بررسی اثر غلظت یون کلرید در رفتار خوردگی پوشش سیلانی بر روی زیر لایه مسی

صادق ادهمی*[۱]، مسعود عطاپور[۲]، علیرضا علافچیان[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
[۲] استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
[۳] استادیار، پژوهشکده نانو فناوری و مواد پیشرفته، دانشگاه صنعتی اصفهان

* نویسنده مسئول: adhami.sadegh@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۴/۳۱ **تاریخ پذیرش:** ../../۱۳۹۳

چکیده:
در این تحقیق به بررسی اثر غلظت یون کلرید بر میزان راندمان حفاظت از خوردگی پوشش سیلانی متشکل از دو ترکیب تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) و تری مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی‌سیلان) (MPTMS) بر زیرلایه مسی پرداخته شد. محلول سیلان با حل کردن عامل‌های سیلانی در مخلوط الکل و آب مقطر آماده و پوشش به روش غوطه‌وری بر روی زیرلایه‌های مسی اعمال شد. آزمون طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه نشان داد که این پوشش به‌خوبی با سطح مس پیوند برقرار کرده و پوشش تشکیل شده است. خصوصیت‌های حفاظتی نمونه‌های مس بدون پوشش و پوشش‌دار با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. پوشش سیلانی اثر بازدارندگی عالی بر خوردگی و پایداری مس در آب حاوی غلظت‌های مختلف یون کلرید (Cl^-) نشان داد. به‌علاوه، مطالعه ریزساختار سطح به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ذرات ورقه‌ای سیلیکا بر روی مس توزیع شده و اندازه ذرات مابین nm ۲۵۰-۷۵ است.

کلمات کلیدی: نخوردگی، مس، ترکیب‌های سیلانی، یون کلرید، آزمون¬های الکتروشیمیایی.

Study of chloride ion concentration effect on the corrosion behavior of Alkoxysilane Coating on copper substrate

S. Adhami *[1], M. Atapour [2], A.R. Allafchian [3]

[1] MSc student, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technolog[y]

[2] AAssistant Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

[3] Assistant Professor, Nanotechnology and Advanced Materials Institute, Isfahan University of Technology

*** Corresponding Author: adhami.sadegh@yahoo.com**

Submission: ...., .., .. Acceptance: ...., .., ..

Abstract:
In this research, the effect of chloride ion concentration on the rate of corrosion protection efficiency of silane coating composition consisting of tetraethoxysilane (TEOS) and (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) were studied on a copper substrate. The silane solution was prepared by dissolving silane agents in a mixture of distilled water and ethanol and the coating on the copper substrates was applied by a simple dip-coating method. Fourier-transform infrared spectroscopy test showed that this coating has bonded well with the copper surface, and the coating has been formed. The protective properties of covered and uncovered copper specimens was investigated by potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The Alkoxysilanes Coatings presented excellent inhibition effect to the copper corrosion and stability in water containing Cl^-. Furthermore, the surface morphological study by scanning electron microscopy (SEM) showed that the ball like silica particles have been distributed on the copper substrate with particle sizes ranging from 75 to 250nm.

Keywords: Corrosion, Copper, Alkoxysilanes, Chloride ion, Electrochemical tests.

۱- مقدمه:

مس و آلیاژهای آن در صنایع امروز به دلیل داشتن خصوصیت‌هایی مانند هدایت حرارتی و الکتریکی عالی، واکنش‌پذیری شیمیایی پایین و مقاومت در مقابل خوردگی جوی، کاربرد زیادی دارند [۱]. مشکل بزرگ مس این است که در حضور یون‌های مهاجم مانند یون کلرید در محیط، خورده می‌شود [۲]. به همین دلیل روش‌های زیادی در سال‌های اخیر برای کنترل و حفاظت خوردگی مس و آلیاژهای آن بیان شده است [۳, ۴]. در این میان استفاده از پوشش‌های متشکل از ترکیب‌های سیلانی برای افزایش مقاومت زیرلایه در برابر یون‌های مهاجم، بسیار مورد توجه است. در این خصوص می‌توان به نتایج مثبت استفاده از این پوشش‌ها در ارتباط با فلزات منیزیم [۵] و آلومینیوم [۶] اشاره کرد.

در تحقیق حاضر، پوششی از ترکیب‌های سیلانی بر روی مس ایجاد و اثر آن بر رفتار خوردگی مس در محلول کلرید سدیم با غلظت-های متفاوت، بررسی شد. از تترا اتیل اورتو سیلیکات برای به وجود آمدن پیوند عرضی Si–O–Si و از تری‌مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی سیلان) برای برقرار کردن پیوند کووالانسی با مس به‌وسیله گروه مرکاپتو استفاده شد. خواص حفاظتی این پوشش با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی ارزیابی شد. مشخصه‌یابی پوشش با کمک آزمون طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

اعتقاد بر این است که در هنگام هیدرولیز، گروه‌های سیلانول از سیلان به وجود می‌آید. هیدرولیز باعث می‌شود که مولکول‌های سیلان بر روی سطح زیرلایه نشسته و در هنگام چگالش پیوندهایی به شکل Si–O–M با سطح فلز برقرار کنند. همچنین پیوندهایی عرضی دیگر به شکل Si–O–Si به وجود می‌آید [۷]. اما گروه‌ای سیلانول نمی‌توانند به‌خوبی با سطح مس پیوند برقرار کنند [۸]. در مقابل برخی از ترکیب‌های سیلانی با سطح مس پیوند برقرار می‌کنند که آن‌ها را با گروه‌های مرکاپتو (Mercapto group) مشخص می‌کنند [۸, ۹].) تری‌مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی سیلان) (Triethoxysilane) (MPTMS) ترکیب‌های سیلانی هستند که دارای گروه مرکاپتو می‌باشند که پیوند کووالانسی با سطح برخی از فلزات مانند مس برقرار می‌کند [۱۰].

از MPTMS برای حفاظت از خوردگی مس و آلیاژهای آن در دیگر محیط‌ها استفاده شده است. تری‌مونت (Tremont) و همکارانش [۱۱] به بررسی اثر بازدارندگی MPTMS بر رفتار خوردگی مس در محلول کلرید پتاسیم پرداختند. آن‌ها گزارش کردند که با افزایش غلظت MPTMS، دانسیته جریان خوردگی کاهش و راندمان بازدارندگی خوردگی افزایش یافته است. دلیل آن حضور MPTMS بر روی سطح مس و برقرار کردن پیوندهای Si-O-Si و Si-O-C است. در تحقیقی دیگر لی (Li) و همکارانش [۱۲] پوششی از MPTMS و بیس‌تری متوکسی سیلیل اتان Bis(trimethoxysilyl)ethane (BTMSE) بر روی مس اعمال و بر رفتار خوردگی آن در محلول کلرید سدیم ۰/۱۵ مولار تمرکز کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که تمامی نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به مس بدون پوشش، دارای جریان کاتدی کمتر، جریان آندی مشابه و درنهایت دانسیته جریان خوردگی کمتری هستند. زوکی و همکارانش [۱۳] به مطالعه در مورد تأثیر اندازه pH محلول پوشش و زمان غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۰/۶ مولار بر میزان حفاظت از خوردگی فیلم تشکیل شده از تری‌مرکاپتوپروپیل (MPTMS) بر زیرلایه مس پرداختند. میزان بهینه pH محلول پوشش در حالت pH=۴ و زمان ۲ دقیقه غوطه‌وری در محلول برای رسیدن به حفاظت از خوردگی کافی گزارش شد.

در تحقیق حاضر، پوششی از ترکیب‌های سیلانی بر روی مس ایجاد و اثر آن بر رفتار خوردگی مس در محلول کلرید سدیم با غلظت‌های متفاوت، بررسی شد. از تترا اتیل اورتو سیلیکات برای به وجود آمدن پیوند عرضی Si–O–Si و از تری‌مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی سیلان) برای برقرار کردن پیوند کووالانسی با مس به‌وسیله گروه مرکاپتو استفاده شد. خواص حفاظتی این پوشش با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی ارزیابی شد. مشخصه‌یابی پوشش با کمک آزمون طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

۲- مواد و روش تحقیق

تترا اتیل اورتو سیلیکات، با فرمول شیمیایی $Si(OC_2H_5)_4$، تری‌مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی سیلان)، با فرمول شیمیایی $C_6H_{16}O_3SSi$ و اتانول با فرمول شیمیایی C_2H_5OH همگی از شرکت مرک خریداری شده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. از محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵ و ۵، به‌عنوان محلول آزمایش استفاده شد. از یک ورق مسی با درجه خلوص ۹۹/۹۹ به‌عنوان زیر لایه استفاده شد. این ورق به قطعه‌های کوچک‌تر با ابعاد 2cm×2cm×0/2cm تبدیل شد. به‌منظور حصول سطوح صاف با زبری یکنواخت، نمونه‌های مسی ابتدا با استفاده از کاغذهای ساینده (با شماره ۸۰ تا ۱۲۰۰)، ساییده شدند. بعد از آن نمونه‌های مسی را با آب مقطر شست‌وشو داده و به‌وسیله هوای گرم خشک شدند. همچنین قبل

از غوطه‌وری در محلول پوشش، سطح این نمونه‌ها توسط استون چربی‌زدایی شد.

برای تهیه محلول پوشش ۳mL از تترا اتیل اورتو سیلیکات و تری‌مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی سیلان) در ۷mL آب مقطر و ۹۰mL اتانول حل شد. برای انحلال کامل، محلول به مدت ۳ ساعت هم زده شد. بعد از آماده شدن محلول پوشش، نمونه‌های مسی به مدت ۲۴ ساعت در آن غوطه‌ور شدند. پس از آن نمونه‌ها از محلول خارج شده و با هوای گرم خشک شدند. در آخر نمونه‌های مسی به داخل کوره انتقال داده شده و به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

از سیستم سه الکترودی برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی در محلول کلرید سدیم (محلول آزمایش)، استفاده شد. از Ag/AgCl به‌عنوان الکترود مرجع و جنس الکترود کمکی از پلاتین انتخاب شد. نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش مس، نقش الکترود کاری را ایفا کردند. در آزمون پلاریزاسیون تافل، پتانسیل از ۲۵۰mV- تا ۳۰۰mV با نرخ روبش ۱mV/s، نسبت به پتانسیل مدار باز (Open circuit potential) (OCP) روبش شد. سطحی از نمونه که در تماس با محلول قرار داشت، برابر با $0/64cm^2$ بود. همچنین آزمایش بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری نمونه شروع شد. دامنه پتانسیل و فرکانس اعمالی در آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، به ترتیب ۱۰mV و ۰/۰۱Hz-۱۰۰۰۰۰بود. دامنه روبش آزمون (FTIR) در محدوده $600-4000cm^{-1}$ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نمودار طیف‌سنج FTIR مربوط به مس پوشش داده شده با TEOS و MPTMS را نشان می‌دهد. در این طیف‌سنجی، ترکیب‌های مختلف با پیوندهای متفاوت مشخص شد: $1450cm^{-1}$ و $2931cm^{-1}$ مربوط به پیوند $945cm^{-1}$، CH_3 پیوند $800cm^{-1}$، Si–O–C پیوند $2351cm^{-1}$، Si–C پیوند S-Cu [۱۴]، $1085cm^{-1}$ پیوند Si–O–Si و $3340cm^{-1}$ و ۱۶۳۰ گروه OH^- [۱۵]. پیوند مس با گوگرد نشان داد که این پوشش بر روی سطح زیر لایه تشکیل شده است. همچنین وجود پیوند Si–O–Si، بیانگر وجود پیوندهای عرضی در میان اجزای پوشش است.

شکل ۲ نمودار پلاریزاسیون تافل را برای مس بدون پوشش و با پوشش بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵ و ۵، نشان می‌دهد. در نمودار مس بدون پوشش، یک کاهش جریان در پتانسیل ۴۴mV در شاخه آندی مشاهده می‌شود. در این پتانسیل جریان کم شده و نمودار وارد منطقه شبه غیرفعال می‌شود که این تغییر مشابه با نتایج به دست آمده توسط محققان دیگر است [۱۶, ۱۷]. درواقع کاهش جریان در شاخه آندی به دلیل تشکیل فیلم CuCl در سطح مس است. این فیلم توسط واکنش‌های انحلال آندی مس در منطقه فعال نمودار، به وجود می‌آید که این واکنش‌ها را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد [۱۷]:

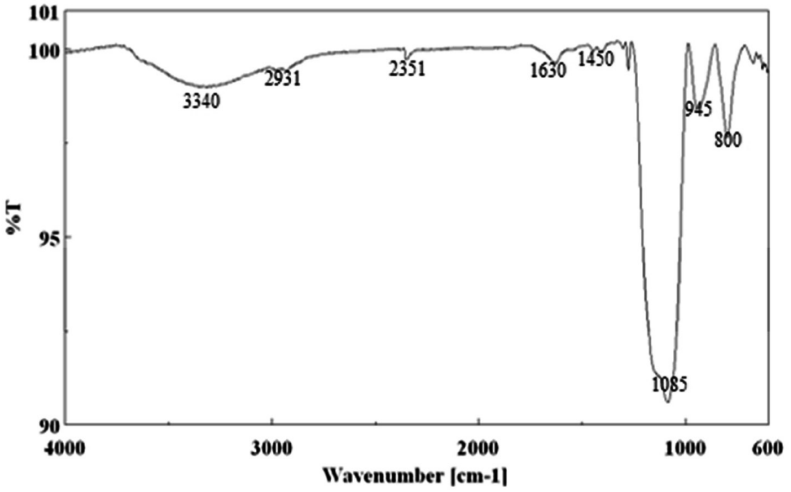
$$Cu+Cl^-=CuCl + e \quad (۱)$$

$$CuCl+Cl^-=CuCl_2^- \quad (۲)$$

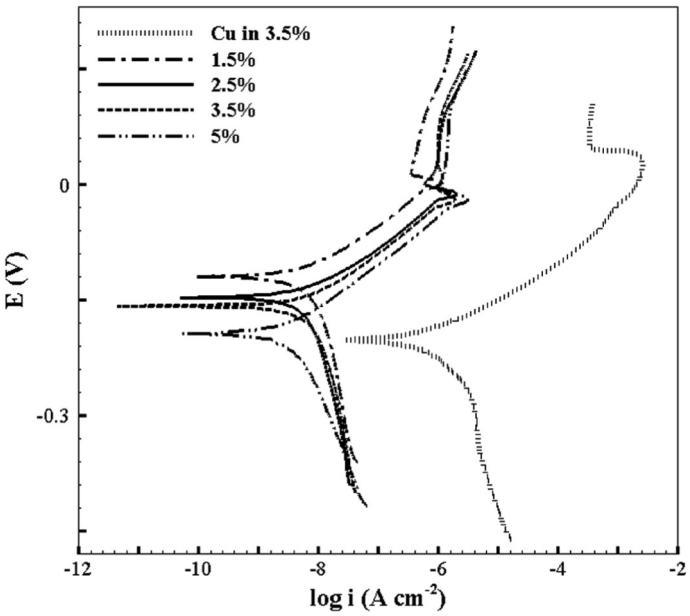
همچنین واکنش کاتدی که در این حالت رخ می‌دهد:

$$O_2+4e+2H_2O=4OH^- \quad (۳)$$

است. فیلم CuCl که در این حالت به وجود آمده، غیر محلول و با رسوب کردن بر سطح مس، سبب افزایش پتانسیل سطح به مقادیر مثبت‌تر می‌شود [۱۷].



شکل ۱- طیف FTIR نمونه مس پوشش داده شده با MPTMS + TEOS.



شکل ۲. نمودار پلاریزاسیون تافل مس پس از ۵/۰ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت. نمونه‌های بدون پوشش و با پوشش MPTMS + TEOS.

در شکل ۲ به‌خوبی مشاهده می‌شود که پوشش ایجاد شده از ترکیب‌های سیلانی در تمامی غلظت‌ها، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) را در شاخه‌های آندی و کاتدی کاهش داده است. همچنین پتانسیل خوردگی (E_{corr})، به غیر از حالت ۵٪، در تمامی غلظت‌ها به مقادیر مثبت‌تر انتقال پیدا کرده است. نمودار نشان می‌دهد که اثر پوشش بر میزان کاهش واکنش‌های آندی و کاتدی، تابع غلظت یون کلرید در محلول نیست. به‌طوری‌که با افزایش غلظت از ۱/۵ به ۵ درصد، محدوده چگالی جریان خوردگی در حدود $۲/۶ nAcm^{-2}$ می‌باشد. می‌توان گفت که پایداری این پوشش در جلوگیری از نفوذ یون‌های مهاجم مانند یون کلرید، با افزایش غلظت یون کلرید، تغییر چشم‌گیری نداشته است و درنتیجه نرخ تقریباً برابری از واکنش‌های خوردگی در تمامی حالت‌ها مشاهده می‌شود. اثر پوشش بر هر دو شاخه آندی و کاتدی در تمامی غلظت‌ها، بیانگر این موضوع است که هر دو گروه واکنش‌های آندی (انحلال زیرلایه مس در مناطق آندی) و کاتدی، توسط پوشش محدود شده‌اند. این پدیده می‌تواند به خصوصیت‌های حفاظتی پوشش سیلانی نسبت داده شود. درواقع این پوشش از نفوذ یون‌های مهاجم مانند یون کلرید و مولکول اکسیژن و رسیدن آن‌ها به سطح زیرلایه مس جلوگیری کرده و درنتیجه نرخ واکنش‌های خوردگی کمتر شده است. در جهت دیگر، این پوشش از نفوذ محصولات خوردگی به داخل محلول جلوگیری می‌کند. همچنین i_{corr} پوشش، با افزایش غلظت یون کلرید تغییری محسوسی نداشته است که این موضوع بیانگر پایداری حفاظتی پوشش ایجاد شده در غلظت‌های متفاوت محلول کلرید سدیم است.

مقادیر i_{corr} و E_{corr} در نمودارهای شکل ۲ به کمک روش برون‌یابی به دست آمد [۱۱]، که مقادیر آن در جدول ۱ آورده شده است. همچنین در این جدول شیب شاخه آندی (β_a)، شیب شاخه کاتدی (β_c) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) که با رابطه ۴ محاسبه شده است، آمده است [۱۸].

$$R_p=\frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303\ i_{corr}(\beta_a+\beta_c)} \qquad (۴)$$

راندمان حفاظتی فیلم پوشش با رابطه ۵ محاسبه شد [۱۷]

$$\%\eta=\frac{I_{corr}-I'_{corr}}{I_{corr}}\times 100 \qquad (۵)$$

که I_{corr} و I'_{corr} دانسیته جریان خوردگی در مس بدون پوشش و مس با پوشش است.

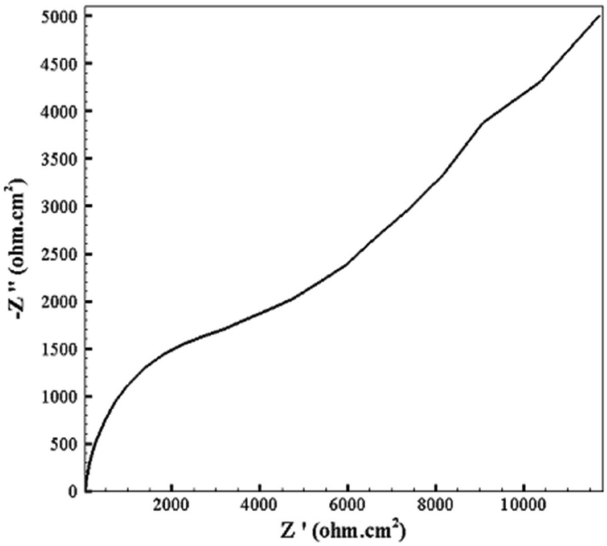
به‌طور کلی ویژگی حفاظتی این پوشش، به دلیل برقرار کردن پیوند با زیر لایه مس، مشابه با دیگر فلزات است. همچنین وجود داشتن پیوندهای عرضی Si-O-Si در فیلم که توسط طیف‌سنجی FTIR مشخص شد، عامل مهمی در افزایش خصوصیت‌های حفاظتی پوشش است. این اعتقاد وجود دارد که این پیوندهای عرضی باعث می‌شوند که قابلیت نفوذ عوامل مخرب چون یون کلرید و مولکول اکسیژن به درون فیلم کم شده و درنتیجه مقاومت به خوردگی افزایش یابد [۱۹].

نمودارهای مختلف EIS در شکل‌های ۶-۳ نشان داده شده

جدول ۱- مشخصه‌های خوردگی مس بدون پوشش و مس با پوشش TEOS+MPTMS در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی متفاوت

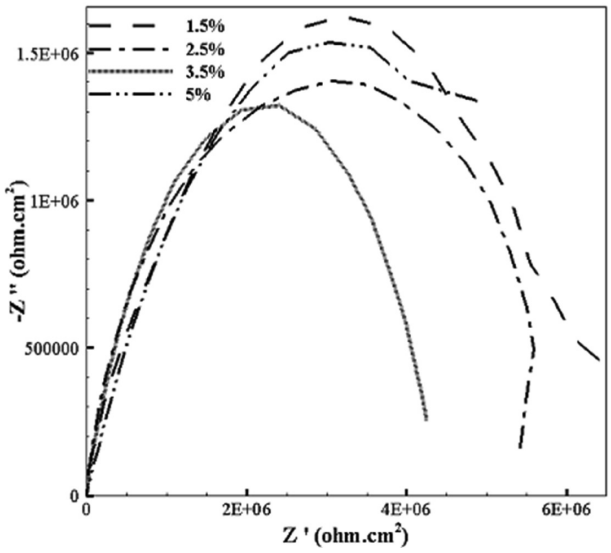
نمونه	مشخصه‌ها					
	IE%	R_p (kΩ cm^2)	β_a (mVdec^{-1})	β_c (mVdec^{-1})	i_{corr} (μA cm^{-2})	E_{corr} (mV)
مس بدون پوشش در ٪۳/۵	–	۱۳/۹	۰/۰۵	۰/۲۳	۱/۳	−۲۰۵
مس با پوشش در ٪۱/۵	۹۹/۷	۸۱۵۰/۳	۰/۰۵	۰/۳۹	۲/۶۵×۱۰$^{-۳}$	−۱۲۰
مس با پوشش در ٪۲/۵	۹۹/۸	۸۱۶۲/۵	۰/۰۵	۰/۳۵	۲/۶۱×۱۰$^{-۳}$	−۱۴۷
مس با پوشش در ٪۳/۵	۹۹/۸	۸۵۳۷/۸	۰/۰۶	۰/۳۴	۲/۶۱×۱۰$^{-۳}$	−۱۶۰
مس با پوشش در ٪۵	۹۹/۸	۸۹۷۸/۲	۰/۰۵	۰/۱۹	۲/۱۳×۱۰$^{-۳}$	−۱۹۵

است. در شکل ۳، نمودار نایکوییست (Nyquist) مس بدون پوشش پس از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ٪۳/۵ وزنی، مشاهده می‌شود. در این نمودار یک حلقه در فرکانس‌های بالا و یک خط مستقیم صاف در فرکانس‌های پایین که بیانگر امپدانس واربورگ (Warburg impedance) است، وجود دارد. حلقه موجود را می‌توان وابسته به مقاومت انتقال بار (Charge transfer resistance) (R_{ct}) و ظرفیت لایه دوگانه دانست که قطر این حلقه بیانگر مقدار R_{ct} است [۲۰]. امپدانس آندی واربورگ، نشان دهنده انحلال آندی مس و نفوذ آن از سطح نمونه به داخل محلول است در حالی که امپدانس کاتدی واربورگ، نفوذ اکسیژن از محلول به سطح نمونه را نشان می‌دهد [۲۰].



شکل ۳- نمودار نایکوییست مس پس از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ٪۳/۵ وزنی.

در شکل ۴، نمودار نایکوییست مس پوشش‌دار در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی مختلف، آمده است. در این شکل، اثر مثبت ترکیب‌های سیلانی در افزایش R_ct به‌خوبی مشهود است. با توجه به ارتباط مستقیم میان قطر نیم‌حلقه با میزان Rct، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت یون کلرید، R_{ct} کاهش می‌یابد. درواقع با افزایش غلظت محلول، حجم بیشتری از یون‌های مهاجم به پوشش اعمالی حمله‌ور می‌شوند که در پی آن مقاومت پوشش کاهش و انحلال زیر لایه مس در مناطق آندی افزایش می‌یابد.

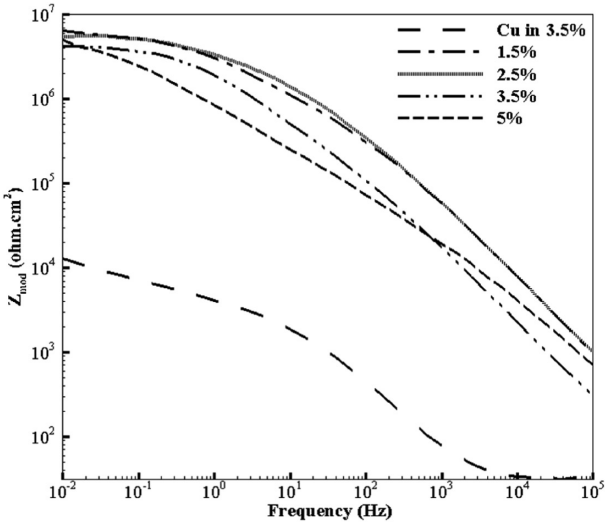


شکل ٤- نمودار نایکوییست مس با پوشش در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی مختلف.

میزان تأثیرپذیری حفاظت پوشش TEOS+MPTMS از غلظت یون کلرید در نمودار نایکوئیست، با وضوح بیشتری نسبت به نمودار پلاریزاسیون پتانسیل دینامیک قابل مشاهده است. نکته قابل توجه،

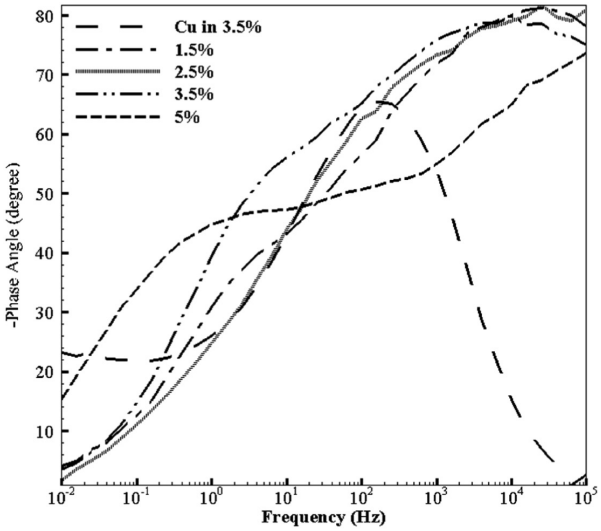
ناپدید شدن امپدانس واربورگ در فرکانس‌های پایین برای مس با پوشش بوده که بیانگر عدم نفوذ عواملی چون اکسیژن است. اما در عوض یک حلقه بزرگ وجود دارد که از فرکانس‌های بالا تا فرکانس‌های پایین کشیده شده است. با افزایش غلظت یون کلرید، انحلال زیرلایه مس در مناطق آندی افزایش یافته و درنتیجه R_ct کاهش می‌یابد.

در شکل ۵، نمودار باد Z (Bode Z) مربوط به نمونه‌های مس با پوشش و بدون پوشش در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی مختلف، آمده است. رفتار محافظتی پوشش و پایش پارامترهای ارزیابی پوشش با بررسی انحراف شیب نمودار باد Z انجام می‌گیرد. همچنین مقاومت در برابر خوردگی را می‌توان با قدر مطلق Z بیان کرد [۲۱]. در این تصویر افزایش در میزان قدر مطلق Z نمونه‌های دارای پوشش TEOS+MPTMS نسبت به مس بدون پوشش دیده می‌شود به‌طوری که قدر مطلق Z در نمونه‌های دارای پوشش، ۴-۶MΩ cm^2 است که نسبت به مس بدون پوشش ۳۰۰-۴۷۰ برابر شده است. این موضوع بیان‌گر این است که پوششی یکپارچه بر روی زیر لایه مسی تشکیل شده و مس زیرلایه به‌خوبی توسط پوشش محافظت شده است. متناسب با نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیل دینامیک، میزان قدر مطلق Z پوشش تابعیت چندانی از غلظت یون کلرید نداشته است. به‌هرحال با افزایش میزان غلظت از ۱/۵ به ۵ درصد، مقداری کاهش در مقاومت به خوردگی پوشش دیده می‌شود.



شکل ۵- نمودار باد Z مربوط به هر دو نمونه مس بدون پوشش و با پوشش TEOS+MPTMS در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی مختلف.

نمودار باد فاز (Bode Phase) در شکل ۶ نشان می‌دهد که نمونه‌های مس با پوشش در دامنه فرکانس بالا در درجه فاز ۸۰- نسبت به مس بدون پوشش قرار دارند. در این حالت نتیجه می‌شود پوشش دارای مقاومت زیاد و ظرفیت خازنی کم است. همچنین این تصویر بیان می‌کند که نمونه‌های مس با پوشش TEOS+MPTMS در غلظت‌های متفاوت از کلرید سدیم، رفتار الکتروشیمیایی مشابهی داشته که با مدار معادل ارائه شده در شکل ۷، قابل تحلیل است. یک بیشینه فاز برای مس بدون پوشش دیده می‌شود درحالی‌که برای مس پوشش داده‌شده، دو بیشینه فاز که بیان‌گر دو ثابت زمانی است، بر روی هم قرار گرفته‌اند. 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. در این تصویر مشاهده می‌شود که افزایش غلظت کلرید سدیم بر رفتار الکتروشیمیایی پوشش تأثیری نداشته است. درواقع پوشش متشکل از ترکیب‌های سیلانی، به‌عنوان یک سد در مقابل یون‌های مهاجم عمل کرده و از نفوذ الکترولیت جلوگیری کرده است.



شکل ۶- نمودار باد فاز مربوط به هر دو نمونه مس بدون پوشش و با پوشش TEOS+MPTMS در محلول کلرید سدیم با درصدهای وزنی مختلف.

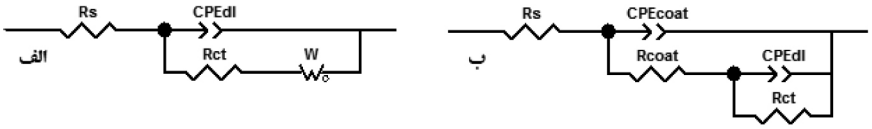
داده‌های حاصل از آزمون‌های خوردگی پوشش TEOS+MPTMS در غلظت‌های مختلف از کلرید سدیم، افزایش در مقاومت انتقال بار و پتانسیل خوردگی و کاهش در چگالی جریان را نسبت به مس بدون پوشش از خود نشان دادند. با کمک نرم‌افزار ZView، مدارهای معادل متناسب با داده های آزمون امپدانس به دست آمد که در شکل ۷ ارائه شده است. در مدارهای معادل R_s مقاومت محلول، R_ct مقاومت انتقال بار، W امپدانس واربورگ و CPE (constant phase elements) عنصر فاز ثابت است. CPE در حالتی که رفتار خازنی پوشش کامل نباشد، استفاده می‌شود [۲۲]. نتایج متناسب با مدارهای معادل در جدول ۲ آمده است. بیشتر بودن R_{ct} در پوشش TEOS+MPTMS، نشان داد که این پوشش دارای حفاظت از خوردگی بهتری نسبت به مس است. با توجه به جدول ۲

میزان CPE_{dl} در نمونه‌های با پوشش TEOS+MPTMS کم است. کاهش در مقدار CPE_{dl} با کم شدن نقص‌ها در پوشش اعمالی، رابطه مستقیم دارد [۲۳]. درنتیجه می‌توان گفت که پوشش متشکل از TEOS+M PTMS دارای نقص کمتر و حفاظت از خوردگی بیشتری نسبت به نمونه‌های دیگر است.

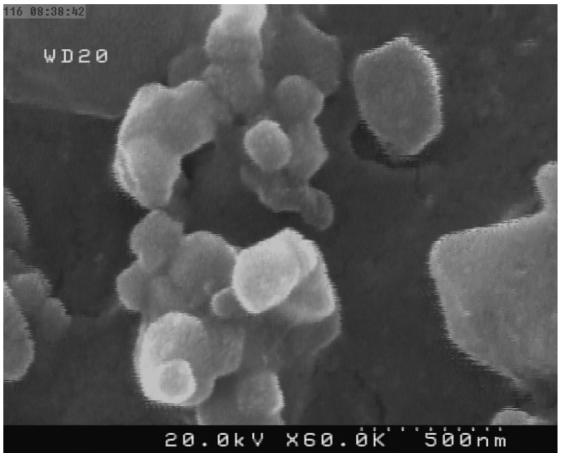
در شکل ۸ تصویر SEM نمونه‌ی مس پوشش‌دار نشان داده شده است. در این شکل مجموعه‌هایی از ذرات سیلیکا در کنار هم به‌خوبی مشخص است. ذرات سیلیکا (SiO_2 در FTIR) در این تصویر به شکل ورقه‌ای و با اندازه‌های مختلف از ۲۵۰-۷۵ nm بر روی زیر لایه مسی توزیع شده‌اند. وجود این ذرات، بیانگر این موضوع است که واکنش‌های هیدرولیز و تراکم در محلول پوشش انجام شده است.

نتیجه‌گیری

نتایج طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه نشان داد که پوششی از ترکیب تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) و تری مرکاپتوپروپیل (تری‌متوکسی‌سیلان) (MPTMS) بر روی مس ایجاد شد. داده‌های حاصل از آزمون‌های خوردگی پوشش در غلظت‌های مختلف از کلرید سدیم، افزایش در مقاومت انتقال بار و کاهش در جریان و پتانسیل خوردگی را نسبت به مس بدون پوشش از خود نشان دادند. می‌توان گفت که دلیل بهبود رفتار خوردگی توسط پوشش ایجاد شده، ایجاد پیوندهای عرضی Si-O-Si می‌باشد که از نفوذ الکترولیت و یون‌های مهاجم به درون پوشش و رسیدن به زیرلایه مس جلوگیری می‌کند. وجود این پیوندهای Si-O-Si در کنار پیوندهای Cu-S، مانع از نفوذ محلول به درون پوشش و رسیدن به سطح زیر لایه می‌شوند.



شکل ۷- مدار معادل پیشنهادی جهت مدل¬سازی داده¬های امپدانس الکتروشیمیایی، الف) مس بدون پوشش، ب) مس با پوشش TEOS+MPTMS.



شکل ۸- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه پوشش TEOS+MPTMS بر روی مس.

جدول ۲- 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} ($k\Omega\ cm^2$)
مس بدون پوشش در ٪۳/۵	۳۲۰	–	۴	۰
مس با پوشش در ٪۱/۵	۰/۰۹	۰/۰۱	$۴/۶\times۱۰^{۳}$	$۱/۷\times۱۰^{۳}$
مس با پوشش در ٪۲/۵	۰/۱۱	۰/۰۱۲	$۴/۲۵\times۱۰^{۳}$	$۱/۳۵\times۱۰^{۳}$
مس با پوشش در ٪۳/۵	۰/۱۹	۰/۰۲۸	$۳/۱\times۱۰^{۳}$	$۱/۲\times۱۰^{۳}$
مس با پوشش در ٪۵	۰/۱۳	۰/۰۱۱	$۳/۹\times۱۰^{۳}$	$۱/۱۵\times۱۰^{۳}$

مراجع

[1] L. Nunez, E. Reguera, F. Corvo, E. Gonzalez, C. Vazquez, Corrosion of Copper in Seawater and its Aerosols in a Tropical Island, Corrosion Science, Vol. 47, 2005, Pp. 461–484.
[2] G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media—a Critical Review, Corrosion Science, Vol. 46, 2004, Pp. 109–135.
[3] A. Guenbour, A. Kacemi, A. Benbachir, Corrosion Protection of Copper by Polyaminophenol Films, Progress in Organic Coatings, Vol. 39, 2000, Pp. 151–155.
[4] E.-S.M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, Corrosion of Copper in Aerated Synthetic Seawater Solutions and its Inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 309, 2007, Pp. 470–477.
[5] F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, A. Balbo, G. Trabanelli, Organo-Silane Coatings for AZ31 Magnesium Alloy Corrosion Protection, Materials Chemistry and Physics, Vol. 110, 2008, Pp. 263–268.
[6] A. Franquet, C.L. Pen, H. Terryn, J. Vereecken, Effect of Bath Concentration and Curing Time on the Structure of Nonfunctional Thin Organosilane Layers on Aluminium, Electrochimica Acta, Vol. 48, 2003, Pp. 1245 /1255.
[7] E.P. Plueddemann, Reminiscing on Silane Coupling Agents, Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 5, 1991, Pp. 261-277.
[8] F. Sinapi, S. Julien, D. Auguste, L. Hevesi, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Monolayers and mixed-layers on copper towards corrosion protection, Electrochimica Acta, Vol. 53, 2008, Pp. 4228-4238.
[9] A.M. Beccaria, C. Bertolotto, Inhibitory Action of 3-trimethoxysilylpropanethiol-1 on Copper Corrosion in NaCl Solutions, Electrochimica Acta, Vol. 42, 1997, Pp. 1361-1371.
[10] W.R. Thompson, J.E. Pemberton, Surface Raman Scattering of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane on silver: orientational effects of hydrolysis and condensation reactions, Chemistry of Materials, Vol. 5, 1993, Pp. 241–244.
[11] R. Tremont, H. De Jesús-Cardona, J. García-Orozco, R.J. Castro, C.R. Cabrera, 3-Mercaptopropyltrimeth oxysilane as a Cu corrosion inhibitor in KCl solution, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 30, 2000, Pp. 737-743.
[12] Y.S. Li, W. Lub, YuWanga, T. Tran, Studies of (3-mercaptopropyl) trimethoxylsilane and bis(trimethoxysilyl) ethane sol–gel coating on copper and aluminum, Spectrochimica Acta, Vol. 73, 2009, Pp. 922–928.
[13] F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, G. Trabanelli, Inhibition of copper corrosion by silane coatings, Corrosion Science, Vol. 46, 2004, Pp. 2853–2865.
[14] F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, G. Trabanelli, M. DalColle, The formation of a protective layer of 3-mercapto-propyl-trimethoxy-silane on copper, Corrosion Science, Vol. 49, 2007, Pp. 1570-1583.
[15] 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, Vol. 332, 1998, Pp. 449-454.
[16] 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, Vol. 252, 2006, Pp. 8615-8623.
[17] 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, Vol. 218, 2003, Pp. 144-154.
[18] F. Mansfeld, The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents, Springer US, 1976.
[19] 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, Vol. 53, 2011, Pp. 2793-2802.
[20] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. Musiani, Electrochemical Behaviour of Copper in Neutral Aerated Chloride Solution. II. Impedance Investigation, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 18, 1988, Pp. 384-393.
[21] M.E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Wiley, 2008.
[22] 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, Vol. 452, 1998, Pp. 229-234.
[23] F.B. Growcock, R.J. Jasinski, Time-Resolved Impedance Spectroscopy of Mild Steel in Concentrated Hydrochloric Acid, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 136, 1989, Pp. 2310-2314.