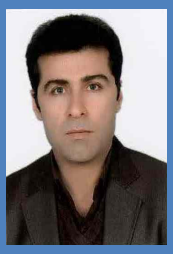
افزایش مقاومت به خوردگی فلزات توسط پوشش‌های فوق آبگریز خودتمیزشونده

حسام خالقی، اکبر اسحاقی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان



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

Eshaghi.akbar@gmail.com

چکیده: سازه‌ها و تجهیزات فلزی با قرارگیری در شرایط نامساعد محیطی و رطوبت دائما در معرض خوردگی قرار دارند. خوردگی باعث افت عملکرد و نهایتا انهدام تجهیزات و سازه‌های فلزی می‌شود. روش‌های متعددی جهت حفاظت و کنترل خوردگی سازه‌ها و تجهیزات استفاده می‌شود. اخیرا 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 اصطلاحا 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 به‌دلیل غلتیدن قطرات آب روی سطح، آلودگی‌های سطحی را می‌زدایند که این عمل موجب می‌شود املاح و رسوبات تجمع کرده بر سطح تجهیزات براحتی شسته شده و از بروز خوردگی‌های موضعی جلوگیری شود.

کلمات کلیدی: پوشش، فوق‌آبگریز، مقاومت به خوردگی.

۱- مقدمه

به‌طورکلی 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 فصل‌مشترک را با سطح جامد داشته باشند. به‌عبارتی فصل مشترک هوا–مایع افزایش و فصل مشترک جامد–مایع کاهش یابد. قطرات آب بر روی سطوح فوق‌آبگریز، به‌آسانی 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. 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 تهیه‌شده بر اساس ساختار برگ نیلوفر آبی یک راه‌حل مناسب برای ایجاد سطوح فوق آبگریز است[۲].
ویلیام بارتلات[1] کاشف و توسعه‌دهنده اثر نیلوفر آبی، برای اولین بار پی برد که ساختار برگ نیلوفر آبی شامل نانو و میکروساختارهای حاوی یک سری آرایه‌های تناوبی از برآمدگی‌ها سلسله‌مراتبی است. محققان این برجستگی‌های نانو و میکرومتری را عامل اصلی ایجاد خاصیت فوق‌آبگریزی و خودتمیزشوندگی معرفی کرده‌اند. به‌عبارت دیگر، نانوساختارهای موجود روی سطح برگ گیاهانی مانند نیلوفر آبی باعث ایجاد فصل‌مشترک‌های هوا–مایع بر روی سطح می‌شوند. این سطوح با زاویه تماس آب ۱۵۰ درجه یا بالاتر و پسماند زاویه تماس کمتر از ۱۰ درجه، برای کاربردهای بی‌شماری شامل پوشش‌های خودتمیزشونده، مقاوم به خوردگی، ضد خزه گرفتگی، ضدیخ، و بیوتکنولوژی موردتوجه هستند. قابل‌ذکر است در ساختارهای فوق آبگریز طراحی‌شده، علاوه بر کنترل انرژی سطحی پوشش که به نوع ماده مورد استفاده مربوط می‌شود، دستیابی به خواص فوق آبگریزی به‌طور ویژه به کنترل هندسه سطح بستگی دارد. بنابراین می‌توان پارامترهای ساختاری ازجمله شکل برآمدگی‌ها، ارتفاع برآمدگی‌ها (ارتفاع مؤثر قسمت ساختاریافته) و فاصله تناوبی بین برآمدگی‌ها (قله تا قله) را مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده میزان خودتمیزشوندگی این ساختارها در نظر گرفت به‌طوری‌که با تعیین حد بهینه هرکدام از این پارامترها، امکان دستیابی به خواص فوق آبگریزی بهتر وجود دارد. در این مقاله ابتدا به بیان مبانی و نظریه‌های حاکم بر ترشوندگی پوشش‌ها پرداخته شده است. در ادامه به معرفی پوشش‌های فوق آبگریز مقاوم به خوردگی وخزه گرفتگی، روش‌های ساخت و کاربرد این پوشش‌ها پرداخته شده است[۳].

۲- مبانی و نظریه‌های حاکم بر ترشوندگی

توانایی یک مایع برای در تماس ماندن با سطح جامد را ترشوندگی می‌نامند که نتیجه برهم کنش نیروهای بین مولکولی در زمانی که مایع و جامد در کنار هم قرار می‌گیرند، می‌باشد. ترشوندگی (درجه ترشدن) از تعادل میان نیروهای چسبندگی و پیوستگی تعیین می‌شود. نیروهای چسبندگی بین یک مایع و یک جامد باعث می‌شوند که یک قطره مایع بر روی سطح پهن شود. از طرفی نیروهای پیوستگی در بین مولکول‌های مایع، مانع از تماس قطره آب با سطح می‌شوند. صرف نظر از میزان ترشوندگی، شکل هندسی یک قطره آب که بر یک سطح جامد قرار می‌گیرد حالت کروی دارد. به طور کلی ترشوندگی بر اساس زاویه تماس بین سطح و یک قطره مایع تعیین می‌شود .هرچه زاویه تماس کمتر باشد ترشوندگی بیشتر و هرچه زاویه تماس بیشتر باشد ترشوندگی کمتر خواهد بود[۴]. زاویه تماس به زاویه‌ای گفته می‌شود که به وسیله مایع در مرز سه فاز مایع– جامد– گاز شکل می‌گیرد. زاویه تماس صفر یعنی اینکه تمام سطح توسط مایع کاملا تر می‌شود و قطره آب روی سطح پخش می‌شود در حالی‌که زاویه تماس ۱۸۰ درجه یعنی سطح توسط مایع اصلا تر نمی‌شود و قطره آب به صورت کره‌ای شکل در روی سطح باقی می‌ماند. سطوحی با زاویه تماس بالاتر از ۹۰ درجه را آبگریز و سطوحی با زاویه تماس کمتر از۹۰ درجه را آبدوست می‌نامند. 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 می‌شوند. زاویه تماس طبق نظریه‌های یانگ، ونزل و کیسی– باکستر، برای سطوح مختلف با انرژی‌های سطحی مختلف قابل اندازه گیری می‌باشد[۵].

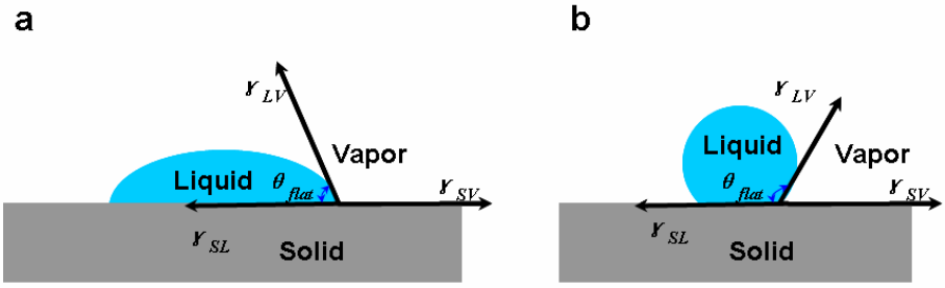
۲-۱- ترشوندگی روی سطوح صاف

وقتی یک قطره آب روی سطح جامد مسطح (یا صاف) از لحاظ فیزیکی و همگن از لحاظ شیمیایی قرار بگیرد (شکل۱)، ترشوندگی سطح به‌طور عمده به‌وسیله ترکیب شیمیایی سطح تعیین می‌شود. زاویه از طریق یک قطره در مکان تداخل سه فاز (جامد، مایع و بخار) اندازه‌گیری می‌شود، که به‌عنوان زاویه تماس آب (WCA) شناخته می‌شود. زاویه تماس با استفاده از معادله یانگ مدل‌سازی می‌شود؛

$$\cos\theta_c = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV} \qquad (۱$$

[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 ۹۰درجه، آن سطح ذاتاً آبگریز است(b)[۴].

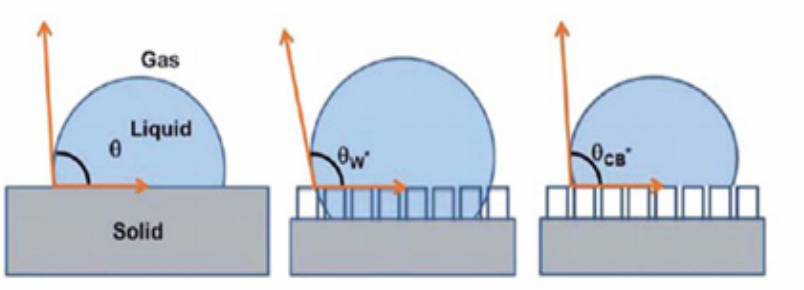
۲-۲-تر شوندگی روی سطوح زبر

اثر زبری سطح روی ترشوندگی ابتدا توسط ونزل[1] در سال ۱۹۳۶ و سپس توسط کیسی و باکستر[2] در سال ۱۹۴۴ مورد بحث قرار گرفت. ونزل بیان کرد که ناحیه سطح مؤثر، وقتی سطح زبر می‌شود افزایش می‌یابد، و بنابراین آب به پخش‌شدن روی یک زیرلایه آبدوست برای توسعه تماس بیشتر جامد-مایع تمایل دارد، در حالی‌که 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) به‌وسیله معادله ونزل شرح داده می‌شود.

$$\cos\theta_{rough} = r\cos\theta_{flat} \qquad (۲$$

که r، فاکتور زبری است، که به‌عنوان نسبت ناحیه سطح واقعی به سطح کاملا صاف تعریف می‌شود. چون‌که r همیشه برای سطح زبر بزرگ‌تر از ۱ است، این معادله پیش‌بینی می‌کند که اگر Θ_{Flat} بزرگتر از ۹۰درجه، $\Theta_{rough}>\Theta_{Flat}$ و اگر Θ_{Flat} کوچکتر از ۹۰درجه، $\Theta_{rough}<\Theta_{Flat}$ 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 به‌دام می‌اندازد، توضیح داده می‌شود، و به‌عنوان یک نتیجه، ناحیه سطح جامد و مایع کاهش می‌یابد و به‌طور مشابه ناحیه بین آب‌وهوا ماکزیمم می‌شود. این باعث شکل‌گیری قطرات کروی با پسماند کمتر می‌شود، در واقع پسماند می‌تواند به‌وسیله افزایش بیشتر زبری کاهش یابد (شکل ۲)[۴].



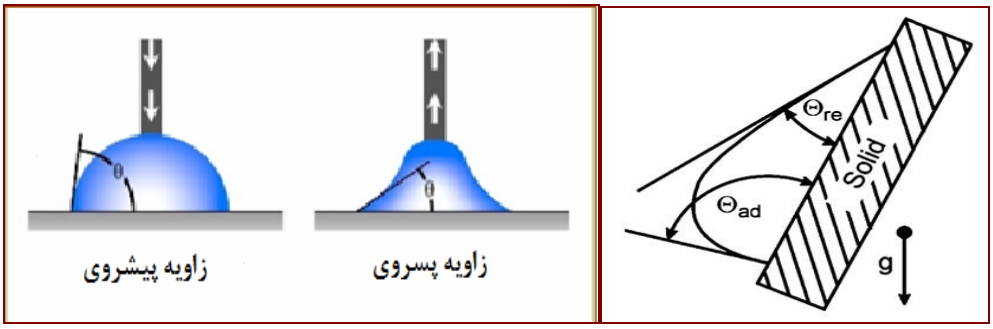
ونزل **کیسی -باکستر**

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

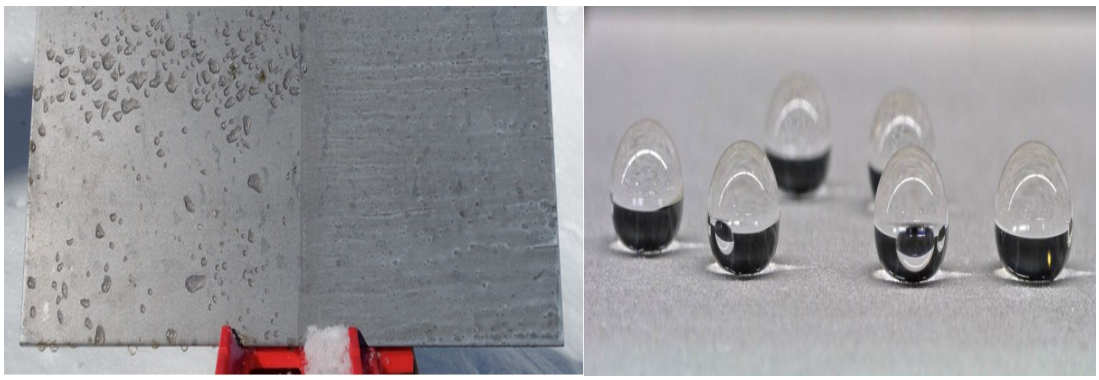
علاوه بر زاویه تماس اندازه‌گیری‌شده، پسماند زاویه تماس هم برای تشریح ترشوندگی سطح اهمیت دارد. پسماند زاویه تماس، اختلاف بین زاویه تولیدشده ناشی ازافزایش حجم قطره (زاویه پیشروی) وکاهش حجم قطره (زاویه پسروی) در طول انبساط و انقباض ناشی از قراردادن یک سوزن در قطرات آب و بازپس‌گیری آن است. پسماند زاویه تماس، اندازه چسبندگی سطح را بیان می‌کند. وقتی این اختلاف بزرگ‌تر از ۱۰درجه 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 (کمتراز ۱۰درجه) و قطرات آب خیلی آسان می‌غلتند. 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 فوق آبگریز مقاوم به خوردگی

پوشش‌های فوق‌آبگریز از خوردگی به‌وسیله دفع‌کردن 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 می‌غلتند. ساخت مستقیم پوشش‌های فوق‌آبگریز روی سطوح فلزی یک راه‌حل برای مشکل خوردگی به‌خصوص در آب دریا است. در شکل (۴) اثر فوق آبگریزی بر روی سطح آلومینیوم نمایش داده شده است[۶].



شکل ۴- سطوح آلومینیوم پوشش‌داده‌شده و بدون پوشش به‌وسیله پوشش‌های فوق آبگریز[۶].

۱-۳- پوشش‌های فوق آبگریز مبتنی بر فناوری نانو

پوشش‌های فوق آبگریز، 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 فوق آبگریز 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 فوق آبگریزی مناسبی ایجاد می‌شود. پژوهشگران با استفاده از این نانوذرات موفق به تولید نانوپوششی شدند که دارای خواص فوق آبگریزی 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 قرارگیرد. 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 به‌دلیل 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 به‌راحتی به سطوح مختلف می‌چسبد. [۷]

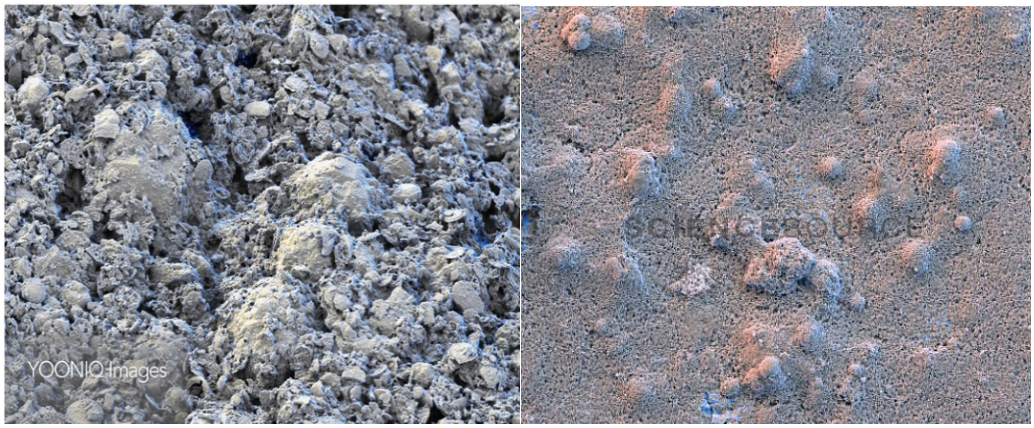
۳-۲- رنگ‌های فوق آبگریز مبتنی بر نانو

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 به‌منظور 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 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 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 با 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 این‌رو 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 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 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 پوشش‌داده‌شده 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 مثل کشتی‌ها و قایق‌ها را نشان می‌دهد. خزه‌گرفتگی روی بدنه کشتی‌ها و دیگر سازه‌های دریایی یک چالش مهم است. پوشش‌های مقاوم به خزه‌گرفتگی از طریق یک ترکیب شیمی سطح و تنظیم ساختار نانو و میکرومقیاس حاصل می‌شوند. پوشش‌های مقاوم به خزه در هفته اول غوطه‌وری معمولاً خزه‌گرفتگی از خود نشان نمی‌دهند، بااین‌حال بعد از یک مدتی قرارگیری در محیط دریایی واقعی، خواص مقاوم به خزه‌گرفتگی پوشش‌های فوق‌آبگریز به‌تدریج تحلیل می‌رود[۱۰-۹].رنگ‌های خودتمیزشونده، خزه‌گرفتگی بدنه 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 به‌وسیله کاهش اصطکاک بدنه کشتی افزایش می‌دهند و منجربه افزایش سرعت کشتی نیز می‌شوند.

۵- ساخت سطوح فوق آبگریز

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 ونزل 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، مونتاژ لایه به لایه توسط فرآیندهای پاشش حرارتی، پلاسما و یا اچ شیمیایی، آبکاری الکتریکی و... استفاده می‌شوند. روش انتخاب‌شده 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 به‌طور کلی کنترل بسیار خوب بر جزئیات ساختار سطح دارد، اما اغلب گران هستند، و از این‌رو این روش‌ها عمدتاً 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 طورکلی تکنیک‌های تولید سطوح فوق آبگریز به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱-ایجاد سطح زبر از مواد با انرژی سطحی پایین

۲-ایجاد زبری 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 به‌طور مختصر در این مقاله مورد بحث قرار می‌گیرد.

۵-۱- سل ژل

ربیل[1] 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 حل‌شونده، دمای خشک‌کردن 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 ۱۷۰درجه برای آب حاصل می‌شود. اغلب جدایش فاز مخلوط‌های پلیمری باعث ایجاد فیلم‌های متخلخل و زبر می‌شود. با این‌حال این روش برای زیرلایه اورگانیک هم قابل‌استفاده است[۱۱].

۵-۲-اچ شیمیایی

ژوآ[2] با یک روش ساده، تک‌مرحله‌ای وسازگار محیط زیست، یک سطح فوق‌آبگریز بر روی آلیاژ منیزیم به‌وسیله یک فرایند غوطه‌وری ساده با یک محلول شامل کلریدفریک، آب یون‌زدایی‌شده، اسید تترادکانوئید و اتانول ساختند. بر اساس نتایج آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتوایکس (XPS) و عبور (FTIR)، ساختار زبر میکرونی فوق‌آبگریز یک زاویه تماس بالا (۲±۱۶۲درجه) 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. به‌علاوه، آزمایش‌های ضدخزه بیان کرد که سطح فوق‌آبگریز دارای توانایی خوب مقاومت به چسبندگی خزه است[۱۲].

۵-۳- اچ‌کردن و اکسیداسیون آندی

ناریتا[3] و همکارانش سطوح فوق‌آبگریز را با استفاده از اچ الکترولیتی به شکل حفره‌هایی 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 فلوئوروآلکیل‌سیلان عامل‌دار کردند. این روش همچنین می‌تواند در فلزات دیگر مانند روی، مس، و فلزات چندبلوری استفاده شود[۱۳].

۵-۴- اچ‌کردن و پوشش‌دهی دورانی

این روش معمولاً در پنل‌های ساخته‌شده از آلومینیم یا آلیاژهای آلومینیم استفاده می‌شود. زبری میکرو یا نانو را می‌توان بر روی چنین زیرلایه‌هایی برای مثال از طریق غوطه‌وری در یک محلول اسیدهیدروکلریک ایجاد کرد. پس از تمیزکردن و خشک‌کردن سطح زبر، یک ماده شیمیایی آبگریز را می‌توان برای مثال از طریق پوشش‌دهی دورانی اعمال کرد.پودرهای نانومتری ساخته‌شده 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].

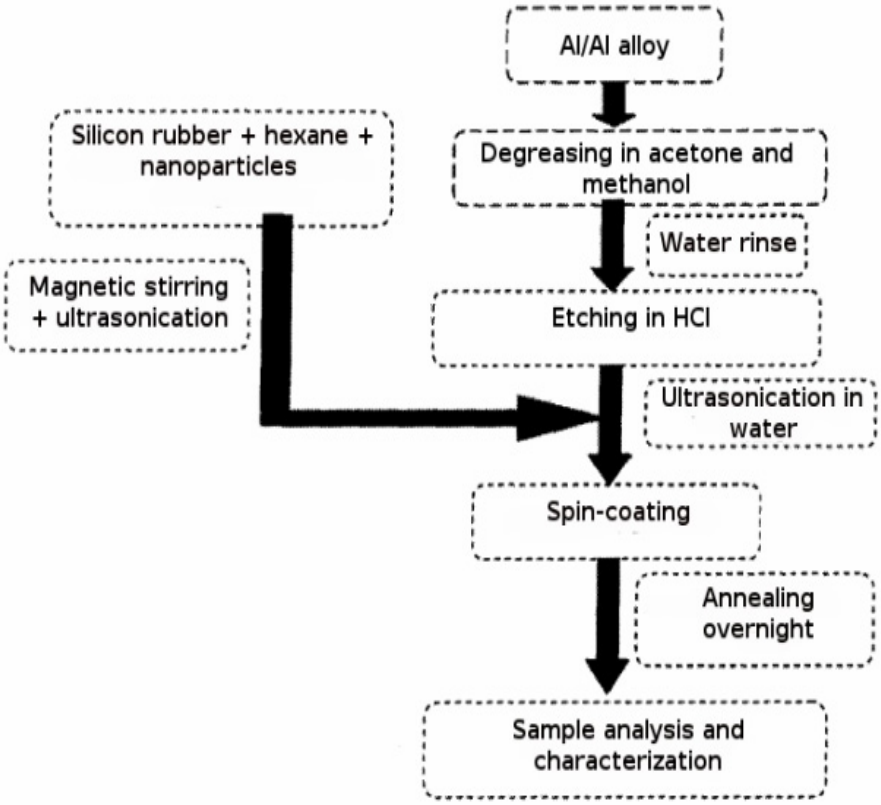
۵-۵- پاشش حرارتی

چن[4] و همکارانش توسط یک فرآیند دو مرحله ای موفق به ساخت یک پوشش فوق آبگریز و مقاوم به خوردگی بر روی زیرلایه فولاد زنگ نزن L316 شدند. درابتدا پوشش آلومینیوم با استفاده از فرآیند پاشش با ولتاژ بالا[5] (HVAS) بر روی زیرلایه ایجاد شد. در ادامه سوسپانسیون حاوی ذرات آلومینا با اندازه ۱۰۰ نانومتر و پلیمر پلی اورتان[6] (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

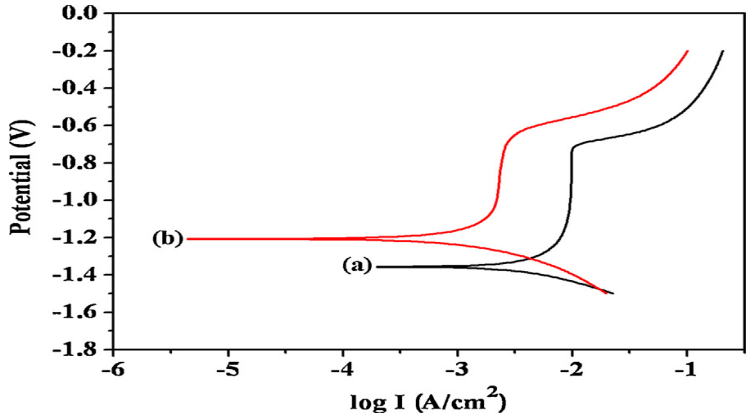
---

[1] Erbil
[2] Zhoa
[3] Narita
[4] Xiuyong Chen
[5] High Velocity Arc Spray
[6] Poly Urtan

فوق دارای ساختار میکرو–نانو است و در غلظت ۲درصد 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-Al_2O_3 نسبت به زیرلایه آلومینیومی افزایش یافته است [۱۵].



شکل ۶– شماتیک آماده‌سازی نانوپودر ترکیب‌شده با سیلیسیم پوشش‌داده‌شده بر روی زیرلایه آلومینیم زبر[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 زیرلایه‌های سرامیکی، شیشه، فولاد ۳۱۶ و منیزیم لایه نشانی کردند. آلومینیوم با استفاده از فرآیند HVAS[1] بر روی زیرلایه‌های سرامیک، شیشه، آلیاژ منیزیم AZ91D، فولاد ۳۱۶ و آلیاژ تیتانیوم TC4، مس بر روی زیرلایه فولاد ۳۱۶ طی فرآیند پاشش شعله‌ای و NiCrBSi نیز بر روی زیرلایه فولاد ۳۱۶ و با فرآیند پلاسما اسپری پوشش دهی شدند. با انجام این لایه نشانی‌ها یک سطح زبر با ماهیت آبدوستی با زبری حدود ۱۳/۸میکرومتر و متخلخل ایجاد شد. جهت دستیابی به فوق

[1] 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 درمحلول ۵٪ PTFE، دردمای اتاق و به مدت یک ساعت غوطه‌ور گردیده و سپس طی مدت دوساعت 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 درنظرگرفته شد و پوشش آلومینیوم بر روی زیرلایه فولاد۳۱۶ 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/º	Contact angle /º	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

ایشیزاکی اکسید سریم $(Ce(NO_3)_3\ 3\ 6H_2O)$ 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 درمحلول خوردنده 5% NaCl پوشش فوق آبگریز ایجاد شده مورد بررسی قرار گرفت که پوشش مقاومت به خوردگی بالایی ازخود نمایش داد. زاویه تماس قطره آب پوشش قبل از آزمون خوردگی درجه بوده و بعد از اتمام آزمون به حدود ۱۴۶درجه 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, Progess 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. Avcı, 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, Progess 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 foranti-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.