مقایسه فوق آبگریزی و رفتار خوردگی پوششهای میکرو-نانو ساختار نیکل و نیکل-کبالت بر روی زیرلایه مس

شهره خرسند^{*}، کیوان رئیسی و فخرالدین اشرفیزاده دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۱۰/۰۳ – دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۱/۲۳)

چکیده – در این پژوهش، پوششهای فوق آبگریز نیکل و نیکل – کبالت با ساختار مخروطی میکرو – نانومتری توسط یک و دو مرحله رسوبدهی با جریانهای مستقیم روی زیرلایه مسی تولید شدند. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، آزمون اندازهگیری زاویه تماس، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل، ساختار، ترشوندگی و مقاومت به خوردگی نمونهها ارزیابی شد. نتایج نشان داد که با قرارگیری نمونهها در معرض هوا بهمدت دو هفته، رفتار ترشوندگی پوششهای میکرو – نانو ساختار پایه نیکل از حالت فوق آبدوستی به فوق آبگریزی تغییر میکند. نتایج حاصل از آزمونهای خوردگی نشان داد که تغییر رفتار ترشوندگی از حالت آبدوستی به آبگریزی سبب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش نیکل (۱۰ برابر) و پوشش نیکل – کبالت (۱۰۰ برابر) نسبت به پوششهای اولیه آنها شده است. دو نوع پوشش نشان داد که پوشش فوق آبگریز نیکل از مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به پوشش های اولیه آنها شده است.

واژگان کلیدی: رسوبدهی الکتریکی، ساختار میکرو-نانو، پوشش نیکل- کبالت، فوق آبگریزی، مقاومت به خوردگی

Comparison of Super-Hydrophobicity and Corrosion Resistance of Micro-Nano Structured Nickel and Nickel- Cobalt Alloy Coatings on Copper Substrate

S. Khorsand^{*}, K. Raeissi and F. Ashrafizadeh

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111, Iran

Abstract: Super-hydrophobic nickel and nickel-cobalt alloy coatings with micro-nano structure were successfully electrodeposited on copper substrates with one and two steps electrodeposition. Surface morphology, wettability and corrosion

* مسئول مكاتبات پست الكترونيكي: s.khorsand@ma.iut.ac.ir

resistance were characterized by scanning electron microscopy, water contact angle measurements, electrochemical impedanc spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves. The results showed that the wettability of the micro-nano Ni and Ni-Co films varied from super-hydrophilicity to super-hydrophobicity by exposure of the surface to air at room temperature. The corrosion results revealed the positive effect of hydrophobicity on corrosion resistance of Ni coating (~10 times) and Ni-Co coating (~100 times) in comparison with their fresh coatings. The results showed that super-hydrophobic nickel coating had higher corrosion resistance than super-hydrophobic nickel-cobalt coating.

Keywords: Nickel, Electrodeposition, Super-hydrophobic, Micro-nano structure, Corrosion resistance

۱ – مقدمه

در تعریف انواع سطوح، سطحی با زاویه تماس با آب نزدیک به صفر درجه، سطح فوق آبدوست^۱ و سطحی با زاویه تماس کم تر از ۹۰ درجه، سطح آبدوست نامیده می شود. سطوحی که با آب زاویه تماس ۱۵۰–۹۰ درجه داشته باشند، آبگریز و سطوحی که با آب زاویه تماس بیشتر از ۱۵۰ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۱۰ درجه داشته باشند، به عنوان سطوح فوق آبگریز^۲ که خاصیت خود تمیز شوندگی دارند، نام گذاری شدهاند [۱، ۲]. لازمه فوق آبگریز بودن یک سطح، انرژی سطحی پایین و پیروی از الگوی زبری خاص در ابعاد میکرو و نانومتری است [۳].

در حال حاضر، سطوح فوق آبگریز بهعلت خواص منحصربفردشان کاربردهای بسیاری دارند. از جمله این کاربردها میتوان به سطوح خود تمیز شونده [۱]، پوششهای مقاوم به خوردگی [۴–۷]، پوششهای ضد رسوب [۸]، ریزسیالات [۹]، وسایل مرتبط به آزمایشگاه و تراشهها، پوششهای با اصطکاک [۰۱، ۱۱]، منسوجات ضد آب [۱۲]، سیستمهای میکروالکترومکانیکی [۱۳–۱۵] و پانالهای اندرژی خورشیدی [۱۶] اشاره کرد. سطوح فوق آبگریز را میتوان با ایجاد زبریهای میکرو – نانو ساختار بر روی مواد آبگریز و یا اصلاح شیمیایی سطح میکرو – نانومتری با استفاده از مواد با انرژی سطحی پایین ایجاد نمود [۱۷]. دانشمندان روشهای زیادی را برای ساخت سطوح فوق آبگریز توسعه دادهاند. انرژی سطحی پایین ایجاد نمود [۱۷]. دانشمندان روشهای ایجاد زبریهای میکرو – نانومتری مناسب که قادر به تولید یشتر روشها به تغییر ریخت (مورفولوژی) سطح بهمنظور ایجاد زبریهای میکرو – نانومتری مناسب که قادر به تولید

متنوعی برای ایجاد زبری و تولید سطوح فوق آبگریز معرفی شده است. از جمله مهمترین این روش ها می توان به جدایش فازى ، سل- ژل، شيمي تر ، هم گذارى كلوئيدى ، ليتو گرافي و روش لايه به لايه اشاره نمود [١٨-٢١]. نقص عمده اين روشها، هزینه بالای عملیات، نیاز به تجهیزات پیچیده و دوام پايين سطوح فوق آبگريـز توليـدي اسـت. پايـداري كـم ايـن سطوح در حضور همزمان عوامل خورنده و تنشهای مکانیکی، همواره مانع از رشد و گسترش کاربرد مورد انتظار این پوشش ها بوده است. چالش اساسی در این میان، تولید سطوح فـوق آبگریـز مسـتحکم و بـا دوام کـافی بـرای اسـتفاده در زمینههای مختلف است [۲۲]. بنابراین پژوهشهای جدید عمدتاً در جهت افزایش طول عمر و پایداری این پوششها طرحریزی شده است. از آنجا که مهمترین پارامتر برای ایجاد آبگریـزی، وجود زبریهایی با ریخت خاص در ابعاد میکرو و نانومتری است، برای بهبود پایداری آبگریزی باید نانو زبریهای مستحکم و مقاومی در برابر عوامل محیطی و تنشهای مکانیکی ایجاد نمود. در مقایسه با انواع سطوح فوق آب گریز، سطوح فـوقآبگريـز فلـزي دوام و پايـداري بـالاتري دارنــد و در محیطهای خشن تر قابل استفادهاند. از اینرو پیشبینی می شود که در مکانهایی که به عمر و دوام بالاتری نیاز است، مانند اتومبيلها و موتورها، سطوح فوق آبگريز فلزي بهكار رود. نیکل و آلیاژهای آن در صنعت، بسیار پرکاربردند. پوشـش.های نیکل و آلیاژهای آن نیز بهتدریج کاربردهای روز افزونی را در صنایع مختلف بهدست آوردهاند. از ایـنرو تولیـد پوشـش.هـای فوقآبگریز پایه نیکل بهمنظور افزایش مقاومت به خـوردگی از اهمیت روز افزونی برخوردار شده است. نکته مهم دیگر آن هدف از این پژوهش، تولید و مشخصه یابی پوشش فوق آب گریز پایه نیکل (نیکل و آلیاژ نیکل – کبالت) با استفاده از روش رسوب الکتریکی و بدون استفاده از مواد با انرژی سطحی پایین انتخاب شده است. ویژگی برجسته فرایند رسوب دهی الکتریکی، کنترل مناسب پارامترهای رسوب دهی، سادگی و صرفه اقتصادی این روش است. در این پژوهش همچنین به بررسی تأثیر رفتار ترشوندگی بر خواص خوردگی این پوششها پرداخته شده است.

۲- مواد و روش انجام پژوهش

دیسکهای مسی (با ترکیب شیمیایی: ۱۸/۰ سرب، ۵۰/۰ آهـن، ۱۶ /۰۱۶ قلع، ۱۴ /۰ سیلیسیم و مابقی مس) با ضخامت ۲ میلیمتر و مساحت ۳/۱۴ سانتی مترمربع تـا سـنباده ۴۰۰۰ و سپس با پودر آلومینای ۳ میکرون پولیش مکانیکی شدند. پس از آن نمونهها به مدت ۲۰ دقیقه در اتانول توسط دستگاه التراسونيك چربيزدايي شده، سيس با الكل و آب مقطر شستشو و فوراً خشک شدند. یس از آن نمونهها به مدت یک دقیقه در حمام دارای کربنات سادیم (۷۰ گرم در لیتر)، هیدروکسید پتاسیم (۱۰ گرم در لیتر) و سدیم دودسیل سولفات (۱۰ گـرم در لیتـر) در چگـالی جریـان ۲۰ میلـیآمپـر بـر سانتىمترمربع پوليش الكتريكي شدند. سپس نمونهها بلافاصله با آب مقطر شسته شدند و به مدت ۲۰ ثانیه توسط محلول ١٠٪ اسید کلریدریک فعال سازی شده، داخل حمام یوشش دهی قرار گرفتند. بهمنظور پوششدهی از حمام کلریدی نیکل حاوی NiCl₂6H₂O (۸ قلرم در لیتر)، NiCl₂6H₂O (۴۰ قلرم در لیتر)، H₃BO₃ (۳۱ گرم در لیتر) و C₂H₁₀Cl₂N₂ (۲۰۰ گرم در ليتر) بهعنوان افزودني استفاده شد. pH حمام توسط هیدروکسیدسدیم در مقدار چهار ثابت نگه داشته شد. عملیات يوشش دهي با استفاده از الكترود يلاتين بهعنوان أند و توسط دستگاه کولومتر BHP2050 در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد انجام شد. شرایط رسوبدهمی از قبیل چگالی جریان و زمان رسوبدهی [۹، ۲۵-۲۷] در جدول ۱ توضیح داده شده است.

است که در بیشتر پژوهش های انجام شده برای ساخت پوشش های فوق آبگریز از مواد آلی بهمنظور کاهش انرژی سطحی استفاده شده است. اما سطوح تولید شـده بـا اسـتفاده از این مواد، در معرض رطوبت محیط، نـور خورشـید و یـا سـایر عوامل خورنده تجزیه و تخریب شده، فوقآبگریـزی خـود را سریعاً از دست میدهند [۲۳]. بنابراین تلاش های زیادی برای تولید سطوح فوقآبگریز توسط روشی تک مرحلهای، ساده و كم هزينه صورت گرفته است. وانـگ و همكـارانش [۲۴] لايـه نازک نانوساختار مس را بەروش رسوبدہے الکتریکے رویے زیرلایـه مسمی تولیـد کردنـد. سـپس بـا قـرار دادن پوشـش در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت لایهای از اکسید مس روی سطح آن تشکیل دادند. نتایج این پژوهشگران نشان داد که در ابتدا این پوشش فوق آبدوست است ولی پس از قرار دادن آن بهمدت ۳ هفته در دمای محیط، سطح از حالت فوقآبدوست به سطح فوق آبگریز با زاویه ۱۵۶ درجه تغییر کرد. آنها علت این تغییر رفتار را جذب فیزیکمی مولکول، ای اکسیژن در سطح اکسید مس پیشنهاد کردند. تیان و همکارانش [۲۵]، ابتدا از طریق رسوبدهمی الکتریکی، پوشش نیکل را روى مس ايجاد كردند و سپس آلياژ نيكل- فسفر را از طريق روش الکترولس بر روی ساختارهای نانو نیکل اعمال کردند. پوشش نیکل ایجاد شده دارای ساختار مخروط مانند و زاویـه ترشوندگی ۱۳۵درجه بود. گنگ و همکارانش [۲۶] پوشش نيكل فوق آبگريز با ساختار سلسله مراتبي^ ميكرو-نانو را توسط دومرحله رسوبدهی الکتریکی تولید کردند و انتقال رفتار ترشوندگی پوشش را از فوق آبدوستی به فـوق آبگريـزي بـا گذشـت زمـان مشـاهده نمودنـد. ايـن پژوهشگران علت تغییر رفتار ترشوندگی پوششهای نامبرده را به تشکیل اکسید نیکل بر روی سطح پوشش نسبت دادند. تاکنون در پژوهشهای محدودی به بررسی رفتار خوردگی پوششهای فوق آب گریز پرداخته شده است. همچنین مکانیزم دقیقی برای بیان علت انتقال رفتار ترشوندگی از حالت فوق آبدوستی به فوق آبگریزی مشخص نشده است. از اینرو

		-	•••••••			
	مرحله دوم رسوبدهي		مرحله اول رسوبدهي			
ست رسان مهداری (روز)	چگالی جریان (mA cm ⁻²)	زمان (s)	چگالی جریان (mA cm ⁻²)	زمان (s)	نمونه	
0	-	-	۴۰	۳۰۰	نيكل مسطح	
14	-	-	۴۰	۳۰۰		
o	_	-	۲۰	۶۰۰		
١۴	-	-	۲۰	600	ىيكل ميكرو ساحتار	
٥	۵۰	۶۰	۲۰	۶۰۰	نيكل ميكرو-نانو ساختار	
١۴	۵۰	۶.	۲۰	600		
٥	_	-	۲۰	600	نيكل- كبالت	
١۴	-	-	۲۰	600		

جدول ۱- شرایط آزمایش برای تولید پوشش های مختلف نیکل و نیکل – کبالت

برای بررسی ترکیب شیمیایی سطحی پوشش ها از تحلیل طیف سنجی فوت والکترون پرتوایکس (XPS) توسط دستگاه VG-CLAM استفاده شد. در این دستگاه از اشعه ایکس تکفام Mg Kα (۵ کیلوالکترونولت و جریان ۲/۱میکرو آمپر) به عنوان منبع تولید کننده اشعه ایکس استفاده شد. ابتدا طیف کامل^۹ ایجاد شده از نمون هما در انرژی پیوند م۰۲۱ - ۰ الکترون ولت تهیه شد و پس از آن برای بررسی دقیق تر ترکیبات ایجاد شده، طیف های با تفکیک پذیری زیاد^{۰۱} از عناصر نیکل، کبالت و کربن مورد بررسی قرار گرفت. همه قله ها با استفاده از قله Cls از عنصر کربن (۲۸۴/۸ الکترون ولت)

به منظور تعیین آب گریزی پوشش های ساخته شده، از روش تعیین زاویه تماس آب توسط دستگاه گونیومتر مدل Data physics OCA15 plus استفاده شد. ابتدا نمونه روی یک سطح صاف قرار داده شد و سپس توسط یک سوزن متحرک، یک قطره آب با حجم ۴ میکرولیتر روی آن رها شد. تصویر قطره توسط یک دوربین دیجیتالی به مانیتور منتقل شده، زاویه تماس قطره با سطح توسط نرم افزار اندازه گیری شد. زوایای تماس گزارش شده میانگین اندازه زاویه تماس روی سه نقطه مختلف از سطح نمونه ها هستند.

امیادانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از دستگاه گالوانواستات/ پتانسیواستات EG&G مـدل ۲۶۳ A و رسپانسـر امپدانس EG&G مدل ۱۲۵۰ در دامنه فرکانس ۱۰^۵ تا ^۲-۱۰ هرتز و دامنه پتانسیل ۱۰ میلی ولت در محلول ۳/۵ NaCl٪ بهعنوان محيط خورنده يس از رسيدن به حالت تعادل نمونهها، انجام شد. نتایج بهدست آمده با نرم افزار Power Suite بهصورت منحنی های نایکوئست و باد ثبت شد. برای تحلیل نتایج بهدست آمده و رسم مدارهای معادل از نرم افزار Z-View استفاده شد. آزمونهای پلاریزاسیون تافل با استفاده از دستگاه پتانسیواستات PARSTAT مدل 2273 در سل استاندارد خوردگی با الکترود پلاتین و یک الکترود مرجع Ag/AgCl در محلول ۳/۵ NaCl ٪ بهعنوان محیط خورنده پس از رسیدن به حالت تعادل نمونهها انجام شد. منحنىهاي پلاريزاسيون تافل در محدوده ۲۵۰- تا ۵۰۰ میلیولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) با نرخ روبش یک میلیولت بـر ثانیـه بـهدسـت آمدنـد. ريخت پوششها توسط ميكروسكوپ الكتروني روبشي (SEM) مدل Philips XI30 مورد بررسی قرار گرفت و ترکیب شیمیایی توسط طيف سنجي تفكيك انرژي پرتو ايكس (EDS) مدلSeronAIS2100 صورت گرفت.

برای تعیین رفتار خوردگی یوشش ها، آزمون های طیف سنجی

(شکل ۱-و) نشان میدهد که بر روی برجستگی های کاجی شکل، مخروطهای نانو ساختار زیادی با ابعاد میانگین ده تا صد نانومتر به صورت نامنظم توزيع شده است. اين نتايج نشان میدهد که پوشش نیکل رسوب داده شده در دو مرحله دارای ساختار سلسله مراتبی میکرو-نانومتری است. شکلهای ۱- ز و ۱-ح ریخت پوشش نیکل با ساختار سلسله مراتبی را پس از دو هفته در معرض هوا نشان میدهد. همانگونـه کـه مشـخص است ریخت پوشش با گذشت زمان ثابت مانده، تغییری در آن شکل های ۲- الف و ۲- ب ریخت پوشش نیکل- کبالت در

چگالی جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی مترمربع به مدت ۶۰۰ ثانیـه را در حضور افزودنی در دو بزرگنمائی مختلف نشان میدهد. مشاهده می شود که پوشش نیکل – کبالت در این حالت تلفیقی از آرایش مخروطی شکل در مقیاس میکرو و ریخت گـلماننـد در ابعاد ۱–۷/۰ میکرومتر است. تصویر بـا بـزرگنمـایی بـالاتر (شکل ۲ – ب) نشان میدهد که ساختار گلمانند موجود در پوشش نیکل- کبالت، از مخروطهای نانوساختار زیادی با ابعاد میانگین ۶۰۰–۵۰ نانومتر بهصورت نامنظم تشکیل شـده اسـت.

ایجاد نشده است.

و pH محلول است. از میان این متغیرها، چگالی جریان به عنوان

یک عامل کلیدی در تعیین ساختار لایههای نازک رسوب داده

شده عمل میکند [۲۹، ۳۰]. به گونهای که می توان با تنظیم مدت

زمان پوشش دهی و چگالی جریان اعمالی، اندازه مخروط های

تولید شده روی سطح را کنترل کرد. با افزایش چگالی جریان،

اثر فرا پلاریزاسیون کاتدی تشدید میشود. در نتیجه نرخ

جوانهزنی نسبت به نرخ رشد افزایش مییابد که منجر بـه ریـز

شدن ساختار می شود [۳۱]. همان گونـه کـه مشـاهده مـی شـود،

اعمال چگالی جریان بالاتر (۵۰ میلی آمپر بر سانتی مترمربع) در

مرحله دوم رسوبدهی و در مدت زمان کوتاه (۶۰ ثانیه) به

میزان چشمگیری سبب تغییر ریخت پوشش شدهاست. از

شکل ۱- ه می توان مشاهده کرد که سطح پوشش کاملاً به وسیله

برجستگیهایی مشابه با میوه درخت کاج با ابعاد حدود یک

میکرومتر پوشیده شده است. تصویر با بزرگنمایی بالاتر

۳– نتایج و بحث ۳-۱- ريخت يوششها در شکل ۱ ریخت پوششهای نیکل بر روی زیرلایـه مسـی در شرايط مختلف رسوبدهي نشان داده شده است. شكل هاي ۱-الف و ۱-ب ریخت پوشش نیکل حاصل از چگالی جریان ۴۰ میلی آمپر بر سانتی مترمربع به مدت ۳۰۰ ثانیـه را در غیـاب افزودنی در دو بزرگنمائی مختلف نشان میدهد. مشاهده میشود که پوشش نیکل کاملاً یکنواخت، مسطح و بدون برجستگی است. شکلهای ۱- ج و ۱- د ریخت پوشش نیکل ایجاد شده از حمام حاوی افزودنی در چگالی جریان ۲۰ میلی آمپر بـر سـانتی مترمربـع بـه مـدت ۶۰۰ ثانیـه را در دو بزرگنمائی مختلف نشان میدهد. همانگونه که مشخص است پوشش نیکل ایجاد شده در یک مرحله رسوبدهی الکتریکی از میکرو مخروطهایی بـا ارتفـاع میـانگین ۸۰۰ نـانومتر و عـرض ۳۰۰ نانومتر در نیمه ارتفاع تشکیل شده است. مشاهده می شود که افزودنی موجود در حمام پوشـشدهـی بـر ریخـت پوشـش نیکل تأثیر چشم گیری داشته است. نقش اصلی افزودنی اتیلن دی آمونیوم کلراید در فرایند رسوبدهی الکتریکی بەدرستى مشخص نشدە است، اما بەنظر مىرسد سىرعت رشـد وجوه كريستالي مختلف نيكل توسط برهمكنش با اين وجـوه از طريق جذب و دفع، تحت كنترل قرار مي گيرد [٢٨]. بـ منظـور ایجاد ساختار سلسله مراتبی (میکرو و نانوساختار)، پوششدهی در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول، نیکل با ساختار میکرومخروطی در چگالی جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی مترمربع ب. م. دت ۶۰۰ ثانیه پوش. ش داده ش. د. در مرحل ه بع. د، نیکل نانوساختار در چگالی جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتی مترمربع به مدت ۶۰ ثانیه بر روی میکرومخروطها پوشش داده شد. شکلهای ۱- ه و ۱- و ریخت پوششهای نیکل را پس از دو مرحله در دو بزرگنمائی مختلف نشان میدهد. بر اساس پژوهشهای انجام شده، ریخت پوششهای تولید شده به روش رسوبدهي الكتريكي بهشدت تحت تأثير عوامل مختلفي مانند چگالی جریان اعمالی، ترکیب الکترولیت، دما، زمان رسوبدهی

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۴



شکل ۱- تصویر SEM' از ریخت پوششها بر روی سطح زیرلایه مسی در دو بزرگنمائی مختلف الف) و ب) نیکل مسطح، ج) و د) نیکل میکرو ساختار ، ه) و و) پوشش نیکل میکرو– نانو ساختار و ز) و ح) پوشش نیکل میکرو– نانو ساختار پس از دو هفته



شکل ۲ – الف) و ب) تصویر SEM از ریخت پوشش نیکل-کبالت بر روی سطح زیرلایه مسی با بزرگنمائی های مختلف

تشکیل پوشش با ساختار مشابه گل، طبق نظریه لایه کمبود یون فلزی (MIDL)^{۱۲} [۳۳] قابل توضیح است. برای ایجاد ریخت گلمانند، مکانیزم رشد دو مرحلهای پیشنهاد می شود. در مرحله اول، جذب یونهای فلزی و اصلاح کننده کریستال بر روی زیرلایه به طور هم زمان رخ می دهد. در قسمت هایی که یون فلزی جذب شده است، جوانه های اولیه نیکل – کبالت شکل می گیرد و در ادامه فرایند جوانه های ایجاد شده به وسیله پدیده تخلیه بار الکتریکی از نوک با نرخ بالا رشد می کنند. طبق نظریه LDL در مرحله اول، اتم های فلزی تمایل دارند به نوک بر آمدگی برسند. چنین رشدی سبب ایجاد میکرو مخروط ها در نوک مخروط ها نسبت به سایر مناطق بیش تر است، بنابراین اوزودنی در نوک مخروط ها جذب می شود و مسیر رشد یون های فلزی را مسدود می کند. در این شرایط رشد هرمی

یونهای فلزی در نوک قلهها متوقف می شود و توزیع یونهای فلزی تغییر می یابد. در نتیجه، ادامه رشد و رسوب دهی یونهای فلزی از طریق دیواره های هرم های موجود صورت گرفته، ریخت گلمانند شکل شکل می گیرد.

نتایج حاصل از تحلیل EDS^{۱۳} پوشش های با ساختار میکرو-نانو مخروطی نیکل و نیکل - کبالت در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل از تحلیل عنصری EDS مؤید حضور حدود ۳۰ درصد وزنی عنصر کبالت در پوشش آلیاژی تشکیل شده است.

۲-۲ بررسی رفتار ترشوندگی

برای بررسی رفتار ترشوندگی پوششهای نیکل و نیکل-کبالت بهدست آمده از شرایط مختلف رسوبدهی، آزمون زاویه تماس استاتیک بر روی سطح نمونهها انجام شد. همانگونه که از شکل ۴- الف مشاهده می شود، زاویه تماس قطره آب بر روی پوشش نیکل مسطح ۲/۰±۹۹ درجـه اسـت. بـا گذشـت زمـان حدود دو هفته، زاویه تماس آب با سطح این پوشش به ۰/۳+•±۹۸ درجه افزایش یافت (شکل ۴-ب). ایـن نتـایج نشـان مىدهد كه پوشش نيكل با ريخت مسطح قابليت فوق آب گريزى را ندارد. دستیابی به رفتار فوق آبگریزی نیازمند انرژی سطحي پايين بههمراه ساختار سلسله مراتبي ميكرو- نانوساختار است. از اینرو پوشش نیکل با ریخت مسطح یکی از شروط لازم برای حصول خاصیت آبگریزی را ندارد. زاویه تماس آب بر روی پوشش نیکل با ریخت میکرومخروط، ۲/•±۰/ درجه بهدست آمد (شکل۴-ج). پوشش بهدست آمده در یک مرحله رسوبدهمی از حمام حاوی افزودنمی دارای خاصیت آبدوستی است و قطرات آب بهراحتی بر روی سطح این پوشش پخش میشوند. رفتار ترشوندگی در ایـن حالـت را می توان با استفاده از مدل ونزل توجیه نمود [۳۳]. در رابطه ۱ که توسط ونزل ارائه شده است، ۵۰ زاویه تماس بر اساس مـدل یانگ و θ_w زاویه تماس بر اساس مدل ونزل است. ایـن رابطـه نشان میدهد که آن چه تحت عنوان فاکتور زبری سطح (r) بهصورت نسبت سطح واقعی به ظاهری تعریف میشود (r >1)،

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۴





شکل ۳- تحلیل EDS از پوشش الف) نیکل و ب) نیکل - کبالت

می تواند شدت رفتار ترشوندگی سطح را کنترل کند. این رابط ه پیش بینی می کند که بر روی یک سطح آب گریز، افزایش زبری موجب افزایش زاویه تماس و آب گریز شدن بیش تر و درمورد یک سطح آب دوست، افزایش زبری موجب کاهش زاویه تماس و آب دوست شدن بیش تر سطح می شود [۳۴]. (1)

فلزات بهطور معمول از انرژی سطحی بالایی برخوردار بوده، اساساً آبدوست هستند. از اینرو افزایش زبری این سطوح، سبب افزایش آب دوستی آنها میشود. ایجاد پوشش نیکل با ریخت مخروطی سبب افزایش زبری سطح این پوشش میشود و این امر موجب کاهش زاویه تماس و آبدوست شدن پوشش نیکل با ریخت میکرو مخروطی شده است.

پس از قرارگیری پوشش نیکل میکرومخروطی در معـرض هوا بـهمـدت دو هفتـه، زاویـه تمـاس ایـن پوشـش.هـا مجـدداً



شکل ۴– تصاویر زاویه تماس آب بر روی الف) پوشش مسطح نیکل، ب) پوشش مسطح نیکل پس از دوهفته، ج) پوشش میکروساختار نیکل، د) پوشش میکروساختار نیکل پس از دوهفته، ه) پوشش میکرو– نانوساختار نیکل و و) پوشش میکرو– نانوساختار نیکل پس از دوهفته



شکل ۵– تصاویر زاویه تماس آب بر روی الف) پوشش میکرو-نانوساختار نیکل– کبالت و ب) پوشش میکرو– نانوساختار نیکل–کبالت پس از دوهفته

پوشش شده است، نسبت داد. پستی و بلندهای موجود در ساختار سلسله مراتبی باعث حبس هوا بین فرورفتگیها میشود. در این حالت قطرات آب تنها با سطح رویی پوشش تماس خواهند داشت. مدل کاسی- باکستر [۳۳] طبق رابطه ۲ پیش بینی می کند که فضای خالی بین زبریهای سطحی توسط فاز گازی مانند هوا پر میشود و سطح تماس قطره آب با سطح زبر، کم تر از سطح صاف خواهد بود.

 $\cos \theta_{\rm CB} = \mathrm{rf} \cos \theta_{\circ} - (1-f)$ (٢) در رابطه ۲، f کسر سطح جامد در تماس با آب و θ_{CB} و θ_{CB} به ترتيب زاويه تماس سطح صاف و سطح زبر مىباشند. انـدازه θ با افزایش (f–۱) افزایش خواهد یافت، این بدان معنا است که هوای گرفتار شده در شیارها میتواند سبب افزایش زاویه تماس و كاهش زاويه لغزش شود و از اين طريق مانع نفوذ قطرات آب به سطح شود [۳]. جدول ۲ زاویای تماس نظری بهدست آمده از مدل های ونزل و کاسی- باکستر و همچنین مقادیر تجربی بهدست آمده از طریق اندازهگیری را نشان میدهد. زاویه تماس سطح صاف (٥٠) در روابط ۱ و ۲، از روى مسطح ترين سطح نیکل و نیکل- کبالت قابل دستیابی محاسبه شد. همانگونه که در جدول ۲ مشاهده می شود، اندازه زوایای تماس ونزل و مقادیر تجربی بهمیزان چشمگیری اختلاف دارند. اختلاف مقادیر بەدست أمدە نشان مىدھد كە سطوح فـوق أبگريـز بـەدسـت آمده از مدل ونزل پیروی نمیکنند. بـرای ارزیـابی تطـابق ایـن سطوح با مدل كاسى- باكستر، كسر سطح جامـد در تمـاس بـا مایع (fs)، با استفاده از مدلسازی الگوهای زبری پوشش های نیکل و نیکل- کبالت اندازهگیری شد. با توجه به منحنی تجربی بهدست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی و وجود پستی بلندی های مخروط مانند، این منحنی ها با در نظر گرفتن پارامترهایی همچون میانگین ارتفاع، فاصله و عرض برآمدگیها شبيەسازى شد.

با استفاده از این مدلسازی، f_s پوشش های نیکل و نیکل -کبالت بهترتیب، حدود ۱/۰ و ۰/۰۸ تخمین زده شد. با قرارگیری این کسر در رابطه ۲، ₀_{CB} برای نیکل و نیکل – کبالت،

۱۵۱/۶ و ۱۵۴/۲ درجه محاسبه شد. مقایسه زوایای تماس تجربی پوششهای فوق آبگریز و زوایای بهدست آمده از مدل کاسی- باکستر نشان میدهد که پوششهای بهدست آمده با مدل کاسی- باکستر انطباق خوبی دارند.

محاسبه نتایج آزمون ترشوندگی نشان میدهد که زاویه تماس آب با قرارگیری سطح پوشش در معرض هوا افزایش مىيابد. براى توجيه اين رفتار بايستى اصول آبگريزى مورد توجه قرار گیرد. تولید سطوح فوق آبگریز فلزی معمولاً از طريق دومرحله ايجاد مـىشـود، ابتـدا ايجـاد سـاختار ميكـرو-نانومتر و سپس اصلاح شیمیایی سطح توسط مواد با انرژی آزاد سطحی پایین مانند ترکیبات فلوئوردار و یا سیلیکونی. از آنجاکه ریخت پوشش های تولید شده با گذشت زمان تغییری نمیکند، بەنظر میرسد که تغییر رفتار ترشوندگی این پوشش، بهعلت تغییر در ترکیب شیمیایی سطح پوشش ها با گذشت زمان است. تاکنون، مطالعات محدودی برای بررسمی مکانیزم انتقال رفتار ترشوندگی از حالت آبدوستی به فوق آبگریزی با قرارگیری سطح نمونهها در هوا انجام شده است. اگرچه تـلاش در جهت یافتن عامل اصلی انتقال رفتار ترشوندگی همچنان در مرحله پژوهش است، اما مکانیزمهای مختلفی در جهت توجیـه این پدیده توسط پژوهشگران مختلف گزارش شده است. بهطور مثال، گنگ و همکارانش [۲۶] گـزارش نمودنـد کـه بـا قرارگیری پوشش نیکل در معرض هوا بهمدت دو هفته، یک لایه سطحی از اکسید نیکل آب گریـز بـر روی سـطح تشـکیل می شود. ونگ و همکارانش [۳۵] تشکیل یک لایه اکسید کبالت با انرژی سطحی پایین را بهعنوان علت احتمالی برای تغییر رفتار فوق آبدوستی به فوق آبگریزی پوشش کبالت بیان نمودند. لانگ و همکارانش [۳۶] دلیل فـوق آبگریـزی اکسـید آلومینیوم را وجود ساختار سلسله مراتبی (میکرو – نـانومتری) و جذب هیدروکربن های موجود در اتمسفر طبیعی بر روی سطح نمونه گزارش نمودند. این پژوهشگران گزارش نمودند جـذب هیدروکربنهای موجود در محیط، سبب اصلاح سطح فلـزی و کاهش کشش سطحی می شود. برای بررسی ترکیب سطحی

زاویه تماس تجربی (درجه)	زاویه تماس مدل کاسی-باکستر (درجه)	زاویه تماس مدل ونزل (درجه)	نمونه
100/V	101/8	6d/6	پوشش فوق آبگريز نيکل
١۵٨	104/7	۶۵/۴	پوشش فوق آبگريز نيکل-کبالت

جدول ۲- زوایای تماس بهدست آمده از مدلهای نظری "ونزل" و "کاسی- باکستر" و مقادیر تجربی

بر روی سطوح منجر به کا**هش** ترشوندگی و یا افزایش زاویه تماس آب بر روی سطح می شود [۳۶]. طیف های Ni2p در شکل ۶-ج و ۶- د نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶- ج و ۶- د، می توان مشاهده نمود که در طیف مربوط به Ni2p برای هر دو پوشش، قله نیکل فلـزی در انـرژی پیونـد ۸۵۲/۶ الکترون ولت واقع شده که مربوط به نیکل موجـود در پوشش بوده، منطبق با نتایج سایر پژوهشگران است (۳۷, ۳۷]. قله مربوط به اکسید نیکل نیز در انـرژی پیونـد ۸۵۴/۶ الکتـرون ولت مشاهده می شود. پس از نگهداری نمونه ها در هوا به مدت ۱۵ روز، از شدت قله مرتبط با نیکل فلزی بهمیزان زیادی کاسته شده، قله مربوط به اکسید نیکل به میزان زیادی افزایش یافت. است. شکل های ۶- ه و ۶- و طیف مربوط به Co2p را نشان میدهد. به طور مشابه، در طیف مربوط به کبالت با گذشت زمان از شدت قله مربوط به کبالت فلزی در انرژی پیوند ۷۷۸/۱ الكترون ولت كاسته شده، بهشدت قله اكسيد كبالت در انرژى پيوند ٧٨٠/١ الكترون ولت افزوده شده است. اين نتـايج حـاكي از آن است که پس از گذشت دو هفته یک لایه اکسید بر روی سطح پوشش اولیه تشکیل شده است. تقریباً تمامی اکسیدها دارای انرژی سطحی بالایی هستند و بهنظر میرسد تشکیل یک لايه اكسيد سطحي نمي تواند عامل اصلي كاهش انرژي سطحي باشد [۳۹]. با توجه به مطالب بالا، مي توان بيان نمود كـه تغييـر در میزان هیدروکربن C-C(H) می تواند به میزان چشم گیری ترشوندگی سطح را تغییر دهد. با نگهداری پوشش در محیط به مدت دو هفته، جـذب هيـدروكربنهـاي موجـود در اتمسـفر معمولی بر روی سطح پوشش، سبب کاهش تغییر انرژی سطح می شود و شرط دوم برای ایجاد رفتار فوق آب گریزی بر روی سطح پوشش با ساختار سلسله مراتبی (میکرو – نانومتری) فراهم

پوششهای نیکل-کبالت، طیفسنجی فوتـوالکترون پرتـوایکس بر روی نمونه های تازه تولید شده و نمونه های نگهـداری شـده در هوا به مدت ۱۵ روز انجام شد. شکل های ۶- الف و ۶- ب طیف کامل از پوشـش.هـای نیکـل-کبالـت تـازه تولیـد شـده و نگهداری شده در هوا را نشان میدهد. همانگونه که دیده می شود، شکل کلی قلههای دریافت شده توسط دستگاه برای هر دو نمونه مشابه بوده، تنها در شدت قلههای موجود، اختلافاتی قابل مشاهده است. طیف کلی این پوشـش.هـا در هـر دو حالت تنها شامل عناصر کربن، نیکل، کبالت و اکسیژن است. برای بررسی های دقیق تر، طیف های مربوط به عناصر کربن، نیکل و کبالت برای هر دو پوشش (تازه و نگهداری شده) تهیـه شد. طیف مربوط به Cls نیز در شکل ۶– الےف و ۶– ب قـرار داده شده است. طيف مربوط به Cls با سه قله در انرژی پیوندهای ۲۸۴/۸، ۲۸۵/۳ و ۲۸۸/۶ الکترون ولت که بهترتیب C-O-C/C-O ،C-C/C-H و COOH/C-O محياشند، منطبق است. قله اصلی در طیف کربن در انرژی پیوند ۲۸۴/۸ الکترون ولت واقع شده است که به زنجیره های هیدروکربنی C-C(H) مربوط است. مقایسه طیف کربن در نمونههای اولیه و نگهداری شده، نشان میدهد که قله مربوط به هیدروکربن C-C(H) با گذشت زمان افزایش یافته است. نسبت قله مربوط به هیدروکربن C-C(H) با گذشت زمان از حدود ۶۰٪ بـهمیـزان ۷۱٪ افزایش می یابد. گزارش شده است که زنجیره های هیدروکربنی (C-C(H، یک ترکیب غیر قطبیاند و بهعنوان عامل آبگریز بر روی سطح عمل میکنند [۳۶]. برای سطوح جامـد، یکی از عواملی که تمایل سطح به جـذب مولکـول.هـای آب را افزایش میدهد، قطبیت سطح است. از ایـزرو افـزایش قطبیـت سطح سبب افزایش ترشوندگی میشود و کاهش ترکیبات قطبی



پس از دوهفته، ه) Co2p پوشش تازه و و) طيف Co2p پوشش پس از دوهفته

۳-۳- مقایسه رفتار خوردگی پوششها شکل ۷ منحنیهای پلاریزاسیون تافل پوششهای نیکل، نیکل-کبالت و زیرلایه مسی با آماده سازی پولیش مکانیکی در محلول ۳/۵ NaCl ٪ در دمای محیط را نشان می دهد. پارامترهای الکتروشیمیایی با استفاده از روش برونیابی تافل استخراج و در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۷ و دادههای نشان داده شده در جدول ۳ مشاهده می شود که چگالی جریان خوردگی هر دو نمونه در حالت فوق آب گریز نسبت به حالت فوق آب دوست به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است. می شود. گفتنی است که این هیدرو کربن ها تقریباً در تمامی محیطها یافت می شوند. حتی درون اتمسفرهای کاملاً کنترل شده، غلظت این ترکیبات آلی در هوا معمولاً در حد چند قسمت در میلیون، mpg، است. از اینرو در پژوهشهای ترشوندگی، جلوگیری از جذب این ترکیبات بر روی سطوح فلزی تقریباً امکان پذیر نیست. به همین خاطر بر روی سطح پوشش تازه تولید شده نیز جذب این ترکیبات آلی رخ داده است. اما به نظر می رسد برای کاهش انرژی سطحی برای حصول فوق آب گریزی نیاز به جذب بیش تری از آنهاست [۳۹].



شکل ۷- منحنیهای پلاریزاسیون تافل مربوط به نمونههای مختلف در محلول ۳/۵NaCl٪

E _{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A \ cm^{-2}$)	i_{pass} ($\mu A \text{ cm}^{-2}$)	نمونه
-1A •	٨	-	زيرلايه مسى
_7 ~ °	•/۵	-	نيكل ميكرو-نانوساختار اوليه
-140	-	• / • ۶	پوشش فوق أبگريز نيکل
- ٣ ۶ •	Α	_	پوشش فوق آبدوست نيكل- كبالت
-147	• / • \	_	پوشش فوق آبگريز نيكل-كبالت

جدول ۳- پارامترهای خوردگی بهدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون تافل

۸۰/۰ میکرو آمپر بر سانتی مترمربع است که تقریباً ۱۰۰ برابر کم تر از پوشش نیکل –کبالت اولیه و زیرلایه مسی اولیه است. همچنین پتانسیل خوردگی با فوق آب گریز شدن سطح پوشش به سمت مقادیر نجیب منتقل شده است. بهبود مقاومت خوردگی را می توان به وجود پستی و بلندهای سطح فوق آب گریز نسبت داد که باعث حبس هوا بین فرورفتگی ها می شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که حضور لایه نازک فوق آب گریز روی سطحی که در معرض محلول خورنده قرار دارد، به میزان قابل توجهی می تواند از طریق هوای به دام افتاده در بین زبری های روی سطح، تماس محلول با سطح را کاهش دهد و از نفوذ آب و یونهای مهاجم کلراید (CI)، که عامل پیشرفت خوردگی

تافل مربوط به زیرلایه مسی و پوشش نیکل – کبالت اولیه، رفتار آندی فعال از خود نشان می دهند. این در حالیست که پوششهای نیکل میکرو – نانو ساختار اولیه و پوشش نیکل – کبالت فوق آبگریز، رفتار شبه روئین و پوشش فوق آبگریز نیکل رفتار رویین نشان می دهند. چگالی جریان روئین پوشش فوق آبگریز نیکل حدود ۶۰/۰ میکرو آمپر بر سانتی مترمربع است که تقریباً ۱۰ برابر کمتر از پوشش نیکل اولیه و ۱۰۰ برابر فوق آبگریز نیکل مقاومت به خوردگی بسیار خوبی در مقایسه فوق آبگریز نیکل از خود نشان داده است. چگالی جریان

است، به سطح زیرلایه جلوگیری کند و در نهایت نقش حفاظتی بسیار مؤثری برای زیرلایه داشته باشد.

بەمنظور بررسی بیشتر رفتار خوردگی پوشش،های بەدست آمــده، آزمــون طيـف ســنجي امپــدانس الكتروشــيميايي در محلول ۳/۵ NaCl ٪ در پتانسیل مدار باز صورت گرفت. منحنیهای نایکویست^{۱۴} و باد-فاز زیرلایه مس و پوشـش. ای نیکل در دوحالت فوق آبدوست و فوق آبگریز در شکلهای ۸- الف و۸- ب و منحنیهای نایکویست و باد- فاز مربوط به پوشش های نیکل-کبالت فوق آبدوست و فوق آبگریز در شکل ۸- ج و ۸- د آورده شده است. در تمامی موارد، تطابق خوبی بین داده های تجربی و شبیه سازی شده وجود دارد. در تمامی منحنیهای نایکویست بهدست آمده از نمونههای مورد بررسی بهجز پوشش فوق آبگریز نیکل، تنها یک حلقه قابل مشاهده است. این حلقه یک حلقه خازنی است که مربوط به خازن لایه دوگانه تشکیل شده، به موازات مقاومت انتقال بار است. مدار معادل استفاده شده برای این منحنی ها در شکل ۹- الف نشان داده شده است. مدار معادل استفاده شده شامل اجـزای زیـر اسـت: R_s یـا مقاومـت جبـران ناپذیر محلول که مربوط به مقاومت حجم الکترولیت آزمون، بين الكترود كارى و الكترود مرجع است، R_{ct} يا مقاومت انتقال بار و ^{۱۵}CPE یا عنصر فاز ثابت که بیانگر چیدمان بـار در فصـل مشترك بين سطح نمونه و الكتروليت (لايـه دوگانـه الكتريكـي) است. مقادیر محاسبه شده اجزای مدار معادل در جدول ۴ خلاصه شده است. از آنجایی که واکنش های الکتروشیمیایی در فصل مشترک پوشش/ محلول پیچیدهاند، شبیه سازی ^{۱۶}EIS نیاز به استفاده از اجزای مدار پیچیده همچون CPE دارد که اغلب جایگزین ظرفیت خازنی (Cdl) می شود. امپیدانس CPE توسط رابطه ۳ بهدست می آید [۴۰].

$$Z = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$$
(٣)

در رابطه ۳، Z امپـدانس، Y_0 ادمیتـانس CPE (2 -1 cm⁻¹ cm⁻²) CPE یا CPE میتانس Ω^{-1} secn cm⁻²)، $\omega \in (\Omega^{-1} \operatorname{secn} \operatorname{cm}^{-2})$ (همیشه بین ۱–و ۱) است. بسته بـه مقـدار n، مفهـوم فیزیکی

CPE متفاوت است. بدین ترتیب که n = n مربوط به خازن خالص است و n = n مربوط به مقاومت خالص و 1 - n مربوط به سلف خالص است. انحراف امپدانس از رفتار خازنی خالص می تواند به وسیله غیر یکنواختی در پوشش و یا زبری سطح توضیح داده شود [۴۱، ۲۲]. با توجه به منحنی نایکویست و باد- فاز پوشش فوق آب گریز نیکل، وجود دو ثابت زمانی استنتاج می شود. یک ثابت زمانی مربوط به تشکیل لایه نازک اکسیدی در فرکانس های بالا و دیگری مربوط به پوشش نیکل زد فرکانس های کم تر است. مدار معادل به دست آمده برای پوشش فوق آب گریز نیکل باتوجه به مقادیر تجربی حاصل از زمون طیف سنجی امپدانس در شکل ۹ – ب ارائه شده است که لایه نازک اکسیدی تشکیل شده، ایCPE و CPE عنصرهای فاز ثابت که به ترتیب نشان دهنده ظرفیت لایه دو گانه و لایه نازک اکسیدی است.

با توجه به شکل ۸ و داده های مربوط به جدول ۴ مشاهده می شود که مقاومت پلاریز اسیون نمونه های دارای پوشش فوق آب گریز در مقایسه با شرایط فوق آب دوستی به شدت افزایش یافته است. این نتایج در تطابق با نتایج حاصل از آزمون پلاریز اسیون تافل است.

کاهش سطح در تماس با محلول خورنده، می تواند یک راه بسیار مؤثر در جهت افزایش مقاومت به خوردگی باشد. بیکو و همکارانش [۴۳] حبس حبابهای هوا در پستی و بلندی های سطح را عامل ایجاد حالت شبه پایدار مطابق با رابطه ۴ بیان نمودند.

 $\cos\theta \le \frac{f_1 - 1}{\gamma - f_1} \tag{(4)}$

در این رابطه θ زاویه تماس، γ نرخ زبری سطح و f_1 کسر فصل مشترک جامد/مایع در تماس با قطره را نشان می دهد. براساس این رابطه، چنانچه θ بزرگتر از ۹۰ درجه باشد، حبابهای هوا می توانند در فصل مشترک جامد/ مایع محبوس شوند. شکل ۱۰ – الف و ۱۰ – ب زاویه تماس آب با سطح پوشش فوق آب گریز نیکل و نیکل – کبالت را بهترتیب پس از انجام



شکل ۸- نتایج طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی: الف) منحنی نایکویست و ب) منحنی باد-فاز مربوط به زیـرلایه مسـی، پوشش فوق آبدوست و فوق آبگریز نیکل در محلول ۳/۵NaC۱٪، ج) منحنی نایکویست و د) منحنی باد-فاز مربوط به پوشش فوق آبدوست و فوق آبگریز نیکل-کبالت در محلول ۳/۵NaC۱٪

محبوس شده است. همچنین گزارش شده است، زمانی که θ بزرگتر از ۹۰ درجه باشد، امکان جذب گونههای خورنده از قبیل یون ⁻Cl بر روی سطح جامد کاهش مییابد و در نتیجه مقاومت خوردگی بهمیزان بالایی افزایش مییابد. بنابراین، بر آزمون EIS (به مدت ۳۰ دقیقه) نشان میدهـد. همـانگونـه کـه مشاهده میشود، زاویه تمـاس پوشـش نیکـل و نیکـل- کبالـت بهترتیب حدود ۱۴۴ و۱۴۷ درجه است. بهنظر میرسد کـه یـک لایه هوا در میان زبریهای پوششهای سلسله مراتبی پایه نیکل



شکل ۹- مدارهای معادل بهدست آمده از نرم افزار zview



شکل ۱۰- تصویر زاویه تماس آب با سطح پوشش فوق آبگریز الف) نیکل و ب) نیکل- کبالت پس از آزمون EIS

$R_{ct}(k\Omega \ cm^2)$	n	$\frac{CPE_{dl}}{(\mu S s^n cm^{-2})}$	$R_{\rm f}$ (k Ω cm ²)	n	$\frac{CPE_{f}}{(\mu S \ s^{n} \ cm^{-2})}$	$R_s(\Omega \text{ cm}^2)$	نمونه
٧/ ١	•/ <i>\</i> ۶	14/4	-	-	-	4/1	زير لايه مسي
$\land \circ \land / \lor$	•/AA	٧١	-	-	-	14/9	نيكل ميكرو-نانوساختار اوليه
۸۳۵/۵	۰/٩۶	11/V	١/٧	•/٨٩	۵۲/۹	24/04	پوشش فوق آبگريز نيکل
42/9	۰/٩	۱ • /٩	-	-	-	۶۰/۱	پوشش فوق آبدوست نيكل-كبالت
۳۹ ۰/۱	•/٨۶	14/0	_	-	-	۱۳/۳	پوشش فوق آبگريز نيکل-کبالت

جدول ۴- پارامترهای بهدست آمده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

اساس دو مکانیزم اشاره شده (حبس حبابه ای هوا و کاهش جذب گونههای خورنده) مقاومت به خوردگی سطوح فوق آبگریز افزایش یافته است.

۴- نتیجهگیری

در پـژوهش حاضـر، پوشـشهـای نیکـل و نیکـل- کبالـت بـا ریختهای مختلف با کنترل فرایند رسوبدهی الکتریکی تولیـد

شد. ریخت سطحی، ترشوندگی و خواص خوردگی پوششهای نام برده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، دستگاه اندازه گیری زاویه تماس و آزمونهای پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این پژوهش بهطور خلاصه به شرح زیر است: ۱. ساختار پوشش فوق آبگریز نیکل – کبالت پس از یک مرحله و نیکل پس از دو مرحله رسوبدهی الکتریکی

توليد شد.

- ۲. رفتار پوششهای پایه نیکل با ساختار سلسله مراتبی از فوقآبدوستی به فوق آبگریزی با قرارگیری نمونهها در محیط طبیعی به مدت ۲ هفته تغییر یافت.
- ۳. پوشـشهای فـوق آبگریـز بـهدسـت آمـده، از مقاومـت
 بهخوردگی بسیار بالایی برخوردار بودند.
 ۴. آزمـونهـای پلاریز اسـبون پتانسـبو دینامیک و امیـدانس

واژەنامە

- 1. superhydrophilic
- 2. superhydrophobic
- 3. phase separation
- 4. wet chemical
- 5. colloid assembly
- 6. litography
- 7. layer by layer
- 8. hierarchical
- Guo, Z., Liu, W. and Su, B.L., "Superhydrophobic Surfaces: from Natural to Biomimetic to Functional", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 353, pp. 335-355, 2011.

الکتروشیمیایی نشان داد که تغییر رفتار ترشوندگی از حالت

آبدوستي به آبگريزي، مقاومت بهخوردگي يوشش نيکل

را ۱۰ برابر و یوشش نیکے – کبالےت را ۱۰۰ برابے افےزایش

۵. پوشش فوق آبگریز نیکل از مقاومت به خوردگی بالاتری

نسبت به يوشش فوق آبگريز نيکا-کبالت برخوردار

داده است.

است.

- Ma, M. and Hill, R.M., "Superhydrophobic Surfaces", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 11, pp. 193-202, 2006.
- Celia, E., Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., Amigoni, S. and Guittard, F., "Recent Advances in Designing Superhydrophobic Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 402, pp. 1-18, 2013.
- Barkhudarov, P.M., Shah, P.B., Watkins, E.B., Doshi, D.A., Brinker, C.J. and Majewski, J., "Corrosion Inhibition Using Superhydrophobic Films", *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 897-902, 2008.
- Liu, T., Yin, Y., Chen, S., Chang, X. and Cheng, S., "Super-Hydrophobic Surfaces Improve Corrosion Resistance of Copper in Seawater", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 3709-3713, 2007.
- Ou, J., Liu, M., Li, W., Wang, F., Xue, M. and Li, C., "Corrosion Behavior of Superhydrophobic Surfaces of Ti Alloys in NaCl Solutions", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 4724-4728, 2012.
- Wang, P., Zhang, D., Qiu, R. and Hou, B., "Super-Hydrophobic Film Prepared on Zinc as Corrosion barrier", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 2080-2086, 2011.
- 8. Xue, C.H., Jia, S.T., Zhang, J., Tian, L.Q., Chen, H.Z.

- 9. full- scale spectrum
- 10. high- resolution spectrum
- 11. scanning electron microscope
- 12. metal ion deficient layer theory
- 13. energy dispersive spectroscopy
- 14. Nyquist
- 15. constant phase element
- 16. electrochemical impedance spectroscopy

مراجع

and Wang, M., "Preparation of Superhydrophobic Surfaces on Cotton Textiles", *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 9, pp. 035008, 2008.

- 9. Hang, T., Hu, A., Ling, H., Li, M. and Mao, D., "Super-Hydrophobic Nickel Films with Micro-Nano Hierarchical Structure Prepared by Electrodeposition", *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 2400-2404, 2010.
- Qiu, R., Zhang, D. and Wang, P., "Superhydrophobic -Carbon Fibre Growth on a Zinc Surface for Corrosion Inhibition", *Corrosion Science*, Vol. 66, pp. 350-359, 2013.
- Shafiei, M. and Alpas, A.T. "Nanocrystalline Nickel Films with Lotus Leaf Texture for Superhydrophobic and Low Friction Surfaces", *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 710-719, 2009.
- Barberoglou, M., Zorba, V., Stratakis, E., Spanakis, E., Tzanetakis, P., Anastasiadis, S.H. and Fotakis, C., "Bio-Inspired Water Repellent Surfaces produced by Ultrafast Laser Structuring of Silicon", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 5425-5429, 2009.
- 13. Bizi-bandoki, P., Valette, S., Audouard, E. and Benayoun, S., "Time Dependency of the Hydrophilicity and Hydrophobicity of Metallic Alloys Subjected to Femtosecond Laser Irradiations", *Applied Surface Science*, Vol. 273, pp. 399-407, 2013.
- 14. Hong, Y.C., Cho, S.C., Shin, D.H., Lee, S.H. and

Uhm, H.S., "A Facile Method for the Fabrication of Super-Hydrophobic Surfaces and Their Resulting Wettability", *Scripta Materialia*, Vol. 59, pp. 776-779, 2008.

- Huang, L., Liu, Z., Liu, Y. and Gou, Y., "Preparation and Anti-Frosting Performance of Super-Hydrophobic Surface Based on Copper Foil", *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 50, pp. 432-439, 2011.
- Barthlott, W. and Neinhuis, C., "Purity of the sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces", *Planta*, Vol. 202, pp. 1-8, 1997.
- Yang, R., Asatekin, A. and Gleason, K.K., "Design of Conformal, Substrate-Independent Surface Modification for Controlled Protein Adsorption by Chemical Vapor Deposition (CVD)", *Soft Matter*, Vol. 8, pp. 31-43, 2012.
- Lakshmi, R., Bharathidasan, T., Bera, P. and Basu, B.J., "Fabrication of Superhydrophobic and Oleophobic Sol–Gel Nanocomposite Coating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 3888-3894, 2012.
- Ahmad, N., Leo, C. and Ahmad, A., "Synthesis of Superhydrophobic Alumina Membrane: Effects of Sol–Gel Coating, Steam Impingement and Water Treatment", *Applied Surface Science*, Vol. 284, pp. 556-564, 2013.
- Fan, Y., Li, C., Chen, Z. and Chen, H., "Study on Fabrication of the Superhydrophobic Sol–Gel Films Based on Copper Wafer and its Anti-Corrosive properties", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 6531-6536, 2012.
- Nakajima, A., Abe, K., Hashimoto, K. and Watanabe, T., "Preparation of Hard Super-Hydrophobic Films with Visible Light Transmission", *Thin Solid Films*, Vol. 376, pp. 140-143, 2000.
- 22. Xi, W., Qiao, Z., Zhu, C., Jia, A. and Li, M., "The Preparation of Lotus-Like Super-Hydrophobic Copper Surfaces by Electroplating", *Applied surface science*, Vol. 255, pp. 4836-4839, 2009.
- 23. Kang, C., Lu, H., Yuan, S., Hong, D., Yan, K. and Liang, B., "Superhydrophilicity/Superhydrophobicity of Nickel Micro-Arrays Fabricated by Electroless Deposition on an Etched Porous Aluminum Template", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 203, pp. 1-8, 2012.
- 24.Wang, S., Wang, C., Liu, C., Zhang, M., Ma, H. and Li, J., "Fabrication of Superhydrophobic Spherical-Like α-FeOOH Films on the Wood Surface by a Hydrothermal method", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 403, pp. 29-34, 2012.
- 25. Tian, F., Hu, A., Li, M. and Mao, D., "Superhydrophobic Nickel Films Fabricated by Electro and Electroless deposition", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 3643-3646, 2012.

- Geng, W., Hu, A. and Li, M., "Super-Hydrophilicity to Super-Hydrophobicity Transition of a Surface with Ni Micro–Nano Cones Array", *Applied Surface Science*, Vol. 263, pp. 821-824, 2012.
- 27. Chen, Z., Tian, F., Hu, A. and Li, M., "A Facile Process for Preparing Superhydrophobic Nickel Films with Stearic Acid", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 231, pp. 88-92, 2013.
- 28. Hang, T., Ling, H., Hu, A. and Li, M., "Growth Mechanism and Field Emission Properties of Nickel Nanocones Array Fabricated by One-Step Electrodeposition", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 157, pp. D624-D627, 2010.
- 29. Brassard, J.D., Sarkar, D.K., Perron, J., Audibert-Hayet, A. and Melot, D., "Nano-Micro Structured Superhydrophobic Zinc Coating on Steel for Prevention of Corrosion and Ice Adhesion", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 447, pp. 240-247, 2014.
- 30. Qiu, R., Zhang, D., Wang, P., Zhang, X.L. and Kang, Y.S., "Tunable Electrochemical Preparation of Cobalt Micro/Nanostructures and their Morphology-Dependent Wettability Property", *Electrochimica Acta*, Vol. 58, pp. 699-706, 2011.
- 31. Liang, J., Li, D., Wang, D., Liu, K. and Chen, L., "Preparation of Stable Superhydrophobic Film on Stainless Steel Substrate by a Combined Approach Using Electrodeposition and Fluorinated Modification", *Applied Surface Science*, Vol. 293, pp. 265-270, 2014.
- 32. Kong, D., Chen, Y., Wan, P., Liu, S., Khan, Z. and Men, B., "Pre-Plating of Bismuth Film Electrode with Coexisted Sn²⁺ in Electrolyte", *Electrochimica Acta*, Vol. 125, pp.573–579, 2014.
- Wenzel, R.N., "Surface Roughness and Contact Angle", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 53, pp. 1466-7, 1994.
- 34. Wenzel, R.N., "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water", *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 28, pp. 988-994, 1936.
- 35. Wang, G. and Zhang, T.Y., "Oxygen Adsorption Induced Superhydrophilic-to-Superhydrophobic Transition on Hierarchical Nanostructured CuO Surface", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 377, pp. 438-341, 2012.
- 36. Long, J., Zhong, M., Zhang, H. and Fan, P., "Superhydrophilicity to Superhydrophobicity Transition of Picosecond Laser Microstructured Aluminum in Ambient Air", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 441, pp. 1-9, 2015.
- Grosvenor, A.P., Biesinger, M.C., Smart, R.S.C. and McIntyre, N.S., "New Interpretations of XPS Spectra of Nickel Metal and Oxides", *Surface Science*, Vol. 600, pp. 1771-1779, 2006.
- Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W.M., Gerson, A.R. and Smart, R.S.C., "Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۴

Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 2717-2730, 2011.

- 39. Liu, P., Cao, L., Zhao, W., Xia, Y., Huang, W. and Li, Z., "Insights into the Superhydrophobicity of Metallic Surfaces Prepared by Electrodeposition Involving Spontaneous Adsorption of Airborne Hydrocarbons", *Applied Surface Science*, Vol. 324, pp. 576-583, 2015.
- Khorsand, S., Raeissi, K. and Ashrafizadeh, F., "Corrosion Resistance and Long-Term Durability of Super-Hydrophobic Nickel Film Prepared by Electrodeposition Process", *Applied Surface Science*, Vol. 30, pp. 498-505, 2014.
- 41. Igual Munoz, A., Garcia Anton, J., Guiñón, J. and Pérez Herranz, V., "The Effect of Chromate in the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel in LiBr Solutions", *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 4127-4151, 2006.
- Khorsand, S., Raeissi, K. and Golozar, M., "Effect of Oxalate Anions on Zinc Electrodeposition from an Acidic Sulphate Bath", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 158, pp. D377-D383, 2011.
- Bico, J., Thiele, U. and Quéré, D., "Wetting of textured surfaces", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 206, pp. 41-46, 2002.