباده تا شماره ۲۰۰۰ آماده سازی سطحی شد. پس از آن به ترتیب و به شرح زیر برای پوشش کاری آماده شد که عبارت بود از: چربی‌زدایی توسط استون، شستشو با اتانول به صورت اسپری با فشار، قرار دادن در اسید سولفوریک رقیق به مدت یک دقیقه و نهایتاً شستشو مجدد با آب و اتانول. زمان پوشش‌دهی برای تمام نمونه‌ها پانزده دقیقه بود. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها در محلول آبکاری قرار داده شدند. ترکیب و شرایط آبکاری در جدول یک ارائه شده است. از حمام آبکاری نیکل وات برای ایجاد پوشش نیکل استفاده شد. نانوذرات اکسید سیلیسیم با ابعاد ۸۰ نانومتر به عنوان ذرات افزودنی برای پوشش‌های کامپوزیتی، ورق نیکلی به مساحت سطحی ۲ سانتی متر مربع به عنوان آند مورد استفاده قرار گرفت. تلاطم در محلول، توسط یک هم‌زن مغناطیسی ایجاد شد. قبل از پوشش کاری، به منظور افزایش پراکندگی نانو ذرات داخل

جدول ۱- ترکیب حمام‌های مورد نیاز برای بررسی اثر غلظت پخش کننده

غلظت محلول	سولفات نیکل (g/lit)	کلرید نیکل (g/lit)	اسید بوریک (g/lit)	سیلیس (g/lit)	SDS (mol/lit)	جریان mA/cm ²	pH	دما °C	زمان min
۱	۳۰۰	۳۵	۴۰	۰-۱۰	۰/۱	۶۰	۴	۵۰	۱۵

دسته از رشد‌های ستونی، صفحه‌های و یا تصادفی قرار می‌گیرد. برای تعیین میزان آبریزی پوشش‌های تهیه شده از روش تعیین میزان زاویه تماس پوشش‌ها با آب با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس KSV Attension Theta Lite Optical Tensiometer استفاده شد. ابتدا نمونه به صورت صاف در محل نمونه قرار داده شد و پس از آن با چکاندن قطره آب به حجم ۴ میکرولیتر در دمای اتاق توسط یک سوزن متحرک بر روی آم رها شد. میزان زاویه تماس توسط یک میکروسکپ نوری متصل به دوربین اندازه‌گیری شد. این آزمایش بر روی هر نمونه سه بار تکرار و میانگین آنها گزارش شد. برای بررسی شیمی سطح بعد از اصلاح سطح با ترکیب سیلان، از آنالیز طیف‌نگاری فوتوالکتریک پرتوی ایکس XPS ساخت شرکت ترموساينتيفيك (Thermo Scientific) مدل K-Alpha Surface Analysis استفاده شد.

مطالعات توپوگرافی سطح پوشش‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکپ نیروی اتمی ساخت شرکت نانسرف صورت گرفت. جهت بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها، از دستگاه پتانسیو استات/گالوانو استات اتولاب (Autolab) مدل PGSTAT204A استفاده گردید. این بررسی‌ها شامل اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز و رسم منحنی پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل ۰/۲۵- تا ۰/۲۵+ ولت نسبت به OCP، با سرعت روبش ۱ mV/sec در محلول شیبه سازی شده آب دریا است. همچنین با استفاده از این دستگاه آزمایشات امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده ۱۰۰ KHz تا ۱۰ mHz و با دامنه ۵ mV ± انجام شده است. در این آزمون از الکتروود مرجع کالومل اشباع و الکتروود کمکی از جنس پلاتین استفاده شد. این آزمون‌ها پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در محیط آب نمک به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. دانسته جریان خوردگی تمامی نمونه‌ها با استفاده از روش پلاریزاسیون خطی محاسبه گردید و جهت مقایسه گزارش شده است.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش‌های رسوب داده شده با غلظت‌های مختلف سیلیس را نشان می‌دهد. تصویر ۱- (الف)، مربوط به پوشش آبکاری شده در حمام بدون حضور ذرات سیلیس است. شکل ۱- (ب)، (ج) و (د) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش‌های نانوکامپوزیتی به ترتیب با درصدهای ۵/۲ و ۱۰ گرم بر لیتر سیلیس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، ذرات سیلیس نشست یافته در پوشش آبکاری شده، باعث تغییر ساختار میکروسکوپی پوشش‌ها می‌شود. ساختار پوشش‌های نیکل بدون حضور نانوذرات و همچنین در غلظت‌های پایین به صورت

سوسپانسیون، سوسپانسیون به مدت دو ساعت به صورت مکانیکی با همزن مغناطیسی ساخت شرکت هایدلف آلمان و ۳۰ دقیقه توسط همزن التراسونیک ساخت شرکت سونیکا مدل سولتک با انرژی ۸۰ W هم زده شد. دمای محلول توسط یک دماسنج در حین آبکاری کنترل شد.

۲-۲- پوشش کاری خود مونتاژ سیلان

نمونه‌ها بعد از پوشش کاری برای اصلاح سطح در ترکیب فلوروآلکوسیلان Fluoroalkylsilane (FAS-17, CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃). در محلول اتانول و دمای اتاق به مدت یک ساعت قرار داده شدند. سپس با اتانول خالص شستشو و در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. برای اصلاح سطح پوشش‌ها از ترکیب فلوروآلکوسیلان با فرمول شیمیایی H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane محصول شرکت سیگما آلد ریچ استفاده شد.

۲-۳- ارزیابی پوشش‌ها

ریز ساختار و مورفولوژی پوشش‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت تسکن مورد بررسی انجام گرفته است. برای بررسی ساختار فازی پوشش حاصل از آزمون تفرق اشعه ایکس استفاده شد. الگوی تفرق اشعه ایکس توسط دستگاه (Bruker-D8 Advance)، با استفاده از لامپ CuKα با طول موج ۱/۵۴۲°A در بازه زاویه‌ای ۸۵-۲۰ درجه حاصل شده است. هریک از فازهای مشخص شده در الگوی تفرق حاصله، با توجه به زاویه تفرق آن تعیین گردید. در نهایت، اندازه دانه فازهای موجود در پوشش با تقریب مناسبی توسط روش دبی شرر محاسبه گردید. رابطه ۱ نشان دهنده رابطه شرر است که در آن، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن بر حسب رادیان، λ طول موج اشعه X بر حسب نانومتر میباشد

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

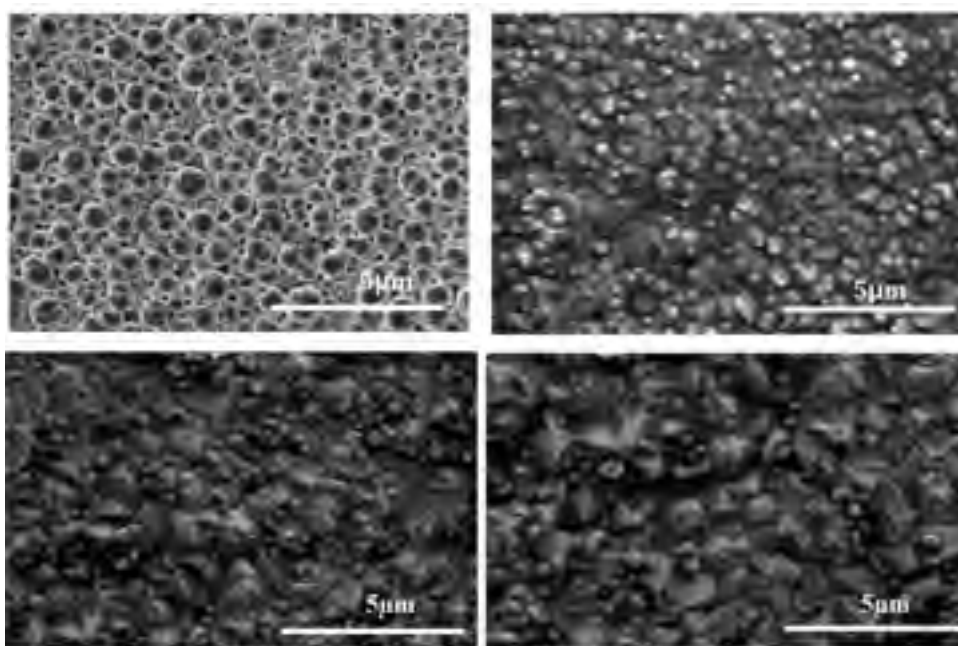
برای محاسبه جهت ترجیحی کریستالی پوشش و همچنین ارزیابی میزان این جهت‌گیری از ضریب نسبی بافت RTC استفاده می‌شود. که به صورت ذیل قابل محاسبه است [۱۰]:

$$RTC_{(hkl)}(\%) = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum (I_{(hkl)}/I_{0(hkl)})} \times 100 \quad (2)$$

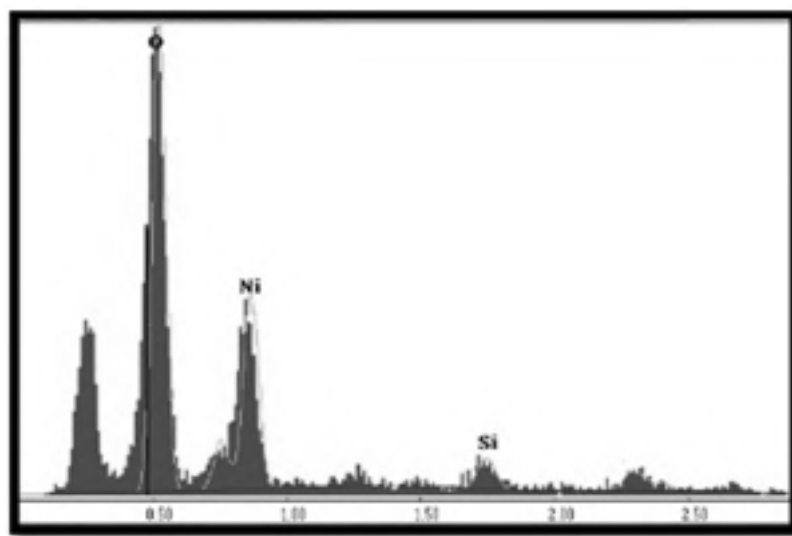
که $I_{0(hkl)}$ و $I_{(hkl)}$ به ترتیب شدت پیکهای مربوط به صفحات (hkl) الگوی پراش پوشش و الگوی پراش پودر نیکل (JCDPS no. 04-0850) با جهت کریستالی تصادفی میباشد. بر اساس این ضریب می‌توان دریافت که جهت رشد پوشش در کدام

و همکارانش [۲۸] نیز در تحقیقی مشابه وجود چنین ساختاری را در حضور ذرات اکسید تیتانیم و در شرایط مشابه گزارش دادند. آنها نشان دادند که نانوذرات اکسید تیتانیم ساختار میکرو نانومخروطی در غلظت‌های بالا را در حمام وات ایجاد می‌کند. نمودار EDS پوشش نانوکامپوزیتی ۱۰ گرم بر لیتر نانوذرات سیلیس در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است پیک سیلیسیم و اکسیژن در شکل تایید کننده وجود سیلیس در پوشش‌های نانوکامپوزیتی می‌باشد.

صاف و گل کلمی می‌باشد. با افزایش میزان سیلیس سطح نمونه‌ها از حالت گل کلمی و برآمده به مخروطی و نانومخروطی تغییر پیدا می‌کند. ساختار سطح پوشش‌ها از حالت صاف و یکنواخت به صورت مخروطی و به اصطلاح طبقه طبقه می‌شود. توجه به این تصاویر می‌توان نتیجه‌گیری کرد که سطح ویژه پوشش‌ها با افزایش نانوذرات افزایش می‌یابد. این تغییر ساختار همچنین باعث افزایش میزان زبری سطح میکرو-نانو متری سطح می‌شود. هم‌چنین در این پوشش‌ها ساختار طبقه-طبقه‌ای میکرو-نانو نقش مهم و اساسی را در فوق آبریزی این پوشش‌ها دارد. سیاهانگ (Siya Huang)



شکل ۱- تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی از سطوح پوشش‌های رسوب داده شده الف) بدون حضور، ب) ۲ گرم بر لیتر، ج) ۵ گرم بر لیتر، د) ۱۰ گرم بر لیتر نانوذرات سیلیس.



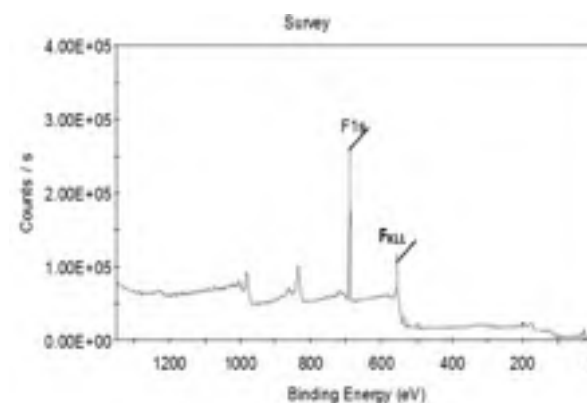
شکل ۳- نمودار EDS پوشش نانوکامپوزیتی ۱۰ گرم بر لیتر نانوذرات سیلیس.

در روند رسوب پوشش نیکل شده و مورفولوژی سطح آن را تغییر می‌دهند. افزایش زبری سطح باعث محبوس شدن مولکول‌های هوا در داخل این دره‌ها شده و باعث افزایش میزان آب‌گریزی می‌شود. شکل ۵ اندازه زاویه تماس نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است نمونه‌ها بعد از اصلاح سطحی با استفاده از پوشش کاری خود مونتاژ ترکیب فلوروآلکوسیلان به صورت پوشش‌های فوق آبریزی با زاویه تماس بالا عمل کردند. میزان این زاویه تماس در پوشش خالص ۱۴۵ درجه و در پوشش نانوکامپوزیتی تا ۱۶۵ درجه در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر سیلیس به دست آمد. علت اصلی این اختلاف به دو دلیل می‌باشد. دلیل اول را در ساختار و توپوگرافی سطح می‌توان توضیح داد. همان‌طور که در نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی و نیروی اتمی نشان داده شد، در نمونه‌های با غلظت بالای سیلیس میزان زبری سطح و ارتفاع مخروطی‌ها بیشتر می‌شود. با افزایش ارتفاع مخروط‌ها، قطرات آب نمی‌توانند به داخل شیارها نفوذ کنند و با توجه به پایین بودن میزان انرژی سطح به راحتی در سطح می‌لغزند [۲۹]. با توجه به ساختار سطح رفتار فوق آبریزی پوشش‌ها را بر اساس مدل کاسی باکستر توضیح داد. این مدل که به مدل ناهمگن یا مرکب معروف است، برای رفتار فوق آبریز در سطوح زبر به کار برده می‌شود [۲۶]. در این مدل قطره می‌تواند در ترکیب سطح و هوا (تحت عنوان کسر جامد f) که کسر جامد در تماس با قطره مایع است قرار گیرد. در این مدل زاویه تماس ظاهر شده در حضور زبری به صورت زیر تعریف می‌شود: [۲۹]

$$\cos \theta^c = f \cos \theta + f - 1 \quad (3)$$

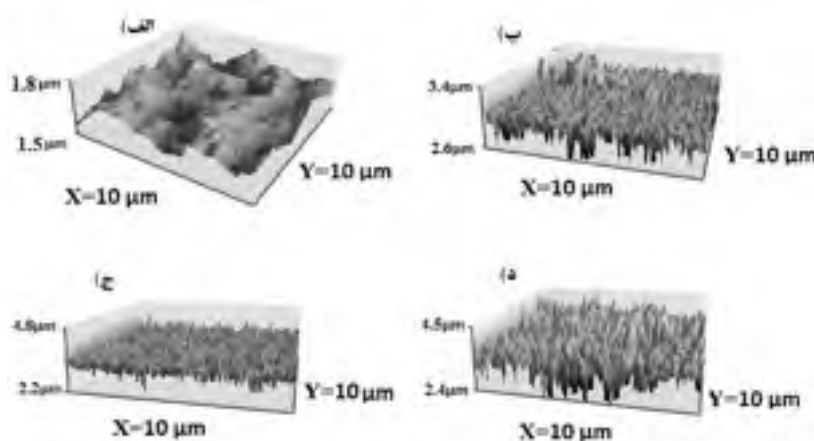
جایی که θ^c زاویه تماس ظاهر شده، f کسر جامد و θ زاویه تماس یانگ است. این مدل بیانگر مکان‌های تشکیل قطره در بالای

شکل ۳ نمودار طیف‌نگاری فوتوالکترون پرتوی ایکس XPS نمونه تهیه شده با ۱۰ گرم بر لیتر سیلیس را بعد از اصلاح سطحی نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است به وضوح وجود ترکیب فلوروآلکوسیلان را در سطح نشان می‌دهد.



شکل ۳- نمودار طیف‌نگاری فوتوالکترون پرتوی ایکس XPS پوشش نانوکامپوزیتی ۱۰ گرم بر لیتر نانوذرات سیلیس.

شکل ۴ تصاویر تهیه شده از همان پوشش‌ها را با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی نشان می‌دهد. جدول دو میزان زبری سطح به دست آمده برای هر یک از پوشش‌ها را با استفاده از همان میکروسکوپ نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی اشاره شد، روند فوق در تصاویر نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی نیز قابل مشاهده می‌باشد. همان‌طور که در جدول دو نشان داده شده است و در تصاویر مشخص است، با افزایش میزان نانوذرات سیلیس مورفولوژی پوشش تغییر یافته و میزان زبری نانو متری آن افزایش می‌یابد. در نقشه توپوگرافی این پوشش‌ها وجود دره‌ها و قله‌های طبقه ای میکرو نانو متری در شکل ۴ قابل مشاهده است. نانوذرات با قرارگیری در پوشش باعث تغییر



شکل ۴- تصاویر میکروسکپ نیروی اتمی از سطوح پوشش‌های رسوب داده شده (الف) بدون حضور، (ب) ۲ گرم بر لیتر، (ج) ۵ گرم بر لیتر، (د) ۱۰ گرم بر لیتر نانوذرات سیلیس.

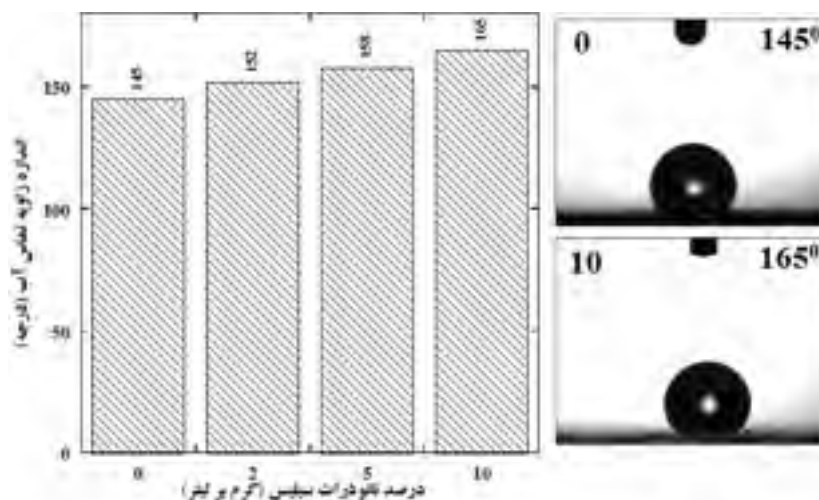
نمونه‌های تهیه شده را به ترتیب درصد نانوذرات سیلیس نشان می‌دهد. همانطور که در شکل نشان داده شده است با افزایش درصد ناذرات در حمام جهت گیری اصلی کریستالی از (۲۰۰) و (۱۱۱) در نمونه نیکل خالص به (۲۲۰) و (۱۱۱) در نمونه ۱۰ گرم بر لیتر نانوذرات تغییر پیدا می‌کند. نانوذرات روند رشد کریستالی و میزان اندازه دانه کریستالی پوشش نیکلی را تغییر می‌دهد. آرونا و همکارانش [۳۰] در تحقیقی علت تغییر جهت گیری ترجیحی پوشش‌های نیکلی نانوکامپوزیتی را به دلیل پدیده جذب و دفع در سطح کاتد گزارش کرده اند. بر اثر حضور ذرات کامپوزیتی زمانی که ذرات اکسیدی باردار به سطح کاتد یا کریستالهای رشد یافته نیکل می‌رسند جهت رشد کریستالی و مکانیزم آن را تغییر می‌دهند. زیرا اتمهای نیکل مجبور می‌شوند بر سطح این دانه‌ها رسوب کرده جوانه‌زایی و رشد کنند. هم‌چنین آنها کاهش اندازه دانه در اثر افزودن نانوذرات اکسیدی را گزارش داده‌اند. نتایج تحقیق فوق یافته‌های این تحقیق را تایید می‌کند. همان‌طور که در تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی نیز مشاهده شد مورفولوژی سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیز به صورت کامل تغییر پیدا کرده است و این مکانیزم می‌تواند دلیل این تغییرات را توجیه کند. شکل ۹ نتایج آزمون تافل در محلول ۳/۵ درصد نمک برای

برآمدگی‌های سطحی بوده و هوا در زیر زبری‌ها و قطره محبوس می‌شود. لذا با توجه به این مدل با افزایش فاکتور زبری سطح میزان زاویه تماس نیز افزایش می‌یابد. دلیل بعدی وجود ذرات سیلیس در پوشش می‌باشد. این ذرات امکان پیوند بهتری نسبت به نیکل با مولکول‌های سیلان را دارد و میزان آن را در سطح می‌تواند با افزایش تمایل به پیوند بهبود بخشد. با توجه به نتایج مورفولوژی سطح در قسمت بالا، میزان سطح ویژه نمونه‌های نانوکامپوزیتی بیشتر از نمونه نیکل خالص بود.

شکل ۶ نمودار ساختار فازی پوشش حاصل، از آزمون تفرق اشعه ایکس را نشان می‌دهد. همانطور که در الگوی پراش نمونه‌ها مشاهده می‌شود. پوشش‌های تهیه شده در صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) پراش نشان داده‌اند. شکل چهار اندازه دانه کریستالی محاسبه شده از فرمول دبای شرر را نشان می‌دهد. با افزایش میزان درصد نانوذرات در حمام پوشش کاری، اندازه دانه کاهش می‌یابد و به کمترین حد ۲۲ نانومتر در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر می‌رسد نتایج به دست آمده در شکل ۷ نشان داده شده است. این کاهش اندازه دانه را می‌توان به اثر جوانه‌زایی نانوذرات مربوط دانست که این نانوذرات محل رشد دانه‌ها را افزایش داده و از اندازه آنها می‌کاهد. شکل ۸ نمودار تغییرات جهت گیری ترجیحی کریستالی

جدول ۲ - نتایج زبری سطح پوشش‌ها در شرایط مختلف

نمونه	R_a (nm)	نمونه	R_a (nm)
۰ گرم سیلیس	85 ± 8	۵ گرم سیلیس	126 ± 9
۲ گرم سیلیس	103 ± 6	۱۰ گرم سیلیس	142 ± 10

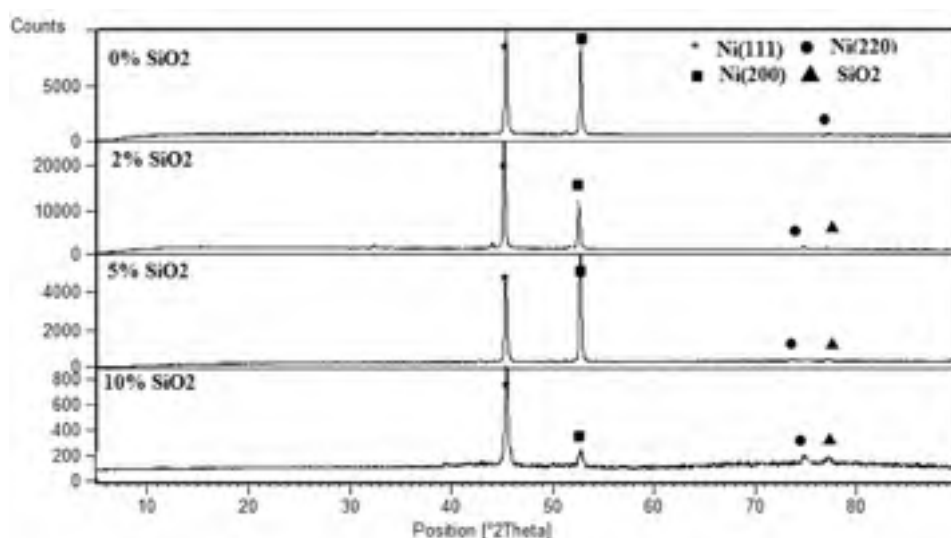


شکل ۵- نتایج اندازه زاویه تماس آب برای نمونه‌های مختلف.

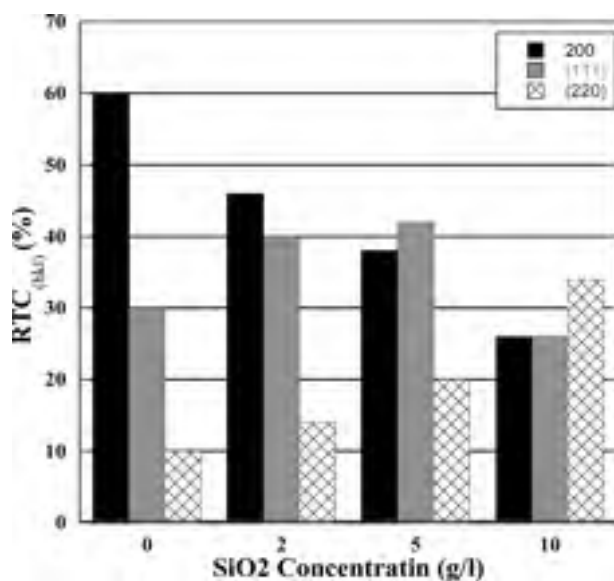
شیفت پیدا کند. این تغییر در میزان پتانسیل خوردگی حاکی از نجیتر شدن پوشش‌های نانوکامپوزیتی با افزایش میزان نانوذرات در محلول آبکاری می‌باشد.

برای بررسی دقیق تر رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها در محلول نمک ۳/۵ درصد از تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. با استفاده از تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی اطلاعات دقیق تری از مکانیزم خوردگی و رفتار الکتروشیمیایی پوشش را میتوان به دست آورد. شکل ۱۰ نمودار نایکوسیت نمونه‌ها به همراه مدار معادل را در شرایط مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص می‌باشد کلیه پوشش‌ها یک نیم دایره فشرده در کلیه

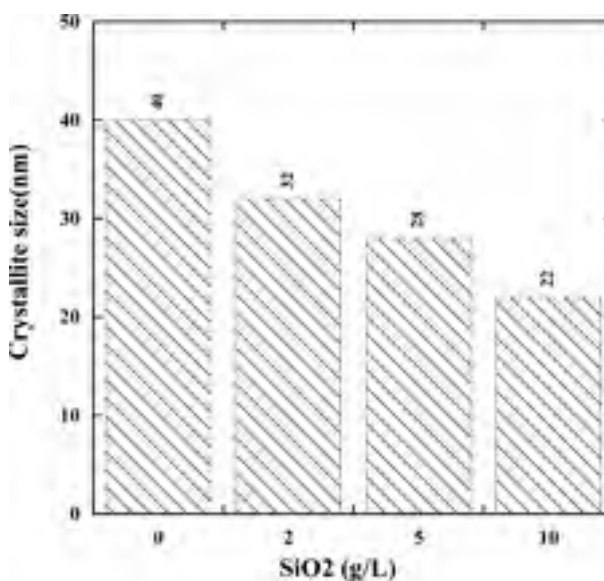
تعیین میزان مقاومت به خوردگی پوشش‌ها را نشان می‌دهد. میزان جریان خوردگی و پتانسیل مدار باز استخراج شده از نمودارهای تافل نمونه‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، نمونه نانوکامپوزیتی تهیه شده با ۱۰ گرم بر لیتر نانوذرات سیلیس دارای کمترین جریان خوردگی و بیشترین پتانسیل مدار باز می‌باشد. میزان جریان خوردگی و پتانسیل مدار باز ارتباط مستقیم با درصد نانوذرات و میزان زاویه تماس دارد. به طوری که با افزایش درصد نانو ذرات میزان آبریزی افزایش و در نتیجه میزان مقاومت به خوردگی بهبود می‌یابد. همچنین افزودن نانوذرات سیلیس باعث می‌شود پتانسیل خوردگی از مقادیر منفی تر به سمت مثبت تر



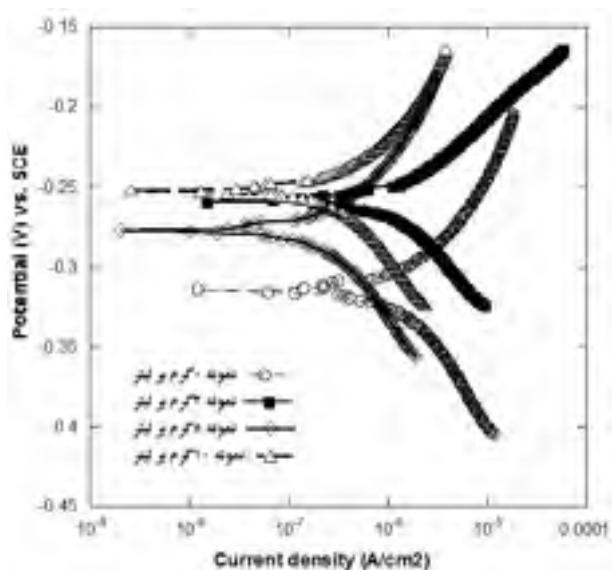
شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف.



شکل ۸- تغییرات جهت گیری کریستالی نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف.



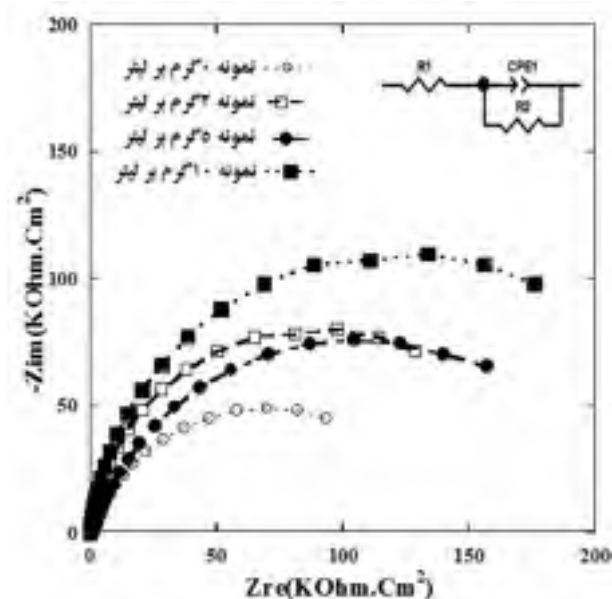
شکل ۷- اندازه دانه کریستالی نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف.



شکل ۹- نمودار تافل نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف در محلول ۳/۵٪ آب نمک.

جدول ۳- نتایج جریان خوردگی و پتانسیل مدار باز نمونه‌های تهیه شده در محلول ۳/۵٪ آب نمک

نمونه	پتانسیل مدار باز (V_{SCE})	دانشه جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)
۱۰ گرم بر لیتر سیلیس	-۰/۳۲	۲
۲ گرم بر لیتر سیلیس	-۰/۲۶	۰/۹
۵ گرم بر لیتر سیلیس	-۰/۲۸	۰/۵
۱۰ گرم بر لیتر سیلیس	-۰/۲۵	۰/۴



شکل ۱۰- نمودار نایکویست نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف در محلول ۳/۵٪ آب نمک.

فرکانسها را نشان می‌دهد. این حلقه مربوط به خواص دی‌الکتریک پوشش نانوکامپوزیتی نیکل می‌باشد. شکل ۱۰ مدار معادل رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها را در محیط نمکی نشان می‌دهد. این مدار شامل R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار پوشش و ظرفیت خازنی لایه دوگانه و پوشش CPE می‌باشد. مقادیر به دست آمده از پردازش مدار معادل برای هر یک از المانها در جدول ۴ نشان داده شده است. همانطور که در جدول ارائه شده است میزان مقاومت انتقال بار نمونه‌ها با افزایش نانوذرات سیلیس در محلول افزایش می‌یابد.

نتایج تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی و نیروی اتمی نشان داد، پوشش‌های نانوکامپوزیتی، در غلظت‌های بالای سیلیس دارای ساختار میکرو-نانویی با زاویه تماس بالا بودند. با توجه به خاصیت فوق آبریزی پوشش‌ها، همانطور که در نشان داده شد، سطح پوشش‌ها دارای زبری میکرونانویی بوده و مکانیزم کاسی باکستر در رفتار فوق آبریزی آنها حاکم می‌باشد. لذا با افزایش زبری میزان هوا در حفره‌ها افزایش یافته و خود آبریز بودن باعث به تاخیر انداختن خیس شدن سطح توسط الکترولیت شده و انتقال الکترون‌ها را به تاخیر می‌اندازد. در پوشش‌های فوق آبریز به علت وجود پستی بلندی‌های سطح، هوا در داخل آنها حبس می‌شود. در اثر این حبس شدن میزان تماس سطح با محلول خورنده کاهش می‌یابد و در نتیجه انتقال یون‌های خورنده به سطح و انجام واکنش خوردگی را دشوار می‌کند. این روند افزایش مقاومت به خوردگی در تحقیقاتی که در زمینه پوشش‌های فوق آبریز نیکلی گزارش شده است نیز قابل مشاهده است. به طور مثال اسماعیل زاده و همکاران [۳۱] افزایش قابل توجه در میزان مقاومت به خوردگی پوشش‌های فوق آبریز پایه نیکل نسبت به پوشش نیکل آب دوست را گزارش داده‌اند. آنها علت این افزایش مقاومت در خوردگی را در اثر کاهش تماس آب با توجه به فوق آبریزی و محبوس شدن هوا در داخل پستی بلندی‌ها گزارش داده‌اند. روند مشابهی نیز در این تحقیق به دست آمد. همچنین میزان افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی با توجه به خاصیت غیر فلزی و عایق بودن سیلیس، با افزایش درصد ناذرات در محلول، میزان آنها در پوشش نیز افزایش می‌یابد. با افزایش درصد نانوسیلیس در پوشش، سطح فلزی آن کاهش یافته و میزان انتقال بار را کاهش می‌دهد. با توجه به نتایج بالا پوشش‌های نانوکامپوزیت با خواص فوق آبریز و مقاومت به خوردگی می‌تواند جایگزین خوبی برای پوشش‌های متداول در صنعت باشد.

جدول ۴ - مقادیر به دست آمده از پردازش مدار نایکوست نمونه های تهیه شده

نمونه	$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{ct} (k\Omega \text{ cm}^2)$	$CPE_{dl} (\mu F \text{ cm}^{-2})$	n_{dl}
۰ گرم بر لیتر سیلیس	۱۱/۵	۹۲/۲	۱۴۰۰	۰/۹
۲ گرم بر لیتر سیلیس	۱۱/۴	۱۲۸/۵	۸۵۰	۰/۹
۵ گرم بر لیتر سیلیس	۹/۹	۱۵۳/۷	۶۸۰	۰/۸
۱۰ گرم بر لیتر سیلیس	۱۰/۸	۱۷۳/۸	۳۵۰	۰/۸

نتیجه گیری

پوشش‌های نانو کامپوزیت نیکل-نانوسیلیس با خواص فوق آبریزی با استفاده از روش پوشش کاری الکتریکی و اصلاح سطحی با استفاده از ترکیب سیلان به روش خود مونتاژ تهیه شد. خواص سطحی، ساختاری و رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های تهیه شده مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج زیر حاصل شد:

- ۱- با افزودن نانوذرات سیلیس مورفولوژی پوشش تغییر یافته و میزان زبری نانو متری آن در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر افزایش می‌یابد. در نقشه توپوگرافی این پوشش‌ها وجود دره‌ها و قله های طبقه‌ای میکرو نانومتری مشاهده شد.
- ۲- نانوذرات با قرارگیری در پوشش باعث تغییر در روند رسوب پوشش نیکل شده و مورفولوژی سطح آن را تغییر می‌دهند.
- ۳- با افزایش میزان درصد نانوذرات در حمام پوشش کاری، اندازه

دانه کاهش می‌یابد و به کمترین حد ۲۲ نانومتر در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر می‌رسد. هم‌چنین با افزایش درصد نانوذرات در حمام جهت گیری اصلی کریستالی از (۲۰۰) و (۱۱۱) در نمونه نیکل خالص به (۲۲۰) و (۱۱۱) در نمونه ۱۰ گرم بر لیتر نانوذرات تغییر پیدا می‌کند.

۴- نمونه‌ها بعد از اصلاح سطحی با استفاده از پوشش کاری خود مونتاژ ترکیب فلوروآلکوسیلان به صورت پوشش‌های فوق آبریزی با زاویه تماس بالا عمل کردند. میزان این زاویه تماس در پوشش خالص ۱۴۵ درجه و در پوشش نانوکامپوزیتی تا ۱۶۵ درجه در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر سیلیس به دست آمد.

۵- نمونه نانوکامپوزیتی تهیه شده با ۱۰ گرم بر لیتر نانوذرات سیلیس دارای کمترین جریان خوردگی و بیشترین پتانسیل مدار باز می‌باشد. هم‌چنین میزان مقاومت انتقال بار نمونه‌ها با افزایش نانوذرات سیلیس در محلول افزایش می‌یابد.

تشکر و قدر دانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از آزمایشگاه پژوهشی الکتروشیمی دانشکده شیمی دانشگاه تبریز به خاطر همکاری در روند انجام پژوهش و هم‌چنین دکتر مرمر استاد دانشگاه اژه ترکیه و دانشگاه ازمیر کاتیب چلبی به خاطر انجام آزمایشات و حمایت‌های بی دریغشان قدر دانی نماید.

مراجع

- [1] Zaki Ahmad, A.F.a.B.J.A.A., Corrosion Behavior of Aluminium Metal Matrix Composite, in Recent Trends in Processing and Degradation of Aluminium Alloys, Z. Ahmad, Editor. 2011, InTech.
- [2] Yin, B., et al., Novel strategy in increasing stability and corrosion resistance for super-hydrophobic coating on aluminum alloy surfaces. Applied Surface Science, Vol. 258, No. 1, 2011, Pp. 580-585.
- [3] Mohammadi, M. and M. Ghorbani, Wear and corrosion properties of electroless nickel composite coatings with PTFE and/or MoS₂ particles. Journal of coatings technology and research, Vol. 8, No. 4, 2011, Pp. 527-533.
- [4] Liu, T., et al., Investigations on reducing microbiologically-influenced corrosion of aluminum by using super-hydrophobic surfaces. Electrochimica Acta, Vol. 55, No. 18, 2010, Pp. 5281-5285.

- [5] Szeptycka, B. and A. Gajewska-Midzialek, The influence of the structure of the nanocomposite Ni-PTFE coatings on the corrosion properties. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Vol. 14, 2007, Pp. 135-140.
- [6] Farzaneh, A., M. Ehteshamzadeh, and M. Mohammadi, Corrosion performance of the electroless Ni-P coatings prepared in different conditions and optimized by the Taguchi method. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 41, No 1, 2011, Pp. 19-27.
- [7] Farzaneh, A., et al., Investigation and optimization of SDS and key parameters effect on the nickel electroless coatings properties by Taguchi method. *Journal of coatings technology and research*, Vol. 7, No. 5, 2010, Pp.
- [8] Ghorbani, M., F. Salehi, and O. Razavizadeh, Enhanced Hardness and Corrosion Resistance of Zn/SiO₂ Films by Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 162, No. 9, 2015, Pp. D480-D485. 2015.
- [9] Sangeetha, S., G.P. Kalaigan, and J.T. Anthuvan, Pulse electrodeposition of self-lubricating Ni-W/PTFE nanocomposite coatings on mild steel surface. *Applied Surface Science*, Vol. 359, 2015, Pp. 412-419.
- [10] Tudela, I., et al., Ultrasound-assisted electrodeposition of nickel: Effect of ultrasonic power on the characteristics of thin coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 264, 2015, Pp. 49-59.
- [11] Ahmad, Y.H. and A.M. Mohamed, Electrodeposition of nanostructured nickel-ceramic composite coatings: a review. *International Journal of Electrochemical Sciences*, 2014, Pp. 1942-1963.
- [12] Hosseini, M., M. Abdolmaleki, and J. Ghahremani, Investigation of corrosion resistance of electrodeposited Ni-W/SiC composite coatings. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol. 49, No. 4, 2014, Pp. 247-253.
- [13] Rezagholizadeh, M., et al., Electroless Ni-P/Ni-B-B4C duplex composite coatings for improving the corrosion and tribological behavior of Ck45 steel. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 51, No. 2, 2015, Pp.
- [14] Bakhit, B., et al., Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique. *Applied Surface Science*, Vol. 307, 2014, Pp. 351-359.
- [15] Oberle, R., et al., Processing and hardness of electrodeposited Ni/Al₂O₃ nanocomposites. *Applied physics letters*, Vol. 66, No. 1, 1995, Pp. 19-21.
- [16] Hosseini, M., et al., Electrodeposition of Ni-W-B nanocomposite from tartrate electrolyte as alternative to chromium plating. *Surface Engineering*, Vol. 25, No. 5, 2009, Pp. 382-388.
- [17] Farzaneh, A., et al., Electrochemical and structural properties of electroless Ni-P-SiC nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*, Vol. 276, 2013, Pp. 697-704.
- [18] Lazauskas, A., et al., Water droplet behavior on superhydrophobic SiO₂ nanocomposite films during icing/deicing cycles. *Materials Characterization*, Vol. 82, No. 0, 2013, Pp. 9-16.
- [19] Athauda, T.J., D.S. Decker, and R.R. Ozer, Effect of surface metrology on the wettability of SiO₂ nanoparticle coating. *Materials Letters*, Vol. 67, No. 1, 2012, Pp. 338-341.
- [20] Tan, C., et al., Fabrication of color-controllable superhydrophobic copper compound coating with decoration performance. *Applied Surface Science*, Vol. 328, 2015, Pp. 623-631.
- [21] Escobar, A.M. and N. Llorca-Isern, Superhydrophobic coating deposited directly on aluminum. *Applied Surface Science*, Vol. 305, No. 0, 2014, Pp. 774-782.
- [22] Mohamed, A.M., A.M. Abdullah, and N.A. Younan, Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014.
- [23] Menini, R., Z. Ghalimi, and M. Farzaneh, Highly resistant icephobic coatings on aluminum alloys. *Cold Regions Science and Technology*, Vol. 65, No. 1, 2011, Pp. 65-69.
- [24] Li, Y., L. Li, and J. Sun, Bioinspired Self-Healing Superhydrophobic Coatings. *Angewandte Chemie*, Vol. 122, No. 35, 2010, Pp. 6265-6269.

- [25] Roach, P., N.J. Shirtcliffe, and M.I. Newton, Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*, Vol. 4, No. 2, 2008, Pp.
- [26] Farzaneh, A., et al., The Role of Hydrophobicity in the Development of Aluminum and Copper Alloys for Industrial Applications. 2015.
- [27] Amir Farzaneh, et al., Aluminium Alloys in Solar Power – Benefits and Limitations, ., *Aluminium Alloys - New Trends in Fabrication and Applications*, 2012. InTech, .
- [28] Huang, S., Y. Hu, and W. Pan, Relationship between the structure and hydrophobic performance of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings by electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 13, 2011, Pp. 3872-3876.
- [29] Khorsand, S., et al., Super-hydrophobic nickel-cobalt alloy coating with micro-nano flower-like structure. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 273, 2015, Pp. 638-646.
- [30] Aruna, S., P. Lashmi, and H. Seema, Effect of additives on the properties of electrodeposited Ni-zircon composite coatings. *RSC Advances*, 2016.
- [31] Esmailzadeh, S., et al., Microstructural evolution and corrosion resistance of super-hydrophobic electrodeposited nickel films. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 283, 2015, Pp. 337-346. 201