

# 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: ۱۳۹۳/۱۰/۰۳ - 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 به مدت دو هفته، رفتار ترشوندگی پوشش‌های میکرو- نانو ساختار پایه نیکل از حالت فوق‌آب‌دوستی به فوق‌آب‌گریزی 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. مقایسه رفتار دو نوع پوشش نشان داد که پوشش فوق آب‌گریز نیکل از مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به پوشش فوق آب‌گریز نیکل- کبالت برخوردار 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 مکاتبات پست الکترونیکی: 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 آب دوست<sup>۱</sup> و سطحی با زاویه تماس کم تر از ۹۰ درجه، سطح آب دوست نامیده می شود. سطوحی که با آب زاویه تماس ۹۰-۱۵۰ درجه داشته باشند، آب گریز و سطوحی که با آب زاویه تماس بیش تر از ۱۵۰ درجه و زاویه لغزش کم تر از ۱۰ درجه داشته باشند، به عنوان سطوح فوق آب گریز<sup>۲</sup> که خاصیت خود تمیز شونده<sup>۳</sup> دارند، نام گذاری شده اند [۱، ۲]. لازمه فوق آب گریز بودن یک سطح، انرژی سطحی پایین و پیروی از الگوی زبری خاص در ابعاد میکرو و نانومتری است [۳].

در حال حاضر، سطوح فوق آب گریز به علت خواص منحصربفردشان کاربردهای بسیاری دارند. از جمله این کاربردها می توان به سطوح خود تمیز شونده [۱]، پوشش های مقاوم به خوردگی [۴-۷]، پوشش های ضد رسوب [۸]، ریزسیالات [۹]، وسایل مرتبط به آزمایشگاه و تراشه ها، پوشش های با اصطکاک [۱۰، ۱۱]، منسوجات ضد آب [۱۲]، سیستم های میکروالکترومکانیکی [۱۳-۱۵] و پانل های انرژی خورشیدی [۱۶] اشاره کرد. سطوح فوق آب گریز را می توان با ایجاد زبری های میکرو- نانو ساختار بر روی مواد آب گریز و یا اصلاح شیمیایی سطح میکرو- نانومتری با استفاده از مواد با انرژی سطحی پایین ایجاد نمود [۱۷]. دانشمندان روش های زیادی را برای ساخت سطوح فوق آب گریز توسعه داده اند. بیشتر روش ها به تغییر ریخت (مورفولوژی) سطح به منظور ایجاد زبری های میکرو- نانومتری مناسب که قادر به تولید خواص آب گریزی باشد، متمرکز شده اند. تاکنون روش های

متنوعی برای ایجاد زبری و تولید سطوح فوق آب گریز معرفی شده است. از جمله مهمترین این روش ها می توان به جدایش فازی<sup>۳</sup>، سل-ژل، شیمی تر<sup>۴</sup>، هم گذاری کلوئیدی<sup>۵</sup>، لیتوگرافی<sup>۶</sup> و روش لایه به لایه<sup>۷</sup> اشاره نمود [۱۸-۲۱]. نقص عمده این روش ها، هزینه بالای عملیات، نیاز به تجهیزات پیچیده و دوام پایین سطوح فوق آب گریز تولیدی است. پایداری کم این سطوح در حضور هم زمان عوامل خوردنده و تنش های مکانیکی، همواره مانع از رشد و گسترش کاربرد مورد انتظار این پوشش ها بوده است. چالش اساسی در این میان، تولید سطوح فوق آب گریز مستحکم و با دوام کافی برای استفاده در زمینه های مختلف است [۲۲]. بنابراین پژوهش های جدید عمدتاً در جهت افزایش طول عمر و پایداری این پوشش ها طرح ریزی شده است. از آن جا که مهم ترین پارامتر برای ایجاد آب گریزی، وجود زبری هایی با ریخت خاص در ابعاد میکرو و نانومتری است، برای بهبود پایداری آب گریزی باید نانو زبری های مستحکم و مقاومی در برابر عوامل محیطی و تنش های مکانیکی ایجاد نمود. در مقایسه با انواع سطوح فوق آب گریز، سطوح فوق آب گریز فلزی دوام و پایداری بالاتری دارند و در محیط های خشن تر قابل استفاده اند. از این رو پیش بینی می شود که در مکان هایی که به عمر و دوام بالاتری نیاز است، مانند اتومبیل ها و موتورها، سطوح فوق آب گریز فلزی به کار رود. نیکل و آلیاژهای آن در صنعت، بسیار پرکاربردند. پوشش های نیکل و آلیاژهای آن نیز به تدریج کاربردهای روز افزونی را در صنایع مختلف به دست آورده اند. از این رو تولید پوشش های فوق آب گریز پایه نیکل به منظور افزایش مقاومت به خوردگی از اهمیت روز افزونی برخوردار شده است. نکته مهم دیگر آن

است که در بیشتر پژوهش‌های انجام شده برای ساخت پوشش‌های فوق‌آب‌گریز از مواد آلی به‌منظور کاهش انرژی سطحی استفاده شده است. اما سطوح تولید شده با استفاده از این مواد، در معرض رطوبت محیط، نور خورشید و یا سایر عوامل خوردنده تجزیه و تخریب شده، فوق‌آب‌گریزی خود را سریعاً از دست می‌دهند [۲۳]. بنابراین تلاش‌های زیادی برای تولید سطوح فوق‌آب‌گریز توسط روشی تک مرحله‌ای، ساده و کم هزینه صورت گرفته است. وانگ و همکارانش [۲۴] لایه نازک نانوساختار مس را به روش رسوب‌دهی الکتریکی رویی زیرلایه مسی تولید کردند. سپس با قرار دادن پوشش در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت لایه‌ای از اکسید مس روی سطح آن تشکیل دادند. نتایج این پژوهشگران نشان داد که در ابتدا این پوشش فوق‌آب‌دوست است ولی پس از قرار دادن آن به مدت ۳ هفته در دمای محیط، سطح از حالت فوق‌آب‌دوست به سطح فوق‌آب‌گریز با زاویه ۱۵۶ درجه تغییر کرد. آنها علت این تغییر رفتار را جذب فیزیکی مولکول‌های اکسیژن در سطح اکسید مس پیشنهاد کردند. تیان و همکارانش [۲۵]، ابتدا از طریق رسوب‌دهی الکتریکی، پوشش نیکل را روی مس ایجاد کردند و سپس آلیاژ نیکل-فسفر را از طریق روش الکترولس بر روی ساختارهای نانو نیکل اعمال کردند. پوشش نیکل ایجاد شده دارای ساختار مخروط مانند و زاویه ترشوندگی ۱۳۵ درجه بود. گنگ و همکارانش [۲۶] پوشش نیکل فوق‌آب‌گریز با ساختار سلسله مراتبی<sup>۱</sup> میکرو-نانو را توسط دو مرحله رسوب‌دهی الکتریکی تولید کردند و انتقال رفتار ترشوندگی پوشش را از فوق‌آب‌دوستی به فوق‌آب‌گریزی با گذشت زمان مشاهده نمودند. این 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 فوق‌آب‌گریز پرداخته شده است. هم‌چنین مکانیزم دقیقی برای بیان علت انتقال رفتار ترشوندگی از حالت فوق‌آب‌دوستی به فوق‌آب‌گریزی مشخص نشده است. از این‌رو

هدف از این پژوهش، تولید و مشخصه‌یابی پوشش فوق‌آب‌گریز 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 رسوب‌دهی الکتریکی، کنترل مناسب پارامترهای رسوب‌دهی، 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: ۰/۱۸ سرب، ۰/۰۵ آهن، ۰/۰۱۶ قلع، ۰/۰۱۴ سیلیسیم و مابقی مس) با ضخامت ۲ میلی‌متر و مساحت ۳/۱۴ سانتی‌متر مربع تا سنباده ۴۰۰۰ و سپس با پودر آلومینای ۳ میکرون پولیش مکانیکی شدند. پس از آن نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در اتانول توسط دستگاه آلتراسونیک چربی‌زدایی شده، سپس با الکل و آب مقطر شستشو و فوراً خشک شدند. پس از آن نمونه‌ها به مدت یک دقیقه در حمام دارای کربنات سدیم (۷۰ گرم در لیتر)، هیدروکسید پتاسیم (۱۰ گرم در لیتر) و سدیم دودسیل سولفات (۱۰ گرم در لیتر) در چگالی جریان ۲۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع پولیش الکتریکی شدند. سپس نمونه‌ها بلافاصله با آب مقطر شسته شدند و به مدت ۲۰ ثانیه توسط محلول ۱۰٪ اسید کلریدریک فعال سازی شده، داخل حمام پوشش‌دهی قرار گرفتند. به‌منظور پوشش‌دهی از حمام کلریدی نیکل حاوی  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (۲۳۸ گرم در لیتر)،  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (۴۰ گرم در لیتر)،  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (۳۱ گرم در لیتر) و  $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$  (۲۰۰ گرم در لیتر) به‌عنوان افزودنی استفاده شد. pH حمام توسط هیدروکسید سدیم در مقدار چهار ثابت نگه داشته شد. عملیات پوشش‌دهی با استفاده از الکتروود پلاتین به‌عنوان آند و توسط دستگاه کولومتر BHP2050 در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. شرایط رسوب‌دهی از قبیل چگالی جریان و زمان رسوب‌دهی [۹، ۲۵-۲۷] در جدول ۱ توضیح داده شده است.

جدول ۱- شرایط آزمایش برای تولید پوشش‌های مختلف نیکل و نیکل- کبالت

مدت زمان نگهداری (روز)	مرحله دوم رسوب‌دهی		مرحله اول رسوب‌دهی		نمونه
	چگالی جریان (mA cm <sup>-2</sup> )	زمان (s)	چگالی جریان (mA cm <sup>-2</sup> )	زمان (s)	
۰	-	-	۴۰	۳۰۰	نیکل مسطح
۱۴	-	-	۴۰	۳۰۰	
۰	-	-	۲۰	۶۰۰	نیکل میکرو ساختار
۱۴	-	-	۲۰	۶۰۰	
۰	۵۰	۶۰	۲۰	۶۰۰	نیکل میکرو- نانو ساختار
۱۴	۵۰	۶۰	۲۰	۶۰۰	
۰	-	-	۲۰	۶۰۰	نیکل- کبالت
۱۴	-	-	۲۰	۶۰۰	

برای بررسی ترکیب شیمیایی سطحی پوشش‌ها از تحلیل طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوایکس (XPS) توسط دستگاه VG-CLAM استفاده شد. در این دستگاه از اشعه ایکس تکفام Mg K $\alpha$  (۵ کیلوالکترون‌ولت و جریان ۱/۲ میکروآمپر) به‌عنوان منبع تولید کننده اشعه ایکس استفاده شد. ابتدا طیف کامل<sup>۹</sup> ایجاد شده از نمونه‌ها در انرژی پیوند ۱۲۰۰-۰ الکترون‌ولت تهیه شد و پس از آن برای بررسی دقیق‌تر ترکیبات ایجاد شده، طیف‌های با تفکیک‌پذیری زیاد<sup>۱۰</sup> از عناصر نیکل، کبالت و کربن مورد بررسی قرار گرفت. همه قله‌ها با استفاده از قله C1s از عنصر کربن (۲۸۴/۸ الکترون‌ولت) کالیبره شدند.

به‌منظور تعیین آب‌گریزی پوشش‌های 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 اندازه‌گیری شد. زوایای تماس گزارش شده میانگین اندازه زاویه تماس روی سه نقطه مختلف از سطح نمونه‌ها هستند.

برای تعیین رفتار خوردگی پوشش‌ها، آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از دستگاه گالوانواستات/ پتانسیواستات EG&G مدل ۲۶۳ A و رسپانسر امپدانس EG&G مدل ۱۲۵۰ در دامنه فرکانس ۱۰<sup>۵</sup> تا ۱۰<sup>-۲</sup> هرتز و دامنه پتانسیل ۱۰ میلی‌ولت در محلول NaCl ۳/۵٪ به‌عنوان محیط خورنده پس از رسیدن به حالت تعادل نمونه‌ها، انجام شد. نتایج به‌دست آمده با نرم افزار Power Suite به‌صورت منحنی‌های 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 الکتروود پلاتین و یک الکتروود مرجع Ag/AgCl در محلول NaCl ۳/۵٪ به‌عنوان محیط خورنده پس از رسیدن به حالت تعادل نمونه‌ها انجام شد. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل در محدوده ۲۵۰- تا ۵۰۰ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) با نرخ روبش یک میلی‌ولت بر ثانیه به‌دست آمدند. ریخت پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XI30 مورد بررسی قرار گرفت و ترکیب شیمیایی توسط طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) مدل SeronAIS2100 صورت گرفت.

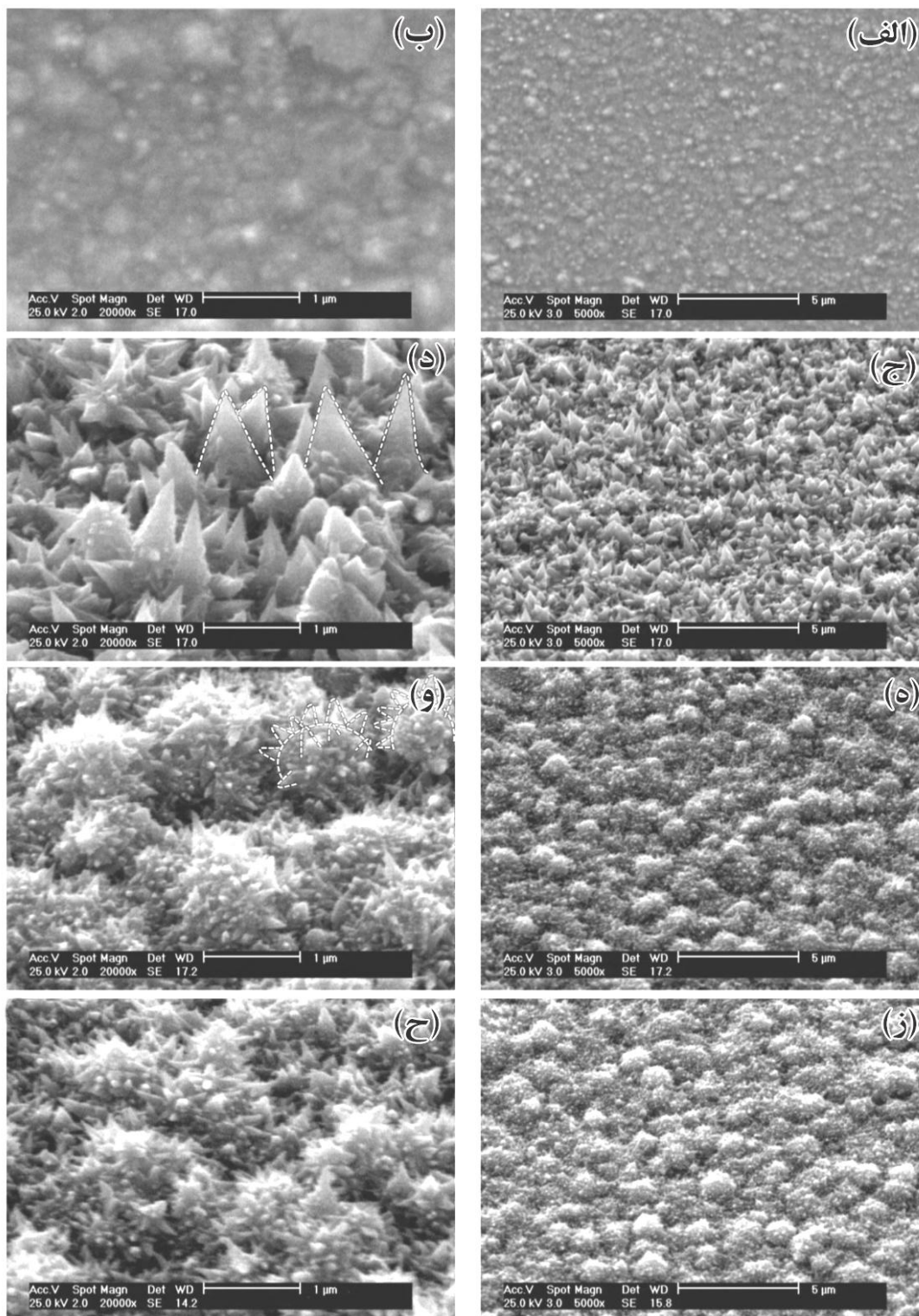
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ریخت پوشش‌ها

در شکل ۱ ریخت پوشش‌های نیکل بر روی زیرلایه مسی در شرایط مختلف رسوب‌دهی نشان داده شده است. شکل‌های ۱-الف و ۱-ب ریخت پوشش نیکل حاصل از چگالی جریان ۴۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به مدت ۳۰۰ ثانیه را در غیاب افزودنی در دو بزرگ‌نمایی 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 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به مدت ۶۰۰ ثانیه را در دو بزرگ‌نمایی مختلف نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است پوشش نیکل ایجاد شده در یک مرحله رسوب‌دهی الکتریکی از میکرومخروط‌هایی با ارتفاع میانگین ۸۰۰ نانومتر و عرض ۳۰۰ نانومتر در نیمه ارتفاع تشکیل شده است. مشاهده می‌شود که افزودنی موجود در حمام پوشش‌دهی بر ریخت پوشش نیکل تأثیر چشم‌گیری داشته است. نقش اصلی افزودنی اتیلن دی‌آمونیم کلراید در فرایند رسوب‌دهی الکتریکی به‌درستی مشخص نشده است، اما به‌نظر می‌رسد سرعت رشد وجوه کریستالی مختلف نیکل توسط برهم‌کنش با این وجوه از طریق جذب و دفع، تحت کنترل قرار می‌گیرد [۲۸]. به‌منظور ایجاد ساختار سلسله‌مراتبی (میکرو و نانوساختار)، پوشش‌دهی در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول، نیکل با ساختار میکرومخروطی در چگالی جریان ۲۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به مدت ۶۰۰ ثانیه پوشش داده شد. در مرحله بعد، نیکل نانوساختار در چگالی جریان ۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع 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 بزرگ‌نمایی مختلف نشان می‌دهد. بر اساس پژوهش‌های انجام شده، ریخت پوشش‌های تولید شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی به‌شدت تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند چگالی جریان اعمالی، ترکیب الکترولیت، دما، زمان رسوب‌دهی

و pH محلول است. از میان این متغیرها، چگالی جریان به‌عنوان یک عامل کلیدی در تعیین ساختار لایه‌های نازک رسوب داده شده عمل می‌کند [۲۹، ۳۰]. به‌گونه‌ای که می‌توان با تنظیم مدت زمان پوشش‌دهی و چگالی جریان اعمالی، اندازه مخروط‌های تولید شده روی سطح را کنترل کرد. با افزایش چگالی جریان، اثر فراپلازماسیون کاتدی تشدید می‌شود. در نتیجه نرخ جوانه‌زنی نسبت به نرخ رشد افزایش می‌یابد که منجر به ریز شدن ساختار می‌شود [۳۱]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، اعمال چگالی جریان بالاتر (۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع) در مرحله دوم رسوب‌دهی و در مدت زمان کوتاه (۶۰ ثانیه) به میزان چشم‌گیری سبب تغییر ریخت پوشش شده است. از شکل ۱-ه می‌توان مشاهده کرد که سطح پوشش کاملاً به‌وسیله برجستگی‌هایی مشابه با میوه درخت کاج با ابعاد حدود یک میکرومتر پوشیده شده است. تصویر با بزرگ‌نمایی بالاتر (شکل ۱-و) نشان می‌دهد که بر روی برجستگی‌های کاجی شکل، مخروط‌های نانو ساختار زیادی با ابعاد میانگین ده تا صد نانومتر به صورت نامنظم توزیع شده است. این نتایج نشان می‌دهد که پوشش نیکل رسوب داده شده در دو مرحله دارای ساختار سلسله‌مراتبی میکرو-نانومتری است. شکل‌های ۱-ز و ۱-ح ریخت پوشش نیکل با ساختار سلسله‌مراتبی را پس از دو هفته در معرض هوا نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است ریخت پوشش با گذشت زمان ثابت مانده، تغییری در آن ایجاد نشده است.

شکل‌های ۲-الف و ۲-ب ریخت پوشش نیکل-کبالت در چگالی جریان ۲۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به مدت ۶۰۰ ثانیه را در حضور افزودنی در دو بزرگ‌نمایی مختلف نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که پوشش نیکل-کبالت در این حالت تلفیقی از آرایش مخروطی شکل در مقیاس میکرو و ریخت گل‌مانند در ابعاد ۱-۷/۰ میکرومتر است. تصویر با بزرگ‌نمایی بالاتر (شکل ۲-ب) نشان می‌دهد که ساختار گل‌مانند موجود در پوشش نیکل-کبالت، از مخروط‌های نانوساختار زیادی با ابعاد میانگین ۵۰-۶۰۰ نانومتر به صورت نامنظم تشکیل شده است.



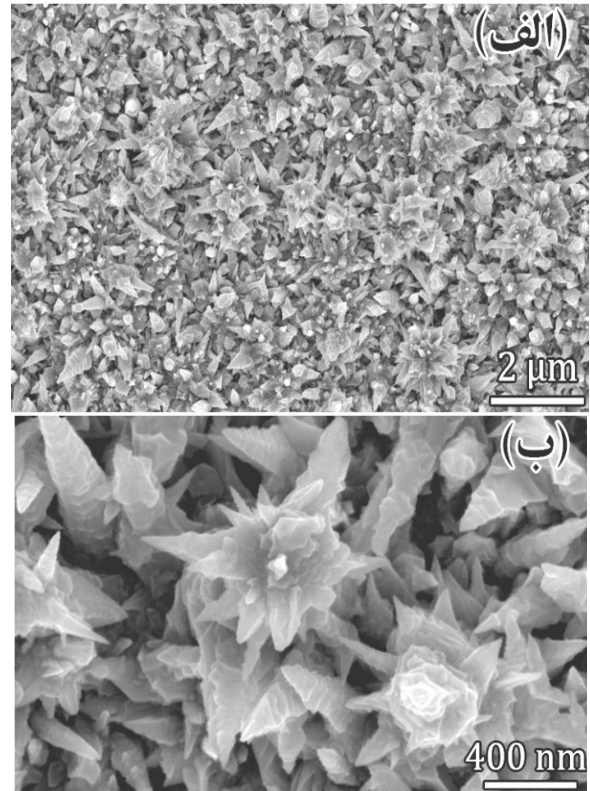
شکل ۱- تصویر SEM<sup>۱۱</sup> از ریخت پوشش‌ها بر روی سطح زیرلایه مسی در دو بزرگ‌نمایی مختلف (الف) و (ب) نیکل مسطح، (ج) و (د) نیکل میکرو ساختار، (ه) و (و) پوشش نیکل میکرو-نانو ساختار (ز) و (ح) پوشش نیکل میکرو-نانو ساختار پس از دو هفته

یون‌های فلزی در نوک قله‌ها متوقف می‌شود و توزیع یون‌های فلزی تغییر می‌یابد. در نتیجه، ادامه رشد و رسوب دهی یون‌های فلزی از طریق دیواره‌های هرم‌های موجود صورت گرفته، ریخت گل مانند شکل شکل می‌گیرد.

نتایج حاصل از تحلیل EDS<sup>۱۳</sup> پوشش‌های 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.

### ۳-۲- بررسی رفتار ترشوندگی

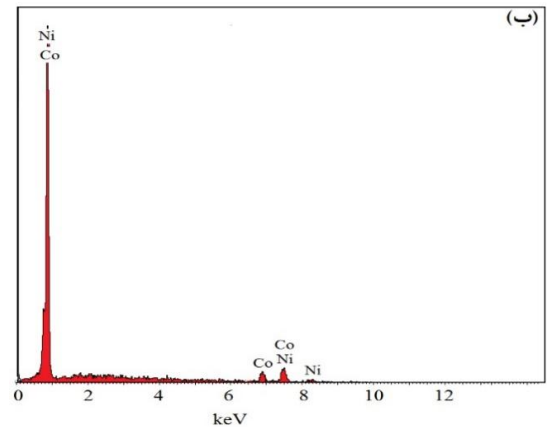
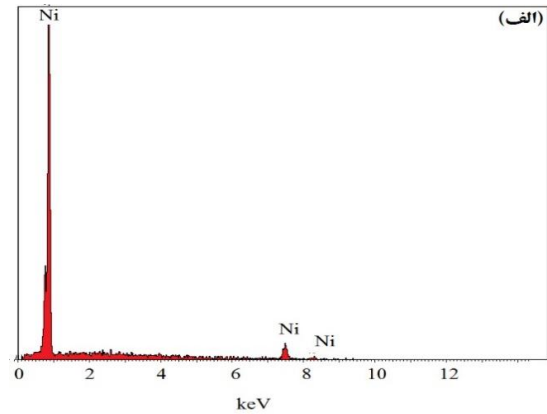
برای بررسی رفتار ترشوندگی پوشش‌های نیکل و نیکل-کبالت به دست آمده از شرایط مختلف رسوب‌دهی، آزمون زاویه تماس استاتیک بر روی سطح نمونه‌ها انجام شد. همان‌گونه که از شکل ۴-الف مشاهده می‌شود، زاویه تماس قطره آب بر روی پوشش نیکل مسطح  $79 \pm 0/2$  درجه است. با گذشت زمان حدود دو هفته، زاویه تماس آب با سطح این پوشش به  $98 \pm 0/3$  درجه افزایش یافت (شکل ۴-ب). این نتایج نشان می‌دهد که پوشش نیکل با ریخت مسطح قابلیت فوق‌آب‌گریزی را ندارد. دست‌یابی به رفتار فوق‌آب‌گریزی نیازمند انرژی سطحی پایین به همراه ساختار سلسله مراتبی میکرو-نانوساختار است. از این رو 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،  $10 \pm 0/3$  درجه به دست آمد (شکل ۴-ج). پوشش به دست آمده در یک مرحله رسوب‌دهی از حمام حاوی افزودنی دارای خاصیت آب‌دوستی است و قطرات آب به راحتی بر روی سطح این پوشش پخش می‌شوند. رفتار ترشوندگی در این حالت را می‌توان با استفاده از مدل ونزل توجیه نمود [۳۳]. در رابطه ۱ که توسط ونزل ارائه شده است،  $\theta_w$  زاویه تماس بر اساس مدل یانگ و  $\theta_w$  زاویه تماس بر اساس مدل ونزل است. این رابطه نشان می‌دهد که آنچه تحت عنوان فاکتور زیری سطح ( $r$ ) به صورت نسبت سطح واقعی به ظاهری تعریف می‌شود ( $r > 1$ ).



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

تشکیل پوشش با ساختار مشابه گل، طبق نظریه لایه کمبود یون فلزی (MIDL)<sup>۱۲</sup> [۳۲] قابل توضیح است. برای ایجاد ریخت گل مانند، مکانیزم رشد دو مرحله‌ای پیشنهاد می‌شود. در مرحله اول، جذب یون‌های فلزی و اصلاح‌کننده کریستال بر روی زیرلایه به طور هم‌زمان رخ می‌دهد. در قسمت‌هایی که یون فلزی جذب شده است، جوانه‌های اولیه نیکل-کبالت شکل می‌گیرد و در ادامه فرایند جوانه‌های ایجاد شده به وسیله پدیده تخلیه بار الکتریکی از نوک با نرخ بالا رشد می‌کنند. طبق نظریه MIDL در مرحله اول، اتم‌های فلزی تمایل دارند به نوک برآمدگی برسند. چنین رشدی سبب ایجاد میکرومخروط‌ها در سطح می‌شود. با ادامه فرایند رسوب‌دهی، جذب افزودنی در نوک مخروط‌ها نسبت به سایر مناطق بیش‌تر است، بنابراین افزودنی در نوک مخروط‌ها جذب می‌شود و مسیر رشد یون‌های فلزی را مسدود می‌کند. در این شرایط رشد هر می

اندازه‌گیری شد و مشخص شد که زاویه تماس این پوشش به میزان چشم‌گیری افزایش یافته است. زاویه تماس این نمونه پس از دو هفته  $137 \pm 0/2$  درجه به دست آمد (شکل ۴-د). این نتایج تایید می‌نماید که رفتار پوشش نیکل با ریخت مخروطی از فوق‌آب‌دوستی به آب‌گریزی تغییر یافته است. از سویی زاویه تماس پوشش نیکل با ریخت کاجی شکل میکرو-نانو ساختار در حالت اولیه  $5/2$  درجه به دست آمد (شکل ۴-ه). مشابه با پوشش میکرومخروطی نیکل با قرارگیری نمونه در معرض هوا به مدت دو هفته، زاویه تماس به میزان زیادی افزایش یافت. در این حالت قطرات آب بر روی سطح این نمونه به صورت کاملاً کروی قرار گرفتند و زاویه تماس حدود  $155/7 \pm 0/6$  درجه به دست آمد (شکل ۴-و). حضور قطرات نسبتاً کروی آب بر سطح پوشش نیکل، فوق‌آب‌گریز بودن پوشش را ثابت می‌نماید. اندازه زاویه تماس پوشش نیکل کاجی شکل میکرو-نانو ساختار از نمونه‌های نیکل میکرو-مخروطی و مسطح به مراتب بالاتر است. این رفتار ناشی از ساختار سلسه مراتبی میکرو-نانومتری پوشش نیکل است. به منظور بررسی رفتار ترشوندگی پوشش آلیاژی نیکل-کبالت، زاویه تماس استاتیک آب با سطح این پوشش بلافاصله پس از پوشش‌دهی و پس از گذشت دو هفته از پوشش‌دهی اندازه‌گیری شد. مشاهده شد که رفتار ترشوندگی پوشش آلیاژی نیکل-کبالت با گذشت زمان مشابه با پوشش‌های نیکل با ریخت شبیه میوه درخت کاج تغییر شگرفی می‌کند (شکل‌های ۵-الف و ۵-ب). زاویه تماس آب بر روی سطح این پوشش بلافاصله پس از پوشش‌دهی، بسیار کم و نزدیک به صفر و پس از گذشت دو هفته از پوشش‌دهی به میزان بالاتر از  $150$  درجه ( $158 \pm 0/4$  درجه) افزایش یافته است. پوشش نیکل-کبالت در مقایسه با پوشش نیکل تنها با استفاده از یک مرحله رسوب‌دهی در چگالی جریان  $20$  میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع قادر به ایجاد خاصیت فوق‌آب‌گریزی است. علت این رفتار را می‌توان به وجود ساختارهای گل‌مانند به همراه مخروط‌هایی با ابعاد میکرو و نانومتر که سبب شکل‌گیری ساختار سلسه مراتبی در این



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

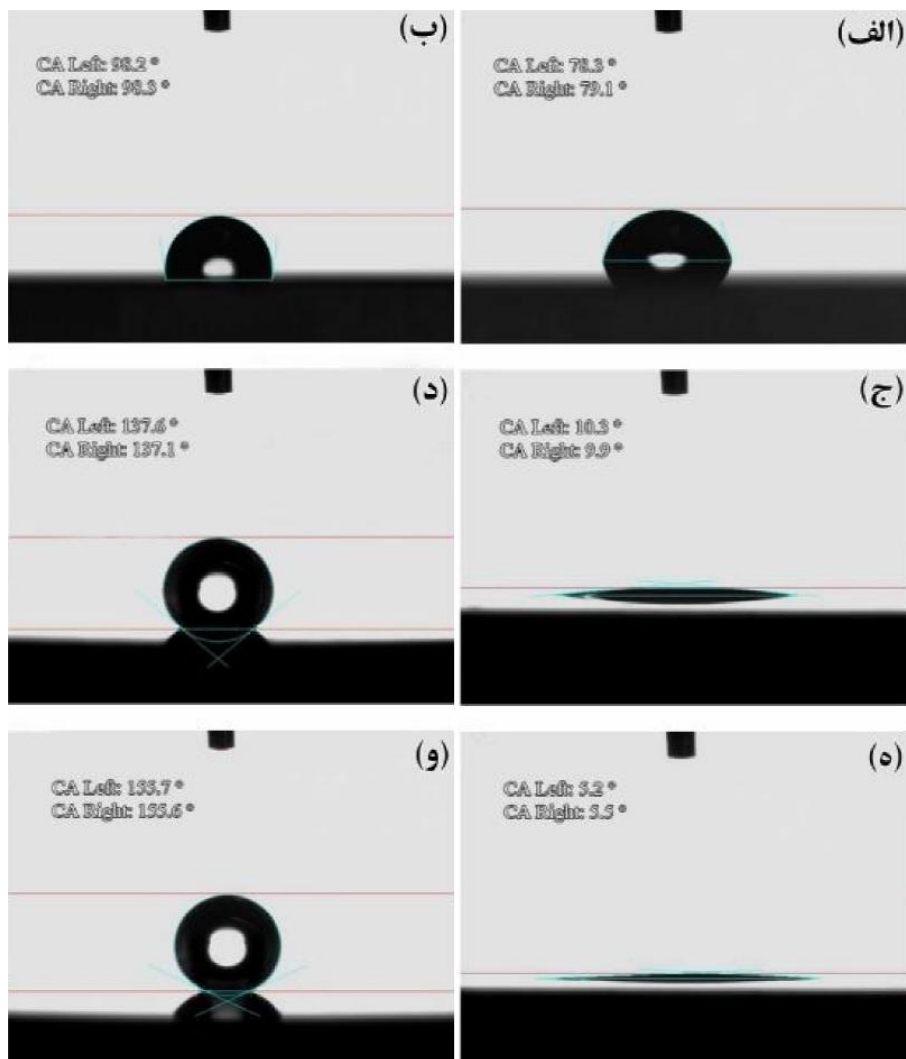
می‌تواند شدت رفتار ترشوندگی سطح را کنترل کند. این رابطه پیش‌بینی می‌کند که بر روی یک سطح آب‌گریز، افزایش زبری موجب افزایش زاویه تماس و آب‌گریز شدن بیش‌تر و درمورد یک سطح آب‌دوست، افزایش زبری موجب کاهش زاویه تماس و آب‌دوست شدن بیش‌تر سطح می‌شود [۳۴].

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_0 \quad (1)$$

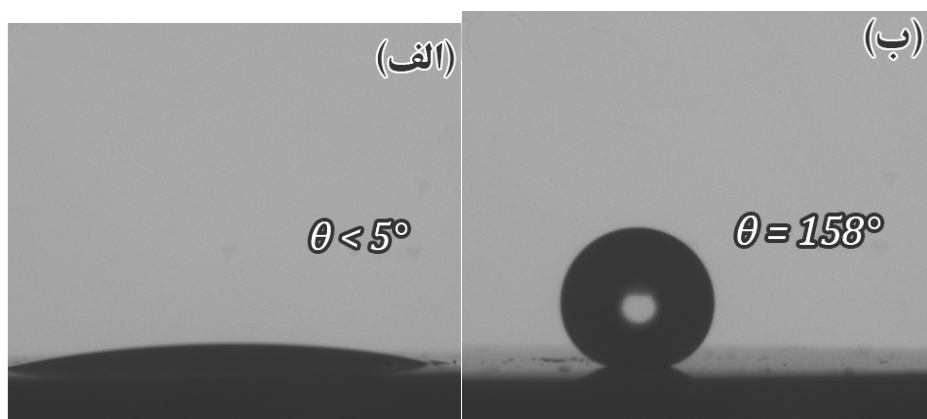
فلزات به‌طور معمول از انرژی سطحی بالایی برخوردار بوده، اساساً آب‌دوست هستند. از این‌رو افزایش زبری این سطوح، سبب افزایش آب‌دوستی آنها می‌شود. ایجاد پوشش نیکل با ریخت مخروطی سبب افزایش زبری سطح این پوشش می‌شود و این امر موجب کاهش زاویه تماس و آب‌دوست شدن پوشش نیکل با ریخت میکرو مخروطی شده است.

پس از قرارگیری پوشش نیکل میکرومخروطی در معرض هوا به مدت دو هفته، زاویه تماس این پوشش‌ها مجدداً





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



شکل ۵- تصاویر زاویه تماس آب بر روی الف) پوشش میکرو-نانوساختار نیکل- کبات و ب) پوشش میکرو- نانوساختار نیکل- کبات پس از دو هفته

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 پیش‌بینی می‌کند که فضای خالی بین زبری‌های سطحی توسط فاز گازی مانند هوا پر می‌شود و سطح تماس قطره آب با سطح زبر، کم‌تر از سطح صاف خواهد بود.

$$\cos \theta_{CB} = rf \cos \theta_0 - (1-f) \quad (2)$$

در رابطه ۲،  $f$  کسر سطح جامد در تماس با آب و  $\theta_0$  و  $\theta_{CB}$  به ترتیب زاویه تماس سطح صاف و سطح زبر می‌باشند. اندازه  $\theta$  با افزایش  $(1-f)$  افزایش خواهد یافت، این بدان معنا است که هوای گرفتار شده در شیارها می‌تواند سبب افزایش زاویه تماس و کاهش زاویه لغزش شود و از این طریق مانع نفوذ قطرات آب به سطح شود [۳]. جدول ۲ زوایای تماس نظری به‌دست آمده از مدل‌های ونزل و کاسی - باکستر و همچنین مقادیر تجربی به‌دست آمده از طریق اندازه‌گیری را نشان می‌دهد. زاویه تماس سطح صاف ( $\theta_0$ ) در روابط ۱ و ۲، از روی مسطح‌ترین سطح نیکل و نیکل - کبالت قابل دست‌یابی محاسبه شد. همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، اندازه زوایای تماس ونزل و مقادیر تجربی به‌میزان چشم‌گیری اختلاف دارند. اختلاف مقادیر به‌دست آمده نشان می‌دهد که سطوح فوق آب‌گریز به‌دست آمده از مدل ونزل پیروی نمی‌کنند. برای ارزیابی تطابق این سطوح با مدل کاسی - باکستر، کسر سطح جامد در تماس با مایع ( $f_s$ )، با استفاده از مدل‌سازی الگوهای زبری پوشش‌های نیکل و نیکل - کبالت اندازه‌گیری شد. با توجه به منحنی تجربی به‌دست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی و وجود پستی بلندی‌های مخروط مانند، این منحنی‌ها با در نظر گرفتن پارامترهایی هم‌چون میانگین ارتفاع، فاصله و عرض برآمدگی‌ها شبیه‌سازی شد.

با استفاده از این مدل‌سازی،  $f_s$  پوشش‌های نیکل و نیکل - کبالت به‌ترتیب، حدود ۰/۱ و ۰/۰۸ تخمین زده شد. با قرارگیری این کسر در رابطه ۲،  $\theta_{CB}$  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.

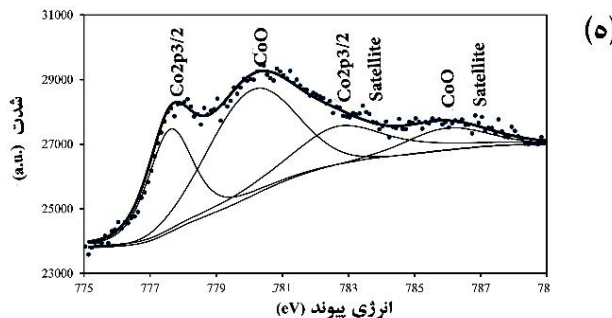
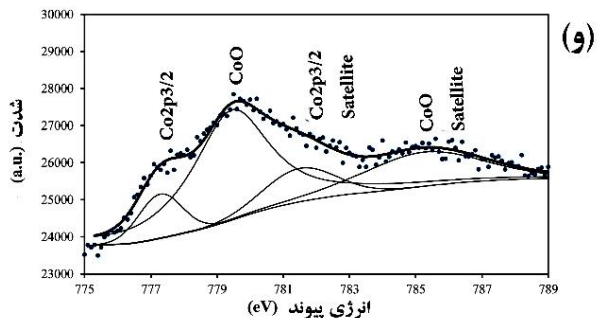
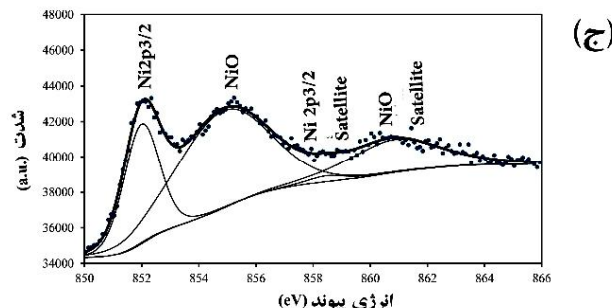
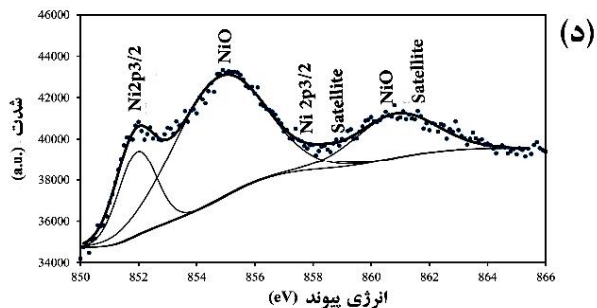
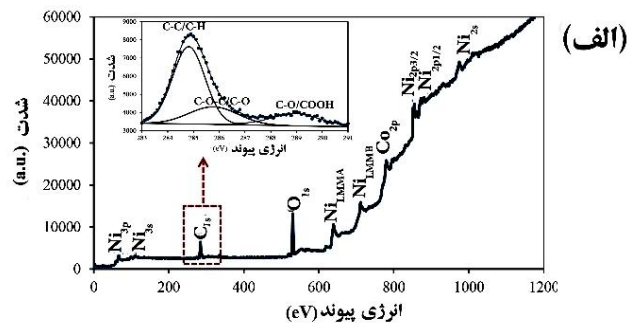
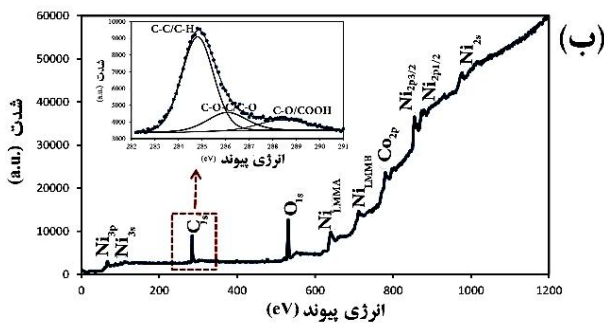
محاسبه نتایج آزمون ترشوندگی نشان می‌دهد که زاویه تماس آب با قرارگیری سطح پوشش در معرض هوا افزایش می‌یابد. برای توجیه این رفتار بایستی اصول آب‌گریزی مورد توجه قرار گیرد. تولید سطوح فوق آب‌گریز فلزی معمولاً از طریق دو مرحله ایجاد می‌شود، ابتدا ایجاد ساختار میکرو - نانومتر و سپس اصلاح شیمیایی سطح توسط مواد با انرژی آزاد سطحی پایین مانند ترکیبات فلئوئوردار و یا سیلیکونی. از آن‌جاکه ریخت پوشش‌های تولید شده با گذشت زمان تغییری نمی‌کند، به‌نظر می‌رسد که تغییر رفتار ترشوندگی این پوشش‌ها به‌علت تغییر در ترکیب شیمیایی سطح پوشش‌ها با گذشت زمان است. تاکنون، مطالعات محدودی برای بررسی مکانیزم انتقال رفتار ترشوندگی از حالت آب‌دوستی به فوق آب‌گریزی با قرارگیری سطح نمونه‌ها در هوا انجام شده است. اگرچه تلاش در جهت یافتن عامل اصلی انتقال رفتار ترشوندگی هم‌چنان در مرحله پژوهش است، اما مکانیزم‌های مختلفی در جهت توجیه این پدیده توسط پژوهشگران مختلف گزارش شده است. به‌طور مثال، گنگ و همکارانش [۲۶] گزارش نمودند که با قرارگیری پوشش نیکل در معرض هوا به‌مدت دو هفته، یک لایه سطحی از اکسید نیکل آب‌گریز بر روی سطح تشکیل می‌شود. 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 فوق آب‌گریزی اکسید آلومینیوم را وجود ساختار سلسله مراتبی (میکرو - نانومتری) و جذب هیدروکربن‌های موجود در اتمسفر طبیعی بر روی سطح نمونه گزارش نمودند. این پژوهشگران گزارش نمودند جذب هیدروکربن‌های موجود در محیط، سبب اصلاح سطح فلزی و کاهش کشش سطحی می‌شود. برای بررسی ترکیب سطحی

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

نمونه	زاویه تماس مدل ونزل (درجه)	زاویه تماس مدل کاسی-باکستر (درجه)	زاویه تماس تجربی (درجه)
پوشش فوق آب‌گریز نیکل	۶۹/۶	۱۵۱/۶	۱۵۵/۷
پوشش فوق آب‌گریز نیکل-کبالت	۶۵/۴	۱۵۴/۲	۱۵۸

پوشش‌های نیکل-کبالت، طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوایکس بر روی نمونه‌های تازه تولید شده و نمونه‌های نگهداری شده در هوا به مدت ۱۵ روز انجام شد. شکل‌های ۶-الف و ۶-ب طیف کامل از پوشش‌های نیکل-کبالت تازه تولید شده و نگهداری شده در هوا را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، 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 پوشش‌ها در هر دو حالت تنها شامل عناصر کربن، نیکل، کبالت و اکسیژن است. برای بررسی‌های دقیق‌تر، طیف‌های مربوط به عناصر کربن، نیکل و کبالت برای هر دو پوشش (تازه و نگهداری شده) تهیه شد. طیف مربوط به C1s نیز در شکل ۶-الف و ۶-ب قرار داده شده است. طیف مربوط به C1s با سه قله در انرژی پیوندهای ۲۸۴/۸، ۲۸۵/۳ و ۲۸۸/۶ الکترون ولت که به ترتیب C-C/C-H، C-O-C/C-O و COOH/C-O می‌باشند، منطبق است. قله اصلی در طیف کربن در انرژی پیوند ۲۸۴/۸ الکترون ولت واقع شده است که به زنجیره‌های 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٪ به میزان ۷۱٪ افزایش می‌یابد. گزارش شده است که زنجیره‌های هیدروکربنی C-C(H)، یک ترکیب غیر قطبی‌اند و به‌عنوان عامل آب‌گریز بر روی سطح عمل می‌کنند [۳۶]. برای سطوح جامد، یکی از عواملی که تمایل سطح به جذب مولکول‌های آب را افزایش می‌دهد، قطبیت سطح است. از این‌رو افزایش قطبیت سطح سبب افزایش ترشوندگی می‌شود و کاهش ترکیبات قطبی

بر روی سطوح منجر به کاهش ترشوندگی و یا افزایش زاویه تماس آب بر روی سطح می‌شود [۳۶]. طیف‌های Ni2p در شکل ۶-ج و ۶-د نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶-ج و ۶-د، می‌توان مشاهده نمود که در طیف مربوط به Ni2p برای هر دو پوشش، قله نیکل فلزی در انرژی پیوند ۸۵۲/۶ الکترون ولت واقع شده که مربوط به نیکل موجود در پوشش بوده، منطبق با نتایج سایر پژوهشگران است [۳۷، ۳۸]. قله مربوط به اکسید نیکل نیز در انرژی پیوند ۸۵۴/۶ الکترون ولت مشاهده می‌شود. پس از نگهداری نمونه‌ها در هوا به مدت ۱۵ روز، از شدت قله مرتبط با نیکل فلزی به میزان زیادی کاسته شده، قله مربوط به اکسید نیکل به میزان زیادی افزایش یافته است. شکل‌های ۶-ه و ۶-و طیف مربوط به Co2p را نشان می‌دهد. به‌طور مشابه، در طیف مربوط به کبالت با گذشت زمان از شدت قله مربوط به کبالت فلزی در انرژی پیوند ۷۷۸/۱ الکترون ولت کاسته شده، به‌شدت قله اکسید کبالت در انرژی پیوند ۷۸۰/۱ الکترون ولت افزوده شده است. این نتایج حاکی 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 لایه اکسید سطحی نمی‌تواند عامل اصلی کاهش انرژی سطحی باشد [۳۹]. با توجه به مطالب بالا، می‌توان بیان نمود که تغییر در میزان هیدروکربن C-C(H) می‌تواند به‌میزان چشم‌گیری ترشوندگی سطح را تغییر دهد. با نگهداری پوشش در محیط به مدت دو هفته، جذب هیدروکربن‌های موجود در اتمسفر معمولی بر روی سطح پوشش، سبب کاهش تغییر انرژی سطح می‌شود و شرط دوم برای ایجاد رفتار فوق آب‌گریزی بر روی سطح پوشش با ساختار سلسله مراتبی (میکرو-نانومتری) فراهم

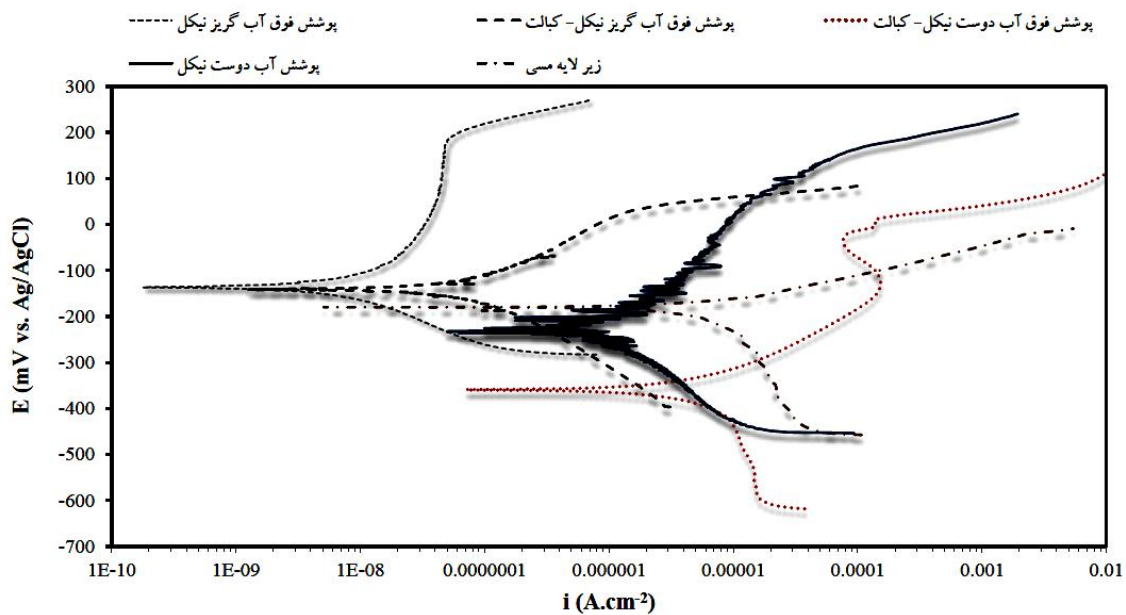


شکل ۶- طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس بر روی پوشش نیکل - کبالت: الف) طیف کامل از پوشش تازه تولید شده، ب) طیف کامل از پوشش پس از دو هفته، ج) Ni 2p پوشش تازه، د) Ni 2p پوشش پس از دو هفته، ه) Co 2p پوشش تازه و و) طیف Co 2p پوشش پس از دو هفته

### ۳-۳- مقایسه رفتار خوردگی پوشش‌ها

شکل ۷ منحنی‌های پلاریزاسیون Tafel پوشش‌های نیکل، نیکل-کبالت و زیرلایه مسی با آماده سازی پولیش مکانیکی در محلول NaCl ۳/۵٪ در دمای محیط را نشان می‌دهد. پارامترهای الکتروشیمیایی با استفاده از روش برونیابی Tafel استخراج و در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۷ و داده‌های نشان داده شده در جدول ۳ مشاهده می‌شود که چگالی جریان خوردگی هر دو نمونه در حالت فوق آب‌گریز نسبت به حالت فوق آب‌دوست به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است. همان‌گونه که از شکل ۷ مشخص است، منحنی پلاریزاسیون

می‌شود. گفتنی است که این هیدروکربن‌ها تقریباً در تمامی محیط‌ها یافت می‌شوند. حتی درون اتمسفرهای کاملاً کنترل شده، غلظت این ترکیبات آلی در هوا معمولاً در حد چند قسمت در میلیون، ppm، است. از این رو در پژوهش‌های ترشوندگی، جلوگیری از جذب این ترکیبات بر روی سطوح فلزی تقریباً امکان‌پذیر نیست. به همین خاطر بر روی سطح پوشش تازه تولید شده نیز جذب این ترکیبات آلی رخ داده است. اما به نظر می‌رسد برای کاهش انرژی سطحی برای حصول فوق آب‌گریزی نیاز به جذب بیشتری از آن‌هاست [۳۹].



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

جدول ۳- پارامترهای خوردگی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون تافل

$E_{corr}$ (mV vs. Ag/AgCl)	$i_{corr}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$i_{pass}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	نمونه
-۱۸۰	۸	-	زیرلایه مسی
-۲۳۰	۰/۵	-	نیکل میکرو- نانو ساختار اولیه
-۱۴۰	-	۰/۰۶	پوشش فوق آب‌گریز نیکل
-۳۶۰	۸	-	پوشش فوق آب‌دوست نیکل - کبات
-۱۴۲	۰/۰۸	-	پوشش فوق آب‌گریز نیکل - کبات

۰/۰۸ میکروآمپر بر سانتی‌مترمربع است که تقریباً ۱۰۰ برابر کم‌تر از پوشش نیکل-کبات اولیه و زیرلایه مسی اولیه است. هم‌چنین پتانسیل خوردگی با فوق آب‌گریز شدن سطح پوشش به سمت مقادیر نجیب منتقل شده است. بهبود مقاومت خوردگی را می‌توان به وجود پستی و بلندهای سطح فوق آب‌گریز نسبت داد که باعث حبس هوا بین فرورفتگی‌ها می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حضور لایه نازک فوق آب‌گریز روی سطحی که در معرض محلول خورنده قرار دارد، به میزان قابل توجهی می‌تواند از طریق هوای به دام افتاده در بین زبری‌های روی سطح، تماس محلول با سطح را کاهش دهد و از نفوذ آب و یون‌های مهاجم کلراید ( $Cl^-$ ), که عامل پیشرفت خوردگی

تافل مربوط به زیرلایه مسی و پوشش نیکل - کبات اولیه، رفتار آندی فعال از خود نشان می‌دهند. این در حالیست که پوشش‌های نیکل میکرو- نانو ساختار اولیه و پوشش نیکل - کبات فوق آب‌گریز، رفتار شبه روئین و پوشش فوق آب‌گریز نیکل رفتار روئین نشان می‌دهند. چگالی جریان روئین پوشش فوق آب‌گریز نیکل حدود ۰/۰۶ میکروآمپر بر سانتی‌مترمربع است که تقریباً ۱۰ برابر کم‌تر از پوشش نیکل اولیه و ۱۰۰ برابر کم‌تر از زیرلایه مسی است. این نتایج نشان می‌دهد که پوشش فوق آب‌گریز نیکل مقاومت به خوردگی بسیار خوبی در مقایسه با پوشش اولیه نیکل از خود نشان داده است. چگالی جریان خوردگی پوشش فوق آب‌گریز نیکل - کبات حدود

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

به منظور بررسی بیش تر رفتار خوردگی پوشش های به دست آمده، آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول NaCl ۳/۵٪ در پتانسیل مدار باز صورت گرفت. منحنی های نایکویست<sup>۱۴</sup> و باد- فاز زیرلایه مس و پوشش های نیکل در دو حالت فوق آب دوست و فوق آب گریز در شکل های ۸- الف و ۸- ب و منحنی های نایکویست و باد- فاز مربوط به پوشش های نیکل- کبالت فوق آب دوست و فوق آب گریز 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 منحنی های نایکویست به دست آمده از نمونه های مورد بررسی به جز پوشش فوق آب گریز 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 اجزای زیر است:  $R_s$  یا مقاومت جبران ناپذیر محلول که مربوط به مقاومت حجم الکترولیت آزمون، بین الکتروود کاری و الکتروود مرجع است،  $R_{ct}$  یا مقاومت انتقال بار و  $CPE^{15}$  یا عنصر فاز ثابت که بیانگر چیدمان بار در فصل مشترک بین سطح نمونه و الکترولیت (لایه دوگانه الکترونیکی) است. مقادیر محاسبه شده اجزای مدار معادل در جدول ۴ خلاصه شده است. از آنجایی که واکنش های الکتروشیمیایی در فصل مشترک پوشش/ محلول پیچیده اند، شبیه سازی EIS<sup>۱۶</sup> نیاز به استفاده از اجزای مدار پیچیده هم چون CPE دارد که اغلب جایگزین ظرفیت خازنی ( $C_{dl}$ ) می شود. امپدانس CPE توسط رابطه ۳ به دست می آید [۴۰].

$$Z = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (3)$$

در رابطه ۳،  $Z$  امپدانس،  $Y_0$  ادمیتانس CPE ( $F \cdot \text{secn}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) یا  $\omega$  فرکانس زاویه ای و  $n$  توان تجربی CPE (همیشه بین -۱ و ۱) است. بسته به مقدار  $n$ ، مفهوم فیزیکی

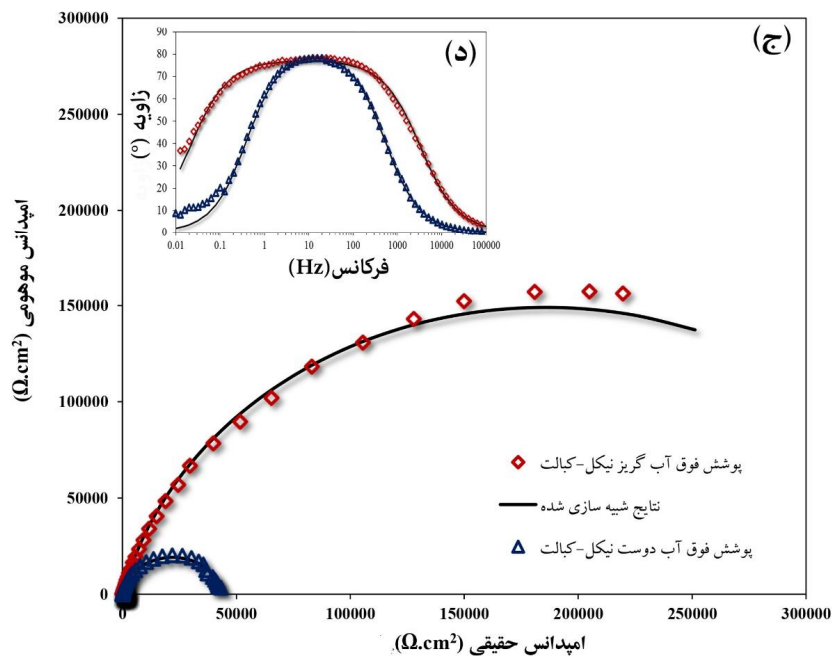
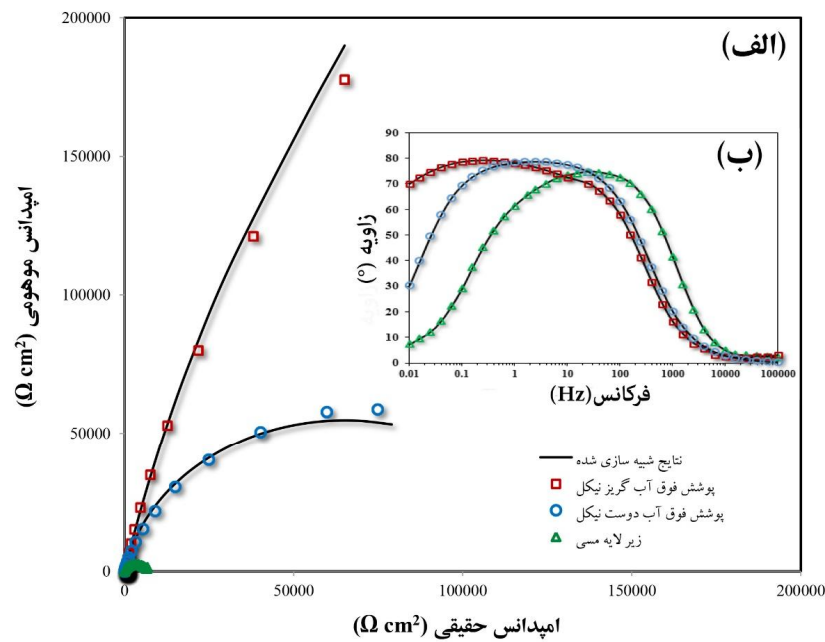
CPE متفاوت است. بدین ترتیب که  $n=1$  مربوط به خازن خالص است و  $n=0$  مربوط به مقاومت خالص و  $n=-1$  مربوط به سلف خالص است. انحراف امپدانس از رفتار خازنی خالص می تواند به وسیله غیر یکنواختی در پوشش و یا زبری سطح توضیح داده شود [۴۱، ۴۲]. با توجه به منحنی نایکویست و باد- فاز پوشش فوق آب گریز نیکل، وجود 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 در فرکانس های کم تر است. مدار معادل به دست آمده برای پوشش فوق آب گریز نیکل با توجه به مقادیر تجربی حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس در شکل ۹- ب ارائه شده است که در آن  $R_s$  مقاومت محلول،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار،  $R_f$  مقاومت لایه نازک اکسیدی تشکیل شده،  $CPE_{dl}$  و  $CPE_f$  عنصرهای فاز ثابت که به ترتیب نشان دهنده ظرفیت لایه دوگانه و لایه نازک اکسیدی است.

با توجه به شکل ۸ و داده های مربوط به جدول ۴ مشاهده می شود که مقاومت پلاریزاسیون 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 پلاریزاسیون 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 حباب های هوا در پستی و بلندی های سطح را عامل ایجاد حالت شبه پایدار مطابق با رابطه ۴ بیان نمودند.

$$\cos \theta \leq \frac{f_1 - 1}{\gamma - f_1} \quad (4)$$

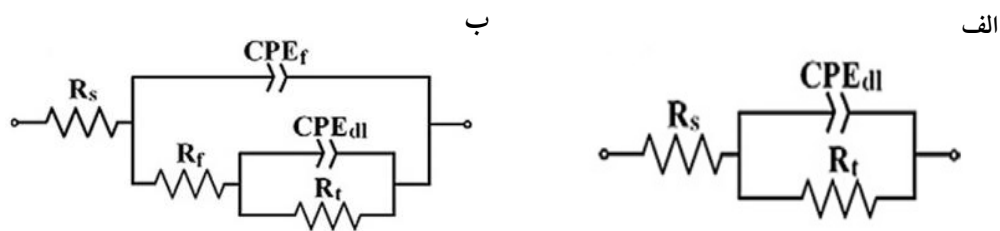
در این رابطه  $\theta$  زاویه تماس،  $\gamma$  نرخ زبری سطح و  $f_1$  کسر فصل مشترک جامد/ مایع در تماس با قطره را نشان می دهد. براساس این رابطه، چنانچه  $\theta$  بزرگ تر از ۹۰ درجه باشد، حباب های هوا می توانند در فصل مشترک جامد/ مایع محبوس شوند. شکل ۱۰- الف و ۱۰- ب زاویه تماس آب با سطح پوشش فوق آب گریز نیکل و نیکل- کبالت را به ترتیب پس از انجام



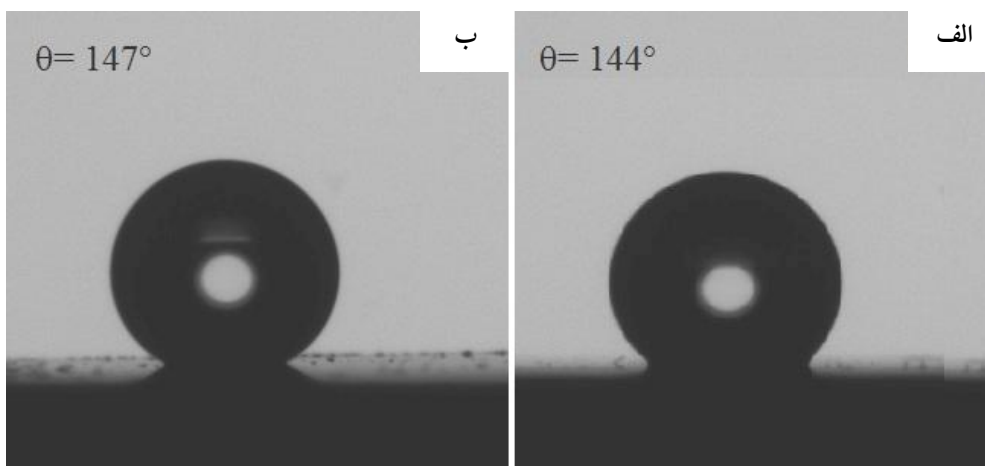
شکل ۸- نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی: الف) منحنی نایکوئیست و ب) منحنی باد-فاز مربوط به زیرلایه مسی، پوشش فوق آب‌دوست و فوق آب‌گریز نیکل در محلول ۰.۳٪ NaCl (ج) منحنی نایکوئیست و د) منحنی باد-فاز مربوط به پوشش فوق آب‌دوست و فوق آب‌گریز نیکل-کیالت در محلول ۰.۳٪ NaCl

محبوس شده است. هم‌چنین گزارش شده است، زمانی که  $\theta$  بزرگ‌تر از ۹۰ درجه باشد، امکان جذب گونه‌های خورنده از قبیل یون  $\text{Cl}^-$  بر روی سطح جامد کاهش می‌یابد و در نتیجه مقاومت خوردگی به‌میزان بالایی افزایش می‌یابد. بنابراین، بر

آزمون EIS (به مدت ۳۰ دقیقه) نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، زاویه تماس پوشش نیکل و نیکل-کیالت به ترتیب حدود ۱۴۴ و ۱۴۷ درجه است. به نظر می‌رسد که یک لایه هوا در میان زبری‌های پوشش‌های سلسله مراتبی پایه نیکل



شکل ۹- مدارهای معادل به دست 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

جدول ۴- پارامترهای به دست آمده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

$R_{ct}$ ( $k\Omega cm^2$ )	$n$	$CPE_{dl}$ ( $\mu S s^n cm^{-2}$ )	$R_f$ ( $k\Omega cm^2$ )	$n$	$CPE_f$ ( $\mu S s^n cm^{-2}$ )	$R_s$ ( $\Omega cm^2$ )	نمونه
۷/۱	۰/۸۶	۱۴/۴	-	-	-	۴/۱	زیر لایه مسی
۱۰۸/۷	۰/۸۸	۷۱	-	-	-	۱۴/۹	نیکل میکرو- نانو ساختار اولیه
۸۳۵/۵	۰/۹۶	۱۱/۷	۱/۷	۰/۸۹	۵۲/۹	۲۴/۵۳	پوشش فوق آب‌گریز نیکل
۴۳/۹	۰/۹	۱۰/۹	-	-	-	۶۰/۱	پوشش فوق آب‌دوست نیکل-کبالت
۳۹۰/۱	۰/۸۶	۱۴/۵	-	-	-	۱۳/۳	پوشش فوق آب‌گریز نیکل-کبالت

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

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

#### ۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، پوشش‌های نیکل و نیکل-کبالت با ریخت‌های مختلف با کنترل فرایند رسوب‌دهی الکتریکی تولید



تولید شد.

الکتروشیمیایی نشان داد که تغییر رفتار ترشوندگی از حالت آب دوستی به آب گریزی، مقاومت به خوردگی پوشش نیکل را ۱۰ برابر و پوشش نیکل-کبالت را ۱۰۰ برابر افزایش داده است.

۵. پوشش فوق آب گریز نیکل از مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به پوشش فوق آب گریز نیکل-کبالت برخوردار است.

۲. رفتار پوشش های پایه نیکل با ساختار سلسله مراتبی از فوق آب دوستی به فوق آب گریزی با قرارگیری نمونه ها در محیط طبیعی به مدت ۲ هفته تغییر یافت.

۳. پوشش های فوق آب گریز به دست آمده، از مقاومت به خوردگی بسیار بالایی برخوردار بودند.

۴. آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس

## واژه نامه

1. superhydrophilic
2. superhydrophobic
3. phase separation
4. wet chemical
5. colloid assembly
6. lithography
7. layer by layer
8. hierarchical

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

1. 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.
2. Ma, M. and Hill, R.M., "Superhydrophobic Surfaces", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 11, pp. 193-202, 2006.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.

- 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
15. 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.
  16. Barthlott, W. and Neinhuis, C., "Purity of the sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces", *Planta*, Vol. 202, pp. 1-8, 1997.
  17. 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.
  18. 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.
  19. 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.
  20. 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.
  21. 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  $\alpha$ -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.
  26. 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  $\text{Sn}^{2+}$  in Electrolyte", *Electrochimica Acta*, Vol. 125, pp.573-579, 2014.
  33. 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.
  37. 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.
  38. 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

- 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.
40. 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.
42. 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.
43. 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.