

معرفی و مشخصه‌یابی پوشش‌های ابر آب‌گریز

زهرا شهریارى*، خلیل‌الله قیصری

گروه مهندسی مواد، دانشکده‌ی مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز



* zahra2005shahryari@yahoo.com

مهندس زهرا شهریارى ،
نویسنده اول مقاله، دانشگاه
شهید چمران

چکیده: خیس‌شوندگی سطوح صلب، موضوعی قدیمی است که با رویکردی جدید زمینه‌های بسیاری از علوم و تکنولوژی، از رنگ‌آمیزی غارها در زمان‌های باستان تا وسایل میکروسیال در عصر حاضر را برای مدت زمان زیادی تحت تاثیر قرار داده است. در دهه‌های اخیر، سطوح فوق آب‌گریز الهام گرفته از طبیعت، که یکی از حالات خیس‌شوندگی می‌باشد، مورد تحقیق بسیاری قرار گرفته است. در این تحقیق به معرفی و مشخصه‌یابی سطوح فوق آب‌گریز با تکیه بر اصول آب‌گریزی یک سطح پرداخته شده است. روش‌های متعددی به منظور تولید پوشش‌های ابر آب‌گریز پیشنهاد شده است که از میان آن‌ها روش رسوب الکتروشیمیایی و آندایزینگ بیشترین تحقیقات را به خود اختصاص داده‌اند. در این حالت با استفاده از نانوذرات در ساختار پوشش‌های مورد نظر و یا اصلاح سطحی آن را دافع آب می‌نمایند. گفته می‌شود که این عملیات‌ها سبب ایجاد برآمدگی و زبری‌های سطحی شده و در نتیجه قطرات آب به جای نفوذ در بدنه روی سطح آن سُر می‌خورند. به منظور اندازه‌گیری زاویه تماس و میزان ترشوندگی قطره بر سطح پوشش مورد نظر نیز، روش‌های متعددی از جمله زاویه سنج گونیومتر مورد توجه ویژه در بسیاری تحقیقات قرار گرفته است. **کلمات کلیدی:** پوشش‌های ابر آب‌گریز؛ ترشوندگی؛ زبری سطحی؛ زاویه تماس.

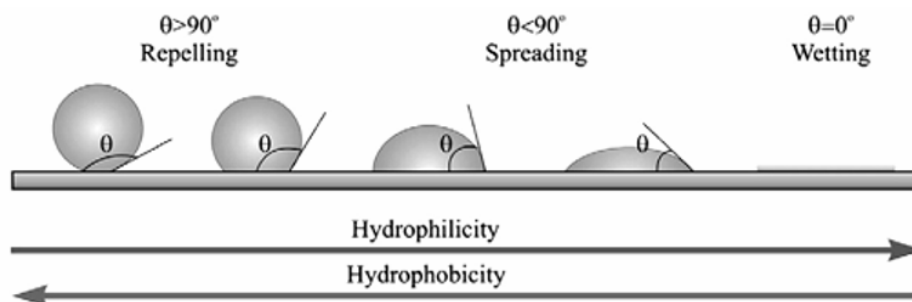
۱- مقدمه

یکی از متداول‌ترین روش‌های مقابله با نشت رطوبت و آب به زیرساخت‌های فلزی و صنعتی اعمال پوشش می‌باشد. پوشش‌ها به عنوان مانعی در برابر ورود محلول‌های خورنده به زیرساخت‌ها عمل کرده و سبب حفاظت از سطوح می‌گردند. تخریب پوشش با گذر زمان که توام با باز شدن حفرات و انتشار ترک به درون آن است، سبب نفوذ آب و یا دیگر آنیون‌های خورنده به محل فصل مشترک پوشش/ زیرلایه شده و در نتیجه نقش پوشش را به عنوان یک عامل حفاظتی مختل می‌کند [۱].

مصالح ساختمانی مانند گچ-سیمان و بتن به دلیل وجود گروه‌های کربوکسیل در ساختار خود و همچنین برخی پوشش‌های شامل نیمه‌هادی‌های اکسیدی مانند اکسید تیتانیوم دارای ویژگی آب‌دوستی و جاذب آب می‌باشند بنابراین به راحتی آب در سطح آن‌ها نفوذ کرده و خیس می‌شوند [۲]. با نفوذ آب در محل فصل مشترک پوشش/زیرلایه چسبندگی پوشش با زیرلایه کمتر شده و در نتیجه صدمات جبران‌ناپذیری مخصوصاً در صنعت پوشش بر جای می‌گذارد. از این رو استفاده از پوشش‌های آب‌گریز علی‌رغم پوشش‌های آب دوست که سبب تشکیل یک فیلم نازک یکپارچه از آب بر سطح می‌شوند، از جذب آب در حفرات و ترک‌های عملیاتی در حین پوشش‌گذاری، با قطره‌ای کردن آب بر سطح پوشش، جلوگیری به عمل می‌آورد [۳، ۴]. آب دوستی و آب‌گریزی دو مورد از اصطلاحات به کار برده شده به منظور وابستگی نسبی قطرات آب روی سطح جامد و زاویه ترشوندگی با آن است. امروزه استفاده از پوشش‌های فوق آب‌گریز مبتنی بر فناوری نانو به منظور تولید پوشش‌های قابل استفاده در صنایع هوا و فضا مانند هواپیماها که در شرایط مختلف جوی قرار دارند بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. باید اشاره کرد که واژه آب‌گریزی یا فوق آب‌گریزی برای یک ماده، اغلب به منظور توصیف پدیده‌های متناقض و متفاوت استفاده می‌شود و تاکنون تعریف منحصر و روشنی به جهت استفاده و پذیرش جوامع علمی نداشته است. با این وجود، از منظر نیروهای فیزیکی و پیوندهای شیمیایی، فوق آب‌گریزی به اندرکنش بین مولکول‌ها و اتم‌های جامد یا مایع آب برمی‌گردد؛ از این رو این اصطلاح به منظور چسبندگی/ نیرویی جهت

تشکیل یا از بین بردن تماس بین یک قطره آب با یک سطح جامد تعریف می‌شود [۵]. شکل ۱ عملکرد یک قطره آب بر یک سطح بالک را در حالت آب دوستی و آب‌گریزی نشان می‌دهد. به طور معمول مواد آب‌گریز به مواد و پوشش‌هایی اطلاق می‌گردد که زاویه تماس بین آب و سطح بزرگتر از ۹۰ درجه می‌باشد. عملاً مواد آب‌گریز با مشخصه آب‌گریزی دارای زاویه تماس بیشتر از ۱۲۰ درجه هستند که از میان آن‌ها مواد و پوشش‌های ابر آب‌گریز با زاویه تماس بیش از ۱۵۰ درجه و هیستریزیس زاویه کم جایگاه ویژه‌ای را در این بین به خود اختصاص داده‌اند [۶]. این ویژگی سبب غلتش قطرات آب با زاویه کوچکی نسبت به سطح می‌گردد. یکی از ویژگی‌های این مواد ناپایداری لایه‌های آب نازک بر سطح آن‌هاست. آب‌گریزی از جمله ویژگی‌هایی است که براساس ساختار و ویژگی‌های لایه نزدیک سطح با ضخامت کمتر از نانومتر نسبت به مشخصات مواد بالک تعیین می‌گردد. از این رو طراحی مواد و پوشش‌هایی با خاصیت آب‌گریزی نیازمند تجزیه و تحلیل فرایندهای موجود در سیستم‌های نانومقیاس می‌باشد که به عنوان یک مشکل معمول در فناوری نانو تعریف می‌گردد.

اصطلاح آب‌گریزی از دو کلمه یونان باستان گرفته شده است؛ hydro (آب) و phobos (گریز)، که اصولاً به ویژگی‌های مولکولی اختصاص دارد. مولکول‌های آب‌گریز زمانی که در آب پخش می‌گردند یکدیگر را از سطح آب دفع کرده و یا در ساختارهای ریز تجمع می‌یابند. با این حال این مواد به آسانی در حلال‌های غیرقطبی نظیر آلکان که دارای مولکول‌های آب‌گریز هستند؛ حل می‌شوند. ویژگی آب‌گریزی نتیجه‌ای از عدم حضور دوقطبی دائمی یا الکتریکی و عدم توانایی برای تشکیل پیوند هیدروژنی می‌باشد. بنابراین مولکول‌های آب‌گریز تنها از طریق نیروی پراکنش لاندون با آب وارد واکنش می‌شوند. این مولکول‌ها در آب به هم پیوسته و تشکیل میسِل می‌دهند. متقابلاً آب بر روی سطوح آب‌گریز زاویه تماس بسیار بزرگی به خود می‌گیرد و به شکل قطره‌های کروی درمی‌آید [۷].



شکل ۱- شماتیکی از شکل قطرات آب و زاویه تماس آب با سطوح جامد در طول آب دوستی و آب‌گریزی [۱].

اخیراً به منظور کاهش ترشوندگی سطوح در صنایع مختلف استفاده از پوشش‌های ابر آب‌گریز مطرح گردیده است. واژه‌ی فوق آب‌گریزی در سال ۱۹۷۶ توسط ریک برای توصیف پوشش ذرات آب‌گریز ساخته شده از سیلیکون دی‌اکسید آب‌گریز معرفی شد، که شکل ذرات آب تقریباً کروی می‌ماند و نیروی کشش قابل اغماض بود [۸]. این پوشش‌ها از جمله پوشش‌های نانو می‌باشد که در کاربردهای منحصر به فردی از جمله سطوح خودتمیزشونده، ضد سایش، ضد خوردگی، ضد بوی، ضد آب و مقاوم در برابر اثرات زیست محیطی مورد استفاده قرار می‌گیرند. طی چند سال گذشته، جامعه علمی و صنعت پوشش‌دهی جهان به معرفی و مشخصه‌یابی سطوح و پوشش‌های فوق آب‌گریز مبتنی بر پلیمر / اکسید پرداخته‌اند. سطوح برگ درختان بسیاری خاصیت آب‌گریزی دارند. بسیاری از فناوری‌های امروزی از طبیعت الهام گرفته‌اند. سطوح آب‌گریز اولین بار با کشف ریزساختار برگ نیلوفر آبی که یک گیاه نیمه آبی می‌باشد مورد شناخت قرار گرفته است. این گیاه برخلاف ظاهر صاف و یکنواختش اما در مقیاس نانو یا میکرو زبر بوده و از آن‌جا که علی‌رغم وجودش در مرداب کاملاً پاک و فاقد آلودگی می‌باشد؛ از این رو در فرهنگ آسیا به عنوان نماد پاکی شناخته شده است [۹]. ترشوندگی سطوح جامد توسط مایعات به عنوان پدیده‌ای مهم در فرایندهای صنعتی مطرح شده است. از طرفی ایجاد یک سطح ابر آب‌گریز بر روی یک شی با توجه به خاصیت آب‌گریزی نیلوفر آبی کاری دشوار است.

۲- مشخصه‌یابی سطوح آب‌گریز

از مهم‌ترین مشخصه‌های سطوح آب‌گریز می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱-۲- زاویه تماس

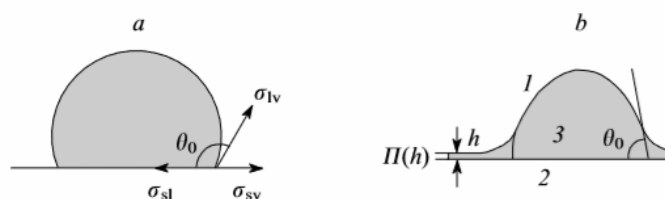
یکی از خصوصیت‌های مهم سطوح جامد قابلیت خیس شوندگی سطح است که برابر با زاویه بین فصل مشترک بخار-مایع با فصل مشترک جامد-مایع است. زاویه تماس بسته به عواملی مانند زبری، چگونگی آماده‌سازی و تمیزی سطح متغیر است [۱۰]. اصولاً زاویه تماس به دو صورت اندازه‌گیری می‌شود:

۱-۱-۲- زاویه تماس استاتیک

زاویه تماس استاتیک راهکاری مناسب جهت تعیین فوق خیس شوندگی سطوح می‌باشد. توماس یانگ برای اولین بار نیروهای وارد شده بر یک قطره آب را بیش از دو قرن پیش توصیف و مورد بررسی قرار داد. او یک سطح صاف هموژن و ایده‌آل را در نظر گرفت (شکل ۲ الف و ب). این شکل نشان می‌دهد زاویه تماس ماکروسکوپی θ_0 بین هلال قطره آب و سطح از رابطه ۱ بدست می‌آید.

$$\cos \theta_0 = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (1)$$

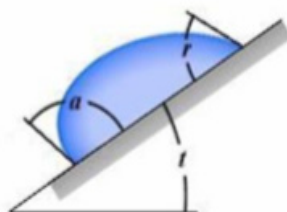
در این رابطه σ_{sv} کشش سطحی (انرژی در واحد سطح) از فصل مشترک جامد-بخار، σ_{sl} کشش سطحی در فصل مشترک جامد-مایع و σ_{lv} کشش سطحی در فصل مشترک مایع-بخار است. طبق این رابطه تنها سطوح جامد با σ_{sv} کم، آب‌گریز می‌باشند.



شکل ۲- قطره آب بر زیرلایه. (a) سطح آب‌گریز مسطح و (b) سطح آب دوست مسطح. h ضخامت فیلم ایجاد شده بر سطح، ۱-۳ نشان دهنده فازهای مختلف و θ زاویه تماس موثر می‌باشد [۱۱].

۲-۱-۲- زاویه تماس دینامیک

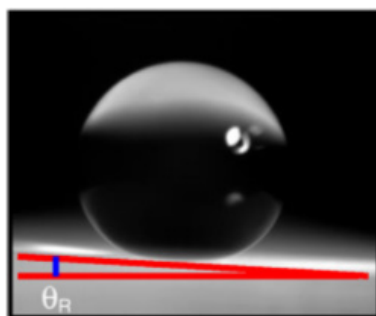
زاویه تماس پسماند یا هیستریزس زاویه تماس به علت وجود زبری و ناهمواری‌های موجود بر سطح به وجود می‌آید. در این حالت قطره‌ای که بر روی یک سطح در حال حرکت است به دلیل وجود زبری بر سطح زاویه تماس در جلو قطره (زاویه پیشرو) بزرگ‌تر از مقدار آن در پشت قطره (زاویه تماس پس‌رو) می‌باشد. اختلاف زاویه پیشرو و پس‌رو تحت عنوان زاویه هیستریزس شناخته می‌شود [۱۲، ۱۳].



شکل ۳- a زاویه پیشرو و b زاویه پس‌رو [۱۳].

۲-۲- زاویه غلتش

زاویه بحرانی که قطره آب با وزن معین شروع به لغزش بر روی سطح صاف مورب می‌کند. این زاویه که در شکل ۴ بصورت R_θ مشخص شده است برای سطوح آب‌گریز دارای مقدار کوچکتر از ۵ و برای سطوح ابر آب‌گریز دارای مقدار کوچکتر از ۱ می‌باشد. شکل ۴ قطره آب با زاویه roll-off تقریباً ۵ درجه را نمایش می‌دهد.

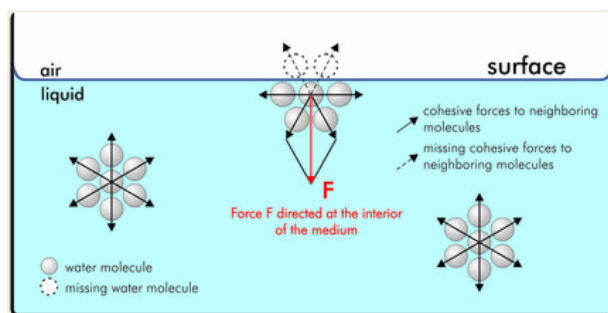


شکل ۴- زاویه غلتش قطره آب [۱۲].

۲-۳- کشش سطحی

مولکول‌های موجود در درون یک ماده مایع همواره از تمام جهات تحت تاثیر نیروی بین مولکولی از جانب مولکول‌های دیگر می‌باشد. بنابراین برآیند نیروهای وارده بر هر مولکول درون ماده صفر می‌باشد. بنابراین اصل ربنده شدن هر مولکول توسط دیگری سبب کاهش انرژی نسبت به سایر مولکول‌ها موجود بر سطح می‌گردد. مولکول‌های موجود بر سطح یک مایع تنها از یک جهت توسط مولکول‌های دیگر ربنده شده و انرژی بیشتری نسبت به مولکول‌های درونی دارند. از این جهت یک مایع به منظور رسیدن به کاهش انرژی کل می‌بایست متناسب با آن انرژی سطحی کمتری داشته باشد. در نتیجه، نیرویی در مایع به وجود می‌آید که می‌خواهد سطح مایع را کم کند. از این رو، سطح مایع به شکل ورقه‌ای الاستیک عمل می‌کند و شروع به جمع‌شدگی و انقباض به منظور کاهش سطح در کمترین مقدار ممکن و رسیدن به حداقل انرژی آزاد می‌نماید. شکل ۵ شماتیکی از نیروهای وارده بر مولکول‌های آب در نواحی داخلی و سطح را نمایش می‌دهد [۱۴].

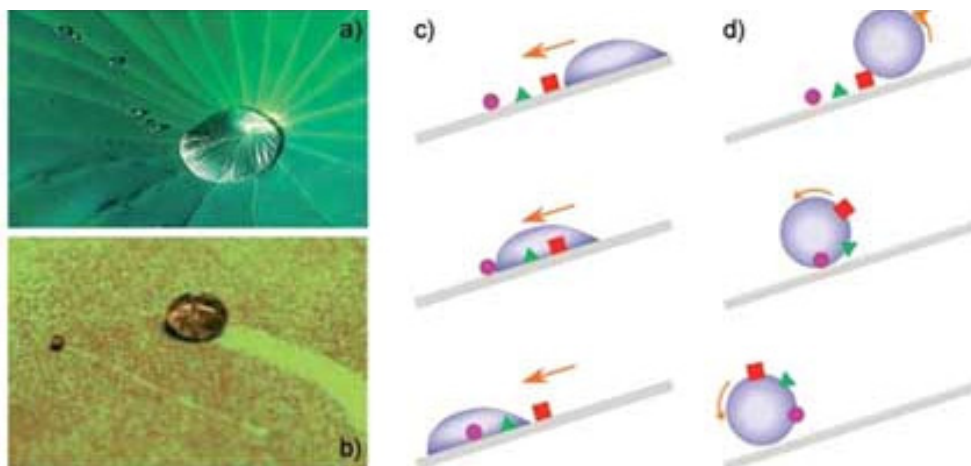
طبق اصول ترمودینامیک، ذرات به سطوح پایین‌تر انرژی تمایل دارند. آب یک مولکول قطبی است و از خصلت‌های شگرف آن این است که توانایی ایجاد پیوند هیدروژنی دارد. اما مولکول‌های آب گریز بعلت غیرقطبی بودن و نبود ویژگی تشکیل پیوند هیدروژنی نمی‌توانند با مولکول‌های آب پیوندهایی مانند پیوندهای C-H غیرقطبی زنجیره‌های هیدروکربنی اسیدهای چرب را ایجاد کنند. در نتیجه از هم دور شده تا جایی که مولکول‌های آب با هم پیوند نسبتاً قوی هیدروژنی ایجاد می‌کنند، سطوح برخورد بین دو نوع مولکول به کمینه و حداقل رسیده و پدیده جدشدگی ایجاد می‌شود.



شکل ۵- شمایی از کشش سطحی در مایعات [۱۵].

۲-۴- خودتمیزشوندگی

پدیده خودتمیزشوندگی برای هر دو دسته پوشش‌های آب‌دوست و آب‌گریز قابل بررسی می‌باشد. این دو نوع پوشش از طریق اعمال آب سطح خود را تمیز می‌نمایند. خودتمیزشوندگی پوشش‌های آب‌گریز در اثر زاویه تماس بالا ایجاد می‌گردد. آب روی سطوح به صورت قطرات کروی شکل می‌گیرد که سبب زدودن گرد و غبار و خاک با غلتش آن بر روی سطح می‌گردد. در این حالت آلودگی قبل از تبخیر شدن آب بر سطح حذف می‌گردد و هیچ‌گونه واکنش شیمیایی نیز بین آب و آلودگی موجود در سطح رخ نداده است. شکل ۵ تفاوت بین دو سطح مذکور با خاصیت خودتمیزشوندگی و فاقد آن را نشان می‌دهد (شکل ۵). بعضی از سطوح برگ گیاهان نیلوفر آبی دارای خیس شوندگی غیرمعمول می‌باشند. در این برگ‌ها شبنم و مه، اما به طور خاص باران منجر به حذف کامل آلودگی‌ها از روی سطح برگ می‌شود. این پدیده اثر لوتوس نامیده می‌شود [۱۶، ۱۷].



شکل ۶- (a) لغزش قطرات آب روی سطح نیلوفر آبی، (b) لغزش قطره آب بر روی یک سطح حاوی آلودگی، (c,d) شماتیکی از حرکت قطره آب بر روی یک زیرلایه شیبدار حاوی آلودگی. (c) بعد از لغزش قطره آب آلودگی بر روی سطح باقی مانده است (d) سطح فوق آب گریز - قطره آب به صورت کروی بر روی سطح لغزیده و آلودگی را از سطح حذف می‌نماید [۱۸].

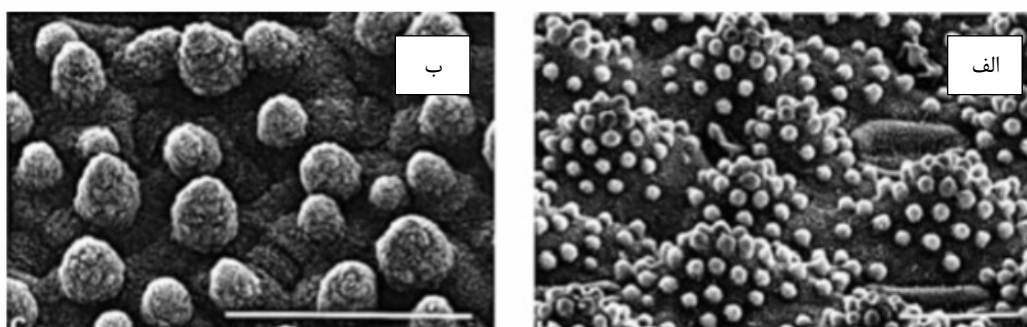
براساس پژوهش‌ها دستیابی به سطوح خودتمیزشونده فوق آب‌گریز براساس سه اصل ذیل استوار است [۱۸]:

۱- زاویه استاتیک بالای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای قطرات مایع.

۲- قطرات نباید شدیداً به سطح حمله کرده و به راحتی حرکت کنند، حتی در یک شیب کم (کمتر از ۱۰ درجه سانتی‌گراد).

۳- قطرات آب به طور فعال آلودگی‌ها را از سطح جمع‌آوری نمایند. بنابراین چسبندگی بین آلودگی و سطح جامد باید کمتر از چسبندگی بین آلودگی و آب باشد.

با ساخت فیلم‌هایی از مواد آب‌گریز شیمیایی مانند پلیمر فلورینت، زاویه تماس استاتیک تا بالای ۱۳۰ درجه دریافت می‌شود. در حالی که این پلیمرها به عنوان سطوح آسان تمیزشونده در تعدادی از محصولات استفاده می‌شوند، زاویه تماس آنها به اندازه کافی بالا نیست تا حرکت لغزشی لازم برای تمیزکاری صحیح به دست آید. کلید به دست آوردن مقادیر هیستریزيس بالاتر در مطالعات میکروسکوپی سطوح گیاهان فوق آب‌گریز دیده می‌شود. شکل ۶ میکروگراف الکترونی دو سطح برگ گیاه فوق آب‌گریز را نشان می‌دهد؛ ساختارهای سطحی منظم می‌تواند به وضوح دیده شود، که یک بافت زبر در مقیاس میکرونی را نمایش می‌دهد [۱۶].



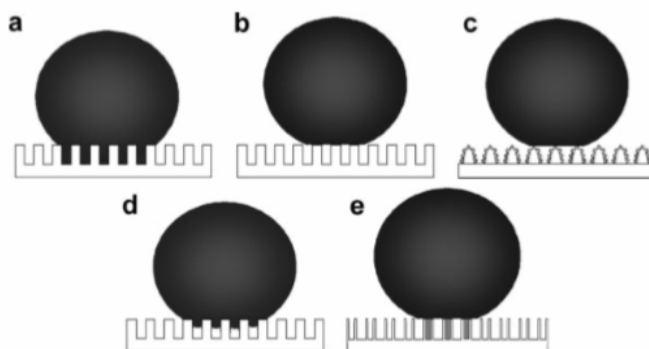
شکل ۷- میکروگراف الکترونی برگ‌های فوق آب‌گریز [۱۶].

براساس تحقیقات، افزایش زبری سطح آب‌گریز زاویه تماس قطره آب را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر اثر خودتمیزشوندگی براساس به حداقل رسیدن چسبندگی بین ذرات آلودگی و سطح زبر به دلیل مساحت تماس کم می‌باشد. بنابراین ذرات به سطح قطره چسبیده و هنگامی که قطره بر روی سطح زبر می‌غلتد از روی سطح حذف می‌شوند (شکل ۶ ب).

۳- مدل‌های فوق آب‌گریزی

به طور کلی، سطوحی با لایه یکنواختی از لایه محبوس، زاویه تماس استاتیک بزرگتر از ۱۵۰ درجه، زاویه غلتش نزدیک به صفر و هیستریزيس زاویه تماس بسیار پایین به عنوان سطوح ابرآب‌گریز تعریف می‌شوند. با در نظرگیری هیستریزيس زاویه تماس، پنج

حالت به منظور اشاره به سطوح ابرآب‌گریز امکان‌پذیر است (شکل ۸). حالت ونزل، حالت کازی، حالت لوتوس، حالت انتقالی بین ونزل و کازی و حالت جکو^[۱۹].



شکل ۸- حالت‌های مختلف سطوح فوق‌آب‌گریز: (a) حالت ونزل (b) حالت کازی (c) حالت لوتوس (نمونه خاصی از حالت کازی) (d) حالت انتقالی بین ونزل و کازی و (e) حالت جکو سطح نانولوله ای پلی استایرن. منطقه سایه دار خاکستری، هوای محبوس شده را نشان می‌دهد. در حالی که دیگر بسته‌های هوا پیوسته با اتمسفر هستند (حالت باز) [۱۹].

۳-۱- حالت ونزل

همان‌گونه که قبلاً اشاره شد زبری سطح یکی از مشخصه‌های مهم سطوح فوق‌آب‌گریز می‌باشد. بر روی سطح زبر به علت دخالت زبری، نمی‌توان زاویه تماس ظاهری را از رابطه یانگ به دست آورد. زبری سطح می‌تواند تغییرات قابل توجهی در مقدار زاویه تماس با تغییر در مورفولوژی سطح ایجاد کند. در این حالت قطره آب به سطح پین شده است و یک مدل تماس-خیس بین قطره آب و سطح زیرین برقرار است (حالت a، شکل ۸). در حالت ونزل معادله‌ای براساس معادله ۱ برقرار است که می‌توان توسط آن زاویه تماس بر سطح زبر را محاسبه نمود.

$$r(S_S - S_{SL}) = S_L \cos \theta \quad (2)$$

در این رابطه θ زاویه تماس بر سطح زبر، S معرف کشش سطحی جامد (S_S)، جامد-مایع (S_{SL}) و مایع (S_L) و r معرف زبری است که بصورت نسبت مساحت واقعی به مساحت هندسی سطح زبر تعرف می‌شود [۸].

۳-۲- حالت کازی

حالت کازی همانند حالت ونزل شامل جزئیاتی از تأثیر زبری سطح بر روی رفتار قطرات موجود بر سطح است. در این مدل فرض بر آن است که هوا در حفره‌های موجود بر روی سطح، محبوس شده و یک سطح ناهمگن زبر متشکل از دو جز هوا و جامد را تشکیل می‌دهد. در این حالت قطرات آب حالت تماس-غیرخیس را در سطح جامد به خود می‌گیرند و به دلیل نیروی چسبندگی کم ناشی از به حداقل رسیدن تماس بین جامد و آب، به دلیل هوای به دام افتاده در فصل مشترک قطره آب با جسم جامد، قطرات آب به صورت کروی شکل بر روی سطح قرار می‌گیرند و به آسانی روی سطح می‌لغزند (حالت b، شکل ۸). مدل کازی جهت دستیابی به زاویه تماس ظاهری بصورت زیر تعریف می‌شود [۲۰]:

$$\cos \theta_C = f \times \cos \theta_Y + f - 1 \quad (3)$$

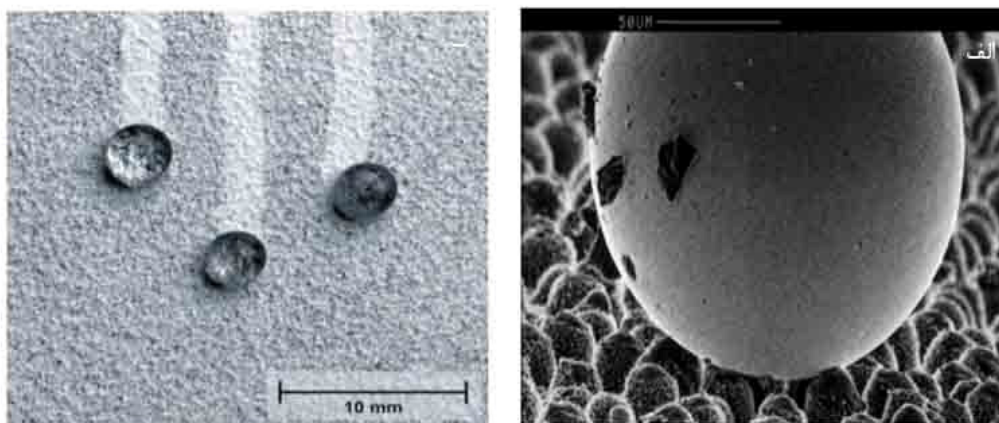
در این رابطه θ_C زاویه تماس بر سطح زبر، θ_Y زاویه تماس استاتیک و f نسبت سطح تماس مایع-جامد به سطح برآمدگی هندسی قطره آب تعریف می‌شود. بنابراین وقتی میزان زبری افزایش می‌یابد، هوای بیشتری به دام افتاده و مقدار f کم می‌شود.

۳-۳- حالت لوتوس

همان‌گونه که اشاره شد وجود زبری‌های سطحی در مقیاس میکرو و نانو می‌تواند سبب ایجاد حالت کازی شود و زاویه ترشوندگی را نسبت به حالت استاتیک تغییر دهد؛ اما افزایش میزان زبری در سطح می‌تواند حالت ویژه دیگری را به نام لوتوس ایجاد نماید.

¹ Gecko

گفته می‌شود که این مدل حالتی خاص از کازی می‌باشد که وجود این ساختارها با افزایش میزان زبری سطح منجر به افزایش هوای محبوس در سطح و نتیجتاً کاهش تماس قطرات آب با سطح جامد می‌گردد (شکل ۸، c). در این حالت سطح تماس بین یک ذره روی یک سطح جامد کاهش یافته و سبب کاهش نیروهای چسبندگی بین آن‌ها می‌گردد؛ در عوض چسبندگی بین ذرات با قطره آب بیشتر می‌شود. در اثر این پدیده قطره‌های آب به آسانی بر روی سطح می‌غلتنند و آلودگی‌های موجود بر روی سطح را برطرف می‌کنند که نهایتاً خاصیت خودتمیزشوندگی را به دنبال خواهد داشت. شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از وجود یک قطره آب بر سطح برگ نیلوفر آبی را که به عنوان حالت لوتوس شناخته شده است و همچنین لغزش قطرات آب که نشان دهنده پدیده خودتمیزشوندگی حاصل از این اثر می‌باشد را نشان می‌دهد [۱۹، ۲۱].

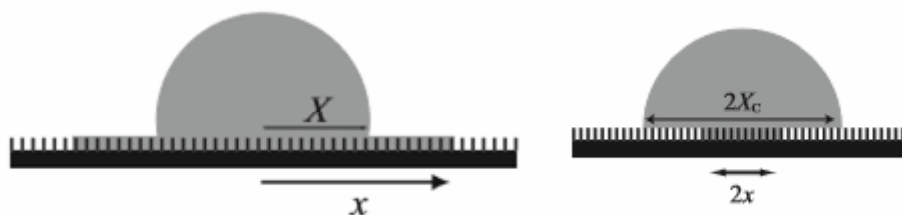


شکل ۹- (الف) قطره آب در سطح یک برگ لوتوس (ب) حذف گرد و غبار از سطح در اثر پدیده خودتمیزشوندگی [۹].

۳-۴- حالت انتقالی بین ونزل و کازی

در نمونه‌های عملیاتی، یک حالت انتقالی بین حالت‌های Cassie و Wenzel وجود دارد (شکل ۸، d). در این حالت وقتی که سطح با زاویه مشخص می‌چرخد، قطرات آب بر روی سطح می‌لغزند. هیستریزس زاویه تماس با اندازه‌گیری اختلاف بین زاویه جلو برنده و زاویه بازدارنده و یا از طریق اندازه‌گیری مستقیم زاویه لغزش بدست می‌آید. این حالت انتقالی به دو صورت توضیح داده می‌شود. حالت اول، در برخی تحقیقات این حالت انتقالی حاصل گذار همگن در زیر دایره تماس یک قطره و به طور مشخص نشان‌دهنده وجود یک مانع انرژی بین دو حالت است. در حالت دوم، انتقال از کازی به ونزل به صورت غیرهمگن اتفاق می‌افتد و بسته‌های هوا در محل فصل مشترک از لحاظ ترمودینامیکی پایدار نبوده و مایع از مرکز انتهایی قطره شروع به جوانه‌زنی می‌کند. در این حالت با نفوذ قطره به درون سطح یک حالت قارچی پدید می‌آید [۱۹، ۲۲].

نفوذ در جهت کاهش انرژی سطح انجام می‌شود و تا جایی پیش می‌رود که به گوشه‌های قطره برسد، بنابراین مشابه مدل ونزل می‌شود. مدل ونزل در محدوده زاویه تماس بین $\pi/2$ و θ_c (زاویه تماس بحرانی) صادق است. اگر زاویه تماس کمتر از حالت بحرانی باشد، نفوذ کامل صورت گرفته و قطره به صورت لایه‌ای نازک بر سطح ظاهر می‌گردد و پخش خواهد شد. شکل ۱۰ انتقال از حالت کازی به ونزل و پخش شدن قطره آب بر سطح را نشان می‌دهد. X شعاع جوانه ایجاد شده در مرکز قطره را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰- (الف) حالت قارچی شکل با انتقال از کازی به ونزل (ب) افزایش شعاع ترشوندگی با نفوذ بیشتر قطره در زبری‌های سطحی [۲۲].

۳-۵- حالت جکو

در حالت کازی، هوای محبوس با اتمسفر در تماس است. هر چند، در فیلم‌های نانوتیوپ پلی استایرن دو نوع بسته هوا محبوس وجود دارد؛ بسته‌های هوای محبوس در حالت باز (پیوسته با اتمسفر) و همچنین بسته‌های هوای مهر و موم شده در نانوتیوب‌های پلی استایرن. هوای محبوس سبب افزایش زاویه تماس و نیروهای واندروالسی و چسبندگی بالا بین آب و سطح می‌گردد که مشابه حالت کازی است [۱۹، ۲۱].

۴- تولید سطوح آب‌گریز

ترکیب شیمیایی و زبری سطح به عنوان دو مورد از فاکتورهای کلیدی در جهت تولید سطوح آب‌گریز می‌باشند. از طرفی فوق آب‌گریزی مستقیماً تحت تاثیر انرژی سطحی پوشش می‌باشد. گفته شده است که هر چه انرژی سطح کمتر باشد، زاویه تماس بیشتر بوده و پوشش به سمت خاصیت فوق آب‌گریزی سوق می‌یابد. امروزه استفاده از مواد آلی و غیر آلی جهت آماده‌سازی سطوح فوق آب‌گریز مورد توجه قرار گرفته است. برای مواد پلیمری که به طور ذاتی آب‌گریز هستند، ایجاد زبری برای این مواد مورد توجه است. برای مواد غیر آلی که عموماً آب دوست هستند بعد از ایجاد ساختار مناسب سطحی عملیاتی جهت آب‌گریزی سطح انجام می‌شود. طی چند دهه اخیر محققین جهت تولید سطوح فوق آب‌گریز از روش‌های ذیل استفاده نموده‌اند.

۱- ایجاد زبری بر روی مواد با انرژی سطحی کم

۲- اصلاح زبری سطح با رسوب مواد با انرژی سطحی پایین

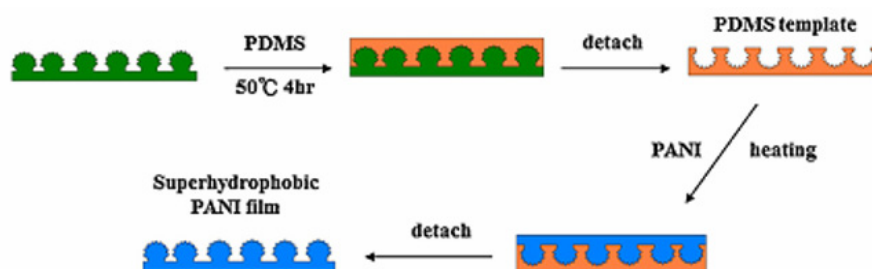
در روش اول از روش‌های متعددی به منظور ایجاد زبری روی مواد با انرژی سطحی کم یا سطوحی که به طور ذاتی آب‌گریز هستند مانند سیلیکون‌ها، فلئوئورکربن‌ها و اسیدهای بلند چرب رشته‌ای استفاده می‌گردد. روش دوم در مواد آب‌گریز کاربرد ندارد. برای مواد آب‌دوست، اعمال زبری سطحی باید قبل از بهینه‌سازی توسط ماده‌ای با انرژی سطحی پایین انجام گیرد. تیول‌های آلکیل زنجیره بلند، سیلان‌های آلی فلئوئورینات‌ها یا آلکیل‌ها، اسیدهای زنجیره بلند چرب آلکیل، پلیمرهای پایه PDMS یا ترکیبی از آن‌ها مولکول‌های واکنشی هستند که به منظور بهینه‌سازی و اصلاح موادی با انرژی سطحی کم استفاده می‌شود. روش‌ها و تکنیک‌های متعددی جهت ایجاد زبری و در نتیجه اصلاح سطوح با انرژی سطحی کم در نظر گرفته شده است. این روش‌ها شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و یا ترکیبی از آن‌ها می‌باشد که اغلب یک مرحله‌ای بوده اما محدود به مجموعه کوچکی از مواد هستند [۲۳، ۲۴]. ایجاد سطوح آب‌گریز با ایجاد زبری سطحی و به دنبال آن اصلاح توسط موادی با انرژی سطحی کم به تشکیل سطوح فوق آب‌گریز کمک می‌نماید. این روش‌ها عبارتند از: قالب‌گیری، اچ شیمیایی، جدایش فازی، لیتوگرافی، سل ژل، سنتز هیدروترمال، آندایزینگ، رسوب‌دهی الکتریکی، پوشش‌های نانوکامپوزیتی و پوشش اسپری.

اکثر روش‌های ذکر شده از جمله اچ شیمیایی، لیتوگرافی، سل ژل و جدایش فازی پرهزینه بوده و به دلیل عملیات شیمیایی دشوار، مواد گران قیمت، پایداری کم سطوح در مقابل عوامل خورنده، تنش‌های مکانیکی و فرآیندهای چند مرحله‌ای قابل استفاده در مقیاس‌های بزرگ نمی‌باشد.

از آن‌جا که مهم‌ترین پارامتر برای ایجاد آب‌گریزی، وجود زبری‌هایی با ریخت خاص در ابعاد میکرو و نانومتری است، برای بهبود پایداری آب‌گریزی باید نانو زبری‌های مستحکم و مقاومی در برابر عوامل محیطی و تنش‌های مکانیکی ایجاد نمود. در مقایسه با انواع سطوح فوق آب‌گریز، سطوح فوق آب‌گریز فلزی دوام و پایداری بالاتری دارند و در محیط‌های خشن‌تر قابل استفاده هستند. در این میان، روش رسوب‌دهی الکتریکی آسان است و مزایایی از نظر قیمت کم و وضعیت‌های عملیاتی ملایم برای تولید انبوه دارد. آندایزینگ روش موثر دیگری است که لایه‌ای اکسیدی بر اثر یک فرآیند پسیو الکترولیتی به طور طبیعی روی سطح فلز رشد کرده است. لایه اکسیدی حاصل از آندایزینگ از لحاظ شیمیایی پایدار، غیرسمی و غیرقابل تجزیه بوده و همچنین فیلم‌های آندی حاصل معمولاً مستحکم‌تر و چسبنده‌تر از انواع دیگر پوشش‌ها هستند که از مقاومت حرارتی بالایی برخوردارند. با کنترل ابعاد حفرات در فیلم متخلخل اکسیدی حاصل از آندایزینگ، امکان دستیابی به نانو/ میکرو بافت‌هایی در سطح فلز وجود خواهد داشت. این روش همچنین به تجهیزات گران قیمت و پیچیده نیاز نداشته و لذا به سهولت قابل تعمیم به تولید انبوه است. از میان روش‌های بالا به توضیح برخی از پرکاربردترین و ساده‌ترین روش‌ها در روش‌های فیزیکی و شیمیایی، به منظور تولید یک پوشش فوق آب‌گریز پرداخته شده است.

۴-۱- استفاده از قالب

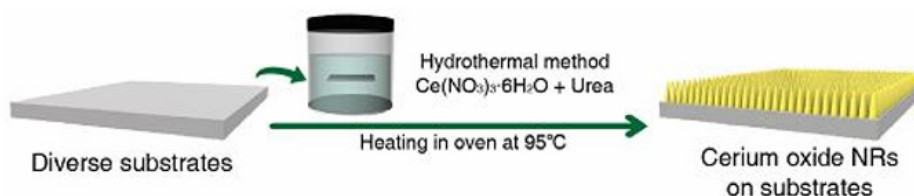
این روش شامل الگوهای پایه‌ای از جنس پلیمری یا فلزی برای ایجاد زبری در سطوح فوق آب‌گریز است. در این فرآیند پس از قالب‌گیری با مشخصات قطعه مورد نظر الگوها با لغزش و یا انحلال الگو خارجی از قالب خارج می‌شوند. روش استفاده از قالب به طور گسترده به منظور تولید سطوح پلیمری به علت هزینه کم، تولید سریع و قابل تکرار بودن استفاده می‌شود. شکل ۱۱ ایجاد یک پوشش پلی‌آنیلین را درون قالبی از جنس پلی (دی متیل سیلوکسان) (PDMS) با قالب‌گیری اولیه از ریختن مذاب PDMS درون یک قالب از جنس یک گیاه گلدار طبیعی به نام *Xanthosoma sagittifolium* و سپس پختن و ماندن در دما به مدت ۴ ساعت را نشان می‌دهد. فیلم تولید شده در این روش مورفولوژی مشابه قالب اولیه و زبری میکرونی و یا نانو دارد.



شکل ۱۱- شماتیکی از آماده‌سازی یک فیلم نازک از جنس پلی‌آنیلین با استفاده از فرآیند تکرار قالب [۲۵].

۴-۲- سنتز هیدروترمال

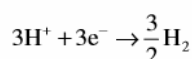
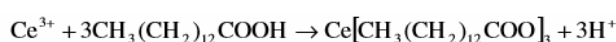
این تکنیک جهت سنتز ساختارهای سطحی میکرو/ نانو توسط یک محیط مایع تحت دما یا فشار بالا است. مواد شیمیایی اصلی شامل آب و H_2O_2 رقیق هستند. این روش جزء روش‌های سازگار با محیط زیست می‌باشد. چو و همکاران [۲۶] سطح فوق آب‌گریزی را از طریق روش هیدروترمال به منظور ایجاد نانو میله‌های اکسید سریم- ساختارهای نانو شکل بر روی زیرلایه‌های متغیر به دست آوردند. زیرلایه مورد نظر در محلول رشد حاوی سریم نیترات هگزا هیدرات و اوره به همراه آب دیونیزه قرار داده شد و پس از ۲۴ ساعت در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد سطح آب‌گریز با زبری بالا تهیه گردید.

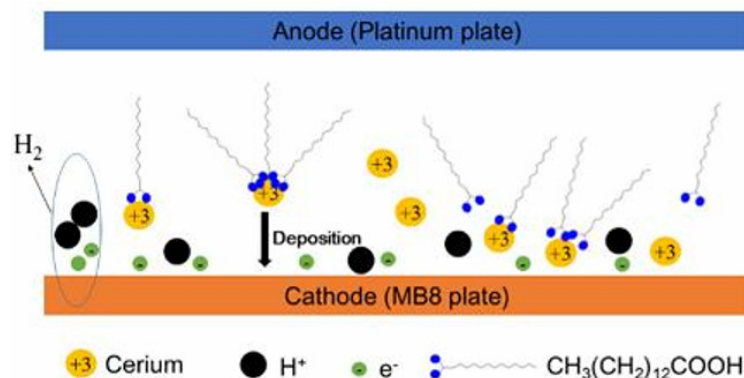


شکل ۱۲- شماتیکی از آماده‌سازی سطح حاوی نانو میله‌های اکسید سریم بر سطح زیرلایه با استفاده از روش هیدروترمال [۲۶].

۴-۳- رسوب الکتروشیمیایی

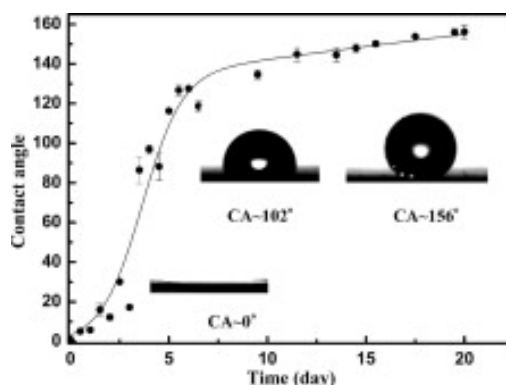
این تکنیک روشی موثر به منظور تولید پوشش‌های آب‌گریز بر روی زیرلایه‌های مختلف می‌باشد. هزینه تولید کم، قابلیت بازیافت مجدد، کنترل مناسب پارامترهای رسوب‌دهی و ساده‌گی فرآیند سبب استفاده گسترده از این تکنیک در کاربردهای متنوع گردیده است. در این روش پوشش نازکی روی یک زیرلایه رسانا از طریق میکرو/ نانو ذرات موجود در یک محلول رسوب داده می‌شود. شکل ۱۳ فرآیند رسوب‌دهی الکتروشیمیایی منیزیم به عنوان کاتد و پلاتین به عنوان آند را نشان می‌دهد. در این فرآیند محلول الکترولیت شامل سریم نیترات هگزا هیدرات و میریستیک اسید در اتانول است. با اعمال ولتاژ DC روی الکترودها، واکنش بین Ce^{3+} نزدیک کاتد و میستریک اسید، مطابق واکنش ذیل اتفاق می‌افتد. انجام این واکنش سبب تولید سریم میریستات و H^+ می‌گردد. در این حالت، یون‌های هیدروژن آزاد در محلول افزایش یافته و تعدادی از آن‌ها با گرفتن الکترون به گاز هیدروژن تبدیل می‌شوند [۲۷].





شکل ۱۳- شماتیکی از فرآیند رسوبدهی الکتروشیمیایی [۲۷].

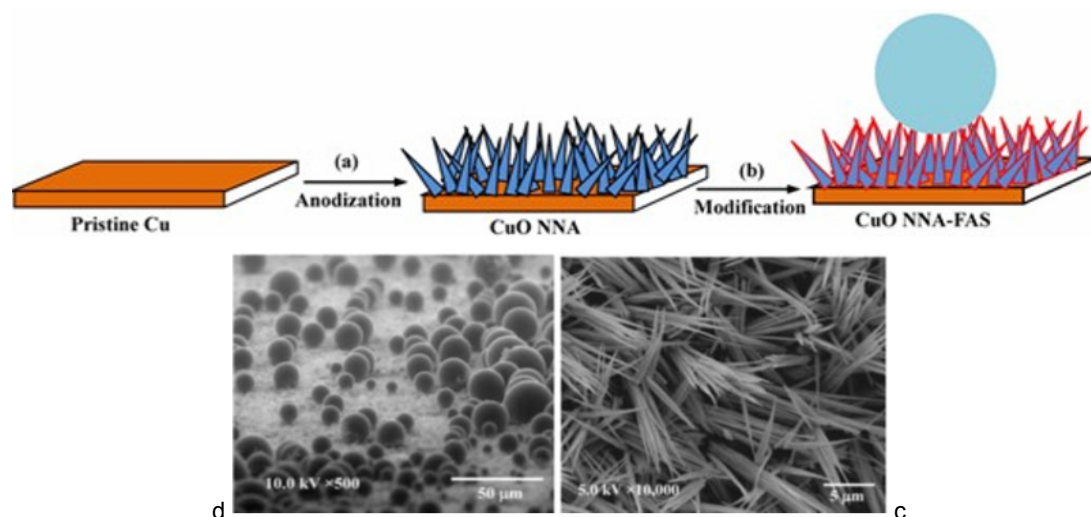
تهیه پوشش‌های نانو ساختار فوق آب گریز به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی گاهی با اعمال تغییراتی بر سطح همراه است. وانگ و همکارانش [۲۸] به منظور تولید پوشش فوق آب گریز اکسید مس بر زیرلایه مسی بعد از تشکیل یک لایه اکسید مس نازک به روش رسوبدهی الکتریکی آن را به مدت ۳ هفته در دمای محیط نگه داشتند. آن‌ها تشکیل این سطح را حاصل از جذب فیزیکی مولکول‌های اکسیژن در سطح اکسید مس گزارش دادند. به نحوی که با غوطه‌وری این پوشش در آسکوربیک اسید بعد از ۱۰ ثانیه مجدداً پوشش خاصیت آب دوستی را خواهد داشت. این سیکل قابل تکرار است؛ یعنی با قرارگیری در معرض هوا به مدت مذکور دوباره پوشش خاصیت آب‌گریزی خواهد داشت. شکل ۱۴ زاویه تماس قطره آب با سطح پوشش اکسیدی را با گذر زمان در معرض هوا نمایش می‌دهد. گنگ و همکارش [۲۹] تشکیل اکسید نیکل بر سطح پوشش نیکل تشکیل شده حاصل از رسوبدهی الکتریکی بعد از دو هفته را عاملی جهت فوق آب‌گریزی پوشش معرفی کردند.



شکل ۱۴- تغییر زاویه تماس با زمان در معرض قرارگیری برای پوشش اکسیدی [۲۸].

۴-۴- آندایزینگ

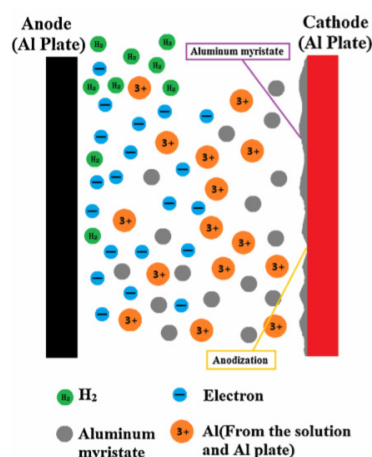
روش آندایزینگ به عنوان یکی از فرآیندهای الکتروشیمیایی معتبر جهت تولید زبری‌های سطحی نانو/ میکرو توسط لایه اکسیدی در سطح فلزات با استفاده از سل الکتروشیمیایی می‌باشد. این فرآیند بر روی فلزاتی مانند تیتانیوم، روی و آلومینیوم انجام می‌گیرد. اما به دلیل ورقه‌ای شدن فلزاتی مانند آهن و فولاد کربنی در حین آندایزینگ این روش مفید نمی‌باشد. در این تکنیک، واکنش بین یون‌های فلزی و آب در حضور پروتون‌ها منجر به اکسیداسیون فلز و تغییر بافت میکروسکوپی سطح و ساختار کریستالی فلز در نزدیکی سطح می‌گردد. فیلم‌های آندی در این روش، نسبت به ترک خوردگی و پوسته‌ای شدن با گذر زمان و ساییدگی مقاومت بیشتری را نشان می‌دهد. شکل ۱۵ تصویر شماتیک رشد فیلم‌های سوزنی شکل CuO بر روی زیرلایه مسی از طریق فرآیند آندایزینگ و اصلاح ساختاری پوشش تشکیل شده جهت تشکیل سطح فوق آب‌گریز توسط سیلانیزه کردن فلوریدی (fluoroalkyl-silane (FAS-17)) را نشان داده است. مکانیزم تشکیل نانو ساختارهای اکسید مس آندی بر سطح از طریق واکنش‌های الکتروشیمیایی و آب‌زدایی می‌باشد.



شکل ۱۵- (a و b) شماتیکی از فرآیند دو مرحله‌ای تشکیل سطح سوزنی CuO فوق آب‌گریز توسط فرآیند آندایزینگ (c و d) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح حاوی پوشش نانو ساختار بعد از ۴۰ دقیقه آندایزینگ و بعد از فرآیند سیلانیزه [۳۰].

در فرآیند آندایزینگ، فلز مورد نظر با درصد خلوص بالا به عنوان آند و فلزات دیگر مانند پلاتین، آلومینیوم، تیتانیوم، تنگستن و پلادیوم به عنوان کاتد در سل الکتروشیمیایی حاوی الکترولیت‌هایی از جمله اسید کرومیک، اگزالیک اسید و سولفوریک اسید انجام می‌گیرد. بسته به نوع الکترولیت مورد استفاده، لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح دارای خصوصیات و زبری متفاوتی از نظر قطر حفرات، فاصله حفرات و ... دارد. براساس تحقیقات صورت گرفته زمان الکترولیز، هم‌زدن الکترولیت، ولتاژ، دمای محلول الکترولیت و نوع محلول الکترولیت اثر آشکاری بر تشکیل و رشد طولی فیلم‌های اکسیدی نانو و دانسیته تعداد سوزنی‌های تشکیل شده بر سطح فلز مورد نظر دارد. زمانی که فرآیند آندایزینگ در حضور اسیدهای قوی انجام گیرد لایه اکسیدی تشکیل شده دارای تخلخل بالاتری می‌باشد [۳۱، ۳۲].

شماتیکی از فرآیند آندایزینگ AL در شکل ۱۶ نشان داده شده است. مطابق شکل تعدادی از یون‌های آلومینیوم پس از ورود به محلول الکترولیت با میستریک اسید ترکیب شده و آلومینیوم میسترات بر سطح کاتد رسوب می‌نماید.



شکل ۱۶- شماتیک فرایند واکنشی در آندایزینگ با اعمال ولتاژ DC بین کاتد و آند [۳۳].

۵- اندازه‌گیری زاویه تماس

جهت اندازه‌گیری زاویه تماس یک قطره بر سطح از روش‌های اندازه‌گیری مستقیم با استفاده از تلسکوپ-گونیومتر، روش تعادل ویلهلمی، روش لوله موئینگی، روش چرخش سطح، موئینگی در سطح عمودی، فایبرهای منفرد، روش نفوذ موئینگی برای پودرها و گرانول‌ها، روش پل موئینگی و روش حبس حباب استفاده می‌گردد. در ذیل به بررسی تعدادی از این روش‌ها پرداخته شده است [۳۴].

۵-۱- اندازه‌گیری مستقیم با استفاده از تلسکوپ- گونیومتر

به طور وسیع از تکنیک‌های مختلفی برای دستیابی به زاویه تماس استفاده می‌گردد. یکی از این روش‌ها اندازه‌گیری مستقیم زاویه در نقطه تماس مشترک سه فاز روی سطح لغزنده است. بیگلو و همکارانش ابزاری ساده به نام تلسکوپ گونیومتر به منظور اندازه‌گیری زاویه‌های تماس مایعات مختلف روی سطوح پولیش شده معرفی کردند. اولین گونیومتر تجربی توسط زیسمن در سال ۱۹۶۰ طراحی شد (شکل ۱۷). این روش که متداول‌ترین روش برای اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک است، روش قطره غیرمتحرک (sessile drop method) نامیده می‌شود. بخش‌های مختلف دستگاه شامل: منبع نور، محل نمونه، عدسی و دوربین عکاسی است. این دستگاه دارای یک بخش تصویربرداری خاص از قطره می‌باشد که می‌تواند از خط تماس سه‌فازی جامد-مایع-گاز تصویر برداری کرده و سپس به کمک نرم‌افزارهای پردازش تصویر و یا اپراتور، زاویه تماس قطره با سطح جامد را بدست‌آورد [۳۴، ۱۰].

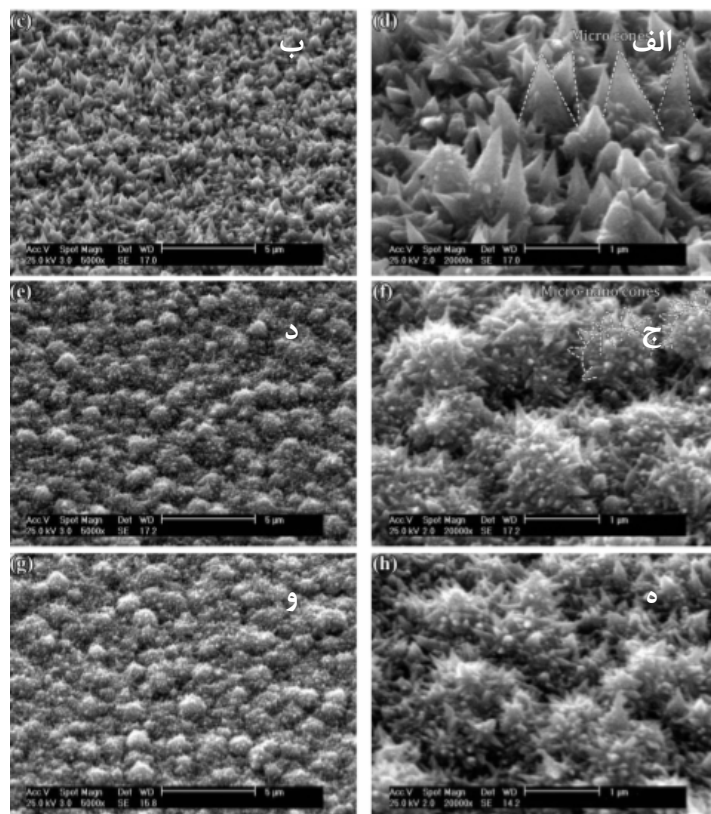


شکل ۱۷- تلسکوپ زاویه سنج - گونیومتر [۳۴].

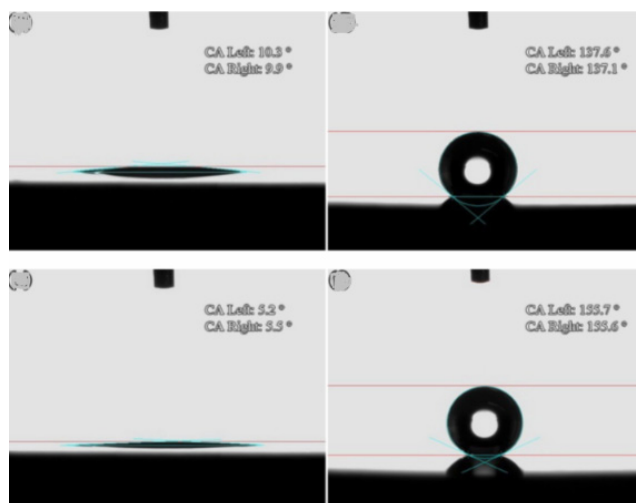
خرسند و همکاران [۳۵] در تحقیقی از روش رسوب‌دهی الکتریکی به منظور ایجاد پوشش نیکل بر سطح زیرلایه مسی به روش الکتروفروریک استفاده کردند. نمائی از پوشش‌های تشکیل شده در شرایط متفاوت و زاویه تماس استاتیکی آن‌ها با استفاده از روش گونیومتر به ترتیب در شکل ۱۸ و ۱۹ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است پوشش نیکل ایجاد شده در یک مرحله رسوب‌دهی الکتریکی از میکرو مخروط‌هایی با ارتفاع میانگین ۸۰۰ نانومتر و عرض ۳۰۰ نانومتر در نیمه ارتفاع در چگالی جریان ۲۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به مدت ۶۰۰ ثانیه تشکیل شده است. شکل ۱۸- ج و د تشکیل ساختارهای سلسله مراتبی (میکرو و نانوساختار) پوشش‌دهی در دو مرحله را نشان می‌دهد. در مرحله اول، پوشش‌دهی مانند مرحله قبل صورت پذیرفت و در مرحله دوم، نیکل نانوساختار در چگالی جریان ۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به مدت ۶۰ ثانیه بر روی میکرومخروط‌ها پوشش داده شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود اعمال چگالی جریان بالاتر در مرحله دوم سبب افزایش نرخ جوانه زنی نسبت به نرخ رشد شده و در نتیجه منجر به ریز شدن ساختار گشته است. شکل‌های ۱۸-ه و و ریخت پوشش نیکل با ساختار سلسله مراتبی میکرو-نانومتری پس از دو هفته در معرض هوا را نشان داده است.

مطابق شکل ۱۹ پوشش به دست آمده در یک مرحله رسوب‌دهی دارای خاصیت آب دوستی است و قطرات آب به راحتی بر روی سطح این پوشش پخش شده‌اند. رفتار ترشوندگی با این روش را می‌توان با مدل ونزل توجیه نمود. براساس این مدل میزان r می‌تواند شدت ترشوندگی سطح را کنترل کند. به طور کلی، فلزات و اکسیدهای فلزی به دلیل انرژی سطحی بالا اساساً آب دوست می‌باشند. از این رو افزایش زبری سطحی، سبب کاهش زاویه تماس قطرات آب بر سطح می‌گردد. برای دستیابی به فلزات یا اکسیدهای فلزی آب‌گریز به طور معمول استفاده از پوشش‌های سطحی به منظور کاهش انرژی آزاد سطحی به کار می‌رود [۳۶]. در این پژوهش ایجاد پوشش نیکل با ریخت مخروطی سبب افزایش زبری سطح این پوشش شده و این امر موجب کاهش زاویه تماس (تقریباً ۱۰ درجه) و آب دوست شدن پوشش نیکل با ریخت میکرومخروطی گردیده است. بعد از قرارگیری پوشش نیکل میکرومخروطی در معرض هوا به مدت دو هفته، زاویه تماس این پوشش به میزان ۱۳۷ درجه افزایش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که رفتار پوشش نیکل با ریخت مخروطی از فوق آب دوستی به آب‌گریزی تغییر یافته است. از سویی زاویه تماس پوشش نیکل با ریخت کاجی شکل میکرو-نانو ساختار در حالت اولیه ۲/۵ درجه به دست آمد. بعد از قرارگیری پوشش به مدت دو هفته در معرض هوا قطرات آب به صورت کاملاً کروی در آمده و زاویه تماسی در حدود ۷/۱۵۵ درجه به دست آمد.

همان گونه که مشخص است اندازه زاویه تماس پوشش نیکل کاجی شکل میکرو-نانو ساختار از نمونه های نیکل میکرو مخروطی به مراتب بالاتر است. می توان گفت که پستی و بلندی های موجود در ساختار سلسله مراتبی باعث حبس هوا بین فرورفتگی ها می شود. در این حالت قطرات آب تنها با سطح رویی پوشش تماس خواهند داشت. طبق مدل کازی-باکستر می توان گفت که فضای خالی بین زبری های سطحی توسط فاز گازی مانند هوا پر شده و سطح تماس قطره با سطح زبر، کمتر از سطح صاف خواهد بود. آن ها همچنین علت افزایش زاویه ترشوندگی در محیط هوا نسبت به آب را ناشی از جذب هیدروکربن های موجود در اتمسفر معمولی بر سطح پوشش بیان کردند که سبب کاهش تغییر در انرژی سطح می شود [۳۵].

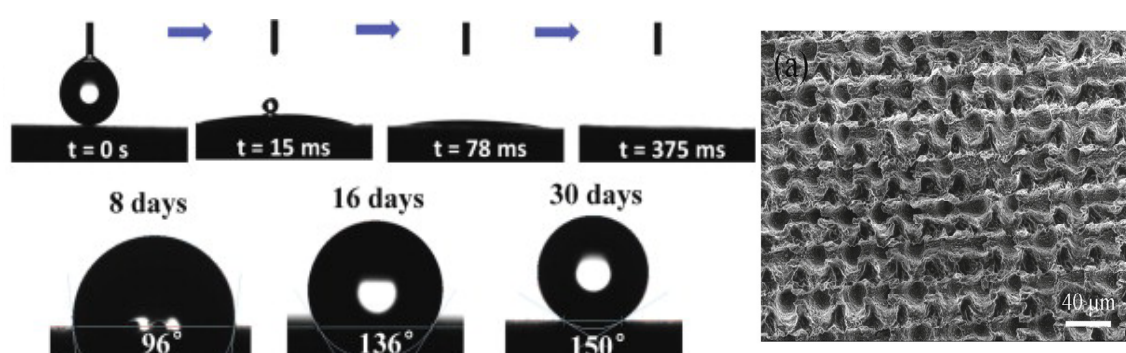


شکل ۱۸- تصویر SEM از مورفولوژی پوشش ها بر سطح زیرلایه مسی در دو بزرگنمایی مختلف الف و ب) نیکل میکروساختار، ج و د) نیکل میکرو-نانوساختار، ه و و) پوشش نیکل میکرو-نانو ساختار پس از دو هفته در معرض هوا [۳۵].

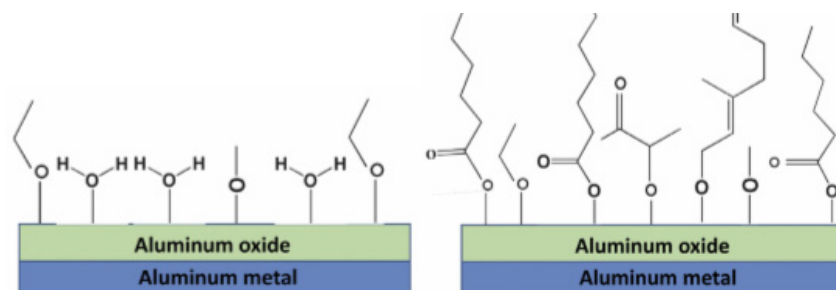


شکل ۱۹- تصاویر زاویه تماس آب بر روی الف) پوشش میکروساختار نیکل پس از دو هفته، ب) پوشش میکروساختار نیکل، ج) پوشش میکرو-نانوساختار نیکل پس از دو هفته و د) پوشش میکرو-نانو ساختار [۳۵].

در تحقیقی توسط لانگ و همکارانش اثر اصلاح سطحی آلومینیوم توسط تابش لیزر مورد بررسی قرار گرفت. براساس تحقیق آن‌ها تشکیل اکسید آلومینیوم با خاصیت آب‌دوستی بر سطح نمونه آلومینیومی بعد از عملیات لیزر با ضخامت بیشتری نسبت به حالت طبیعی قابل دستیابی است. همان‌گونه که از شکل ۲۰-الف مشخص است سطح نمونه بعد از تشکیل اکسید آلومینیوم با تابش لیزر به دلیل اثر مویینگی سه بعدی بصورت آب‌دوست بوده و قطرات آب به آسانی بر روی سطح پراکنده می‌شوند. آن‌ها علت این پدیده را براساس تئوری ونزل پیشنهاد دادند که شامل پر شدن شیارهای روی سطح زبر و در نتیجه تقویت آب‌دوستی سطح بعد از عملیات لیزر است. مطابق شکل ۲۰-ب سطح پوشش ایجاد شده با عملیات لیزر شامل حفرات و فضاهای ستونی کوچک می‌باشد. بررسی آن‌ها نشان داد که بعد از قرارگیری نمونه‌ها در هوای محیط سطح حاوی تابش لیزر شده بصورت آب گریز تبدیل می‌شود (شکل ۲۰-ج) و می‌توان آن را براساس حالت کازی مدل کرد، که علت آن جذب هیدروکربن‌های موجود در اتمسفر طبیعی بر سطح نمونه است. در این حالت مایع نمی‌تواند در شیارهای سطحی نفوذ کند و بنابراین کامپوزیت سطحی شکل می‌گیرد، در این حالت عملیات لیزر دارای اثر تقویت‌کننده بر آب‌گریزی سطح می‌باشد که سطحی آب‌گریز ایجاد می‌نماید [۳۶]. شکل ۲۱ شماتیکی از جذب هیدروکربن‌های سطحی را بر سطح نشان می‌دهد.



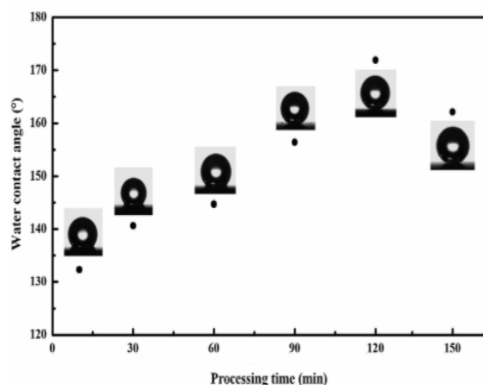
شکل ۲۰- ترشوندگی سطح آلومینیوم الف) قبل و ب) بعد از در معرض قرارگیری محیط هوا پس از عملیات لیزر سطحی [۳۶].



شکل ۲۱- شماتیکی از سطح آلومینیوم الف) پس از عملیات لیزر و ب) پس از عملیات لیزر و قرارگیری به مدت ۳۰ روز در معرض هوا [۳۶].

لیو و همکارانش [۳۳] در بررسی تغییرات آب‌گریزی بر سطح یک نمونه آلیاژ آلومینیوم که پس از آماده‌سازی در مخلوطی از میستریک اسید و آلومینیوم نیترات تحت آندایزینگ در ولتاژ ثابت ۲۰ ولت و در زمان‌های مختلف قرار داده شده بود، به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان آندایزینگ تا ۹۰ دقیقه زاویه تماس به یک مقدار ماکزیمم در 171 ± 2 درجه رسیده و با افزایش در زمان آندایزینگ، زاویه ترشوندگی شروع به کاهش می‌کند. در این شرایط ساختار میکرو-نانوساختار حاصل از فرآیند به شرایط پهنه‌ای رسیده است.

همچنین مشاهده شد که با افزایش ولتاژ توزیع ساختار زیر میکرو-نانو سطحی کاملاً یکنواخت به دست آمد. بنابراین زاویه تماس به دلیل تشکیل فیلمی با انرژی سطحی کم و ایجاد سطحی با زبری بالا افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد که زمان اکسیداسیون آندی ۱۲۰ دقیقه و ولتاژ ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ولت دارای زبری روی سطح هستند و از این جهت سطح آب‌گریز را نشان می‌دهند.



شکل ۲۲- تغییرات زاویه تماس آب نسبت به زمان انجام فرآیند [۳۳].

۵-۲- روش تعادل ویلهلمی

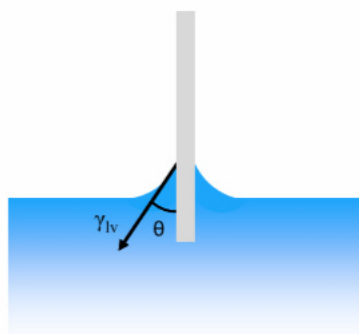
این روش به طور گسترده به منظور تعیین اندازه‌گیری غیرمستقیم زاویه تماس روی یک سطح جامد استفاده می‌گردد. زمانی که یک سطح عمودی، صاف و نازک در تماس با یک مایع قرار می‌گیرد، تغییر در وزن در حالت تعادل مشاهده می‌گردد. تغییر نیروی مشاهده شده در اثر تعادل، ترکیبی از شناوری و نیروی خیس شونده است. نیروی شناوری بصورت ذیل تعریف می‌گردد (شکل ۲۳):

$$f = \gamma_{lv} \cos \theta$$

در این رابطه γ_{lv} کشش سطحی مایع، P خط تماس فضای احاطه شده و θ زاویه تماس است. به این ترتیب، تغییر نیروی کل F بصورت زیر است [۳۴]:

$$F = \gamma_{lv} P \cos \theta - V \Delta \rho g$$

که V حجم مایع جابجا شده، $\Delta \rho$ اختلاف دانسیته بین مایع و هوا (یا مایع ثانویه) و g شتاب جاذبه است. بنابراین هنگامی که کشش سطحی مایع و فضای پیرامون (جامد) شناخته شده باشند، مقدار زاویه تماس به آسانی قابل محاسبه می‌گردد. در برخی موارد، وقتی زاویه تماس صفر است و فضای پیرامون شناخته شده است، نیروی اندازه‌گیری شده مستقیماً به کشش سطحی مایع وابسته است.



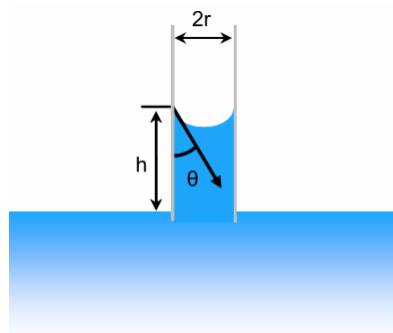
شکل ۲۳- شماتیکی از روش تعادل ویلهلمی [۳۴].

۵-۳- روش لوله موئینگی

برای یک حالت موئینگی عمودی با یک مقطع دایره‌ای باریک، گودی سطح آب در لوله ممکن است به صورت کروی در نظر گرفته شود و میزان افزایش موئینگی h بصورت زیر تعریف می‌گردد:

$$h = \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{\Delta \rho g r}$$

در این حالت r شعاع موئینگی، g شتاب جاذبه و $\Delta \rho$ اختلاف دانسیته بین مایع و بخار می‌باشد. در این حالت زاویه تماس با استفاده از مقادیر آزمایشگاهی h و r اندازه‌گیری می‌شود. اگر r خیلی کوچک باشد، می‌توان آن را از طول موئینگی که توسط یک جرم جیوه شناخته می‌شود محاسبه کرد.



شکل ۲۴- شماتیکی از لوله موئینگی غوطه‌ور در مایع [۳۴].

۶- نتیجه‌گیری

- در این تحقیق به معرفی و مشخصه‌یابی پوشش‌های ابرآب‌گریز، همچنین روش‌های تولید و چگونگی تشخیص یک سطح آب‌گریز پرداخته شده است. نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به صورت ذیل خلاصه نمود:
- استفاده از پوشش‌های ابرآب‌گریز مبتنی بر فناوری نانو به منظور کاهش ترشوندگی سطوح در صنایع مختلف مورد توجه ویژه قرار گرفته است.
 - به منظور دستیابی به پوشش ابرگریز کنترل پارامترها از جمله زاویه تماس استاتیک، زاویه هیستریزس و زاویه غلتش از عوامل اساسی می‌باشد.
 - سطوح ابرآب‌گریز خودتمیزشونده دارای زاویه تماس استاتیک بالای ۱۵۰ درجه، هیستریزس زاویه تماس بسیار پایین و زاویه غلتش نزدیک به صفر می‌باشند.
 - زبری سطح به عنوان یک پارامتر کلیدی در تعیین مشخصات و دستیابی به سطوح ابرآب‌گریز مطرح می‌گردد.
 - میزان زبری سطح و نوع آن‌ها در تعیین مدل‌های فوق آب‌گریزی تاثیر گذار است.
 - ترکیب شیمیایی، زبری سطح و همچنین انرژی سطحی به عنوان سه پارامتر کلیدی در جهت تولید پوشش‌های ابر آب‌گریز می‌باشند.
 - از میان روش‌های متفاوت تولید سطوح آب‌گریز روش رسوبدهی الکتریکی و آندایزینگ به عنوان دو روش بهینه به دلیل سادگی فرآیند و استفاده در مقیاس صنعتی می‌باشند.

مراجع

- [1] Vazirinasab E, Jafari R, Momen G: Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review. *Surface and Coatings Technology* 2018, 341:40-56.
- [2] Zhang L, Zhao N, Xu J: Fabrication and application of superhydrophilic surfaces: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology* 2014, 28(8-9):769-790.
- [3] Bhushan B, Jung YC: Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2008, 20(2):225010.
- [4] Neshati J, Rezaei F, Akbarinezhad E: Evaluation of protection against corrosion of thick polyurethane coating by electrochemical impedance spectroscopy. *Surface Engineering* 2008, 24(6):470-474.
- [5] Li W, Amirfazli A: Superhydrophobic surfaces: adhesive strongly to water? *Advanced Materials* 2007, 19(21):3421-3422.
- [6] Ganesh VA, Raut HK, Nair AS, Ramakrishna S: A review on self-cleaning coatings. *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21(41):16304-16322.
- [7] Desnoyers J: *Hydrophobic Interactions: by Arie Ben-Naim*, Plenum Press, New York, 1980, price US \$39.00, ISBN 0-306-40222-X. In.: Elsevier; 1981.
- [8] Wenzel RN: Surface roughness and contact angle. *The Journal of Physical Chemistry* 1949, 53(9):1466-1467.
- [9] Solga A, Cerman Z, Striffler BF, Spaeth M, Barthlott W: The dream of staying clean: Lotus and biomimetic surfaces. *Bioinspiration & biomimetics* 2007, 2(4):S126.
- [10] Φέλιος ΑΗ, Felios ΑΙ: Corrosion behavior of Super-hydrophobic film on Copper in seawater. 2012.
- [11] Boinovich LB, Emelyanenko AM: Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications. *Russian Chemical Reviews* 2008, 77(7):583.
- [12] Simpson JT, Hunter SR, Aytug T: Superhydrophobic materials and coatings: a review. *Reports on Progress in Physics* 2015, 086501: (8)78.

- [13] Mittal KL: Advances in contact angle, wettability and adhesion: John Wiley & Sons; 2015.
- [14] Myers D: Surfaces, interfaces, and colloids, vol. 358: Wiley-Vch New York etc.; 1999.
- [15] <https://www.sita-process.com/information-service/process-parameter-surface-tension/overview/>
- [16] Parkin IP, Palgrave RG: Self-cleaning coatings. *Journal of materials chemistry* 2005, 15(17):1689-1695.
- [17] Koch K, Ensikat H-J: The hydrophobic coatings of plant surfaces: epicuticular wax crystals and their morphologies, crystallinity and molecular self-assembly. *Micron* 2008, 39(7):759-772.
- [18] Nuraje N, Khan WS, Lei Y, Ceylan M, Asmatulu R: Superhydrophobic electrospun nanofibers. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1(6):1929-1946.
- [19] Wang S, Jiang L: Definition of superhydrophobic states. *Advanced Materials* 2007, 19(21):3423-3424.
- [20] Sas I, Gorga RE, Joines JA, Thoney KA: Literature review on superhydrophobic self - cleaning surfaces produced by electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2012, 50(12):824-845.
- [21] Sethi S, Ge L, Ci L, Ajayan PM, Dhinojwala A: Gecko-inspired carbon nanotube-based self-cleaning adhesives. *Nano letters* 2008, 8(3):822-825.
- [22] Ishino C, Okumura K: Wetting transitions on textured hydrophilic surfaces. *The European Physical Journal E* 2008, 25(4):415-424.
- [23] Tadanaga K, Morinaga J, Matsuda A, Minami T: Superhydrophobic- superhydrophilic micropatterning on flowerlike alumina coating film by the sol- gel method. *Chemistry of materials* 2000, 12(3):590-592.
- [24] Lu Y, Xiong H, Jiang X, Xia Y, Prentiss M, Whitesides GM: Asymmetric dimers can be formed by dewetting half-shells of gold deposited on the surfaces of spherical oxide colloids. *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125(42):12724-12725.
- [25] Peng C-W, Chang K-C, Weng C-J, Lai M-C, Hsu C-H, Hsu S-C, Hsu Y-Y, Hung W-I, Wei Y, Yeh J-M: Nano-casting technique to prepare polyaniline surface with biomimetic superhydrophobic structures for anticorrosion application. *Electrochimica Acta* 2013, 95:192-199.
- [26] Cho YJ, Jang H, Lee K-S, Kim DR: Direct growth of cerium oxide nanorods on diverse substrates for superhydrophobicity and corrosion resistance. *Applied Surface Science* 2015, 340:96-101.
- [27] Liu Q, Kang Z: One-step electrodeposition process to fabricate superhydrophobic surface with improved anticorrosion property on magnesium alloy. *Materials Letters* 2014, 137:210-213.
- [28] Wang G, Zhang T-Y: Oxygen adsorption induced superhydrophilic-to-superhydrophobic transition on hierarchical nanostructured CuO surface. *Journal of colloid and interface science* 2012, 377(1):438-441.
- [29] Geng W, Hu A, Li M: Super-hydrophilicity to super-hydrophobicity transition of a surface with Ni micro-nano cones array. *Applied Surface Science* 2012, 263:821-824.
- [30] Xiao F, Yuan S, Liang B, Li G, Pehkonen SO, Zhang T: Superhydrophobic CuO nanoneedle-covered copper surfaces for anticorrosion. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3(8):4374-4388.
- [31] Thompson G, Furneaux R, Wood G, Richardson J, Goode J: Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium. *Nature* 1978, 272(5652):433.
- [32] Alkire RC, Gogotsi Y, Simon P: Nanostructured materials in electrochemistry: John Wiley & Sons; 2008.
- [33] Liu Y, Liu J, Li S, Wang Y, Han Z, Ren L: One-step method for fabrication of biomimetic superhydrophobic surface on aluminum alloy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2015, 466:125-131.
- [34] Yuan Y, Lee TR: Contact angle and wetting properties. In: *Surface science techniques*. edn.: Springer; 2013: 3-34.
- [35] Khorsand S, Raeissi K, Ashrafizadeh F: Corrosion resistance and long-term durability of superhydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process. *Applied Surface Science* 2014, 30-5: 498.505.
- [36] Long J, Zhong M, Zhang H, Fan P: Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air. *Journal of colloid and interface science* 2015, 441:1-9.