

نانو پوشش‌های فوق آبگریز ضد یخ

مرتضی مصباحی احمد^{*}، اکبر اسحاقی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

چکیده: یخ زدگی که توسط قطرات فوق سرد بر روی سطوح مختلف ایجاد می شود می تواند عواقب فاجعه باری برای بسیاری از صنایع از جمله صنایع هوایی، اپتیک، توزیع برق، مخابرات و حمل و نقل داشته باشد. برای کاهش مشکلات یخ زدگی تکنیک‌های گرمایی و مکانیکی توسعه یافته‌اند، با این حال این روش‌ها با مشکلاتی از قبیل مصرف زیاد انرژی، آلوده کردن محیط زیست و هزینه‌های اقتصادی بالا درگیر هستند. این تحقیق نگاهی دارد به یک رویکرد کاملاً متفاوت، یعنی استفاده از سطوح فوق آبگریز برای کاهش تجمع یا چسبندگی یخ. سطوح فوق آبگریز با زاویه تماس بالا و پسماند زاویه تماس پایین می‌توانند نه تنها در به تاخیر انداختن زمان شروع یخ زدگی موثر باشند بلکه کل زمان فرایند یخ زدگی در مقایسه با سطوح بدون پوشش را افزایش می‌دهند. از طرف دیگر، در مورد استفاده از پوشش‌های فوق آبگریز با ساختار زیر به عنوان پوشش‌های ضد یخ تردیدهایی است. این مطالعات نشان می‌دهد که استحکام چسبندگی یخ، پس از سیکل‌های متوالی یخ زدگی/یخ زدایی به دلیل از بین رفتن پستی و بلندی‌های نانومتری سطح و افزایش فصل مشترک پوشش-یخ، افزایش یافته است. این نتایج نشان دهنده این است که عملکرد ضد یخ نمونه‌ها کاهش یافته است. همچنین استفاده از چنین پوشش‌هایی در محیط‌های مرطوب ممکن است محدود باشد. در این مقاله به ارتباط بین فوق آبگریزی و دفع یخ، دلایل کاهش عملکرد دفع یخ پوشش‌ها و در نهایت کاربردهای آن پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: نانو پوشش، فوق آبگریزی، ضد یخ، استحکام چسبندگی یخ.

۱- مقدمه

یخ زدگی یک پدیده شایع در بسیاری از زمینه‌ها است. پوشش‌های فوق آبگریز ضد یخ یک روش جدید به منظور کاهش یا جلوگیری از تجمع یخ در تجهیزات هوایی و صنایع مختلف می‌باشد. این چنین پوشش‌هایی چسبندگی یخ را کاهش می‌دهند یا انجماد آب را در سطح به تاخیر می‌اندازند، که انتظار می‌رود در نتیجه یخ یا تجمع برف خیس در چنین سطوحی کاهش یابد. سطوح فوق آبگریز زاویه تماس آب بالای ۱۵۰ درجه و پسماند زاویه تماس کمتر از ۱۰ درجه دارند. در چنین سطوحی لایه‌ای از هوا بین آب و یک سطح زبر تشکیل می‌شود. یک کاربرد جالب سطوح فوق آبگریز علاوه بر دفع آب فوق‌العاده، قابلیت کاهش انباشتگی برف و یخ و حتی به طور کامل جلوگیری از تشکیل یخ روی سطوح جامد است. در چند سال اخیر محققین تحقیقاتی در رابطه با کاهش چسبندگی یخ یا به تاخیر انداختن یخ زدن آب روی سطوح زبر فوق آبگریز ارائه داده‌اند [۱].

چسبندگی بالای یخ به سطوح مختلف کارایی تجهیزات و سازه‌های صنعتی در صنایع هوایی، اپتیک، توزیع برق، ناوبری، مخابرات و حمل و نقل را می‌تواند به شدت کاهش دهد و یا باعث از بین رفتن این تجهیزات شود. به عنوان مثال، در خطوط انتقال برق رشد پیوسته یخ بر روی این سازه‌ها یک مشکل بزرگی است که می‌تواند منجر به جرقه زدن عایق و پاره‌گی سیم‌ها و سقوط برج‌های انتقال برق شود. این پدیده برای هواپیماها می‌تواند بسیار خطرناک باشد. زیرا یخ ایجاد شده آیرودینامیک سطح هواپیما را تغییر می‌دهد که می‌تواند خطر واماندگی هواپیما را در پی داشته باشد. به همین دلیل سیستم‌های پشتیبانی در برابر یخ زدگی اغلب بخشی از اجزاء اصلی پرواز هستند. حضور حتی یک لایه‌ی خیلی نازک از یخ می‌تواند کارکرد پال‌های هواپیما، پروانه موتور، شیشه جلو، آنتن، دریچه‌ها و... را محدود کند. به عنوان مثال، انباشتگی یخ بر روی پایدار کننده^۱

¹ stabilizer

دم افقی، توانایی حفظ تعادل هواپیما را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، یخ ایجاد شده بر روی بال هواپیما مانع از جریان صاف و عبور هوا از بال‌ها، که منجر به افزایش درگ^۱ (کشیدن) و کاهش توانایی ارتفاع گرفتن هواپیما می‌شود[۳].

به خاطر همه این مشکلات تلاش قابل توجهی اعمال شده است به منظور توسعه سطوحی که بتوانند ساده تر یخ را از بین ببرند یا سرعت تشکیل آن را کم کنند. بسیاری از این تلاش‌ها شامل تکنیک‌های شیمیایی، حرارتی یا مکانیکی برای از بین بردن یخ قبل از انباشتگی می‌باشد. این‌ها به عنوان تکنیک‌های فعال یخ‌زدایی نامیده می‌شود. با این حال این روش‌ها با مشکلاتی از قبیل مصرف زیاد انرژی، آلوده کردن محیط زیست و هزینه‌های اقتصادی بالا مواجه هستند. یک روش بسیار جالب‌تر ایجاد پوشش‌های فوق آبگریز ضد یخ است که باعث کاهش یا حذف انباشتگی یخ از ابتدا می‌شود[۴].

در این مقاله ابتدا به تاخیر افتادن انجماد بر روی پوشش‌های فوق آبگریز در حالت استاتیکی و دینامیکی و بدتر شدن دفع یخ مورد بحث قرار گرفته است، همچنین تاثیر زبری در مقیاس نانو بر روی تاخیر در انجماد آورده شده است و در آخر کاربرد نانو پوشش‌های فوق آبگریز ضد یخ بررسی شده است.

۲- ارتباط بین آبگریزی و دفع یخ

انجماد ناهمگن قطرات آب می‌تواند با انواع مکانیسم‌ها تفسیر شود اما اغلب شامل انتقال حرارت قطره از طریق فصل مشترک جامد-آب و پس از آن فرایند جوانه‌زنی ناهمگن است. در فرایند جوانه‌زنی ناهمگن زبری نانو متری سطح یا ذرات میکرو روی سطح به عنوان مراکز جوانه‌زنی عمل می‌کنند. انتقال حرارت از طریق فصل مشترک جامد-مایع یک قطره در حالت کسی-باکستر^۲ در شکل ۱ نشان داده شده است[۵].



شکل ۱- یک قطره آب در حالت کسی-باکستر. پیکان‌ها انتقال حرارت از طریق فصل مشترک جامد-مایع را نشان می‌دهند[۵]

از آنجا که هوا یک هادی ضعیفی برای گرما است، به نظر می‌رسد که هوای به دام افتاده زیر یک قطره آب یک سد حرارتی ایجاد می‌کند که می‌تواند یخ زدگی را به تاخیر اندازد و حتی ممکن است از تجمع و چسبندگی یخ جلوگیری کند. عبارت "دفع یخ" برای شرح دادن این چنین سطوحی ساخته شده است. اعتبار این حدس و گمان با این واقعیت تقویت شد که انرژی سطحی یخ نسبت به آب قابل مقایسه است ($80/2$ میلی ژول بر متر برای یخ در مقابل $75/6$ میلی ژول بر متر برای آب) [۶].

۳- تاثیر فوق آبگریزی بر روی به تاخیر افتادن انجماد

در این بخش تاثیر فوق آبگریزی بر روی به تاخیر افتادن انجماد آورده شده است، تجمع یخ به صورت استاتیکی و دینامیکی و چسبندگی یخ شرح داده خواهد شد. برخی از مکانیزم‌های اصلی تخریب پوشش‌های ضد یخ نیز در بخش بعدی آورده شده است.

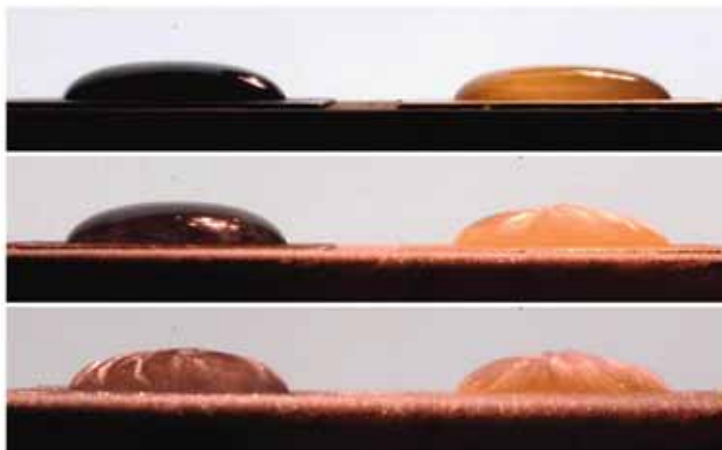
۳-۱- به تاخیر افتادن انجماد استاتیکی

ترکینا^۳ و همکاران [۷] یک آزمایش برای تشخیص امکان به تأخیر افتادن انجماد استاتیکی ناشی از فوق آبگریزی را انجام دادند. یک صفحه مسی بدون پوشش و یک صفحه مسی فوق آبگریز استفاده شد. سطح فوق آبگریز با استفاده از یک روش ساده بر اساس رسوب‌دهی گالوانیکی ساخته شد. زاویه تماس پیشروی و پسروی به ترتیب 165 و 155 درجه (پسماند زاویه تماس = 10 درجه) بود، که به وضوح حالت کیسی-باکستر را نشان می‌دهد.

¹ drag

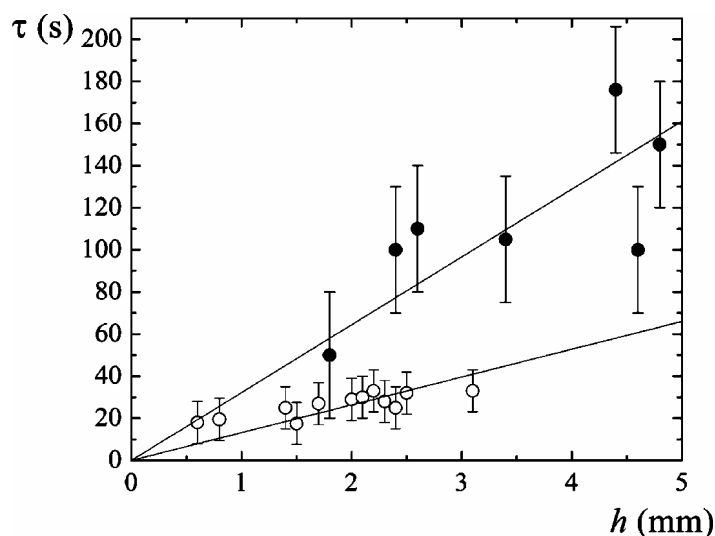
² Cassie-Baxter

³ Tourkine



شکل ۲- انجماد قطرات آب بر روی سطح مس فوق آبگریز (چپ) و سطح مس بدون پوشش (راست)، هر دو در دمای ۷- درجه سانتی‌گراد [۷].

شکل ۲ یک مقایسه بین دو قطره آب رسوب داده شده به ترتیب بر روی سطح فوق آبگریز (چپ) و سطح مس بدون پوشش (راست) را نشان می‌دهد. یک شیار نازک دایره‌ای به شعاع ۱۰ نانومتر بر روی هر دو سطوح برای ثابت کردن خط تماس و برای تغییر حجم قطره بدون تغییر سطح تماس ایجاد شد. این به محققان اجازه می‌دهد اثر ساختار سطح در به تأخیر انداختن یخ‌زدگی را مجزا کنند. تصاویر ردیف اول درست بعد از رسوب‌دهی گرفته شده است. وقتی که عکس دوم گرفته شد قطره بر روی سطح بدون پوشش منجمد شده بود درحالی که بر روی سطح فوق آبگریز هنوز هم مایع بود. هنگامی که آخرین تصاویر گرفته شده بودند، قطرات سمت چپ نیز یخ‌زده بود. گروه یک سری آزمایش بر روی هر دو سطوح انجام داد، همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است زمان انجماد به عنوان تابعی از ارتفاع قطره رسم شده است. در این مورد ارتفاع قطره تابع مستقیم حجم قطره است.

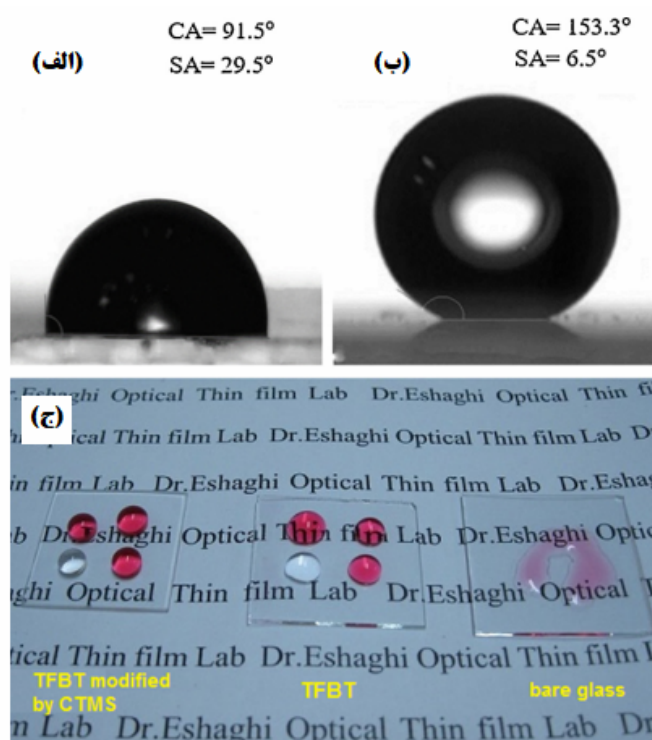


شکل ۳- زمان انجماد به عنوان تابعی از ارتفاع قطره h برای مساحت سطح یکسان، بر روی سطح مس بدون پوشش (نقطه‌های سفید)، مس پوشش داده شده با فلوئور (مربع‌های سفید) و بر روی مس فوق آبگریز (نقطه‌های سیاه) [۷].

طرح به وضوح نشان می‌دهد که زمان انجماد به طور قابل توجهی در سطح فوق آبگریز به تعویق افتاده است. مقادیر شیب خط بر روی سطح فوق آبگریز تقریباً دو برابر مقادیر شیب خط بر روی سطح بدون پوشش اندازه‌گیری شد. نتایج به دلیل اینکه مساحت تماس آب- جامد کاهش پیدا کرده و باعث تأخیر در انجماد شده است، معقولانه است. مصباحی احمد و همکارانش در سال ۲۰۱۸ عملکرد یخ‌زدگی آب بر روی یک شیشه فوق آبگریز را بررسی کردند [۸]. به منظور بررسی اثرات پوشش نانو اورگانو سیلیکون در یخ‌زدگی آب، شکل قطره آب، زمان شروع یخ‌زدگی و کل فرایند یخ‌زدگی در هر دو سطح پوشش دار و بدون پوشش مشاهده شد.

مشخص شد که سطح پوشش داده شده، دارای قابلیت خوب در به تأخیر انداختن زمان شروع یخ زدگی است. همین طور تحت یک شرایط آزمایشگاهی کل زمان یخ زدگی در سطح پوشش داده شده در مقایسه با سطح پوشش داده نشده طولانی تر بود. نتایج آزمایش نشان داد که پوشش نانو اورگانو سیلیکون بیانگر یک عملکرد ضد یخ خوب است و می تواند به عنوان یک ماده پوشش دهنده برای جلوگیری از یخ زدگی استفاده شود.

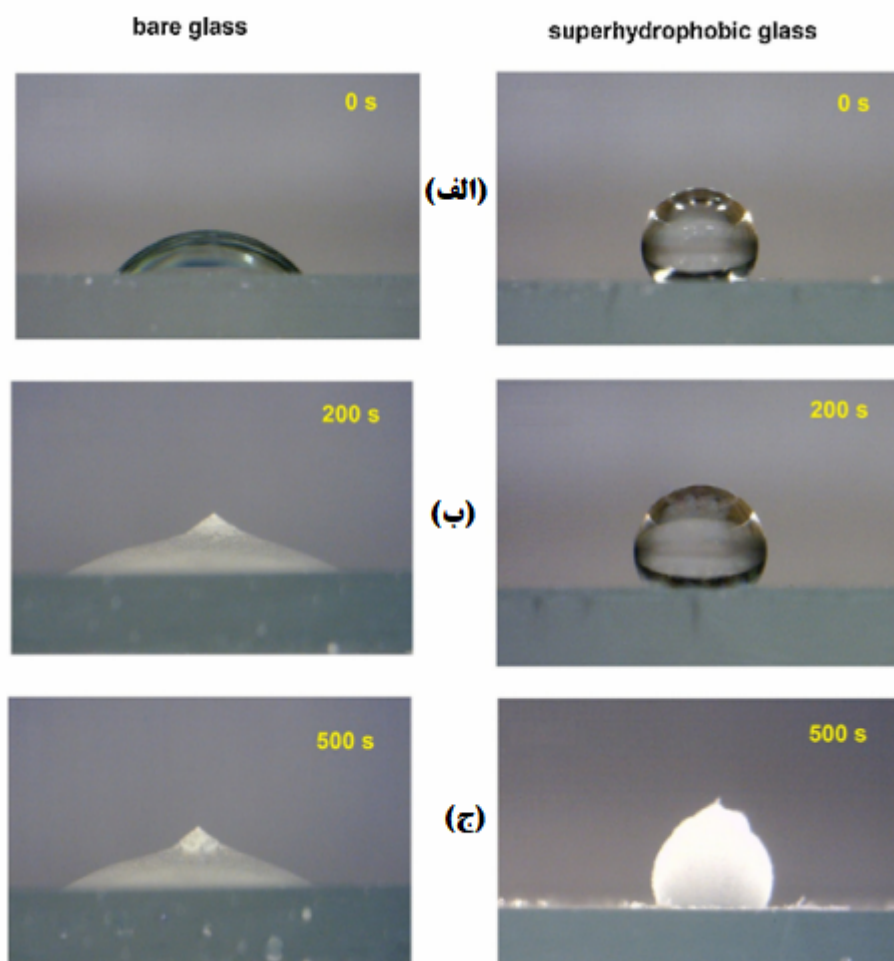
همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، زاویه تماس ایستایی روی نمونه اصلاح شده و اصلاح نشده به ترتیب ۱۵۳/۳ و ۹۱/۵ درجه می باشد. تصاویر قطرات آب بر روی نمونه ها نشان دهنده فوق آبگریزی نمونه پوشش داده شده با پوشش نانو اورگانو سیلیکون می باشد.



شکل ۴- زاویه تماس آب با سطوح مختلف:

(الف) قطره آب روی سطح اصلاح شده، ۱۵۳/۵ درجه؛ (ب) قطره آب روی سطح بدون اصلاح ۹۱/۵ درجه [۸].

برای اطمینان از عملکرد ضد یخ پوشش فوق آبگریز، قطرات بر روی سطوح ساده و پوشش داده شده قرار داده شد و فرایند یخ زدگی مشاهده شد. دمای داخل محفظه در ۱۲- درجه سانتی گراد نگه داشته شد. فرایند یخ زدگی قطرات بر روی سطح شیشه و سطح شیشه پوشش داده شده را نشان می دهد. قطره آب روی سطح پوشش داده شده دوست دارد به صورت کروی با یک سطح تماس کوچک تر باشد، در نتیجه یک زاویه تماس بزرگ تر روی سطح فوق آبگریز برقرار می کند، در حالی که قطره آب روی شیشه بدون پوشش دوست دارد یک نیم کره با سطح تماس زیاد برقرار کند. در ۲۰۰ ثانیه قطره بر روی شیشه بدون پوشش یخ زده است. با این حال، قطره آب بر روی سطح پوشش داده شده هنوز یخ نزده است. زمان مورد نیاز برای یخ بستن کامل قطره آب روی شیشه پوشش داده شده حدود ۵۰۰ ثانیه بود. مقادیر زاویه تماس آب در شیشه بدون پوشش و شیشه فوق آبگریز با کاهش دمای سطح کاهش می یابد. این به دلیل جذب مولکول های آب در سطوح سرد است [۹؛ ۱۰]. هوا که در زیر قطرات آب قرار دارد، یک بلوک حرارتی را ایجاد می کند که می تواند انجماد را طولانی کند و مانع از انباشت و چسبندگی یخ در سطح هیدروفوب شود [۵؛ ۱۱]. نتایج تجربی نشان داد که زمان لازم برای کل فرایند یخ زدگی و زمان شروع برای یخ زدگی در سطح فوق آبگریز بسیار طولانی تر از سطح شیشه است؛ یعنی پوشش نانو اورگانو سیلیکون می تواند به عنوان یک پوشش ضد یخ عمل کند.



شکل ۵- فرایند یخ‌زدگی یک قطره آب روی شیشه بدون پوشش و پوشش داده‌شده [۸].

۳-۲- کاهش یخ‌زدگی دینامیکی

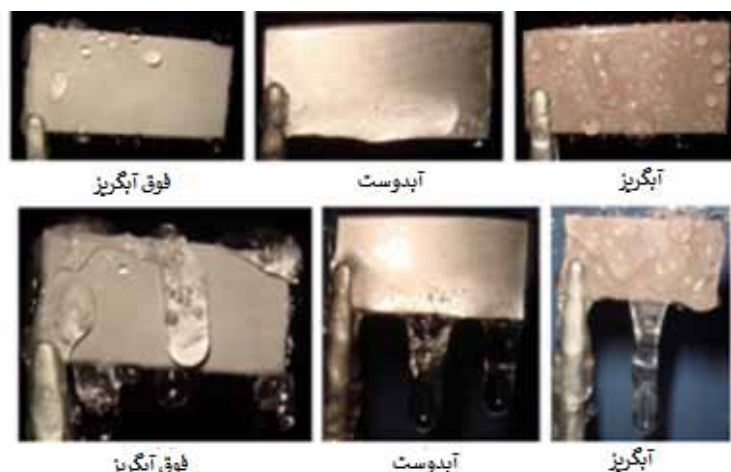
توجه زیادی شده است به انجام استاتیکی قطرات آب بر روی سطوح فوق سرد [۱۲؛ ۱۳؛ ۱۴]. با این حال، یخ‌زدگی جوی یک فرایند دینامیکی است [۱۵؛ ۱۶؛ ۱۷؛ ۱۸]. وانگ و همکارانش [۱۹] رشد پیوسته یخ بر روی نمونه‌های آلومینیومی با آب گریزی مختلف را توسط اسپری با قطرات آب فوق سرد در یک تونل باد با دمای کاری ۶- درجه سانتی‌گراد و سرعت باد تولید شده در حدود ۳ متر بر ثانیه مقایسه کردند.

یکی از سطوح نمونه‌های آلومینیومی آبدوست است و سطح دیگر نمونه آلومینیومی پوشش داده شده آبگریز است و یک سطح دیگر آلومینیم فوق آبگریز است. تصاویر رشد پیوسته یخ در شکل ۶ نشان داده شده است. تصاویر نشان می‌دهد که سطح آبدوست به سرعت با یک لایه از آب که به یخ تبدیل شده، پوشیده شده است. آب به سختی سطح آبگریز را پوشاند اما پس از ۱۰ دقیقه این سطح هم تقریباً به طور کامل پوشیده شده بود. در سطح فوق آبگریز، قطرات آب تنها در چند لکه یخ بستند، و همه یخ‌های بعدی بر روی این ناحیه‌ها انباشته شدند. حتی پس از ۳۰ دقیقه، بسیاری از مساحت سطح فوق آبگریز هنوز هم عاری از یخ بود.

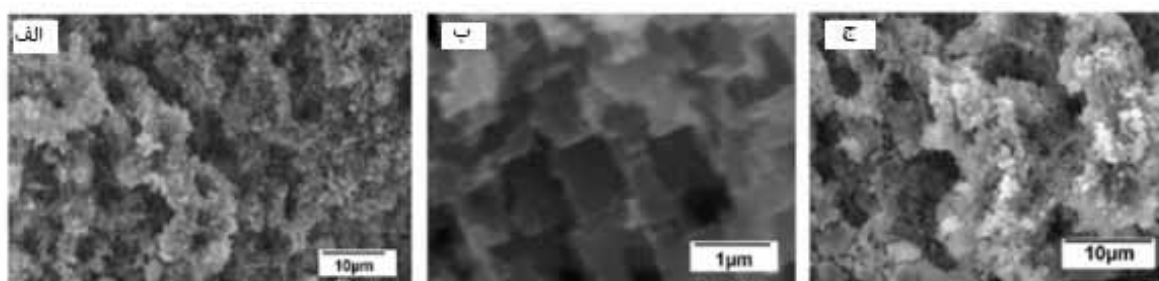
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۷ (الف) و شکل ۷ (ب) نشان می‌دهد که سطوح آلومینیم فوق آبگریز دارای برآمدگی^۱ و حفره در مقیاس میکرو با جهت گیری تصادفی و برش‌هایی در مقیاس نانو بر روی آنها است. اعتقاد بر این است این ساختار سلسله‌مراتبی باعث افزایش فوق آبگریزی می‌شود. علاوه بر این زنجیره‌های طولانی کربن آبگریز در پوشش اسید استتاریک^۲ نیروی بر همکنش بین زیرلایه آلومینیم و قطرات آب را کاهش می‌دهد.

¹ protrusions

² stearic acid

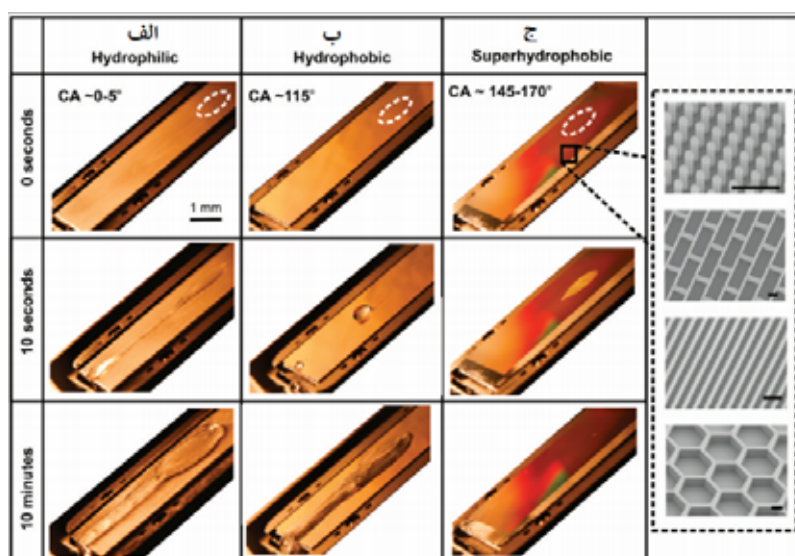


شکل ۶- رشد پیوسته یخ بر روی سه سطح مختلف آلومینیم: سطح فوق آبگریز، سطح آبدوست و سطح آبگریز. عکس‌های ردیف اول ۱ دقیقه پس از شروع اسپری آب گرفته شده است و ردیف دوم پس از ۱۰ دقیقه گرفته شده است [۱۹].



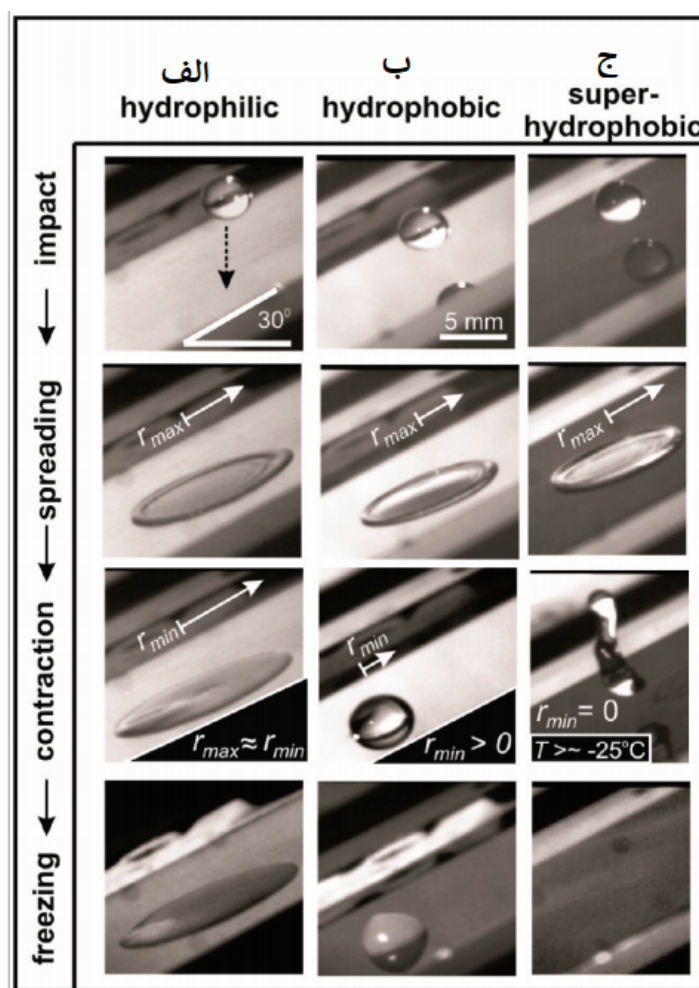
شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح آلومینیم فوق آبگریز در بزرگنمایی مختلف [۱۹].

میشچنکو و همکارانش [۲۰] آزمون انباشتگی یخ بر روی پوشش‌های نانو و میکرو ساختار فوق سرد که در معرض پرتاب قطرات آب فوق سرد از فاصله ۱۰ سانتی متر به طرف زیر لایه‌ها بودند را انجام دادند. سه زاویه شیب مختلف استفاده شد (۰، ۳۰ و ۶۰ درجه). برای جلوگیری از میعان آب در سطح ساختارها، آزمایش تحت شرایط رطوبت پایین انجام شد. شکل ۸ تصاویری از آزمون سطح صاف آلومینیم (الف)، سطح صاف سیلیسیم فلئوئوردار (ب) و میکرو ساختار سیلیسیم فلئوئوردار (ج) را نشان می‌دهد. در این سه مورد دمای زیر لایه ۱۰- درجه سانتی‌گراد و شیب زیر لایه‌ها ۳۰ درجه بود.



شکل ۸- انباشتگی یخ بر روی سطح صاف آلومینیم آبدوست (الف)، سطح صاف سیلیسیم فلئوئوردار آبگریز (ب) و سطح میکرو ساختار فوق آبگریز سیلیسیم فلئوئوردار (ج). مقادیر زاویه تماس با توجه به زاویه تماس پیشروی قطرات آب بر روی هر سطح اندازه گیری شده است. [۲۰].

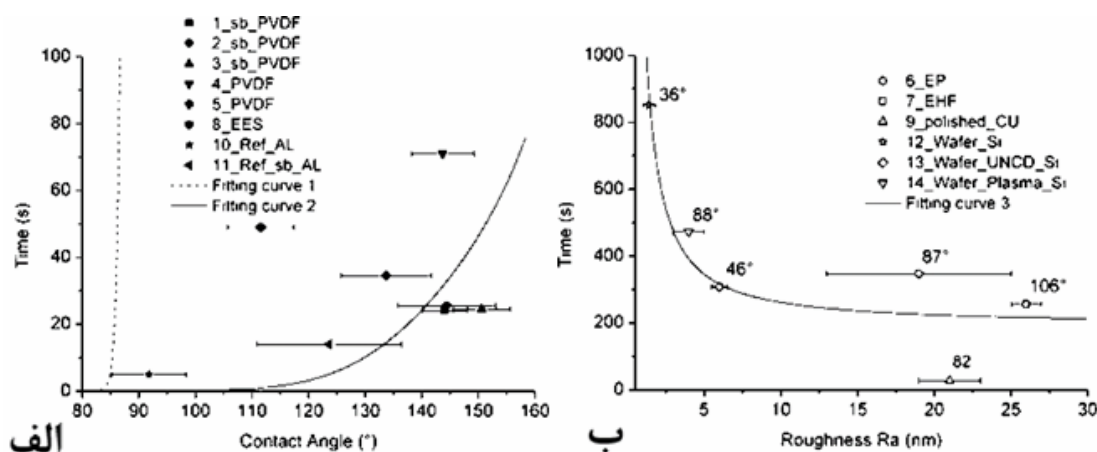
این گروه تحقیقاتی دریافتند که تاخیر در انجماد بر روی سطح صاف آبگریز نسبت به آبدوست حدود یک دقیقه بود، اما پس از ۱۰ دقیقه هر دو زیر لایه‌ها تجمع یخ قابل توجهی را تجربه کرده بودند. از سوی دیگر، سطح فوق آبگریز در طول ۱۰ دقیقه که از آزمایش گذشته بود عملاً عاری از یخ باقی مانده بود. خاصیت دفع یخ با بسیاری از هندسه‌های مختلف، زاویه شیب و دمای قطره و زیر لایه ارائه شد. اما بهترین نتایج با ساختارهای سلول فشرده و به ویژه ساختار لانه زنبوری به دست آمده است. برای رسیدن به یک درک بهتر از مکانیزم‌های پشتیبان فرایندهای یخ زدگی دینامیکی، رفتار یک قطره با یک دوربین فیلمبرداری با سرعت بالا در طول برخورد بر روی سطح کج (دما کمتر از صفر درجه سانتی گراد) ثبت شد. این تصاویر در شکل ۹ نشان می‌دهد که بر روی سطح فوق آبگریز کم اصطکاک، کشش سطحی قادر به جمع کردن کامل قطره‌ها پس از پهن شدن است. قبل از شروع انجماد قطره حدود ۲۰ میلی ثانیه پس از برخورد به بالا پرتاب می‌شود. این در مورد سطح آبدوست با اصطکاک بالا اتفاق نمی‌افتد که در آن قطره به سختی بعد از پراکندگی جمع می‌شود و با یک مساحت تماس بزرگ به سطح یخ می‌زند. بر روی سطح آبگریز انقباض کمی مشاهده شد اما برای پرتاب از زیر لایه قبل از انجماد کافی نیست. سرعت انقباض با کاهش دمای زیر لایه به دلیل افزایش چسبندگی کاهش یافته است اما سطح فوق آبگریز عاری از یخ تا دمای ۲۵- درجه سانتی گراد باقی مانده است. یک بار دیگر ساختارهای سلول فشرده ثابت کردند که بهترین خواص دفع یخ را دارند. با توجه به حبس هوا در سلول‌های فشرده آنها قادر به حفظ خواص فوق آبگریز خود در فشارهای بالاتر بدون گذر به حالت ونزل هستند. آزمایشات انجام شده در محفظه با فشار بالا نشان داد که سطوح با ساختارهای سلول فشرده قادر به حفظ فوق آبگریزی حتی زمانی که قطرات با سرعت ۱۳۵-۹۰ میلی‌متر بر ثانیه به سطح برخورد می‌کردند هستند.



شکل ۹- رفتار دینامیکی قطرات آب در برخورد بر روی سطوح کج در دمای زیر صفر [۲۰].

۴- تأثیر زبری در مقیاس نانو بر روی تأخیر در انجماد

چونگ^۱ و همکاران [۶] تأخیر در انجماد قطرات میکرو آب بر روی سطوح مختلف اعم از آبدوست به آبگریز را مورد بررسی قرار دادند. قطرات به طور مداوم بر روی محل نمونه‌ها پرتاب شد. شروع انجماد توسط توده‌ای شدن ناگهانی حجم آب به دلیل تبلور خود به خودی مشخص شد. سطح و قطرات در حال سقوط در دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد نگه‌داشته شد. بر طبق انتظار، نتایج افزایش تأخیر در یخ‌زدگی با افزایش زاویه تماس برای سطوح زبر را نشان می‌دهد؛ که در شکل ۱۰ ارائه شده است. با این حال سطوح آبدوست با مقدار زبری نزدیک به شعاع جوانه‌زنی بحرانی دفع یخ بسیار بهتر از سطوح فوق آبگریز با زبری معمولی به ترتیب از همان مواد را نشان داده است. شعاع جوانه‌زنی بحرانی حداقل اندازه یک کریستال یخ اولیه نیاز برای رسیدن در جهت حفظ فرایند انجماد پایدار است. با دمای آب ۲۰- درجه سانتی‌گراد شعاع جوانه بحرانی از رابطه $r_c = \gamma W / \Delta G_{fv}$ محاسبه می‌شود. در اینجا γW کشش سطحی آب - یخ است و ΔG_{fv} تفاوت انرژی آزاد حجمی بین حجم یخ و حجم مایع است. در ۲۰- درجه سانتی‌گراد، مقدار r_c ۲/۲ نانومتر است. بر روی سطوح صاف افزایش تأخیر در یخ‌زدگی در نتیجه زبری سطح نزدیک r_c در محدوده نانومتری است. سطوحی با زبری سطح نزدیک به r_c مقاومت به یخ‌زدگی به طور قابل توجهی طولانی‌تر نسبت به سطوح فوق آبگریز با زبری معمولی دارد که می‌توان در شکل ۱۰(ب) دید.



شکل ۱۰- (الف) زمان تأخیر در انجماد به عنوان تابعی از زاویه تماس پیشروی برای سطوح بسیار زبر است. (ب) زمان تأخیر در انجماد به عنوان تابعی از زبری سطح برای سطوح صاف است [۶].

این نتایج به وضوح نشان می‌دهد که دفع یخ^۲ از یک سطح به طور مستقیم با آبگریزی آن مرتبط نیست. جزئیات مورفولوژی سطح دارای یک اثر مهم در سینتیک فرایند انجماد است. سطوح صاف در مقیاس نانو که در به تأخیر انداختن فرایند انجماد عملکرد بهتری داشت نشان می‌دهد که کاهش سطح تماس جامد- مایع ممکن است لزوماً بهترین انتخاب برای برنامه‌های کاربردی دفع یخ را ارائه ندهد و زبری سطح در مقیاس نانو ممکن است تأثیر بیشتری بر روی زمان تأخیر در انجماد داشته باشد.

نتایج مشابهی توسط کائو^۳ و همکارانش گزارش شده است [۵] که تشکیل یخ از قطرات آب فوق سرد بر روی سطوح فوق آبگریز ساخته شده از مخلوطی از نانو ذرات اورگانوسیلان^۴ اصلاح شده با قطره‌های مختلف (۲۰ نانومتر تا ۲۰ میکرومتر) و یک چسب پلیمری را مورد مطالعه قرار دادند؛ که در شکل ۱۱(الف) نشان داده شده است. شکل ۱۲(الف) زاویه تماس پیشروی و پسروی بر روی سطوح مختلف را نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود، بیشتر پوشش‌ها زاویه تماس‌های بالاتر از ۱۵۰ درجه و پسماند زاویه تماس پایین که مشخصه سطوح فوق آبگریز است را دارند.

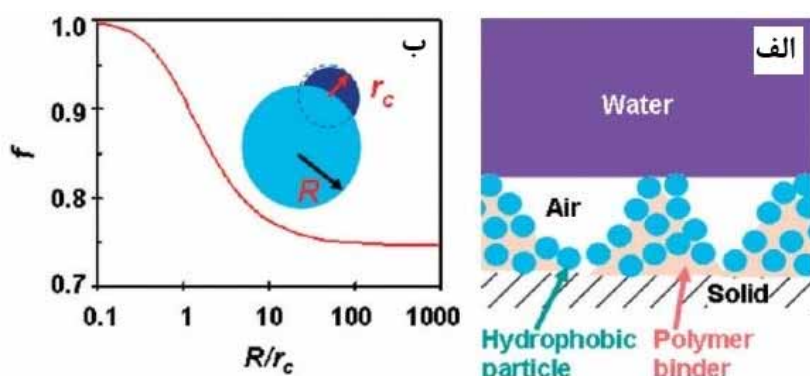
آزمایش ۲۰ بار بر روی هر سطح تکرار شد و احتمال یخ‌زدگی توسط تقسیم تعداد موارد زمانی که یخ‌زدگی رخ داده است به تعداد کل آزمایش محاسبه شد. احتمال یخ‌زدگی به عنوان تابعی از قطر ذرات در شکل ۱۲(ب) نشان داده شده است.

¹ Jung

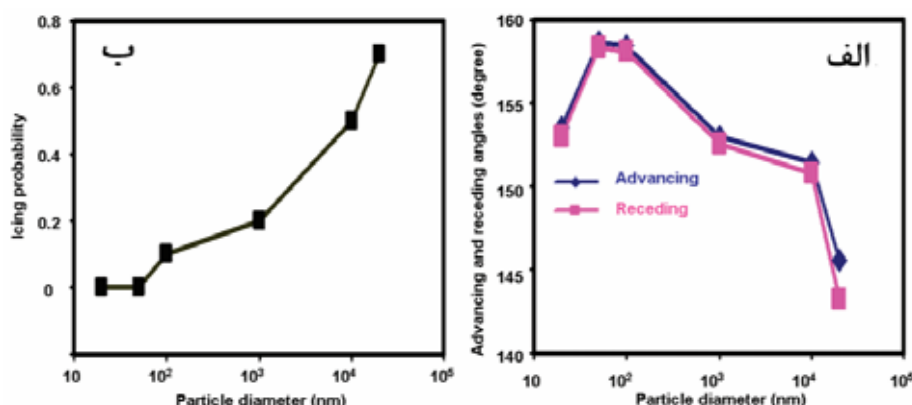
² Icephobicity

³ Cao

⁴ Organosilane



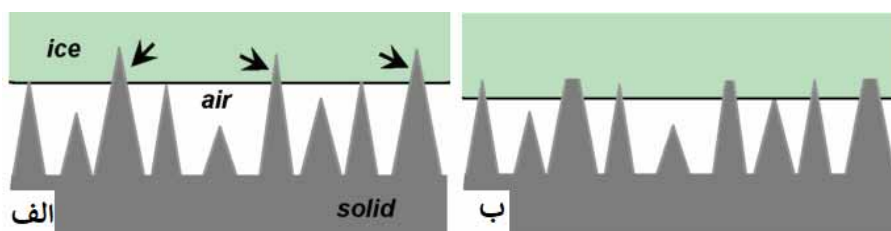
شکل ۱۱- (الف) تصویر شماتیکی قطره آب در تماس با یک سطح فوق آبگریز پلیمر/ نانوذره، (ب) سد انرژی آزاد جوانه‌زنی در اطراف یک‌ذره کروی نسبت به حالت بالک در مقابل شعاع ذرات R نسبت به شعاع بحرانی جوانه‌زنی r_c [۵].



شکل ۱۲- (الف) زاویه تماس پیشروی و پسروی آب پوشش پلیمر- نانوذره به‌عنوان تابعی از اندازه ذرات. (ب) احتمال یخ‌زدگی به‌عنوان تابعی از اندازه ذرات [۵].

۵- تنزل خاصیت دفع یخ

کولینیک و همکارانش عملکرد ضد یخ سطوح فوق آبگریز مختلف تحت شرایط متفاوت را مورد بررسی قرار دادند [۲۱] پوشش‌ها بر روی زیر لایه‌های آلومینیم پولیش شده آماده شدند. یک گروه از نمونه‌ها با یک پوشش بر اساس ZrO_2 ترکیب شده با فلوئوروپلیمر پوشش داده شده بود. گروه دیگری با FAS-17 پوشش داده شده بود و گروه سوم با اسید استتاریک پوشش داده شده بود. سطوح با خواص ترشوندگی مختلف توسط پوشش‌دهی دورانی در سرعت‌های مختلف چرخشی بدست آمد.

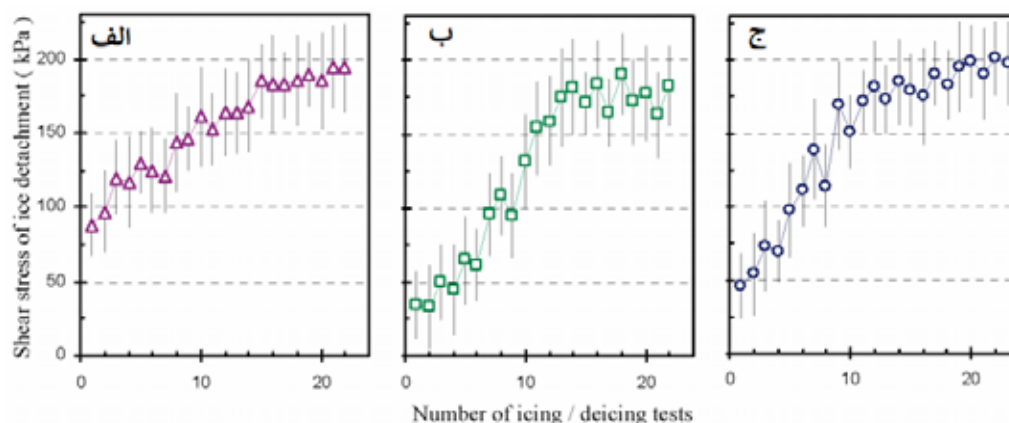


شکل ۱۳- (الف) یخ بر روی یک سطح زبر. فلش‌ها دندان‌های سطح را نشان می‌دهد که در میان یخ فرو رفته‌اند و به احتمال زیاد در طول یخ‌زدگی یا یخ‌زدایی آسیب می‌بینند. (ب) همان سطح در طول چرخه یخ‌زدگی بعدی، به دلیل شکسته شدن دندان‌ها با افزایش سطح تماس یخ-جامد مواجه می‌شود [۲۱].

آزمایش آنها نشان می‌دهد که خواص دفع یخ با افزایش سیکل‌های یخ‌زدگی/ یخ‌زدایی ضعیف‌تر می‌شود. این پدیده نسبت داده شده به آسیب بر روی ساختارهای سطحی (شکل ۱۳). در نوک ناهمواری^۱ سطح تمایل به تورفتگی درون قطره آب دارد و

^۱ asperities

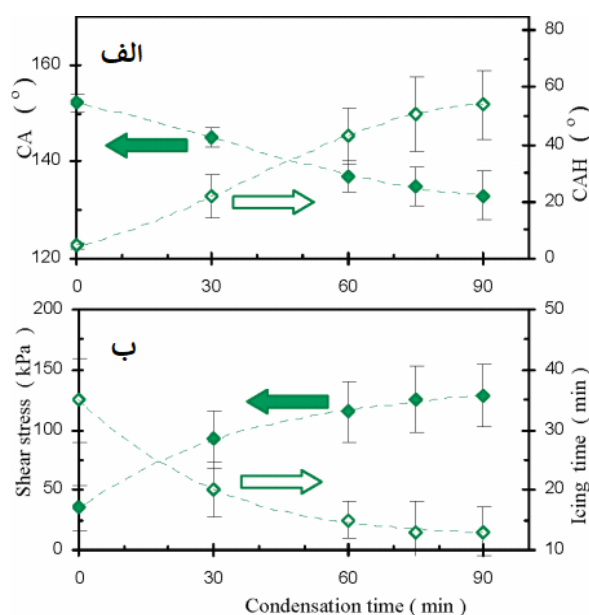
هنگامی که قطرات منجمد می‌شوند و انبساط پیدا می‌کنند، تنش مکانیکی ایجاد می‌شود که منجر به آسیب و شکستگی می‌شود. هنگامی که یخ زدگی بعدی شروع می‌شود در نتیجه قطره آب بر روی سطح عمیق‌تر می‌نشینند و مساحت فصل مشترک یخ-جامد افزایش خواهد یافت در نتیجه موجب افزایش چسبندگی یخ می‌شود. شکل ۱۴ نشان می‌دهد که چگونه تنش برشی جدا شدن یخ با تعداد سیکل یخ زدگی/ یخ زدایی افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۱۴- استحکام چسبندگی یخ به عنوان تابعی از چرخه یخ زدگی/یخ زدایی بر روی سه سطح فوق آبگریز: پوشش دهی دورانی ZrO_2 ترکیب شده با فلوئوروپلیمر (الف)، FAS-17 (ب) و آلومینیم اچ شده پوشش داده شده با اسید استاریک (ج) [۲۱].

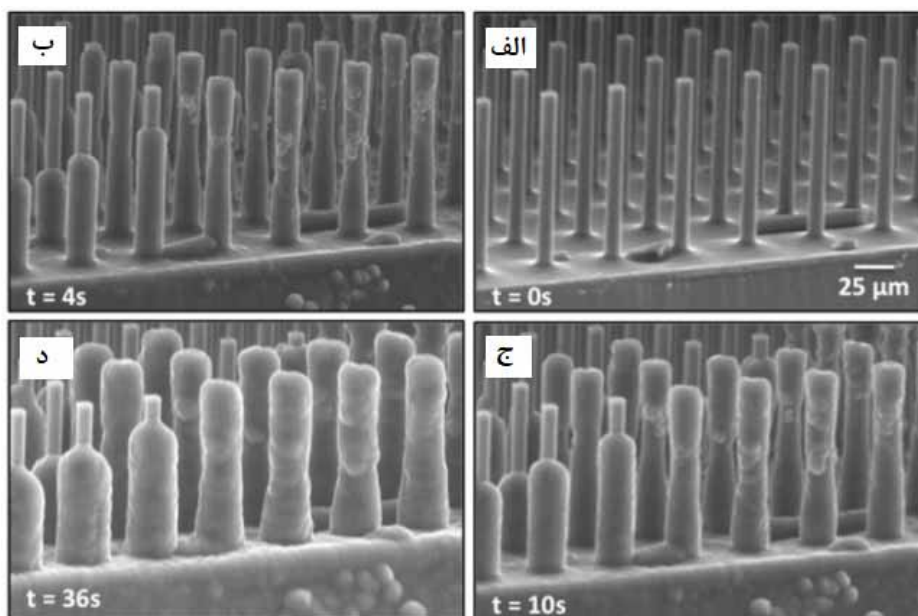
خواص ضدیخی بدلیل میعان آب بر روی نوک و بین پستی بلندی‌ها سطح به طور قابل توجهی در محیط مرطوب ضعیف‌تر می‌شود. شکل ۱۵ (الف) نشان می‌دهد که چگونه مقدار زاویه تماس کاهش و مقدار پسماند زاویه تماس با زمان میعان افزایش یافته است. شکل ۱۵ (ب) نشان می‌دهد که تنش برشی چسبندگی یخ با زمان میعان افزایش یافته است، در حالی که زمان مورد نیاز برای یخ زدگی نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

اگر چه تشکیل یخ از قطرات آب فوق سرد یک مکانیزم مهم یخ زدگی است. تشکیل شبنم منجمد، چگالش مستقیم بخار آب به کریستال‌های یخ نیز باید در نظر گرفته شود. ورناسی و همکاران [۱۷] تشکیل شبنم منجمد بر روی سطوح فوق آبگریز را مورد مطالعه قرار دادند. جوانه زنی شبنم منجمد با کاهش دمای زیرلایه زیر نقطه انجماد و افزایش فشار بخار در محفظه آغاز می‌شود.

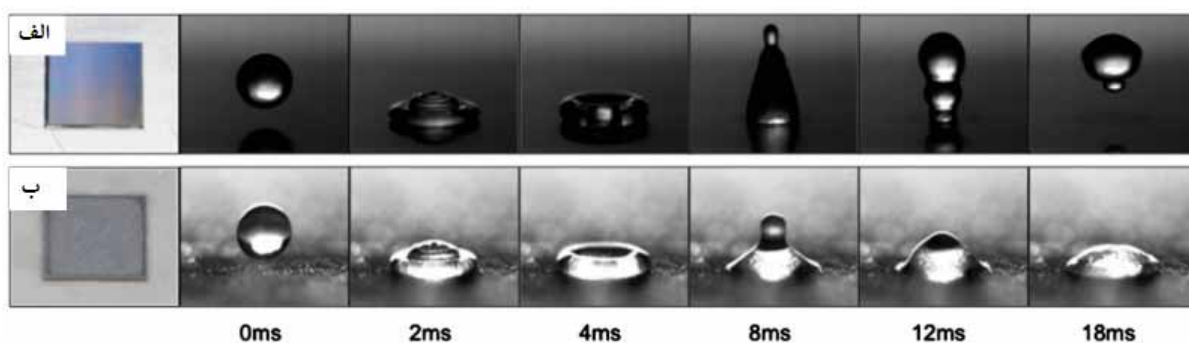


شکل ۱۵- (الف) مقادیر زاویه تماس (CA) و پسماند زاویه تماس (CHA) بر روی سطح فوق آبگریز پوشش داده شده FAS-17 به عنوان تابعی از زمان میعان آب. (ب) تنش برشی جدا شدن یخ (لوزی توپر) و زمان یخ زدگی (لوزی توخالی) بر روی همان سطح به عنوان تابعی از زمان میعان آب [۲۱].

تصاویر ESEM¹ نشان می‌دهد که جوانه زنی شبنم منجمد به جای اینکه در مکان‌های ارجح رخ دهد به طور غیر مشخص یا تصادفی بر روی سطوح رخ می‌دهد (شکل ۱۶). این به خاطر انرژی سطحی همگن است. بافت سطح پوشیده شده از شبنم یخ زده آبدوست هست چیزی که با استفاده از آزمون چسبندگی یخ تایید شد. شکل ۱۷ آزمایش برخورد قطره بر روی سطح فوق آبگریز خشک(الف) و پوشیده شده از شبنم یخ زده(ب) را نشان می‌دهد. بر روی سطح خشک، فشار مویی ضد ترشوندگی بیشتر از فشار ترشوندگی دینامیکی است. سطح فوق آبگریز پوشیده از شبنم یخ زده استحکام چسبندگی یخ بالاتری نسبت به سطح فوق آبگریز خشک نشان داد.



شکل ۱۶- تصاویر ESEM تشکیل شبنم منجمد بر روی سطوح فوق آبگریز ستون دار را نشان می‌دهد [۱۷].



شکل ۱۷- (الف) پوشش فوق آبگریز با سطح خشک (ب) پوشش فوق آبگریز با سطح پوشیده از شبنم یخ زده [۱۷].

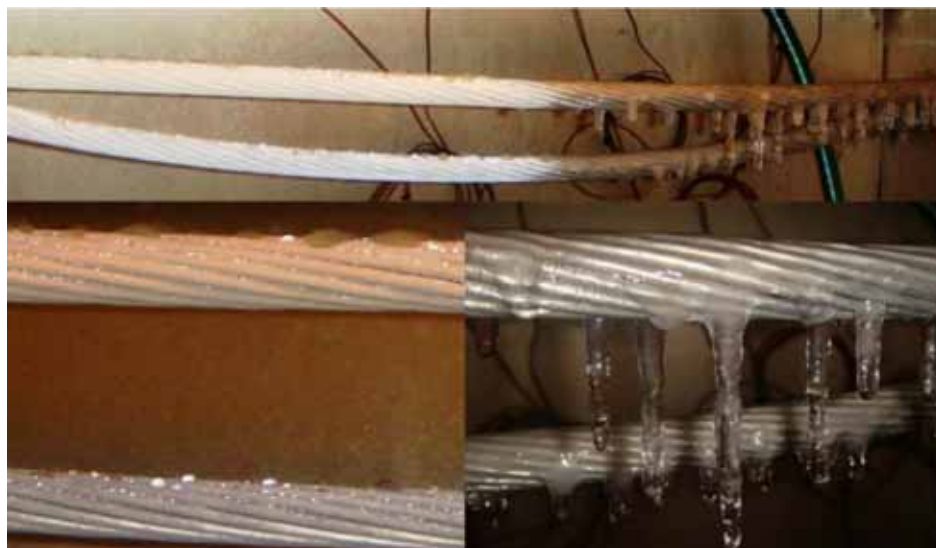
سطوحی با ساختار میکرو-نانو گزارش شده است که تا حدودی عملکرد بهتری در محیط‌های مرطوب نسبت به سطوح دیگر داشته است [۱۷] با وجود این نتایج در این بخش شک در مورد استفاده از بسیاری از پوشش‌های فوق آبگریز به عنوان سطوح ضد یخ را افزایش می‌دهد. در شرایط مرطوب، میعان آب یا تشکیل شبنم منجمد بین پستی بلندی‌های سطح نگرانی‌های عمده‌ای هستند که منجر به کاهش عملکرد ضد یخ پوشش‌های فوق آبگریز می‌شوند.

۶- کاربرد پوشش فوق آبگریز ضد یخ

چسبندگی بالای یخ به فلز و سطوح مختلف کارایی تجهیزاتی و سازه‌های صنعتی در صنایع مختلف از جمله توزیع برق را می‌تواند

¹ environmental SEM

به شدت کاهش دهد و یا باعث از بین رفتن این تجهیزات شود. در خطوط انتقال برق تشکیل شدن یخ بر روی این سازه‌ها یک مشکل بزرگی است که می‌تواند منجر به جرقه زدن عایق و پاره‌گی سیم‌ها و سقوط برج‌های انتقال برق شود. یکی از بهترین روش‌های جلوگیری از یخ زدگی خطوط انتقال برق ایجاد پوشش فوق آبگریز بر روی سطح آنها می‌باشد. همان طور که در شکل ۱۸ مشاهده می‌شود، با اعمال پوشش فوق آبگریز بر روی سیم‌های برق می‌توان از تشکیل یخ و توده‌ای شدن یخ بر روی آنها به خوبی جلوگیری کرد.



شکل ۱۸- جلوگیری از رشد پیوسته یخ روی خطوط انتقال برق با اعمال پوشش فوق آبگریز بر روی سطح آنها [۱].

یخبندان جوی هنگامی رخ می‌دهد که قطره‌های آب در اتمسفر روی اشیائی که به آنها برخورد می‌کنند یخ می‌زنند. این پدیده برای هواپیماها می‌تواند بسیار خطرناک باشد. زیرا یخ ایجاد شده آیرودینامیک سطح هواپیما را تغییر می‌دهد که می‌تواند خطر واماندگی هواپیما را در پی داشته باشد. علاوه بر این، یخ ایجاد شده بر روی بال هواپیما مانع از جریان صاف و عبور هوا از بال‌ها، که منجر به افزایش درگ^۱ (کشیدن) و کاهش توانایی ارتفاع گرفتن هواپیما می‌شود. [۵]. به همین دلیل سیستم‌های پشتیبانی در برابر یخ زدگی که یکی از مهم‌ترین آنها اعمال پوشش‌های فوق آبگریز بر روی بال‌ها، بدنه و شیشه می‌باشد، بخشی از اجزاء اصلی پرواز هستند.



شکل ۱۹- رشد شدید یخ بر روی بال‌های هواپیما [۲۲].

¹ drag

تشکیل یخ بر روی شیشه اتومبیل‌ها باعث کاهش دید راننده می‌شود و از طرفی انباشتگی یخ بر روی شیشه باعث ایجاد ترک و شکستگی شیشه اتومبیل خواهد شد. در هنگام تمیز کردن یخ از سطح شیشه باعث ایجاد خراش بر روی شیشه و کدر شدن آن می‌شود. با اعمال پوشش فوق آبگریز ضد یخ بر روی شیشه اتومبیل بسیاری از این مشکلات از بین می‌رود. همان طور که در شکل ۲۰ مشاهده می‌شود سمت راست شیشه که با پوشش فوق آبگریز پوشش داده شده است کاملاً شفاف است و هیچ گونه یخ یا برفک روی سطح شیشه تشکیل نشده است.



شکل ۲۰- اعمال پوشش فوق آبگریز ضد یخ بر روی شیشه اتومبیل باعث عدم تشکیل یخ بر روی سطح شیشه می‌شود [۲۳].

رشد پیوسته یخ بر روی توربین‌های بادی، باعث افزایش فشار روی پره‌ها می‌شود که می‌تواند روی ساختمان برج باعث بالا رفتن دامنه ارتعاشات شود و همچنین باعث عدم تعادل وزن ما بین پره‌ها می‌شود. پوشش‌های ضد یخ و راهبردهای یخ زدایی برای به حداقل رساندن این اثرات استفاده می‌شود. گرمایش پره‌ها به موازات استفاده از پوشش‌های فوق آبگریز ضد یخ با مصرف انرژی پایین‌تر راه قابل اعتمادی برای جلوگیری از اثرات یخ زدگی بر روی توربین‌های بادی است. همان طور که در شکل ۲۱ مشاهده می‌کنید به دلیل عدم استفاده از پوشش ضد یخ بر روی سطح پره توربین، انباشت قابل توجه یخ را مشاهده می‌کنیم که می‌تواند باعث خسارت‌های جبران ناپذیر شود.



شکل ۲۱- انباشت یخ بر روی پره یک توربین بادی [۲۴].

۷- نتیجه گیری

- در این مقاله به مطالعه نانو پوشش های فوق آبگریز ضد یخ و بررسی عوامل تاثیرگذار بر نحوه عملکرد و کاربرد این پوشش ها پرداخته شد. نتایج مهم حاصل از این مطالعات به طور مختصر در زیر آورده شده است.
- پوشش های فوق آبگریز ضد یخ یک روش مقرون به صرفه با عملکرد بالا برای جلوگیری از یخ زدگی می باشند.
 - ساختارهای سلول فشرده مانند ساختار لانه زنبوری به دلیل حبس هوا در بین خود در فشارهای بالا بهترین خواص دفع یخ را دارند.
 - در سطوح فوق آبگریز هوای به دام افتاده زیر یک قطره آب باعث تاخیر در انجماد می شود
 - خواص دفع یخ با افزایش سیکل های یخ زدگی/یخ زدایی، به دلیل آسیب ساختار سطح و افزایش سطح تماس یخ-جامد، بدتر می شود.
 - در شرایط مرطوب، میعان آب بین پستی بلندی های سطح منجر به کاهش عملکرد ضد یخ پوشش های فوق آبگریز می شود.

مراجع

- [1] S. Frankenstein, A.M. Tuthill, Ice adhesion to locks and dams: past work; future directions? Journal of Cold Regions Engineering 16 (2002) 83-96.
- [2] A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate. Advanced Materials 11 (1999) 1365-1368.
- [3] J. Dow, Understanding the stall-recovery procedure for turboprop airplanes in icing conditions, Flight Safety Digest. Flight Safety Foundation. pp (2005) 1-17.
- [4] A.I. Handbook, Civil Aviation Authority. Lower Hutt, New Zealand (2000).
- [5] L. Cao, A.K. Jones, V.K. Sikka, J. Wu, D. Gao, Anti-icing superhydrophobic coatings. Langmuir 25 (2009) 12444-12448.
- [6] S. Jung, M. Dorrestijn, D. Raps, A. Das, C.M. Megaridis, D. Poulikakos, Are superhydrophobic surfaces best for icephobicity? Langmuir 27 (2011) 3059-3066.
- [7] P. Tourkine, M. Le Merrer, D. Quéré, Delayed freezing on water repellent materials. Langmuir 25 (2009) 7214-7216.
- [8] M. M. Ahmad, A. Eshaghi, Fabrication of antireflective superhydrophobic thin film based on the TMMS with self-cleaning and anti-icing properties. Progress in Organic Coatings 122 (2018) 199-206.
- [9] M. He, H. Li, J. Wang, Y. Song, Superhydrophobic surface at low surface temperature. Applied Physics Letters 98 (2011) 093118.
- [10] J. Lv, Y. Song, L. Jiang, J. Wang, Bio-inspired strategies for anti-icing. ACS nano 8 (2014) 3152-3169.
- [11] M. He, J. Wang, H. Li, Y. Song, Super-hydrophobic surfaces to condensed micro-droplets at temperatures below the freezing point retard ice/frost formation. Soft Matter 7 (2011) 3993-4000.
- [12] R. Fillion, A. Riahi, A. Edrisy, A review of icing prevention in photovoltaic devices by surface engineering. Renewable and Sustainable Energy Reviews 32 (2014) 797-809.
- [13] M. Ruan, W. Li, B. Wang, B. Deng, F. Ma, Z. Yu, Preparation and anti-icing behavior of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates. Langmuir 29 (2013) 8482-8491.
- [14] S. Yang, Q. Xia, L. Zhu, J. Xue, Q. Wang, Q.-m. Chen, Research on the icephobic properties of fluoropolymer-based materials. Applied Surface Science 257 (2011) 4956-4962.
- [15] R. Jafari, R. Menini, M. Farzaneh, Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings. Applied Surface Science 257 (2010) 1540-1543.
- [16] M. Nosonovsky, V. Hejazi, Why superhydrophobic surfaces are not always icephobic. ACS nano 6 (2012) 8488-8491.
- [17] K. K. Varanasi, T. Deng, J.D. Smith, M. Hsu, N. Bhate, Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces. Applied Physics Letters 97 (2010) 234102.
- [18] D. Yu, Y. Zhao, H. Li, H. Qi, B. Li, X. Yuan, Preparation and evaluation of hydrophobic surfaces of polyacrylate-polydimethylsiloxane copolymers for anti-icing. Progress in Organic Coatings 76 (2013) 1435-1444.
- [19] F. Wang, C. Li, Y. Lv, F. Lv, Y. Du, Ice accretion on superhydrophobic aluminum surfaces under low-temperature conditions. Cold regions science and technology 62 (2010) 29-33.
- [20] L. Mishchenko, B. Hatton, V. Bahadur, J.A. Taylor, T. Krupenkin, J. Aizenberg, Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets. ACS nano 4 (2010) 7699-7707.
- [21] S. Kulnich, S. Farhadi, K. Nose, X. Du, Superhydrophobic surfaces: are they really ice-repellent? Langmuir 27 (2010) 25-29.
- [22] http://www.pilotfriend.com/safe/safety/icing_conditions.htm.
- [23] K. Knausgård, Superhydrophobic anti-ice nanocoatings, Institutt for konstruksjonsteknikk, (2012).
- [24] <http://www.pennenergy.com/articles/pennenergy/2014/12/wind-power-smart-anti-icing-system-for-rotor-blades.html>.