



Eshaghi.akbar@gmail.com

دکتر اکبر اسحاقی، نویسنده‌ی
مسئول مقاله، دانشگاه صنعتی
مالک اشتر، دانشکده مهندسی
مواد

افزایش مقاومت به خوردگی فلزات توسط پوشش‌های فوق آبگریز خودتمیزشونده

حسام خالقی، اکبر اسحاقی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

چکیده: سازه‌ها و تجهیزات فلزی با قرارگیری در شرایط نامساعد محیطی و رطوبت دائمی در معرض خوردگی قرار دارند. خوردگی باعث افت عملکرد و نهایتاً انهدام تجهیزات و سازه‌های فلزی می‌شود. روش‌های متعددی جهت حفاظت و کنترل خوردگی سازه‌ها و تجهیزات استفاده می‌شود. اخیراً ظهور پوشش‌های فوق آبگریز پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای را در جهت کنترل خوردگی ایجاد کرده است. این پوشش‌ها به علت خاصیت آبگریزی، از چسبندگی آب به سطح جلوگیری کرده و با اصطلاحاً بوسیله آب تر نمی‌شوند و در نتیجه لایه مقاوم در برابر خوردگی ایجاد می‌کنند. استفاده از سطوح فوق آبگریز به منظور افزایش دوام، کاهش هزینه‌ها و کاهش زمان مورد نیاز برای حفاظت تجهیزات در صنایع مختلف مانند صنعت اتومبیل‌سازی، ساختمان و دریایی و ... نیز مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین پوشش‌ها و رنگ‌های خود تمیزشونده فوق آبگریز به دلیل غلظتین قطرات آب روی سطح، آلودگی‌های سطحی را می‌زدایند که این عمل موجب می‌شود املاح و رسوبات تجمع کرده بر سطح تجهیزات پراحتی شسته شده و از بروز خوردگی‌های موضعی جلوگیری شود.

کلمات کلیدی: پوشش، فوق آبگریز، مقاومت به خوردگی.

۱- مقدمه

به‌طور کلی امروزه، جذب آلودگی، آب و سایر مایعات بر روی سطوح، برای بسیاری از کاربردها یک مشکل اساسی به‌شمار می‌رود. به‌عنوان مثال در نیمه‌هادی‌ها، بر اثر جذب آلودگی (ذرات جامد و یا مایعات)، میزان عبور نور کاهش می‌یابد که این امر به‌شدت بر نحوه عملکرد و راندمان تجهیزاتی نظیر سلول‌های خورشیدی و وسایل اپتوالکترونیک تأثیر می‌گذارد. همچنین در صنایع دریایی، وسایلی از قبیل کشتی‌ها و سکوها، به دلیل چسبندگی بالای مواد خورنده به سطح آن‌ها، در معرض خوردگی شدید و انهدام می‌باشند. عامل اصلی جذب آلودگی‌ها بر روی سطوح، تفاوت انرژی سطحی آن‌ها می‌باشد به‌طوری‌که هرچه اختلاف انرژی سطحی دو عامل (آلودگی و زیرلایه) بیشتر باشد، مقدار آلودگی جذب‌شده بیشتر خواهد بود. بنابراین به‌منظور کاهش جذب آلودگی‌ها باید تا حد امکان انرژی سطحی سطوح را کاهش داد. برای کمک به کاهش چسبندگی از طریق کاهش انرژی سطحی، راه دیگر کاهش سطح تماس آلودگی‌ها و مایعات با سطوح در معرض است. یکی از روش‌های کاهش آلودگی و چسبندگی ذرات و رفع مشکلات ناشی از آن، استفاده از پوشش‌های فوق آبگریز است [۱]. در این پوشش‌ها به‌منظور کاهش جذب آلودگی و چسبندگی، دو پارامتر زبری و شیمی سطح باید به‌طور هم‌زمان کنترل شوند به‌طوری‌که قطرات آب قرارگرفته روی سطح، کمترین فصل‌مشتک را با سطح جامد داشته باشند. به‌عبارتی فصل‌مشتک هوا-مایع افزایش و فصل‌مشتک جامد-مایع کاهش یابد. قطرات آب بر روی سطوح فوق آبگریز، به‌آسانی روی سطح می‌غلطند و آلودگی‌ها را همراه با خود از روی سطح برمی‌دارند. با این وجود، برخی از عوامل، کاربرد این پوشش‌ها را محدود می‌کنند. ازجمله این عوامل می‌توان به استحکام پایین، دوام و پایداری کم این پوشش‌ها اشاره کرد. از طرف دیگر کاربرد این پوشش‌ها در مواردی که عبور اپتیکی بالا موردنظر است، مشکل و نیازمند ایجاد زبری بهینه و استفاده از موادی با کمترین انرژی سطحی است. طبق بررسی‌های انجام‌شده مشخص شده است که نانوساختارهای

مصنوعی تهیه شده بر اساس ساختار برگ نیلوفر آبی یک راه حل مناسب برای ایجاد سطوح فوق آبگریز است [۲]. ویلیام بارتلات^۱ کاشف و توسعه دهنده اثر نیلوفر آبی، برای اولین بار پی برد که ساختار برگ نیلوفر آبی شامل نانو و میکروساختارهای حاوی یک سری آرایه های تناوبی از برآمدگی ها سلسله مراتبی است. محققان این برجستگی های نانو و میکرومتری را عامل اصلی ایجاد خاصیت فوق آبگریزی و خودتمیزشوندگی معرفی کرده اند. به عبارت دیگر، نانو ساختارهای موجود روی سطح برگ گیاهانی مانند نیلوفر آبی باعث ایجاد فصل مشترک های هوا-مایع بر روی سطح می شوند. این سطوح با زاویه تماس آب ۱۵۰ درجه یا بالاتر و پسماند زاویه تماس کمتر از ۱۰ درجه، برای کاربردهای بی شماری شامل پوشش های خودتمیزشونده، مقاوم به خوردگی، ضد خزه گرفتگی، ضد یخ، و بیوتکنولوژی مورد توجه هستند. قابل ذکر است در ساختارهای فوق آبگریز طراحی شده، علاوه بر کنترل انرژی سطحی پوشش که به نوع ماده مورد استفاده مربوط می شود، دستیابی به خواص فوق آبگریزی به طور ویژه به کنترل هندسه سطح بستگی دارد. بنابراین می توان پارامترهای ساختاری از جمله شکل برآمدگی ها، ارتفاع برآمدگی ها (ارتفاع مؤثر قسمت ساختاریافته) و فاصله تناوبی بین برآمدگی ها (قله تا قله) را مهم ترین عوامل تعیین کننده میزان خودتمیزشوندگی این ساختارها در نظر گرفت به طوری که با تعیین حد بهینه هر کدام از این پارامترها، امکان دستیابی به خواص فوق آبگریزی بهتر وجود دارد. در این مقاله ابتدا به بیان مبانی و نظریه های حاکم بر ترشوندگی پوشش ها پرداخته شده است. در ادامه به معرفی پوشش های فوق آبگریز مقاوم به خوردگی و خزه گرفتگی، روش های ساخت و کاربرد این پوشش ها پرداخته شده است [۳].

۲- مبانی و نظریه های حاکم بر ترشوندگی

توانایی یک مایع برای در تماس ماندن با سطح جامد را ترشوندگی می نامند که نتیجه برهم کنش نیروهای بین مولکولی در زمانی که مایع و جامد در کنار هم قرار می گیرند، می باشد. ترشوندگی (درجه ترشدن) از تعادل میان نیروهای چسبندگی و پیوستگی تعیین می شود. نیروهای چسبندگی بین یک مایع و یک جامد باعث می شوند که یک قطره مایع بر روی سطح پهن شود. از طرفی نیروهای پیوستگی در بین مولکول های مایع، مانع از تماس قطره آب با سطح می شوند. صرف نظر از میزان ترشوندگی، شکل هندسی یک قطره آب که بر یک سطح جامد قرار می گیرد حالت کروی دارد. به طور کلی ترشوندگی بر اساس زاویه تماس بین سطح و یک قطره مایع تعیین می شود. هرچه زاویه تماس کمتر باشد ترشوندگی بیشتر و هرچه زاویه تماس بیشتر باشد ترشوندگی کمتر خواهد بود [۴]. زاویه تماس به زاویه ای گفته می شود که به وسیله مایع در مرز سه فاز مایع-جامد-گاز شکل می گیرد. زاویه تماس صفر یعنی اینکه تمام سطح توسط مایع کاملاً تر می شود و قطره آب روی سطح پخش می شود در حالی که زاویه تماس ۱۸۰ درجه یعنی سطح توسط مایع اصلاً تر نمی شود و قطره آب به صورت کره ای شکل در روی سطح باقی می ماند. سطوحی با زاویه تماس بالاتر از ۹۰ درجه را آبگریز و سطوحی با زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه را آبدوست می نامند. به همین ترتیب سطوحی با زاویه تماس بالاتر از ۱۵۰ درجه را فوق آبگریز و سطوحی با زاویه تماس کمتر از ۵ درجه سطوح فوق آبدوست تعریف می شوند. زاویه تماس طبق نظریه های یانگ، ونزل و کیسی-باکستر، برای سطوح مختلف با انرژی های سطحی مختلف قابل اندازه گیری می باشد [۵].

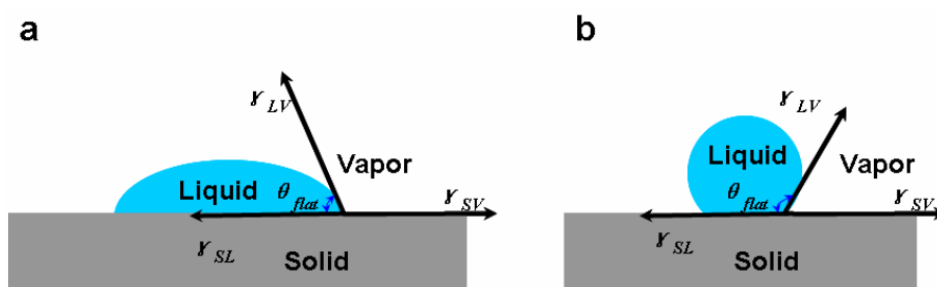
۲-۱- ترشوندگی روی سطوح صاف

وقتی یک قطره آب روی سطح جامد مسطح (یا صاف) از لحاظ فیزیکی و همگن از لحاظ شیمیایی قرار بگیرد (شکل ۱)، ترشوندگی سطح به طور عمده به وسیله ترکیب شیمیایی سطح تعیین می شود. زاویه از طریق یک قطره در مکان تداخل سه فاز (جامد، مایع و بخار) اندازه گیری می شود، که به عنوان زاویه تماس آب (WCA) شناخته می شود. زاویه تماس با استفاده از معادله یانگ مدل سازی می شود:

$$\cos \theta_c = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (1)$$

¹ W. Barthlott

که γ انرژی سطحی و S,L,V فازهای بخار و مایع و جامد را به ترتیب نشان می‌دهند.



شکل ۱- زاویه تماس مایع روی سطح با صافی ایده‌آل (مدل یانگ). برای آب، اگر θ_{flat} کمتر از ۹۰ درجه، آن سطح ذاتاً آبدوست است (a)؛ اگر θ_{flat} بزرگ‌تر از ۹۰ درجه، آن سطح ذاتاً آبگریز است (b) [۴].

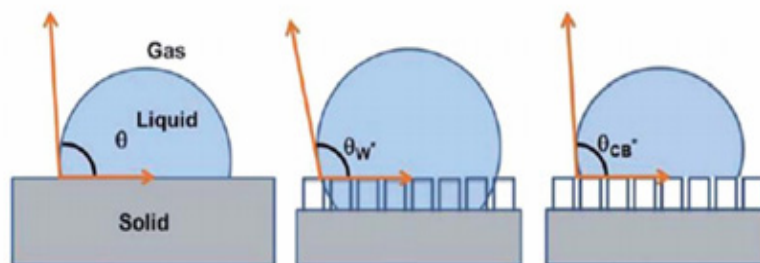
۲-۲- تر شونده‌گی روی سطوح زبر

اثر زبری سطح روی ترشونده‌گی ابتدا توسط ونزل^۱ در سال ۱۹۳۶ و سپس توسط کیسی و باکستر^۲ در سال ۱۹۴۴ مورد بحث قرار گرفت. ونزل بیان کرد که ناحیه سطح مؤثر، وقتی سطح زبر می‌شود افزایش می‌یابد، و بنابراین آب به پخش شدن روی یک زیرلایه آبدوست برای توسعه تماس بیشتر جامد-مایع تمایل دارد، در حالی که کمتر روی یک زیرلایه آبگریز زبر برای کاهش ناحیه تماس جامد پخش می‌شود. یک فرض کلیدی این نتیجه‌گیری این است که قطره آبی که در تماس کامل با سطح جامد است حالت ونزل نامیده می‌شود (شکل ۲). رابطه بین زاویه تماس ظاهری بر روی یک سطح زبر (θ_{rough}) و زاویه تماس ذاتی آن (θ_{flat}) (مربوط به یک سطح صاف) به وسیله معادله ونزل شرح داده می‌شود.

$$\cos \theta_{rough} = r \cos \theta_{flat} \quad (2)$$

که r ، فاکتور زبری است، که به عنوان نسبت ناحیه سطح واقعی به سطح کاملاً صاف تعریف می‌شود. چون که r همیشه برای سطح زبر بزرگ‌تر از ۱ است، این معادله پیش‌بینی می‌کند که اگر θ_{flat} بزرگ‌تر از ۹۰ درجه، $\theta_{rough} > \theta_{flat}$ و اگر θ_{flat} کوچک‌تر از ۹۰ درجه، $\theta_{rough} < \theta_{flat}$ است. بنابراین، در حالت ونزل، زبری سطح باعث می‌شود که سطوح آبگریز ذاتی بیشتر آبگریز و سطوح آبدوست نیز بیشتر آبدوستی نشان دهند [۴].

مدل کیسی-باکستر حالت ترشدن غیرهمگن در جایی که آب در حفره‌های سطحی هوا را به دام می‌اندازد، توضیح داده می‌شود، و به عنوان یک نتیجه، ناحیه سطح جامد و مایع کاهش می‌یابد و به طور مشابه ناحیه بین آب-هوا ماکزیمم می‌شود. این باعث شکل‌گیری قطرات کروی با پسماند کمتر می‌شود، در واقع پسماند می‌تواند به وسیله افزایش بیشتر زبری کاهش یابد (شکل ۲) [۴].



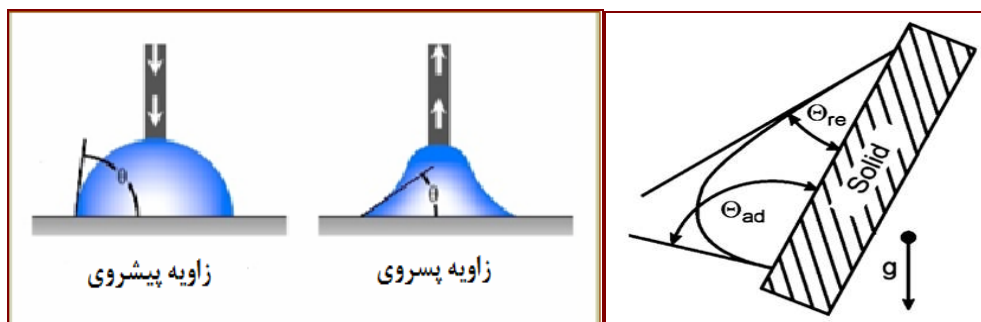
شکل ۲- دیاگرام شماتیک نشان‌دهنده قطرات آب بر روی یک سطح جامد صاف. مدل ونزل (وسطی) و مدل کیسی-باکستر (راست) [۴].

¹ Wenzal

² Cassie and Baxter

۲-۳- پسماند زاویه تماس

علاوه بر زاویه تماس اندازه‌گیری شده، پسماند زاویه تماس هم برای تشریح ترشوندگی سطح اهمیت دارد. پسماند زاویه تماس، اختلاف بین زاویه تولید شده ناشی از افزایش حجم قطره (زاویه پیشروی) و کاهش حجم قطره (زاویه پسروی) در طول انقباض و انقباض ناشی از قراردادن یک سوزن در قطرات آب و بازپس‌گیری آن است. پسماند زاویه تماس، اندازه چسبندگی سطح را بیان می‌کند. وقتی این اختلاف بزرگ‌تر از ۱۰ درجه است (پسماند بزرگ‌تر) بیشتر قطرات آب به سطح می‌چسبند. وقتی از سطوح فوق‌آبگریز حرف می‌زنیم به این معنی که پسماند زاویه تماس خیلی کم است (کمتر از ۱۰ درجه) و قطرات آب خیلی آسان می‌غلطند. شکل (۳) زوایای تعادلی تئوری بین زوایای پیشروی و پسروی را که گاهی اوقات به‌وسیله حرکت دادن قطره تعیین می‌شود نشان می‌دهد. [۵].



شکل ۳- شماتیک اندازه‌گیری پسماند زاویه تماس [۴،۵].

۳- پوشش‌های فوق‌آبگریز مقاوم به خوردگی

پوشش‌های فوق‌آبگریز از خوردگی به‌وسیله دفع کردن مواد خورنده از سطح و در نتیجه از نفوذ آن‌ها به زیرلایه ممانعت می‌کنند. در واقع این مواد خورنده به آسانی به‌وسیله یک نیروی خارجی از روی سطح می‌غلطند. ساخت مستقیم پوشش‌های فوق‌آبگریز روی سطوح فلزی یک راه‌حل برای مشکل خوردگی به‌خصوص در آب دریا است. در شکل (۴) اثر فوق‌آبگریزی بر روی سطح آلومینیوم نمایش داده شده است [۶].



شکل ۴- سطوح آلومینیوم پوشش‌ده شده و بدون پوشش به‌وسیله پوشش‌های فوق‌آبگریز [۶].

۳-۱- پوشش‌های فوق‌آبگریز مبتنی بر فناوری نانو

پوشش‌های فوق‌آبگریز، قابل استفاده روی سطوح مختلف مانند شیشه، چوب، سنگ و... هستند و با روش‌های متفاوتی روی این سطوح پوشش داده می‌شوند. نانوذرات سیلیکا مرسوم‌ترین ماده مورد استفاده در پوشش‌های فوق‌آبگریز است که کاربرد بیشتری نسبت به سایر اکسیدهای فلزی دارد. با قرار گرفتن این نانو ذرات در بستر پلیمری مناسب و عامل‌دار کردن سطح این ذرات، خاصیت فوق‌آبگریزی مناسبی ایجاد می‌شود. پژوهشگران با استفاده از این نانوذرات موفق به تولید نانوپوششی شدند که دارای خواص فوق‌آبگریزی بالایی است. این نانوپوشش می‌تواند برای متراکم کردن بخارات آب در نیروگاه‌های حرارتی مورد استفاده

قرار گیرد. استفاده از این نانوپوشش برای کاربرد در محیط‌های پر بخار بسیار اهمیت دارد. با افزایش قدرت حرکتی ذرات مایع روی سطح می‌توان متراکم شدن بخار آب را با کارایی بالا انجام داد. این قابلیت در نیروگاه‌های حرارتی که در آن گرما موجب بخار شدن آب می‌شود برای جمع‌آوری بهتر ذرات آب، می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. این فناوری مانع از هدررفت آب شده و همچنین مانع از یخ زدن سطح بال هواپیماها می‌شود. در همین زمینه می‌توان به نانوپوشش‌های شفاف هم اشاره کرد. پژوهشگران کانادایی با استفاده از نانودانه‌های پلیمری موفق به ساخت نانوپوششی شفاف شدند که فوق آبگریز و روغن‌گریز است. روش‌هایی که پیش از این ارائه شد به شکلی بوده که محصول نهایی قابل استفاده در همه حوزه‌ها نیست که دلیل این امر شفاف نبودن پوشش است. فلوئور دارای خواص مناسب برای استفاده در پوشش نهایی در تمامی حوزه‌هاست اما به دلیل قیمت بالا و خطرات زیست‌محیطی استفاده از آن با محدودیت‌هایی روبه‌رو است. به‌تازگی پژوهشگران موفق به ارائه پوشش پلی‌اورتان فاقد فلوئور شده‌اند. این ماده ارزان‌قیمت بوده و به راحتی به سطوح مختلف می‌چسبد. [۷]

۳-۲- رنگ‌های فوق آبگریز مبتنی بر نانو

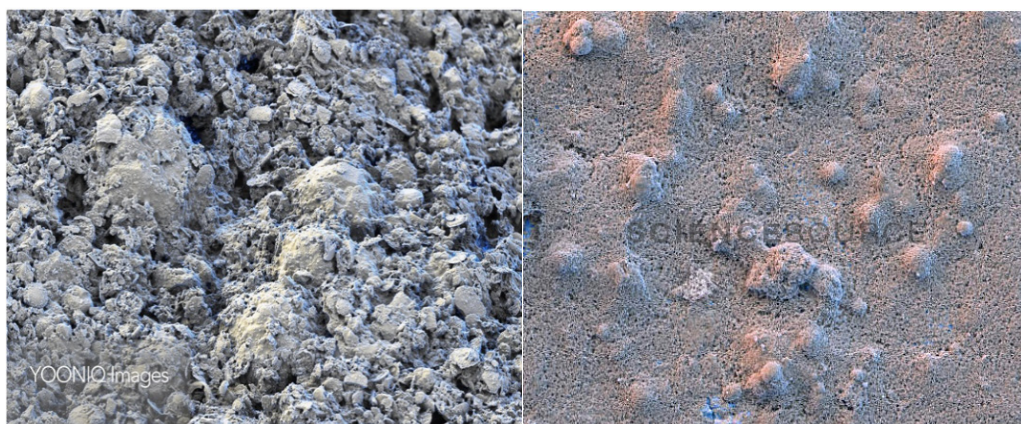
استفاده از فناوری نانو در رنگ باعث ایجاد خواص جدید در رنگ، افزایش کیفیت رنگ و کاهش مصرف آن می‌شود. کاربرد فناوری نانو در صنایع رنگ و پوشش در بخش مواد اولیه بیشتر شامل رنگدانه‌هاست. در بحث رنگدانه‌ها، اندازه ذرات اهمیت بسزایی دارد. در این فناوری خواص متفاوت و جدیدی مانند ضد سایش، آنتی باکتریال، خود تمیز شونده، ضد خش، و خواص حفاظت الکترومغناطیس در رنگ ایجاد می‌شود. رنگ‌های نانو قادرند در مقابل محرک‌های محیطی عکس‌العمل‌های هوشمندانه محافظتی از خود نشان دهند. رنگ‌های ضد آب نانو نیز دسته‌ای دیگر از رنگ‌های محافظتی هستند که به منظور افزایش دوام قطعات و کاهش هزینه‌ها کاربردهای وسیعی در صنایع مختلف دارند. استفاده از فناوری نانو در تولید رنگ‌های آبگریز بسیار راهگشاست.

با استفاده از این فناوری می‌توان به رنگ فوق آبگریز با خواص مطلوب دست یافت. استفاده از افزودنی‌های نانومتری به منظور افزایش زبری سطح و در نتیجه افزایش زاویه تماس، دلیل استفاده از نانوذرات با خاصیت آبگریز (مانند نانوذرات سیلیکا) در رنگ است. اغلب در رنگ‌های فوق آبگریز نانو از نانو کامپوزیت‌های آلی-معدنی استفاده می‌شود. گروهی از پژوهشگران بین‌المللی، نوعی رنگ فوق‌العاده آبگریز تولید کرده‌اند که در برابر آب و روغن غیرقابل نفوذ و دارای خاصیت خودتمیزشوندگی است. این رنگ جدید را می‌توان روی لباس، کاغذ، شیشه و فولاد استفاده کرد که در ترکیب با مواد چسبنده، خواص خودتمیزشوندگی را حتی پس از پاک شدن، خراشیده شدن یا چاقو یا ساییده شدن با سمباده حفظ می‌کند. رنگ جدید که از نانوذرات پوشش‌یافته دی‌اکسید تیتانیوم ساخته شده، می‌تواند سطح مقاوم‌تری را تولید کند که در برابر ساییدگی و خراش‌های روزمره مقاوم هستند و از این رو می‌توان از آنها برای طیف گسترده‌ای از کاربردها مانند پوشاک و خودرو بهره برد [۸].

• مزایای رنگ‌های فوق آبگریز مبتنی بر فناوری نانو

- افزایش نفوذ رنگ روی سطح به دلیل استفاده از ذرات نانومتری
- افزایش چسبندگی رنگ‌های نانو روی سطح نسبت به رنگ‌های معمولی
- ضخامت بسیار کمتر رنگ نانو پوشیده شده روی یک سطح نسبت به رنگ‌های معمولی و در نتیجه صرفه‌جویی در مصرف رنگ
- سازگار بودن رنگ‌های نانو با محیط‌زیست

از نمونه‌های کاربرد پوشش‌ها و رنگ‌های ضد آب در بخش‌های عمومی و صنعتی می‌توان به این موارد اشاره کرد: استخر، سونا و جکوزی، آثار گلی، کاشی و سفال‌ها، سنگ‌های طبیعی و مصنوعی، آجرهای بدون حفاظ، سطوح چوبی، ستون‌های دریایی، باراندازها و کارخانه‌های کشتی‌سازی، برج‌های خنک‌کننده، تصفیه‌خانه فاضلاب، ترانس‌های خط آهن و تونل‌ها در شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از زیرلایه آلومینوم پوشش داده شده توسط رنگ‌های فوق آبگریز نمایش داده شده است.



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح زیرلایه آلومینیوم پوشش داده شده با رنگ فوق آبریز خودتمیزشونده [۸].

۴- پوشش های مقاوم به خزه گرفتگی

خزه گرفتگی در آب، چسبندگی نامطلوب میکرواورگانیزم ها، گیاهان، جلبک، و حیوانات روی سطوح در آب غوطه ور مثل کشتی ها و قایق ها را نشان می دهد. خزه گرفتگی روی بدنه کشتی ها و دیگر سازه های دریایی یک چالش مهم است. پوشش های مقاوم به خزه گرفتگی از طریق یک ترکیب شیمی سطح و تنظیم ساختار نانو و میکرو مقیاس حاصل می شوند. پوشش های مقاوم به خزه در هفته اول غوطه وری معمولاً خزه گرفتگی از خود نشان نمی دهند، با این حال بعد از یک مدتی قرارگیری در محیط دریایی واقعی، خواص مقاوم به خزه گرفتگی پوشش های فوق آبریز به تدریج تحلیل می رود [۹-۱۰]. رنگ های خودتمیزشونده، خزه گرفتگی بدنه کشتی ها و قایق ها، وقتی در بندر ساکن است یا با سرعت کم حرکت می کند را کاهش می دهد. پوشش های فوق آبریز خودتمیزشونده، بازده سوخت را در صنایع دریایی به وسیله کاهش اصطکاک بدنه کشتی افزایش می دهند و منجر به افزایش سرعت کشتی نیز می شوند.

۵- ساخت سطوح فوق آبریز

تعداد تکنیک ها برای تولید سطوح فوق آبریز در حال رشد است، با الهام از سطوح فوق آبریز در طبیعت، مانند برگ نیلوفر آبی، محققان تلاش بسیاری برای توسعه سطوح فوق آبریز که هم در مقیاس میکرو و هم در مقیاس نانو هستند اختصاص داده اند. با استفاده از معادلات ونزل و کیسی - باکستر و مدل های پیچیده تر، محققان مجموعه ای از مسیرهای ساخت برای ایجاد سطوح فوق آبریز در مقیاس دوگانه در طیف گسترده ای از زیرلایه ها شامل پلیمرها، فلزات، چوب، شیشه و منسوجات گسترش داده اند. روش هایی شامل سل ژل، مونتاژ لایه به لایه توسط فرآیندهای پاشش حرارتی، پلاسما و یا اچ شیمیایی، آبکاری الکتریکی و... استفاده می شوند. روش انتخاب شده در هر مورد به مواد مورد استفاده و دیگر خواص مورد نظر، مانند استحکام مکانیکی، شفافیت، خواص الکتریکی و غیره بستگی دارد. روش بالا به پایین به طور کلی کنترل بسیار خوب بر جزئیات ساختار سطح دارد، اما اغلب گران هستند، و از این رو این روش ها عمدتاً برای پژوهش های کاربردی استفاده می شوند. روش های پایین به بالا ارزان تر هستند و پتانسیل بیشتری با وجود کنترل ضعیف جزئیات ساختار سطح در کاربردهای صنعتی دارند [۲].

به طور کلی تکنیک های تولید سطوح فوق آبریز به دو دسته تقسیم می شوند:

۱- ایجاد سطح زیر از مواد با انرژی سطحی پایین

۲- ایجاد زبری در سطح و لایه نشانی مواد با انرژی سطحی پایین

مرور جامع روش های ساخت فراتر از محدوده این گزارش است، اما تعدادی از مسیرهای ساخت به طور مختصر در این مقاله مورد بحث قرار می گیرد.

۵-۱- سل ژل

ریبل^۱ از پلی پروپیلن برای آماده سازی سطح فوق آبگریز استفاده کرد. آن ها زبری سطح را به وسیله انتخاب مناسب حلال ها و دما کنترل کردند. یک سری از نمونه ها در غلظت حل شونده، دمای خشک کردن و حلال های مختلف تست شدند. این روش برای تشکیل پوشش های فوق آبگریز ساده و ارزان است، زیرا پلی پروپیلن یک پلیمر ارزان است. به وسیله استفاده از این تکنیک، یک زاویه تماس ایستایی ۱۷۰ درجه برای آب حاصل می شود. اغلب جدایش فاز مخلوط های پلیمری باعث ایجاد فیلم های متخلخل و زبر می شود. با این حال این روش برای زیرلایه اورگانیک هم قابل استفاده است [۱۱].

۵-۲- اچ شیمیایی

ژوآ^۲ با یک روش ساده، تک مرحله ای و سازگار محیط زیست، یک سطح فوق آبگریز بر روی آلیاژ منیزیم به وسیله یک فرایند غوطه وری ساده با یک محلول شامل کلریدفریک، آب یون زدایی شده، اسید تترادکانوئید و اتانول ساختند. بر اساس نتایج آنالیز طیف سنجی فوتوالکترونی پرتوایکس (XPS) و عبور (FTIR)، ساختار زبر میکرونی فوق آبگریز یک زاویه تماس بالا ($162 \pm 2^\circ$) از خود نشان داد و شامل میریستات فریک بود. فیلم فوق آبگریز وقتی در یک محلول آب دار نمکی غوطه ور شد، یک عملکرد عالی مقاومت به خوردگی نشان داد. به علاوه، آزمایش های ضدخزه بیان کرد که سطح فوق آبگریز دارای توانایی خوب مقاومت به چسبندگی خزه است [۱۲].

۵-۳- اچ کردن و اکسیداسیون آندی

ناریتا^۳ و همکارانش سطوح فوق آبگریز را با استفاده از اچ الکترولیتی به شکل حفره هایی در اندازه میکرومتری در یک زیرلایه آلومینیومی و پس از آن با استفاده از اکسیداسیون آندی برای تولید حفرات در اندازه نانو بر روی میکروساختار ساختند، و در نهایت سطح را با یک فلوتورواکیل سیلان عامل دار کردند. این روش همچنین می تواند در فلزات دیگر مانند روی، مس، و فلزات چندبلوری استفاده شود [۱۳].

۵-۴- اچ کردن و پوشش دهی دورانی

این روش معمولاً در پتل های ساخته شده از آلومینیم یا آلیاژهای آلومینیم استفاده می شود. زبری میکرو یا نانو را می توان بر روی چنین زیرلایه هایی برای مثال از طریق غوطه وری در یک محلول اسید هیدروکلریک ایجاد کرد. پس از تمیز کردن و خشک کردن سطح زبر، یک ماده شیمیایی آبگریز را می توان برای مثال از طریق پوشش دهی دورانی اعمال کرد. پودرهای نانومتری ساخته شده از اکسیدهای مانند تیتانیا یا اکسیدسیریم که به طور معمول به محلول برای ایجاد زبری نانو اضافه می شوند، هم زاویه تماس آب را افزایش می دهند و هم پسماند زاویه تماس را کاهش می دهند. محلول باید قبل از رسوب بر روی سطح هم زده شود. پس از پوشش دهی، حلال باقی مانده باید از طریق یک حرارت دهی حذف شود. نمایش شماتیک از فرایند ساخت در شکل ۶ نشان داده شده است [۱۴].

۵-۵- پاشش حرارتی

چن^۴ و همکارانش توسط یک فرایند دو مرحله ای موفق به ساخت یک پوشش فوق آبگریز و مقاوم به خوردگی بر روی زیرلایه فولاد زنگ نزن L316 شدند. در ابتدا پوشش آلومینیوم با استفاده از فرایند پاشش با ولتاژ بالا^۵ (HVAS) بر روی زیرلایه ایجاد شد. در ادامه سوسپانسیون حاوی ذرات آلومینا با اندازه ۱۰۰ نانومتر و پلیمر پلی اورتان^۶ (PU) با غلظت های مختلف پلی اورتان توسط فرایند پاشش حرارتی شعله ای بر روی لایه آلومینیوم ایجاد شده، رسوب داده می شود. با ارزیابی خواص پوشش ایجاد شده با آزمون اندازه گیری زاویه تماس قطرات آب و همچنین تصاویر TEM, FE-SEM گرفته شده از پوشش، مشخص گردید که سطح

¹ Erbil

² Zhao

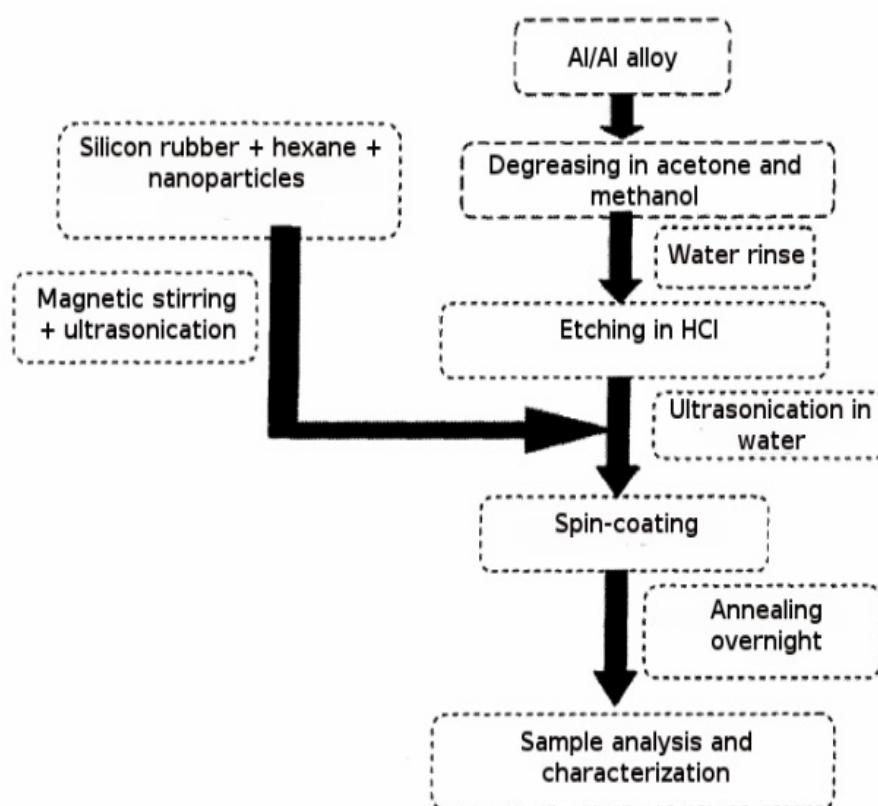
³ Narita

⁴ Xiuyong Chen

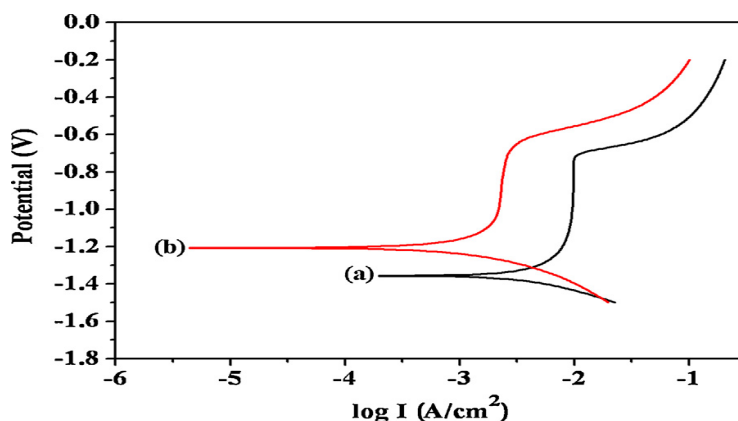
⁵ High Velocity Arc Spray

⁶ Poly Urtan

فوق دارای ساختار میکرو-نانو است و در غلظت ۲ درصد وزنی پلی اورتان، آبگریزی با زاویه تماس ۱۵۱ و زاویه لغزش ۶/۵ درجه برای قطرات آب ایجاد گردیده است با انجام آزمایش خوردگی الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد NaCl مشخص گردید مقاومت به خوردگی ساختار متراکم پوشش فوق آبگریز نانو PU-Al₂O₃ نسبت به زیرلایه آلومینیومی افزایش یافته است [۱۵].



شکل ۶- شماتیک آماده سازی نانوپودر ترکیب شده با سیلیسیم پوشش داده شده بر روی زیرلایه آلومینیم زیر [۱۴].



شکل ۷- منحنی پلاریزاسیون برای a: زیرلایه آلومینیومی b: پوشش Nano Al₂O₃-PU [۱۵]

در تحقیقی دیگر چن، سه نوع پوشش کامپوزیتی فلزی تشکیل شده از Al-PTFE و Cu-PTFE و NiCrBSi-PTFE را با روش پاشش حرارتی بر روی زیرلایه های سرامیکی، شیشه، فولاد ۳۱۶ و منیزیم لایه نشانی کردند. آلومینیوم با استفاده از فرآیند HVAS^۱ بر روی زیرلایه های سرامیک، شیشه، آلیاژ منیزیم AZ91D، فولاد ۳۱۶ و آلیاژ تیتانیوم TC4، مس بر روی زیرلایه فولاد ۳۱۶ طی فرآیند پاشش شعله ای و NiCrBSi نیز بر روی زیرلایه فولاد ۳۱۶ و با فرآیند پلاسما اسپری پوشش دهی شدند. با انجام این لایه نشانی ها یک سطح زبر با ماهیت آبدوستی با زبری حدود ۱۳/۸ میکرومتر و متخلخل ایجاد شد. جهت دستیابی به فوق

^۱ High Velocity Arc Spray

آبگریزی یک لایه PTFE با ضخامت کم که انرژی سطحی کمی دارد بر روی ساختار متخلخل لایه نشانی شد به گونه‌ای که نمونه‌های پوشش داده شده در محلول ۵٪ PTFE، در دمای اتاق و به مدت یک ساعت غوطه‌ور گردیده و سپس طی مدت دوساعت در دماهای ۲۵، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰، ۳۰۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد مورد پخت قرار گرفت. این نکته را باید مدنظر داشت که در اثر افزایش ضخامت خاصیت آبگریزی سطح کم می‌شود. در اثر نفوذ ذرات پلیمری درون تخلخل‌ها و سنتز شدن یک لایه یکنواخت با پیوند قوی با ذرات فلزی و چسبندگی عالی و دوام مکانیکی خوب ایجاد می‌گردد. با انجام تست اندازه‌گیری زاویه تماس، دمای بهینه برای پخت ۲۵۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد و پوشش آلومینیوم بر روی زیرلایه فولاد ۳۱۶ با بیشترین زاویه تماس قطرات آب ۱۵۲ درجه و کمترین زاویه لغزش ۳/۵ درجه حاصل شد. با توجه به کاربرد وسیع فولاد در صنایع و تجهیزات و همچنین ساده بودن فرآیند پوشش دهی، می‌توان با استفاده از پوشش فوق آبگریز AL-PTFE مقاومت به خوردگی را در صنایع و تجهیزات افزایش داد [۱۶].

جدول ۱- زوایای تماس و لغزش برای پوشش‌های مختلف [۱۶]

Sliding angle/°	Contact angle /°	samples
-	0	Al coating
3.5	152.5	Al coating - PTFE
-	62	Cu coating
7.0	151	Cu coating -PTFE
-	26	NiCrBSi coating
8.5	150	NiCrBSi coating -PTFE

ایشی‌زاکای اکسید سربیم $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ را با فرآیند سل ژل بر روی زیرلایه آلیاژ منیزیم AZ_{31} لایه نشانی کرد. با استفاده از آزمون پلاریزاسیون خوردگی و امپدانس الکتروشیمیایی خوردگی در محلول خورنده ۵٪ NaCl پوشش فوق آبگریز ایجاد شده مورد بررسی قرار گرفت که پوشش مقاومت به خوردگی بالایی از خود نمایش داد. زاویه تماس قطره آب پوشش قبل از آزمون خوردگی درجه بوده و بعد از اتمام آزمون به حدود ۱۴۶ درجه کاهش یافته است. تست چسبندگی پوشش طبق استاندارد ASTM D3359-02 انجام شد و نتایج خوبی به دست آمد [۱۷].

۶- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به مطالعه پوشش‌های فوق آبگریز و بررسی عوامل تاثیرگذار بر نحوه عملکرد و کاربرد این پوشش‌ها پرداخته شد. نتایج حاصل از این مطالعات به‌طور مختصر در زیر آورده شده‌اند.

- مهم‌ترین چالش در سطوح فوق آبگریز، استحکام مکانیکی و دوام محیطی آنها می‌باشد.
- با استفاده از پوشش‌های فوق آبگریز مقاوم به خوردگی و ضد خزه علاوه بر صرفه جویی اقتصادی، بسیاری از مشکلات زیست محیطی ناشی از پوشش‌های رایج فعلی نیز برطرف خواهد گردید.
- با استفاده از فوق آبگریزی می‌توان پوشش چند منظوره‌ای تهیه کرد که بسیاری از معضلات رایج در صنایع فلزی واقع در محیط‌های خورنده دریایی از جمله خوردگی، خزه گرفتگی را همزمان برطرف نمود.

مراجع

- [1] P. Roach, N. Shirtcliffe and M. Newton, Progress in superhydrophobic surface development, The Royal Society of Chemistry Soft Matter, 4, 2008, 224–240.
- [2] L.Cao and W.Federspiel, Superhydrophobic surface: design, fabrication and applications, University of Pittsburgh, 2010.
- [3] B. Bhushan and Y. C. Jung, Wetting, Adhesion and Friction of Superhydrophobic and Hydrophilic leaves and Fabricated micro/nanopatterned surfaces, Journal of Physics: Condensed Matter 20, 2008 1-24.
- [4] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier and E. Rolley, Wetting and spreading, Reviews of Modern Physics 81, 2009, 739-805.
- [5] G. Kumar and K. N. Prabh, Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces, Advances in

- Colloid and Interface Science 133,2007, 61–89.
- [6] M.A. Mohamed, A. M. Abdullah and N. A. Younan, Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: areview, Arabian journal of chemistry, 8, 2015, 749-765.
 - [7] B. Bhushan, Y. C. Jung and K. Koch, Micro-, nano- and hierarchical structures for super hydrophobicity, selfcleaning and low adhesion, Philosophical Transactions 367,2009, 1631-1672.
 - [8] F. I. Il'darkhanova, G. A. Mironova, Development of Paint Coatings with Superhydrophobic Properties, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 48, 2012, 796–802.
 - [9] H. Zhang, R. Lamb, J. Lewis, Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface—preliminary assessment of fouling behaviour, Science and Technology of Advanced Materials 6 ,2005,236-239.
 - [10] J.A. Callow, M.E. Callow, Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings, Nature communications 2,2011, 244.
 - [11] H.Y. Erbil, A.L. Demirel, Y. Avci, O. Mert, Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface, Science 299,2003, 1377-1380.
 - [12] L. Zhao, Q. Liu, R. Gao, J. Wang, W. Yang, L. Liu, One-step method for the fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy and its corrosion protection, antifouling performance, Corrosion Science 80 ,2014, 177-183.
 - [13] P. Roach ,N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton, Progress in superhydrophobic surface development, Soft Matter 4,2008, 224-240.
 - [14] F. Arianpour, Water and ice-repellent properties of nanocomposite coatings based on silicone rubber, Masters Theses, UNIVERSITE DU QUEBEC, 2010.
 - [15] X.Chen, Y.Huang and K.Ren, Large-scale fabrication of superhydrophobic polyurethane/nano-Al₂O₃ coatings by suspension flame spraying for anti-corrosion applications, Applied Surface Science, 311, 2014, 864-869.
 - [16] X.Chen, X.Suo and J.Huang, Construction of mechanically durable superhydrophobic surfaces by thermal spray deposition and further surface modification, Applied Surface Science, 356, 2015, 639-644.