

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

میلاذ اسلامی یزدی^۱، محمود حاجی صفری^{۲*}

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

* نویسنده مسئول: hajisafari1001@iauyazd.ac.ir

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

چکیده

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 پوشش‌دهی، پوشش نانوساختارتر شده و در غلظت ۲۰۰ گرم بر لیتر یک پوشش سلسه مراتبی به دست می‌آید. همچنین مطالعات XRD نشان داد که فقط فاز نیکل ایجاد می‌شود و با ورود اتم‌های مس به ساختار، محلول جامد ایجاد می‌گردد. مطالعات رفتار خوردگی نشان داد که با ایجاد پوشش چگالی جریان خوردگی از مقدار ۶/۲ به مقدار ۰/۱۲ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع کاهش یافته و همچنین پتانسیل خوردگی نیز از ۲۷۳- به ۱۷۱- شیف‌ت می‌یابد. 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.

واژه‌های 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}

¹ M.Sc, ² Associate 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 substrate as well as the Laplace pressure.

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

۱- مقدمه

ترشوندگی سطوح جامد توجهات زیادی را در تحقیقات پایه‌ای و کاربردهای عملی به خود جلب کرده است و تحقیقات بر روی سطوح فوق‌گیرش رشد چشم‌گیری از سال ۲۰۰۴ داشته است [۲۹]. اصولاً سطوح فوق‌آبگریز توسط زاویه تماس استاتیکی بالای ۱۵۰ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۱۰ درجه بیان می‌شوند. به خوبی شناخته شده است که ترشوندگی یک سطح جامد تابعی از دو فاکتور اصلی زبری سطحی و شیمی سطح می‌باشد. ترکیب شیمیایی سطح تعیین‌کننده انرژی سطحی می‌باشد و تاثیر شدیدی بر ترشوندگی سطح جامد دارد ولی تنها با تغییر شیمی سطح نمی‌توان به حالت فوق‌آبگریزی رسید و این دو فاکتور همزمان باید وجود داشته باشند. با استفاده از کنترل این دو پارامتر روش‌های زیادی جهت ایجاد سطوح فوق‌آبگریز مانند روش تمپلیت، الکترواسپینینگ، سل-ژل، رسوب دهی الکتروشیمیایی و ... وجود دارد. یکی از مهمترین معضلات جامعه و صنعت کنونی خوردگی می‌باشد که باعث ایجاد خسارات زیادی می‌شود. به صورت کلی خوردگی را نمی‌توان به صورت کامل متوقف کرد ولی روش‌های زیادی شامل حفاظت کاتدی و حفاظت آنیدی، استفاده از ممانعت‌کننده‌های خوردگی و پوشش دهی جهت کاهش میزان خوردگی پیدایش یافته اند. یکی از روش‌های مهم جهت کاهش میزان نرخ خوردگی سطوح، استفاده از پوشش‌های فوق‌آبگریز می‌باشد. اصولاً اعتقاد بر این است که سطوح فوق‌آبگریز 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 فوق‌آبگریز را با مشکل مواجه کرده است، بحث پایداری شیمیایی طولانی مدت می‌باشد. بسیاری از سطوح فوق‌آبگریز هنگامی که در معرض محیط شیمیایی قرار می‌گیرند، خاصیت فوق‌آبگریزی خود را از دست می‌دهند. پس استراتژی‌های بهبود پایداری شیمیایی بلند مدت از مهمترین چالش‌های امروزه می‌باشد. پوشش‌های فوق‌آب‌گریز بر روی هر سطحی قابل اعمال هستند و این یکی از ویژگی‌های مطلوبشان است. پوشش‌های فوق‌آب‌گریز در

دوربین‌های کنترل سرعت بزرگراه‌های 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 می‌دهند. بیشترین زاویه ترشوندگی بدست آمده برای آب روی سطح صاف با کاهش انرژی سطحی، در حدود ۱۲۰° است. برای رسیدن به زوایای بیشتر ایجاد ساختار ناهموار لازم است. با انجام روش‌های مختلف می‌توان سطوح زبر با انرژی سطحی کم ایجاد کرد که زاویه ترشوندگی تا ۱۷۰° هم برای آنها گزارش شده است [۵-۷].

فرآورده‌های زیادی جهت کنترل زبری سطحی و همچنین مورفولوژی سطحی استفاده شده‌اند. با استفاده از فرآورده‌های الکتروشیمیایی علاوه بر سهولت انجام حتی در سطوح بسیار بزرگ، امکان بدست آوردن مورفولوژی‌های سطحی متفاوت نیز وجود دارد. در حقیقت روش‌های الکتروشیمیایی ساده، نسبتاً سریع و بسیار تکرار پذیر هستند. علاوه بر این بر خلاف بسیاری تکنیک‌های دیگر، با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی می‌توان مورفولوژی‌های مختلفی مانند سوزنی، فیبری، تیوبی، دندردی، ورقه‌ای و .. به دست آورد [۸]. روش‌های الکتروشیمیایی شامل رسوب دهی الکتروشیمیایی، اکسیداسیون آندی [۹ و ۱۰] و اکانش سل گالوانیک [۱۱ و ۱۲] و پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی [۱۳-۱۵] می‌باشند و به وفور جهت ایجاد سطوحی با زبری زیاد به کار رفته‌اند [۱۶-۱۸]. جیامینگ و همکارانش [۱۹] از روش الکتروشیمیایی اکسیداسیون آندی جهت ایجاد سطوح فوق‌آبگریز بر روی زیرلایه آلومینیم استفاده کردند در این مطالعه، ارتباط بین ساختارهای مختلف و فوق‌آبگریزی بررسی شد. ارتباط بین ساختار شانه عسلی و آشیانه پرند و فوق‌آبگریزی بررسی شد و نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که ایجاد ساختار آشیانه پرند جهت ایجاد خواص فوق‌آبگریزی ضروری می‌باشد. اویکاوا و همکارانش [۲۰] لایه متخلخل آندی با ابعاد متخلخل ۱۰ نانو متر و فوق‌آبگریز را با استفاده از روش اکسیداسیون آندی با زاویه

ترشوندگی ۱۵۸ درجه بر روی نیوبوم ایجاد کردند. Peng و همکارانش [۲۱] پوشش فوق آبگریز بر روی زیرلایه روی به منظور سدی برای مقاومت به خوردگی به روش تک مرحله ای 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 سیم های پلاتینی به عنوان کاتد استفاده شد. فیلم بر روی سطح روی به صورت الکتروشیمیایی 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 می شود.

هدف از این تحقیق ایجاد پوشش نیکل - مس به صورت سلسله مراتبی بر روی زیرلایه مس و بررسی مورفولوژی و ریزساختار پوشش ایجاد شده در شرایط مختلف و بررسی رفتار خوردگی آن ها با استفاده از آزمون پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این مطالعه پوشش آلیاژی نیکل مس با استفاده از روش دو مرحله ای ایجاد شد. در ابتدا پوشش سلسه مراتبی ایجاد شد و در ادامه عملیات کاهش انرژی سطحی انجام شد. پوشش سلسه مراتبی نیکل و نیکل - مس با استفاده از روش رسوب دهی الکتریکی بر روی زیرلایه مس ایجاد شدند. نمونه های مس ابتدا تا سنباده ۳۰۰۰ سنباده زنی شدند و سپس در اتانول به صورت التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه چربی گیری شدند. پس از چربی گیری نمونه ها در دمای محیط و در اسید هیدروکلرید ۱۰ درصد فعال سازی شدند و سپس سریعاً در حمام پوشش دهی قرار گرفتند. ترکیب حمام پوشش دهی شامل $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (238 g/L) به عنوان منبع یون نیکل $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10-50 g/L) به عنوان منبع یون کبالت، H_3BO_3 (31g/L) به عنوان بافر pH و $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (ethylenediammonium dichloride) به 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 استتاریک اسید با غلظت ۰/۰۱ مولار در اتانول به مدت ۱۰ ساعت به دست 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 X'Pert diffractometer) استفاده شد. پارامترهای الکتروشیمیایی شامل، پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی 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 بیشتر از نقطه ocp با 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 به عنوان الکترود کاری در محلول 3.5wt% NaCl 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 به دست آوردن چگالی جریان خوردگی از پلاریزاسیون 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 ۰/۱ Hz - 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

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 می یابد [۲۳ و ۲۴].

یکی از بررسی های بسیار مهم، بررسی چگونگی تاثیرگذاری کریستال مودیفایر بر روی ایجاد ساختار نانو-میکرو مخروط می باشد. به صورت کلی، یک مکانیزم فراگیر برای این حالت ارائه نشده است و مکانیزم ایجاد این نانو - میکرو ساختارها به درستی فهمیده نشده است. ولی در این قسمت به مکانیزم های پیشنهادی ارائه شده می پردازیم. جهت گیری رشد کریستال ها، ناشی از تئوری رشد ناشی از نابجایی پیچی می 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 عمودی تشویق می کند. این امر موجب تشکیل نانومخروطهای anisotropic می گردد [۲۴]. همچنین مکانیزم تشکیل این میکرو- نانوساختارها را می توان توسط تئوری tip-discharge شرح داد. بدین صورت که در شروع فرآیند رسوب دهی الکتریکی، تعداد زیادی جوانه به صورت همزمان بر روی سطح تشکیل می شوند و تعداد زیادی از نیکل ها به صورت نانوذرات بر روی سطح رسوب دهی می شوند. در مرحله بعدی نانوذرات بزرگتر به شکل هرمی به عنوان بذرهایی برای رشد نانومخروطها عمل می کنند که بدین صورت نانومخروطهای درشت ایجاد می شوند [۲۵]. با رشد مخروطهای اولیه و بزرگتر شدن آنها جوانه های ثانویه بر روی سطوح نانومخروطها ایجاد می شوند و نهایتا ساختار میکرو-نانومخروط تشکیل می شود.

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

و نمونه بدون پوشش به عنوان الکتروود 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.

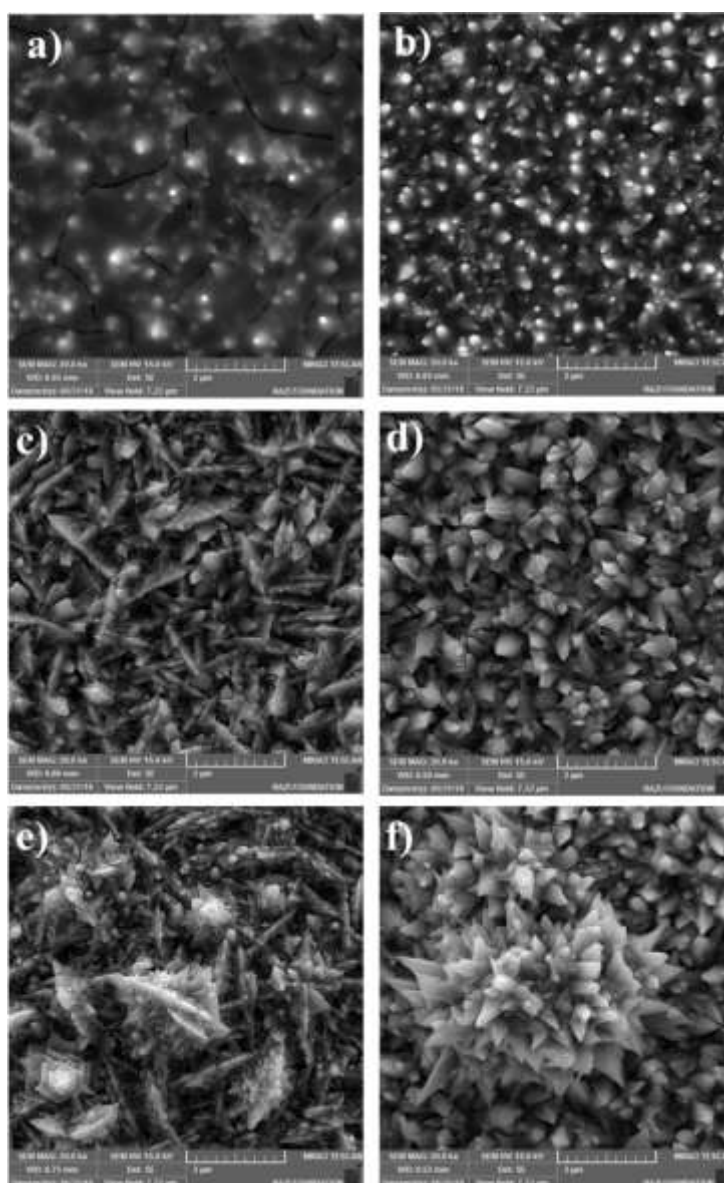
۳- نتایج و بحث

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 کریستال مودیفایر یک سطح تقریباً صاف ایجاد شده است که بدون پستی و بلندی می باشد. با افزایش غلظت کریستال مودیفایر تا ۵۰ گرم بر لیتر، تقریباً مخروطهایی روی سطح ایجاد 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 می کند. با اضافه نمودن مس به حمام پوشش دهی نیکل و ایجاد پوشش آلیاژی نیکل - مس، ساختار میکرو-نانومخروطها تغییر می کنند 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 می باشد. مطالعات میکروسکوپی نشان داده است که نانومخروطها تک کریستال های کامل هستند و همچنین جهت رشد نانومخروطها در جهت [011] می باشد و همچنین صفحات کریستالی (۱۱۱) و (۱۰۰) نانوپله ها را بر روی

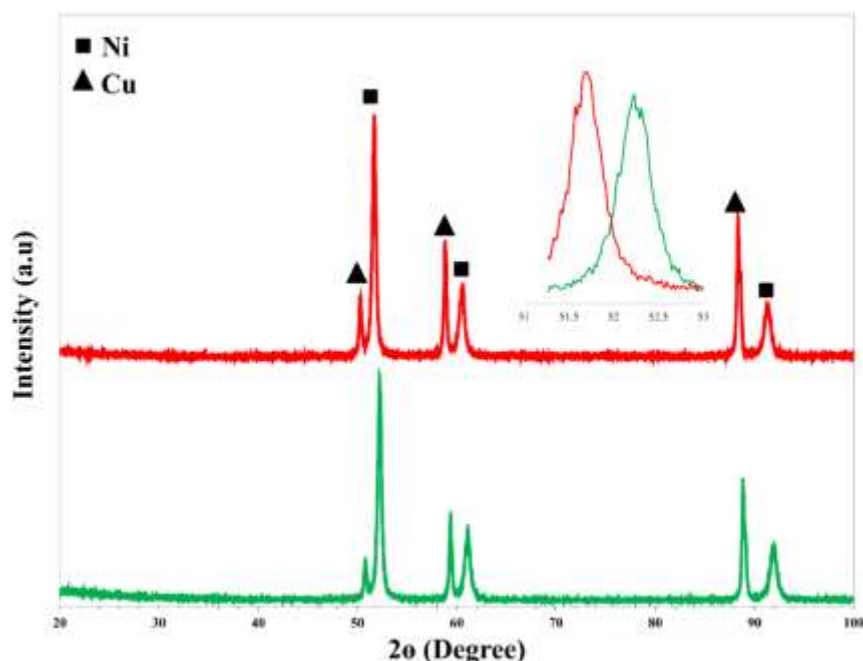
(۱۱۱) بیشتر است پس می توان به این نتیجه رسید که جهت رشد ترجیحی نیکل رسوب دهی شده به صورت [۱۱۱] می باشد این نتیجه مطابق با نتایج سایر تحقیقات می باشد [۲۲]. در مقایسه با نانومخروط های نیکل، مشاهده می شود که الگوی نانومخروط - های نیکل - مس به سمت زاویه های کمتر شیف یافته است که این امر نشان دهنده این است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

و ۶۱/۲۸ درجه مشاهده می شوند. این پیک ها بسیار رابطه خوبی با کارت JCPDS با شماره رفرنس 00-003-1051 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



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.



شکل ۲) 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.

شده در جدول ۱ آمده است. به خوبی شناخته شده است که قطر حلقه خازنی در منحنی‌های نایکویست برابر با مقاومت پلاریزاسیون است. پس می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش قطر حلقه خازنی، مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. با توجه به جدول ۱ مشاهده می‌شود که با اعمال پوشش نیکل-مس، مقاومت پلاریزاسیون تا مقدار تقریباً ۵ برابر افزایش می‌یابد که این امر به معنی افزایش مقاومت به خوردگی می‌باشد. بنابراین، با مقایسه نتایج می‌توان به این نتیجه رسید که پوشش آبرگیز نیکل مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به پوشش نانوساختار نیکل دارد. پس با ایجاد حالت آبرگیزی، مقاومت به خوردگی بهبود می‌یابد. همچنین با مقایسه بین پوشش آبرگیز نیکل و پوشش فوق آبرگیز نیکل-مس، این پوشش مقاومت به خوردگی بهتری را نسبت به پوشش آبرگیز نیکل از خود نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان گفت که فوق آبرگیزی نقش بسیار مهمی در افزایش مقاومت به خوردگی بازی می‌کند.

به صورت کلی اعتقاد بر این است که ایجاد حالت فوق آبرگیزی بر روی سطوح، این سطوح را از رطوبت محیط محافظت کرده و مانع از انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی منجر

منحنی‌های نایکویست پوشش‌های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. همچنین در این مطالعه از نرم افزار Z-Sim جهت فیت کردن منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. در این مطالعه از مدار معادل الکتریکی نشان داده شده در شکل ۴ 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 CPEdl نشان دهنده عنصر فازی ثابت لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک الکترو-الکترولیت می‌باشد. امپدانس CPE به صورت زیر تعریف می‌شود:

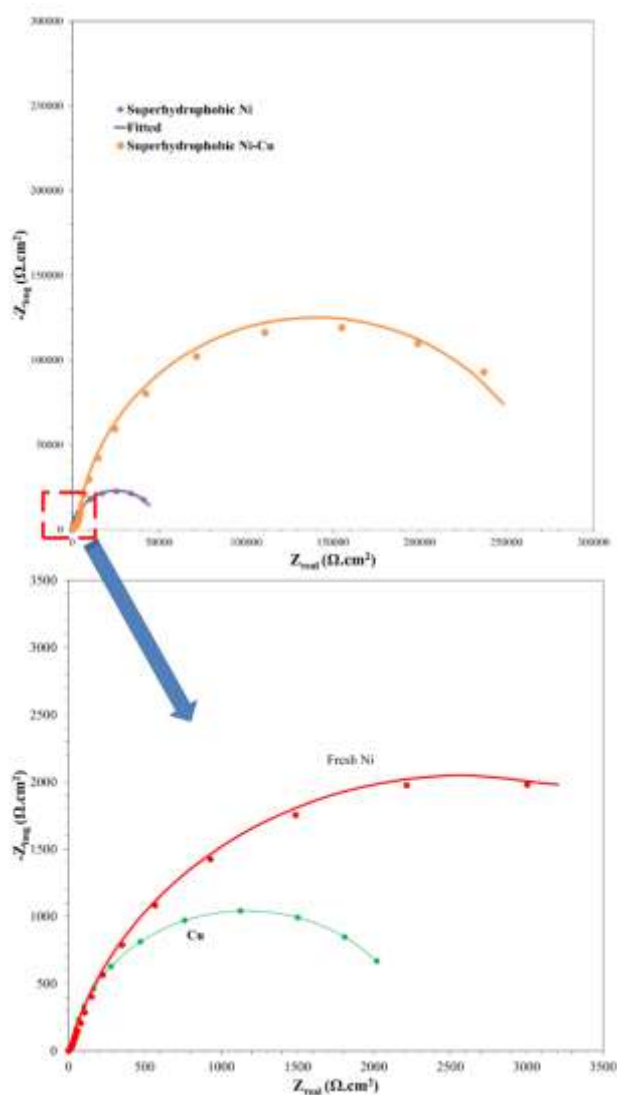
$$Z_{CPE} = [Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن ZCPE نشان دهنده امپدانس CPE، Y0 نشان دهنده ثابت CPE، ω نشان دهنده فرکانس زاویه‌ای و n نشان دهنده توان CPE می‌باشد که بین ۰ و ۱ تغییر می‌کند [۲۷، 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. نتایج بدست آمده از فیت کردن منحنی‌های تجربی امپدانس الکتروشیمیایی با مدار معادل بیان

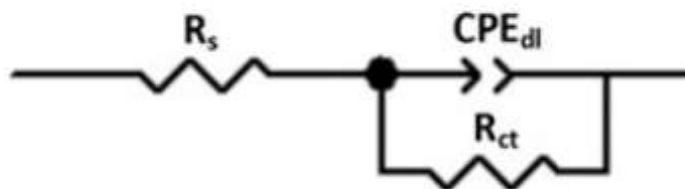
به خوردگی در سطح می شود و از این طریق موجب بهبود مقاومت به خوردگی سطوح می شود. همانطور که بیان شد، ملزومات ایجاد سطوح فوق آبگریز، ایجاد زبری میکرونی و نانویی بر روی سطوح و همچنین کاهش انرژی سطحی می باشد. هنگامی که سطح زبر شود بر روی سطح تپه های زیادی ایجاد می شود و بین این تپه ها دره های زیادی حاصل می شود. دره های ایجاد شده بین این تپه ها به راحتی می توانند گازها را در خود به دام اندازند. بنابراین، یون های خورنده موجود در الکترولیت مانند یون Cl^- و یا محیط خورنده به سختی می توانند به سطح زیرلایه بدون پوشش برسند و این امر منجر به افزایش مقاومت به خوردگی سطوح می شود. از طرف دیگر، یک سطح فوق آبگریز به عنوان تیوپ های استوانه ای عمودی قرار گرفته در مایع در نظر گرفته می شوند. به دلیل فشار لاپلاس، آب دریا از داخل حفره های فیلم فوق آبگریز به بیرون رانده شده که این امر می تواند به طور قابل توجهی موجب بهبود مقاومت به خوردگی فیلم فوق آبگریز در آب دریا شود.

دلیل بهبود مقاومت به خوردگی سطح فوق آبگریز نیکل - مس نسبت به پوشش آبگریز نیکل را می توان اینگونه بیان نمود که بر طبق رابطه کاسی - باکستر مورفولوژی سطحی و زبری

سطحی می تواند 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 پتانسیودنیا میک نیز بررسی شد. اطلاعات استخراج شده از این روش جهت بررسی رفتار خوردگی شامل اطلاعات ترمودینامیکی و سینتیکی مانند چگالی جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی و شیب های کاتدی و آنودی می - باشند. به صورت کلی هرچه پتانسیل خوردگی مثبت تر باشد، پوشش از لحاظ ترمودینامیکی تمایل کمتری به خوردگی دارد، یعنی پوشش پایدارتر می باشد و هرچه چگالی جریان خوردگی کمتر باشد، سرعت خوردگی پایین تر می باشد. منحنی های پلاریزاسیون مربوط به پوشش های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. همچنین اطلاعات سینتیکی و ترمودینامیکی این منحنی ها با استفاده از روش پلاریزاسیون خطی استخراج شد که در جدول ۲ نشان داده شده است. مشاهده می شود که با اعمال پوشش نیکل بر روی سطح زیرلایه مس، چگالی جریان خوردگی از مقدار $6/2$ به مقدار $2/1$ میکروآمپر بر سانتی متر مربع کاهش می یابد که این امر بیانگر بهبود مقاومت به خوردگی می باشد.



شکل ۳) منحنی‌های نایکویست مربوط به پوشش‌های مختلف.



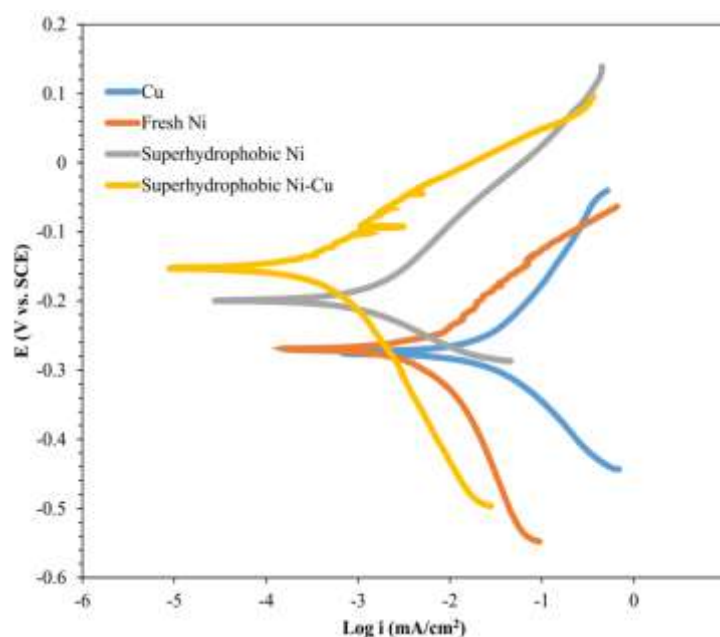
شکل ۴) مدار معادل استفاده شده جهت فیت نمودن داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی.

جدول (۱) داده های استخراج شده از منحنی های امپدانس الکتروشیمیایی

Sample	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
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

همچنین با غوطه وری در محلول استتاریک اسید و ایجاد پوشش فوق آبگریز نیکل مقاومت به خوردگی بهبود می یابد و چگالی جریان خوردگی به مقدار ۱/۱ میکروآمپر بر سانتی متر مربع کاهش می یابد (جدول ۲). بیشترین بهبود مقاومت به خوردگی مربوط به پوشش نیکل - مس می باشد که در آن چگالی جریان خوردگی تا مقدار ۰/۱۲ میکروآمپر بر سانتی متر مربع کاهش

یافته و همچنین پتانسیل خوردگی نیز به سمت مقادیر نجیب تر شیف می یابد که این امر به معنی بهبود مقاومت به خوردگی از لحاظ ترمودینامیکی می باشد. دلایل بهبود مقاومت به خوردگی در قسمت بحث های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بیان شد. در این قسمت نیز مشاهده شد که ایجاد پوشش نیکل - مس موجب بهبود مقاومت به خوردگی می گردد.



شکل (۵) منحنی های پلاریزاسیون مربوط به نمونه های پوشش داده شده مختلف.

جدول (۲) داده های استخراج شده از منحنی های پلاریزاسیون

Sample	β_a (mv/decade)	β_c (mv/decade)	E_{corr} (mv. vs. SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
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

نتیجه گیری

در این مطالعه پوشش نانوساختار نیکل-مس با ساختار سلسه مراتبی بر روی سطح زیرلایه مس ایجاد شد و سپس با عملیات کاهش انرژی سطحی، انرژی سطحی کاهش یافت و سپس خواص مختلف پوشش بررسی شد. نتایج کلی این مطالعه را می توان به صورت زیر خلاصه نمود.

با افزایش غلظت کریستال مودیفایر در حمام پوشش دهی، پوشش نانوساختار تر شده و در غلظت ۲۰۰ گرم بر لیتر یک پوشش سلسه مراتبی به دست می آید و همچنین با آلبازی نمودن با مس، زبری سطحی افزایش می یابد. همچنین مطالعات XRD نشان داد که فقط فاز نیکل ایجاد می شود و با ورود اتم های مس به ساختار، محلول جامد ایجاد می 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 جلوگیری از ورود یون های خورنده به زیرلایه و نیز فشار لاپلاس بیان شد. همچنین مشخص گردید که بیشترین بهبود مقاومت به خوردگی مربوط به پوشش نیکل - مس می باشد که در آن چگالی جریان خوردگی تا مقدار ۰/۱۲ میکروآمپر بر سانتی متر مربع کاهش یافته و همچنین پتانسیل خوردگی نیز به سمت مقادیر نجیب تر شیفست می یابد که این امر به معنی بهبود مقاومت به خوردگی از لحاظ ترمودینامیکی می 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, N0. 4, 2013, Pp. 3-34.
- [3] R. Mohammadi, J. Wassink, A. Amirfazli, Effect of surfactants on wetting of super-hydrophobic surfaces. *Langmuir*, Vol. 20, No. 22, 2004, Pp. 9657-9662.
- [4] M.S. Kavale, D.B. Mahadik, V.G. Parale, P.B. Wagh, S.C. Gupta, A.V. Rao, H.C. Barshilia., Optically 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.
- [8] T. Darmanin, E.T. de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard., Superhydrophobic surfaces by electrochemical 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.
- [10] K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda, S. Shibuichi, Super oil- repellent surfaces. *Angewandte Chemie International 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.
- [12] C.H. Wang, Y.Y. Song, J.W. Zhao, X.H. Xia., Semiconductor supported biomimetic superhydrophobic gold surfaces by the galvanic exchange reaction. *Surface Science*, Vol. 600, No. 4, 2006, Pp. 38-42.
- [13] H. Yan, K. Kurogi, H. Mayama, K. Tsujii., Environmentally Stable Super Water- Repellent Poly (alkylpyrrole) 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.
- [15] M. Nicolas, F. Guittard, S. G ribaldi, Synthesis of Stable Super Water- and Oil- Repellent Polythiophene Films, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 45, No. 14, 2006, Pp. 2251-2254.
- [16] Y. Jiang, Z. Wang, X. Yu, F. Shi, H. Xu, X. Zhang, M. Smet, W. Dehaen., Self-assembled monolayers of dendron thiols for electrodeposition of gold nanostructures: toward fabrication 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.