

بررسی اثر آمونیوم کلرید بر نانوساختار پوشش‌های سلسله مراتبی نیکلی ایجادشده به روش آبکاری: مطالعات تجربی و شبیه‌سازی

حمید دانشمند^۱، میثم کریمی^{۲*}، مسعود عسگری^۳، سید مسعود عراقچی^۴

۱، ۲، ۳ و ۴ مرکز تحقیقات علوم و مهندسی مواد، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: m.karimi300064@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۲۸

چکیده

در این تحقیق تأثیر افزودن اصلاح‌کننده کریستالی آمونیوم کلرید بر پوشش‌های نیکلی ایجادشده به روش آبکاری با ضخامت ۴/۸ میکرومتر مورد ارزیابی قرار گرفته است. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) برای بررسی میکرو ساختاری و جهت بررسی رفتار جذب و واجذب و رشد لایه نیکل روی مس از شبیه‌سازی‌های اتمی بر اساس نظریه تابعیت چگالی، مونت کارلو و دینامیک مولکولی استفاده شده است. نتایج شبیه‌سازی مونت کارلو و میکرو ساختاری نشان داد که وجود پله‌های نابجایی، مکان‌های ترجیحی برای جذب کمپلکس نیکل-آمونیوم است که سبب تشکیل پوشش سلسله‌مراتبی نیکل شده است. علاوه بر آن، برای بررسی مکانیسم جذب کمپلکس در حضور یون نیکل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده شد و مشخص گردید که در حضور اصلاح‌کننده کریستالی، کمپلکس سریع‌تر از یون نیکل جذب نانو مخروط‌ها می‌شود لذا باعث عدم رشد در امتداد مخروط‌ها می‌شوند. همچنین افزودن آمونیوم کلرید با تشکیل کمپلکس نیکل آمونیوم در داخل حمام، ساختار را از حالت میکرو مخروطی به حالت سلسله مراتبی تغییر می‌دهد که این موضوع از طریق شبیه‌سازی‌های اتمی و آنالیزهای ساختاری تأیید شده و با تئوری لایه کمبود یون فلزی (metal ion deficient layer) در تطابق کامل است.

کلیدواژه: آبکاری، سلسله مراتبی، تابعیت چگالی، مونت کارلو، دینامیک مولکولی، FESEM، XRD، AFM

Study of the effect of Ammonium Chloride on the Nanostructure of Hierarchical Nickel Coatings Created by Electroplating Process: the Microstructure and Simulation Studies

H. Daneshmand¹, M. Karimi^{1*}, M. Asgary¹, S. M. Araghchi¹

^{1, 2, 3, 4} Material Science and Engineering Research Center

* Corresponding Author: m.karimi300064@yahoo.com

Submission: 26/03/2020 Acceptance: 18/11/2020

Abstract

The effect of the addition of ammonium chloride crystalline modifier to nickel electroplated coating method with thickness of 4/8 μm . Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD) and Atomic force microscopy (AFM) were used to investigate the microstructures and morphology and atomic simulations based on Density Functional Theory (DFT), Monte Carlo and Molecular Dynamic (MD) were used to study the adsorption and desorption behavior and growth of the nickel layer on copper substrate. Microstructural and Monte Carlo simulation results showed that the dislocation steps are the preferred adsorption sites of complex, which causes the formation of hierarchical nickel coatings. Molecular dynamics simulation was used to investigate the complex adsorption mechanism in the presence of nickel ion. It was found that in the presence of crystalline modifiers, the complex absorbs faster than nickel ions on the nanocones and they stop growing layer along with the cones. Also, the addition of ammonium chloride to the plating bath transforms the structure from microconical to hierarchical and petal with the formation of nickel ammonium complex. This was confirmed by atomic simulations and structural analyzes and was in full compliance with the metal ion deficient layer (MIDL) theory.

Keywords: Composite; Cu-Al₂O₃; Spark Plasma Sintering; Corrosion

۱- مقدمه

سطوح فوق آب‌گریز با خصوصیات منحصربه‌فرد مانند دفع خوب آب، ضد خوردگی و خود تمیزکنندگی در مهندسی سطح به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته اند [۱، ۲]. برای ساخت چنین سطوحی دو پارامتر اصلی: زبری سطح بالا و انرژی سطح پایین نیاز است [۲، ۳]. روش‌های مختلفی برای ساخت سطوح آب‌گریز وجود دارد. از جمله آن‌ها می‌توان به اچ شیمیایی، سل-ژل، رسوب بخار شیمیایی (CVD) و آبکاری اشاره نمود [۴ و ۵]. از بین این روش‌ها، آبکاری با توجه به مقرون‌به‌صرفه بودن برای تولید انبوه کاربردی‌تر است. طبق تحقیقات بعمل آمده، مورفولوژی پوشش‌های لایه نشانی آبکاری وابسته به پارامترهایی مانند جریان، زمان رسوب، ترکیب حمام و دما است [۶-۸]. مشخص شده است، وجود مواد افزودنی مناسب مانند آمونیوم کلرید، دی‌کلرید دی‌اتیلن در آمونیوم در حمام آبکاری برای تهیه پوشش‌های نیکل با مورفولوژی ساختارهای سلسله مراتبی ضروری است [۹-۱۱].

گنگ و همکاران [۹] ساختارهای سلسله مراتبی نیکل را در حضور آمونیوم کلرید به دست آوردند. آن‌ها مشاهده کردند لایه تهیه‌شده دارای خاصیت فوق‌آب‌گریزی است. خرسند و همکاران [۱۲] در مطالعات خود سطوح آب‌گریز نیکل را از طریق آبکاری دومرحله‌ای ایجاد کرده‌اند. آن‌ها در تحقیقات خود از اتیلن دی‌آمونیم دی‌کلرید استفاده کردند و تشکیل ساختارهای سلسله‌مراتبی را به حضور اتیلن دی‌آمونیم دی‌کلرید در محلول آبکاری نسبت دادند. در این پژوهش، تشکیل ساختار سلسله‌مراتبی به دلیل آب‌گریز شدن سطح و عدم تماس محلول الکترولیت به سطح فلز منجر به بهبود قابل توجه مقاومت به خوردگی زیر لایه شده بود. حسن‌پور و همکاران [۶] نیز پوشش‌های فوق آب‌گریز

سلسله مراتبی را با ترکیب شیمیایی نیکل، کبالت و نیکل-کبالت با استفاده از اتیلن دی‌آمونیم دی‌کلرید به‌عنوان اصلاح ساز کریستالی ایجاد کردند. از مهم‌ترین نتایج آن‌ها افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها با گذشت زمان در محیط باز بود. پس از گذشت زمان مشخصی که پوشش در تماس با محیط باز قرار می‌گیرد، مولکول‌های هوا به‌تمامی سطح نانو ساختار سلسله مراتبی نفوذ می‌کنند که این امر سبب می‌شود محلول آبی دیگر وارد ساختار نشود و به‌نوعی هوا در این پوشش قفل شود. این مکانیسم باعث افزایش مقاومت به خوردگی پس از گذشت زمان می‌شود. علاوه بر این پژوهش، مقالات منتشر شده زیادی در این حوزه وجود دارد که از این‌گونه افزودنی‌های شیمیایی برای اصلاح‌سازی سطح پوشش آبکاری نیکل استفاده کرده‌اند و افزایش مقاومت به خوردگی و آب‌گریزی سطح از مهم‌ترین نتایج تحقیقات آن‌ها بوده است [۱۵-۱۳]. وانگ و همکاران [۱۶] نانو ساختارهای کبالت مخروطی و قارچی شکل را در حضور چندین اصلاح‌کننده کریستالی مانند متیل‌آمین، پروپیل‌آمین و اتیلن دی‌آمین را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که استفاده از اتیلن دی‌آمین منجر به بهبود نانو ساختارها و همچنین رفتار مقاومت خوردگی شده است. اکثر مطالعات انجام‌شده در این حوزه، مکانیسم جذب-واجذب را برای تأثیر اصلاح‌کننده کریستالی نام‌برده‌اند اما مکانیسم دقیق و با جزئیات کامل در مورد نحوه جوانه‌زنی و رشد پوشش در حضور این اصلاح‌کننده‌های کریستالی ارائه نداده‌اند.

امروزه در دنیا از روش‌های شبیه‌سازی اتمی به‌صورت گسترده جهت پیش‌بینی و بررسی فعل‌وانفعالات اتمی بر روی سطح استفاده می‌شود [۱۷ و ۱۸]. بیشتر تحقیقات انجام‌شده در حوزه روش‌های شبیه‌سازی اتمی مربوط به دو

۲- مواد و روش آزمایش

۲-۱- آماده سازی زیر لایه

در این مطالعه از زیر لایه مسی با ابعاد 2×2 سانتیمتر و با ضخامت ۲ میلی‌متر استفاده شده است. نمونه‌ها به صورت مکانیکی تا سمباده شماره # ۲۰۰۰ پولیش اولیه و بعد از آن با پودر آلومینای ۰/۵ میکرون پولیش نهایی و سپس برای حذف آلودگی‌های ناشی از آماده سازی، به مدت ۳۰ دقیقه در محلول اتانول در حمام فراصوت شستشو داده شدند. در انتها فرآیند الکتروپولیش در محلول حاوی سدیم کربنات (70 g.L^{-1})، سدیم هیدروکسید (10 g.L^{-1}) و سدیم دودسیل سولفات (10 g.L^{-1}) برای آماده سازی نهایی به مدت ۱ دقیقه در چگالی جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع انجام شد. قبل از فرآیند آبکاری نمونه‌ها در محلول ده درصد وزنی هیدروکلرید اسید در دمای اتاق به مدت ۲۰ ثانیه فعال سازی شدند.

۲-۲- فرآیند آبکاری

برای آبکاری نیکل، حمامی با ترکیب شیمیایی جدول ۱ آماده شد. حمام در ظرفی به حجم ۵۰۰ میلی لیتر در $\text{pH}=4$ و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد انجام شد. در فرآیند آبکاری، نمونه‌های مسی به عنوان کاتد و از نیکل به عنوان آند استفاده شد. فاصله آند و کاتد در ۱ سانتی متر ثابت نگه داشته شد. از همزن مغناطیسی با سرعت گردش ۳۰۰ دور بر دقیقه برای یکنواخت کردن محلول استفاده شد. پوشش‌های نیکلی از طریق روش پوشش دهی دو مرحله‌ای بر روی زیر لایه مسی آبکاری شدند. مرحله اول دانسیته جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به مدت ۱۰ دقیقه و مرحله دوم دانسیته جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به مدت ۳ دقیقه جهت آبکاری نیکل انتخاب گردید. ضخامت لایه‌های آبکاری شده نیکل با و بدون اصلاح کننده

روش مونت کارلو و نظریه تابعیت چگالی است. با استفاده از روش‌های شبیه سازی می‌توان جهت گیری مولکول‌های بازدارنده خوردگی، نحوه ی جذب آن‌ها روی سطح، چگونگی تأثیر آن‌ها روی تغییرات ایجاد شده در ساختار، فعل و انفعالات بازدارنده‌های خوردگی روی سطح و نحوه ی بازدارندگی را شبیه سازی و تشریح نمود [۱۷، ۱۹ و ۲۰]. مطالعات در زمینه ی شبیه سازی نشان می‌دهد که می‌توان از این روش برای بررسی فعل و انفعالات صورت گرفته در جذب اصلاح کننده‌های سطحی نیز استفاده کرد. رحیمی و همکاران [۱۳] در مقالات خود از طریق نتایج میکروسکوپی نیروی اتمی و شبیه سازی‌های مونت کارلو و نظریه تابعیت چگالی، تأثیر بوریک اسید بر ساختار پوشش را بررسی کرده‌اند. نتایج شبیه سازی و آزمون‌های تجربی نشان داد که لبه‌های ایجاد شده در اثر حضور نابعایی‌های پیچشی بر روی سطح نیکل، مکان‌های ترجیحی برای جذب کمپلکس نیکل-بورات است [۱۵].

مشخص نمودن نحوه تشکیل لایه، پارامتر مهمی است که می‌تواند مورفولوژی و زبری لایه را کنترل نماید. با مشخص نمودن مکانیسم تشکیل لایه می‌توان خواص منحصر به فردی مانند آب‌گریزی و ضد خوردگی را در لایه ایجاد و یا حتی تقویت نمود. در نتیجه در این تحقیق هدف تعیین مکانیسم عملکرد آمونیوم کلرید در داخل حمام آبکاری از طریق آزمون‌های تجربی و شبیه سازی (نظریه تابعیت چگالی، مونت کارلو و دینامیک مولکولی) است تا بتوان مکانیسم تشکیل ساختارهای سلسله مراتبی در حضور این افزودنی را شناسایی کرد.

گرفت. پارامترهای استخراج شامل بهینه‌سازی ساختار، پتانسیل الکترواستاتیک کل، چگالی الکترونی، بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده هومو^۱ (HOMO)، پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده لومو (LUMO)^۲ کمپلکس نیکل-آمونیم است.

۲-۳-۲-۲-شیه‌سازی مونت کارلو

شیه‌سازی مونت کارلو نیز به‌منظور بررسی مکانیسم جذب کمپلکس و رشد لایه نیکل به‌خصوص در حوزه نابجایی پله‌ای مورد استفاده قرار گرفت. برای شیه‌سازی مونت کارلو از ماژول adsorption locator، میدان نیروی pcff^۳ و ساختار بهینه‌شده کمپلکس نیکل-آمونیم به‌دست‌آمده از شیه‌سازی نظریه تابعیت چگالی استفاده شد. به‌منظور تقریب بهتر، ۲۰۰ مولکول آب نیز به‌عنوان حلال به همراه کمپلکس در فرایند شیه‌سازی استفاده شد. اتم‌های هدف به‌منظور بررسی جذب کمپلکس و مولکول‌های آب در سلی به طول، عرض و ارتفاع $50/47 \times 50/47 \times 59/59 \text{ nm}^3$ قرار داده شد.

۲-۳-۳-۲-شیه‌سازی دینامیک مولکولی

شیه‌سازی دینامیک مولکولی به‌منظور بررسی ساختار و جذب کمپلکس و یون فلزی روی نانو مخروط نیکل با استفاده از میدان نیروی pcff انجام شد. برای محاسبه نیروی‌های الکترواستاتیکی و واندروالسی، شعاع قطع^۴ ۱۰^۴ آنگستروم اتم بیس^۵ استفاده شد. نانو مخروط نیکل به شعاع و ارتفاع ۴۰ آنگستروم ساخته شد و ساختار غیر دوره‌ای برای شیه‌سازی انتخاب شد. هنگرد، ترموست، دما و زمان شیه‌سازی به ترتیب Anderson، NVT، ۳۶۰ درجه کلونین و ۱۰۰ps انتخاب شده‌اند.

کریستالی آمونیوم کلرید به ترتیب $4/8 \pm 0/2$ و $4/85 \pm 0/1$ میکرومتر با استفاده از ضخامت سنج الکتومتر به دست آمد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام آبکاری

ماده	غلظت ($g.L^{-1}$)	تأثیر روی حمام آبکاری
NiCl ₂ •6H ₂ O	۲۳۸	منع یون‌های فلزی
H ₃ BO ₃	۴۰	تنظیم‌کننده pH
NH ₄ Cl	۲۰۰	اصلاح‌کننده ساختار

۲-۳-۲-روش‌های ارزیابی

۲-۳-۱-ارزیابی میکرو ساختاری

برای بررسی‌های ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیز عنصری (مدل Philips XL ۳۰) و به‌منظور بررسی توپوگرافی و توزیع زبری سطح، از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از نوع تماسی (مدل Ara-AFM No.0101/A: Iran) استفاده شده است. آنالیز فازی و بررسی صفحات مرجع برای رشد نیز با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) (مدل Philips PW1800) انجام گرفت.

۲-۳-۲-شیه‌سازی‌های اتمی

در این پژوهش برای شیه‌سازی‌های اتمی (نظریه تابعیت چگالی، مونت کارلو و دینامیک مولکولی) از نرم‌افزار Materials Studio (V. 8.0 Accelrys Inc. software) برای تشریح ساختار الکترونی، مکانیسم جذب کمپلکس نیکل-آمونیم و نحوه تشکیل ساختار سلسله مراتبی لایه نیکل استفاده شد.

۲-۳-۱-شیه‌سازی نظریه تابعیت چگالی

محاسبات نظریه تابعیت چگالی کمپلکس نیکل-آمونیم به‌وسیله DMol3 بر اساس تابع اصلاحی ecke exchange plus Lee-Yang-Parr correlation (BLYP) انجام

^۱Highest occupied molecular orbital

^۲Lowest unoccupied molecular orbital

^۳Polymer consistent force-field

^۴Cutoff

^۵Atom based

۳- نتایج و بحث

همان طور که در مقدمه بیان شد از آمونیوم کلرید جهت ایجاد ساختارهای سلسله مراتبی در مقالات متنوعی استفاده شده است [۶، ۸، ۱۲]. بسیاری از این محققین اشاره کرده اند، زمانی که آمونیوم کلرید به محلول اضافه می شود، یون های آمونیوم و نیکل موجود در حمام آبکاری با یکدیگر کمپلکس نیکل-آمونیوم را تشکیل می دهند [۸]. از همین رو اولین قدم برای انجام مطالعات مکانیسم جذب این کمپلکس و نحوه تأثیر آن بر میکرو ساختار پوشش، مشخص کردن ویژگی های ساختاری این کمپلکس است. لذا با استفاده از شبیه سازی نظریه تابعیت چگالی، ساختار الکترونی کمپلکس نیکل-آمونیوم مورد بررسی قرار گرفت. در اولین مرحله ساختار کمپلکس مورد بهینه سازی هندسی قرار گرفت. در شکل ۱- الف ساختار بهینه سازی هندسی کمپلکس نشان داده شده است که به صورت اکتاهدرال^۱ است و زاویه پیوندی آن ۹۰ درجه است. پتانسیل الکترواستاتیکی و چگالی الکترونی نشان دهنده ی توزیع بار روی سطح مولکول می باشند و با استفاده از آن ها می توان آنیونی و یا کاتیونی بودن کمپلکس را مشخص نمود. در شکل ۱- ب و ۱- ج پتانسیل الکتریکی و چگالی الکترونی بازنمایی ساختار کمپلکس نشان داده شده است. مشخص است تمرکز بار منفی روی اتم نیکل است که این امر سبب وجود بار مثبت روی سطح آمونیوم شده است. با توجه به کاتیونی بودن کمپلکس نیکل-آمونیوم، چگالی بار مثبت روی سطح آن توزیع شده است. ساختار کمپلکس HOMO و LUMO در شکل ۱- د و ۱- ه نشان داده شده است.

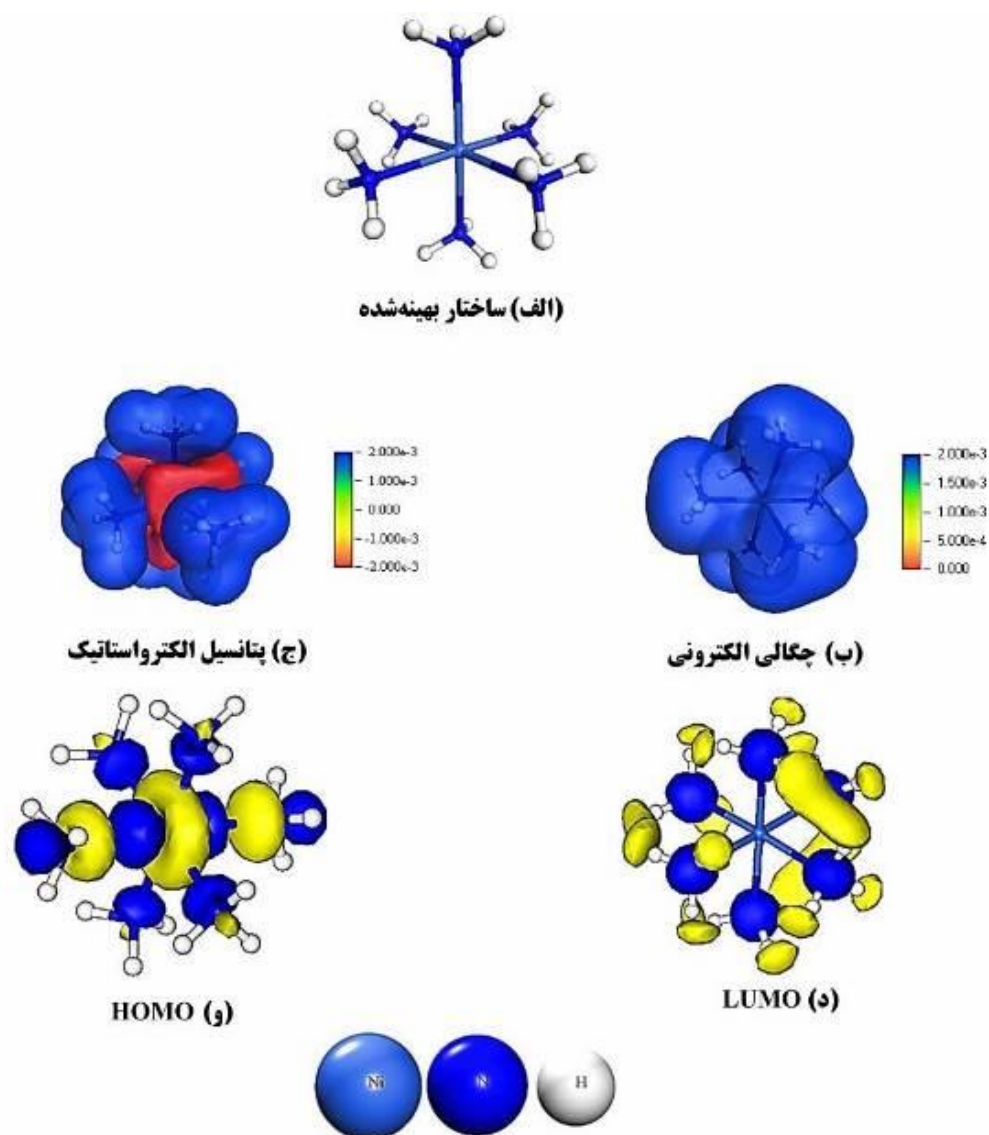
نبود اوربیتال LUMO دور اتم نیکل نشان دهنده پایداری ساختار کمپلکس است [۱۷، ۱۸]. این ویژگی سبب به وجود آمدن خواص فوتوفیزیکی و الکتروشیمی در کمپلکس می شود. از طرفی دیگر به سبب کاتیونی بودن کمپلکس، اوربیتال های LUMO به طور متقارن روی مولکول آمونیوم

پراکنده شده است. شکاف انرژی پارامتر مهم دیگری است که نشان دهنده فعالیت شیمیایی و پایداری سینتیکی کمپلکس است که با توجه به اختلاف انرژی های HOMO و LUMO به دست می آید [۱۷، ۱۸]. انرژی HOMO و LUMO در کمپلکس به ترتیب برابر $3/18 \text{ eV}$ و $-0/05 \text{ eV}$ است که در نتیجه میزان شکاف انرژی برابر با $3/13 \text{ eV}$ است. علاوه بر مقدار نوار ممنوعه، بر اساس تئوری کمپنس^۲ برای کمپلکس نیکل-آمونیوم پارامترهای انرژی یونش^۳، پتانسیل شیمیایی^۴، الکترون خواهی^۵ و ضریب الکترون دوستی^۶ به ترتیب $3/18$ ، $0/05$ ، $1/59$ ، $1/61$ و $0/81 \text{ eV}$ به دست آمدند.

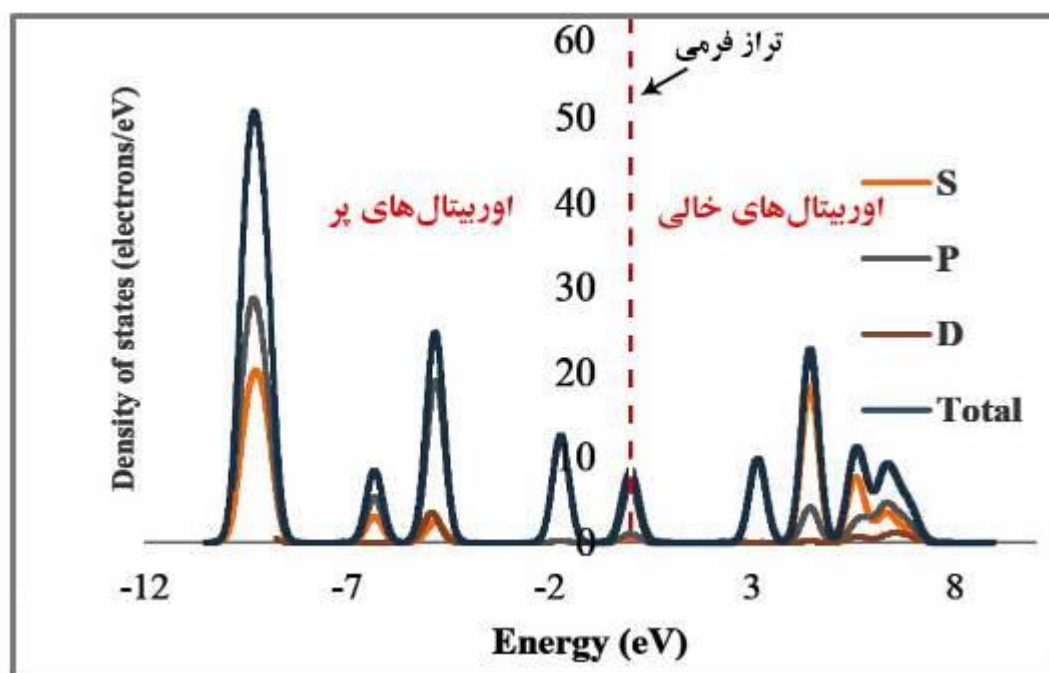
شکل ۲ نمودار چگالی الکترونی اوربیتال ها برحسب انرژی (PDOS) ساختار کمپلکس را نشان می دهد. خط چین قرمز رنگ تراز فرمی (E_f) است که به صورت فرضی اوربیتال های اشغال شده با الکترون را از اوربیتال های خالی جدا می نماید. مشخص است اوربیتال های اشغال شده به نسبت اوربیتال های خالی نزدیک به خط فرمی می باشند. از طرفی دیگر نوار ظرفیت کمپلکس بیشتر با اوربیتال های حالت d پر شده است. با توجه به نتایج هومو و PDOS می توان نتیجه گرفت کمپلکس تمایل زیادی به دادن الکترون به سطح جاذب دارد. با توجه به فرایند آبکاری، این سطح جاذب می تواند مس و یا نیکل باشد.

شبیه سازی نظریه تابعیت چگالی شکل فضایی و ساختار الکترونی کمپلکس تشکیل شده را به خوبی توصیف کرد اما نکته مهم، تأثیر این کمپلکس بر ساختار پوشش است، از همین رو مشاهدات ریزساختاری از پوشش ایجاد شده در ادامه مورد بررسی قرار می گیرد.

^۲Band gap^۳Koopmans^۴Ionization potential^۵Chemical potential^۶Electronegativity^۷Electrophilicity index^۸Partial density of states^۱Octahedral



شکل ۱- نتایج بدست آمده از شبیه سازی نظریه تابعیت چگالی کمپلکس نیکل-آمونیم تشکیل شده در داخل حمام آبکاری. (الف) ساختار بهینه شده (ب) چگالی الکترونی (ج) پتانسیل الکترواستاتیک (د) HOMO و (ه) LUMO.



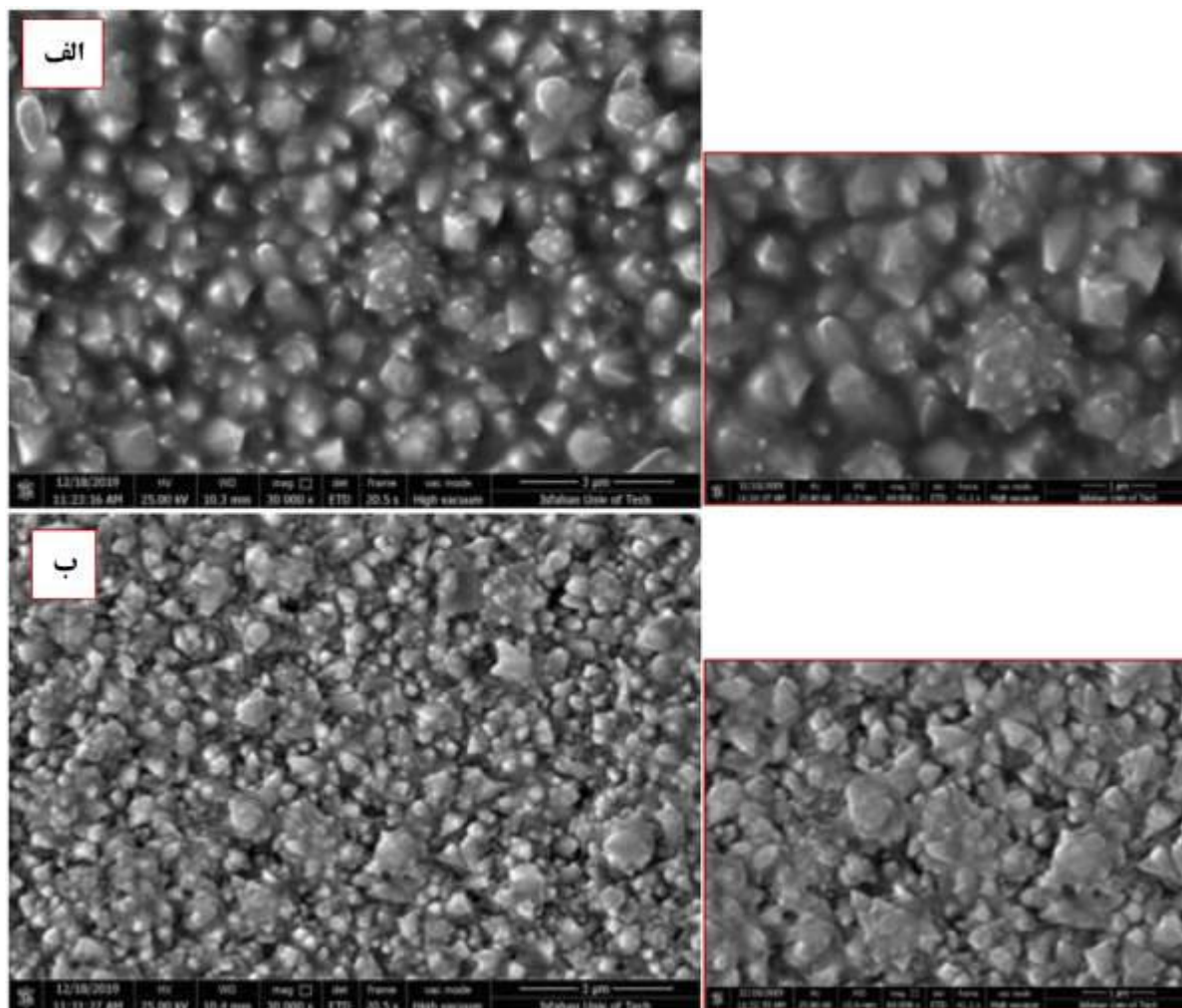
شکل ۲- نمودار PDOS ساختار کمپلکس.

کریستال‌ها در جهت‌های مختلف شده در نتیجه شدت پیک‌های مربوط به نیکل نیز افزایش یافته است.

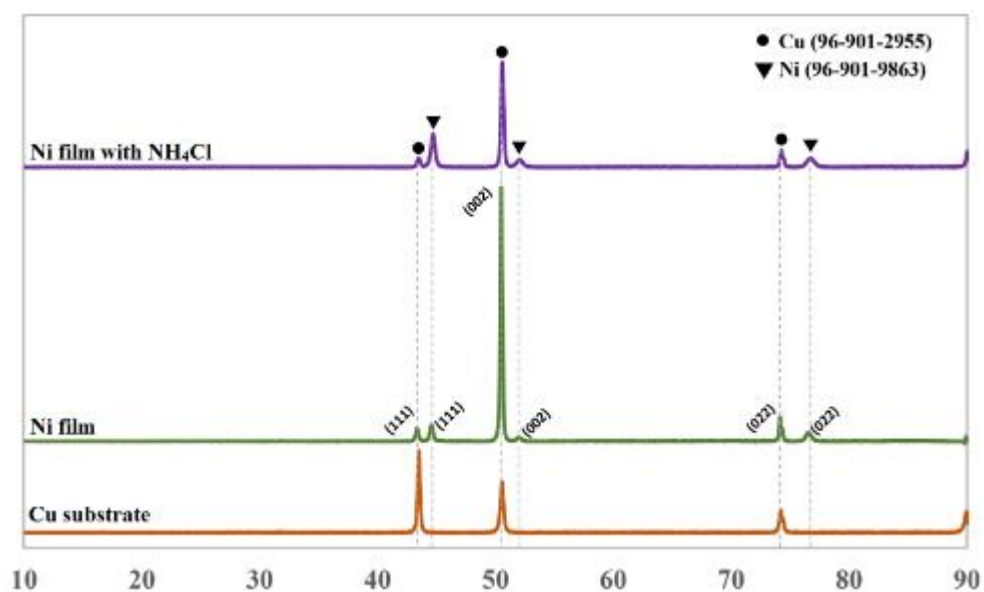
برای بررسی مکان‌های ترجیح داده شده جذب کمپلکس از شبیه‌سازی مونت کارلو استفاده شد. بر اساس نتایج XRD، صفحات (۱۱۱) و (۰۰۲) برای مس و نیکل به عنوان جاذب در شبیه‌سازی در نظر گرفته شدند. در جذب کمپلکس روی صفحات (۱۱۱) و (۰۰۲) برای مس و نیکل و لایه پله‌های نابجایی در صفحات (۱۱۱) و (۰۰۲) نیکل نشان داده شده است. نتایج نشان داد که صفحه (۱۱۱) مس به علت انرژی جذب کمتر (-2741 kcal/mol) نسبت به صفحه (۰۰۲) مس (-2611 kcal/mol)، مکان ترجیح داده شده برای جذب کمپلکس است (شکل ۵- الف ۱ و ۲) که مطابق با نتایج XRD است. شدت پیک صفحه (۱۱۱) زیر لایه مس به دلیل اینکه مکان مناسبی برای رشد لایه نیکل است، کاهش بیشتری در نمونه‌های لایه نشانی با نیکل داشته است [۱۵].

در شکل ۳ نمونه‌های پوشش داده شده در حضور و عدم حضور آمونیوم کلرید نشان داده شده است. با مقایسه شکل‌های ۳ الف و ۳-ب، مشاهده می‌شود در حضور اصلاح‌کننده آمونیوم کلرید، اندازه کریستالی مخروط‌های تشکیل شده به شدت ریز و تبدیل به نانو مخروط شده است. رشد در جهات مختلف و به صورت گلبه‌هایی روی مخروط‌های اولیه صورت گرفته که منجر به تشکیل یک ساختار میکرو نانو مخروطی و یا به اصطلاح سلسله‌مراتبی شده است.

شکل ۴ نتایج پراش پرتو ایکس از نمونه‌های پوشش داده را نشان می‌دهد. حضور پیک‌های مس با شدت بالا به دلیل وجود زیر لایه مسی امری غیرقابل اجتناب است. علاوه بر آن پیک‌های نیکل با ساختار وجوه مرکز پر (FCC) مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۰۰۲) و (۰۲۲) قابل مشاهده است. با توجه به اینکه استفاده از آمونیوم کلرید باعث رشد



شکل ۳- تصویر میکرو ساختار نمونه پوشش داده شده در الف) عدم حضور، ب) حضور آمونیوم کلرید.



شکل ۴- نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از نمونه پوشش داده شده در حضور و عدم حضور اصلاح کننده کریستالی.

شکل ۵- ب ۱ و ۲ و شکل ۵- ج ۱ و ۲ شبیه سازی زیر لایه مس با حضور لایه نیکل را نشان می دهد. وجود لایه نیکل به علت کاهش انرژی جذب سبب افزایش احتمال جذب شده است. در شکل ۵- د ۱ و ۲، به ترتیب احتمال جذب کمپلکس روی صفحات (۱۱۱) و (۰۰۲) نیکل مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به نتایج، انرژی جذب صفحات (۱۱۱) و (۰۰۲) نیکل به ترتیب برابر 3202 kcal/mol و 3131 kcal/mol است که با توجه به مقدار کمتر انرژی جذب صفحه (۱۱۱) نیکل، این مکان ترجیح داده شده برای جذب کمپلکس و رشد لایه نیکل روی مس است. نتایج XRD نشان داد که صفحه (۱۱۱) نیکل بیشترین رشد را در زمان تشکیل پوشش داشته است. با توجه به نتایج شبیه سازی مونت کارلو، علت رشد بیشتر صفحه (۱۱۱) نیکل، به علت انرژی جذب کمتر این صفحه بوده است. در شکل ۵- و ۱ و ۲ جذب کمپلکس روی لبه پله های نابجایی در صفحات (۱۱۱) و (۰۰۲) نیکل نشان داده شده است. با توجه به جدول ۲، وجود پله روی صفحات (۱۱۱) و (۰۰۲) نیکل باعث کاهش بیشتر انرژی جذب نسبت به تمام حالات دیگر شده است. در نتیجه شانس جذب کمپلکس در محل پله نابجایی صفحه نیکل به نسبت صفحه تخت نیکل و مس بیشتر است [۱۸].

با توجه به نتایج XRD و شبیه سازی مونت کارلو، رشد ساختار سلسله مراتبی لایه منوط به وجود لبه پله های نابجایی

پیچشی است. نتایج شبیه سازی مونت کارلو نشان داد که این مکان ها، مکان های ترجیحی جذب کمپلکس نیکل- آمونیوم است. برای بررسی وجود لبه پله های نابجایی در نمونه های لایه نشانی شده از آنالیز میکروسکوپی نیروی اتمی استفاده شد. در شکل ۶ تصویر آنالیز میکروسکوپی نیروی اتمی از پله های تشکیل شده در ساختار پوشش و لبه پله های نابجایی نشان داده شده است.

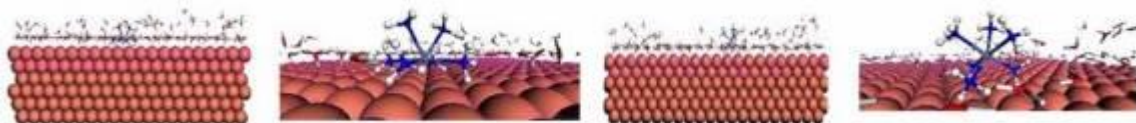
برای تشریح بهتر تأثیر کمپلکس به عنوان اصلاح کننده کریستالی روی سطح نیکل و تشکیل ساختار سلسله مراتبی و یا گلبرگی، شبیه سازی دینامیک مولکولی با دو فرض اساسی عدم وجود میدان الکتریکی در فرایند جذب کمپلکس و یون نیکل و همین طور نادیده گرفتن حلال مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۷ تصاویری از مراحل مختلف در زمان های متفاوت فرایند جذب را نشان می دهد. کمپلکس نیکل- آمونیوم و یون فلزی نیکل در فاصله برابر نسبت با نانو مخروط نیکل قرار داده شدند. با شروع فرایند جذب، کمپلکس به سرعت جذب نوک نانو مخروط نیکل می شود. سپس کمپلکس جذب شده سبب می شود که یون نیکل از سطح نانو مخروط دور بماند. در عمل، در فرایند آبکاری، وجود میدان الکتریکی سبب می شود که یون فلزی نیکل به سمت سطح شتاب بگیرد و در نهایت در مکانی دور از کمپلکس جذب شود. این فلزی مکانیسم با تئوری لایه کمبود یون^۱ (MIDL) مطابقت دارد.

^۱Metal ion deficient layer

الف

۱_ مس (۱۱۱)

۲_ مس (۰۰۲)



ب

۱_ مس (۱۱۱) نیکل (۱۱۱)

۲_ مس (۰۰۲) نیکل (۱۱۱)



ج

۱_ مس (۱۱۱) نیکل (۰۰۲)

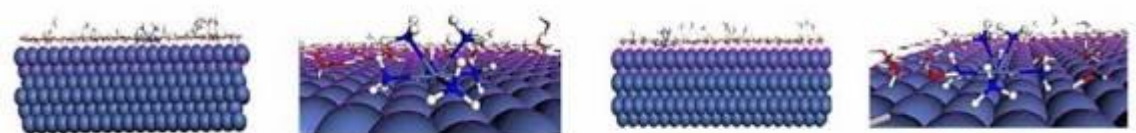
۲_ مس (۰۰۲) نیکل (۰۰۲)



د

۱_ نیکل (۱۱۱)

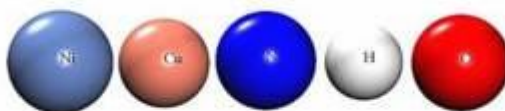
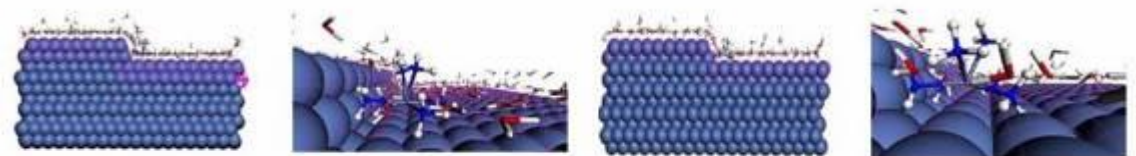
۲_ نیکل (۰۰۲)



و

۱_ پله نابجایی نیکل (۱۱۱)

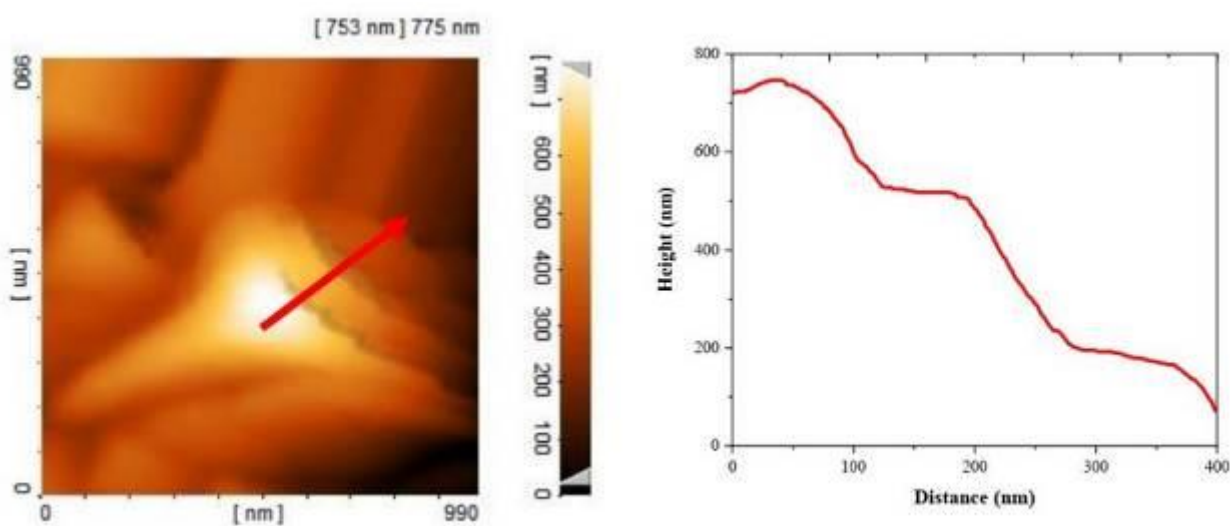
۲_ پله نیکل (۰۰۲)



شکل ۵- نحوه جذب کمپلکس نیکل-آمونیم در حضور ۲۰۰ مولکول آب روی صفحات مختلف مس و نیکل در روش آبکاری.

جدول ۲- انرژی جذب کمپلکس در حضور ۲۰۰ مولکول آب روی صفحات مس و نیکل

هدف	انرژی جذب (kcal/mol)
Cu (111)	-2741
Cu (002)	-2611
Cu (111) and Ni (111)	-2975
Cu (002) and Ni (111)	-2809
Cu (111) and Ni (002)	-2984
Cu (002) and Ni (002)	-2802
Ni (111)	-3202
Ni (002)	-3131
Step edge Ni (111)	۳۲۴۸-
Step edge Ni (002)	۳۲۰۵-



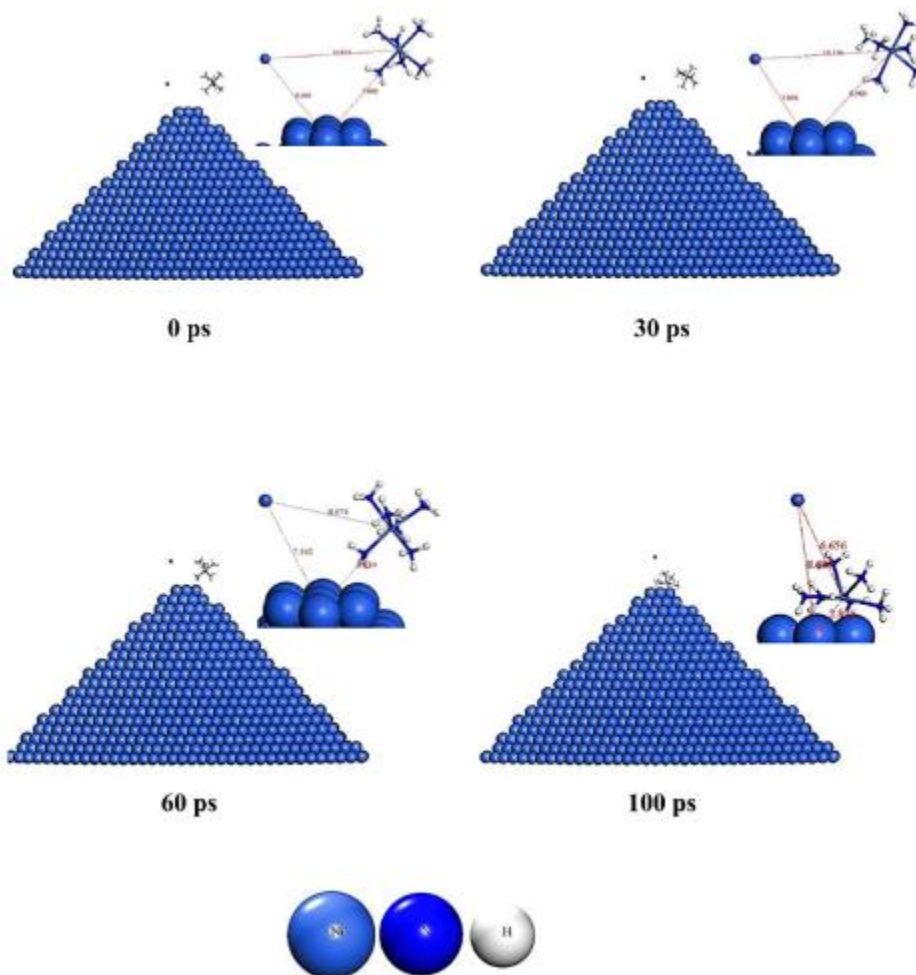
شکل ۶- پله‌های ایجادشده روی مخروط‌ها.

جذب شده و رسوب اولیه جزیره‌ای را تشکیل می‌دهند. در ادامه یون‌های فلزی به سمت نوک مخروط‌ها جهت جوانه‌زنی و رشد شناور می‌شوند (پدیده تخلیه الکتریکی در

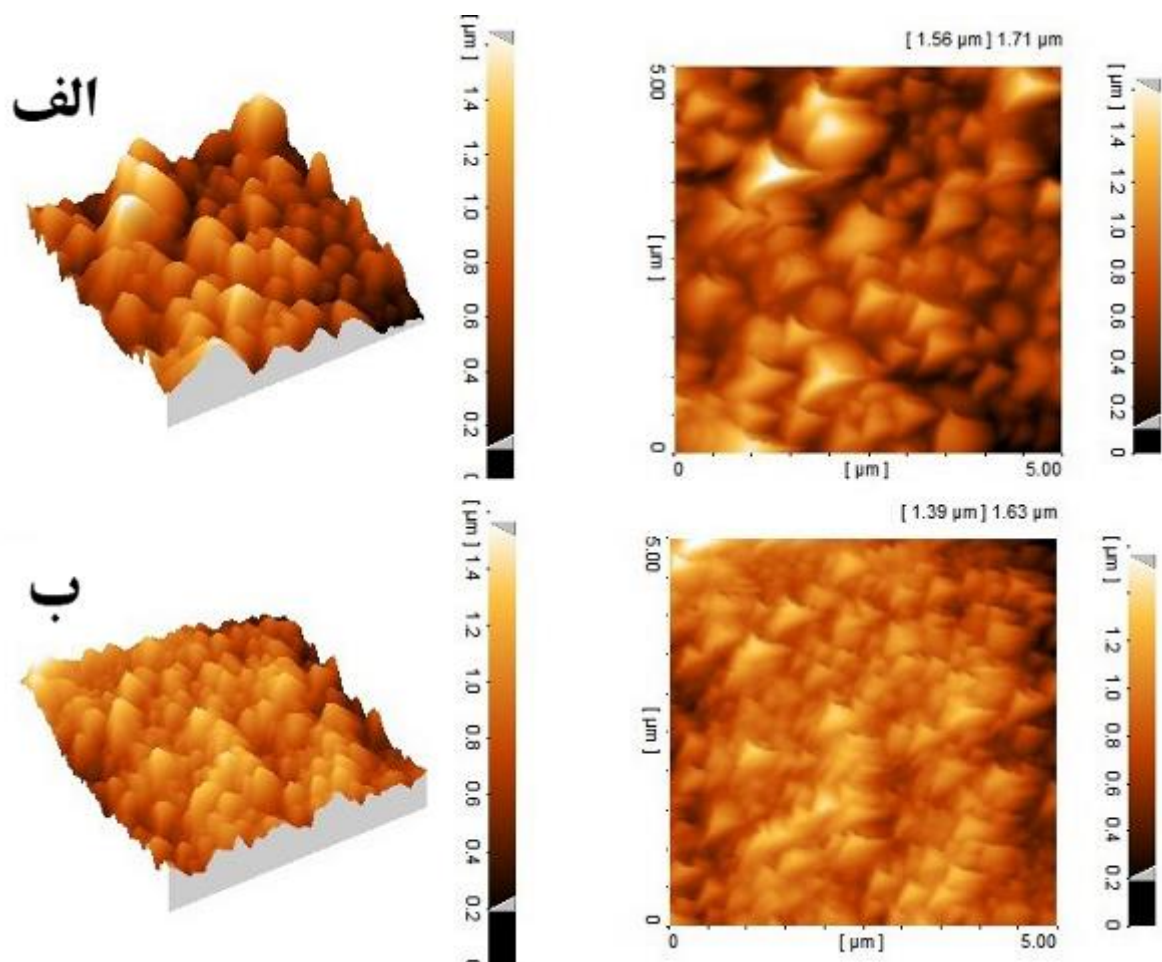
مطابق با این تئوری دو مرحله رشد جهت ایجاد ساختارهای گلبرگی نقش دارند. در مرحله اول یون‌های فلزی همراه با مولکول‌های اصلاح‌کننده کریستالی روی زیر لایه فلزی

اصلاح کننده کریستالی علاوه بر تأثیر در تشکیل ساختار گلبرگی، روی پدیده الکتروکاتالیزیشن یون های نیکل نیز تأثیر می گذارد. در حضور آمونیوم کلرید به جای تشکیل کمپلکس های نیکل هیدروکسید و نیکل کلرید، کمپلکس $[(Ni(NH_3)_x)_2]$ تشکیل می شود که انرژی تفکیک بالاتری دارد. افزایش انرژی تفکیک موجب افزایش انرژی فعال سازی مورد نیاز برای رشد پوشش می شود و به نوعی خاصیت بازدارندگی را اعمال می کند. به همین دلیل جوانه زنی و رشد پوشش با تأخیر اتفاق می افتد.

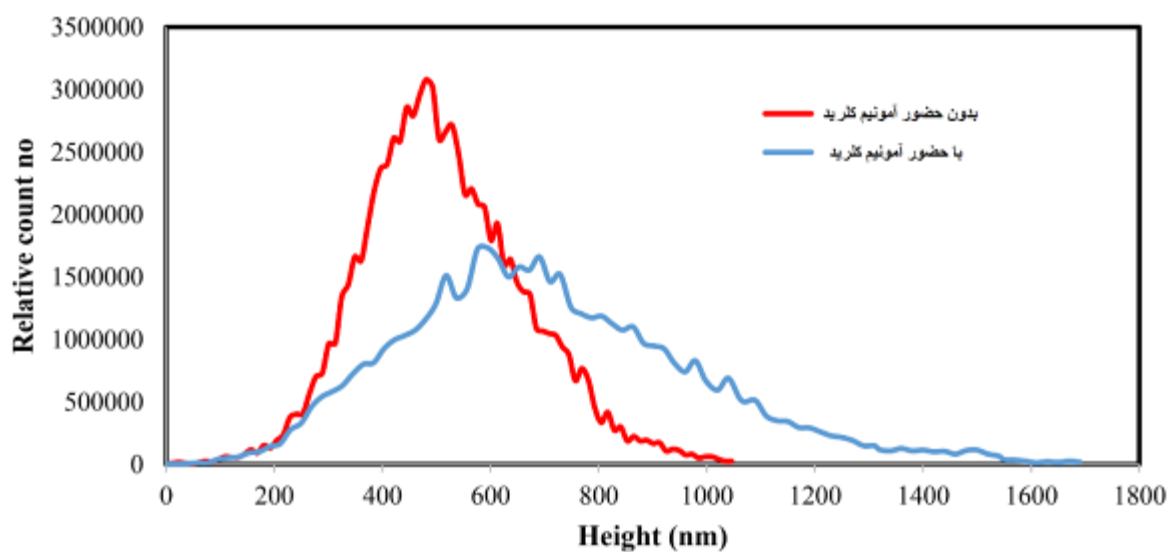
نوک مخروطها، اما به دلیل اینکه جذب مولکول های اصلاح کننده کریستالی در نوک مخروطها سریع تر اتفاق می افتد، نوک مخروطها توسط مولکول های اصلاح کننده کریستالی بسته شده و اجازه رشد به مخروطها و جذب یون های فلزی داخل حمام داده نمی شود. در این حالت دومین مرحله رشد شروع می شود و آن جذب یون های فلزی داخل حمام در مکان هایی غیر از نوک و یا دیواره های مخروطها است. از همین رو ساختار مخروطی تبدیل به ساختار گلبرگی می شود.



شکل ۷- تصاویر جذب کمپلکس در حضور یون نیکل روی نوک مخروط نیکل با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی.



شکل ۸- تصاویر AFM نمونه‌های پوشش داده شده در (الف) عدم حضور (ب) اصلاح‌کننده کریستالی.



شکل ۹- هیستوگرام‌های سطحی از نمونه‌های پوشش داده شده در حضور و عدم حضور اصلاح‌کننده سطحی.

نتیجه گیری

ساخت سطوح فوق آب گریز با خاصیت ضد خوردگی به شدت وابسته به ویژگی های لایه مانند مورفولوژی و زبری است. لایه های آبکاری با ساختارهای سلسله مراتبی می تواند خواص فوق آب گریزی و ضد خوردگی را روی لایه ایجاد نمایند. لذا، نتایج این تحقیق در مورد تعیین مکانیسم رشد لایه های آبکاری نیکل با ساختار سلسله مراتبی نشان داد:

- با توجه به نتایج HOMO، LUMO و PDOS می توان نتیجه گرفت که کمپلکس تمایل زیادی به دادن الکترون به سطح جاذب دارد و با توجه به فرایند آبکاری، این سطح جاذب می تواند مس و یا نیکل باشد.
- در شبیه سازی مونت کارلو و نتایج میکرو ساختاری مشخص شد وجود پله های نابجایی مکان های ترجیحی برای جذب کمپلکس هستند که سبب وجود تشکیل پوشش مخروطی نیکل شده است.
- در شبیه سازی دینامیک مولکولی مشخص شد در حضور اصلاح کننده کریستالی، سرعت جذب کمپلکس نسبت به یون نیکل در نوک مخروط بیشتر بوده و این امر از رشد پوشش در امتداد نوک مخروط ممانعت می کند.
- افزودن آمونیوم کلرید با تشکیل کمپلکس نیکل آمونیوم در داخل حمام، ساختار را از حالت مخروطی به حالت سلسله مراتبی تغییر می دهد که این موضوع از طریق شبیه سازی های اتمی و آنالیزهای ساختاری تأیید شده و با تئوری MIDL در تطابق کامل است.
- ضخامت لایه های آبکاری شده نیکل با و بدون اصلاح کننده کریستالی آمونیوم کلرید به ترتیب $4/85 \pm 0/1$ و $4/8 \pm 0/2$ میکرومتر به دست آمد. حضور آمونیوم کلرید به عنوان اصلاح کننده سطح منجر کاهش رشد و ارتفاع مخروط ها از ۶۵۰ نانومتر به ۴۵۰ نانومتر، ریزتر شدن ساختار و کاهش زبری سطح شده است به طوری مقدار زبری از ۲۴۳ نانومتر به ۱۴۸ نانومتر کاهش یافته است.

مراجع

- [1] Zhao, G., Xue, Y., Huang, Y., Ye, Y., Walsh, F. C., Chen, J., & Wang, S., *One-step electrodeposition of a self-cleaning and corrosion resistant Ni/WS2 superhydrophobic surface*. RSC Advances, 2016. 6(64): p. 59104-59112.
- [2] Yan, Y.Y., N. Gao, & W. Barthlott, *Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2011. 169(2): p. 80-105.
- [3] Shafiei, M., & Alpas, A. T., *Nanocrystalline nickel films with lotus leaf texture for superhydrophobic and low friction surfaces*. Applied Surface Science, 2009. 256(3): p. 710-719.
- [4] Ou, J., Hu, W., Wang, Y., Wang, F., Xue, M., & Li, W., *Construction and corrosion behaviors of a bilayer superhydrophobic film on copper substrate*. Surface and interface analysis, 2013. 45(3): p. 6. ۹۸-۷۰۴
- [5] Liu, Y., Yin, X., Zhang, J., Yu, S., Han, Z., & Ren, L., *A electro-deposition process for fabrication of biomimetic super-hydrophobic surface and its corrosion resistance on magnesium alloy*. Electrochimica Acta, 2014. 125: p. 395-403.
- [6] Hasanpour, P., Salehikahrizsangi, P., Raeissi, K., Santamaria, M., Calabrese, L., & Proverbio, E., *Electroplated Ni/Ni-Co multilayer coatings for higher corrosion-erosion resistance*. METALLURGIA ITALIANA, 2019(11-12): p. 49-53.

- [7] Hasanpour, P., Salehikahrizsangi, P., Raeissi, K., Santamaria, M., Calabrese, L., & Proverbio, E, *Dual Ni/Ni-Co electrodeposited coatings for improved erosion-corrosion behaviour*. Surface and Coatings Technology, 2019. 36 :[^]p. 147-161.
- [8] Hashemzadeh, M., Raeissi, K., Ashrafizadeh, F., & Khorsand, S, *Effect of ammonium chloride on microstructure, super-hydrophobicity and corrosion resistance of nickel coatings*. Surface and Coatings Technology, 2015. 283: p. 318-328.
- [9] Geng, W., A. Hu, & M. Li, *Super-hydrophilicity to super-hydrophobicity transition of a surface with Ni micro-nano cones array*. Applied Surface Science, 2012. 263: p. 821-824.
- [10] She, Z., Li, Q., Wang, Z., Li, L., Chen, F., & Zhou, J, *Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability*. Chemical Engineering Journal, 2013. 228: p. 415-424.
- [11] Hang, T., Ling, H., Hu, A., & Li, M, *Growth Mechanism and Field Emission Properties of Nickel Nanocones Array Fabricated by One-Step Electrodeposition*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. 157(12): p. D624.
- [12] Khorsand, S., K. Raeissi, & F. Ashrafizadeh, *Corrosion resistance and long-term durability of super-hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process*. Applied Surface Science, 2014. 305: p. 498-505.
- [13] Rahimi, E., A. Davoodi, & A.R. Kiani Rashid, *Characterization of screw dislocation-driven growth in nickel micro-nanostructure electrodeposition process by AFM*. Materials Letters, ۲۰۱۸. ۲۱۰: p. ۳۴۱-۳۴۴.
- [14] Rahimi, E., Rafsanjani-Abbasi, A., Kiani-Rashid, A., Jafari, H., & Davoodi, A., *Morphology modification of electrodeposited superhydrophobic nickel coating for enhanced corrosion performance studied by AFM, SEM-EDS and electrochemical measurements*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018. 547: p. 81-94.
- [15] Rahimi, E., Rafsanjani-Abbasi, A., Imani, A., Rashid, A. R. K., Hosseinpour, S., & Davoodi, A. ,*Synergistic effect of a crystal modifier and screw dislocation step defects on the formation mechanism of nickel micro-nanocone*. Materials Letters, 2019. 245: p. 68-72.
- [16] Raeissi, K., Saatchi, A., Golozar, M. A., & Szpunar, J. A, *Effect of surface preparation on zinc electrodeposited texture*. Surface and Coatings Technology, 2005. 197(2): p. 229-237.
- [17] Obot, I., K. Haruna, & T. Saleh, *Atomistic Simulation: A Unique and Powerful Computational Tool for Corrosion Inhibition Research*. Arabian Journal for Science and Engineering, 2019. 44(1 :p. 1-32.
- [18] Obot, I., D. Macdonald, & Z. Gasem, *Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview*. Corrosion Science, 2015. ۹۹: p. ۱-۳۰.
- [19] Alibakhshi, E., Ramezanzadeh, M., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., Mahdavian, M., & Motamedi, M, *Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study*. Journal of Molecular Liquids, 2018. 255: p. 185-198.
- [20] Ramezanzadeh, B., Bahlakeh, G., & Ramezanzadeh, M., *Polyaniline-cerium oxide (PAni-CeO₂) coated graphene oxide for enhancement of epoxy coating corrosion protection performance on mild steel*. Corrosion Science, 2018. 137: p. 111-126.