

مقاله پژوهشی

امکان سنجی رشد درجای نانورقه‌های هیدروکسید دوگانه لایه‌ای نیکل - آلومینیوم (NiAl-LDH) روی زیرلایه AA2024 در حضور عامل کمپلکس ساز

پروانه فرشلاف، ساسان یزدانی* و نقی پروینی احمدی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۰۴/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۳/۰۶/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۷/۲۵

چکیده

رشد درجای نانورقه‌های هیدروکسید دوگانه لایه‌ای (LDH) برای آب‌بندی حفرات لایه آندایز باید در اتوکلاو انجام شود که روشی غیرصنعتی به شمار می‌آید. هدف از انجام این مطالعه، رشد درجای نانورقه‌های NiAl-LDH برای آب‌بندی حفرات لایه آندایز آلایز AA2024 بدون نیاز به روش‌های غیرصنعتی است. برای تسهیل تشکیل درجای این پوشش بدون نیاز به اتوکلاو، از نمک نترات آمونیوم و محلول آمونیا به عنوان عامل کی‌لیت و تنظیم کننده pH در محلول واکنش استفاده شد و رفتار تشکیل این پوشش با محلول حاوی نترات سدیم و سدیم هیدروکسید مقایسه گردید. برای اطلاع از گونه‌های محلول موجود در هر یک از محلول‌های واکنش مورد بررسی، محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از نرم‌افزار Hydra-Medusa صورت گرفت. در ادامه پوشش‌های ایجاد شده در هر یک از محلول‌ها، تحت بررسی ترکیب فازی با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، مشاهده مورفولوژی و ترکیب شیمیایی با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی پخش انرژی اشعه ایکس (EDS) و مطالعه پیوندهای تشکیل شده با طیف‌سنجی رامان قرار گرفتند. در نهایت، مکانیزم تشکیل این پوشش به کمک عامل کی‌لیت ساز آمونیا بطور کامل مورد بحث قرار گرفت. این مطالعه نشان داد که آمونیا و نمک نترات آمونیوم با ایجاد کمپلکس‌های نیکل متعدد محلول باعث رشد درجای نانورقه‌های NiAl-LDH با ضخامت حدود ۲۰ nm و تراکم بالا تحت شرایط غیر اتوکلاوی می‌شود. این نانورقه‌های LDH هم در داخل حفرات میکرونی لایه اکسید آندی تشکیل می‌شوند و هم سطح آن‌ها را بطور کامل پوشش می‌دهند که می‌تواند منجر به بهبود عملکرد زیرلایه در محیط‌های خورنده شود.

واژه‌های کلیدی: هیدروکسید دوگانه لایه‌ای، کمپلکس ساز، آمونیا، آلومینیوم.

۱- مقدمه

AA2024 از استحکام و چقرمگی شکست منحصر بفرد و وزن سبکی برخوردار است [۱]. با این حال، این آلایز به علت داشتن ترکیبات بین فلزی غنی از مس در ریزساختار خود، به شدت مستعد حفره دار شدن می‌باشد [۲، ۳]. این ترکیبات بین فلزی به عنوان مکان‌های کاتدی عمل کرده و انحلال آندی

آلایزهای آلومینیوم به خاطر مزایای عالی از جمله چگالی کم و خواص مکانیکی فوق‌العاده بطور گسترده در صنعت هوافضا مورد استفاده قرار می‌گیرند. در بین این آلایزها، آلایز

* عهده‌دار مکاتبات: ساسان یزدانی

نشانی: دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، دانشکده مهندسی مواد

تلفن: ۰۴۱-۳۳۴۵۹۴۶۰، دورنگار: ۰۴۱-۳۳۴۴۴۳۳۳، پست الکترونیکی: yazdani@sut.ac.ir

زمینه آلیاژ را تسریع می کنند [۴،۵]. یکی از استراتژی های مؤثر در افزایش مقاومت به خوردگی حفره دار شدن این آلیاژ، اعمال پوشش های تبدیلی کروماته یا آندایز کردن با اسید کرومیک بوده است [۶-۸]. با این حال، به دلیل بروز مشکلات سلامتی و زیست محیطی، تلاش می شود تا روش های عاری از یون Cr(VI) مورد استفاده قرار گیرد [۹،۱۰]. آندایز کردن با استفاده از محلول تارتاریک اسید-سولفوریک اسید (TSA) جایگزین مناسبی برای آندایزینگ در اسید کرومیک است که چسبندگی رنگ را نیز بهبود می بخشد [۱۱]. با این حال، عدم آب بندی مناسب حفرات ایجاد شده در اثر آندایز سطح آلیاژ آلومینیوم، تأثیر منفی بر بهبود مقاومت به خوردگی آن خواهد داشت. در سال های اخیر استفاده از نانوساختار هیدروکسید دوگانه لایه ای (LDH) به عنوان یکی از روش های حفاظتی مؤثر شناخته شده است [۱۲-۱۸]. LDH ها متشکل از لایه های هیدروکسید فلزات دو و سه ظرفیتی (M^{2+}/M^{3+}) و آنیون ها (A^{n-}) و آب به دام افتاده در فضای بین لایه ای هستند. فرمول عمومی بیشتر LDH ها به صورت $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ ارائه می شود [۱۹]. ایجاد پوشش LDH به صورت درجا روی سطح آلیاژ آلومینیوم نیازمند انحلال سطح و تأمین گونه های محلول مورد نیاز برای تشکیل ساختار مورد نظر است. با این حال، این امر نیازمند شرایط اتوکلاوی است که کاربرد صنعتی آن را محدود می کند. لذا برای رشد پوشش LDH در شرایط عادی و بدون نیاز به اتوکلاو معمولاً از عامل کی لیت ساز استفاده می شود. عامل کی لیت ساز به تشکیل گونه های فلزی محلول لازم برای رشد LDH کمک می کند. تحقیقات نشان داده اند که عوامل کی لیت ساز از جمله اتیلن دی آمین تتراستیک اسید (EDTA)، سدیم نیتروتریاستیک اسید (NTA)، دی اتیلن تری آمین پنتا استات (DTPA) و سالیسیلیک اسید (SA) باعث رشد درجای نانورقه های LDH در محدوده دمایی $95-25^\circ C$ و بدون نیاز به اتوکلاو می شود [۲۰-۲۴]. در واقع این عوامل کی لیت ساز مانع از رسوب جداگانه $Mg(OH)_2$ و $Al(OH)_3$ شده و به جای آن

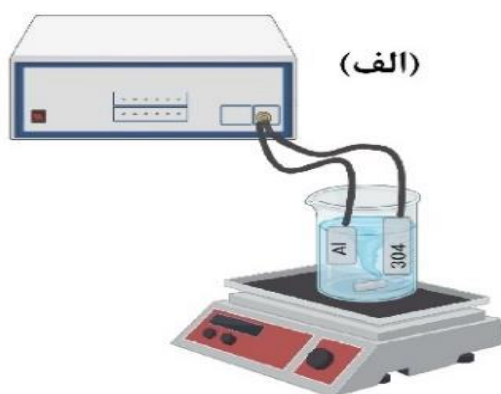
ساختار LDH متشکل از هر دو هیدروکسید فلزی را تشکیل می دهند. در همین راستا پترووا و همکارانش [۲۵] به این نتیجه رسیدند که استفاده از ترکیبی از این عوامل کی لیت ساز باعث تشکیل پوشش یکنواخت تری می شود. در واقع، DTPA با حمله به لایه اسپینل آمورف $Mg_3(PO_4)_2$ که در اثر فرآیند اکسیداسیون روی زیرلایه AZ91 تشکیل شده است، این لایه را از بین می برد و پوشش LDH به صورت پراکنده بوجود می آید. اما در صورت ترکیب آن با سالیسیلیک اسید، سالیسیلات با جذب در انتهای حفرات لایه اکسید آندی منیزیم مانع از تخریب لایه محافظ توسط DTPA می شود. دو و همکارانش [۲۶] نشان دادند که می توان حتی بدون اضافه کردن نمک منیزیم و آلومینیوم و تنها با به کار بردن عامل کی لیت ساز، ساختار $MgAl-LDH$ را روی زیرلایه AZ31 ایجاد نمود. با این حال، با افزودن نمک نترات آلومینیوم و افزایش غلظت آن، خواص پوشش و درجه کریستالی بودن آن بهبود می یابد. استفان و همکارانش [۲۷] نیز با شبیه سازی ترمودینامیکی توسط نرم افزار Hydra-Medusa مشاهده کردند که با به کار بردن عامل کی لیت ساز NH_4OH و تشکیل کمپلکس های $LiNH_3^+$ و کمپلکس مس، مقاومت به خوردگی پوشش $LiAl-LDH$ ایجاد شده روی زیرلایه افزایش یافت.

با توجه به لزوم آب بندی حفرات لایه اکسید آندی توسط نانورقه های LDH، ابعاد این نانورقه ها باید تا حد ممکن کوچک باشد. بر اساس تئوری مدار اتمی، ساختار الکترونی Ni^{2+} به نحوی است که باعث ایجاد پیوندهای قوی و در نتیجه کاهش شعاع یونی آن می شود. این امر منجر به کاهش اندازه ساختار و نانورقه های LDH حاصل می شود [۲۸]. از آنجایی که ایجاد این پوشش در شرایط محیطی عادی و بدون نیاز به اتوکلاو از اهمیت صنعتی بالایی برخوردار است، در این پژوهش برای اولین بار سعی شده است تا امکان رشد درجای نانورقه های $NiAl-LDH$ در شرایط محیطی معتدل بررسی شود. بدین منظور با توجه به قابلیت کمپلکس سازی NH_3^+ با فلزات واسطه و مقرون به صرفه بودن [۲۹،۳۰]، از

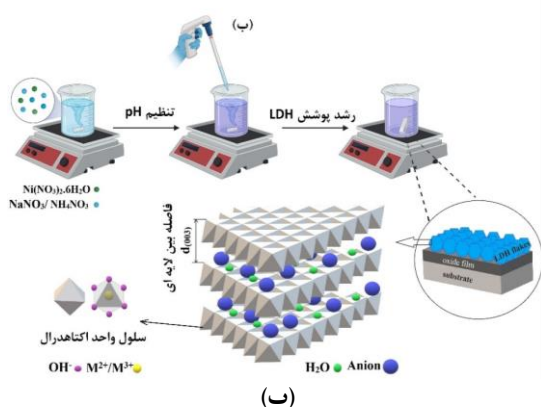
جدول ۱: ترکیب آلیاژ AA2024 مورد استفاده در پژوهش.

عنصر	wt. %
Al	۹۲/۶
Cu	۵/۰۸۲
Mg	۱/۳۶۲
Mn	۰/۴۱۲
Fe	۰/۴۰۵
Zn	۰/۱۱۶
Sb	۰/۰۱۱
Si	۰/۰۱۹۷

مطابق با شکل ۱-ب، پس از تنظیم pH روی ۹ (با استفاده از محلول‌های سدیم هیدروکسید یا آمونیا) و دما روی 95°C ، نمونه‌ها بلافاصله در محلول‌های مورد نظر غوطه‌ور شدند و فرآیند هم‌رسوبی به مدت ۳ ساعت صورت گرفت.



فرایند آندایزینگ
(الف)



شکل ۱: شماتیک فرآیند (الف) آندایزینگ و (ب) هم‌رسوبی برای ایجاد پوشش NiAl-LDH روی زیرلایه AA2024.

آمونیا و نمک نیترات آمونیوم برای فرآیند هم‌رسوبی در شرایط معتدل استفاده شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، نیترات نیکل شش آبه $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با خلوص بیش از ۹۹ درصد، مرک آلمان، نیترات آمونیوم NH_4NO_3 ، فوق خالص، مرک آلمان، نیترات سدیم NaNO_3 با خلوص بیش از ۹۹ درصد، مرک آلمان، محلول آمونیا NH_4OH ، ۲۵ درصد وزنی، مجللی ایران، تارتاریک اسید (با خلوص بیش از ۹۹/۷ درصد، مجللی ایران)، اسید سولفوریک (۹۵-۹۸ درصد، مجللی ایران)، سدیم هیدروکسید NaOH با خلوص بیش از ۹۵ درصد، مجللی ایران) و اسید نیتریک HNO_3 ۶۵ درصد، مجللی ایران) به عنوان مواد اولیه مورد استفاده در آماده‌سازی نمونه‌ها و سنتز پوشش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند.

آلیاژ آلومینیوم AA2024-T4 مورد استفاده در این پژوهش به صورت میله‌ای به قطر ۱/۹ cm با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ تهیه شد. نمونه‌ها تحت سنباده‌زنی با کاغذ سنباده SiC از مش ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ قرار گرفت. قطعات آماده شده به مدت ۱۵ دقیقه تحت تمیزکاری التراسونیک در اتانول ۹۶ درصد قرار گرفتند. سپس به مدت ۶۰ ثانیه در محلول NaOH ۱۰ درصد وزنی با دمای 60°C و ۳۰ ثانیه در محلول HNO_3 ۳۰ درصد حجمی غوطه‌ور شدند تا به ترتیب فرآیند اکسیدزدایی و فعال‌سازی سطح انجام شود. برای انجام فرآیند آندایزینگ، محلولی حاوی 0.053 M تارتاریک اسید و 0.046 M اسید سولفوریک تهیه شد و فرآیند آندایزینگ تحت دمای 37°C و ولتاژ ۱۴ V به مدت ۲۵ دقیقه صورت گرفت که طرحواره آن در شکل ۱-الف نشان داده شده است [۳۱]. در نهایت سطح نمونه‌ها با آب مقطر آب‌کشی و خشک شدند. برای بررسی تأثیر عامل کمپلکس‌ساز NH_4^+ بر رشد درجای پوشش NiAl-LDH، محلول‌هایی با ترکیبات ارائه شده در جدول ۲ آماده شدند [۳۲].

۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی شرایط ایده آل برای رشد پوشش LDH در نمونه ۱ (اضافه کردن نیترات آمونیوم و محلول آمونیا) و نمونه ۲ (افزودن نیترات سدیم و هیدروکسید سدیم) محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از نرم افزار Hydra-Medusa انجام شد که نتیجه آن در شکل ۲ ارائه شده است. در هر دو نمودار ترکیبات تعادلی مشابهی قابل ملاحظه هستند و آنیون نیترات، آنیون غالب برای ایجاد ساختار LDH است. همانطور که مشخص است، غلظت یون Ni^{2+} از $\text{pH}=6-10$ کاهش می یابد. نکته حائز اهمیت وجود گونه های محلول حاصل از واکنش یون نیکل با NH_4OH در نمونه ۱ است. با توجه به اینکه در مقادیر pH بالاتر از ۸، $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ و در مقادیر pH کمتر از ۸، NiNH_3^{2+} بیشترین غلظت را داشته و گونه غالب هستند، برای جلوگیری از پیچیدگی و نامفهوم شدن نمودار، فقط منحنی مربوط به این گونه ها در شکل ۲-ب، نمایش داده شده است. این در حالی است که در صورت استفاده از نیترات سدیم و سدیم هیدروکسید، تنها گونه محلول NiOH^+ در محلول واکنش به وجود می آید. وجود Ni^{2+} ، NiOH^+ ، NiNH_3^{2+} و $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ محلول برای تشکیل ساختار LDH بسیار ضروری است [۳۲، ۳۳]. Al^{3+} در اثر انحلال زیرلایه AA2024 وارد محلول واکنش می شود که قادر به ایجاد $\text{Al}(\text{OH})_3$ ، AlOOH و $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ است. در واکنش تشکیل LDH نقش مهمی ایفا می کند [۳۴، ۳۵]. با توجه به شکل ۲ می توان نتیجه گرفت که در صورت استفاده از نیترات سدیم و سدیم هیدروکسید، تنها گونه محلول موجود برای شرکت در فرآیند تشکیل ساختار LDH، NiOH^+ و Ni^{2+} هستند که در مقادیر pH بالاتر از ۸ از غلظت کمی برخوردارند و $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ گونه غالب در محلول واکنش است (شکل ۲-الف). در مقابل، در صورت استفاده از نیترات آمونیوم و آمونیا در محلول واکنش، علاوه بر گونه های یاد شده، گونه های محلول دیگری از جمله NiNH_3^{2+} و

جدول ۲: فرمولاسیون محلول های آماده شده برای فرآیند هم رسوبی.

کد نمونه	ترکیب محلول (مولار)			تنظیم pH
	NaNO_3	NH_4NO_3	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	
۱	-	۰/۳	۰/۰۵	NH_4OH
۲	۰/۳	-	۰/۰۵	NaOH

شبیه سازی ترمودینامیکی ترکیبات تعادلی موجود در محلول واکنش با استفاده از نرم افزار Hydra-Medusa صورت گرفت تا امکان تشکیل گونه های Ni^{2+} و Al^{3+} و کمپلکس های محلول آن ها در حضور یون NH_4^+ بررسی شود. برای انجام این محاسبات، ابتدا تمامی یون های موجود در محلول در بخش Hydra نرم افزار مربوطه انتخاب شدند و غلظت های زیر برای آن ها در نظر گرفته شد: 50 mM ، $\text{C}[\text{Ni}^{2+}] = 400 \text{ Mm}$ ، $\text{C}[\text{NO}_3^-] = 300 \text{ mM}$ ، $\text{C}[\text{NH}_3] = 0/1 \text{ mM}$ ، $\text{C}[\text{Al}^{3+}] = 0/1 \text{ mM}$. سپس تمامی کمپلکس های قابل تشکیل بین این یون ها از دیتابیس نرم افزار به دست آمد. برای رسم منحنی غلظت - pH کمپلکس های مربوطه، از بخش Medusa نرم افزار استفاده گردید. لازم بذکر است که یون های Al^{3+} حاصل انحلال زیرلایه در حین فرآیند هم رسوبی هستند. به منظور بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی نمونه های تولید شده در این پژوهش از تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM, MIRA3, Tescan, Czech Republic) مجهز به دکتور پخش انرژی اشعه ایکس (EDX, SAMx, DXF-X10P, Germany) استفاده شد. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD, Tongda, TD-3700, China) با استفاده از تابش $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1/54 \text{ \AA}$) در محدوده $2\theta = 5-38^\circ$ با اندازه گام $0/02^\circ/\text{s}$ انجام شد تا فازهای تشکیل شده در اثر تشکیل لایه تبدیلی NiAl-LDH شناسایی گردد. همچنین، به منظور تعیین پیوندهای شیمیایی تشکیل شده در سطح نمونه ها و حصول اطمینان از تشکیل ساختار NiAl-LDH بر روی زیرلایه AA2024، از روش میکروطیف سنجی کانفو کال رامان (Kymera328i-A, Andor Oxford, UK) با استفاده از لیزر سبز رنگ با طول موج 532 nm استفاده شد.

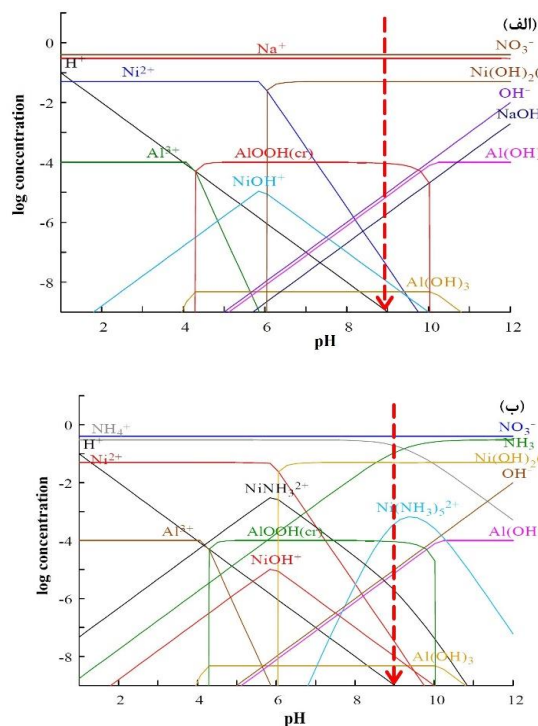
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ در اثر واکنش نیکل با آمونیا به وجود می‌آیند که با توجه به پایداری بیشتر در مقایسه با $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ به نظر می‌رسد در تشکیل LDH در pH ۹ نقش به سزایی داشته باشند (شکل ۲-ب).

این به معنی عدم تشکیل ساختار LDH مورد نظر است. در مقابل، طیف XRD مربوط به پوشش ایجاد شده در محلول حاوی نترات آمونیوم و آمونیا (شکل ۳-الف) پیک‌هایی را در زوایای 11.7° ، 23.6° و 35° نشان می‌دهد که بر اساس کارت مرجع JCPDS No.150087 مربوط به ساختار NiAl -LDH (CO_3^{2-}) ، به ترتیب بازتاب صفحات (۰۰۳)، (۰۰۶) و (۰۱۲) در ساختار LDH را نشان می‌دهند. در پژوهش حاضر به علت به دام افتادن آنیون نترات در فضای بین لایه‌ای ساختار LDH، این پیک‌ها به سمت زوایای کمتر جابجا شده‌اند. با توجه به بار منفی کم آنیون نترات، در هنگام ایجاد ساختار LDH، یون‌های نترات بیشتری برای خنثی سازی بار الکتریکی مثبت در لایه‌های هیدروکسیدی ساختار LDH لازم است. لذا دافعه الکترواستاتیک بین اتم‌های اکسیژن آنیون‌های نترات باعث می‌شود تا آنها با زاویه 70° در فضای بین لایه‌ای در ساختار LDH می‌شود. از آنجایی که فاصله بین لایه‌های هیدروکسیدی در ساختار LDH معادل فاصله بین صفحات (۰۰۳) است، مطابق با رابطه شرر (رابطه ۱)، افزایش فاصله بین لایه‌ای باعث کاهش زاویه پراش مربوطه و انتقال طیف XRD به سمت چپ می‌شود [۳۶].

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

در این رابطه d برابر با فاصله بین صفحات (۰۰۳) و معادل فاصله بین لایه‌ای در ساختار LDH، طول موج اشعه ایکس و برابر با $1.54 \text{ \AA}$ و θ زاویه پراش صفحه مربوطه هستند. همانطور که از شکل ۳-الف مشخص است، بازتاب صفحه (۰۰۳) پوشش NiAl -LDH ایجاد شده در 11.3° اتفاق افتاده است که در مقایسه با زاویه پراش مربوط به ساختار $\text{NiAl}(\text{CO}_3^{2-})$ -LDH (11.7°) کاهش یافته است. طبق رابطه (۱)، فاصله بین لایه‌ای از $7.55 \text{ \AA}$ به $7.82 \text{ \AA}$ افزایش یافت که به دام افتادن آنیون‌های نترات در ساختار ایجاد شده را تأیید می‌کند.

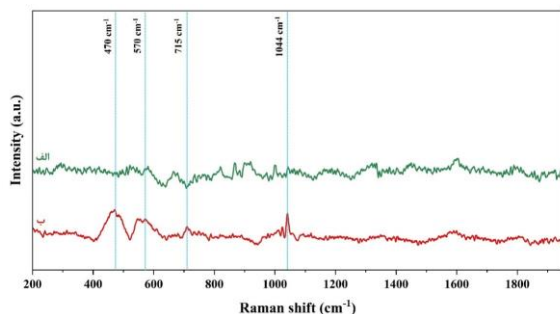
شکل ۲: محاسبات ترمودینامیکی ترکیبات تعادلی موجود در محلول واکنش شامل: (الف) نترات سدیم و سدیم هیدروکسید، (ب) نترات آمونیوم و آمونیا.



شکل ۲: محاسبات ترمودینامیکی ترکیبات تعادلی موجود در محلول واکنش شامل: (الف) نترات سدیم و سدیم هیدروکسید، (ب) نترات آمونیوم و آمونیا.

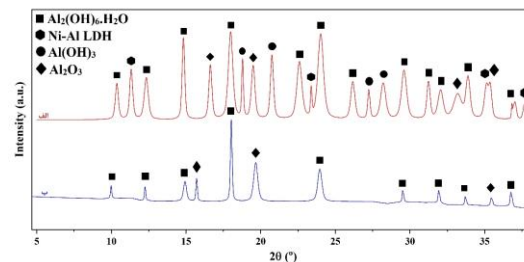
به منظور مطالعه فازهای تشکیل شده در اثر ایجاد پوشش تبدیلی NiAl -LDH تحت دو ترکیب مختلف محلول هم‌رسوبی از آنالیز XRD استفاده شد که نتایج آن در شکل ۳ ارائه شده است. وجود پیک‌های مربوط به Al_2O_3 در طیف XRD نمونه‌ها ناشی از وجود لایه آندایز و پیک‌های مربوط به ترکیبات $\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{Al}(\text{OH})_3$ حاکی از انحلال لایه آندایز در حضور یون‌های OH^- است که منجر به تشکیل لایه بوهیمیت (AlOOH) می‌شود. در ادامه انحلال لایه بوهیمیت در حین تشکیل LDH باعث بوجود آمدن فازهای $\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{Al}(\text{OH})_3$ می‌شود. همانطور که از شکل ۳-ب مشخص است، با انجام فرآیند هم‌رسوبی در محلول حاوی نترات سدیم و سدیم هیدروکسید، تنها پیک‌های مربوط به ترکیبات حاصل از انحلال زیرلایه (یعنی

شود. در غیاب عامل کی-لیت ساز NH_3 ، مس روی سطح رسوب کرده و مانع از واکنش جانشینی کاتیون Ni^{2+} با Al^{3+} و لذا تشکیل ساختار LDH در آن نقطه می‌شود [۴۲]. همچنین، با افزایش pH موضعی انحلال زیرلایه را تشدید کرده و شرایط را برای تشکیل در جای پوشش LDH فراهم می‌کند [۳۹].



شکل ۴: طیف رامان مربوط به آنالیز سطح پوشش‌های NiAl-LDH ایجاد شده در محلول حاوی: (الف) نیترات آمونیوم و آمونیا، (ب) نیترات سدیم و سدیم هیدروکسید.

شکل ۵ تصاویر FESEM از سطح نمونه آندایز شده و نمونه‌های پوشش داده شده در دو محلول مختلف مورد بحث را نشان می‌دهد. ترکیب شیمیایی این نمونه‌ها نیز که با آنالیز EDS اندازه‌گیری شده است در جدول ۳ ارائه شده است. همانطور که قابل ملاحظه است، در حالتی که از نیترات آمونیوم و آمونیا در محلول واکنش استفاده شده است، پوشش LDH به طور یکنواخت در سطح ایجاد شده (شکل ۵-ه) و تمامی حفرات حاصل از فرآیند آندایزینگ نیز پوشش یافته‌اند (شکل ۵-الف، ب). در مقابل، در صورت استفاده از نیترات سدیم و سدیم هیدروکسید، مورفولوژی مشخصه پوشش LDH در سطح حاصل نشده است (شکل ۵-ج، د). همانطور که در شکل ۵-ه، و دیده می‌شود، ضخامت ورقه‌های LDH ایجاد شده حدود ۲۰ nm است. لذا این نانورقه‌های LDH می‌توانند هم در درون حفرات آندایزینگ که ابعاد میکرونی دارند، رشد یابند و هم کل سطح را پوشش دهند. این کار باعث پسیو شدن سطح و افزایش مقاومت به خوردگی در محلول‌های خورنده می‌شود.



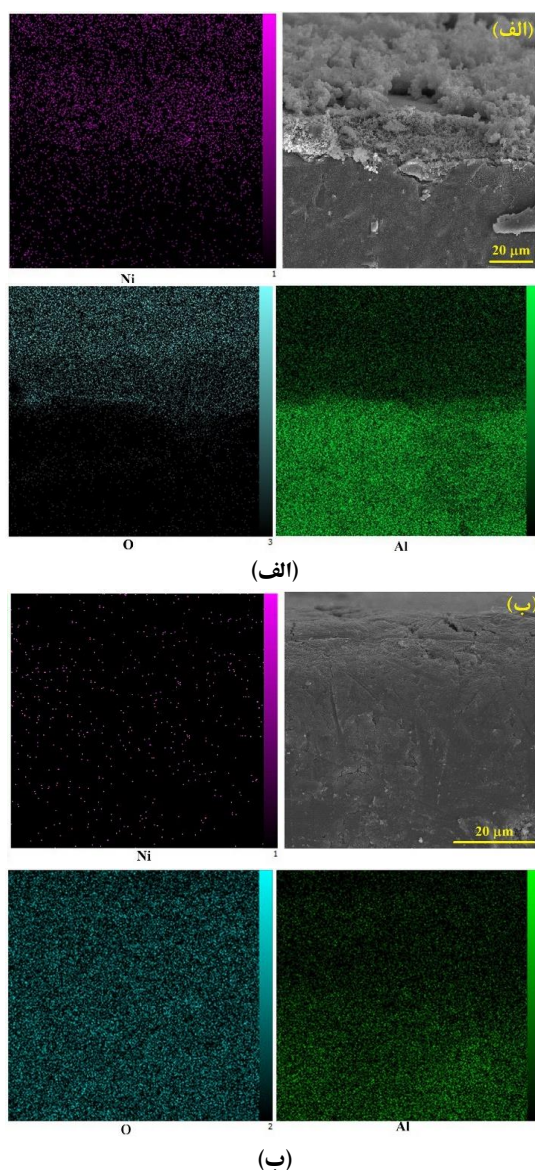
شکل ۳: طیف XRD مربوط به پوشش‌های NiAl-LDH ایجاد شده در محلول‌های حاوی: (الف) نیترات آمونیوم و آمونیا، (ب) نیترات سدیم و سدیم هیدروکسید.

برای بررسی بیشتر ترکیبات به وجود آمده در دو نمونه مورد بررسی، از آنالیز طیف سنجی رامان استفاده شد که نتیجه آن در شکل ۴ ارائه شده است. مدار تعاشی Al-OH و Ni-OH به ترتیب با پیک‌های واقع در عدد موج‌های $479\text{--}490\text{ cm}^{-1}$ و $560\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ اثبات می‌شود [۳۷، ۳۸]. پیک‌های مربوط به عدد موج‌های حدود $700\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ و 1044 cm^{-1} در طیف رامان پوشش‌های ایجاد شده به ترتیب ارتعاشات خمشی نامتقارن و کششی متقارن یون نیترات در ساختار LDH را نشان می‌دهند [۳۹-۴۱]. همانطور که مشخص است پیک مربوط به پیوند Ni-OH در طیف رامان مربوط به پوشش‌های ایجاد شده در محلول حاوی نیترات سدیم و سدیم هیدروکسید مشاهده نشد که حاکی از عدم جانشینی یون Ni^{2+} با Al^{3+} در فاز Al(OH)_3 و تشکیل ساختار LDH است. نتایج این طیف‌سنجی، نتایج حاصل از آنالیز XRD را تأیید کرد.

با توجه به طیف XRD و رامان به دست آمده از آنالیز نمونه‌ها و مقایسه آنها با نتایج حاصل از شبیه‌سازی ترمودینامیکی (شکل ۲) می‌توان به این نتیجه رسید که استفاده از نیترات آمونیوم و آمونیا باعث ایجاد مقادیر بالایی از گونه‌های $\text{Ni(NH}_3)_5^{2+}$ و $\text{Ni(NH}_3)_6^{2+}$ در محلول می‌شوند که لازمه ایجاد ساختار LDH هستند. علاوه بر این، NH_3 آبی موجود در محلول واکنش می‌تواند با مس حاصل از انحلال ترکیبات بین فلزی موجود در زیرلایه AA2024 کمپلکس ایجاد کند $(\text{Cu(NH}_3)_x)^{2+}$ که به صورت محلول در محیط واکنش باقی می‌ماند و مانع از رسوب مجدد مس در سطح

جدول ۳: ترکیب شیمیایی مربوط به پوشش‌های NiAl-LDH ایجاد شده در شرایط مختلف.

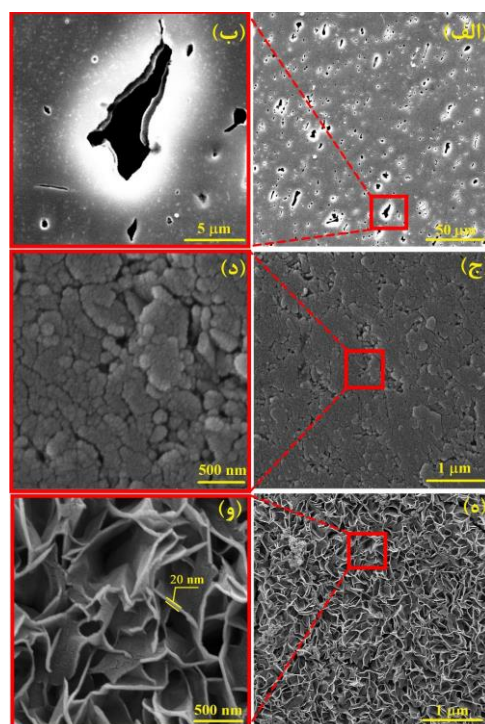
ترکیب شیمیایی (at.%)				شرایط پوشش‌دهی
N	O	Ni	Al	
۵/۷۶	۶۱/۶	۱۵/۳	۱۷/۳	نیترات آمونیوم-آمونیا
۴	۵۹	۳	۳۴	نیترات سدیم-سدیم هیدروکسید



شکل ۶: تصاویر FESEM و نقشه توزیع عناصر در مقطع عرضی پوشش‌های ایجاد شده در محلول‌های حاوی: الف) نیترات آمونیوم و آمونیا، ب) نیترات سدیم و سدیم هیدروکسید.

در مقابل، در محلول حاوی سدیم هیدروکسید و نیترات سدیم، لایه اکسید آندی به هیدروکسید آلومینیوم تبدیل می‌شود که قادر به پوشش دادن سطح حفرات و بستن آنها نیست. علاوه بر این، بررسی ترکیب شیمیایی این پوشش‌ها نیز نشان داد که پوشش تشکیل شده در این حالت مقادیر ناچیزی نیکل دارد که عدم جانشینی یون نیکل به جای یون آلومینیوم در ساختار را تأیید می‌کند (جدول ۳). علت این امر نیز به عدم حضور مقادیر کافی از کمپلکس‌های نیکل محلول در حین واکنش ارتباط دارد که در شکل ۲ نشان داده شد.

نمونه‌های ایجاد شده در دو شرایط مختلف هم‌رسوبی از مقطع عرضی نیز تحت بررسی با FESEM قرار گرفتند که تصاویر مربوطه به همراه نقشه توزیع عنصری آنها در شکل ۶ ارائه شده است. همانطور که نقشه توزیع عناصر در شکل ۶-ب نشان می‌دهد، پس از واکنش در محلول حاوی نیترات سدیم و سدیم هیدروکسید، ترکیبات ایجاد شده در سطح تنها حاوی آلومینیوم و اکسیژن هستند که با توجه به نتایج XRD احتمالاً مربوط به تشکیل هیدروکسید آلومینیوم است.

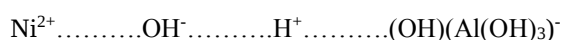


شکل ۵: FESEM مربوط به سطح نمونه‌های: الف) آندایز شده؛ ج، د) پوشش داده شده در محلول حاوی نیترات سدیم و هیدروکسید سدیم؛ ه، و) پوشش داده شده در محلول حاوی نیترات آمونیوم و آمونیا.

Ni توسط بار مثبت این کاتیون پلاریزه می‌شود [۳۳]:



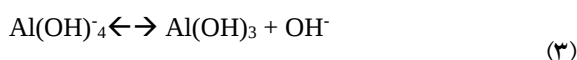
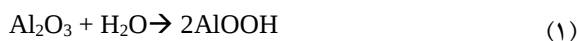
سپس یک پیوند هیدروژنی قوی بین این مولکول آب پلاریزه شده با بخش هیدروکسیدی $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ایجاد می‌شود:



در نتیجه اولین جوانه‌های NiAl-LDH روی سطح به وجود می‌آیند. با توجه به اینکه در محلول متشکل از نترات سدیم و سدیم هیدروکسید، $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ گونه غالب در محیط واکنش است، یون‌های نیکل کافی برای پلاریزه کردن مولکول‌های آب و سپس فرآیند جانشینی کاتیونی وجود نداشته و لذا پوشش NiAl-LDH تشکیل نشده است. در مقابل، زمانی که از نترات آمونیوم و آمونیا در تهیه محلول واکنش استفاده شود، گونه غالب محلول در محیط واکنش کمپلکس‌های $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ و $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ هستند که توانایی پلاریزه کردن مولکول‌های آب و انجام جانشینی کاتیونی را دارند. در واقع وجود مقادیر بالایی از کمپلکس‌های نیکل محلول در محیط واکنش با فراهم کردن کاتیون‌های نیکل لازم برای پلاریزه کردن مولکول آب، باعث جوانه‌زنی تعداد زیادی از نانورقه‌های LDH در فواصل نزدیک به هم شده است. نانورقه‌های LDH تمایل به رشد در هر دو بعد دارند که به دلیل تراکم بالای جوانه‌های موجود در سطح در اثر رشد به یکدیگر رسیده‌اند. در نتیجه تغییر جهت داده و رشد خود را در جهت عمود بر سطح ادامه داده‌اند تا در نهایت ضخامتشان به ۲۰ nm رسیده است. این امر باعث می‌شود تا نانورقه‌های NiAl-LDH هم داخل حفرات رشد کنند و هم کل سطح و روی حفرات را بپوشانند. تحقیقات صورت گرفته در این زمینه نیز نشان دادند که پوشش یافتن کامل حفرات و عیوب سطحی با نانورقه‌های LDH باعث بهبود عملکرد و مقاومت در برابر خوردگی زیر لایه می‌شود [۲۴، ۲۷].

در مقابل، نانورقه‌های LDH که به طور عمود بر سطح رشد کرده‌اند در شکل ۶-الف قابل مشاهده هستند که حاوی مقادیر بالای نیکل‌اند و تمامی سطح را به طور کامل پوشش داده‌اند. این نتایج، یافته‌های قبلی را تأیید می‌کنند.

مکانیزم رشد پوشش NiAl-LDH روی زیر لایه آندازین شده AA2024 شامل انحلال لایه اکسید آندی (شکل ۷-۱) و از بین رفتن حالت پسیو آن در محلول قلیایی است [۴۳]. در این مرحله مطابق با واکنش (۱) لایه شبه بوهمیت (AlOOH) ناپایدار در سطح تشکیل می‌شود که به $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ تبدیل می‌شود (واکنش (۲)، شکل ۷-۱) [۴۲]. با انجام یک واکنش برگشت‌پذیر مطابق با واکنش (۳)، $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ مرتباً به $\text{Al}(\text{OH})_3$ تبدیل می‌شود و بالعکس که با آنالیز XRD نیز تأیید گردید. در ادامه کاتیون Ni^{2+} حاصل از گونه‌های محلول، جایگزین یون‌های Al^{3+} در ساختار $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ می‌شود که با جوانه‌زنی اولین نانورقه‌های LDH روی سطح همراه است (واکنش (۴)، شکل ۷-۱) [۴۴، ۴۵]. در اثر این فرآیند، موقعیت یون‌های Al در ساختار تتراهدرال $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ به وضعیت اکتاهدرال در لایه‌های هیدروکسیدی LDH تبدیل می‌شود که مکانیزم آن هنوز مشخص نیست. با گذشت زمان، چگالی جوانه‌های ایجاد شده در سطح افزایش می‌یابد و پس از پوشش یافتن کل سطح، با کاهش غلظت یون‌های Al^{3+} در دسترس، جوانه‌های LDH رشد کرده و ضخامتشان افزایش می‌یابد (شکل ۷-۱).

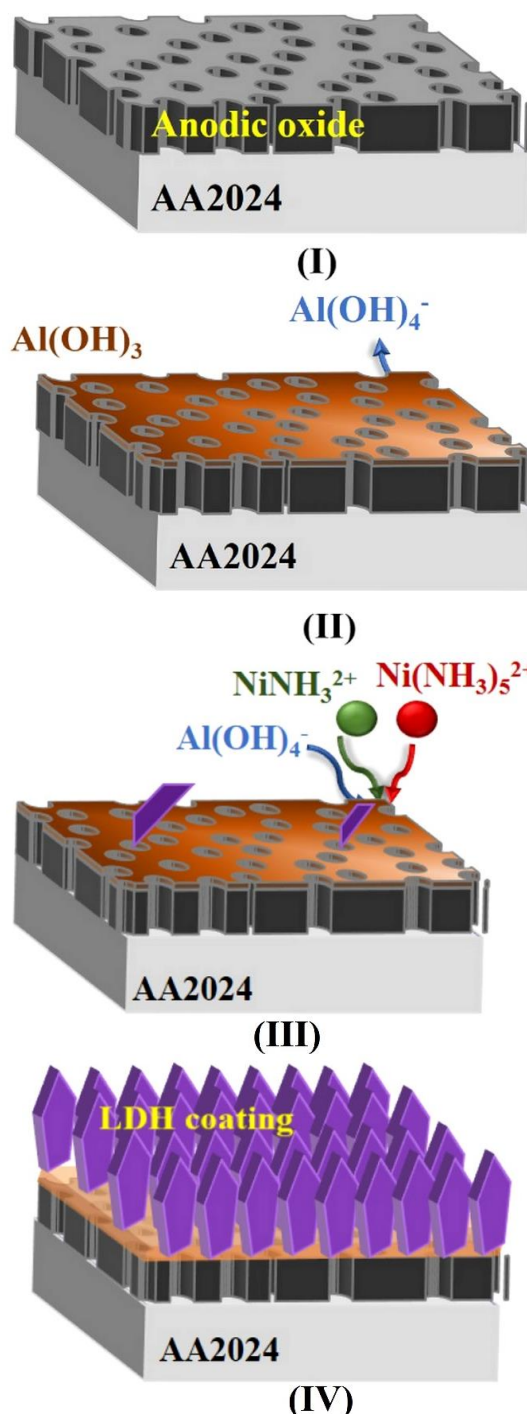


در مورد نحوه جوانه‌زنی NiAl-LDH به نظر می‌رسد که در ابتدا یکی از مولکول‌های آب در لایه هیدراته اطراف کاتیون

آمونیا می‌پردازد. به این منظور ابتدا به انجام شبیه‌سازی ترمودینامیکی گونه‌های موجود در محلول واکنش پرداخته شد. مشخص شد که آمونیا قابلیت کمپلکس‌سازی با نیکل را دارد و گونه‌های محلول از جمله $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ و NiNH_3^{2+} را بوجود می‌آورد که در مقادیر pH بالاتر از ۸ گونه غالب در محلول هستند و غلظت بیشتری نسبت به $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ دارند. از سوی دیگر، آمونیا قادر به تشکیل کمپلکس با مس موجود در ترکیبات بین فلزی زیرلایه است و با این کار مانع از رسوب مجدد مس حل شده روی زیرلایه می‌شود. رسوب مجدد مس روی زیرلایه مانع از جوانه‌زنی نانورقه‌های LDH در آن مناطق شده و لذا پوششی نایکخواخت به وجود می‌آید. به همین علت، با استفاده از آمونیا در محلول واکنش پوشش NiAl-LDH به صورت عمود بر سطح و با ضخامت مناسب رشد می‌کند. علاوه بر این، نانورقه‌های NiAl-LDH با ضخامت ۲۰ nm قادر به رشد در داخل حفرات لایه اکسید آندی با ابعاد میکرونی و پوشش دادن سطح حفرات هستند. در مقابل، در صورت استفاده از سدیم هیدروکسید و نیترات سدیم در محلول واکنش، $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ پایدارتر از NiOH^+ خواهد بود. غلظت کم گونه‌های نیکل دار محلول باعث عدم پلازیه شدن مولکول‌های آب و عدم جانشینی یون نیکل با آلومینیوم می‌شود. در نتیجه اثری از تشکیل پوشش NiAl-LDH در سطح دیده نمی‌شود.

مراجع

- [1] Z. Huda, N.I. Taib, T. Zaharinie, *Materials Chemistry and Physics*, **113**, 2009, 515.
- [2] L. Lacroix, C. Blanc, N. Pèbère, G.E. Thompson, B. Tribollet, V. Vivier, *Corrosion Science*, **64**, 2012, 213.
- [3] Z. Li, G. Li, P. Visser, A. Homborg, Y. Gonzalez-Garcia, A. Mol, *Electrochimica Acta*, **469**, 2023, 143270.
- [4] C.M. Liao, R.P. Wei, *Electrochimica Acta*, **45**, 1999, 881.
- [5] Y. Liew, C. Ormek, J. Pan, D. Thierry, S. Wijesinghe, D.J. Blackwood, *Electrochimica Acta*, **392**, 2021, 139005.
- [6] Y. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, *Corrosion Science*, **47**, 2005, 341.
- [7] Y. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, *Corrosion Science*, **46**, 2004, 297.
- [8] F. Zhang, P. Ju, M. Pan, D. Zhang, Y. Huang, G. Li, X. Li, *Corrosion Science*, **144**, 2018, 74.
- [9] B. Vaghefinazari, E. Wierzbicka, P. Visser, R. Posner, R. Arrabal, E. Matykina, M. Moledano, *Materials*, **15**, 2022, 8676.
- [10] F. Peltier, D. Thierry, *Coatings*, **12**, 2022, 518.



شکل ۷: مکانیزم تشکیل پوشش NiAl-LDH در محلول حاوی نیترات آمونیوم و آمونیا.

۴- نتیجه‌گیری

این مطالعه به بررسی قابلیت رشد در جای پوشش NiAl-LDH روی زیرلایه AA2024 آندایز شده در شرایط غیر اتوکلاوی و با استفاده از عامل کی‌لیت ساز نیترات آمونیوم و

- [28] J. Liu, H. Shi, M. Yu, R. Du, G. Rong, S. Li, *Surface and Coatings Technology*, **373**, 2019, 56.
- [29] Y. Ku, R. W. Peters, *Environmental Progress*, **5**, 1986, 147.
- [30] X. Meng, K.N. Han, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **16**, 1996, 23.
- [31] D. Mata, M. Serdechnova, M. Mohedano, C.L. Mendis, S.V. Lamaka, J. Tedim, T. Hack, S. Nixon, M.L. Zheludkevich, *RSC Advances*, **7**, 2017, 35357.
- [32] P. Farshbaf, N.P. Ahmadi, S. Yazdani, *Materials Today Communications*, **39**, 2024, 108795.
- [33] S.L. Wang, C.H. Lin, Y.Y. Yan, M.K. Wang, *Applied Clay Science*, **72**, 2013, 191.
- [34] Y.X. Zhu, G.L. Song, D.J. Zheng, M. Serdechnova, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, *Science China Materials*, **65**, 2022, 1842.
- [35] A. Kosari, F. Tichelaar, P. Visser, P. Taheri, H. Zandbergen, *npj Materials Degradation*, **5**, 2021, 40.
- [36] X. Wang, L. Chang, H. Zhao, Z. Yu, Y. Xia, C. Huang, *ACS Omega*, **8**, 2023, 3286.
- [37] Y. Luo, Y. Wu, D. Wu, C. Huang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 2020, 42850.
- [38] J.T. Klopogge, L. Hickey, R.L. Frost, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 2004, 967.
- [39] A.C. Bouali, M. Serdechnova, K.A. Yasakau, A. Lutz, G. Wiese, H. Terry, M.G. Ferreira, M.L. Zheludkevich, *Journal of The Electrochemical Society*, **169**, 2022, 81501.
- [40] R.L. Frost, K.H. Bakon, S.J. Palmer, *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 2010, 78.
- [41] D.M. Bezerra, J.E.F.S. Rodrigues, E.M. Assaf, *Materials Characterization*, **125**, 2017, 29.
- [42] A.C. Bouali, M.H. Iuzviuk, M. Serdechnova, K.A. Yasakau, D. Drozdenko, A. Lutz, K. Fekete, *Journal of Physical Chemistry C*, **125**, 2021, 11687.
- [43] Y. Wang, Y. Zhang, B. Zhou, C. Li, F. Gao, X. Wang, D. Liang, Y. Wei, *Materials Design*, **180**, 2019, 107952.
- [44] J. Chen, Y. Song, D. Shan, E.H. Han, *Corrosion Science*, **53**, 2011, 3281.
- [45] T. Holzner, G. Luckeneder, B. Straub, M. Valtiner, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 2022, 6109.
- [11] B. Kuznetsov, M. Serdechnova, J. Tedim, M. Starykevich, S. Kallip, *RSC Advances*, **6**, 2016, 13942.
- [12] M. Anjum, J. Zhao, M. Tabish, H. Murtaza, V. Zahedi Asl, *Materials Today Communications*, **26**, 2021, 101923.
- [13] R.C. Rohit, A.D. Jagdale, S.K. Shinde, D.Y. Kim, *Materials Today Communications*, **27**, 2021, 102275.
- [14] I. Mohammadi, T. Shahrabi, M. Mahdavian, M. Izadi, *Journal of Alloys and Compounds*, **909**, 2022, 164755.
- [15] G. Liu, X. Lu, X. Zhang, T. Zhang, F. Wang, *Surface and Coatings Technology*, **441**, 2022, 128528.
- [16] R. del Olmo, M. Mohedano, E. Matykina, R. Arrabal, *Corrosion Science*, **198**, 2022, 110144.
- [17] M. Tabish, J. Zhao, J. Wang, M.J. Anjum, Y. Qiang, *Progress in Organic Coatings*, **165**, 2022, 106765.
- [18] W. Yao, J. Qin, Y. Chen, L. Wu, B. Jiang, F. Pan, *Materials Design*, **227**, 2023, 111721.
- [19] X. Wang, H. Zhao, L. Chang, Z. Yu, Z. Xiao, S. Tang, C. Huang, J. Fan, S. Yang, *ACS omega*, **7**, 2022, 39169.
- [20] T. Shulha, M. Serdechnova, M.H. Iuzviuk, I.A. Zobkalo, *Journal of Magnesium and Alloys*, **10**, 2022, 1268.
- [21] T.N. Shulha, M. Serdechnova, S.V. Lamaka, D.C.F. Wieland, *Scientific Reports*, **8**, 2018, 16409.
- [22] Q. Chen, X. Lu, M. Serdechnova, T. Wu, D.C.F. Wieland, V. Kasneryk, T. Shulha, H. Liu, C. Blawert, M.L. Zheludkevich F. Wang, *Journal of Magnesium and Alloys*, **1**, 2024, 115.
- [23] T. Shulha, M. Shikun, M. Serdechnova, T. Naacke, V. Kasneryk, V. Heitmann, P. Karlova, A. Davydok, S.A. Karpushenkov, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, *Applied Surface Science*, **670**, 2024, 160707.
- [24] M.A. Khan, A.R. Safira, M. Kaseem, *Journal of Materials Chemistry A*, **12**, 2024, 3411.
- [25] E. Petrova, M. Serdechnova, T. Shulha, S.V. Lamaka, D.C. Wieland, *Scientific Reports*, **10**, 2020, 8645.
- [26] Z. Dou, Y. Zhang, T. Shulha, R. Cui, H. Tian, T. Yan, *Surface and Coatings Technology*, **439**, 2022, 128414.
- [27] J. Stephan, V. Kasneryk, M. Serdechnova, N. Schmagl, E. Gzenbiller, B. Vaghefinazari, P. Volovitch, *Applied Surface Science*, **659**, 2024, 159919.