

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

Eshaghi.akbar@gmail.com



# 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 قرار گیری در شرایط نامساعد محیطی و رطوبت دائم در معرض خوردگی قرار دارند. خوردگی باعث افت عملکرد و نهایتاً انهاشد 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 یا 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 اتموپیل‌سازی، ساختمان و دریابی و ... نیز مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین پوشش‌ها و رنگ‌های خود تمیزشونده فوق آبگریز به دلیل غلظیدن قطرات آب روی سطح، آلودگی‌های سطحی را می‌زایند که این عمل موجب می‌شود املاک و رسوایات تجمع کرده بر سطح تجهیزات براحتی شسته شده و از بروز خوردگی‌های موضعی جلوگیری شود.

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

## ۱ - مقدمه

به طور کلی امروزه، جذب آلودگی، آب و سایر مایعات بر روی سطوح، برای بسیاری از کاربردها یک مشکل اساسی به شمار می‌رود. به عنوان مثال در نیمه‌هادی‌ها، بر اثر جذب آلودگی (ذرات جامد و یا مایعات)، میزان عبور نور کاهش می‌یابد که این امر به شدت بر نحوه عملکرد و راندمان تجهیزاتی نظری سلول‌های خورشیدی و وسایل اپتوالکترونیک تأثیر می‌گذارد. همچنین در صنایع دریابی، 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 به طوری که هرچه اختلاف انرژی سطحی دو عامل (آلودگی و زیرلایه) بیشتر باشد، مقدار آلودگی جذب شده بیشتر خواهد بود. بنابراین به منظور 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 فوق آبگریز است [۱]. در این پوشش‌ها به منظور کاهش جذب آلودگی و چسبندگی، دو پارامتر زیری و شیمی سطح باید به طور همزمان کنترل شوند به طوری که قطرات آب قرار گرفته روی سطح، کمترین فصل مشترک را با سطح جامد داشته باشند. به عبارتی فصل مشترک هوا-مایع افزایش و فصل مشترک جامد-مایع کاهش یابد. قطرات آب بر روی سطوح فوق آبگریز، به آسانی روی سطح می‌غلتند و آلودگی‌ها را همراه با خود از روی سطح برمی‌دارند. با این وجود، برخی از عوامل، کاربرد این پوشش‌ها را محدود می‌کنند. از جمله 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 زیری 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<sup>۱</sup> کاشف و توسعه دهنده اثر نیلوفر آبی، برای اولین بار پی برداشت 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 میکروساختارهای را عامل اصلی ایجاد خاصیت فوق آبگریزی و خود تمیز شوندگی معرفی کردند. به عبارت دیگر، نانوساختارهای موجود روی سطح برگ گیاهانی مانند نیلوفر آبی باعث ایجاد فصل مشترک های هوای مایع بر روی سطح می شوند. این سطوح با زاویه تماس آب ۱۵۰ درجه یا بالاتر و پسمند زاویه تماس کمتر از ۱۰ درجه، برای کاربردهای بی شماری شامل پوشش های خود تمیز شونده، مقاوم به خوردگی، ضد خزه گرفتگی، ضدیخ، 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 برآمدگی ها (ارتفاع مؤثر قسمت ساختاریافته) و فاصله تناوبی بین برآمدگی ها (قله تا قله) را مهم ترین عوامل تعیین کننده میزان خود تمیز شوندگی 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 پهنه 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 کاملا تر می شود و قطره آب روی سطح پخش می شود در حالی که زاویه تماس ۱۸۰ درجه یعنی سطح توسط مایع اصلا 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 طبق نظریه های یانگ، ونzel و کیسی - باکستر، برای سطوح مختلف با انرژی های سطحی مختلف قابل اندازه گیری می باشد [۵].

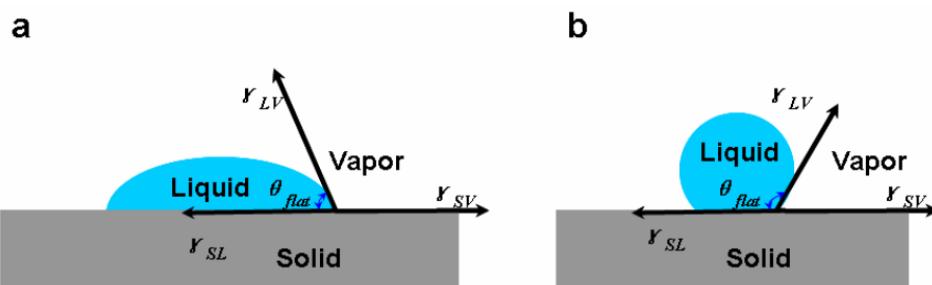
### ۲-۱- ترشوندگی روی سطوح صاف

وقتی یک قطره آب روی سطح جامد مستطیح (یا صاف) از لحظه فیزیکی و همگن از لحظه 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:

$$\cos \theta_c = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (1)$$

<sup>۱</sup> W. Barthlott

که  $\gamma$  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  $\Theta_{flat}$  کمتر از  $90^\circ$  درجه، آن سطح ذاتاً آبدوست است (a)؛ اگر  $\Theta_{flat}$  بزرگ‌تر از  $90^\circ$  درجه، آن سطح ذاتاً آبگریز است (b) [۴].

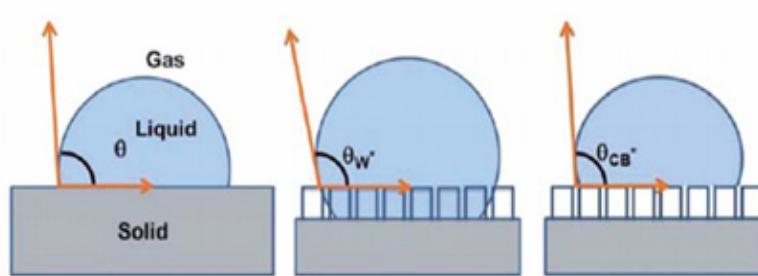
## ۲-۲- ترشوندگی روی سطوح زبر

اثر زبری سطح روی ترشوندگی ابتدا توسط ونzel<sup>۱</sup> در سال ۱۹۳۶ و سپس توسط کیسی و باکستر<sup>۲</sup> در سال ۱۹۴۴ مورد بحث قرار گرفت. ونzel بیان کرد که ناحیه سطح مؤثر، وقتی سطح زبر می‌شود افزایش می‌یابد، و بنابراین آب به پخش شدن روی یک زیرلايه آبدوست برای توسعه تماس بیشتر جامد-مایع تمایل دارد، در حالی که کمتر روی یک زیرلايه 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 ونzel نامیده می‌شود (شکل ۲). رابطه بین زاویه تماس ظاهری بر روی یک سطح زبر ( $\Theta$ ) و زاویه تماس ذاتی آن ( $\Theta_{Flat}$ ) (مربوط به یک سطح صاف) به وسیله معادله ونzel شرح داده می‌شود.

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

که، فاکتور زبری است، که به عنوان نسبت ناحیه سطح واقعی به سطح کاملاً صاف تعریف می‌شود. چون که ۲ همیشه برای سطح زبر بزرگ‌تر از ۱ است، این معادله پیش‌بینی می‌کند که اگر  $\Theta_{Flat} > \Theta_{rough}$  و اگر  $\Theta_{Flat} < \Theta_{rough}$  کوچکتر از  $90^\circ$  درجه، است. بنابراین، در حالت ونzel، زبری سطح باعث می‌شود که سطح 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 و هوا ماکریم می‌شود. این باعث شکل‌گیری قطرات کروی با پسماند کمتر می‌شود، در واقع پسماند می‌تواند به وسیله افزایش بیشتر زبری کاهش یابد (شکل ۲).



کیسی-باکستر ونzel

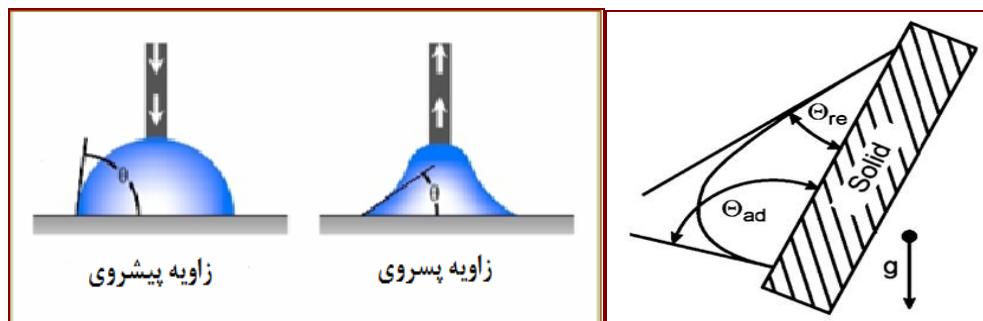
شکل ۲- دیاگرام شماتیک قطرات آب بر روی یک سطح جامد صاف. مدل ونzel (وسطی) و مدل کیسی-باکستر (راست) [۴].

<sup>1</sup> Wenzal

<sup>2</sup> Cassie and Baxter

### ۲-۳-۲- 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 تولیدشده ناشی از افزایش حجم قطره (زاویه پیشروی) و کاهش حجم قطره (زاویه پسروی) در طول انبساط 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  $10^{\circ}$  درجه است (پسماند بزرگ‌تر) بیشتر قطرات آب به سطح می‌چسبند. وقتی از سطوح فوق‌آبگریز حرف میزnim به این معنی که پسماند زاویه تماس خیلی کم است (کمتر از  $10^{\circ}$  درجه) و قطرات آب خیلی آسان می‌غلتنند. 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 می‌غلتنند. ساخت مستقیم پوشش‌های فوق‌آبگریز روی سطوح فلزی یک راه حل 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 پوشش‌داده 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 کارآیی 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 بخ 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 حوزه‌های نیست که دلیل این امر شفاف نبودن پوشش است. فلوئور دارای خواص مناسب برای استفاده در پوشش نهایی در تمامی حوزه‌های است اما به دلیل قیمت بالا و خطرات زیست‌محیطی استفاده از آن با محدودیت‌هایی روبرو است. به تازگی پژوهشگران موفق به ارائه پوشش پلی‌اورتان قادر فلوئور شده‌اند. این ماده ارزان‌قیمت بوده و به راحتی به سطوح مختلف می‌چسبد. [۷]

### ۲-۳- 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 رنگدانه‌های 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 عکس‌عمل‌های 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 افروندی‌های نانومتری به منظور افزایش زبری سطح و درنتیجه 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 فوق العاده 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 با چاقو یا ساییده شدن با سمباده حفظ می‌کند. رنگ جدید که از نانوذرات پوشش باقته دی‌اکسید تیتانیوم ساخته شده، می‌تواند سطح مقاومتی را تولید کند که در برابر ساییدگی و خراش‌های روزمره مقاوم هستند و از این روش می‌توان از آنها برای طیف گسترده‌ای از کاربردها مانند پوشک و خودرو بهره برد.[۸].

- مزایای رنگ‌های فوق آبگریز مبتنی بر فناوری نانو

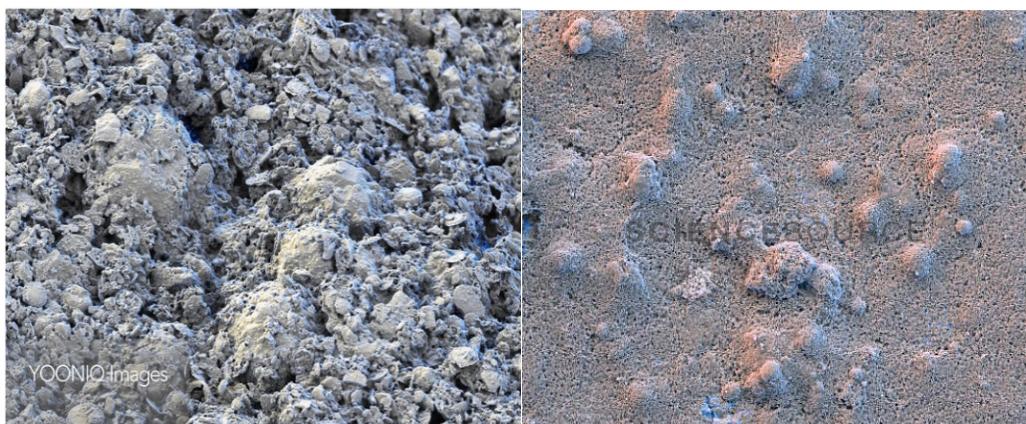
- افزایش نفوذ رنگ روی سطح به دلیل استفاده از ذرات نانومتری

- 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 درنتیجه 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، تراورس‌های خط آهن و تونل‌ها در شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی از زیرلایه آلومینیوم پوشش داده شده توسط رنگ‌های فوق آبگریز نمایش داده شده است.



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

#### ۴- پوشش‌های مقاوم به خزه‌گرفتگی

خزه‌گرفتگی در آب، چسبندگی نامطلوب میکرواورگانیسم‌ها، گیاهان، جلبک، و حیوانات روی سطوح در آب غوطه‌ور مثلاً کشتی‌ها و قایق‌ها را نشان می‌دهد. خزه‌گرفتگی روی بدن کشتی‌ها و دیگر سازه‌های دریایی یک چالش مهم است. پوشش‌های مقاوم به خزه‌گرفتگی از طریق یک ترکیب شبیه سطح و تنظیم ساختار نانو و میکرومتریک حاصل می‌شوند. پوشش‌های مقاوم به خزه در هفته اول غوطه‌وری معمولاً خزه‌گرفتگی از خود نشان نمی‌دهند، با این حال بعد از یک مدتی قرارگیری در محیط دریایی واقعی، خواص مقاوم به خزه‌گرفتگی پوشش‌های فوق‌آبگریز به تدریج تحلیل می‌رود [۹-۱۰]. رنگ‌های خودتمیزشونده، خزه‌گرفتگی بدن کشتی‌ها و قایق‌ها، وقتی در بندر ساکن است یا با سرعت کم حرکت می‌کند را کاهش می‌دهد. پوشش‌های فوق‌آبگریز خودتمیزشونده، بازده سوخت را در صنایع دریایی به وسیله کاهش اصطکاک بدن کشتی افزایش می‌دهند و منجر به افزایش سرعت کشتی نیز می‌شوند.

#### ۵- ساخت سطوح فوق‌آبگریز

تعداد تکنیک‌ها برای تولید سطوح فوق‌آبگریز در حال رشد است، با الهام از سطوح فوق‌آبگریز در طبیعت، مانند برگ نیلوفر آبی، محققان تلاش بسیاری برای توسعه سطوح فوق‌آبگریز که هم در مقیاس میکرو و هم در مقیاس نانو هستند اختصاص داده‌اند. با استفاده از معادلات و نزل و کیسی - باکستر و مدل‌های پیچیده‌تر، محققان مجموعه‌ای از مسیرهای ساخت برای ایجاد سطوح فوق‌آبگریز در مقیاس دوگانه در طیف گسترده‌ای از زیرلایه‌ها شامل پلیمرها، فلزات، چوب، شیشه و منسوجات گسترش داده‌اند. روش‌هایی شامل سل ژل، موتانز لایه به لایه توسط فرآیندهای پاشش حرارتی، پلاسمایا و یا اج شیمیایی، آبکاری الکتریکی و... استفاده می‌شوند. روش انتخاب شده در هر مورد به مواد مورد استفاده و دیگر خواص موردنظر، 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 این روش‌ها عمدها برای پژوهش‌های کاربردی استفاده می‌شوند. روش‌های پایین به بالا ارزان‌تر هستند و پتانسیل بیشتری با وجود کنترل ضعیف جزئیات ساختار سطح در کاربردهای صنعتی دارند [۲].

به طور کلی تکنیک‌های تولید سطوح فوق‌آبگریز به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- ایجاد سطح زیر از مواد با انرژی سطحی پایین

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

مرور جامع روش‌های ساخت فراتر از محدوده این گزارش است، اما تعدادی از مسیرهای ساخت به طور مختصر در این مقاله مورد بحث قرار می‌گیرد.

## ۵-۱-۵- سل ژل

ربیل<sup>۱</sup> از پلیپروپیلن برای آماده‌سازی سطح فوق‌آبگریز استفاده کرد. آن‌ها زبری سطح را به‌وسیله انتخاب مناسب حلال‌ها و دما کنترل کردند. یک سری از نمونه‌ها در غلظت حل شونده، دمای خشک کردن و حلال‌های مختلف تست شدند. این روش برای تشکیل پوشش‌های فوق‌آبگریز ساده و ارزان است، زیرا پلیپروپیلن یک پلیمر ارزان است. به‌وسیله استفاده از این تکنیک، یک زاویه تماس ایستایی ۱۷۰ درجه برای آب حاصل می‌شود. اغلب جدایش فاز مخلوط‌های پلیمری باعث ایجاد فیلم‌های متخلخل و زبر می‌شود. با این حال این روش برای زیرلايه اورگانیک هم قابل استفاده است [۱۱].

## ۵-۲-۴- اچ شیمیایی

ژوا<sup>۲</sup> با یک روش ساده، تک مرحله‌ای وسازگار محیط زیست، یک سطح فوق‌آبگریز بر روی آلیاژ منیزیم به‌وسیله یک فرایند غوطه‌وری ساده با یک محلول شامل کلریدفریک، آب یون‌زدایی شده، اسید تترادکانوئید و اتانول ساختند. بر اساس نتایج آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتوایکس (XPS) و عبور (FTIR)، ساختار زبر میکرونوی فوق‌آبگریز یک زاویه تماس بالا ( $162 \pm 2$  درجه) از خود نشان داد و شامل میریستات فریک بود. فیلم فوق‌آبگریز وقتی در یک محلول آبدار نمکی غوطه‌ور شد، یک عملکرد عالی مقاومت به خوردگی نشان داد. به علاوه، آزمایش‌های ضدخze بیان کرد که سطح فوق‌آبگریز دارای توانایی خوب مقاومت به چسبندگی خزه است [۱۲].

## ۳-۵- اچ کردن و اکسیداسیون آندی

ناریتا<sup>۳</sup> و همکارانش سطوح فوق‌آبگریز را با استفاده از اچ الکترولیتی به شکل حفره‌هایی در اندازه میکرومتری در یک زیرلايه 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 فلورورآلکیل‌سیلان عامل دار کردند. این روش همچنین می‌تواند در فلزات دیگر مانند روی، مس، و فلزات چندبلوری استفاده شود [۱۳].

## ۴-۵- اچ کردن و پوشش‌دهی دورانی

این روش معمولاً در پنل‌های ساخته شده از آلومینیم یا آلیاژ‌های آلومینیم استفاده می‌شود. زبری میکرو یا نانو را می‌توان بر روی چنین زیرلايه‌هایی برای مثال از طریق غوطه‌وری در یک محلول اسیدهیدروکلریک ایجاد کرد. پس از تمیزکردن و خشک کردن سطح زبر، یک ماده شیمیایی آبگریز را می‌توان برای مثال از طریق پوشش‌دهی دورانی اعمال کرد. پودرهای نانومتری ساخته شده از اکسیدهایی مانند تیتانیا یا اکسیدسریم که به‌طور معمول به محلول برای ایجاد زبری نانو اضافه می‌شوند، هم زاویه تماس آب را افزایش می‌دهند و هم پسماند زاویه تماس را کاهش می‌دهند. محلول باید قبل از رسوب بر روی سطح هم زده شود. پس از پوشش‌دهی، حلال باقی‌مانده باید از طریق یک حرارت‌دهی حذف شود. نمایش شماتیک از فرایند ساخت در شکل ۶ نشان داده شده است [۱۴].

## ۵-۵- پاشش حرارتی

چن<sup>۴</sup> و همکارانش توسط یک فرآیند دو مرحله‌ای موفق به ساخت یک پوشش فوق‌آبگریز و مقاوم به خوردگی بر روی زیرلايه فولاد زنگ نزن L316 شدند. درابتدا پوشش آلومینیوم با استفاده از فرآیند پاشش با ولتاژ بالا<sup>۵</sup> (HVAS) بر روی زیرلايه ایجاد شد. در ادامه سوسپانسیون حاوی ذرات آلومینیما با اندازه ۱۰۰ نانومتر و پلیمر پلی اورتان<sup>۶</sup> (PU) با غلظت‌های مختلف پلی اورتان توسط فرآیند پاشش حرارتی شعله‌ای بر روی لایه آلومینیوم ایجاد شده، رسوب داده می‌شود. 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

<sup>1</sup> Erbil

<sup>2</sup> Zhoa

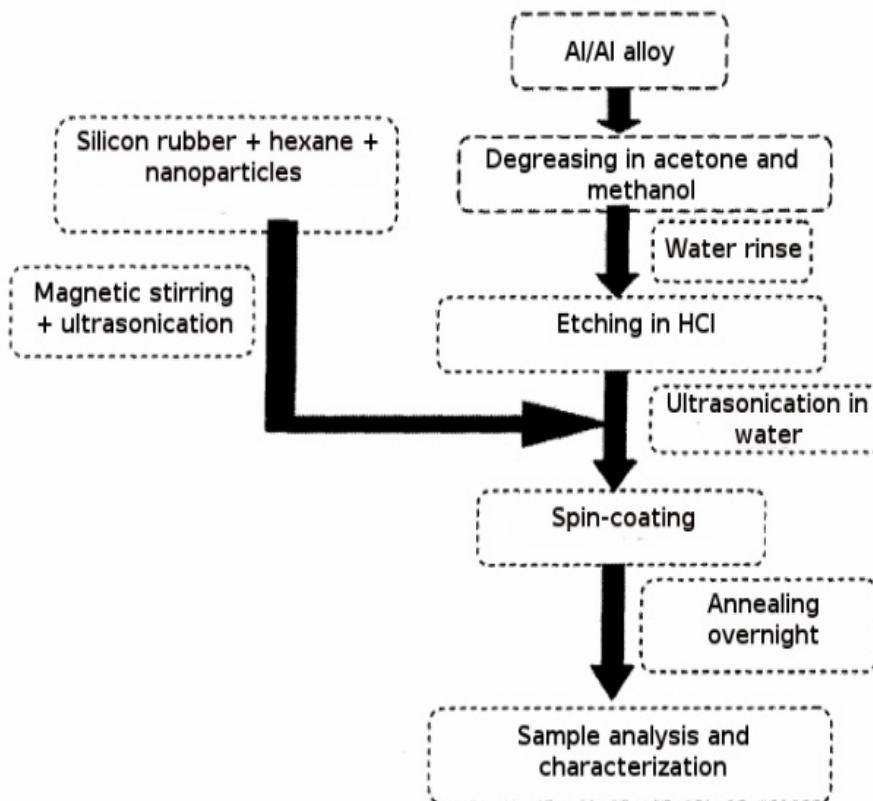
<sup>3</sup> Narita

<sup>4</sup> Xiuyong Chen

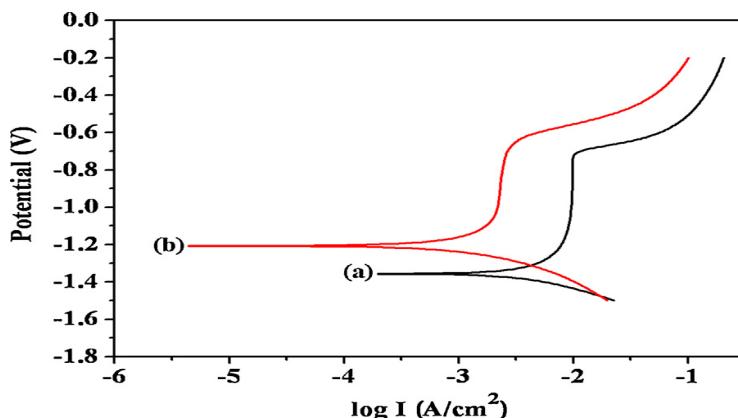
<sup>5</sup> High Velocity Arc Spray

<sup>6</sup> 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -PU نسبت به زیرلايه آلومینیومی افزایش یافته است [۱۵].



شکل ۶- شماتیک آمادهسازی نانوپودر ترکیب شده با سیلیسیم پوشش داده شده بر روی زیرلايه آلومینیوم زبر [۱۴].



شکل ۷- منحنی پلاریزاسیون برای a: زیرلايه آلومینیومی b: پوشش  $\text{Nano AL}_2\text{O}_3$ -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 زیرلايه های سرامیکی، شیشه، فولاد ۳۱۶ و منیزیم لایه نشانی کردند. آلومینیوم با استفاده از فرآیند HVAS<sup>۱</sup> بر روی زیرلايه های سرامیک، شیشه، آلیاژ منیزیم AZ91D، فولاد ۳۱۶ و آلیاژ تیتانیوم TC4، مس بر روی زیرلايه فولاد ۳۱۶ طی فرآیند پاشش شعله ای و NiCrBSi نیز بر روی زیرلايه 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

<sup>۱</sup> 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 مدت اتاق و به مدت یک ساعت غوطه‌ور گردیده و سپس طی مدت دو ساعت در دماهای ۲۵، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰، ۲۰۰ 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  $3/5$  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

ایشیاکی اکسید سریم ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) را با فرآیند سل ژل بر روی زیرلایه آلیاژ منیزیم AZ<sub>31</sub> لایه نشانی کرد. با استفاده از آزمون پلاریزاسیون خوردگی و امپدانس الکتروشیمیایی خوردگی در محلول خوردنده NaCl ۵٪ پوشش فوق آبگریز ایجاد شده مورد بررسی قرار گرفت که پوشش مقاومت به خوردگی بالای 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 به طور 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 تهییه کرد که بسیاری از معضلات رایج در صنایع فلزی واقع در محیط‌های خورنده دریایی از جمله خوردگی، خze 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: a review, 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, self-cleaning 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.