ایجاد پوشش نیکل ـ مس با ساختار سلسه مراتبی بر روی زیرلایه مس و بررسی ریزساختار و مقاومت به خوردگی آن

میلاد اسلامی یزدی'، محمود حاجی صفری'*

^۱کارشناسی ارشد، ^۲دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

* نويسنده مسئول: hajisafari1001@iauyazd.ac.ir

تاریخ ارسال : ۱۴۰۰/۱۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۰

چکیدہ

مطالعه بر روی سطوح فوق آبگریز به دلیل اهمیت این سطوح در کاربردهای فراوانی که دارند مورد توجه خاصی قرار گرفته است. در این مطالعه پوشش آلیاژی نیکل – مس با استفاده از روش دو مرحلهای رسوبدهی الکتروشیمیایی – کاهش انرژی سطحی ایجاد شد و ریزساختار و مقاومت به خوردگی آنها بررسی شد. مورفولوژی سطحی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و ساختار فازی با استفاده از XRD بررسی شد. مقاومت به خوردگی با استفاده از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و همچنین طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که با افزایش غلظت کریستال مودیفایر در حمام پوشش دهی، پوشش نانوساختارتر شده و در غلظت ۲۰۰ گرم بر لیتر یک پوشش سلسه مراتبی به دست می آید. همچنین مطالعات XRD نشان داد که فقط فاز نیکل ایجاد می شود و با ورود اتمهای مس به ساختار، محلول جامد ایجاد می گردد. مطالعات رفتار خوردگی نشان داد که با ایجاد پوشش چگالی جریان خوردگی از مقدار ۲/۲ به مقدار ۲۱/۰ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع کاهش یافته و همچنین پتانسیل خوردگی نیز از ۲۷۳ – به ۱۰۷ – شیفت می یابد. دلیل این امر حبس هوای به دام افتاده در پوشش و در نتیجه جلوگیری از ورود یونهای خورنده به زیرلایه و نیز فشار لاپلاس بیان شد.

واژدهای کلیدی: پوشش نیکل - مس، ریزساختار، مقاومت به خوردگی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

Fabrication of Ni-Cu with Hierarchical Structure on Cu substrate via Electrodeposition Method and Investigation the Microstructure and Corrosion Resistance

M. Eslami yazdi¹, M. Hajisafari *2

¹M.Sc, ²Associate Professor, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran

* Corresponding Author: hajisafari1001@iauyazd.ac.ir

Submission: 2022, 03, 11 Acceptance: 2022, 06, 10

Abstract

The study of superfluid levels due to the importance of these levels in many applications has been considered. In this study, nickel-copper alloy coatings were created using a two-step electrochemical deposition method-the surface energy reduction and microstructure and corrosion resistance were investigated. Surface morphology was investigated using scanning electron microscopy and XRD for field publishing and fuzzy structure. Corrosion resistance was investigated using potentiodynamic polarization method as well as electrochemical impedance spectroscopy. The results of this study showed that by increasing the concentration of Modidium crystal in the coating bath, the nanostructured coating was obtained and at a concentration of 200 grams per liter, a hieratic hierarchy coating was obtained. XRD data showed that only the nickel phase was created and a solid solution was created by the entry of copper atoms into the structure. Corrosion behavior studies showed that with the formation of coating, the corrosion density decreased from 6.2 to 0.12 mA/cm², and corrosion potential from-273 to -171 also decreased. The reason for this was the capture of trapped air in the coating, thereby preventing the entry of corrosive ions into the structure of trapped air in the coating, thereby preventing the entry of corrosive ions into the substrate as well as the Laplace pressure.

Keywords: Ni-Cu coatings, microstructure, corrosion resistance, electrochemical impedance spectroscopy

۱_ مقدمه

تر شوندگی سطوح جامد توجهات زیادی را در تحقیقات پایهای و کاربردهای عملی به خود جلب کرده است و تحقیقات بر روی سطوح فوق گریز رشد چشم گیری از سال ۲۰۰۴ داشته است [١و٢]. اصولا سطوح فوق آبگريز توسط زاويه تماس استاتيكي بالای ۱۵۰ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۱۰ درجه بیان می شوند. به خوبی شناخته شده است که ترشوندگی یک سطح جامد تابعی از دو فاکتور اصلی زبری سطحی و شیمی سطح میباشد. ترکیب شیمایی سطح تعیین کننده انرژی سطحی میباشد و تاثیر شدیدی بر تر شوندگی سطح جامد دارد ولی تنها با تغییر شیمی سطح نمی توان به حالت فوق آبگریزی رسید و این دو فاکتور همزمان باید وجود داشته باشند. با استفاده از کنترل این دو پارامتر روش های زیادی جهت ایجاد سطوح فوق آبگریز مانند روش تمپلیت، الکترواسپینینگ، سل-ژل، رسوب دهی الکتروشیمیایی و ... وجود دارد. یکی از مهمترین معظلات جامعه و صنعت کنونی خوردگی میباشد که باعث ایجاد خسارات زیادی می شود. به صورت کلی خوردگی را نمی توان به صورت کامل متوقف کرد ولی روش های زیادی شامل حفاظت کاتدی و حفاظت آنیدی، استفاده از ممانعت کنندهای خوردگی و پوشش دهی جهت کاهش میزان خوردگی پیدایش یافته اند. یکی از روش های مهم جهت کاهش میزان نرخ خوردگی سطوح، استفاده از پوشش های فوق آبگریز میباشد. اصولا اعتقاد بر این است که سطوح فوق آبگریز از طریق ایجاد یک لایه هوا بین محیط خورنده و زیرلایه مانع از تماس بین یونهای خورنده و زیرلایه شده و از این طریق موجب افزایش مقاومت به خوردگی میشوند. یکی دیگر از عواملی که کاربردهای عملی استفاده از سطوح فوق آبگریز را با مشکل مواجه كرده است، بحث پايداري شيميايي طولاني مدت میباشد. بسیاری از سطوح فوق آبگریز هنگامی که در معرض محیط شیمیایی قرار می گیرند، خاصیت فوق آبگریزی خود را از دست میدهند. پس استراتژیهای بهبود پایداری شیمایی بلند مدت از مهمترین چالش های امروزه می باشد. پوشش های فوق-آب گریز بر روی هر سطحی قابل اعمال هستند و این یکی از ویژگیهای مطلوبشان است. پوششهای فوقآبگریز در

دوربین های کنترل سرعت بزرگراه های آلمان اولین بار به شکل گسترده و صنعتی به کار برده شد [۳ و ۴]. انرژی آزاد سطح، ناهمواری سطح و همگنی سه عامل مهم در کنترل ترشوندگی هستند که تاثیر دو فاکتور اول بیشتر است. سطوح زبر با ناهمواری زیاد و انرژی سطحی کم بیشترین زاویه ترشوندگی را نشان می دهند. بیشترین زاویه ترشوندگی بدست آماده برای آب روی سطح صاف با کاهش انرژی سطحی، در حدود °۲۰ است. برای رسیدن به زوایای بیشتر ایجاد ساختار ناهموار لازم است. با انجام روش های مختلف می توان سطوح زبر با انرژی سطحی کم ایجاد کرد که زاویه ترشوندگی تا °۱۷۰ هم برای آنها گزارش شده است[۷–۵].

فرآیندهای زیادی جهت کنترل زبری سطحی و همچنین مورفولوژی سطحی استفاده شدهاند. با استفاده از فرآیندهای الکتروشیمایی علاوه بر سهولت انجام حتی در سطوح بسیار بزرگ، امکان بدست آوردن مورفولوژیهای سطحی متفاوت نیز وجود دارد. در حقیقت روش های الکتروشیمیایی ساده، نسبتا سريع و بسيار تكرار پذير هستند. علاوه بر اين بر خلاف بسياري تکنیکهای دیگر، با استفاده از روشهای الکتروشیمیایی مى توان مورفولوژى هاى مختلفى مانند سوزنى، فيبرى، تيوبى، دندریتی، ورقهای و .. به دست آورد[۸]. روشهای الكتروشيميايي شامل رسوب دهي الكتروشيميايي، اكسيداسيون آندی[۹و ۱۰] واکنش سل گالوانیک[۱۱و ۱۲] و پلیمریزاسیون الكتروشيميايي[10-١٣] ميباشند و به وفور جهت ايجاد سطوحی با زبری زیاد به کار رفتهاند[۱۸–۱۶] جیامینگ و همکارانش [۱۹] از روش الکتروشیمیایی اکسیداسیون آندی جهت ایجاد سطوح فوق آبگریز بر روی زیرلایه آلومینیم استفاده کردند در این مطالعه، ارتباط بین ساختارهای مختلف و فوق آبگریزی بررسی شد. ارتباط بین ساختار شانه عسلی و آشیانه پرنده و فوق آبگریزی بررسی شد و نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که ایجاد ساختار آشیانه پرنده جهت ایجاد خواص فوق آبگریزی ضروری میباشد. اویکاوا و همکارانش [۲۰] لایه متخلخل آندی با ابعاد تخلخل ۱۰ نانو متر و فوق آبگریز را با استفاده از روش اکسیداسیون آندی با زاویه

ترشوندگی ۱۵۸ درجه بر روی نیوبیوم ایجاد کردند. Peng wang و همکارانش[۲۱] پوشش فوق آبگریز بر روی زیرلایه روی به منظور سدی برای مقاومت به خوردگی به روش تک مرحلهای الکتریکی ایجاد کردند. در این تحقیق فیلم تترا دکانات روی به وسیله آرایش دو الکترودی بر روی زیرلایه روی ایجاد شد که در آن از نمونه روی به عنوان آند و سیمهای پلاتینی به عنوان کاتد استفاده شد. فیلم بر روی سطح روی به صورت الکتروشیمایی در پتانسیل ۳۰ ولت به مدت ۲ ساعت به وسیله منبع تغذیه با جریان مستقیم در دمای اتاق ایجاد شد. خواص مقاومت به خوردگی پوشش ایجاد شده بررسی گردید و این نتیجه حاصل شد که پوشش فوق آبگریز ایجاد شده بر روی زیرلایه به صورت قابل توجهی موجب بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه میشود.

هدف از این تحقیق ایجاد پوشش نیکل –مس به صورت سلسله مراتبی بر روی ریرلایه مس و بررسی مورفولوژی و ریزساختار پوشش ایجاد شده در شرایط مختلف و بررسی رفتار خوردگی آنها با استفاده از آزمون پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمایی میباشد.

۲_مواد و روش تحقیق

در این مطالعه پوشش آلیاژی نیکل مس با استفاده از روش دو مرحلهای ایجاد شد. در ابتدا پوشش سلسه مراتبی ایجاد شد و در ادامه عملیات کاهش انرژی سطحی انجام شد. پوشش سلسه مراتبی نیکل و نیکل ـ مس با استفاده از روش رسوب دهی الکتریکی بر روی زیر لایه مس ایجاد شدند. نمونههای مس ابتدا تا سنباده ۲۰۰۰ سنباده زنی شدند و سپس در اتانول به صورت التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه چربی گیری شدند. پس از چربی گیری نمونهها در دمای محیط و در اسید هیدرو کلرید ۱۰ درصد فعال سازی شدند و سپس سریعا در حمام پوشش دهی قرار NiCl2.6H2O (238 یا در حمام پوشش دهی قرار (L) به عنوان منبع یون نیکل (L) H3BO3(31g/L) به عنوان منبع یون کبالت، (L) H3BO3(31g/L) به عنوان بافر H1 و ethylenediammonium dichloride به عنوان کریستال مقدار ۵۰ و ۱۰۰ و ۱۵۰ و ۲۰۰ گرم بر لیتر به عنوان کریستال

مودیفایر بود. دمای حمام پوشش دهی در ۶۰ درجه سانتی گراد نگه داشته شد و همچنین مقدار pH حمام در ۴ نگه داشته شد و با آمونیاک تنظیم شد. در این مطالعه از آندهای نیکل استفاده شد و همچنین پوشش دهی در دو مرحله، ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه با چگالی جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و سپس به مدت ۱ دقیقه با چگالی جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع انجام شد. پس از پوشش دهی، سطح نمونه ها توسط آب مقطر چندین بار شسته شده و سپس در دمای محیط خشک شدند. عملیات کاهش انرژی سطحی از طریق غوطه وری در محلول استئاریک آمد.

جهت بررسی مورفولوژی سطحی و ریزساختار پوشش های مختلف از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM, TESCAN MIRA3) استفاده شد. جهت بررسی ساختار فازی پوشش ها از روش XRD(using a Philips مید (الکتروشیمیایی شامل، پتانسیل خوردگی و چگالی جریان الکتروشیمیایی شامل، پتانسیل خوردگی و چگالی جریان نوردگی نمونه با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به دست آمد. این آزمون در بازه پتانسیل ۲۵۰ میلی ولت کمتر از نقطه پتانسیل مدارباز (ocp) تا ۲۵۰ میلی ولت ایشتر از نقطه میا نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه رسم شد. آزمون های الکتروشیمیایی توسط یک سیستم سه الکترودی، الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و نمونه های پوشش داده شده و بدون

پوشش بهعنوان الکترود کاری در محلول %3.5 3.5 یوشش بهعنوان الکترود کاری در محلول %3.5 NaCl دقیقه در تماس با محلول قرار گرفته اند و پس از گذر این زمان آزمون انجام شد. برای به دست آوردن چگالی جریان خوردگی از پلاریز اسیون خطی استفاده شد. برای بررسی خواص خوردگی نمونه های پوشش داده شده، آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد. برای این منظور از بازه فرکانس Hzرا /۰ – 100 KHz استفاده شد. از سامانه الکتروشیمیایی سه الکترود شامل الکترود پلاتین به عنوان کمکی و الکترود کالومل به عنوان مرجع و نمونه های پوشش داده شده

و نمونه بدون پوشش به عنوان الکترود کاری در محلول %3.5wt NaCl استفاده شد. همه آزمون ها در دمای اتاق صورت گرفت. نمونه ها قبل از انجام آزمون به مدت بیست دقیقه در تماس با محلول قرار گرفته اند و پس از گذر این زمان آزمون انجام شد. برای برازش داده های به دست آمده از نرم افزار Z-Sim استفاده شد.

۳۔ نتایج و بحث

ابتدا مورفولوژی و ریزساختار پوشش های ایجاد شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) بررسی شد. پوشش های نیکل در غلظت های مختلف اتیلن دی آمونیوم دی کلراید (کریستال مودیفایر) ایجاد شد و سپس پوشش نیکل- مس با ساختار سلسه مراتبی بهینه ایجاد شد. تصاویر FESEM پوشش های ایجاد شده در غلظت های مختلف کریستال مودیفایر و همچنین تصویر FESEM مربوط به پوشش نیکل- مس در شرایط بهینه در شکل ۱ نشان داده شده است. مشاهده می شود که غلظت کریستال مودیفایر تاثیر به سزایی بر ریزساختار پوشش داشته است. در پوشش ایجاد شده در حمام بدون كريستال موديفاير يك سطح تقريبا صاف ايجاد شده است که بدون پستی و بلندی میباشد. با افزایش غلظت کریستال موديفاير تا ۵۰ گرم بر ليتر، تقريبا مخروطهايي روي سطح ايجاد شده است و با افزایش غلظت کریستال مودیفایر در حمام پوشش دهی، سطح ابتدا به صورت نانوصفحات در غلظت ۱۰۰ گرم بر لیتر و سپس به صورت نانومخروطی بر روی میکرومخروطها در غلظت ۲۰۰ گرم بر لیتر رشد میکند. با اضافه نمودن مس به حمام پوششدهی نیکل و ایجاد پوشش آلياژي نيكل- مس، ساختار ميكرو-نانومخروط ها تغيير ميكنند و ابعاد مخروطها کاهش می یابد و یا به عبارت دیگر سطح نانوساختار می گردد. به صورت کلی زبری سطحی که به صورت نانو-میکرو باشد، برای ایجاد حالت فوق آبگریزی از اهمیت به سزایی برخوردار میباشد. مطالعات میکروسکوپی نشان داده است که نانومخروط ها تک کریستال های کامل هستند و همچنین جهت رشد نانومخروطها در جهت [011] میباشد و همچنین صفحات کریستالی(۱۱۱) و (۱۰۰) نانویلهها را بر روی

سطح نانومخروطها ایجاد می کنند[۲۲]. لبه های ایجاد شده بر روی نانومخروطها باعث افزایش واکنش بین مولکولهای هوا و یا مایع با سطح جامد شده و از این طریق سرعت رشد کریستال افزایش مییابد[۲۴ و ۲۴].

یکی از بررسی های بسیار مهم، بررسی چگونگی تاثیر گذاری کریستال مودیفایر بر روی ایجاد ساختار نانو-میکرو مخروط مىباشد. به صورت كلى، يك مكانيزم فراگير براى اين حالت ارائه نشده است و مکانیزم ایجاد این نانو ـ میکرو ساختارها به درستی فهمیده نشده است. ولی در این قسمت به مکانیزم های پیشنهادی ارائه شده می پردازیم. جهت گیری رشد کریستال ها، ناشي از تئوري رشد ناشي از نابجايي پيچي مي تواند در دو جهت عمودی و افقی باشد. اعتقاد بر این است که افزودن کریستال مودیفایر در درون حمام رشد کریستال ها در جهت افقی را محدود کرده و در جهت عمودي تشويق مي کند. اين امر موجب تشکیل نانومخروطهای anisotropic می گردد [۲۴]. همچنین مكانيزم تشكيل اين ميكرو- نانوساختارها را مىتوان توسط تئوری tip-discharge شرح داد. بدین صورت که در شروع فرآيند رسوب دهي الكتريكي، تعداد زيادي جوانه به صورت همزمان بر روی سطح تشکیل می شوند و تعداد زیادی از نیکل ها به صورت نانوذرات بر روی سطح رسوب دهی میشوند. در مرحله بعدى نانوذرات بزرگتر به شكل هرمي به عنوان بذرهايي برای رشد نانومخروطها عمل میکنند که بدین صورت نانومخروطهای درشت ایجاد میشوند[۲۵]. با رشد مخروطهاي اوليه و بزرگتر شدن آنها جوانههاي ثانويه بر روي سطوح نانومـخروطها ايجاد مـىشوند و نـهايتا ساختار ميكرو-نانومخروط تشكيل ميشود.

همچنین آنالیز فازی نانو _ میکرو مخروطهای نیکل و نانومیکرومخروطهای نیکل _ مس با استفاده از روش XRD بررسی شد. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانو-میکرو مخروطهای نیکل و نیکل – مس در شکل ۲ نشان داده شده است. مشاهده می شود که فازهای نیکل و مس را می توان در هر دو طیف دید. حضور فاز مس را می توان به مس زیرلایه نسبت داد و می توان به این نتیجه رسید که ضخامت پوشش تشکیل شده بسیار کم می باشد. از طرفی پیک های نیکل در زوایای ۵۲/۵۶ فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره پیاپی ۴۲ (سال یازدهم – ۳۲)، زمستان ۱۴۰۰ ایجاد پوشش نیکل – مس با ساختار سلسه مراتبی بر روی زیرلایه مس و بررسی ریزساختار و مقاومت به خوردگی آن

> و ۶۱/۲۸ درجه مشاهده می شوند. این پیک ها بسیار رابطه خوبی با کارت JCPDS با شماره رفرنس 1051-003-00 دارند. این ساختار به صورت FCC با ثابت شبکه ۳/۵۱۴ نانومتر می باشد. مشاهده می شود که اثر هیچ گونه ناخالصی در الگوی اشعه ایکس وجود ندارد و این امر بیانگر این مطلب است که پوشش خالص نیکل را می توان تحت شرایط رسوب دهی الکتریکی یاد شده ایجاد کرد و همچنین نانومخروط های نیکل در شرایط اتمسفری بسیار پایدار هستند.

در الگوی XRD مشاهده می شود که شدت پیک صفحات

(۱۱۱) بیشتر است پس می توان به این نتیجه رسید که جهت رشد ترجیحی نیکل رسوب دهی شده به صورت[۱۱۱] می باشد این نتیجه مطابق با نتایج سایر تحقیقات می باشد[۲۲]. در مقایسه با نانومخروط های نیکل، مشاهده می شود که الگوی نانومخروط-های نیکل – مس به سمت زاویه های کمتر شیف یافته است که این امر نشان دهنده این است که شبکه نیکل به صورت جزئی توسط اتم های مس جایگزین شده است و محلول جامد نیکل – مس ایجاد شده است[۲۶].



شکل ۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از a) پوشش صاف نیکل و پوشش سلسه مراتبی ایجاد شده در حمام حاوی b) ۵۰ گرم بر لیتر، c) ۱۰۰ گرم بر لیتر، d) ۱۵۰ گرم بر لیتر، e) ۲۰۰ گرم بر لیتر و f) پوشش سلسه مراتبی نیکل- مس.



شکل۲) الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونههای Ni و Ni-Cu منحنی سبز رنگ مربوط به نیکل و منحنی قرمز رنگ مربوط به نیکل-مس میباشد.

منحنی های نایکویست پوشش های مختلف در شکل ۳نشان داده شده است. همچنین در این مطالعه از نرم افزار Z-Sim جهت فیت کردن منحنی های امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. در این مطالعه از مدار معادل الکتریکی نشان داده شده در شکل جهت فیت نمودن و بدست آوردن اطلاعات استفاده شد. در این مدار معادل Rs نشان دهنده مقاومت جبران نشده محلول میباشد، Rct نشان دهنده مقاومت انتقال بار و CPEd نشان دهنده عنصر فازی ثابت لایه دو گانه الکتریکی در فصل مشتر ک الکترود- الکترولیت میباشد. امپدانس CPE به صورت زیر تعریف میشود:

رابطه (۱) = I-[Y0(jω)n] - 1 - [Y0(jω)n] = 2CPE نشان دهنده که در آن ZCPE نشان دهنده امپدانس YO، YO نشان دهنده ثابت CPE، ۵ نشان دهنده فرکانس زاویهای و n نشان دهنده توان CPE میباشد که بین و r تغییر میکند[۲۸, ۲۸]. نتایج نشان میدهد که منحنیهای فیت شده تطابق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارند که این امر بیانگر این مطلب است که مدار معادل انتخاب شده صحیح میباشد. نتابج بدست آمده از فیت کردن منحنیهای تجربی امپدانس الکتروشیمایی با مدار معادل بیان

شده در جدول ۱ آمده است. به خوبی شناخته شده است که قطر حلقه خازنی در منحنیهای نایکویست برابر با مقاومت پلاریزاسیون است. پس می توان به این نتیجه رسید که با افزایش قطر حلقه خازنی، مقاومت به خوردگی افزایش می یابد. با توجه به جدول ۱ مشاهده می شود که با اعمال پوشش نیکل - مس، مقاومت پلاریزاسیون تا مقدار تقریبا ۵ برابر افزایش می یابد که این امر به معنی افزایش مقاومت به خوردگی می باشد. بنابراین، با مقایسه نتایج می توان به این نتیجه رسید که پوشش آبگریز نیکل مقاومت به خوردگی می باشد. بنابراین، نیکل مقاومت به خوردگی می باشد بنابراین، نیکل مقاومت به خوردگی یشتری نسبت به پوشش نانوساختار پوشش فوق آبگریز نیکل – مس، این پوشش مقاومت به خوردگی بهتری را نسبت به پوشش آبگریز نیکل و می دهد. بنابراین می توان گفت که فوق آبگریزی نقش بسیار مهمی در افزایش مقاومت به خوردگی بازی می کند.

به صورت کلی اعتقاد بر این است که ایجاد حالت فوق آبگریزی بر روی سطوح، این سطوح را از رطوبت محیط محافطت کرده و مانع از انجام واکنش های الکتروشیمایی منجر فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره پیاپی ۴۲ (سال یازدهم – ۳۲)، زمستان ۱۴۰۰ ۲۲ ایجاد پوشش نیکل – مس با ساختار سلسه مراتبی بر روی زیرلایه مس و بررسی ریزساختار و مقاومت به خوردگی آن

> به خوردگی در سطح میشود و از این طریق موجب بهبود مقاومت به خوردگی سطوح میشود. همانطور که بیان شد، ملزومات ایجاد سطوح فوق آبگریز، ایجاد زبری میکرونی و نانویی بر روی سطوح و همچنین کاهش انرژی سطحی میباشد. هنگامی که سطح زبر شود بر روی سطح تپههای زیادی ایجاد می شود و بین این تپهها درههای زیادی حاصل می شود. درههای ايجاد شده بين اين تپهها به راحتي مي توانند گازها را در خود به دام اندازند. بنابراین، یونهای خورنده موجود در الکترولیت مانند یون -Cl و یا محیط خورنده به سختی می توانند به سطح زيرلايه بدون پوشش برسند و اين امر منجر به افزايش مقاومت به خوردگی سطوح می شود. از طرف دیگر، یک سطح فوق آبگریز به عنوان تیوپهای استوانهای عمودی قرار گرفته در مایع در نظر گرفته میشوند. به دلیل فشار لاپلاس، آب دریا از داخل حفرههای فیلم فوق آبگریز به بیرون رانده شده که این امر مي تواند به طور قابل توجهي موجب بهبود مقاومت به خوردگي فيلم فوق آبگريز در آب دريا شود. دليل بهبود مقاومت به خوردگي سطح فوق آبگريز نيکل ـ مس نسبت به پوشش آبگریز نیکل را می توان اینگونه بیان نمود که

بر طبق رابطه کاسی – باکستر مورفولوژی سطحی و زبری

سطحی می توانند در به دام انداختن مقدار هوای بیشتر در شیارهای پوشش نقش به سزایی داشته باشند. در این مطالعه رفتار خوردگی پوشش های ایجاد شده توسط

روش پلاریزاسیون پتانسیودنیامیک نیز بررسی شد. اطلاعات استخراج شده از این روش جهت بررسی رفتار خوردگی شامل اطلاعات ترمودينامكي و سينتيكي مانند چگالي جريان خوردگی، پتانسیل خوردگی و شیبهای کاتدی و آندی می-باشند. به صورت کلی هرچه پتانسیل خوردگی مثبتتر باشد، پوشش از لحاظ ترموديناميكي تمايل كمترى به خوردگي دارد، يعنى پوشش پايدارتر مىباشد و هرچه چگالى جريان خوردگى كمتر باشد، سرعت خوردگی يايين تر مي باشد. منحني هاي پلاریزاسیون مربوط به پوشش های مختلف در شکل۵ نشان داده شده است. همچنین اطلاعات سینتیکی و ترمودینامیکی این منحنىها با استفاده از روش پلاريزاسيون خطى استخراج شد كه درجدول۲ نشان داده شده داست. مشاهده می شود که با اعمال پوشش نیکل بر روی سطح زیرلایه مس، چگالی جریان خوردگی از مقدار ۶/۲ به مقدار ۲/۱ میکروآمیر بر سانتیمتر مربع کاهش می یابد که این امر بیانگر بهبود مقاومت به خوردگي مي باشد.



شکل۳) منحنیهای نایکویست مربوط به پوششهای مختلف.



شکل۴) مدار معادل استفاده شده جهت فیت نمودن دادههای امپدانس الکتروشیمیایی.

Sample	R _s	CPE _{dl}	n	R _{ct}
	$(\Omega.cm^2)$	$(\mu F/ cm^2)$		$(\Omega.cm^2)$
Cu	4.5	14.3	0.89	2151
Fresh Ni	5.1	13.2	0.86	3624
S-Ni	4.7	10.3	0.82	52146
S-Ni-Cu	5.3	11.6	0.78	263214

جدول ۱) داده های استخراج شده از منحنیهای امپدانس الکتروشیمیایی

یافته و همچنین پتانسیل خوردگی نیز به سمت مقادیر نجیب تر شیفت می یابد که این امر به معنی بهبود مقاومت به خوردگی از لحاظ ترمودینامیکی می باشد. دلایل بهبود مقاومت به خوردگی در قسمت بحثهای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمایی بیان شد. در این قسمت نیز مشاهده شد که ایجاد پوشش نیکل – مس موجب بهبود مقاومت به خوردگی می گردد. همچنین با غوطهوری در محلول استئاریک اسید و ایجاد پوشش فوق آبگریز نیکل مقاومت به خوردگی بهبود می یابد و چگالی جریان خوردگی به مقدار ۱/۱ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع کاهش می یابد (جدول۲). بیشترین بهبود مقاومت به خوردگی مربوط به پوشش نیکل – مس می باشد که در آن چگالی جریان خوردگی تا مقدار ۱/۱ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع کاهش





Sample	β_a	β_c	E _{corr}	i _{corr}
	(mv/decade)	(mv/decade)	(mv. vs. SCE)	$(\mu A/cm^2)$
Cu	22	24	-273	6.2
Fresh Ni	19	19	-269	2.1
S-Ni	23	26	-199	1.1
S-Ni-Cu	18	23	-151	0.12

جدول ۲) دادههای استخراج شده از منحنیهای پلاریزاسیون

۶۴

فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره پیاپی ۴۲ (سال یازدهم ــ ۳۲)، زمستان ۱۴۰۰ ایجاد پوشش نیکل ـ مس با ساختار سلسه مراتبی بر روی زیرلایه مس و بررسی ریزساختار و مقاومت به خوردگی آن

نتيجه گيري

در این مطالعه پوشش نانوساختار نیکل-مس با ساختار سلسه مراتبی بر روی سطح زیرلایه مس ایجاد شد و سپس با عملیات کاهش انرژی سطحي، انرژي سطحي كاهش يافت و سپس خواص مختلف پوشش بررسي شد. نتايج كلي اين مطالعه را مي توان به صورت زير خلاصه نمو د.

با افزایش غلظت کریستال مودیفایر در حمام پوشش دهی، پوشش نانوساختارتر شده و در غلظت ۲۰۰ گرم بر لیتر یک پوشش سلسه مراتبی به دست می آید و همچنین با آلیاژی نمودن با مس، زیری سطحی افزایش می یابد. همچنین مطاالعات XRD نشان داد که فقط فاز نیکل ايجاد مي شود و با ورود اتم هاي مس به ساختار، محلول جامد ايجاد مي گردد.

مطالعات رفتار خوردگی نشان داد که با ایجاد پوشش نیکل – مس جریان خوردگی تا مقدار ۱۰ برابر کاهش می یابد و همچنین مقاومت پلاریزاسیون نیز افزایش می یابد. دلیل این امر حبس هوای به دام افتاده در پوشش و در نتیجه جلو گیری از ورود یون های خورنده به زیرلایه و نیز فشار لایلاس بیان شد. همچنین مشخص گردید که بیشترین بهبود مقاومت به خوردگی مربوط به یوشش نیکل- مس می باشد که در آن چگالی جریان خوردگی تا مقدار ۱۲/۰ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع کاهش یافته و همچنین پتانسیل خوردگی نیز به سمت مقادیر نجيب تر شيفت مي يابد كه اين امر به معنى بهبود مقاومت به خورد كي از لحاظ ترمو ديناميكي مي باشد.

مراجع

- [1] N. Durand, D. Mariot, B. Améduri, B. Boutevin, F. Ganachaud, Tailored covalent grafting of hexafluoropropylene oxide oligomers onto silica nanoparticles: toward thermally stable, hydrophobic, and oleophobic nanocomposites, Langmuir, Vol. 27, No. 7, 2011, Pp. 4057-4067.
- [2] Y. Yuan, T.R. Lee, Contact angle and wetting properties, Surface science techniques, Vol. 12, NO. 4, 2013, Pp. 3-34.
- R. Mohammadi, J. Wassink, A. Amirfazli, Effect of surfactants on wetting of super-hydrophobic surfaces. [3] Langmuir, Vol. 20, No. 22, 2004, Pp. 9657-9662.
- M.S. Kavale, D.B. Mahadik, V.G. Parale, P.B. Wagh, S.C. Gupta , A.V. Rao , H.C. Barshilia., Optically [4] transparent, superhydrophobic methyltrimethoxysilane based silica coatings without silylating reagent. Applied Surface Science, Vol. 258, No. 1, 2011, Pp. 158-162.
- [5] T. Onda et al., Super-water-repellent fractal surfaces, Langmuir, Vol. 12, No. 9, 1996, Pp. 2125-2127.
- [6] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, Superhydrophobic surfaces, Current opinion in colloid & interface science, Vol. 11, No. 4, 2006, Pp. 193-202.
- [7] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii., Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 100, No. 50, 1996, Pp. 19512-19517.
- T. Darmanin, E.T. de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard., Superhydrophobic surfaces by electrochemical [8] processes, Advanced materials, Vol. 25, No. 10, 2013, Pp. 1378-1394.
- [9] S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, K. Tsujii., Super water-and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 208, No. 1, 1998, Pp. 287-294.
- K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda, S. Shibuichi, Super oil- repellent surfaces. Angewandte Chemie International [10] Edition in English, Vol. 36, No. 9, 1997, Pp. 1011-1012.
- [11] F. Shi, Y. Song, J. Niu, X. Xia, Z. Wang, X. Zhang., Facile method to fabricate a large-scale superhydrophobic surface by galvanic cell reaction. Chemistry of materials, Vol. 18, No, 5, 2006, Pp. 1365-1368.
- C.H. Wang, Y.Y. Song, J.W. Zhao, X.H. Xia., Semiconductor supported biomimetic superhydrophobic gold [12] surfaces by the galvanic exchange reaction. Surface Science, Vol. 600, No. 4, 2006, Pp. 38-42.
- H. Yan, K. Kurogi, H. Mayama, K. Tsujii., Environmentally Stable Super Water- Repellent Poly (alkylpyrrole) [13] Films. Angewandte Chemie International Edition, Vol. 44, No. 22, 2005, Pp. 3453-3456.
- [14] H. Yan, K. Kurogi, H. Mayama, K. Tsujii, Electrochemical growth of two-dimensional gold nanostructures on a thin polypyrrole film modified ITO electrode, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 109, No. 50, 2005, Pp. 23787-23793.
- M. Nicolas, F. Guittard, S. Géribaldi, Synthesis of Stable Super Water- and Oil- Repellent Polythiophene [15] Films, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 45, No. 14, 2006, Pp. 2251-2254.
- Y. Jiang, Z. Wang, X. Yu, F. Shi, H. Xu, X. Zhang, M. Smet, W. Dehaen., Self-assembled monolayers of [16] fabrication dendron thiols for electrodeposition of gold nanostructures: toward of

superhydrophobic/superhydrophilic surfaces and pH-responsive surfaces. Langmuir, Vol. 21, No. 5, 2005, Pp. 1986-1990.

- [17] X. Yu, Z. Wang, Y. Jiang, F. Shi, X. Zhang., Reversible pH- Responsive Surface: From Superhydrophobicity to Superhydrophilicity, Advanced Materials, Vol. 17, No. 10, 2005, Pp. 1289-1293.
- [18] X. Yu, Z. Wang, Y. Jiang, X. Zhang., Surface gradient material: from superhydrophobicity to superhydrophilicity, Langmuir, Vol. 22, No. 10, 2006, Pp. 4483-4486.
- [19] J. Ye, Q. Yin, Y. Zhou, Superhydrophilicity of anodic aluminum oxide films: From "honeycomb" to "bird's nest", Thin Solid Films, Vol. 517, No 21, 2009, Pp. 6012-6015.
- [20] Y. Oikawa, T. Minami, H. Mayama, K. T. sujii, K. Fushimi, Y. Aoki, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, Preparation of self-organized porous anodic niobium oxide microcones and their surface wettability, Acta Materialia, Vol. 57, No. 13, 2009, Pp. 3941-3946.
- [21] P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, B. Hou., Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier, Corrosion Science, Vol. 53, No. 6, 2011, Pp. 2080-2086.
- [22] T. Hang, M. Li, Q. Fei, D. Mao., Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template, Nanotechnology, Vol. 19, No. 3, 2007, Pp. 195-201.
- [23] S. Jin, M.J. Bierman, S.A. Morin, A new twist on nanowire formation: Screw-dislocation-driven growth of nanowires and nanotubes, The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 1, No. 9, 2010, Pp. 1472-1480.
- [24] F.E.I. Meng, S.A. Morin, A. Forticaux, S. Jin., Screw dislocation driven growth of nanomaterials, Accounts of chemical research, Vol. 46, No. 7, 2013, Pp. 1616-1626.
- [25] T. Hang, A. Hu, H. Ling, M. Li, D. Mao., Super-hydrophobic nickel films with micro-nano hierarchical structure prepared by electrodeposition, Applied Surface Science, Vol. 256, No. 8, 2010, Pp. 2400-2404.
- [26] Z. She, Q. Li, Z. Wang, C. Tan, J. Zhou, L. Li., Highly anticorrosion, self-cleaning superhydrophobic Ni–Co surface fabricated on AZ91D magnesium alloy, Surface and Coatings Technology, Vol. 251, No. 12, 2014, Pp. 7-14.
- [27] Y. Liu, X. Yin, J. Zhang, S. Yu, Z. Han, L. Ren, A electro-deposition process for fabrication of biomimetic super-hydrophobic surface and its corrosion resistance on magnesium alloy, Electrochimica Acta, Vol. 125, No. 24, 2014, Pp. 395-403.
- [28] W. Zhang, Z. Yu, Z. Chen, M. Li, Preparation of super-hydrophobic Cu/Ni coating with micro-nano hierarchical structure, Materials Letters, Vol. 67, No. 1, 2012, Pp. 327-330.