

# تاثیر چگالی جریان پوشش دهی بر خاصیت فوق آبگریزی و مقاومت به خوردگی پوشش رسوب الکتریکی نیکل

سمانه اسماعیل زاده، کیوان رئیسی و فخرالدین اشرفی زاده

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

( دریافت مقاله ۹۳/۱۰/۰۵ - پذیرش مقاله : ۹۴/۰۱/۳۰ )

## چکیده

هدف از پژوهش حاضر، بررسی تاثیر چگالی جریان پوشش دهی بر خواص فوق آبگریزی و مقاومت به خوردگی پوشش های نیکل حاصل شده به روش رسوب دهی الکتریکی است. برای این منظور، پوشش های نیکل با ساختار سلسله مراتبی میکرو-نانو به روش رسوب دهی الکتریکی روی زیرلایه مس در دو چگالی جریان ۱۰ و  $20 \text{ mA/cm}^2$  تشکیل شد. مورفولوژی این پوشش ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ارزیابی شد. تصاویر به دست آمده نشان داد که ساختار پوشش متشکل از مخروط های میکرو و نانو است و اندازه مخروط های میکرو با افزایش چگالی جریان کاهش می یابد. بافت نسبی پوشش ها توسط الگوی پراش پرتوی ایکس و توپوگرافی آن ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش چگالی جریان پوشش دهی، بافت پوشش از (۲۲۰) به (۳۱۱) تغییر می کند و میزان زبری متوسط سطح پوشش نیز به میزان کمی کاهش می یابد. با اندازه گیری زاویه تماس آب روی سطح پوشش ها مشاهده شد که قرار دادن هر دو پوشش بلافاصله پس از پوشش دهی در هوا و دمای اتاق سبب تغییر خاصیت ترشوندگی آن ها از فوق آبدوستی به فوق آبگریزی به دلیل تشکیل لایه اکسید نیکل روی سطح پوشش شده که سبب کاهش انرژی سطحی می شود. همچنین رفتار خوردگی پوشش ها توسط آزمون های پلاریزاسیون تافل و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون های خوردگی تاثیر آبگریزی را بر افزایش مقاومت به خوردگی پوشش های نیکل نشان داد و مشاهده شد که پوشش تولید شده در چگالی جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  نسبت به پوشش دیگر از مقاومت پلاریزاسیون بیشتری برخوردار است. واژه های کلیدی: فوق آبگریز، رسوب دهی الکتریکی، پوشش نیکل، مورفولوژی سطح، سلسله مراتبی.

## Effect of Deposition Current Density on Superhydrophobicity Characteristic and Corrosion Resistance of Nickel Electrodeposited Coating

S. Esmailzadeh, K. Raeissi and F. Ashrafizadeh

Materials Engineering Department, Isfahan University of Technology

(Received 26 December 2014, accepted 19 April 2015)

### Abstract

The purpose of this work is to investigate the effect of deposition current density on superhydrophobicity characteristic and corrosion resistance of nickel electrodeposited coating. Nickel coating with hierarchical structure was fabricated on copper substrate by electrodeposition process at current density of (10 and 20)  $\text{mA/cm}^2$ . The surface morphology of electrodeposited nickel coatings was examined by scanning electron microscope which showed that the coating structure consisted of micro and nano shaped cones and the size of micro cones decreased by increasing the current density. The relative texture of the coatings was also determined by X-ray diffraction pattern. The results showed that the relative texture direction changed from (220) to (311) by increasing the current density from 10 to 20  $\text{mA/cm}^2$ . The surface topography studies by atomic force microscope showed decrease in surface roughness by increasing the current density. The wet angle measurement results showed that the wettability of nickel coatings varied from super-hydrophilicity to super-hydrophobicity by exposing the coating in air at room temperature. The reason of this behavior is the formation of NiO on the surface of rough nickel film which decreased the surface energy. The corrosion behavior of the coatings was evaluated in 3.5wt% NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization tests. Results revealed the positive effect of hydrophobicity on increase in corrosion resistance of coatings and it was shown that the coating formed at 20  $\text{mA/cm}^2$  had higher polarization resistance compared to other coating.

**Keywords:** Superhydrophob, Electrodeposition, Nickel coating, Surface morphology, Hierarchical.

**E-mail of corresponding author:** s.esmailzadeh68@gmail.com

## مقدمه

ساختارهای سلسله مراتبی میکرو و نانو توسط روش رسوب‌دهی الکتریکی انجام شده است [۸ و ۱۰]. وانگ و همکارانش پوشش نانو ساختار مس را به روش رسوب‌دهی الکتریکی روی زیرلایه مسی تولید کردند. سپس با قرار دادن پوشش در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت، لایه‌ای از اکسید مس روی سطح آن تشکیل داده و مشاهده کردند که در ابتدا این پوشش فوق آبدوست است ولی پس از قرار دادن آن به مدت ۳ هفته در دمای اتاق زاویه خیس‌شوندگی سطح از صفر (فوق آبدوست) به  $156^{\circ}$  (فوق آبریز) تغییر کرد. آنها علت این تغییر رفتار را جذب فیزیکی مولکول‌های اکسیژن در محل عیوب لایه سلسله مراتبی اکسید مس پیشنهاد کردند [۱۱]. همچنین گروهی دیگر پوشش نیکل فوق آبریز با ساختار سلسله مراتبی میکرو-نانو را توسط رسوب‌دهی الکتریکی تولید کرده و مشاهده کردند که با کنترل اندازه مخروط‌های روی سطح می‌توان رفتار خیس‌شوندگی پوشش را از فوق آبدوستی به فوق آبریزی تغییر داد [۱۰]. شی و همکارانش به منظور بالا بردن مقاومت به خوردگی سطح آلیاژ منیزیم AZ91، روش رسوب‌دهی الکتریکی و به دنبال آن اصلاح شیمیایی سطح را بررسی کردند و مشاهده کردند که این سطح علاوه بر داشتن مقاومت به سایش بسیار خوب و پایداری شیمیایی بالا، از مقاومت به خوردگی خوبی در مقایسه با آلیاژ منیزیم بدون پوشش برخوردار است [۱۲]. در همین راستا، خرسند و همکارانش پوشش نیکل فوق آبریز را روی زیرلایه مس تولید کرده و مشاهده کردند که مقاومت به خوردگی پوشش به صورت قابل توجهی با تقویت فوق آبریزی افزایش یافته است [۸].

تاکنون تحقیقات زیادی در زمینه تولید پوشش‌های فوق آبریز فلزی و پلیمری روی زیرلایه‌های مختلف انجام شده است ولی در اغلب این تحقیقات پس از تولید پوشش به روش رسوب‌دهی الکتریکی، از مواد با انرژی سطحی کم به منظور فوق آبریز کردن سطح استفاده شده است. با

در سال‌های اخیر، سطوح فوق آبریز با زاویه خیس‌شوندگی بیشتر از  $150^{\circ}$  مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. این سطوح دارای خواص منحصر به فردی نظیر دفع آب، مقاوم بودن در برابر خوردگی و خود تمیزشوندگی هستند [۱، ۲ و ۳]. دو عامل مهم در ساخت سطح فوق آبریز، حضور ساختارهای سلسله مراتبی میکرو-نانو روی سطح و انرژی سطحی پایین است [۴ و ۵]. در واقع ایجاد زبری روی سطح باعث افزایش مساحت شده و به دنبال آن انرژی سطحی کاهش می‌یابد. بنابراین انرژی سطحی پایین به عنوان فاکتور اصلی در فوق آبریز شدن سطح ارزیابی می‌شود و زبری عامل تشدید کننده آن است [۶].

به طور کلی از دو روش برای ساخت سطوح فوق آبریز استفاده می‌شود: روش اول، ایجاد یک سطح زبر با ساختارهای میکرو و نانو روی موادی با انرژی سطحی پایین و روش دوم، اصلاح یک سطح زبر توسط مواد با انرژی سطحی پایین است. روش اول اگرچه یک روش تک مرحله‌ای است ولی به مواد کمی محدود می‌شود. تعدادی از روش‌هایی که تا به حال برای تولید سطوح زبر در روش دوم استفاده شده شامل اچ پلاسمایی<sup>۱</sup>، اکسیداسیون آندی<sup>۲</sup>، رسوب بخار شیمیایی<sup>۳</sup>، جدایش فاز<sup>۴</sup>، سل ژل<sup>۵</sup> و رسوب‌دهی الکتریکی<sup>۶</sup> است. در این روش‌ها وجود شرایط سخت تولید، استفاده از مواد گران‌قیمت و فرآیندهای چند مرحله‌ای و پیچیده سبب محدودیت در کاربرد آنها شده است [۵، ۷، ۸ و ۹]. بنابراین تلاش‌های زیادی جهت تولید سطوح فوق آبریز توسط روشی تک مرحله‌ای، ساده و کم هزینه صورت گرفته است. به عنوان مثال، به تازگی تولید سطوح مسی با

<sup>1</sup>Plasma Etching<sup>2</sup>Anodic Oxidization<sup>3</sup>Chemical Vapor Deposition<sup>4</sup>Phase Separation<sup>5</sup>Sol-gel Method<sup>6</sup>Electrodeposition

آلومینا ( $Al_2O_3$ ) با اندازه ذرات  $0.05$  میکرومتر روی نمد انجام شد. نمونه‌ها پس از پولیش با آب و الکل شسته شده و در معرض هوای گرم خشک شدند. پس از این مرحله چربی‌زدایی نمونه‌ها به مدت  $30$  دقیقه تحت عملیات اولتراسونیک در اتانول انجام شد و با اعمال جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  به مدت یک دقیقه در محلول حاوی  $70$  گرم بر لیتر  $Na_2CO_3$ ،  $10$  گرم بر لیتر KOH و  $10$  گرم بر لیتر سدیم دودسیل سولفات ( $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ) الکتروپولیش شده و پس از شستشو با آب دو بار تقطیر به مدت  $20$  ثانیه در محلول  $20$  درصد حجمی HCl فعال‌سازی شدند و پس از شستشو با آب مقطر، بلافاصله در حمام پوشش‌دهی قرار گرفتند. ترکیب شیمیایی حمام شامل یک مول بر لیتر  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  برای تامین کردن یون نیکل،  $0.5$  مول بر لیتر  $H_3BO_3$  جهت ثابت نگه داشتن pH حمام و  $1/5$  مول بر لیتر اتیلن دی‌آمونیم کلرید ( $C_2H_{10}Cl_2N_2$ ) به عنوان اصلاح کننده بود که در داخل آب دو بار تقطیر حل شدند. در طول رسوب دهی، دمای حمام  $60^\circ C$  بود و pH حمام توسط آمونیوم هیدروکسید ( $NH_4OH$ ) در مقدار  $4$  ثابت نگه داشته شد.

به منظور بررسی تأثیر چگالی جریان اعمالی و ایجاد زبری‌های مناسب در مقیاس میکرومتر، فرآیند رسوب‌دهی در چگالی جریان‌های  $10$  و  $20 \text{ mA/cm}^2$  و زمان‌های پوشش‌دهی به ترتیب  $1200$  و  $600$  ثانیه انجام شد و بلافاصله پس از آن چگالی جریان  $50 \text{ mA/cm}^2$  و زمان پوشش دهی  $60$  ثانیه برای تولید زبری‌های مناسب در ابعاد نانو روی میکرو زبری‌ها اعمال شد.

از آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۱</sup> به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها بهره گرفته شد. این آزمون‌ها با استفاده از دستگاه گالوانواستات/پتانسیواستات EG&G مدل 263A و رسپانسر امپدانس EG&G مدل 1250 و درون محلول خورنده  $3/5$ ٪ کلرید سدیم (درصد وزنی) انجام شدند.

اینکه روش رسوب‌دهی الکتریکی و اصلاح سطح پوشش به مرور زمان جهت رسیدن به فوق آبریزی، روشی ساده‌تر و ارزان‌تر است ولی به تازگی در تحقیقات محدودی از این روش جهت تولید پوشش‌های فوق آبریز استفاده شده است. این تحقیقات بیشتر به تولید و بررسی خواص خیس‌شوندگی پوشش‌های به دست آمده با این روش پرداخته‌اند و در رابطه با تأثیر شرایط رسوب‌دهی مانند چگالی جریان پوشش‌دهی بر خواص فوق آبریزی و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها تحقیقات بسیار محدودی صورت گرفته است. با توجه به اینکه براساس مطالعات صورت گرفته در رابطه با پوشش‌های نیکل گزارشی ارایه نشده است، هدف این پژوهش تولید پوشش فوق آبریز نیکل به روش رسوب‌دهی الکتریکی روی زیرلایه مسی و مطالعه اثر چگالی جریان بر خواص فوق آبریزی و مقاومت به خوردگی این پوشش قرار گرفت. این کار طی یک روش تک مرحله‌ای از طریق افزودن عامل اصلاح‌کننده به حمام و بدون استفاده از هیچ‌گونه مواد با انرژی سطحی پایین انجام شد. از آنجا که بر اساس تحقیقات اخیر، مورفولوژی، ریزساختار و خواص مغناطیسی رسوبات نیکل به شدت به چگالی جریان رسوب‌دهی وابسته است [۱۳]، لذا جهت بررسی تأثیر چگالی جریان رسوب‌دهی، پوشش فوق آبریز نیکل با ساختار سلسله مراتبی در چگالی جریان‌های متفاوت تولید شد. سپس مورفولوژی، زبری، بافت سطح، زاویه خیس‌شوندگی و رفتار خوردگی پوشش مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

### روش تحقیق

به منظور رسوب‌دهی نیکل روی زیرلایه مسی، ابتدا دیسک‌هایی از جنس مس با مساحت  $1/54 \text{ cm}^2$  و به قطر  $1/4 \text{ cm}$ ، به روش پولیش مکانیکی به ترتیب توسط سنباده با شماره‌های  $80$ ،  $240$ ،  $320$ ،  $600$ ،  $1200$  و  $2400$  آماده‌سازی شدند و پولیش نهایی نمونه‌ها به وسیله پودر

بر سانتی‌متر مربع را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر مشاهده می‌شود که پوشش نیکل تشکیل شده در هر دو چگالی جریان، از آرایش مخروطی شکل در مقیاس میکرو تشکیل شده است. ارتفاع متوسط مخروط‌ها و عرض آن‌ها در فاصله نصف ارتفاع بلندترین مخروط توسط نرم افزار اندازه‌گیری شد و مقادیر آن به ترتیب برای چگالی جریان  $10 \text{ mA/cm}^2$ ،  $1$  و  $0.6$  میکرومتر و برای چگالی جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$ ،  $0.7$  و  $0.4$  میکرومتر به دست آمد.

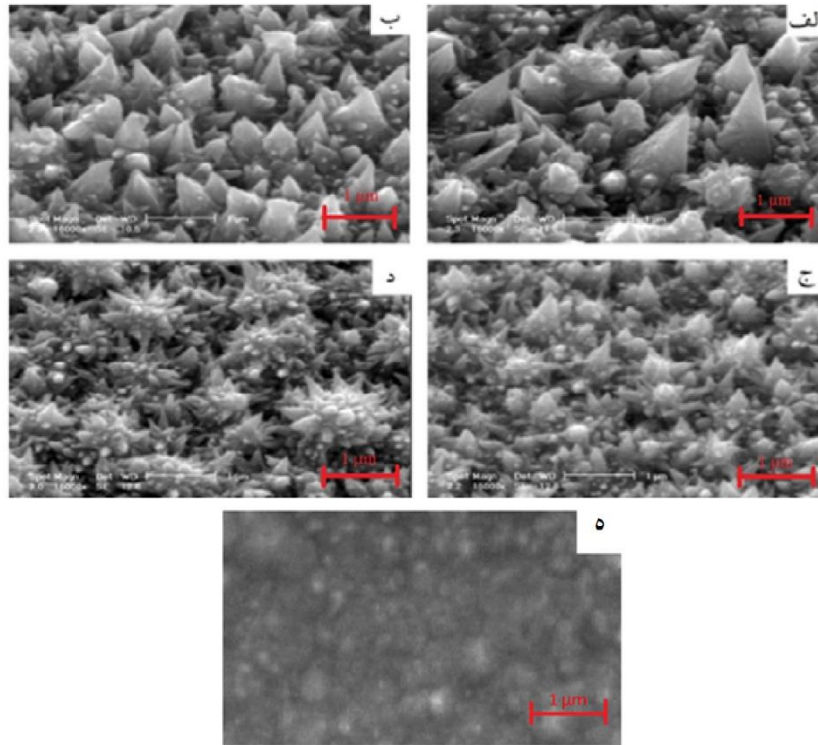
تصاویر ۱- (ج) و (د) مربوط به پوشش نیکل رسوب داده شده در طی دو مرحله اعمال جریان است. با توجه به این تصاویر در مرحله اول با اعمال چگالی جریان‌های  $10$  و  $20 \text{ mA/cm}^2$  به ترتیب به مدت  $1200$  و  $600$  ثانیه، سطح پوشش با آرایشی از مخروط‌های میکرومتری پوشیده شده است و بلافاصله پس از آن با اعمال چگالی جریان  $50 \text{ mA/cm}^2$  به مدت  $60$  ثانیه آرایشی از نانو مخروط‌ها به صورت اتفاقی بر سطح میکرو مخروط‌ها پراکنده شده است. از طرفی سطح پوشش نیکل بدست آمده با ساختار میکرو-نانو در چگالی جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  بطور کامل از برآمدگی‌هایی شبیه به میوه درخت کاج و دارای قطر متوسط تقریباً یک میکرون پوشیده شده است و در بزرگنمایی بیشتر، روی هر یک از این برآمدگی‌های میکرونی ساختارهای زیاد مخروطی شکل در ابعاد نانو دیده می‌شود که قطر آن‌ها از ده‌ها تا صدها نانومتر متغیر است [۸]. مورفولوژی پوشش‌های تشکیل شده در طول فرآیند رسوب‌دهی در هر دو چگالی جریان، بیشتر تحت تأثیر اصلاح‌کننده کریستال اتیلن دی‌آمونیم کلرید ( $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ ) افزوده شده به ترکیب حمام پوشش‌دهی است. براساس تحقیقات اندکی که در این زمینه انجام شده است، نقش اصلاح‌کننده کریستال به طور واضح مشخص نیست، ولی می‌توان کنترل کینتیکی نرخ رشد وجوه کریستالی مختلف نیکل توسط برهمکنش با این وجوه از طریق جذب و دفع را به عنوان یک نقش احتمالی برای آن در نظر گرفت [۱۰].

آزمون‌های خوردگی در یک سل سه الکترودی متشکل از یک الکترود پلاتین و یک الکترود مرجع  $\text{Ag/AgCl}$  انجام شد. آزمون پلاریزاسیون تافل با نرخ اسکن  $1 \text{ mV/s}$  و در محدوده پتانسیل  $-250$  تا  $500 \text{ mV}$  نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد. محدوده فرکانس در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در بازه  $10 \text{ kHz} - 10 \text{ mHz}$  و دامنه پتانسیل  $10 \text{ mV}$  بود. مدار معادل الکتریکی رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها توسط نرم افزار Z-View Version: 2.1a روی داده‌های بدست آمده از مطالعات طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام گرفت. لازم به ذکر است که آزمون‌های خوردگی پس از گذشت  $30$  دقیقه غوطه‌وری صورت پذیرفت. ریزساختار و مورفولوژی سطح پوشش نیکل توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> مدل Philips XL30 و اندازه‌گیری ارتفاع و عرض مخروط‌ها توسط نرم افزار JMicron 1.2.7 انجام شد. زاویه تماس توسط دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس (Dataphysics OCA 15 plus) و قطره آب به حجم  $4 \mu\text{L}$  اندازه‌گیری شد. در این پژوهش جهت تعیین بافت نسبی پوشش‌ها از الگوی پراش پرتوی ایکس و روش In-Sheet-Plane استفاده شد. الگوهای پراش توسط دیفرکتومتر پرتوی ایکس مدل X Pert Philips با تابش  $\text{Cu K}\alpha$  با اندازه پله  $0.02$  درجه و زمان شمارش یک ثانیه به دست آمدند.

## یافته‌های آزمایشگاهی و بحث

### مورفولوژی سطح

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مورفولوژی پوشش نیکل تشکیل شده روی زیرلایه مسی در شکل ۱ ارایه شده است. تصاویر ۱- (الف) و (ب) مورفولوژی پوشش رسوب داده شده در طی یک مرحله اعمال جریان و در چگالی جریان‌های  $10$  و  $20$  میلی آمپر



شکل ۱. تصاویر SEM از پوشش‌های نیکل در شرایط مختلف، (الف) پوشش نیکل با ساختار میکرو در  $10 \text{ mA/cm}^2$ ، (ب) پوشش نیکل با ساختار میکرو در  $20 \text{ mA/cm}^2$ ، (ج) پوشش نیکل با ساختار میکرو-نانو در  $10 \text{ mA/cm}^2$ ، (د) پوشش نیکل با ساختار میکرو-نانو در  $20 \text{ mA/cm}^2$ ، (ه) پوشش نیکل با سطح صاف (حاصل از حمام بدون افزودنی).

فیزیکی پوشش‌های تولید شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی به شدت تحت تاثیر عوامل مختلفی مانند ترکیب الکترولیت، دما، pH و چگالی جریان اعمالی است و از میان این متغیرها چگالی جریان به عنوان یک عامل کلیدی در تعیین خواص فیزیکی پوشش‌های رسوب داده شده عمل می‌کند [۱۴ و ۱۵]. بنابراین برای تولید سطوح فوق آبریز نیکل، مدت زمان پوشش‌دهی و چگالی جریان اعمالی به مقدار زیادی بر مورفولوژی پوشش نیکل موثر است بنحوی که به سادگی می‌توان با تنظیم زمان و میزان چگالی جریان اندازه مخروط‌های تولید شده روی سطح را کنترل کرد [۱۰].

در شکل ۲ الگوی‌های پراش پرتوی ایکس پوشش‌های نیکل پس از گذشت دو هفته از پوشش‌دهی با ساختار سلسله مراتبی میکرو-نانو در چگالی جریان‌های ۱۰ و  $20 \text{ mA/cm}^2$  مشاهده می‌شود. در هر دو الگوی پراش، چهار پیک در زوایای پراش تقریبی  $44^\circ$ ،  $52^\circ$ ،  $77^\circ$  و  $93^\circ$

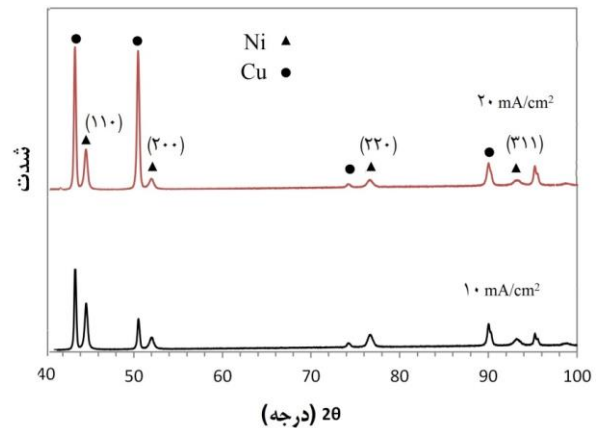
تصویر ۱- (ه) مورفولوژی پوشش نیکل به دست آمده از حمام پوشش‌دهی بدون افزودنی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که برخلاف سایر پوشش‌های تولید شده در حضور افزودنی اتیلن دی‌آمونیم کلرید از سطحی صاف برخوردار است. با مقایسه تصاویر ۱- (الف) و (ب) و همچنین مقادیر حاصل شده از اندازه‌گیری ابعاد مخروط‌ها، مشاهده می‌شود که با افزایش چگالی جریان رسوب‌دهی از ۱۰ به  $20 \text{ mA/cm}^2$ ، اندازه مخروط‌ها کوچک‌تر شده است. نتایج به دست آمده از کارهای چن و همکارانش و هانگ و همکارانش این مطلب را تایید می‌کند که در زمان پوشش‌دهی یکسان، با افزایش چگالی جریان اندازه مخروط‌ها کوچک‌تر شده است [۲ و ۱۰]. ضخامت پوشش‌ها نیز با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش به دست آمد که برای پوشش‌های تولید شده در ۱۰ و  $20 \text{ mA/cm}^2$  به ترتیب  $4/2$  و  $5/8 \mu\text{m}$  بود. براساس تحقیقات انجام شده، خواص

ضریب بافت نسبی<sup>۱</sup> برای صفحات کریستالوگرافی مختلف به دست آمده از الگوی پراش پرتوی ایکس توسط معادله ۱ محاسبه شد [۱۶].

$$RTC = \frac{I_{T(hkl)} / I_{R(hkl)}}{\frac{1}{n} \left( \sum_1^n I_{T(hkl)} / I_{R(hkl)} \right)} \quad (1)$$

جایی که  $I_{T(hkl)}$  شدت پیک رسوب نیکل در الگوی پراش پرتوی ایکس،  $I_{R(hkl)}$  شدت پیک پودر نیکل استاندارد و  $n$  تعداد صفحات است که برای نیکل  $n = 4$  است. اگر که مقدار ضریب بافت نسبی برای صفحه  $(hkl)$  برابر با ۱ باشد، دانه‌ها دارای جهت‌گیری تصادفی هستند و در صورتی که مقادیر بزرگتر از ۱ باشد، نشان‌دهنده جهت‌گیری ترجیحی دانه‌ها با صفحات کریستالی  $(hkl)$  است. در این حالت بافت مرجح  $(hkl)$  وجود دارد. مقادیر ضریب بافت نسبی برای صفحات کریستالی پوشش نیکل در هر دو چگالی جریان در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به جدول ۱ مشاهده می‌شود که جهت‌گیری ترجیحی پوشش نیکل تولید شده در چگالی جریان  $10 \text{ mA/cm}^2$  مربوط به صفحه  $(220)$  و در چگالی جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  مربوط به صفحه  $(311)$ ، بلافاصله پس از پوشش‌دهی است. ریزساختار و بافت فلزات رسوبی به شدت تحت تاثیر شرایط رسوب‌دهی و به ویژه پارامترهایی نظیر چگالی جریان، دما و pH هستند [۱۴]. بنابراین علت تغییر بافت سطحی پوشش نیکل را شاید بتوان کاهش میزان جذب  $H^+$  روی سطح کاتد با افزایش چگالی جریان دانست. به دلیل اینکه بافت سطحی پوشش بر مورفولوژی آن موثر است، لذا می‌توان تغییر مورفولوژی پوشش نیکل (شکل ۱) با تغییر چگالی جریان پوشش‌دهی از  $10$  به  $20 \text{ mA/cm}^2$  را به علت تغییر بافت سطحی پوشش دانست [۱۷ و ۱۸].

به منظور بررسی توپوگرافی و میزان زبری سطح پوشش‌های نیکل تولید شده با ساختار میکرو-نانو در هر

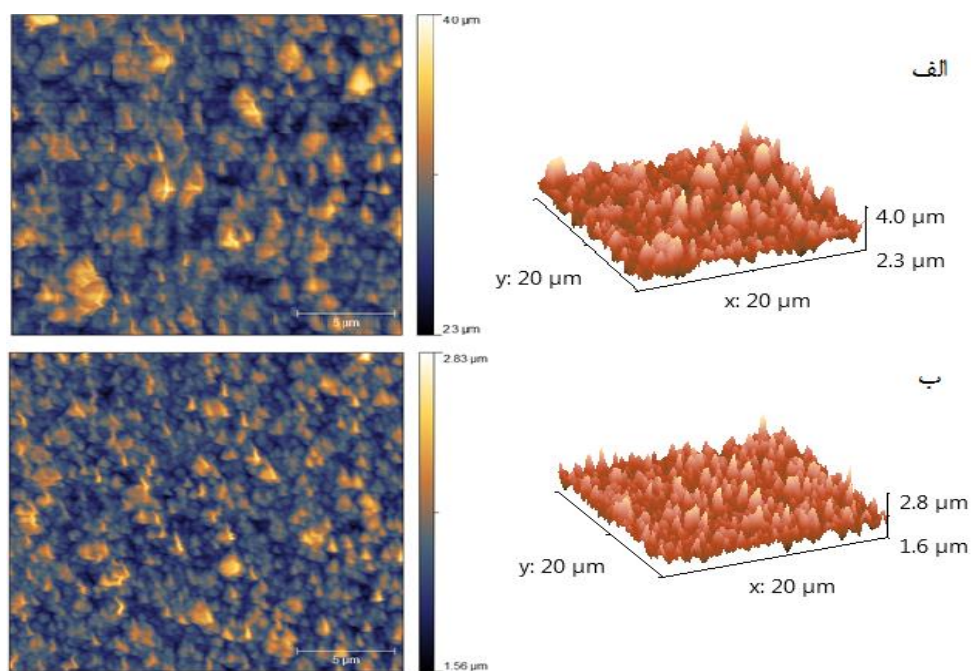


شکل ۲. الگوی پراش پرتوی ایکس پوشش‌های نیکل تشکیل شده در چگالی جریان های پوشش دهی مختلف پس از گذشت دو هفته از پوشش‌دهی.

مربوط به ساختار فازی سطح مرکزدار نیکل با ثابت شبکه  $a = 3/5 \text{ \AA}$  است که به ترتیب متعلق به صفحات پراش  $(111)$ ،  $(200)$ ،  $(220)$  و  $(311)$  هستند. در الگوی پراش هر دو نمونه پیک‌های قوی مس نیز دیده می‌شود که نشان‌دهنده نازک بودن پوشش نیکل تولید شده است. الگوهای پراش، پیک اکسید نیکل را برای نمونه‌ها پس از گذشت دو هفته نشان نمی‌دهند و این نشان می‌دهد که فقط مقادیر کمی از اکسید نیکل روی لایه سطحی پوشش نیکل تشکیل شده است [۱۰ و ۱۲]. این سبب می‌شود در الگوی پراش پرتوی ایکس پوشش با گذشت زمان تفاوتی مشاهده نشود.

جدول ۱. ضریب بافت نسبی صفحات کریستالی پوشش نیکل با ساختار میکرو-نانو.

نمونه	$TC_{(311)}$	$TC_{(220)}$	$TC_{(200)}$	$TC_{(111)}$
پوشش نیکل تشکیل شده در $10 \text{ mA/cm}^2$	۰/۹	۱/۹	۰/۶	۰/۶
پوشش نیکل تشکیل شده در $20 \text{ mA/cm}^2$	۱/۹	۱	۰/۴	۰/۶



شکل ۳. تصاویر AFM سه بعدی و دو بعدی از پوشش نیکل با ساختار میکرو-نانو در چگالی جریان پوشش دهی: (الف)  $10 \text{ mA/cm}^2$ ، (ب)  $20 \text{ mA/cm}^2$ .

$20 \text{ mA/cm}^2$  تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر میزان زبری متوسط سطح نداشته است. با توجه به نتایج خرسند و همکارانش، مورفولوژی پوشش نیکل با ساختار سلسله مراتبی میکرو-نانو با گذشت دو هفته از پوشش دهی تغییر نمی‌کند [۸]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که زبری پوشش‌ها نیز پس از گذشت دو هفته ثابت می‌ماند.

#### رفتار خیس‌شوندگی سطح پوشش‌ها

به منظور بررسی رفتار خیس‌شوندگی پوشش‌های نیکل تشکیل شده، زاویه تماس آب روی سطح پوشش‌های به دست آمده در شرایط مختلف اندازه‌گیری شد. زاویه تماس آب روی سطح پوشش‌های نیکل با ساختار سلسله مراتبی میکرو-نانو تشکیل شده در چگالی جریان‌های  $10$  و  $20 \text{ mA/cm}^2$  بلافاصله پس از پوشش دهی، پس از گذشت دو هفته از پوشش دهی و روی سطح پوشش نیکل حاصل شده از حمام بدون افزودنی بلافاصله پس از پوشش دهی و همچنین پس از گذشت دو هفته اندازه‌گیری شد (شکل ۴).

دو چگالی جریان پوشش دهی، آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۱</sup> انجام شد. تصاویر سه بعدی و دو بعدی پوشش‌های به دست آمده در چگالی جریان‌های  $10$  و  $20 \text{ mA/cm}^2$ ، بلافاصله پس از پوشش دهی به ترتیب در شکل‌های ۳- (الف) و ۳- (ب) نشان داده شده‌اند. اعداد زبری حاصل شده از پروفیلومتری شامل متوسط زبری سطح  $(R_a)$ ، ریشه میانگین مربعات زبری (RMS) و ماکزیمم ارتفاع  $(R_z)$  در جدول ۲ آورده شده است. تصاویر سه بعدی در شکل ۳ ساختار مخروطی شکل پوشش نیکل را به خوبی نشان می‌دهد. با توجه به نتایج آورده شده در جدول ۲ مشاهده می‌شود که افزایش چگالی جریان پوشش دهی از  $10$  به  $20 \text{ mA/cm}^2$  به مقدار بسیار کمی سبب کاهش میزان زبری سطح شده است. در حقیقت کاهش زبری متوسط سطح با افزایش چگالی جریان پوشش دهی با نتایج زمانزاد [۱۸] و همکارانش مطابقت دارد. لیکن در این پژوهش، افزایش چگالی جریان از  $10$  به

جدول ۲. مقادیر زبری بدست آمده از آنالیز AFM

نمونه	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>z</sub> (μm)	RMS (μm)
پوشش نیکل با ساختار میکرو-نانو تولید شده در ۱۰ mA/cm <sup>2</sup>	۰/۰۹۶±۰/۰۱۰	۰/۶۱۰±۰/۰۶۱	۱۷۹۲/۴۶۰±۰/۰۳۱
پوشش نیکل با ساختار میکرو-نانو تولید شده در ۲۰ mA/cm <sup>2</sup>	۰/۰۹۳±۰/۰۰۸	۰/۵۷۹±۰/۰۶۱	۱۷۹۲/۴۶۰±۰/۰۲۴

مشاهده شد که زاویه تماس روی سطح پوشش نیکل صاف با گذشت زمان تغییر محسوسی نکرده است (شکل‌های ۴- الف) و (ب))، ولی برای پوشش نیکل با ساختار میکرو-نانو، بلافاصله پس از پوشش دهی زاویه تماس آب روی سطح پوشش بسیار کم و برای هر دو نمونه نزدیک به هم و در حدود ۱۰° بود (شکل ۴- ج) و (د)). با اندازه‌گیری مجدد زاویه تماس روی همین نمونه‌ها پس از گذشت دو هفته از پوشش دهی مشاهده شد که زاویه تماس برای هر دو نمونه تقریباً به ۱۵۰° و حتی بالاتر افزایش یافته است (شکل ۴- ه) و (ی)). تغییر خواص آبدوستی پوشش نیکل به فوق آبدوستی که مرتبط با ساختارهای میکرو-نانوی ایجاد شده است می‌توان توسط معادله ونزل (معادله ۲) توضیح داد:

$$\cos \theta = r \cos \theta_0 \quad (2)$$

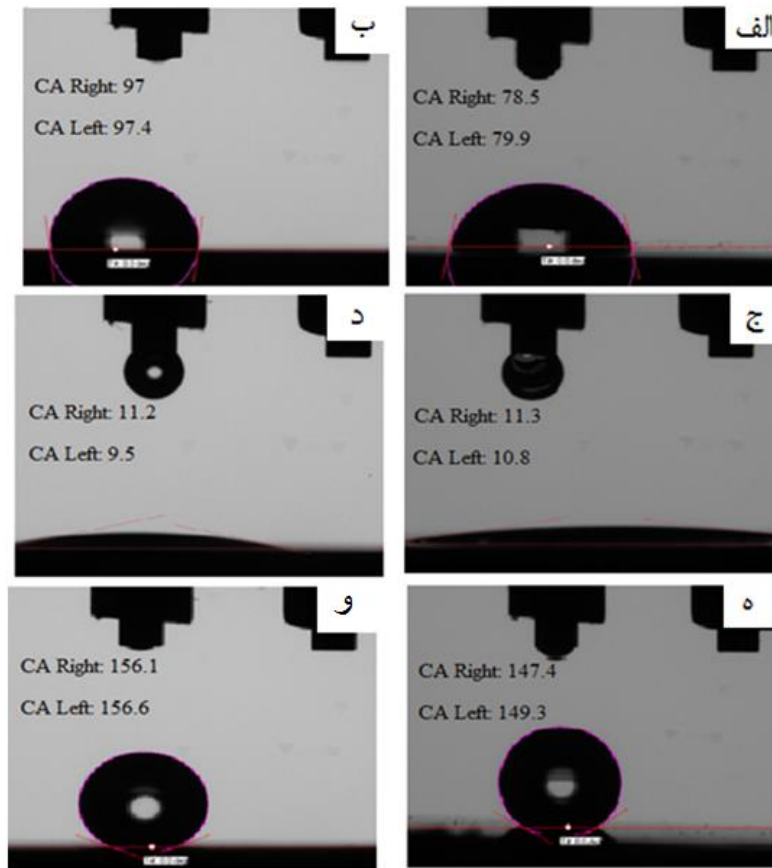
جایی که  $\theta$  زاویه تماس آب روی یک سطح زبر،  $\theta_0$  زاویه تماس آب روی یک سطح صاف و  $r$  فاکتور زبری است. براساس معادله (۲)، زمانی که قطره در تماس با سطح زبر قرار می‌گیرد، در صورتی که سطح آبدوست باشد ( $\theta_0 < 90^\circ$ )، افزایش فاکتور زبری سبب کاهش  $\theta$  می‌شود و خیس شونده‌گی سطح افزایش می‌یابد. در صورت آبریز بودن سطح ( $\theta_0 > 90^\circ$ )، افزایش زبری رفتار خیس شونده‌گی سطح را از حالت آبریزی به فوق آبریزی تغییر می‌دهد

[۴ و ۱۹]. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که ایجاد زبری‌های میکرو-نانو روی سطح نیکل که در ماهیت آبدوست است، سبب تغییر رفتار خیس شونده‌گی سطح پوشش بلافاصله پس از پوشش دهی به فوق آبدوستی شده است. با توجه به تصاویر شکل ۴ مشاهده می‌شود که زاویه تماس قطره آب بلافاصله پس از پوشش دهی در هر دو چگالی جریان تقریباً به هم نزدیک است که علت آن را می‌توان براساس تئوری ونزل و همچنین داده‌های به دست آمده از آنالیز AFM (جدول ۲)، وجود زبری تقریباً یکسان در سطح هر دو نمونه دانست. اندازه‌گیری زاویه تماس آب پس از گذشت دو هفته از پوشش دهی نشان داد که با گذشت زمان، خیس شونده‌گی پوشش نیکل در هر دو چگالی جریان از فوق آبدوستی به فوق آبریزی تغییر کرده است. دو عامل مهم را می‌توان علت این تغییر دانست: علت اول، به دام افتادن هوا در فرورفتگی‌های سطح پوشش تشکیل شده با ساختار سلسله مراتبی میکرو-نانو است که طبق مدل کاسی-بکستر<sup>۱</sup> (معادله ۳) سبب افزایش زاویه تماس آب روی سطح می‌شود.

$$\cos \theta = f_s \cos \theta_0 - (1 - f_s) \quad (3)$$

جایی که  $\theta$  زاویه تماس آب روی سطح زبر،  $\theta_0$  زاویه تماس آب روی سطح صاف،  $f_s$  و  $(1 - f_s)$  به ترتیب کسر





شکل ۴. تصاویر قطره روی (الف) پوشش نیکل با سطح صاف بلافاصله بعد از پوشش دهی، (ب) پوشش نیکل با سطح صاف پس از گذشت دو هفته از پوشش دهی، (ج) پوشش نیکل با ساختار میکرو نانو تولید شده در  $10 \text{ mA/cm}^2$  بلافاصله بعد از پوشش دهی، (د) پوشش نیکل با ساختار میکرونانو در  $20 \text{ mA/cm}^2$  بلافاصله بعد از پوشش دهی، (ه) پوشش نیکل با ساختار میکرونانو تولید شده در  $10 \text{ mA/cm}^2$  پس از گذشت دو هفته از پوشش دهی، (و) پوشش نیکل با ساختار میکرونانو تولید شده در  $20 \text{ mA/cm}^2$  پس از گذشت دو هفته از پوشش دهی.

همچنین انرژی سطحی کم هم تامین شود (به عبارت دیگر دو عامل مورد نیاز جهت فوق آبریز شدن یک سطح برآورده شود) سطح فوق آبریز خواهد شد.

#### رفتار خوردگی پوشش ها

##### پلاریزاسیون تافل

در شکل ۵ منحنی های پلاریزاسیون تافل نمونه های پوشش داده شده با ساختار میکرو- نانو در دو چگالی جریان  $10$  و  $20 \text{ mA/cm}^2$  بلافاصله پس از پوشش دهی (فوق آبدوست) و همچنین پس از دو هفته (فوق آبریز) مشاهده می شود. پتانسیل و جریان خوردگی نمونه ها در

سطحی جامد و هوا است [۸ و ۲۰]. علت دوم به تشکیل لایه ی اکسید نیکل (NiO) با گذشت زمان روی سطح پوشش نیکل بر می گردد که این امر با تشخیص عناصر اکسیژن و نیکل بر روی پوشش بوسیله آزمون طیفسنجی فوتو الکترون پرتوی ایکس در تحقیقات قبلی به اثبات رسیده است [۲۱]. تشکیل اکسید نیکل به دلیل ماهیت آبریزی آن سبب کاهش انرژی سطحی شده که به همراه تشکیل ساختار سلسله مراتبی پوشش، رفتار خیس شونده گی سطح را از حالت آبریزی به فوق آبریزی تغییر داده است. با توجه به اینکه گذشت دو هفته از پوشش دهی تنها سبب تغییر ترکیب شیمیایی سطح شده است می توان نتیجه گرفت در صورتی که پوشش تشکیل شده در فرآیند رسوب دهی الکتریکی دارای مورفولوژی مناسب باشد

قابل توجه کاهش یافته است. همچنین پتانسیل خوردگی با فوق آبریز شدن سطح پوشش به سمت مقادیر نجیب انتقال پیدا کرده است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که حضور پوشش فوق آبریز 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 داده و از نفوذ یون های مهاجم کلرید (Cl<sup>-</sup>) به سطح زیرلایه جلوگیری کند و در نهایت نقش حفاظتی بسیار موثری برای زیرلایه داشته باشد [۸، ۲۲ و ۲۳].

#### طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

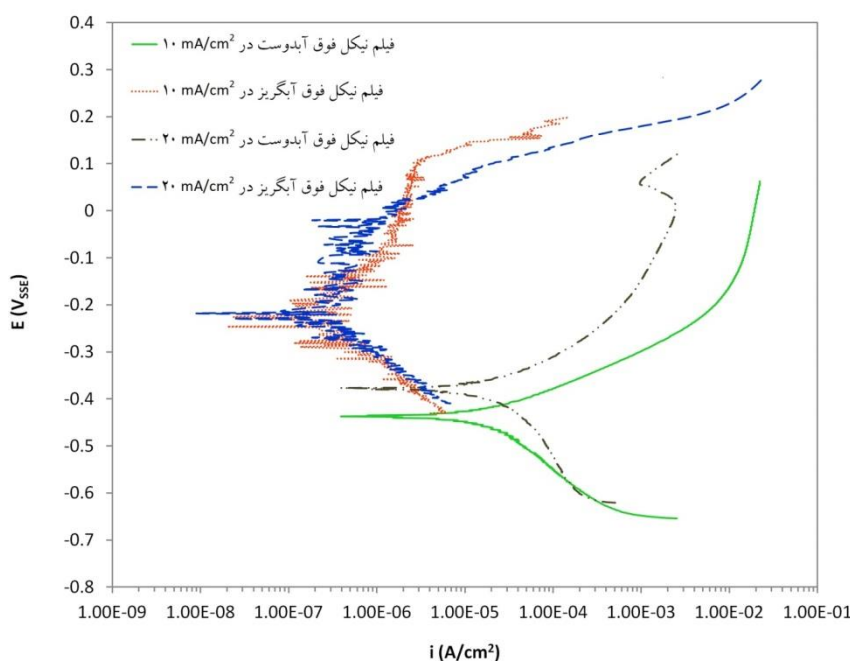
به منظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش نیکل رسوب داده شده بر زیرلایه مس، رفتار الکتروشیمیایی زیرلایه مس و نمونه های پوشش داده شده در چگالی جریان های ۱۰ و ۲۰ mA/cm<sup>2</sup> با ساختار میکرو-نانو بلافاصله پس از پوشش دهی (در حالت فوق آبدوست) و

جدول ۳. پارامترهای بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۵.

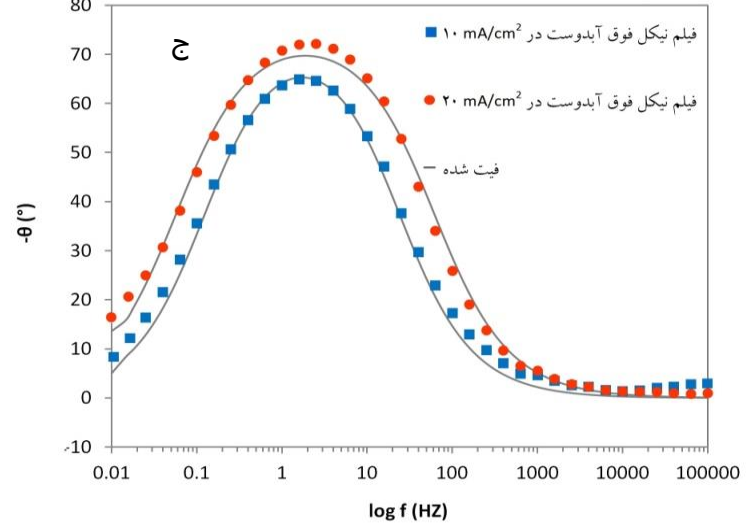
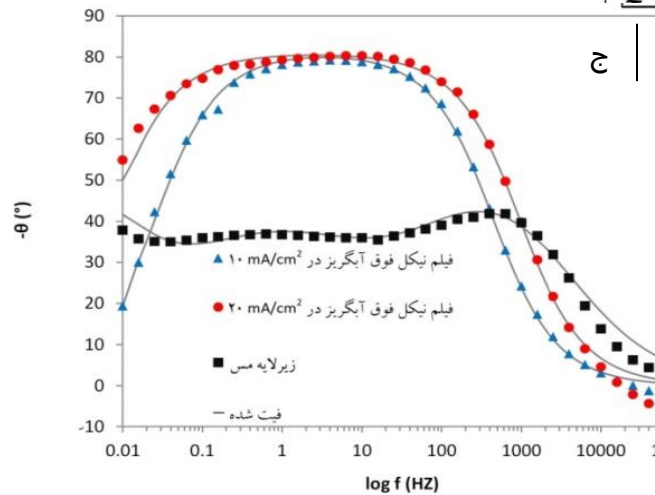
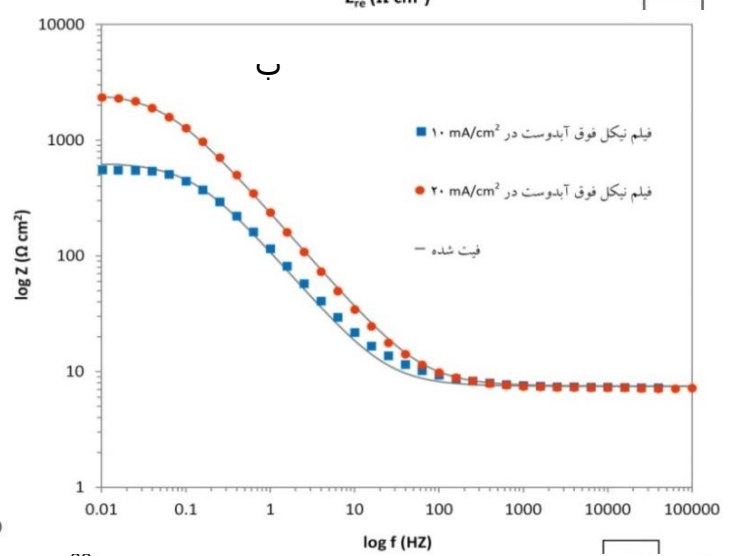
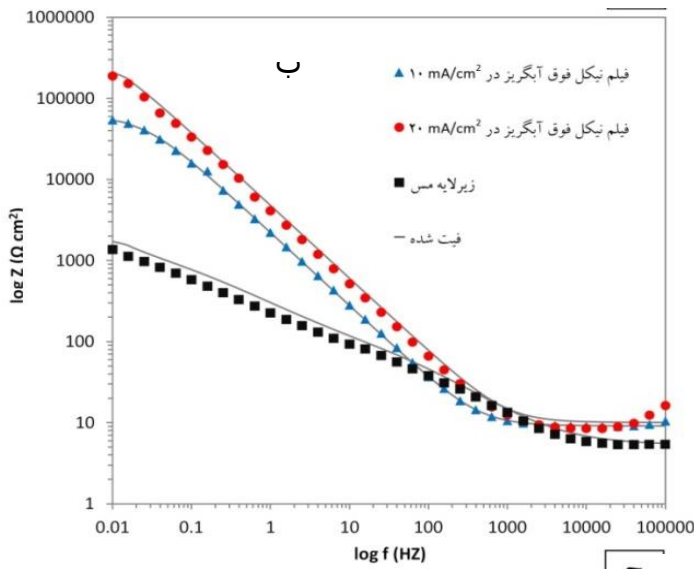
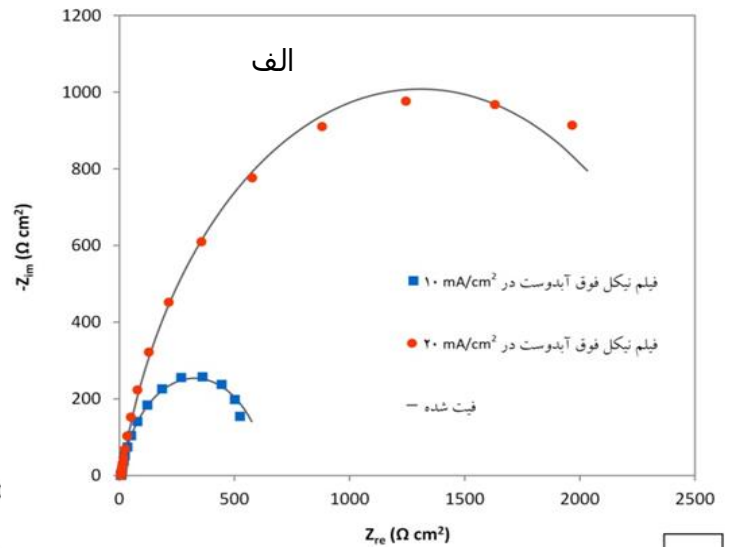
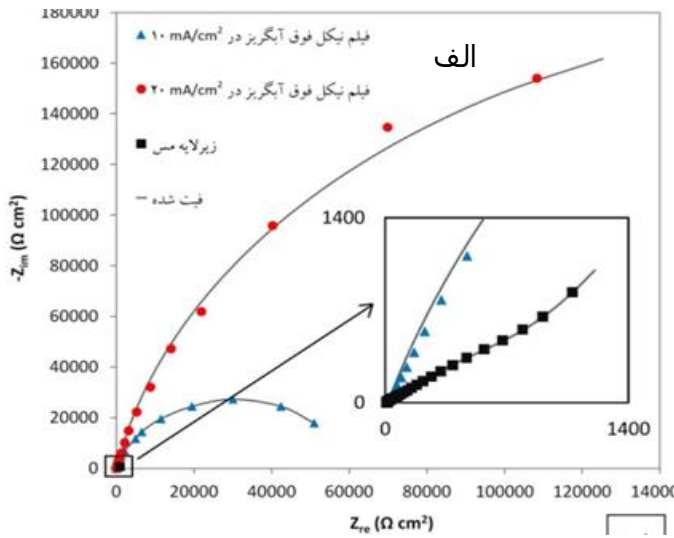
نمونه	$E_{corr}$ (mV, Ag/AgCl)	$i_{corr}$ ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )
پوشش نیکل فوق آبدوست در ۱۰ mA/cm <sup>2</sup>	-۴۳۷	۲۲
پوشش نیکل فوق آبریز در ۱۰ mA/cm <sup>2</sup>	-۲۳۰	۰/۳۳
پوشش نیکل فوق آبدوست در ۲۰ mA/cm <sup>2</sup>	-۳۷۷	۲۷
پوشش نیکل فوق آبریز در ۲۰ mA/cm <sup>2</sup>	-۲۲۰	۰/۲۶

شرایط مختلف با استفاده از روش برون یابی تافل به دست آمد که در جدول ۳ نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۵ و داده های نشان داده شده در جدول ۳ مشاهده می شود که جریان خوردگی هر دو نمونه در حالت فوق آبریز نسبت به حالت فوق آبدوست به مقدار



شکل ۵. منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های نیکل با ساختار میکرو-نانو بلافاصله پس از پوشش دهی (فوق آبدوست) تولید شده در ۱۰ و ۲۰ mA/cm<sup>2</sup> و پوشش های نیکل با ساختار میکرو-نانو در ۱۰ و ۲۰ mA/cm<sup>2</sup> پس از گذشت دو هفته از پوشش دهی (فوق آبریز) در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



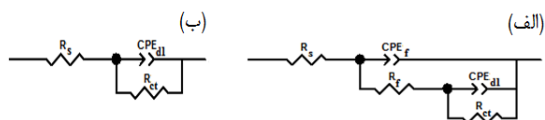
شکل ۷. منحنی‌های (الف) منحنی‌های نایکوئیست،

(ب) منحنی‌های باد و (ج) باد فاز پوشش نیکل با ساختار میکرو-نانو در  $10 \text{ mA/cm}^2$ ،  $20 \text{ mA/cm}^2$  پس از گذشت دو هفته از پوشش‌دهی، در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.

شکل ۶. منحنی‌های (الف) منحنی‌های نایکوئیست،

(ب) منحنی‌های باد و (ج) باد فاز پوشش نیکل با ساختار میکرو-نانو بلافاصله پس از پوشش‌دهی (فوق آبدوست) در  $10 \text{ mA/cm}^2$ ،  $20 \text{ mA/cm}^2$  در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.

صفر باشد،  $Y_0$  با مقاومت معادل است و اگر  $n = 1$  باشد،  $Y_0$  معادل با یک خازن حقیقی است که مانند یک خازن ایده آل رفتار می کند [۲۲].



شکل ۸. مدار معادل، (الف) زیرلایه مس، (ب) پوشش های فوق آبدوست و فوق آبریز.

داده های به دست آمده از مدار معادل که نتیجه فیت کردن نمودارهای امپدانس با نرم افزار Z-view است، در جدول ۴ خلاصه شده است. با توجه به شکل های ۶-الف و ۷-الف مشاهده می شود که منحنی های نایکوئیست پوشش های فوق آبدوست و فوق آبریز در شرایط مختلف چگالی جریان پوشش دهی، مانند هم و شبیه به یک نیم دایره است و تنها اندازه آن ها با یکدیگر متفاوت است. از آن جایی که در نمودارهای نایکوئیست که دارای یک حلقه خازنی هستند قطر نیم دایره با مقاومت پلاریزاسیون الکتروود کاری (نمونه) برابر است [۸]، می توان مشاهده کرد که مقاومت پلاریزاسیون نمونه های دارای پوشش فوق آبریز در مقایسه با شرایط فوق آبدوستی به شدت افزایش یافته است. این مطلب از مقایسه داده های جدول ۴ نیز قابل تایید است. همچنین با توجه به جدول ۴ مشاهده می شود که با فوق آبریز شدن پوشش نیکل در معرض محلول، ظرفیت لایه دوگانه به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است. افزایش مقاومت پلاریزاسیون نمونه و کاهش ظرفیت خازنی لایه دوگانه نشان دهنده این است که فوق آبریز شدن پوشش تاثیر به سزایی در جلوگیری از خوردگی دارد و علت آن را می توان براساس مدل کاسی-بکستر، به دام افتادن هوا در فرورفتگی های سطح و کم شدن سطح تماس محلول کلرید سدیم و یون های مهاجم  $Cl^-$  با زیرلایه دانست [۸، ۱۵ و ۲۴]. در منحنی های باد و باد فاز نمونه ها

پس از گذشت دو هفته از زمان پوشش دهی (در حالت فوق آبریز) توسط طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای نایکوئیست، باد و باد فاز نمونه های پوشش داده شده در حالت فوق آبدوست در شکل ۶ و زیرلایه مس و نمونه های فوق آبریز در شکل ۷ آورده شده است. برای ارایه یک مدل تئوری براساس مدار معادل باید مکانیزم پیشرفت خوردگی بررسی شود. با توجه به نمودار نایکوئیست و نمودارهای باد زیرلایه مس، در محدوده فرکانس اعمال شده وجود دو ثابت زمانی استنتاج می شود. یک ثابت زمانی مربوط به خوردگی شدن مس در محلول کلرید سدیم و تشکیل لایه محصول خوردگی  $CuCl$  در فرکانس های بالاتر و دیگری مربوط به فصل مشترک خوردگی در فرکانس های کمتر است [۲۴].

در صورت پیش بینی این مکانیزم برای پیشرفت خوردگی زیرلایه، مدار معادل شکل ۸-الف ارایه می شود که در آن  $R_s$  مقاومت محلول،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار،  $R_f$  مقاومت پوشش تشکیل شده ناشی از محصولات خوردگی،  $CPE_{dl}$  و  $CPE_f$  المان فاز ثابت<sup>۱</sup> که به ترتیب نشان دهنده ظرفیت لایه دوگانه و پوشش محصولات خوردگی است.

برای پوشش های نیکل فوق آبدوست و فوق آبریز با توجه به حضور یک حلقه خازنی در نمودار نایکوئیست آن ها در محدوده فرکانس اعمال شده، مدار معادلی با یک ثابت زمانی (شکل ۸-ب) در نظر گرفته شد که در آن  $R_s$  مقاومت محلول،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار و  $CPE_{dl}$  المان فاز ثابت مربوط به ظرفیت لایه دوگانه در فصل مشترک محلول/پوشش است. امپدانس CPE به صورت معادله ۴ تعریف می شود:

$$Z_{CPE} = [Y_0 (j\omega)^n]^{-1} \quad (4)$$

که در آن،  $Z_{CPE}$  امپدانس CPE،  $Y_0$  ثابت CPE،  $\omega$  فرکانس زاویه ای و  $n$  بین صفر تا یک متغیر است. در صورتی که  $n$

جدول ۴. پارامترهای استخراج شده از نمودارهای نایکوئیست در شکل های ۶-الف و ۷-الف.

نمونه	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R_{ct}$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	N	$R_f$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_f$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )
زیرلایه مس	۵/۳	۱۰۰۰	۷/۱	۰/۶	۰/۲	۳۰۰
پوشش نیکل فوق آبدوست در $10 \text{ mA/cm}^2$	۷/۴	۱۹۰۰	۰/۶	۰/۸		
پوشش نیکل فوق آبریز در $10 \text{ mA/cm}^2$	۹/۱	۸۵	۶۱	۰/۹		
پوشش نیکل فوق آبدوست در $20 \text{ mA/cm}^2$	۷/۳	۹۸۰	۲/۷	۰/۸		
پوشش نیکل فوق آبریز در $20 \text{ mA/cm}^2$	۱۰	۴۰	۴۲۰	۰/۹		

در برابر خوردگی است و علت آن را شاید بتوان به نوع مورفولوژی سطح ارتباط داد. همان‌طوری که در پیش ذکر شد، مورفولوژی پوشش در این شرایط به واسطه توسعه بافت مرجح از صفحات (۳۱۱) به وجود آمده است. در ظاهر مورفولوژی مذکور، در به دام انداختن هوا در میان زبری‌ها و جلوگیری از تماس محلول خورنده با زیرلایه موفق‌تر عمل کرده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پوشش‌های فوق آبریز دارای رفتار خوردگی مشابه نیستند و علاوه بر معیار زاویه تماس آب روی سطح عوامل دیگری از جمله مورفولوژی سطحی (تابع بافت سطحی) نیز در تعیین رفتار خوردگی آنها باید مد نظر قرار گیرد.

#### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مورفولوژی، بافت، توپوگرافی، رفتار خیس‌شوندگی و خوردگی پوشش‌های نیکل حاصل از دو چگالی جریان مختلف پوشش‌دهی با هم مقایسه شد. مشخص شد که افزایش چگالی جریان از ۱۰ به  $20 \text{ mA/cm}^2$  سبب تغییر بافت سطحی پوشش از (۲۲۰) به (۳۱۱) شده است و به همین علت دو پوشش

نیز همین رفتار دیده می‌شود (شکل‌های ۶-ب)، ۶-ج)، ۷-ب)، ۷-ج)). در منحنی باد محور افقی لگاریتم فرکانس و محور عمودی لگاریتم امپدانس کل است. وجود شیب منفی در منحنی‌های باد به واسطه رفتار خازنی پوشش است. با مقایسه منحنی‌های باد نمونه‌های فوق آبدوست و فوق آبریز، افزایش امپدانس کل در فرکانس‌های کم قابل مشاهده است که به دلیل فوق آبریز شدن نیکل اتفاق می‌افتد. در منحنی‌های باد فاز پوشش‌های فوق آبریز نیز مقادیر زیاد زاویه‌های فازی در گستره وسیعی از فرکانس دیده می‌شود که دلیلی بر پاسیواسیون پوشش‌های نیکل است.

از مقایسه رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های فوق آبریز تشکیل شده در چگالی جریان  $10 \text{ mA/cm}^2$  و  $20 \text{ mA/cm}^2$  (شکل ۷) و داده‌های جدول ۴ مشاهده می‌شود با اینکه هر دو پوشش دارای خاصیت فوق آبریزی هستند و دارای زبری نسبتاً یکسانی نیز هستند ولی رفتار خوردگی متفاوتی را از خود نشان می‌دهند. با مقایسه مقاومت پلاریزاسیون پوشش‌ها و ظرفیت خازنی لایه دوگانه می‌توان نتیجه گرفت که نمونه پوشش داده شده در چگالی جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  دارای رفتار حفاظتی بهتری

7. S. S. Latthe, A. B. Gurav, C. S. maruti, R. S. Vhatkar, *Recent progress in preparation of superhydrophobic surface: A review*, Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2(2012)76-94.
8. S. Khorsand, K. Raessi, F. Ashrafizadeh, *Corrosion resistance and long-term durability of super-hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process*, Applied Surface Science, (2014)1-8.
9. J. Liang, D. Li, D. Wang, K. Liu, L. Chen, *Preparation of Stable Superhydrophobic Film on Stainless Steel Substrate by a Combined Approach Using Electrodeposition and Fluorinated Modification*, Applied Surface Science, (2014)1-23.
10. T. Hang, A. Hu, H. Ling, M. Li, D. Mao, *Superhydrophobic nickel films with micro-nano hierarchical structure prepared by electrodeposition*, Applied Surface Science, 265(2010)2400-2404.
11. G. Wang, T. Zhang, *Oxygen adsorption induced superhydrophilic-to-superhydrophobic transition on hierarchical nanostructured CuO surface*, Colloid and Interface Science, 377(2012)438-441.
12. Z. She, Q. Li, Z. Wang, L. Li, F. Chen, J. Zhou, *Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability*, Chemical Engineering Journal, 228(2013)415-424.
13. M. Boubatra, A. Azizi, G. Schember, A. Diana, *Morphology, structure and magnetic properties of electrodeposited Ni films obtained from different pH solutions*, Mater electron, (2011)1804-1809.
14. M. Moravej, S. Amira, F. Prima, A. Rahem, M. Fiset, D. Mantovani, *Effect of electrodeposition current density on the microstructure and the degradation of electroformed iron for degradable stents*, Materials Science and Engineering B, 176(2011)1812-1822.
15. U. Sarac, M. Baykul, *Effect of applied current density on morphological and structural properties of electrodeposited Fe-Cu films*, Materials Science and Technology, 28(2012)1004-1009.
16. L. Zhu, S. Bai, H. Zhang, Y. Ye, *Effects of cathodic current density and temperature*

مورفولوژی سطحی متفاوتی داشتند. در بررسی توپوگرافی پوشش‌ها مشاهده شد که افزایش جریان باعث کاهش زبری سطح به مقدار بسیار کمی شده است. لیکن نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس آب نشان داد که در هر دو چگالی جریان به علت حضور مورفولوژی مناسب، زبری کافی سطح و اکسید شدن سطح پوشش نیکل با گذشت زمان و کاهش انرژی سطحی، فوق آبگریز شدن پوشش اتفاق می‌افتد. آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که با وجود فوق آبگریز بودن هر دو پوشش، پوشش نیکل تولید شده در  $20 \text{ mA/cm}^2$  دارای مقاومت پلاریزاسیون بیشتری در برابر خوردگی است که علت این امر را می‌توان به مورفولوژی متفاوت پوشش که به واسطه توسعه بافت سطحی (۳۱۱) تولید شده است ارتباط داد که شاید در کاهش سطح تماس پوشش با محلول خورنده بهتر عمل کرده است.

#### مراجع

1. W. Zhang, Z. Yu, Z. Chen, M. Li, *Preparation of superhydrophobic Cu/Ni coating with micro-nano hierarchical structure*, Material Letters, 67(2012)327-330.
2. Z. Chen, F. Tian, A. Hu, M. Li, *A facile process for preparing superhydrophobic nickel films with stearic acid*, Surface & Coating Technology, (2012)1-5.
3. T. Ning, W. Xu, S. Lu, *Fabrication of superhydrophobic surfaces on zinc substrates and their application as effective corrosion barriers*, Applied Surface Science, 258(2011)1359-1365.
4. E. Celia, T. Darmanin, E. T. Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, *Recent advances in designing superhydrophobic surfaces*, Colloid and Interface science, 402(2013)1-18.
5. M. Ma, R. M. Hill, *Superhydrophobic surfaces*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 11(2006)193-202.
6. B. Tuffy, *Superhydrophobic surfaces by simple production methods*, School of Physical Science, Dublin City University, (2008)1-45.



- on morphology and microstructure of iridium coating prepared by electrodeposition in molten salt under the air atmosphere*, 265(2013)537-545.
17. S. Khorsand, K. Raessi, M. A. Golozar, *An investigation on the role of texture and surface morphology in the corrosion resistance of zinc electrodeposits*, Corrosion Science, 53(2011)2676-2678.
  18. M. R. Zamanzad-Ghavidel, K. Raessi, M. A. Saatchi, *Effect of substrate texture and deposition current density on properties of Ni nanocrystalline electrodeposits*, Iranian Journal of Materials Science & Engineering, 2(2012)1-14.
  19. B. Bhushan, Y. C. Jung, K. Koch, *Micro-nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and adhesion*, Philosophical Transactions of the Royal Society A, 367(2009)1631-1672.
  20. S. Herminghaus, *Roughness-induced non-wetting*, Europhysics Letters, 52(2000)165-170.
  21. W. Geng, A. Hu, M. Li, *Super-hydrophilicity to super-hydrophobicity transition of a surface with Ni micro-nano cones array*, Applied Surface Science, 263(2012)821-824.
  22. T. Ishizaki, J. Hieda, N. Saito, O. Takai, *Corrosion resistance and chemical stability of super-hydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Electrochimica Acta, 55(2010)7094-7101.
  23. Z. Chen, Y. Guo, S. Fang, *A facial approach to fabricate superhydrophobic aluminum surface*, Surface and Interface Analysis, (2009)1-6.
  24. P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, *Liquid/solid contact mode of super-hydrophobic film in aqueous solution and its effect on corrosion resistance*, Corrosion Science, 54(2012)77-84.