



The Effect of Blackening Treatment on the Corrosion Behavior of Ni-P-CNT Nanocomposite Coatings

Farideh Tabatabaei^{1*} , Shahram Alirezaei² and Mehdi Bagheri¹

1- Department of Materials Engineering, Naqsh-Jahan Institute of Higher Education, Baharestan, Isfahan, Iran

2- Department of Materials Engineering, Malek-Ashtar University of Technology, Shahin-Shahr, Isfahan, Iran

* Corresponding author, Email: ftt_aim@yahoo.com

(Received: 5 April 2025; Revised: 1 June 2025; Accepted: 4 July 2025; Available online: 30 July 2025)

ABSTRACT

Introduction and objectives: In this research, carbon nanotubes (CNTs) were used to optimize the properties of Ni-P electroless coating in optical applications and the effect of CNT content on the corrosion behavior of Ni-P-CNT composite coating was investigated.

Materials and methods: The coatings were blackened in nitric acid solution after electroless coating deposition. The morphology and elemental analysis of the coatings were examined using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), respectively. Also, the electrochemical tests such as potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were employed to investigate the corrosion behavior.

Results: The results declared that increasing CNT in the plating bath from 0 to 2 g/l led to increase in CNT content in the composite coating, while the co-deposition of CNT was decreased in greater values. It was also found that the blackened composite coating containing 1.5 g/l CNT had the highest corrosion resistance among all the composite coatings. This behavior can be the result of the optimum co-deposition of carbon nanotubes in Ni-P matrix and subsequently lower amounts of defects after blackening process.

Conclusions: In this research, the effect of co-deposition of carbon nanotubes on the corrosion behavior was studied. The results indicated that the corrosion resistance of blackened composite coating was improved in an optimum content ~1.5 g/l of carbon nanotube in the Ni-P matrix.

Keywords: Electroless, Carbon Nanotube, Blackening, Corrosion Resistance, Composite.

How to Cite: Tabatabaei F, Alirezaei S, Bagheri M. The effect of blackening treatment on the corrosion behavior of Ni-P-CNT nanocomposite coatings. J Adv Mater Eng. 2025;44(4):123–138. <https://doi.org/10.47176/jame.44.4.1120>

Copyright © 2025 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.



تأثیر عملیات سیاه کاری بر رفتار خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-P-CNT

فریده طباطبایی^{۱*}، شهرام علیرضائی^۲ و مهدی باقری^۱

۱- دانشکده مهندسی مواد موسسه آموزش عالی نقش جهان، بهارستان، اصفهان

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: fft_aim@yahoo.com

(دریافت: ۱۴۰۴/۱/۱۶، بازنگری: ۱۴۰۴/۳/۱۱، پذیرش: ۱۴۰۴/۴/۱۳، انتشار: ۱۴۰۴/۵/۸)

چکیده

مقدمه و اهداف: در این پژوهش با هدف بهبود خواص پوشش کترولس Ni-P، به ویژه در کاربردهای اپتیکی، از نانولوله های کربنی استفاده شده و تأثیر درصد نانولوله کربنی، بر رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش ها: پس از فرایند پوشش دهی کترولس، پوشش ها در محلول اسید نیتریک سیاه کاری شدند. مورفولوژی و آنالیز عنصری پوشش ها، به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی توزیع انرژی ارزیابی شد. همچنین آزمون های الکتروشیمیایی نظیر پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی جهت بررسی رفتار خوردگی مورد استفاده قرار گرفتند.

یافته ها: نتایج نشان دادند که با افزایش درصد نانولوله کربنی در حمام از ۰ تا ۲ گرم بر لیتر، میزان هم رسوبی نانولوله کربنی در پوشش افزایش یافته و در مقادیر بالاتر مشارکت نانولوله کربنی در پوشش، روند کاهشی داشته است. همچنین مشاهده شد که پوشش کامپوزیتی سیاه کاری شده حاوی ۱/۵ گرم بر لیتر نانولوله کربنی، بیشترین میزان مقاومت به خوردگی را در بین تمامی پوشش های کامپوزیتی داشته است. این رفتار بعلت هم رسوبی بهینه نانولوله های کربنی در زمینه Ni-P و متعاقباً درصد عیوب سطحی کمتر پس از فرایند سیاه کاری بوده است.

نتیجه گیری: در این پژوهش، تأثیر هم رسوبی نانولوله های کربنی بر رفتار خوردگی ارزیابی شد. نتایج نشان دهنده بهبود رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی سیاه کاری شده، در مقدار بهینه ۱/۵ گرم بر لیتر نانولوله کربنی، در زمینه پوشش Ni-P بوده است.

واژه های کلیدی: الکتروولس، نانولوله کربنی، سیاه کاری، مقاومت به خوردگی، کامپوزیت.



۱- مقدمه

پوشش‌های نیکل-فسفر، به دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب، از جمله پوشش‌های محافظ پرکاربرد شناخته می‌شوند (۱). یکی از کاربردهای پوشش‌های الکترولس در جذب نور است ولی به دلیل بازتابش زیاد پوشش، نیاز است فرایند سیاه‌کاری روی آن اجرا شود (۲). تحقیقات نشان داده‌اند که جذب نور مطلوب پوشش الکترولس نیکل-فسفر سیاه‌کاری‌شده، مربوط به مورفولوژی گل‌کلمی خاص پوشش بوده که پس از عملیات سیاه‌کاری و تغییر در شرایط سطحی پوشش، راندمان جذب نور به شدت افزایش یافته است (۳ و ۴). حضور نانولوله‌های کربنی^۱ در زمینه پوشش‌های مختلف، توانسته است بسیاری از ویژگی‌ها نظیر خواص اپتیکی را بهبود بخشد (۵-۷). از سوی دیگر، یکی از راه‌های بهینه‌سازی خواص مکانیکی این پوشش‌ها، کامپوزیت-سازی پوشش الکترولس است. در این میان دیده شده است که افزودن نانولوله‌های کربنی (CNT) به این پوشش‌ها، نه تنها خواص مکانیکی را بهبود می‌بخشد، بلکه ویژگی‌های الکتروشیمیایی و خوردگی آن‌ها را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد (۸-۱۱). تحقیقات نشان داده‌اند که حضور CNT، موجب تشکیل لایه‌های روئین^۲ بهتری در محیط خورنده شده و موجب تغییر در مورفولوژی سطح پوشش‌های با زمینه Ni-P می‌شوند (۱۲ و ۱۳). در تحقیق دیگری اشاره شده که حضور CNT تا یک حد بهینه، موجب بهبود رفتار خوردگی شده ولی مقادیر بیشتر تقویت‌کننده در زمینه پوشش، موجب منفی‌تر شدن پتانسیل خوردگی شده و خوردگی به صورت موضعی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، توزیع CNT در لایه نیکل-فسفر منجر به تشکیل میکروپیل‌های^۳ خوردگی زیادی می‌شود که در آن‌ها CNT نقش کاتد و نیکل نقش آند را بازی می‌کند. این میکروپیل‌ها، پلاریزاسیون آندی پوشش را تسریع کرده و پتانسیل پوشش را به سمت مقادیر نجیب‌تر جابجا می‌کنند و روئین شدن نیکل را سرعت می‌بخشد (۱۴).

با توجه به اینکه پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-CNT از لحاظ سختی، جذب نور و ضریب نشر نسبت به پوشش‌های الکترولس

جدول ۱- فرایند آماده‌سازی سطحی نمونه‌ها قبل از پوشش‌دهی

شماره	فرآیند	نحوه انجام
۱	چربی‌زدایی	غوطه‌وری در استون به مدت یک دقیقه
۲	اکسیدزدایی	غوطه‌وری به مدت یک دقیقه در محلول NaOH ۵ درصد حجمی
۳	فعال‌سازی سطح	غوطه‌وری به مدت یک دقیقه در محلول اسید نیتریک ۵۰ درصد حجمی
۴	پوشش‌دهی	غوطه‌وری در محلول زینکاته به مدت دو دقیقه

Ni-P مناسب‌تر هستند، ولی به نظر می‌رسد با هدف نیل به خواص جذب نور بهتر، نیاز است فرایند سیاه‌کاری، به منظور افزایش راندمان جذب اپتیکی بهتر اجرا شود. اگرچه تحقیقات متعددی حتی در سال‌های اخیر در ارتباط با رفتار خوردگی و اپتیکی پوشش‌های Ni-P یا پوشش‌های آلیاژی و کامپوزیتی انجام شده‌اند (۱۵-۱۹)، ولی تأثیر فرایند سیاه‌کاری بر رفتار خوردگی پوشش-های کامپوزیتی Ni-P-CNT ارزیابی نشده است. لذا هدف از انجام این پژوهش، آن است که تأثیر فرایند سیاه‌کاری بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-CNT مورد بررسی قرار گرفته شود.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، از آلومینیوم خالص به عنوان زیرلایه برای پوشش‌دهی الکترولس Ni-P و الکترولس کامپوزیتی Ni-P-CNT استفاده شد. به این منظور در ابتدا نمونه‌های فلز پایه به صورت مکانیکی توسط کاغذ سنباده SiC از درجه ۴۰۰ تا ۸۰۰ سنباده‌زنی شده و عملیات چربی‌زدایی و فعال‌سازی مطابق با جدول (۱) انجام گردید.

از نانولوله‌های کربنی چندجداره با خلوص بالای ۹۹ درصد، به عنوان فاز تقویت‌کننده استفاده شد. ترکیب شیمیایی و مشخصات آن‌ها در جدول (۲) ارائه شده است. جهت توزیع بهتر و جلوگیری از آگلومره شدن این پودر در محلول الکترولس، ابتدا

جدول ۲- مشخصات نانولوله‌های کربنی استفاده‌شده

خواص	توضیحات
روش تولید	CVD
خلوص	بیش از ۹۹/۴٪
قطر خارجی	۲۰-۳۰ nm
قطر داخلی	۵-۱۰ nm
طول	۱۰-۳۰ μm
(SSA) مساحت سطح ویژه	۱۱۰ m^2/g
دانسیته حقیقی	۲/۱ g/cm^3
رنگ	سیاه

جدول ۳- کدگذاری نمونه‌ها

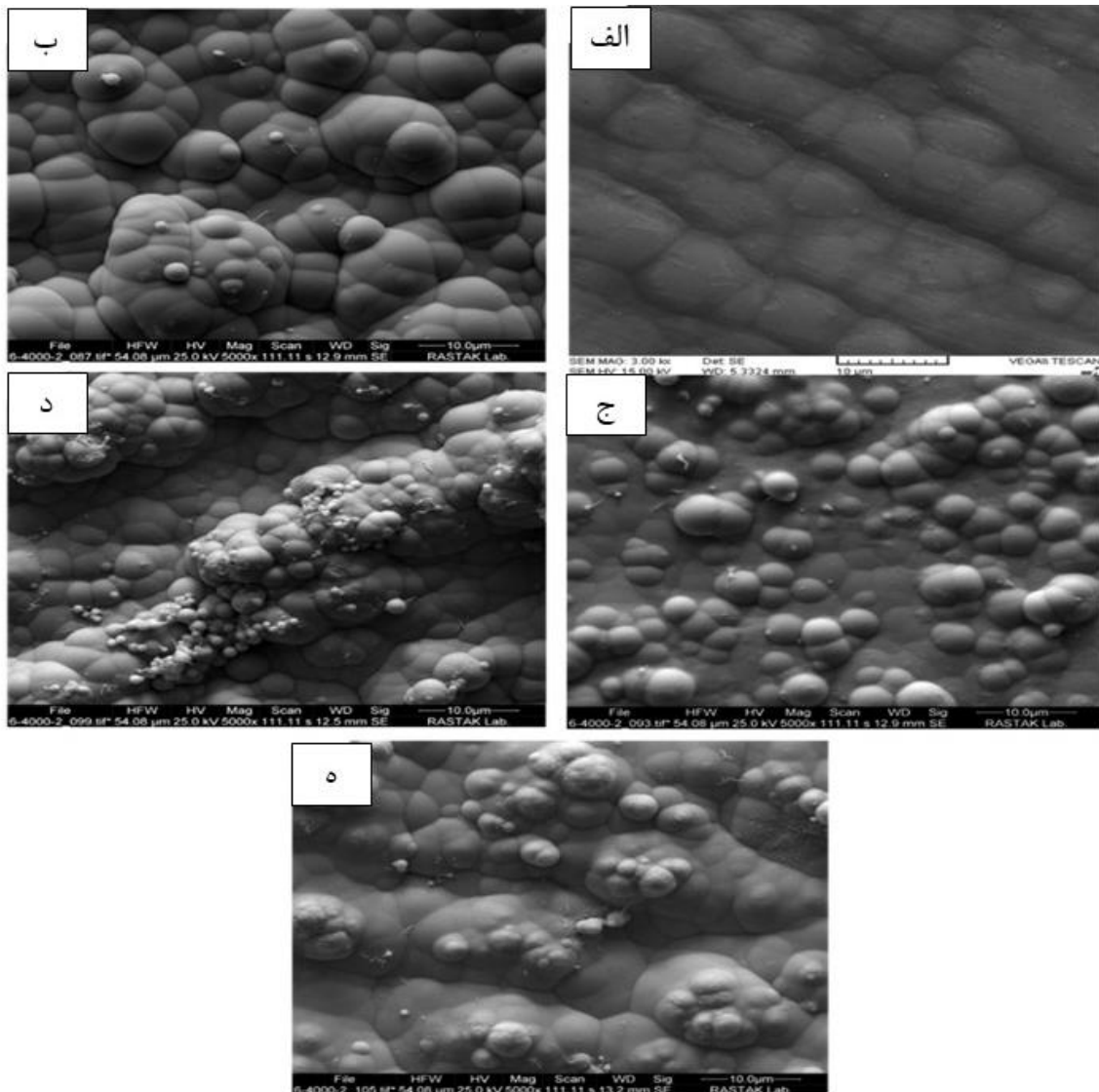
مشخصات نمونه	غلظت CNT در حمام پوشش‌دهی (گرم بر لیتر)	کد نمونه
نمونه‌های سیاه‌کاری‌شده	بدون تقویت کننده	B00
	۱	B10
	۱/۵	B15
	۲	B20
نمونه سیاه‌کاری‌نشده	۲/۵	B25
	۱/۵	S15

همزن مغناطیسی و یک مغناطیس با روکش تفلون که با سرعت ۲۵۰ rpm در حال چرخش بود، استفاده شد. پس از پوشش‌دهی نمونه‌ها، عملیات سیاه‌کاری توسط غوطه‌وری در محلول اسید نیتریک و در مدت زمان دو دقیقه انجام شد. ضخامت پوشش‌ها و مورفولوژی سطح پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ (FEI ESEM QUANTA 200) ساخت کشور آمریکا) مورد بررسی قرار گرفت. از آنالیز طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتو ایکس^۶، نیز جهت تعیین ترکیب شیمیایی پوشش‌ها استفاده شد. با توجه به شرایط هر یک از نمونه‌ها، یک کد به هر نمونه اختصاص داده شد که در جدول (۳)، به همراه مشخصات نمونه‌ها آورده شده است.

بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش داده‌شده با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی^۷ انجام گرفت. به این منظور از دستگاه Auto Lab استفاده شد. کلیه آزمون‌های خوردگی در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم در یک پیل سه الکترودی استاندارد، متشکل از الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و نمونه پوشش داده‌شده به عنوان الکترود کاری انجام شد. لازم به ذکر است که قبل از انجام آزمون‌های خوردگی، نمونه‌ها در حدود ۱۸۰۰ ثانیه در محلول غوطه‌ور گشته و تحت پتانسیل مدار باز قرار گرفتند تا سطح الکترود به حالت پایدار برسد. پس از آن، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در ۵۰ نقطه در محدوده فرکانس ۰/۰۱ Hz تا ۱۰۵ Hz، در پتانسیل

نانولوله‌های کربنی درون بشر حاوی محلول پوشش‌دهی الکترولس ریخته شد و با اضافه کردن مقدار مشخصی ستیل تری متیل آمونیوم بروماید^۴، به مدت یک ساعت در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. پس از آن نانولوله‌های کربنی به آرامی به حمام اصلی محلول پوشش‌دهی الکترولس اضافه شدند.

از محلول تجاری الکترولس Slotonip 70A، ساخت کشور اشلوتر آلمان، به عنوان حمام آبکاری الکترولس نیکل-فسفر استفاده شد. جهت ساخت حمام کامپوزیتی، نانولوله‌های کربنی پس از فعال‌سازی به مقادیر ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ گرم بر لیتر به محلول اصلی اضافه شدند. جهت اجرای فرایند آبکاری، ۵۰۰ ml محلول آبکاری وارد بشر یک لیتری شده و تا انتهای عملیات آبکاری، با افزودن آب مقطر، حجم حمام ثابت نگه داشته شد. به منظور گرم کردن محلول الکترولس و رسیدن به دمای مورد نیاز، از هیتر آزمایشگاهی مقاومتی با حداکثر دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. اندازه‌گیری دما توسط یک دماسنج جیوه‌ای آزمایشگاهی انجام و دمای حمام در تمامی مراحل آبکاری، در محدوده ۸۹-۸۶ درجه سانتی‌گراد، ثابت نگه داشته شد. در ابتدا pH محلول روی ۴/۶ تنظیم و در کل فرایند ثابت نگه داشته شد. با توجه به اینکه با گذشت زمان و تشکیل رسوب، pH کاهش پیدا می‌کرد، آمونیاک رقیق به محلول به تدریج اضافه می‌شد. همزدن حمام با هدف توزیع یکنواخت دما و همچنین به منظور معلق‌سازی نانولوله‌ها در حمام انجام شد. بدین‌منظور از یک



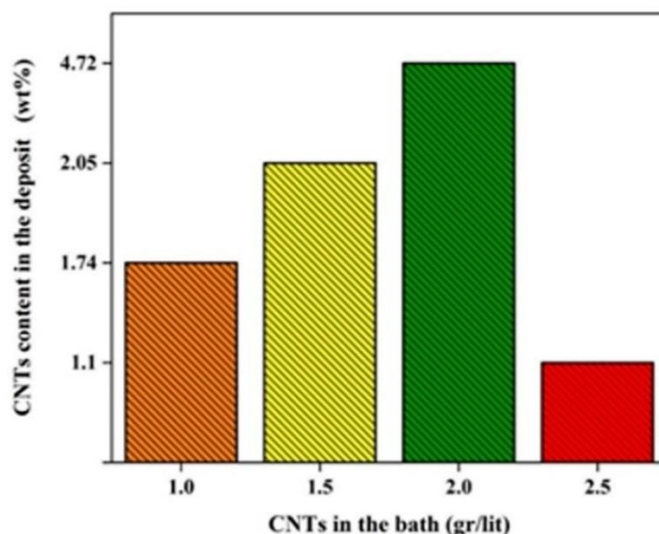
شکل ۱- تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش Ni-P-CNT در غلظت‌های مختلف CNT در حمام آبکاری: الف) ۰، ب) ۱، ج) ۱/۵، د) ۲، ه) ۲/۵ گرم بر لیتر.

۳- نتایج و بحث

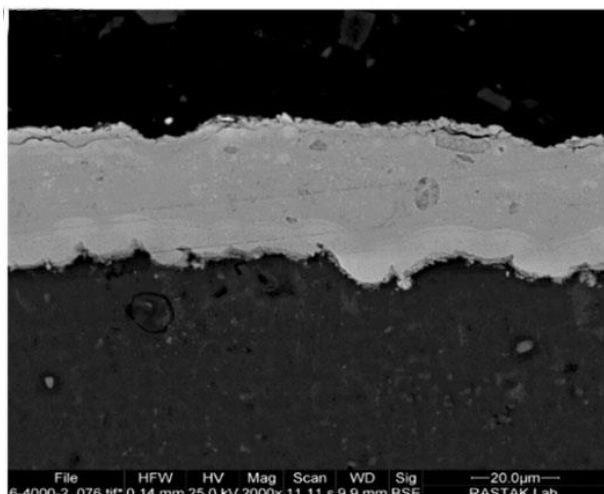
۳-۱- ریزساختار و مورفولوژی سطح پوشش‌ها

شکل (۱)، تصاویر SEM پوشش Ni-P بدون ذرات CNT و پوشش‌های کامپوزیتی حاوی CNT در حمام را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر، مورفولوژی تمامی پوشش‌ها به شکل کروی و گل‌کلمی- شکل هستند. این ساختار از جمله ویژگی‌ها و خصوصیات ذاتی پوشش‌های الکترولس برپایه Ni-P است که دارای فشردگی خوب و بدون ترک هستند (۲۰ و ۲۱). براساس

مدار باز و دامنه پتانسیل 10 mV انجام شد. نمونه‌ها بعد از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده پتانسیل -0.25 تا 1.25 ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با نرخ روبش 1 mVs^{-1} ، تحت آزمون مخرب پتانسیودینامیک قرار گرفتند. سپس با استفاده از نرم‌افزار EC-Lab منحنی‌های پتانسیودینامیک تحلیل شدند و به‌وسیله نرم‌افزار Z-View منحنی‌های نایکوئیست مورد تحلیل قرار گرفتند.



شکل ۲- میزان درصد وزنی CNT در پوشش کامپوزیتی بر اساس غلظت CNT در حمام آبکاری.



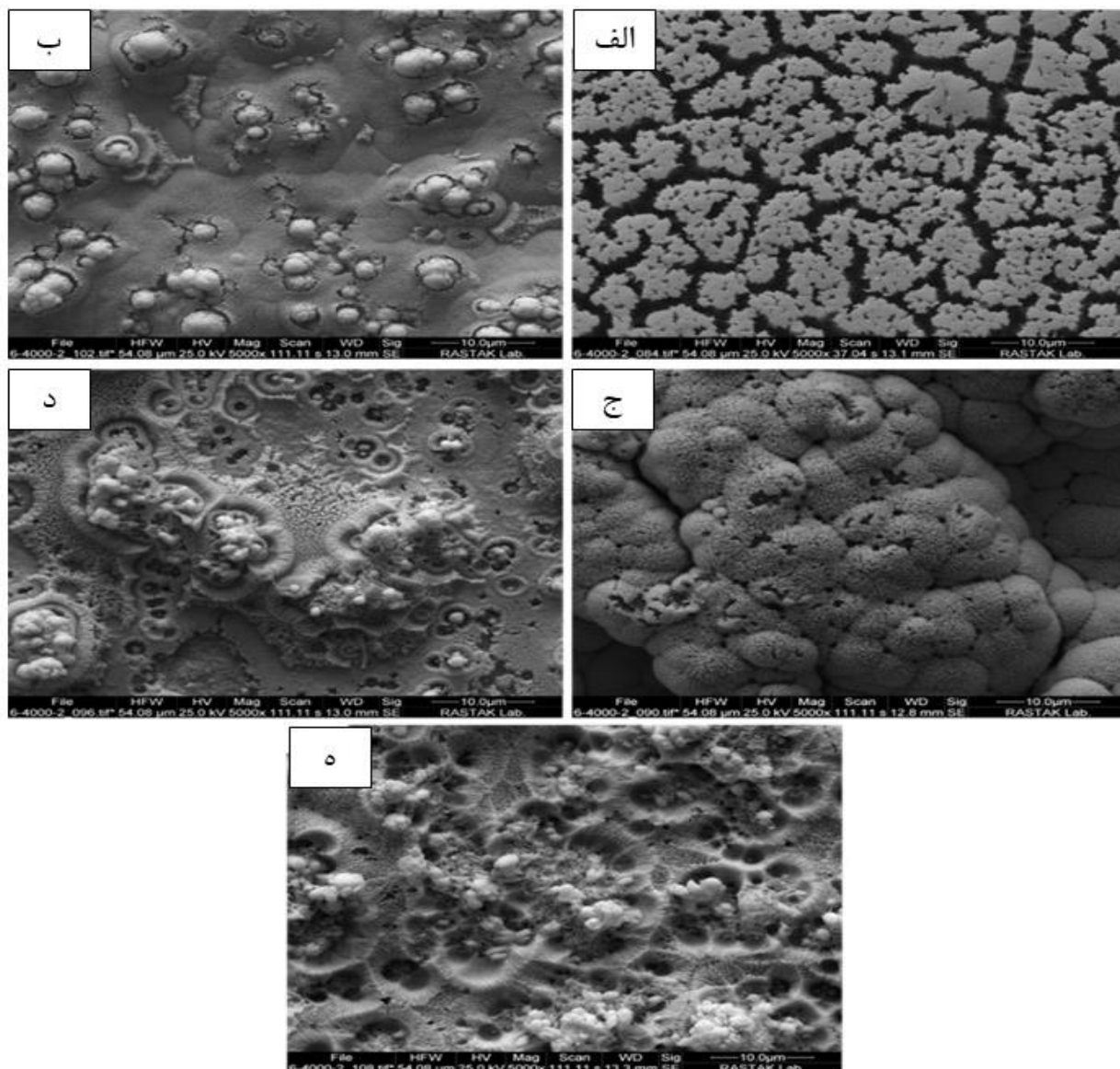
شکل ۳- تصویر SEM از سطح مقطع پوشش Ni-P-CNT قبل از سیاه کاری.

بهینه، در درجه اول مقدار مصرف نیکل و رسوب گذاری آن روی ذرات بیشتر شده و سرعت رشد رسوب روی زیرلایه کاهش می یابد، همچنین تمایل به آگلومره شدن و ته نشینی ذرات به دلیل وجود پوشش نیکل روی آن ها بیشتر شده و لذا نانولوله های کربنی به سختی می توانند روی سطح زیرلایه هم رسوب شوند (۲۴ و ۲۵)،

سطح مقطع پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT در شکل (۳)، نشان می دهد که پوششی متراکم و پیوسته به ضخامت حدود

مشاهدات میکروسکوپی از سطح پوشش ها، مشاهده شد که با افزودن CNT به زمینه پوشش، مورفولوژی سطحی به حالت کره- های ریزتری درآمده است. نانولوله های کربنی نه تنها به صورت نانولوله کوچک و منفرد، بلکه به صورت آگلومره در زمینه Ni-P هم رسوب شده اند. همچنین در حمام آبکاری مشاهده شد، هرچه غلظت CNT بیشتر شود تمایل به آگلومره شدن و ته نشینی آن ها در داخل حمام بیشتر می شود.

براساس آنالیز عنصری EDS و با توجه به اینکه درصد CNT مشارکت کننده در پوشش کامپوزیتی را با درصد جزء کربن در آنالیز EDS می توان بصورت تقریبی مرتبط دانست (۲۲ و ۲۳)، نمودار درصد وزنی CNT هم رسوب شده براساس غلظت نانوذرات در حمام در شکل (۲) آورده شده است. با افزایش CNT از ۰ تا ۲ گرم بر لیتر در حمام، مقدار نانولوله های کربنی در پوشش بیشتر شده و پس از آن، مقدار هم رسوبی در پوشش کاهش یافته است. علت این موضوع آن است که با افزایش غلظت CNT در حمام تا یک حد بهینه، مقدار ذرات در اطراف سطح زیرلایه بیشتر شده و برخوردهای فیزیکی بین تقویت کننده و زمینه در حال رشد افزایش می یابد و در نتیجه ذرات به داخل زمینه به دام می افتند و این امر، باعث افزایش هم رسوبی نانولوله های کربنی در پوشش کامپوزیتی می شود. در مقادیر بیش از حالت



شکل ۴- تصاویر SEM از سطح پوشش با غلظت‌های مختلف CNT بعد از سیاه‌کاری در اسید نیتریک:

(الف) ۰، (ب) ۱، (ج) ۱/۵، (د) ۲، (ه) ۲/۵ گرم بر لیتر.

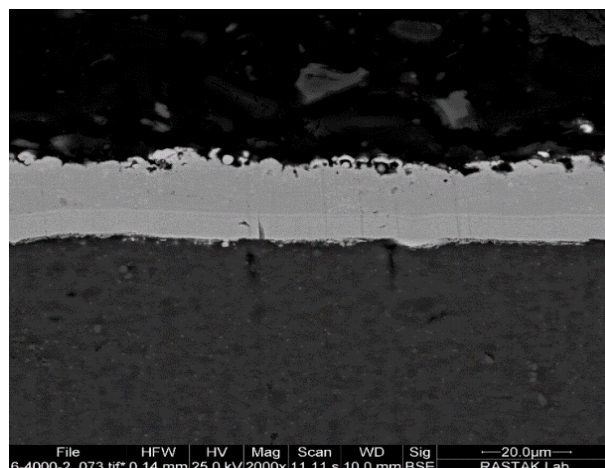
میزان تخریبات سطحی در مقادیر مختلف CNT متفاوت است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود میزان حکاکی شیمیایی در پوشش Ni-P بیشتر از پوشش‌های کامپوزیتی است و با افزایش مقدار CNT تا ۱/۵ گرم بر لیتر میزان تخریب شیمیایی کاهش یافته است. باتوجه به اینکه در پوشش‌دهی Ni-P-CNT علاوه بر رسوب زمینه، خود ذرات نیز توسط رسوب Ni-P پوشیده می‌شوند لذا مقدار سایت‌های نیکل کاهش یافته و از این حیث،

۳۵ میکرومتر روی زیرلایه آلومینیوم تشکیل شده است که برای سیاه‌کاری بسیار مطلوب است. باتوجه به شکل، لکه‌های سفیدرنگی در زمینه پوشش مشاهده می‌شود که نشان از هم-رسوبی ذرات CNT در زمینه پوشش دارد.

بررسی سطوح پوشش‌ها بعد از سیاه‌کاری (شکل ۴)، نشان می‌دهد که سطح پوشش عملاً تحت فرایند حکاکی شیمیایی قرار گرفته و ترک‌ها و حفره‌های متعددی در سطح ایجاد شده‌اند، ولی

منحنی بد-فاز تنها یک قله (بیشینه) وجود داشته و در منحنی بد-Z نیز تنها یک شیب مشاهده می شود. بر اساس وضعیت پوشش کامپوزیتی، مدار الکتریکی معادل به صورت شکل (۷) است. این رفتار بسیار شبیه به آن چیزی است که محققان دیگر نیز گزارش کرده اند (۲۷). R_s مقاومت محلول خورنده، R_{ct} مقاومت انتقال بار و CPE_{dl} ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک بین سطح نمونه و الکترولیت (فصل مشترک پوشش / زیرلایه) است. به دلیل آن که ماهیت پوشش، متخلخل بوده و سطح این پوشش ناهمگن است، در این پژوهش جزء فازی ثابت CPE_{dl}/Q_{dl} برای جانشینی ظرفیت خازنی لایه دوگانه مورد استفاده قرار گرفته است (۲۷). انحراف امیداندس از رفتار خازنی خالص، می تواند به وسیله غیریکنواختی در سیستم پوشش و غیریکنواختی نفوذ توجیه شود.

داده های به دست آمده از شبیه سازی طیف EIS در جدول (۴) نشان داده شده است. با توجه به داده های این جدول، تغییرات مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی پوشش ها، برحسب درصد CNT موجود در پوشش، در شکل (۸) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۸) مشاهده می شود با افزایش درصد CNT پوشش تا ۱/۵ درصد، مقاومت انتقال بار افزایش یافته و در نتیجه افزایش مقاومت خوردگی پوشش را موجب می شود. مقادیر CPE_{dl} با تخلخل موجود در پوشش ارتباط مستقیم دارد (۲۸). مشاهده شد که افزایش بیشتر CNT در پوشش Ni-P-CNT، با کاهش مقاومت انتقال بار همراه است. با توجه به نکات ذکر شده، افزایش مشارکت CNT در پوشش تا ۱/۵ درصد باعث افزایش مقاومت پوشش در برابر سیاه کاری و کاهش میزان حفرات در سطح پوشش شده است. به دلیل اینکه حفرات سطحی راه ارتباطی برای رسیدن محلول خورنده به سطح زیرلایه هستند، با کاهش میزان تخلخل و حفرات، میزان دسترسی محلول خورنده کاهش یافته و در نهایت مقاومت به خوردگی پوشش افزایش یافته است. تغییرات مقادیر مقاومت انتقال بار و CPE_{dl} پوشش ها، با توجه به مباحث فوق الذکر می تواند افزایش مقاومت خوردگی پوشش های کامپوزیتی Ni-P-CNT را تایید کند.



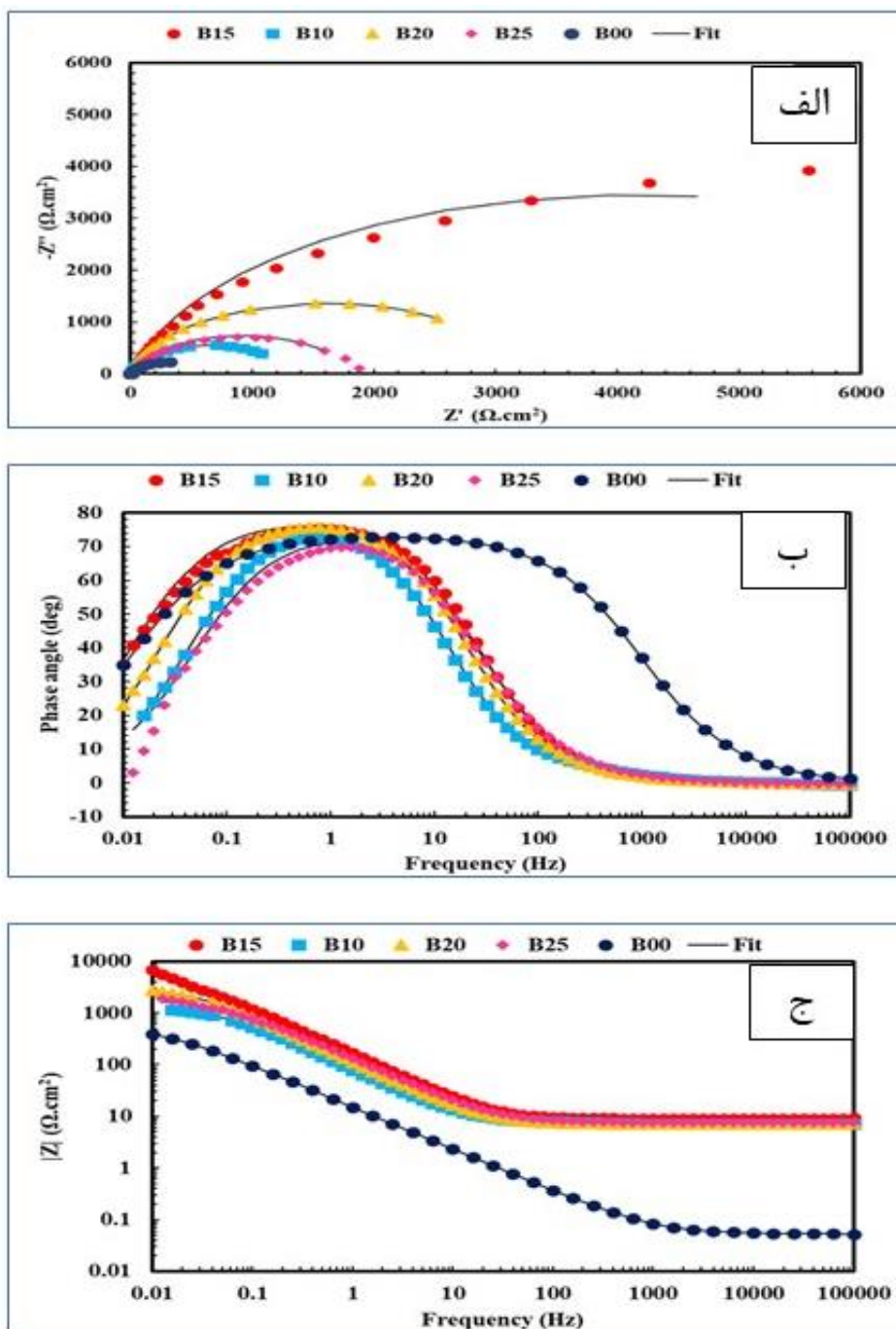
شکل ۵- سطح مقطع پوشش Ni-P-CNT پس از سیاه کاری در اسید نیتریک.

تخریب شیمیایی کاهش می یابد. از سوی دیگر با افزایش بیش از حد نانولوله های کربنی، مقدار حفرات افزایش یافته و علاوه بر خوردگی حفره ای، خوردگی گالوانیک مابین زمینه و نانولوله های کربنی نیز اتفاق می افتد. تخلخل های اطراف نانولوله های کربنی در شکل (۴) موید همین موضوع است.

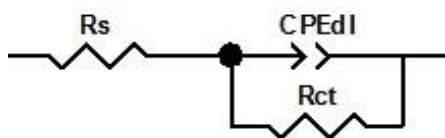
شکل (۵)، نشان می دهد پوشش کامپوزیتی بعد از سیاه کاری در اسید نیتریک، صافی سطح خود را از دست داده و ناهمواری و حفرات سطحی بیشتری در سطح ایجاد می شود. همچنین با مقایسه سطح مقطع قبل و بعد از سیاه کاری، ضخامت پوشش نیز در اثر حل شدن لایه های سطحی کاهش یافته است. در پژوهشی ملاحظه شده که در پوشش های الکتروکاتالیز سیاه کاری شده، زبری و تخلخل های سطحی افزایش یافته و ترکیبات اکسیدی نظیر NiO و Ni_2O_3 ، به همراه فسفات نیکل در سطح سیاه کاری شده ایجاد شده اند (۲۶).

۳-۲- مقاومت به خوردگی پوشش ها

داده های آزمون EIS انجام شده روی پوشش های مختلف قبل از سیاه کاری در قالب منحنی های نایکوئیست، بد-Z و بد-فاز در شکل (۶) نشان داده شده اند. منحنی های نایکوئیست، وجود یک ثابت زمانی را در تمامی نمونه ها نشان می دهند. همچنین در



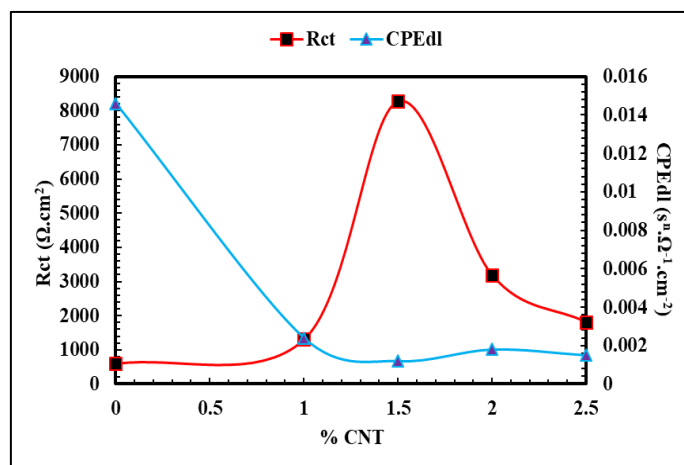
شکل ۶- نمودارهای حاصل از آزمون EIS پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-CNT با درصدهای مختلف CNT قبل از سیاه‌کاری: الف) منحنی‌های نایکوئیست، ب) منحنی‌های بد-فاز و ج) منحنی‌های بد- Z .



شکل ۷- مدار الکتریکی معادل استفاده شده برای شبیه‌سازی پوشش کامپوزیتی Ni-P-CNT.

جدول ۴- داده‌های حاصل از شبیه‌سازی منحنی‌های EIS پوشش‌های Ni-P-CNT

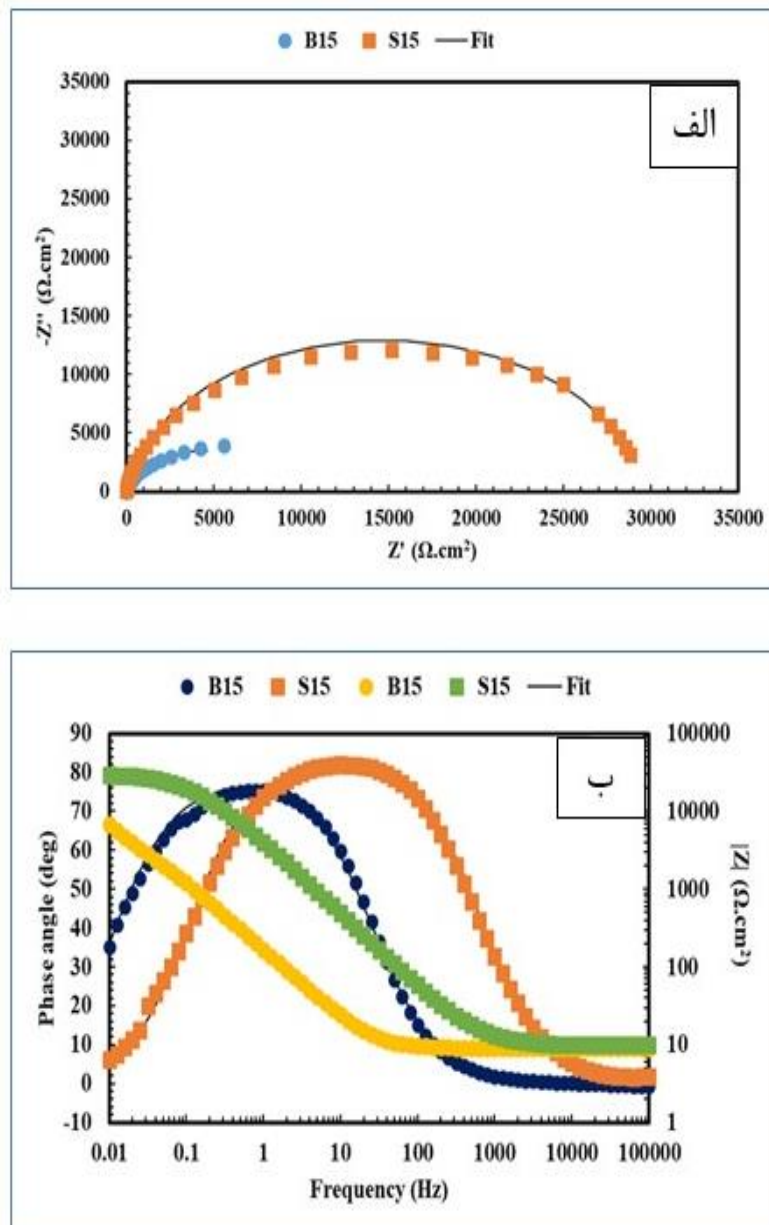
Che-squared	n	CPE _{dl} ($\text{sn} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R _{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R _s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	کد نمونه
۰/۰۰۲۶	۰/۸۲	$1/46 \times 10^{-1}$	۶۰۰	۰/۰۵۲	B00
$\pm 0/013$	$\pm 0/012$	$\pm 0/025$	± 69	$\pm 1/52$	
۰/۰۰۱۴	۰/۹۰	$2/40 \times 10^{-1}$	۱۳۰۸	۳/۱۹۵	B10
$\pm 0/008$	$\pm 0/008$	$\pm 0/038$	± 142	$\pm 0/89$	
۰/۰۰۴۷	۰/۹۴	$1/20 \times 10^{-1}$	۸۲۸۰	۸/۹۵۵	B15
$\pm 0/021$	$\pm 0/002$	$\pm 0/019$	$256 \pm$	$\pm 2/71$	
۰/۰۰۱۴	۰/۹۰	$1/76 \times 10^{-1}$	۳۱۸۸	۷/۱۰۲	B20
$\pm 0/036$	$\pm 0/016$	$\pm 0/021$	± 512	$\pm 3/02$	
۰/۰۰۱۴	۰/۸۷	$1/54 \times 10^{-1}$	۱۸۱۵	۷/۵۳۱	B25
$\pm 0/009$	$\pm 0/013$	$\pm 0/029$	$159 \pm$	$2 \pm / 22$	
۰/۰۰۵۰	۰/۹۲	$4/71 \times 10^{-1}$	۲۹۵۸۴	۹/۸۸۷	S15
$\pm 0/011$	$\pm 0/005$	$\pm 0/047$	± 3560	$\pm 3/12$	



شکل ۸- اثر درصد CNT موجود در پوشش بر مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی پوشش Ni-P-CNT.

محدوده فرکانس طولانی‌تری ثابت باقی مانده است. لذا می‌توان گفت که پوشش سیاه‌کاری‌نشده پایدارتر بوده و تمایل کمتری به انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی از خود نشان می‌دهد. دلیل این موضوع آن است که در اثر سیاه‌کاری، میکروتخلخل‌ها، میکروحفرات و گسستگی‌ها در سطح پوشش به‌طور گسترده پدید می‌آیند. این عیوب اجازه دسترسی راحت‌تر الکترولیت به سطح زیرلایه را فراهم می‌نمایند و منجر به کاهش مقاومت انتقال

در شکل (۹) منحنی‌های نایکوئیست، بد-فاز و بد-Z پوشش‌های Ni-P-1.5%CNT قبل و بعد از سیاه‌کاری مشاهده می‌شوند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود طول حلقه نمونه سیاه‌کاری‌نشده نسبت به نمونه سیاه‌کاری‌شده، خیلی بزرگ‌تر است. پس می‌توان اظهار کرد که نمونه سیاه‌کاری‌نشده مقاومت به خوردگی بالاتری را از خود نشان می‌دهد. همچنین در نمودار بد-فاز، بیشینه نمونه سیاه‌نشده نسبت به بیشینه نمونه سیاه‌شده، بالاتر بوده و در



شکل ۹- نمودارهای حاصل از آزمون EIS پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-1.5%CNT قبل و بعد از سیاه‌کاری:

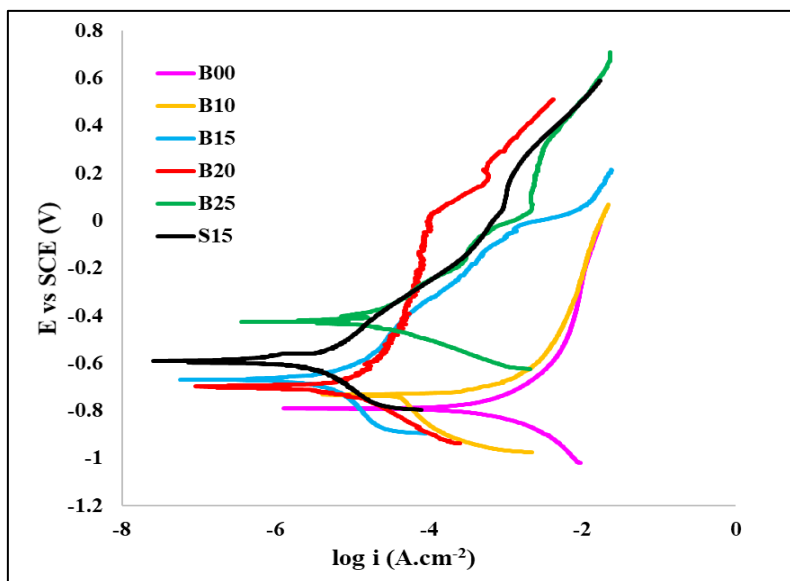
(الف) منحنی‌های نایکوئیست، (ب) منحنی‌های بد-فاز و بد- Z .

سطحی $(F \cdot \text{cm}^{-1})$ ، A_T کل نواحی سطحی است و $A_T = A_G \cdot rf$ است که rf فاکتور زبری سطح و A_G سطح هندسی الکتروود می‌باشد و d_{dl} فاصله بین صفحات خازن، ضخامت میانگین لایه‌ی دوگانه متخلخل بوده که در حدود ۱۰-۵ آنگستروم است. با توجه به اینکه سطح هندسی الکتروود در تمامی آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی ثابت می‌باشد و نسبت ϵ/d_{dl} نیز مقدار ثابتی است؛

بار در سطح زیرلایه خواهند شد؛ بنابراین مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد (۲۹). از طرف دیگر در اثر سیاه‌نمودن، سطح پوشش زبرتر شده و با فرض رفتار ایده‌آل رابطه (۱) برای C_{dl} پیش‌بینی شده است (۳۰).

$$C_{dl} = (\epsilon \cdot A_T) / d_{dl} \quad (1)$$

در این رابطه، ϵ متوسط ثابت دی‌الکتریک (متوسط گذردهی



شکل ۱۰- نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های کامپوزیتی Ni-P-CNT با درصدهای مختلف CNT در پوشش.

بالاترین میزان هم رسوبی CNT نسبت داد؛ زیرا نانولوله های کربنی فعالیت شیمیایی بسیار پایینی داشته و به عنوان یک سد فیزیکی عمل می کنند. نمونه های B00 و B10 نیز رفتاری کاملاً فعال داشته که احتمالاً به خاطر میزان CNT کم در پوشش بوده است.

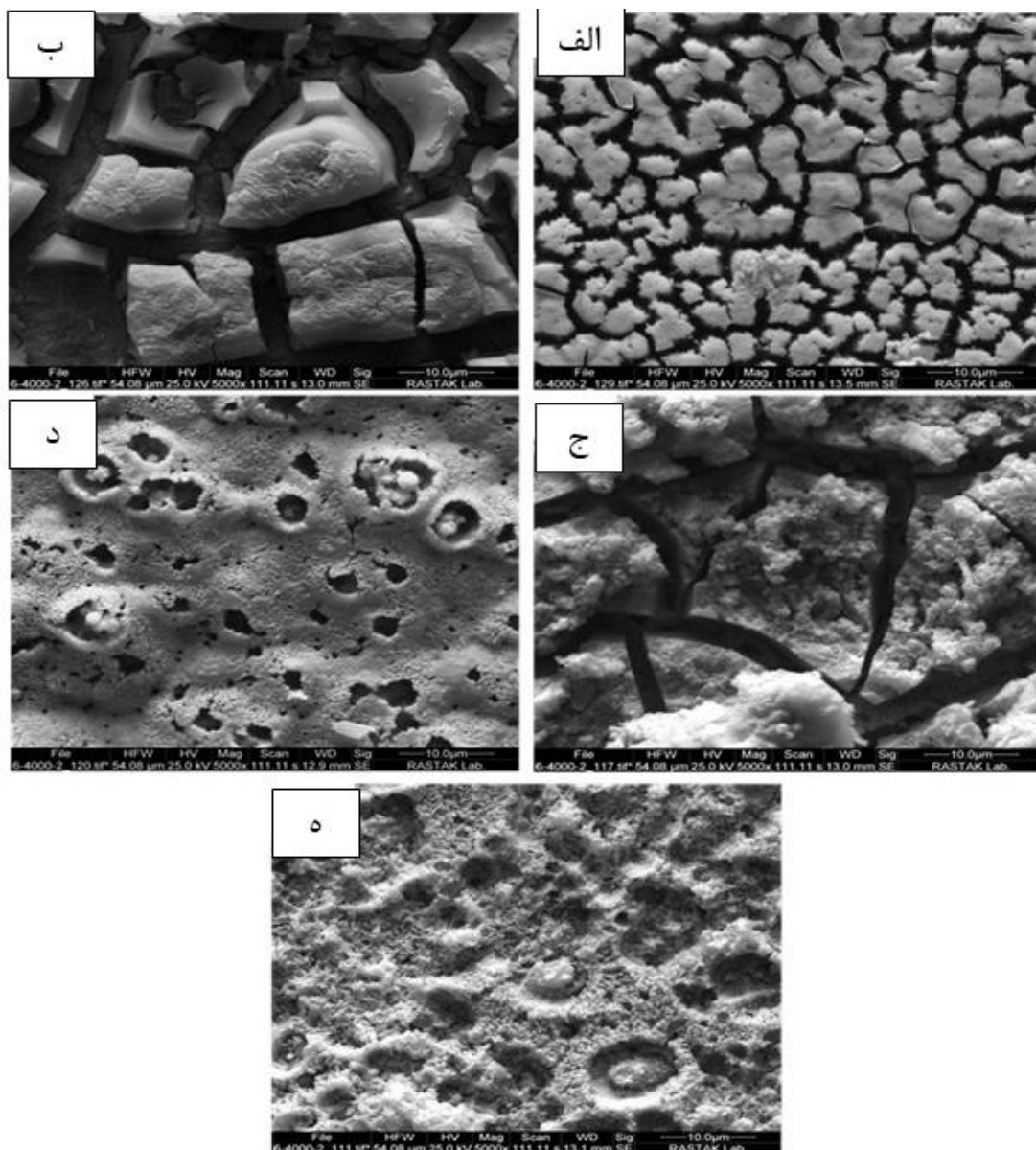
رفتار خوردگی نمونه ها در آزمون پلاریزاسیون همانند آزمون EIS بوده و با افزایش درصد نانولوله های کربنی تا ۱/۵ درصد، دانسیته جریان خوردگی کاهش می یابد. در مقادیر بیشتر CNT، دانسیته جریان خوردگی افزایش یافته و در نتیجه مقاومت به خوردگی کاهش می یابد. با توجه به پتانسیل نجیب نانولوله ها، حضور آن ها در پوشش باعث تشکیل میکروپیل های گالوانیک در پوشش می شود که در این میکروپیل ها، نانولوله های کربنی نقش کاتد و نیکل نقش آنود را خواهند داشت (۳۱). این میکروپیل ها قادر خواهند بود تا پلاریزاسیون آندی پوشش را افزایش دهند و در حقیقت با افزایش انحلال آندی زمینه نیکل، مدت زمان لازم برای روئین شدن را کاهش داده و تشکیل لایه سطحی غنی از فسفر را تسریع کنند (۲۷ و ۲۸). با توجه به وجود لایه غنی از فسفر در فصل مشترک پوشش/الکترولیت، انتقال یون ها در طول فرایند خوردگی باید از طریق این لایه انجام شود. افزایش مقاومت

جدول ۵- پارامترهای محاسبه شده از نمودارهای پلاریزاسیون برای پوشش های با درصد CNT متفاوت

کد نمونه	E_{corr} (mV vs.SCE)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)
B00	-790 ± 5	$741/31 \pm 10/25$
B10	-730 ± 7	$63/10 \pm 1/48$
B15	-660 ± 3	$50/01 \pm 0/98$
B20	-690 ± 5	$10 \pm 1/22$
B25	-420 ± 11	$15/85 \pm 2/01$
S15	-580 ± 4	$2/82 \pm 0/49$

بنابراین انتظار می رود که پوشش سیاه کاری شده نسبت به نمونه سیاه کاری نشده، ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی بالاتری در فصل مشترک سطح بیرونی با الکترولیت داشته باشد.

تأثیر درصد CNT در پوشش، بر رفتار خوردگی پوشش های کامپوزیتی Ni-P-CNT در شکل (۱۰) نشان داده شده است. با استفاده از روش برون یابی، پتانسیل و چگالی جریان خوردگی برای هر پوشش محاسبه و در جدول (۵) ارائه شده است. در نمونه B20 رفتار کاملاً روئین مشاهده شد که می توان آن را به



شکل ۱۱- تصاویر SEM از سطح خوردگی نمونه‌های سیاه‌کاری‌شده در غلظت‌های مختلف CNT:

الف) B00، ب) B10، ج) B15، د) B20، ه) B25.

به دلیل وجود لایه غنی از فسفر، خوردگی میکروپیل‌ها کمتر است (۲۷).

شکل (۱۱)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های سیاه‌کاری‌شده در غلظت‌های مختلف CNT پس از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که پس از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، حفرات و ترک‌هایی در پوشش‌ها ایجاد شده‌اند و پوشش‌ها به صورت

انتقال بار در حضور CNT، احتمالاً به علت افزایش ضخامت این لایه در اثر پلاریزاسیون آندی نیکل و در نتیجه کاهش قابلیت هدایت یونی آن بوده است. در تمامی نمونه‌ها با افزایش پتانسیل در شاخه آندی، چگالی جریان افزایش یافته و دچار خوردگی موضعی می‌شوند. لازم به ذکر است که نمونه B20، بهترین رفتار پسیواسیون را در شرایط پلاریزه دارد. علت این مورد، مربوط به لایه غنی از فسفر است؛ زیرا در نمونه‌های با درصد CNT بیشتر

۳- پوشش کامپوزیتی حاصل از هم‌رسوبی ۱/۵ گرم بر لیتر نانولوله‌های کربنی پس از سیاه‌کاری، کمترین میزان حکاکی شیمیایی را به دلیل مشارکت کافی ذرات CNT داشته و مقدار عیوب در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، در حداقل مقدار بوده است.

۴- با افزایش درصد CNT پوشش تا ۱/۵ درصد، مقاومت انتقال بار افزایش یافته و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی پوشش را موجب شده است. مقادیر CPE_{dl} ، با تخلخل موجود در پوشش ارتباط مستقیم داشته و نمونه B15 (۱/۵ گرم بر لیتر نانولوله کربنی)، کمترین میزان خوردگی را در شرایط مدار باز داشت که به علت میزان حفرات سطحی کم پس از سیاه‌کاری بوده است.

۵- بیشترین مقاومت به خوردگی در میان پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-CNT سیاه‌کاری‌شده، در نمونه‌های حاوی ۱/۵ گرم بر لیتر نانولوله کربنی بوده است.

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافع با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

فریده طباطبایی: طراحی و ایده پردازی مطالعه، تحلیل و تفسیر داده‌ها، راهنمایی پروژه، نوشتن مقاله. شهرام علیرضایی: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج. مهدی باقری: جمع‌آوری داده‌ها، مدیریت منابع.

موضعی خورده شده‌اند. برای نمونه بدون CNT (B00)، به نظر می‌رسد که مرزانه‌های پوشش دچار حمله خوردگی شده‌اند ولی نسبت به نمونه‌های حاوی CNT، عمق خوردگی کمتر بوده است. در پوشش‌های حاوی CNT علاوه بر اینکه مرزانه‌ها خورده شده و عمق خوردگی هم نسبتاً زیاد است حفراتی در پوشش ایجاد شده‌اند. به طوری که با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی در پوشش کامپوزیتی، مقدار حفرات نیز افزایش یافته است. ایجاد پیل‌های گالوانیک گسترده بین زمینه پوشش و نانولوله‌های کربنی می‌تواند علت این امر باشد. نمونه B15 در مقایسه با پوشش‌های کامپوزیتی دیگر، هم در مرزانه‌ها و هم از حیث مقدار حفرات، وضعیت مطلوب‌تری داشته است. با مقایسه با نتایج خوردگی، می‌توان گفت که علت مقاومت به خوردگی بهتر در این پوشش کامپوزیتی می‌تواند به علت عیوب کمتر پس از سیاه‌کاری باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-P-CNT، با درصد‌های مختلف کربن در حمام، با موفقیت روی زمینه آلومینیومی رسوب داده شد که نتایج حاصل به شرح زیر است:

۱- نانولوله‌های کربنی با موفقیت توسط آبکاری الکترولس روی زیرلایه آلومینیومی هم‌رسوب شده و حداکثر مقدار هم‌رسوبی CNT در داخل زمینه در غلظت دو گرم بر لیتر مشاهده شد.

۲- مقایسه سطح پوشش‌های الکترولس قبل و بعد از سیاه‌کاری، نشان داد که پیوستگی پوشش‌ها پس از سیاه‌کاری در اسید نیتریک در مقیاس میکروسکوپی کمتر شده است. همچنین حفرات و تخلخل‌ها روی سطح افزایش یافته و توپوگرافی سطح نیز تغییر یافته است.

واژه‌نامه

1. carbon nanotube (CNT)
2. passive
3. microcells
4. cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)
5. scanning electron microscopy (SEM)
6. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
7. electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

مراجع

- Chintada V, Ramji K, Bahubalendruni MVAR. State of art review on nickel-based electroless coatings and materials. *J Bio Tribo-Corr.* 2021;7(134):1-14. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00568-7>
- Xing F, Zhao B, Shi W. Study on tunable fabrication of the ultra-black Ni-P film and its blacking mechanism. *Electrochim Acta.* 2013;100:157-163. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.145>
- Saxena V, Rani RU, Sharma AK. Studies on ultra-high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application. *Surf Coat Technol.* 2006;201:855-862. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.12.050>
- Domínguez AS, Bueno JJ, Torres I, López MLM. Characterization and corrosion resistance of electroless black Ni-P coatings of double black layer on carbon steel. *Surf Coat Technol.* 2017;326:192-199. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.044>
- Carnahan D, Morgan T. Carbon nanotube-based black coatings for optical and infrared applications. *Coatingstech.* 2021:38-44.
- Rossi J, Uotila J, Sharma S, Laurila T, Teissier R, Baranov A, Ikonen E, Vainio M. Photoacoustic characteristics of carbon-based infrared absorbers. *Photoacoustics.* 2021;23:1-10. <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2021.100265>
- Khalid AH, Abdulsattar MA, Hussain ZT, Jabor AA. The effect of different multiwall carbon nanotubes concentration on morphology, optical, and electrical properties used as flexible anode. *J Phys.* 2020;1660:1-9. <https://doi.org/10.1088/17426596/1660/1/012054>
- Alishahi M, Monirvaghefi SM, Saatchi A, Hosseini SM. The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni-P-CNT composite coating. *Appl Surf Sci.* 2012;258:2439-2446. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.067>
- Ashrafizadeh F, Bagheri M, Hosseini M. Comparative study on optical properties of black nickel coatings and color anodizing for solar absorber. In: *Optical Interference Coatings Technical Digest*; 2013 Jun 16-21; Whistler, Canada. Washington (DC): OSA; 2013. p. MC.3. <https://doi.org/10.1364/OIC.2013.MC.3>
- Li Y, Yang P, Xiao Y, Liu Y, Chen Y, Yang H, et al. Effect of carbon nanotube content and annealing temperature on corrosion performance of carbon nanotube/Ni composite layer. *Mater Res Express* 2024;11(4):046503. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad3614>.
- Yang Z, Xu H, Shi YL, Li M, Huang Y, Li HL. The fabrication and corrosion behavior of electroless Ni-P-carbon nanotube composite coatings. *Mater Res Bull.* 2005;40(6):1001-1009. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.02.015>
- Shi YL, Yang Z, Xu H, Li MK, Li HL. Preparation of electroplated Ni-P-ultrafine diamond, Ni-P-carbon nanotubes composite coatings and their corrosion properties. *J Mater Sci.* 2004;39:5809-5815. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000040093.31790.d3>
- Meshram AP, Punith-Kumar MK, Srivastava C. Enhancement in anti-corrosive behavior of Ni-P coatings by incorporation of carbon nanotubes. *J Mater Eng Perform.* 2022;31(2):1573-1584. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06260-8>
- Gao Z, Zhao S, Wang Y, Wang X, Wen L. Corrosion behavior and wear resistance characteristics of electroless Ni-P-CNTs plating on carbon steel. *Int J Electrochem Sci.* 2015;10:637-648. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)05019-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05019-8)
- Rudnik E. Black nickel coatings: from plating techniques to applications. *Coatings.* 2024;14(1588):1-21. <https://doi.org/10.3390/coatings14121588>
- Razmjoo-Khollari MA, Ghorbani M, Afshar A. Fabrication and characterization of TiO₂ deposited black electroless Ni-P solar absorber. *Appl Surf Sci.* 2019;496:143632. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143632>
- Ebrahimi F, Ashrafizadeh F, Hosseini-Najafabadi M, Shirmohammadi-Yazdi S. Formation of ultra-black surface on aluminum by a duplex process for optical applications. In: *Proceedings of the 4th International Conference on Ultrafine Grained and Nanostructured Materials (UFGNSM)*; 2013 Nov; Tehran, Iran. p. 1-6.
- Hosseini-Najafabadi M, Ashrafizadeh F, Monirvaghefi M. Optimization of nanostructured black electroless Ni-P coating for solar absorber. *Int J Mod Phys Conf Ser.* 2012;5:670-8. <https://doi.org/10.1142/S2010194512002619>
- Abbasi-Amadi A, Parvini-Ahmadi N, Ojaghi-Ilkhchi M, Alinezhadfar M. Physical and electrochemical behavior of black nickel coatings in presence of KNO₃ and imidazole additives. *J Electroanal Chem.* 2021;893:115310. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115310>
- Liu WL, Hsieh SH, Tsai TK, Chen WJ, Wu SS. Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon. *Thin Solid Films* 2006;510 (1-2):102-106. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.203>
- Shozib IA, Ahmad A, Abdul-Rani AM, Beheshti MA, Abdu-Aliyu AA. A review on the corrosion resistance of electroless Ni-P based composite coatings and electrochemical corrosion testing methods. *Corr Rev.* 2022;40(1):1-37. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2020-0091>.
- Firoozbakht M, Monirvaghefi SM, Niroumand B.

- Electroless composite coating of Ni-P-carbon nanotubes on magnesium powder. *J Alloys Compd.* 2011;509:496-502. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.023>
23. Yucheng W, Rong R, Fengtao W, Zaoshi Y, Tugen W, Xiaoye H. Preparation and characterization of Ni-Cu-P/CNTs quaternary electroless composite coating. *Mater Res Bull.* 2008;43(12):3425-3432. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.02.019>
 24. Zhao Q, Liu Y. Electroless Ni-Cu-P-PTFE composite coatings and their anticorrosion properties. *Surf Coat Technol.* 2005;200:2510-2514. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.011>
 25. Gul H, Algul H, Akyol A, Uysal M, Alp A. Evaluation of wear and corrosion behavior of electroless Ni-B-P/CNT composite coatings on aluminum surfaces. *Diamond Related Mater.* 2023; 137: 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110075>
 26. Shcherbina E, Abrashov A, Grigorian N, Aleshina V, Vagramyan T, Men-Shikov V. Deposition of ultra-black nickel phosphorus coatings. In: *Proceedings of METAL 2020 – 29th International Conference on Metallurgy and Materials*; 2020 May; Brno, Czech Republic.
 27. Alishahi M, Hosseini SM, Monirvaghefi SM, Saatchi A. Synthesis and passivation behavior of electroless Ni-P-CNT composite coating. *Mater Corr.* 2013;64(3):212-217. <https://doi.org/10.1002/maco.201106136>
 28. Yazdani S, Mahboubi F, Tima R, Sharifahmadian O. Effect of carbon nanotube concentration on the corrosion behavior of electroless Ni-B-CNT coating. *J Mater Eng Perform.* 2019;28:3446-3459. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04155-3>
 29. Liu Y, Beckett D, Hawthorne D. Effect of heat treatment, top coatings and conversion coatings on the corrosion properties of black electroless Ni-P films. *Appl Surf Sci.* 2011;257:4486-4494. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.105>
 30. Silva LM, Fernandes KC, Faria LAD, Boodts JFC. Electrochemical impedance spectroscopy study during accelerated life test of conductive oxides: Ti/(Ru + Ti + Ce)O₂-system. *Electrochim Acta* 2004;49:4893-4906. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.043>
 31. Daneshvar F. Carbon nanotube/metal corrosion issues for nanotube coatings and inclusions in a matrix. *Appl Phys.* 2018;1812:03815. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1812.03815>