

بررسی اثر زمان غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم بر میزان حفاظت از خوردگی پوشش سیلانی اعمال شده بر مس

صادق ادهمی، مسعود عطاپور و علیرضا علافچیان

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله : ۹۳/۰۹/۰۱ - پذیرش مقاله : ۹۳/۱۰/۲۲)

چکیده

در این تحقیق به بررسی اثر زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی بر میزان راندمان حفاظت از خوردگی پوشش سیلانی پرداخته شد. این پوشش از دو ترکیب سیلانی تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) و تری مرکاپتوپروپیل (تری متوکسی سیلان) (MPTMS) تشکیل و به روش غوطه‌وری بر زیر لایه مسی اعمال شد. آزمون طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه نشان داد که پوشش TEOS+MPTMS، از طریق دنباله گوگردی خود با سطح مس پیوند کووالانسی Cu-S برقرار کرده است. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی به دست آمده بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری، تخریب کمی را برای سطح پوشش TEOS+MPTMS نشان داد که مطابق با تصویر به دست آمده از میکروسکوپ نوری بود. رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های مس بدون پوشش و پوشش‌دار با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. نتایج نشان داد که بیشترین حفاظت از خوردگی مس توسط پوشش، در ساعات اولیه غوطه‌وری به دست آمد و میزان آن با گذشت زمان کاهش یافت؛ اما حتی بعد از گذشت ۱۶۸ ساعت، پوشش سیلانی ایجاد شده اثر بازدارندگی خود را حفظ کرده است.

واژه‌های کلیدی: خوردگی، مس، ترکیب‌های سیلانی، زمان غوطه‌وری و یون کلرید.

Study of immersion time effect in chloride solution on the rate of corrosion protection of Alkoxy silane Coating applied on copper

S. Adhami, M. Atapour and A. Alafchian

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

(Received 22 November 2014, accepted 12 January 2015)

Abstract

In this research, the effect of different Immersion times in the 3.5% (w) NaCl solution on the rate of corrosion protection efficiency of silane coating were studied. The coating was composited of tetraethoxysilane (TEOS) and (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) and it was applied by a simple dip-coating method on the copper substrates. Fourier-transform infrared spectroscopy test showed that the TEOS+MPTMS coating has connected Cu-S covalent bond with the copper surface by through the sequence of its sulfur. Atomic force microscopy images obtained after 120 hours of immersion, showed the little damage to the surface coating of TEOS + MPTMS that corresponded to the image obtained by optical microscopy. The protective properties of covered and uncovered copper specimens were investigated by potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicated that the highest corrosion protection of copper coating was achieved in the early hours of immersion and it decreased with time. But even after 168 hours, the silane coating has retained its inhibitory effect.

Keywords: Corrosion, Copper, Alkoxy silanes, Immersion time and Chloride ion.

E-mail of corresponding author: adhami.sadegh@yahoo.com

مقدمه

حفاظت از خوردگی این ترکیب‌ها، این است که گروه‌های سیلانول (SiOH) بر سطح فلزها رسوب کرده و با انجام واکنش‌های هیدرولیز و تراکم، با سطح فلز پیوند کووالانسی Si-O-Me برقرار می‌کنند [۱۰]؛ اما گروه‌های سیلانول نمی‌توانند به خوبی با سطح مس پیوند برقرار کنند [۱۱]. در مقابل برخی از ترکیب‌های سیلانی با سطح مس واکنش داده و پیوند برقرار کرده که آن‌ها را با گروه‌های مرکاپتو مشخص می‌کنند. در این ترکیب‌ها، علاوه بر حضور گروه سیلان، یک گروه تیول وجود دارد. تیول دارای ترکیبی شامل گروه عاملی گوگرددار -SH است. گروه تیول قادر به تشکیل یک پیوند کووالانسی با سطح مس از طریق دنباله گوگردی خود است [۱۲، ۱۳].

تری‌مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی سیلان) (MPTMS)، از جمله ترکیب‌های سیلانی است که دارای گروه مرکاپتو است. این ترکیب پیوند کووالانسی با سطح برخی از فلزها مانند مس برقرار می‌کند [۱۴]. از MPTMS برای حفاظت از خوردگی مس و آلیاژهای آن در دیگر محیط‌ها استفاده شده است. تری‌مونت^۲ و همکارانش [۱۵] به بررسی اثر بازدارندگی MPTMS بر رفتار خوردگی مس در محلول کلرید پتاسیم پرداختند. آن‌ها گزارش کردند که فیلم MPTMS به‌طور موفقیت‌آمیزی جریان خوردگی را کاهش داده است. همچنین تاثیر این فیلم بر شاخه آندی نسبت به شاخه کاتدی بیشتر بوده است. به‌طور کلی فیلم MPTMS بر واکنش‌های کاتدی و آندی تاثیر بازدارندگی داشته است. چن^۳ و همکارانش [۱۶] تاثیر زمان‌های مختلف هیدرولیز پوشش تری‌مرکاپتوپروپیل را بر حفاظت از خوردگی مس در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی نشان دادند. برای این منظور نمونه‌هایی از مس را به مدت دو دقیقه در محلول پوششی که برای مدت زمان‌های مختلف ۲، ۱۰، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت هیدرولیز شده بود، غوطه‌وری کردند. نتایج آزمون FTIR نشان داد که در نمونه‌ای که پوشش آن

مس از هزاران سال پیش تا به امروز، به دلیل داشتن خصوصیت‌هایی مانند چکش‌خواری خوب، هدایت حرارتی و الکتریکی عالی، همچنین واکنش‌پذیری شیمیایی پایین، رنگ‌های زیبا و مقاومت در مقابل خوردگی، کاربرد زیادی را در صنایع مختلف خانگی، هنری و نظامی دارد. مس و آلیاژهای آن به‌طور وسیعی در محیط‌های دریایی به کار می‌روند [۱]. آب دریا بیش از ۷۰٪ از سطح زمین را پوشش می‌دهد و آن را به‌عنوان یک الکترولیت خورنده طبیعی فراوان در نظر می‌گیرند. در این محیط مس با یون کلرید موجود در آب دریا واکنش داده و با لایه نازک از محصول‌های خوردگی که به رنگ سبز مایل به آبی است، پوشیده می‌شود [۲]. کورنول^۱ و همکاران [۳] به بررسی رفتار خوردگی مس در معرض یون کلرید پرداختند. آن‌ها پیشنهاد کردند که در هنگام غوطه‌وری مس در آب حاوی یون کلرید، فیلمی از CuCl بر روی سطح الکتروود به‌واسطه انجام واکنش‌های آندی به وجود می‌آید. به همین دلیل روش‌های زیادی در سال‌های اخیر برای کنترل و حفاظت خوردگی مس و آلیاژهای آن در محلول حاوی یون کلرید بیان شده است [۴-۶].

در این میان استفاده از پوشش‌های متشکل از ترکیب‌های سیلانی برای افزایش مقاومت زیر لایه فلزی در برابر یون‌های مهاجم، بسیار مورد توجه است [۷-۹]. این ترکیب‌ها متشکل از گروه‌های آلی و معدنی هستند که به‌طور وسیعی در صنایع مختلفی مانند هوافضا، محیط دریایی، ساختمان‌سازی و صنعت اتومبیل به کار می‌روند. ترکیب‌های سیلانی در چند دهه اخیر به دلیل داشتن ویژگی‌هایی چون سازگاری با محیط‌زیست، به‌صرفه بودن از لحاظ اقتصادی، حفاظت از خوردگی عالی و چسبندگی عالی به سطح برخی از فلزات، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. مکانیسم اصلی پذیرفته شده در ارتباط با ویژگی

^۲ Tremont
^۳ Chen

^۱ Cornwell

محلول پوشش با حل کردن ۳mL از TEOS و MPTMS در ۷mL آب مقطر و ۹۰mL اتانول و هم زدن به مدت ۳ ساعت، به دست آمد. بعد از غوطه‌وری قطعه‌های مسی به مدت ۲۴ ساعت در محلول پوشش، نمونه‌ها از محلول خارج شده و با هوای گرم خشک شدند. در نهایت قطعه‌های مسی به داخل کوره انتقال داده شده و به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.

آزمون‌های خوردگی به کمک دستگاه پتانسیواستات AMETEK (مدل PARSTAT 2273) موجود در آزمایشگاه خوردگی دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان، انجام گرفتند. از سیستم سه الکترودی برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. الکتروود مرجع از $Ag/AgCl$ ، جنس الکتروود کمکی از پلاتین و نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش مس، نقش الکتروود کاری را ایفا کردند. دامنه پتانسیل روبش شده در آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، از -250mV تا 300mV با نرخ روبش 1mV/s ، نسبت به پتانسیل مدارباز^۴ (OCP) است. مقدار 0.75cm^2 از سطح نمونه در معرض تماس با محلول قرار داشت. دامنه پتانسیل و فرکانس اعمالی در آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، به ترتیب 10mV و 0.1Hz - 100000Hz بود. برای بررسی اثر زمان غوطه‌وری بر میزان حفاظت از خوردگی پوشش، آزمون EIS برای زمان‌های ۰/۵، ۵، ۲۴، ۷۲، ۹۶ و ۱۶۸ ساعت غوطه‌وری نمونه در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی انجام شد. میکروسکوپ نیروی اتمی موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان (Nanosinstrument Bruker) ساخت کشور آلمان است که برای بررسی AFM در این پژوهش بکار برده شد. شرایط سطح نمونه غوطه‌ور شده به مدت ۱۲۰ ساعت، با AFM ارزیابی شد. همچنین از دستگاه (Tensor 27 (Bruker, the Germany)) موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان، برای انجام

در زمان بیشتری هیدرولیز شده است، تعداد پیوندهای $-Si-O-Si-$ بیشتری تشکیل شده بود.

در این پژوهش پوششی متشکل از ترکیب‌های آلی-معدنی به روش سل ژل تهیه و بر زیر لایه مسی اعمال گردید. رفتار خوردگی این پوشش پس از غوطه‌وری با زمان‌های مختلف ۱۶۸-۰ ساعت در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی بررسی شد. برای ساخت این پوشش از ترکیب‌های سیلانی MPTMS و تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) استفاده شد. در راه بررسی رفتار خوردگی این پوشش از آزمایش‌هایی مانند پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی کمک گرفته شد. همچنین بررسی سطح و مشخصه‌یابی پوشش به کمک آزمون طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ نوری (OM) انجام شد.

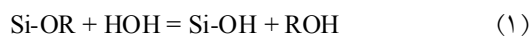
مواد و روش آزمایش‌ها

مواد مورد استفاده برای ساخت پوشش، TEOS با فرمول شیمیایی $Si(OC_2H_5)_4$ ، MPTMS با فرمول شیمیایی C_2H_5OH و اتانول با فرمول شیمیایی C_2H_5OH هستند. تمامی این مواد از شرکت مرک خریداری شده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. از محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی به‌عنوان محلول آزمایش خوردگی استفاده شد.

زیر لایه‌هایی از جنس مس با درجه خلوص ۹۹/۹۹ به شکل قطعه‌های مکعب مربعی با ابعاد $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 0.2\text{cm}$ تهیه شد. عملیات آماده‌سازی سطحی نمونه‌ها شامل سمباده‌زنی تا سمباده ۱۲۰۰ به‌منظور حصول سطوح صاف با زبری یکنواخت، شستشو با آب مقطر و خشک کردن با هوای گرم بوده است. همچنین قبل از غوطه‌وری در محلول پوشش، سطح این قطعه‌ها توسط استون چربی‌زدایی شد.

^۴ Open circuit potential

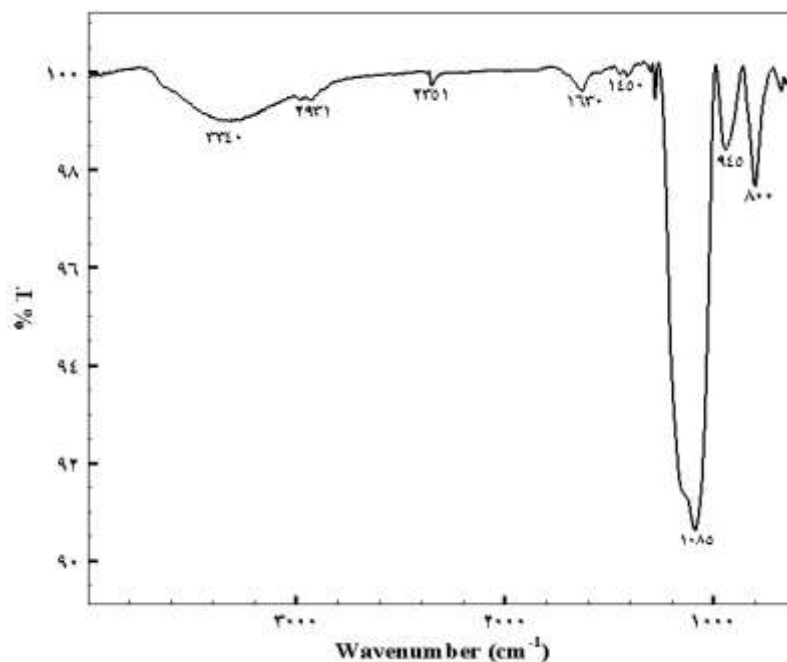
شرکت نکرده‌اند [۱۹]. اما باند جذب در محدوده cm^{-1} ۲۳۵۱، ایجاد پیوند کووالانسی Cu-S میان پوشش سیلانی و زیر لایه مسی را از طریق دنباله گوگردی موجود در ساختار MPTMS را نشان می‌دهد [۲۰]. طرح کلی شیوه ایجاد پیوند میان اجزای پوشش و پوشش با زیر لایه در هنگام هیدرولیز، در شکل ۲ آمده است. در این نمونه، علاوه بر تشکیل پیوندهای عرضی Si-O-Si به وسیله TEOS و MPTMS ، پیوندهای کووالانسی Cu-S ظاهر شده است. باید گفت که در هنگام هیدرولیز، یک مولکول Si-OR با مولکول آب واکنش می‌دهد و گروه سیلانول Si-OH به وجود می‌آید. واکنش میان دو گروه Si-OH باعث می‌شود که یک مولکول آب آزاد شده و پیوند Si-O-Si به وجود آید (رابطه ۱ و ۲) [۱۶].



این آزمون استفاده شد. دامنه روبش آزمون FTIR در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰-۶۰۰ انجام شد. برای بررسی ریزساختار سطح، از میکروسکوپ الکترونی روبشی با مدل PHILIPS XL30 موجود در دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان استفاده شد.

نتایج و بحث

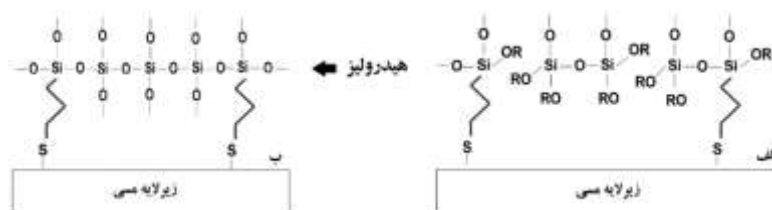
نمودار طیف سنج FTIR پوشش سیلانی TEOS+MPTMS ایجاد شده بر روی زیر لایه مسی در شکل ۱ آمده است. در این طیف سنجی، ترکیب‌های مختلف با پیوندهای متفاوت ظاهر شد که به صورت مختصر در جدول ۱ بیان شده است. پیوند Si-O cm^{-1} ۱۰۶۲ بیان‌گر ایجاد پیوندهای عرضی Si-O-Si حاصل از واکنش گروه‌های سیلانی با یکدیگر در هنگام هیدرولیز است [۱۷]. باند جذب در محدوده cm^{-1} ۳۳۴۰ نمایانگر پیوند OH در ماده است، که در طی هیدرولیز گروه‌های آلیکوسی تشکیل می‌گردد [۱۸]. باند جذب ایجاد شده در محدوده cm^{-1} ۲۹۳۱ و ۱۴۵۰، ۲۸۵۲ وجود گروه‌های CH را نشان می‌دهد که در واکنش هیدرولیز



شکل ۱. طیف FTIR نمونه مسی پوشش داده شده با ترکیب‌های سیلانی TEOS+MPTMS .

جدول ۱. مشخصه باندهای جذب برای پوشش سیلانی اعمالی بر روی مس.

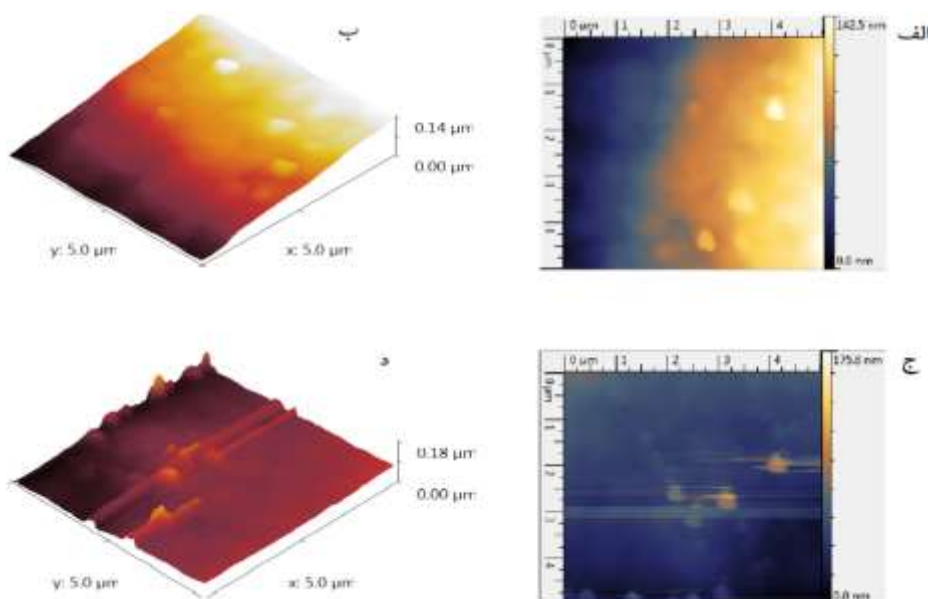
پیوند	ترکیب
۸۰۰	Si-C
۹۴۵	Si-O-C
۱۰۸۵	Si-O-Si
۲۹۳۱	CH ₃
۲۳۵۱	Cu-S
۱۴۵۰	CH ₂
۳۳۴۰	-OH
۱۶۳۰	C-O



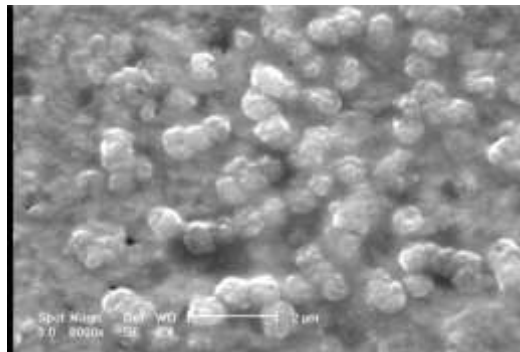
شکل ۲. طرح‌واره تشکیل پوشش سیلانی بر زیرلایه مسی. الف) قبل از هیدرولیز، ب) تشکیل پیوند Si-O-Si بعد از هیدرولیز.

شکل ۳. تصاویر دو و سه بعدی AFM از سطح پوشش TEOS+MPTMS را نشان می‌دهد. این تصاویر، در دو حالت قبل و بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی به دست آمده است.

شکل ۳. تصاویر دو و سه بعدی AFM از سطح پوشش TEOS+MPTMS را نشان می‌دهد. این تصاویر، در دو حالت قبل و بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی به دست آمده است.



شکل ۳. تصاویر ۲ و ۳ بعدی AFM از پوشش TEOS+MPTMS (الف و ب) قبل، ج و د) بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ وزنی.



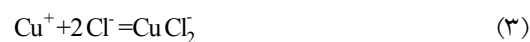
شکل ۴. تصویر میکروسکوپی الکترونی از پوشش TEOS+MPTMS بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ وزنی.

محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی، نشان می‌دهد. یک کاهش جریان قابل توجه در پتانسیل 65mV در شاخه آندی مس بدون پوشش مشاهده می‌شود. در این نقطه جریان کم شده و شرایط الکتروشیمیایی سطح مس، وارد منطقه شبه غیر فعال می‌شود. این رفتار توسط پژوهشگران دیگر گزارش و تایید شده است [۲۱ و ۲۲]. کاهش جریان در پتانسیل ذکر شده، به دلیل تشکیل فیلم CuCl بر روی سطح مس است. این فیلم توسط واکنش‌های انحلال آندی مس به وجود می‌آید. این واکنش‌ها را می‌توان به سه حالت تقسیم و به صورت زیر بیان کرد [۲۳]:

حالت اول:



حالت دوم:



حالت سوم:



در حالت اول و سوم، کلرید مس به صورت مستقیم از مس زیر لایه تشکیل می‌شود. اما در حالت دوم، ابتدا مس به صورت آندی حل شده و سپس از ترکیب یون مس با

تصویر AFM در قبل از غوطه‌وری، نشان داد که لایه‌ای یکنواخت و عاری از هر گونه نقصی مانند ترک و ناپیوستگی، از ترکیب‌های سیلانی TEOS+MPTMS بر روی زیر لایه مسی ایجاد شده است

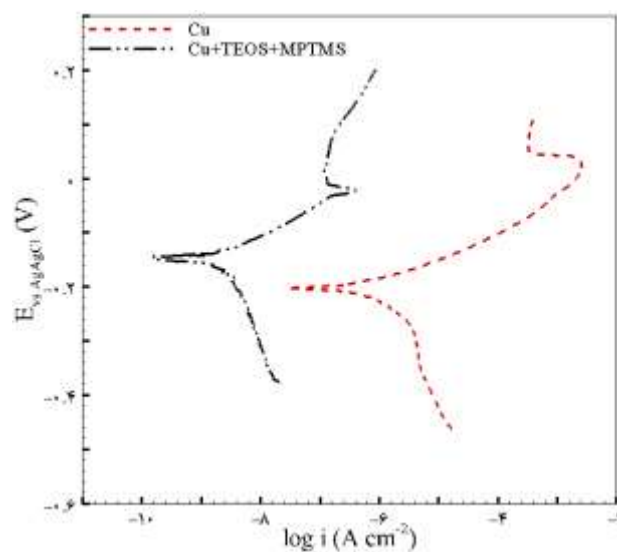
اما تصاویر AFM بعد از غوطه‌وری، بیان می‌کند که سطح پوشش مقداری تخریب و زبری سطح افزایش یافته است. این موضوع به خوبی در تصویر سه بعدی بعد از غوطه‌وری، مشهود است. مقدار میانگین زبری سطح به دست آمده در سطحی به ابعاد $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ میکرومتر، از 0.4nm به 2.4nm رسیده است. در واقع دلیل افزایش زبری سطح، این است که سطح تا حدودی تحت تاثیر حمله عوامل خورنده در محلول قرار گرفته است. با توجه به نتایج آنالیز FTIR، دلیل پایداری نسبی و حفظ چسبندگی پوشش بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری، ایجاد پیوند Cu-S است. در شکل ۴ تصویر SEM نمونه مس با پوشش TEOS+MPTMS بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی آمده است. در این تصویر، مشاهده می‌شود که سطح پوشش TEOS+MPTMS به میزان کمی تحت تاثیر محلول خورنده قرار گرفته است. اما نقص‌های از قبیل ترک یا حفره در سطح پوشش دیده نمی‌شود. در نتیجه پوشش پایداری نسبی خود را در این شرایط حفظ کرده است که این نتایج متناسب با تصاویر AFM است.

شکل ۵ نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک را برای مس بدون پوشش و با پوشش بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری در

جدول ۲ مشاهده می‌شود که چگالی جریان خوردگی پوشش حدود $2/61 \times 10^{-3} \mu\text{Acm}^{-2}$ است که در مقایسه با مس بدون پوشش ($1/3 \mu\text{Acm}^{-2}$)، کاهش ۴۹۸ برابری داشته است. همچنین پتانسیل خوردگی پوشش TEOS+MPTMS، به مقادیر مثبت‌تری نسبت به مس انتقال پیدا کرده است. این پدیده می‌تواند به خصوصیت‌های حفاظتی پوشش سیلانی از طریق چسبندگی آن به زیر لایه مسی به‌وسیله پیوند Cu-S نسبت داده شود. در واقع این پوشش از نفوذ عوامل مهاجم مانند یون کلرید و مولکول اکسیژن و رسیدن آن‌ها به سطح زیر لایه مس جلوگیری کرده و در نتیجه نرخ واکنش‌های خوردگی کمتر شده است. همچنین این پوشش از نفوذ محصول‌های خوردگی به داخل محلول جلوگیری می‌کند.

سول کلرید، کلرید مس به وجود می‌آید. در حضور غلظت بیشتری از یون کلرید، ترکیب‌های کمپلکس مس و کلرید مانند CuCl_3^{-2} و CuCl_4^{-3} به وجود می‌آیند. اما احتمال تشکیل ترکیب CuCl_2^{-} در این محیط بیشتر است. مقدار دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب شاخه آندی (β_a)، شیب شاخه کاتدی (β_c)، راندمان حفاظتی (IE) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، از نمودارهای شکل ۵ به دست آمد، که مقادیر آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

در شکل ۵ به خوبی مشاهده می‌شود که i_{corr} در شاخه‌های آندی و کاتدی، پس از اعمال پوشش TEOS+MPTMS کاهش یافته و این پوشش حفاظت از خوردگی بهتری در مقایسه با مس نشان داد. اثر ایجاد شده توسط پوشش بر جریان شاخه‌های آندی و کاتدی، بیان‌گر این موضوع است که از انجام واکنش‌های آندی (انحلال زیر لایه مس در مناطق آندی) و کاتدی جلوگیری شده است. کاهش در میزان واکنش کاتدی، متناسب با جلوگیری از نفوذ اکسیژن به سطح زیر لایه توسط لایه محافظ است. در



شکل ۵. نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مس بدون پوشش و با پوشش TEOS+MPTMS پس از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ وزنی.

جدول ۲. مشخصه‌های خوردگی مس بدون پوشش و مس با پوشش TEOS+MPTMS در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ وزنی.

مشخصه‌ها						نمونه
E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	β_c (mVdec ⁻¹)	β_a (mVdec ⁻¹)	R_p (k Ω)	IE%	
-۲۰۵	۱/۳	۰/۲۳	۰/۰۵	۱۳/۹	-	مس بدون پوشش در ۳/۵٪
-۱۶۰	$۲/۶۱ \times 10^{-3}$	۰/۳۴	۰/۰۶	۸۵۳۷/۸	۹۹/۸	مس با پوشش در ۳/۵٪

نمونه به داخل محلول و نفوذ اکسیژن از محلول به سطح نمونه، بیشتر شده است. اما باید به این نکته توجه داشت که حتی پس از گذشت ۱۶۸ ساعت از زمان غوطه‌وری، زیر لایه مسی توسط پوشش محافظت شده است. نمودار مربوط به تغییرات قدر مطلق Z نسبت به زمان در شکل ۷ آمده است.

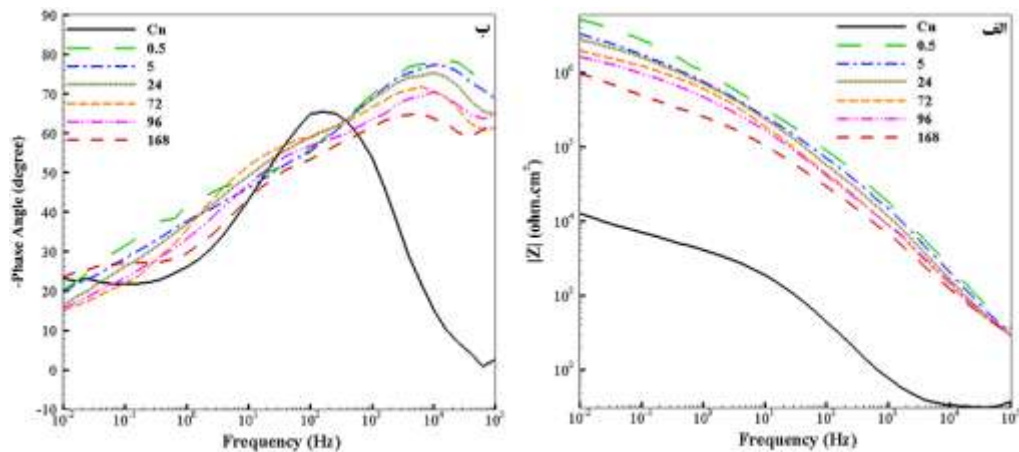
نمودار باد فاز^۲ در شکل ۶ ب، نشان می‌دهد که نمونه مس با پوشش TEOS+MPTMS، پس از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری در دامنه محدوده‌ای از فرکانس در درجه فاز ۸۰- نسبت به مس بدون پوشش قرار دارد. در این حالت نتیجه می‌شود پوشش دارای مقاومت زیاد و ظرفیت کم است [۲۴]. در واقع پوشش متشکل از ترکیب‌های سیلانی، به‌عنوان یک سد در مقابل یون‌های مهاجم عمل کرده و از نفوذ الکترولیت جلوگیری کرده است. اما با گذشت زمان غوطه‌وری، میزان درجه فاز در نمونه‌های پوشش داده شده کم و در پی آن میزان مقاومت پوشش کاهش یافته است. با توجه به نمودار باد فاز، حالت کلی رفتار الکتروشیمیایی پوشش با گذشت زمان تغییری نکرده و تنها مقاومت آن کم شده است. به‌طور کلی در طول زمان غوطه‌وری نمونه در الکترولیت، پوشش از محلول اشباع و یک مسیر هدایت یونی در پوشش برای عبور یون‌های مخرب چون یون کلرید و رسیدن آن‌ها به سطح زیر لایه، ایجاد می‌شود.

نمودارهای باد آزمون EIS در شکل ۶ نشان داده شده است. نمودار باد^۱ Z (قدر مطلق امپدانس برحسب فرکانس) یک پوشش با عملکرد محافظتی بالا، خطی مستقیم با شیب ۱- است. با نفوذ آب به درون پوشش، شیب نمودار مذکور تغییر کرده و به دنبال آن خوردگی فلز در محل فصل مشترک فلز و پوشش آغاز می‌شود. رفتار محافظتی پوشش و پایش پارامترهای ارزیابی پوشش با بررسی انحراف شیب نمودار باد Z انجام می‌گیرد [۲۴].

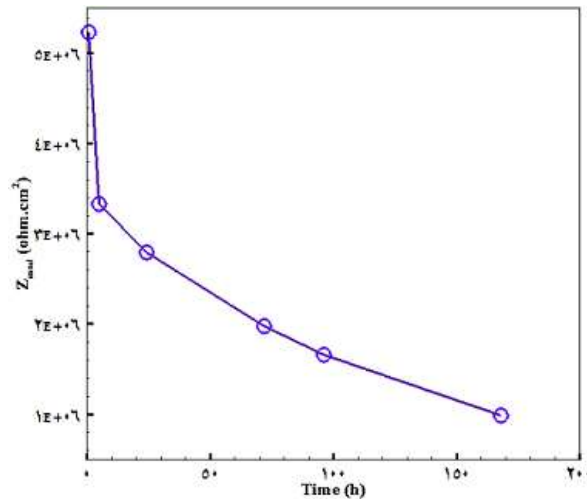
نمودار باد Z مربوط به نمونه‌های مس بدون پوشش و با پوشش (زمان‌های ۰/۵، ۵، ۲۴، ۷۲، ۹۶ و ۱۶۸ ساعت غوطه‌وری) در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی در شکل ۶ الف آمده است. این نمودار نشان می‌دهد که قدر مطلق Z در نمونه دارای پوشش TEOS+MPTMS پس از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری، $۵/۱۴ M\Omega$ بوده که نسبت به مس بدون پوشش ۴۱۰ برابر شده است. این موضوع بیانگر این است که مس زیر لایه به‌خوبی توسط پوشش محافظت شده است. اما با افزایش زمان غوطه‌وری، کاهش در قدر مطلق Z دیده شد بنحوی که پس از ۱۶۸ ساعت، به $۱ M\Omega$ رسیده است. می‌توان گفت که با بیشتر شدن زمان تماس سطح پوشش با محلول، اثر عوامل مخرب مانند یون‌های کلرید و مولکول‌های اکسیژن افزایش یافته است. در واقع با افزایش زمان تماس، انحلال آندی مس و نفوذ آن از سطح

^۲Bode Phase

^۱Bode Z



شکل ۶. نمودارهای باد نمونه‌های مس بدون پوشش و با پوشش TEOS + MPTMS با زمان مختلف غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی الف) باد Z، ب) باد فاز.

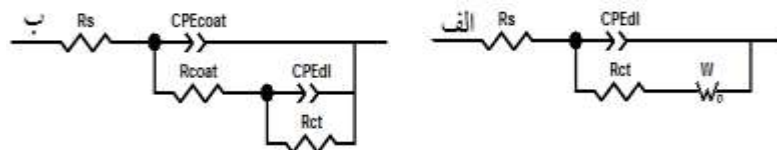


شکل ۷. تغییرات قدر مطلق Z پوشش TEOS + MPTMS نسبت به زمان غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی.

شبه‌سازی حالت نفوذ در سیستم و CPE^1 عنصر فاز ثابت است. CPE در حالتی که رفتار خازنی پوشش کامل نباشد، استفاده می‌شود و از یک خازن و یک مقاومت به‌طور موازی تشکیل می‌شود [۲۵]. نتایج متناسب با مدارهای معادل در جدول ۳ آمده است. در نمودار باد فاز (شکل ۶ ب)، یک بیشینه فاز برای مس بدون پوشش دیده می‌شود در حالی که در نمونه‌های پوشش داده شده، دو بیشینه فاز که بیان‌گر دو ثابت زمانی مربوط به رفتار الکتروشیمیایی پوشش و لایه دوگانه الکتریکی

با توجه به نتایج فوق تمام نمونه‌ها حفاظت از نوع سد کنندگی داشته که با گذشت زمان و با توجه به افزایش اثر یون‌های مهاجم، کارایی آن‌ها کاهش یافته است. برای اینکه پوششی ویژگی محافظتی خوبی داشته باشد، باید با سطح زیر لایه پیوند برقرار کند. این پیوند در پوشش TEOS+MPTMS به شکل Cu-S دیده شد. با کمک نرم‌افزار ZView، مدارهای معادل متناسب با داده‌های آزمون EIS به دست آمد که در شکل ۸ ارائه شده است. در مدارهای معادل R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، R_{coat} مقاومت پوشش، W امپدانس واربرگ برای

¹ Constant phase elements



شکل ۸. مدار معادل پیشنهادی جهت مدل‌سازی داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی، مس بدون پوشش، (الف) مس با پوشش TEOS + MPTMS. (ب)

جدول ۳. مقادیر متناسب با مدارهای معادل آزمون EIS برای مس بدون پوشش و با پوشش سیلانی TEOS+ MPTMS.

نمونه	CPE_{dl} ($\mu F cm^{-2}$)	CPE_{coat} ($\mu F cm^{-2}$)	R_{ct} ($k\Omega cm^2$)	R_{coat} ($k\Omega cm^2$)
Cu	۳۲۰	-	۴	۰
پوشش بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری	۰/۱	۰/۰۳۸	$۳/۱ \times ۱۰^۳$	$۱/۲ \times ۱۰^۳$
پوشش بعد از ۵ ساعت غوطه‌وری	۰/۲۶	۰/۰۴۴	$۲/۴ \times ۱۰^۳$	۵۱۰
پوشش بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری	۰/۳۷	۰/۰۵	$۲/۱ \times ۱۰^۳$	۳۹۵
پوشش بعد از ۷۲ ساعت غوطه‌وری	۰/۵۳	۰/۰۵۸	$۱/۴ \times ۱۰^۳$	۲۸۵
پوشش بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری	۰/۶۲	۰/۰۶	$۱/۲ \times ۱۰^۳$	۲۰۵
پوشش بعد از ۱۶۸ ساعت غوطه‌وری	۰/۷۴	۰/۰۶۳	$۰/۸۵ \times ۱۰^۳$	۱۰۳

بهتری نسبت به نمونه‌های مس نشان داد، دارای CPE_{dl} و نقص کمتری است.

نتیجه‌گیری

پوشش‌های محافظت‌کننده از روش‌های پذیرفته شده برای افزایش مقاومت به خوردگی مواد هستند. در این تحقیق اثر زمان غوطه‌وری بر میزان حفاظت خوردگی زیر لایه

است، وجود دارد. بیشینه فاز اضافی نمایان شده در حالتی که پوشش وجود دارد، دلیل بر تشکیل پوشش و اثر آن بر رفتار خوردگی زیر لایه مسی است که برای تحلیل رفتار این ثابت‌های زمانی از CPE استفاده شد. میزان ظرفیت خازن لایه دوگانه (CPE_{dl}) با کم شدن نقص‌ها در پوشش اعمالی، رابطه مستقیم دارد [۲۶]. در نتیجه می‌توان گفت که پوشش متشکل از TEOS+MPTMS که رفتار خوردگی

مراجع

1. C. Powell, P. Webster, C. D. Association, *Copper Alloys for Marine Environments*, Copper Development Association, (2011).
2. L. Núñez, E. Reguera, F. Corvo, E. González, C. Vazquez, *Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island*, *Corrosion Science*, 47(2005)461-484.
3. F. J. Cornwell, G. Wildsmith, P. T. Gilbert, *Pitting Corrosion in Copper Tubes in Cold Water Service*, *British Corrosion Journal*, 8(1973)202-209.
4. M. Fonsati, F. Zucchi, G. Trabanelli, *Study of corrosion inhibition of copper in 0.1 M NaCl using the EQCM technique*, *Electrochimica Acta*, 44(1998)311-322.
5. O. Hazzazi, *Corrosion inhibition studies of copper in highly concentrated NaCl solutions*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(2007)933-940.
6. S. Zor, *Sulfathiazole as potential corrosion inhibitor for copper in 0.1 M NaCl*, *Prot Met Phys Chem Surf*, 50(2014)530-537.
7. X. Zhong, Q. Li, J. Hu, X. Yang, F. Luo, Y. Dai, *Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D*, *Progress in Organic Coatings*, 69(2010)52-56.
8. A.-P. Romano, M. Fedel, F. Deflorian, M.-G. Olivier, *Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cathaphoretic coating*, *Progress in Organic Coatings*, 72(2011)695-702.
9. J.-h. Liu, Z.-w. Zhan, M. Yu, S.-m. Li, *Adsorption behavior of glycidoxypyl-trimethoxy-silane on titanium alloy Ti-6.5Al-1Mo-1V-2Zr*, *Applied Surface Science*, 264(2013)507-515.

مسی پوشش داده شده با ترکیب‌های سیلانی در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی بررسی شد. نتایج آزمون FTIR نشان داد که پوشش از TEOS+MPTMS بر روی زیر لایه تشکیل شده است. این پوشش پیوند کووالانسی Cu-S با سطح زیر لایه مس برقرار کرده است. تصاویر AFM گرفته شده پس از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری، تخریب سطح را به وسیله یون‌های مخربی چون یون کلرید نشان داد. اما میزان این تخریب کم و پوشش از خود رفتار نسبتاً پایداری نشان داد.

با بررسی کامل نتایج به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، می‌توان به حفاظت از خوردگی عالی مس به کمک پوشش سیلانی در محلول حاوی یون کلرید پی برد. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، افزایش در مقاومت پلاریزاسیون و کاهش در چگالی جریان و پتانسیل خوردگی پوشش اعمالی را از خود نشان داد. در آزمون EIS نتایج مثبتی در ارتباط با رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده به دست آمد. بنحوی که پس از گذشت ۱۶۸ ساعت از زمان غوطه‌وری، همچنان زیر لایه توسط پوشش حفاظت شده است. این نتایج مطابق با تصاویر گرفته شده به وسیله AFM است.

در نهایت می‌توان گفت که دلیل بهبود رفتار خوردگی مس به کمک پوشش سیلانی اعمال شده، ایجاد پیوندهای عرضی Si-O-Si، در کنار پیوند Cu-S است. این پیوندها از نفوذ الکترولیت و یون‌های مهاجم به درون پوشش و رسیدن به زیر لایه مس جلوگیری می‌کند.

19. I. R. Hill, I. W. Levin, *Vibrational spectra and carbon-hydrogen stretching mode assignments for a series of n-alkyl carboxylic acids*, The Journal of Chemical Physics, 70(1979)842-851.
20. H. Fan, S. Li, Z. Zhao, H. Wang, Z. Shi, L. Zhang, *Inhibition of brass corrosion in sodium chloride solutions by self-assembled silane films*, Corrosion Science, 53(2011)4273-4281.
21. E.-S. M. Sherif, *Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions*, Applied Surface Science, 252(2006)8615-8623.
22. H. Y. Ma, C. Yang, B. S. Yin, G. Y. Li, S. H. Chen, J. L. Luo, *Electrochemical characterization of copper surface modified by n-alkanethiols in chloride-containing solutions*, Applied Surface Science, 218(2003)144-154.
23. G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, *Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review*, Corrosion Science, 46(2004)109-135.
24. M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, (2008).
25. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L. O. S. Bulhões, *Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 452(1998)229-234.
26. F. B. Growcock, R. J. Jasinski, *Time-Resolved Impedance Spectroscopy of Mild Steel in Concentrated Hydrochloric Acid*, Journal of The Electrochemical Society, 136(1989)2310-2314.
10. C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*, Journal of Materials Chemistry, 15(2005)3559-3592.
11. F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, G. TrabANELLI, *Inhibition of copper corrosion by silane coatings*, Corrosion Science, 46(2004)2853-2865.
12. T. Tüken, N. Kıcır, N. T. Elalan, G. Sığircık, M. Erbil, *Self assembled film based on hexane-1,6-diamine and 2-mercapto-ethanol on copper*, Applied Surface Science, 258(2012)6793-6799.
13. G. Rajkumar, M. G. Sethuraman, *Corrosion protection ability of self-assembled monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on copper electrode*, Thin Solid Films, 562(2014)32-36.
14. A. L. K. Tan, A. M. Soutar, *Hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of copper*, Thin Solid Films, 516(2008)5706-5709.
15. R. Tremont, H. De Jesús-Cardona, J. García-Orozco, R. J. Castro, C. R. Cabrera, *3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as a Cu corrosion inhibitor in KCl solution*, Journal of Applied Electrochemistry, 30(2000)737-743.
16. M.-A. Chen, X.-B. Lu, Z.-H. Guo, R. Huang, *Influence of hydrolysis time on the structure and corrosion protective performance of (3-mercaptopropyl)triethoxysilane film on copper*, Corrosion Science, 53(2011)2793-2802.
17. S. Pellice, P. Galliano, Y. Castro, A. Durán, *Hybrid Sol-Gel Coatings Produced from TEOS and γ -MPS*, J Sol-Gel Sci Technol, 28(2003)81-86.
18. J.-K. Hong, H.-R. Kim, H.-H. Park, *The effect of sol viscosity on the sol-gel derived low density SiO₂ xerogel film for intermetal dielectric application*, Thin Solid Films, 332(1998)449-454.