

ایجاد سطوح ابرآبگریز نانو ساختار بر روی آلیاژ آلومینیوم به روش

ساده اچ شیمیایی

محمد رضا عطار، احسان خواجه‌ویان، علی داودی

گروه مهندسی مواد - متالورژی صنعتی، دانشگاه فردوسی مشهد

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۲/۱۰ - پذیرش مقاله: ۹۷/۰۲/۱۹)

چکیده

در پژوهش حاضر، یک روش مبتکرانه، ساده و کم هزینه برای ایجاد سطح میکرو-نانوساختار ابرآبگریز بر روی آلیاژ آلومینیوم بدون مصرف برق پیشنهاد شد. زاویه تماس قطره آب بر روی سطح ابرآبگریز ایجاد شده 167.1° اندازه گیری شد. میکرو-نانوزبری‌های ایجاد شده در سطح به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده گردید. آنالیز شیمیایی سطح توسط آنالیز EDS صورت گرفت و حضور ترکیبات با زنجیره‌های کربنی مشخص گردید. تأثیر زمان اچ بر روی زاویه تماس نیز بررسی و بهترین زمان ۴ دقیقه اندازه گیری شد. محاسبه گردید که ۹۷ درصد سطح ابرآبگریز ایجاد شده که با قطره آب در تماس است، از هوا تشکیل شده است. تست خوردگی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که پس از ساخت سطح ابرآبگریز بر روی آلیاژ آلومینیوم، جریان خوردگی از $1.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $0.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ کاهش می‌یابد که بیانگر افزایش دو برابری عملکرد آن است. خاصیت خودتمیزشوندگی سطح ابرآبگریز به دست آمده بررسی شد. همچنین مشاهده گردید که سطح ایجاد شده توانایی دفع اکثر مایعات را داراست.

واژه‌های کلیدی: ابرآبگریز، نانوساختار، آلیاژ آلومینیوم، اچ شیمیایی، مقرون به صرفه، خودتمیزشوندگی، خوردگی.

Preparation of Nano-structure Superhydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy by Simple Immersion Chemical Etching Method

Mohammad Reza attar, Ehsan Khajaviyan, Ali Davoodi

Materials and Metallurgical Engineering Department, Ferdowsi University of Mashhad

(Received 30 April 2017, accepted 9 May 2018)

Abstract

In the present research, a novel simple cost-effective powerless method for fabrication of micro-nano structured superhydrophobic surface on aluminum alloy has been suggested. A contact angle of 167.1° was measured for water drop on superhydrophobic surface. Micro-nano roughness feature was observed by SEM images on the surface and chemical analysis of the surface revealed by EDS and showed the presence of carbon chains on the surface. The effect of etching time on water contact angle value was investigated and the optimum etching time of 4 min was reported. It was estimated that 97% of surface are contacted with air in aqueous solution. Potentiodynamic polarization test showed that the corrosion current density has been decreased on superhydrophobic surface from 1.4 to $0.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in compared with normal polished Al alloy surface. This indicates that the alloy lifetime has been increased two folds. Furthermore, self-cleaning character and repulsion capability of the surface against various common liquids was investigated experimentally.

Keywords: Superhydrophobic, Al 2024; Chemical Etching, Self-cleaning; Corrosion, Nano structure, cost-effective method.

E-mail of Corresponding author: a.davodi@um.ac.ir.

مقدمه

مقاومت خوردگی این سری آلیاژ، از طریق آبرگریز کردن سطح آن مطالعه صورت گرفته است، گروه ما تصمیم به ساخت سطوح ابرآبگریز بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ بمنظور بهبود مقاومت به خوردگی آن گرفت. در بین روش‌های ذکر شده مشکلاتی از قبیل استفاده از مواد اولیه گران قیمت، نیاز به تجهیزات پیشرفته و اضافی مانند دستگاه اولتراسونیک و در نتیجه عدم توانایی برای تولید در مقیاس صنعتی وجود دارد. در این مقاله، تیم ما با استفاده از روش ساده اچ شیمیایی و بهینه‌سازی آن و در عین حال بدون استفاده از تجهیزات پیشرفته و بدون مصرف برق، همچنین با استفاده از مواد اولیه بسیار ارزان قیمت، توانست گامی در جهت توانایی بیشتر برای صنعتی شدن ساخت این سطوح بردارد.

مواد و روش تحقیق

مواد اولیه

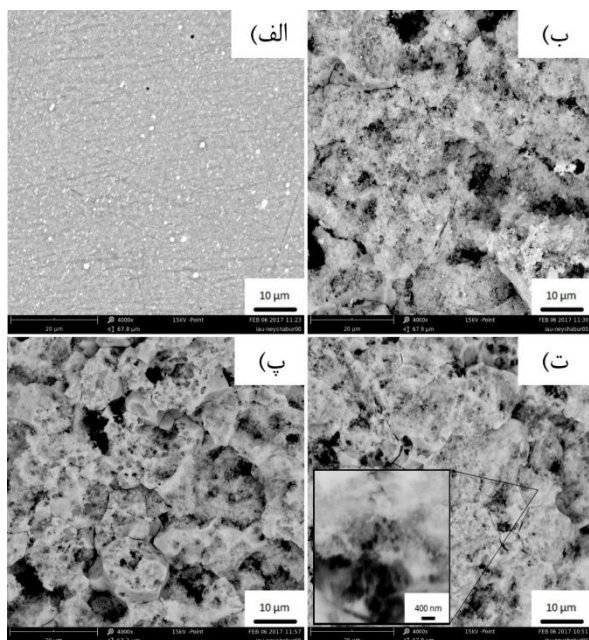
ورق آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ با ضخامت ۲ میلی‌متر بعنوان زیر لایه، مورد استفاده قرار گرفت. کلریدریک اسید، استناریک اسید، اتانول و آب دیونیزه نیز در آزمایش استفاده شد.

دست‌یابی به سطوح ابرآبگریز

ابتدا نمونه‌های آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ در ابعاد $1/5 \times 1/5 \times 0/2$ سانتی‌متر، به ترتیب با سمباده‌های ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ پولیش شدند. نمونه‌ها با آب مقطر و الکل شستشو شده و در هوا خشک شدند. سپس نمونه‌های آلیاژ آلومینیوم در محلول آبی هیدروکلریک اسید (به نسبت حجمی ۱:۱) برای مدت ۴ دقیقه مورد عملیات اچ قرار گرفتند. پس از شستشوی نمونه‌های اچ یافته با آب مقطر و خشک کردن کامل نمونه‌های اچ یافته، برای از بین بردن رسوبات اضافی تشکیل شده در مرحله اچ، نمونه‌ها در محلول آب و اتانول (به نسبت حجمی ۱:۱) شسته شدند. بعد از شستشوی کامل با آب مقطر، نمونه‌ها در محلول $0/005$ مولار استناریک اسید و اتانول برای مدت ۱ ساعت در دمای اتاق قرار داده شدند. در

در سال‌های اخیر استفاده از سطوح ابرآبگریز به سبب خواص منحصر به فردشان بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است [۱، ۲]. از جمله خواص منحصر به فرد سطوح آبرگریز می‌توان به سطوح ضد آب [۳]، پوشش تجهیزات دریایی [۴]، ضد خوردگی [۵]، ضد یخ زدگی و برف [۶]، خودتمیزشوندگی [۷] و کاهش ضربه اصطکاک [۸-۱۰] اشاره کرد. سطوح ابرآبگریز سطوحی نامیده می‌شوند که وقتی قطره آب بر روی آنها قرار می‌گیرند، زاویه تر شونده‌گی، بیشتر از 150° باشد و زاویه سرخوردگی آن از 10° کمتر باشد [۱۱]. پدیده ابرآبگریزی ابتدا در طبیعت و در برگ گیاه لوتوس مشاهده گردید [۱۲]. دانشمندان با مطالعه بر روی خواص این گیاه توانستند برای توجیه این پدیده تئوری‌هایی را مطرح کنند. از جمله این تئوری‌ها می‌توان به تئوری کاسی - بکستر اشاره کرد [۱۳]. بر اساس این تئوری زاویه تماس بین قطره آب و سطح ابرآبگریز به زبری سطح و انرژی سطح بستگی دارد. بر این اساس، هوا در حفرات سطح زیر به دام می‌افتد و به کمک یک سطح با انرژی سطحی پایین می‌توان به سطح ابرآبگریز رسید [۱۴]. از جمله راه‌هایی که تاکنون برای رسیدن به سطوح ابرآبگریز استفاده شده، می‌توان به روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی [۱۵] و الکتروشیمیایی [۱۶]، اچ شیمیایی در محیط‌های اسیدی و بازی [۱۷، ۱۸]، رسوب‌دهی الکتروفوریتیک [۱۹] و سل - ژل [۲۰] اشاره کرد. از طرفی آلومینیوم و آلیاژهای آن به سبب خواص فیزیکی و مکانیکی منحصر به فردشان مانند فراوانی زیاد، چگالی کم، رسانایی حرارتی و الکتریکی بالا، نسبت استحکام به وزن بالا و مقاومت بالا در برابر خوردگی، کاربردهای مختلفی در صنایع هوافضا، دریایی، الکتریکی، ساختمانی و... دارند [۲۱]. در این بین، آلیاژهای سری ۲۰۰۰ کاربرد گسترده‌ای در صنایع هوافضا دارند [۲۲] اما در بین آلیاژهای آلومینیوم یکی از ضعیف‌ترین آلیاژهای آلومینیوم در برابر خوردگی هستند و از آنجا که کمتر بر روی بهبود

بود، در این مرحله به طور کامل برطرف شده و سطح آلیاژ آلومینیوم روشن‌تر می‌شود. شکل ۱ د) تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه آلیاژ آلومینیومی ابرآگریز بعد از غوطه‌وری در استناریک اسید را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصویر مشخص است، زبری‌های سطحی استناریک اسید با تشکیل نانو ساختارها روی سطح آلیاژ آلومینیوم رسوب کرده است. هوا در بین این نانو ساختارهای سطحی حبس شده که این عامل اصلی ابرآگریزی سطح آلیاژ آلومینیوم است [۱۷، ۲۳].



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های آلیاژ آلومینیوم: الف) پولیش شده، ب) اچ یافته، پ) تمیز شده، ت) ابرآگریز.

ترکیب شیمیایی سطح

برای تشخیص ترکیب شیمیایی سطح آلیاژ آلومینیوم آنالیز EDS گرفته شد. شکل ۲ آنالیز عنصری سطحی نمونه‌های آلیاژ آلومینیوم پولیش شده و ابرآگریز را نشان می‌دهد. نتایج این آنالیز در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که مشخص است در نمونه پولیش شده عناصر آلومینیوم، مس و مقداری منیزیم اندازه‌گیری شد که نشان‌دهنده ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ است. بعد از عملیات اچ، شستشو در محلول آب و اتانول و غوطه‌وری در محلول

نهایت نمونه‌ها از محلول خارج شده در دمای اتاق خشک شدند.

مشخصه‌یابی

در این آزمایش برای عکس‌برداری از قطره‌های آب از میکروسکوپ دیجیتالی (AnyWay, 500x) و برای محاسبه زاویه تماس قطره‌ها با سطح نمونه‌ها از نرم‌افزار Solidwork 2015 استفاده شد. مورفولوژی سطح نمونه‌ها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDS, PHENOM, Prox model) مشاهده گردید.

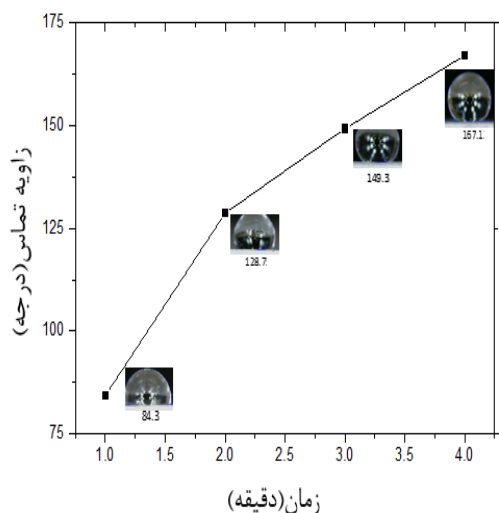
آنالیز سطحی و بررسی شیمیایی سطح نمونه‌ها نیز حین عکس‌برداری الکترونی و با آنالیز EDS انجام شد. برای بررسی مقاومت به خوردگی نمونه‌ها از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شد.

نتایج و بحث

مورفولوژی سطحی

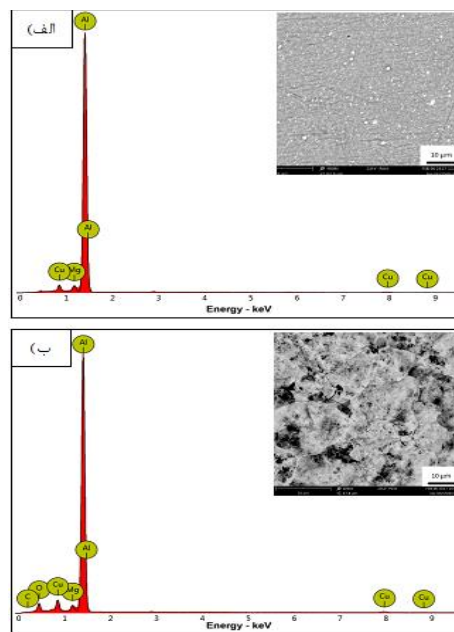
مورفولوژی سطحی نمونه‌ها که با میکروسکوپ الکترونی تصویربرداری شده، در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ الف) نشان‌دهنده سطح آلیاژ آلومینیوم بعد از عملیات پولیش است. در این شکل ذرات بین‌فلزی کنده شده از سطح آلیاژ آلومینیوم و خطوط مربوطه که در حین عملیات پولیش ایجاد شده، ملاحظه می‌گردد. شکل ۱ ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه آلیاژ آلومینیومی بعد از عملیات اچ در هیدروکلریک اسید به مدت ۴ دقیقه را نشان می‌دهد. در این تصویر زبری سطح در ابعاد میکرون که در حین عملیات اچ روی سطح آلیاژ آلومینیوم بوجود آمده است مشاهده می‌گردد. شکل ۱ پ) نشان‌دهنده سطح آلیاژ آلومینیوم اچ یافته بعد از عملیات شستشو در محلول آب و اتانول را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود رسوبات اضافی که در حین مرحله‌ی اچ به وجود آمده بود، حل شده و به کلی از بین می‌روند. در مقیاس ماکروسکوپی، تیرگی سطح آلیاژ آلومینیوم که در مرحله اچ بوجود آمده

نمونه ابرآبگریز و آب می‌شود و همین عامل مانع تر شدن سطح توسط آب می‌شود. بنابراین زبری سطح اهمیت بالایی در ساخت سطوح ابرآبگریز دارد. به همین دلیل تأثیر زمان اچ بر روی زاویه تر شوندگی بمنظور رسیدن به زبری مطلوب مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ نشان دهنده تأثیر زمان اچ بر زاویه تر شوندگی بعد از عملیات شستشو با آب و اتانول و غوطه‌وری در استتاریک اسید به مدت یک ساعت است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان اچ از یک دقیقه به چهار دقیقه زاویه تر شوندگی از 84.3° به 167.1° افزایش می‌یابد که این به دلیل افزایش زبری سطح در مرحله اچ است. در زمان‌های کمتر از ۴ دقیقه سطح به صورت کامل و یکنواخت اچ نمی‌شود و در نتیجه زبری ایجاد شده به مقداری که بتواند زاویه تر شوندگی را به میزان قابل توجهی افزایش دهد، نیست، لذا چسبندگی بین سطح و قطره آب زیاد بوده و زاویه سر خوردگی بیش از 80° است. بهترین زمان اچ بمنظور دست یافتن به زاویه تماس بالا و زاویه سر خوردگی پایین و در نتیجه دستیابی به سطح ابرآبگریز مطلوب، ۴ دقیقه محاسبه شد. در این حالت زاویه تماس قطره و سطح آلیاژ آلومینیوم 167.1° و زاویه سر خوردگی 30° اندازه‌گیری شد.



شکل ۳. نمودار تأثیر زمان اچ در هیدروکلریک اسید بر روی زاویه ی تر شوندگی آلیاژ آلومینیوم.

استتاریک اسید، وجود عنصر کربن به مقدار $4/9\%$ درصد در سطح نمونه ابرآبگریز مشاهده می‌شود که منشأ اصلی آن تشکیل نانو ساختارها در سطح آلیاژ آلومینیوم و تشکیل نانو رسوبات استتاریک اسید و استتارات آلومینیوم است [۱۰، ۱۷، ۲۳، ۲۴]. همچنین عنصر اکسیژن نیز در نمونه‌ی ابرآبگریز ملاحظه می‌شود که ناشی از تشکیل فیلم‌های اکسیدی فلزی بر روی سطح و همچنین وجود اکسیژن در ترکیب استتاریک اسید است.



شکل ۲. آنالیز عنصری EDS نمونه های آلیاژ آلومینیومی: (الف) پولیش شده، (ب) ابرآبگریز.

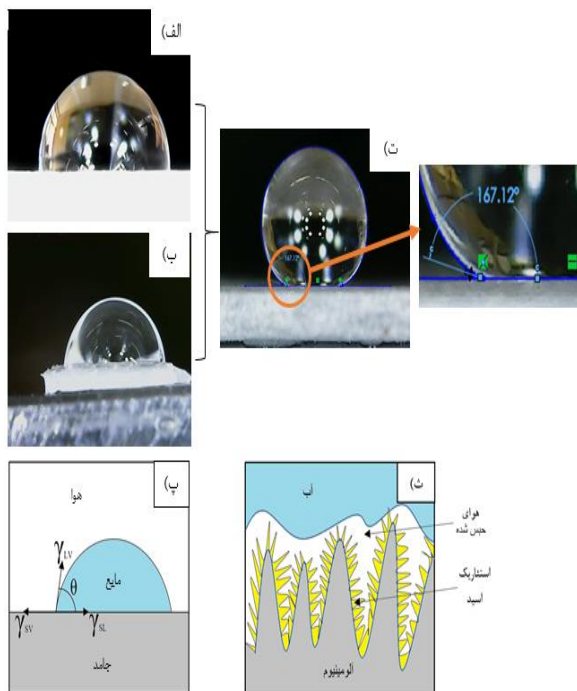
جدول ۱. عناصر موجود در نمونه های پولیش شده و ابر آبگریز و درصد هر کدام حاصل از آنالیز EDS

نمونه	آلومینیوم (%wt)	اکسیژن (%wt)	مس (%wt)	منیزیم (%wt)	کربن (%wt)
آلیاژ آلومینیوم پولیش شده	۹۴/۱	-	۳/۸	۲/۱	-
آلیاژ آلومینیوم ابرآبگریز	۷۹/۱	۹/۴	۴/۹	۱/۷	۴/۹

تأثیر زمان اچ بر زاویه تر شوندگی

همانطور که در شکل ۱ الف) مشاهده می‌شود تخلخل‌های تشکیل شده بر روی سطح باعث حبس شدن هوا بین سطح

تئوری ایجاد سطح ابرآگریز



شکل ۴. نمایش قطره‌ی آب بر روی (الف) آلیاژ آلومینیوم پولیش شده، (ب) استتاریک اسید، (پ) تصویر شماتیک قطره‌ی آب بر روی سطح صاف، (ت) قطره‌ی آب بر روی سطح ابرآگریز آلیاژ آلومینیوم، (ث) تصویر شماتیک قطره‌ی آب بر روی سطح ابرآگریز.

همان طور که مشخص است رسیدن به این زاویه ترشوندگی بسیار بالا با ایجاد زبری در ابعاد میکرو در عملیات اچ و همچنین تشکیل رسوبات استتاریک اسید بر روی میکرو زبری‌ها در ابعاد نانو بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم و در نتیجه حبس هوا در فصل مشترک بین آب و سطح جامد و در نتیجه قرار گرفتن قطره آب بر روی بسته‌های هوایی ایجاد شده در سطح، انجام می‌شود، لذا سطح ابرآگریز مخلوطی از ۲ ماده یعنی هوا و نانو رسوبات استتاریک اسید است که بر روی رفتار ترشوندگی و در نتیجه تغییر در زاویه ترشوندگی قطره آب تأثیر می‌گذارد. این ویژگی سطحی بر اساس تئوری کاسی-بکستر توضیح داده می‌شود [۱۳]. بر این اساس هرگاه سطح تماس از دو ماده متفاوت تشکیل شده باشد معادله یانگ درباره ترشوندگی را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\cos\theta_c = f(\cos\theta + 1) - 1 \quad (2)$$

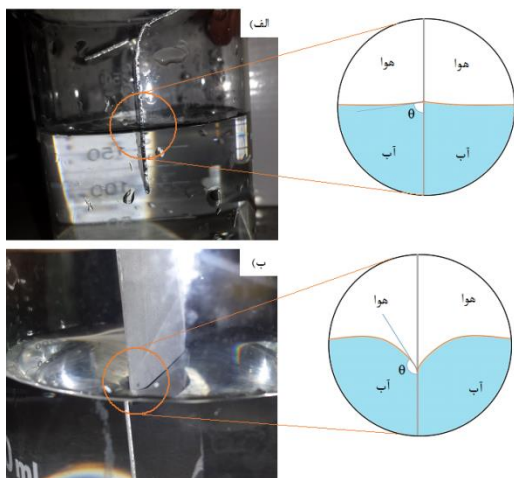
شکل ۴ نشان دهنده رفتار ترشوندگی قطره آب است. شکل ۴ الف) قطره آب بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم پولیش شده را نشان می‌دهد که زاویه ترشوندگی در این حالت 80° محاسبه شد. برای محاسبه کشش سطحی بین قطره آب و استتاریک اسید، مقداری از پودر استتاریک اسید (با دمای ذوب 60°C) را ذوب و روی سطح شیشه‌ای صاف ریخته و پس از انجماد استتاریک اسید، آن را برگردانده و قطره آب بر روی آن قرار داده شد و زاویه ترشوندگی بین سطح صاف استتاریک اسید و آب محاسبه گردید (شکل ۴ ب). بر این اساس زاویه ترشوندگی حدود 80° محاسبه شد [۲۵]. شکل ۴ الف) و شکل ۴ ب) به ترتیب نشان دهنده قطره آب بر روی سطح صاف آلیاژ آلومینیوم و استتاریک اسید هستند و به دلیل صافی سطح تماس از معادله یانگ پیروی می‌کنند [۲۶]. شکل ۴ پ) تصویر شماتیک قطره آب بر روی یک سطح صاف را نشان می‌دهد که از معادله یانگ تبعیت می‌کند:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

که γ_{sv} کشش سطحی بین فاز جامد و هوا، γ_{sl} کشش سطحی بین فاز جامد و مایع، γ_{lv} کشش سطحی بین فاز مایع و هوا و θ نیز زاویه ترشوندگی است. با توجه به مقدار کشش سطحی بین استتاریک اسید و هوا ($\gamma_{sv} = 22 \text{ Dynes/cm}$) [۲۷] و کشش سطحی بین آب و هوا ($\gamma_{lv} = 78 \text{ Dynes/cm}$) [۲۸] و همچنین با عنایت به زاویه ترشوندگی بین استتاریک اسید و آب ($\theta = 80^\circ$) انرژی سطحی بین استتاریک اسید و آب ($\gamma_{sl} = 81.5 \text{ Dynes/cm}$) محاسبه می‌شود. اما هنگامی که استتاریک اسید با ایجاد مورفولوژی زبر در ابعاد نانومتری و تشکیل نانو ساختار بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم رسوب می‌کند، زاویه ترشوندگی به $167/12^\circ$ افزایش می‌یابد (شکل ۴ ت). تصویر شماتیک مورفولوژی سطحی نمونه ابرآگریز آلیاژ آلومینیوم که در تماس با آب است، در شکل ۴ ث) نشان داده شده است.

غوطه‌وری

نوعی دیگر از نمایش زاویه ترشوندگی را می‌توان در شکل ۵ مشاهده کرد. شکل ۵ الف) و شکل ۵ ب) به ترتیب نشان دهنده غوطه‌وری نمونه‌های آلیاژ آلومینیوم بدون عملیات و نمونه ابرآبگریز است. فصل مشترک هر کدام از نمونه‌ها به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۵. نمایشی متفاوت از زاویه‌ی ترشوندگی با غوطه‌وری نمونه‌های الف) آلیاژ آلومینیوم معمولی و ب) آلیاژ آلومینیوم ابرآبگریز، در آب.

همان‌طور که در شکل مشخص است در نمونه آلیاژ آلومینیوم معمولی، زاویه ترشوندگی حدود 90° است (شکل ۵ الف). وقتی عملیات ابرآبگریز کردن روی نمونه انجام شد و زاویه ترشوندگی افزایش یافت، این عمل باعث فرورفتگی در فصل مشترک بین هوا، آب و سطح آلیاژ آلومینیوم می‌گردد. می‌توان دریافت که چگونگی تشکیل شکل فصل مشترک بین هوا، آب و آلیاژ آلومینیوم رابطه مستقیمی با زاویه ترشوندگی در شکل ۴ دارد. بر این اساس زاویه ترشوندگی در شکل ۵ الف) را با شکل ۴ الف) و زاویه ترشوندگی در شکل ۵ ب) را با شکل ۴ ت) می‌توان مقایسه کرد. فرو رفتگی آب در فصل مشترک نمونه ابرآبگریز، به دلیل زاویه ترشوندگی بسیار بالای آن است.

که در آن θ زاویه تماس قطره آب با سطح کاملاً صاف ماده جامد روی سطح ابرآبگریز (در اینجا استتاریک اسید) است که قبلاً اندازه‌گیری شد ($\theta = 80^\circ$). θ_c زاویه قطره آب بر روی سطح ابرآبگریز بوده که مقدار آن $167/1^\circ$ اندازه‌گیری شد (شکل ۴ ت). در این معادله f نسبت هوای حبس شده در سطح ابرآبگریز به کل سطح در تماس با مایع است. با جایگزینی مقادیر بالا در معادله (۲) می‌توان نسبت هوای حبس شده بر روی سطح ابرآبگریز ایجاد شده را محاسبه کرد ($f = 0.97$). این بدان معناست که ۹۷ درصد سطح ابرآبگریز که با قطره آب در تماس است را هوا و بقیه سطح را نانو رسوبات استتاریک اسید (شکل ۱ د) که بر روی میکرو زبری‌های آلیاژ آلومینیوم رسوب کرده، تشکیل داده‌اند. این در حالی است که رومئو و این نسبت را ۸۷٪ گزارش کرده است [۲۹]. دستیابی به سطوح ابرآبگریز، علاوه بر زبری سطح، به شیمی سطح نیز وابسته است. در حقیقت این ساختار زبر، بایستی توسط ماده‌ای ایجاد شود که انرژی سطحی کمی داشته باشد. دی.کی. سرکار [۲۵]، بدین منظور از اسیدهای چرب با شاخه‌های کربنی طولانی از جمله استتاریک اسید و میریستیک اسید استفاده کرد و نشان داد که بعد از ایجاد میکروزبری‌ها بر روی سطح، با غوطه‌وری در محلول کم‌کننده انرژی سطحی استتاریک اسید و تشکیل ترکیب استتارات آلومینیوم [۲۴] نانو ساختار بر روی میکروزبری‌های ایجاد شده سطحی، می‌توان به یک سطح ابرآبگریز مطلوب، با ساختار زبر در ابعاد نانو و انرژی سطحی کم رسید. علاوه بر زاویه تماس، زاویه سرخوردگی نیز برای یک سطح ابرآبگریز بسیار مهم است. ممکن است با وجود زاویه تماس بالا، قطره به سطح بچسبد و براحتی از روی آن سر نخورد که این برای کاربردهایی از قبیل خودتمیزشوندگی مطلوب نیست [۳۰]. اما سطح ابرآبگریز مهیا شده در این آزمایش علاوه بر زاویه تماس بسیار بالا، از زاویه سرخوردگی بسیار کمی برخوردار بود. این زاویه برای سطح ابرآبگریز آلیاژ آلومینیوم ایجاد شده، 3° اندازه‌گیری شد.

رفتار خودتمیزشوندگی

شکل ۶ نشان دهنده رفتار خودتمیزشوندگی نمونه آلیاژ آلومینیوم ابرآبگریز در مقایسه با نمونه آلیاژ آلومینیوم معمولی است. (شکل ۶ الف) تا (شکل ۶ ت) دو نمونه آلیاژ آلومینیومی که نمونه سمت راست در هر شکل نمونه‌ی ابرآبگریز و نمونه‌ی سمت چپ آلیاژ آلومینیوم معمولی است. بر روی سطح هر دو نمونه مقداری پودر گرافیت ریخته شده و نمونه‌ها مانند شکل در آب فرو رفته‌اند. (شکل ۶ الف) تا (شکل ۶ پ) هنگام فرورفتن نمونه‌ها و (شکل ۶ ت) تا (شکل ۶ ث) هنگام بیرون آوردن نمونه‌ها از داخل آب هستند. همان طور که مشخص است هنگام بیرون آوردن نمونه‌ها از آب، ذرات گرافیت همچنان به نمونه آلیاژ آلومینیوم معمولی چسبیده‌اند. این در حالی است که ذرات پودری گرافیت از نمونه ابرآبگریز کاملاً پاک شده‌اند.

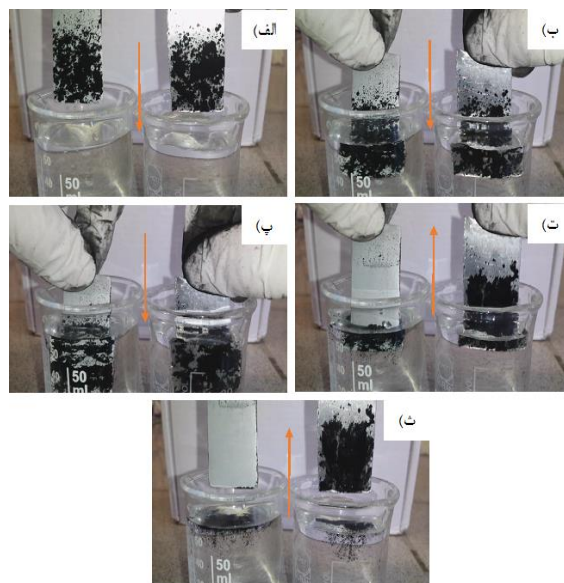
رفتار خوردگی

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های سطوح ابرآبگریز خاصیت ضد خوردگی آنها است. در این سطوح به علت تشکیل لایه واسطه هوا بین مایع و سطح [۵، ۸] سطح تماس آلیاژ آلومینیوم با محیط خورنده کاهش می‌یابد که این عامل باعث افزایش مقاومت آنها در برابر خوردگی می‌شود. منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های آلیاژ معمولی و ابرآبگریز درون محلول ۰/۳۵٪ نمک طعام اندازه‌گیری شده است (شکل ۷). نتایج این تست در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود جریان خوردگی آلیاژ آلومینیوم معمولی $1/4 \mu A/cm^2$ به دست آمد.

جدول ۲. نتایج به دست آمده از تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های مختلف آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴.

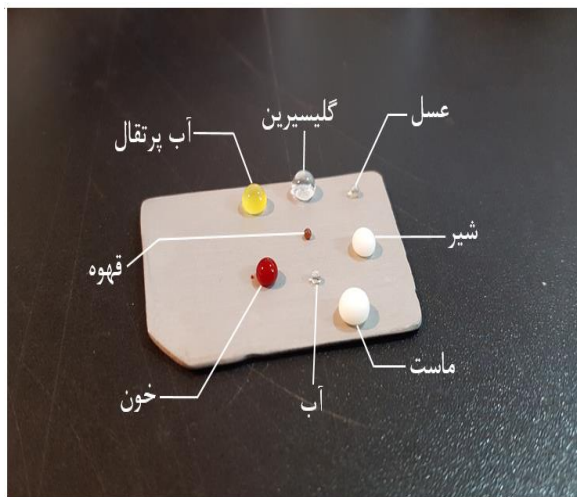
نمونه	شیب آندی (mV/dec)	شیب کاتدی (mV/dec)	پتانسیل خوردگی (mV)	جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)	مقاومت پلاریزاسیون ($K\Omega/cm^2$)
پولیش شده	۱۷۷/۴	۶۵/۷	-۶۴۲/۷	۱/۴	۲۰/۲
ابرآبگریز، ۵ ثانیه غوطه‌وری	۱۷۳/۹	۱۵۵/۶	-۵۲۳/۴	۱/۱	۲۷/۱
ابرآبگریز، ۱ ساعت غوطه‌وری	۱۱۱/۶	۱۱۰/۹	-۵۲۸/۵	۰/۷	۳۶/۱

پس از آبرگریز کردن آلیاژ آلومینیوم با غوطه‌وری در محلول استتاریک اسید به مدت ۵ ثانیه و یک ساعت، به ترتیب این مقدار به $1/1 \mu A/cm^2$ و $0/7 \mu A/cm^2$ کاهش می‌یابد. پتانسیل خوردگی در آلیاژ آلومینیوم معمولی $642 mV$ است که پس غوطه‌وری در محلول استتاریک اسید به مدت ۵ ثانیه و یک ساعت، مقدار افزایش آنها مانند یکدیگر است (جدول ۲). از طرفی مقاومت پلاریزاسیون آلیاژ آلومینیوم معمولی $20/2 K\Omega.cm^2$ محاسبه گردید. پس از غوطه‌وری در محلول استتاریک اسید به مدت ۵ ثانیه این مقدار به



شکل ۶. آزمایش خود تمیزشوندگی با غوطه‌وری نمونه‌های سمت راست: آلیاژ آلومینیوم معمولی و سمت چپ: آلیاژ آلومینیوم ابرآبگریز در آب (پودر سیاه رنگ گرافیت می‌باشد).

مشخص است تمام این مواد روی سطح آلیاژ آلومینیوم ابرآبگریز به شکل کره قرار گرفته‌اند.



شکل ۸. نمایش قطره های مختلف در ابعاد مختلف بر روی سطح آلومینیوم ابرآبگریز.

نتیجه گیری

در این مقاله از روشی نوین و بسیار کم هزینه اچ شیمیایی توسط هیدروکلریک اسید و غوطه‌وری درون محلول استتاریک اسید و بدون مصرف برق برای ابرآبگریز کردن آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ استفاده شد که نتایج زیر به دست آمد:

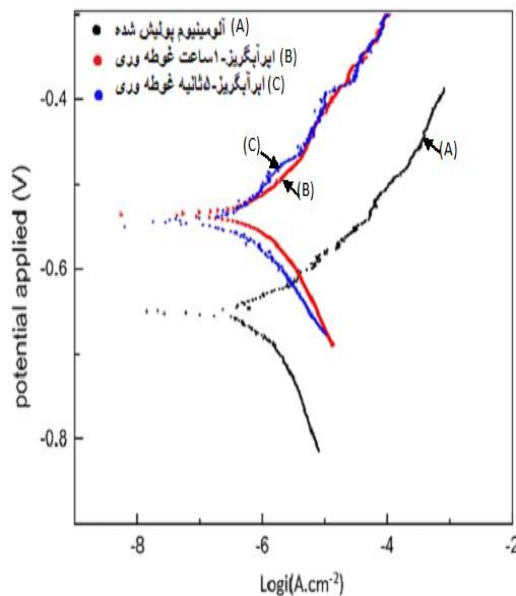
۱- زاویه ترشوندگی قطره آب بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم ۱۶۷/۱° درجه اندازه گیری گردید.

۲- نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز EDS حاکی از تشکیل نانوساختارهای ترکیبات حاوی زنجیره‌های کربنی بر روی میکروزبری‌های سطح آلیاژ آلومینیوم ایجاد شده در مرحله اچ، هستند.

۳- بهترین زمان اچ بمنظور ایجاد میکروزبری‌های مطلوب بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم، ۴ دقیقه محاسبه شد.

۴- عامل اصلی ایجاد خاصیت ابرآبگریزی، هوای حبس شده در سطح زبر ایجاد شده را بر بروی آلیاژ آلومینیوم گزارش شد و مشخص گردید که ۹۷ درصد سطح ابرآبگریز ایجاد

۲۷/۱ KΩ.cm و پس از غوطه‌وری به یک ساعت مقاومت آن به ۳۶/۱ KΩ.cm² افزایش می‌یابد (شکل ۷).



شکل ۷. نمودار پلاریزاسیون آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ و ابرآبگریز با زمان های متفاوت غوطه‌وری در محلول استتاریک اسید.

همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌های ابرآبگریز نسبت به نمونه آلیاژ آلومینیوم معمولی عملکرد مطلوب‌تری در محیط‌های خورنده دارند. با توجه به جدول ۲ با افزایش زمان غوطه‌وری درون محلول استتاریک اسید خواص خوردگی نمونه‌های ابرآبگریز بهبود می‌یابد. با توجه به اینکه جریان خوردگی در نمونه آلیاژ آلومینیوم ابرآبگریز به نصف کاهش یافته است، لذا می‌توان نتیجه گرفت عملکرد این آلیاژ، دو برابر افزایش می‌یابد.

قطره‌های مختلف

برای نشان دادن خاصیت ابرآبگریزی، قطره‌های مایعات دیگری نیز روی سطح آلیاژ آلومینیوم ابرآبگریز قرار داده شد. شکل ۸ بیانگر آزمایش قطرات مایعات مختلف بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم ابرآبگریز است. بر این اساس مایعات مختلفی شامل: گلیسرین، عسل، ماست، شیر، قهوه، آب پرتقال و خون در کنار آب مورد آزمایش قرار گرفت و همانطور که

7. B. Bhushan, Y.C. Jung, K. Koch, *Self-Cleaning Efficiency of Artificial Superhydrophobic Surfaces*, Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 25 (2009) 3240-3248.
8. H. Dong, M. Cheng, Y. Zhang, H. Wei, F. Shi, *Extraordinary drag-reducing effect of a superhydrophobic coating on a macroscopic model ship at high speed*, Journal of Materials Chemistry A, 1 (2013) 5886-5891.
9. G. McHale, M.R. Flynn, M.I. Newton, *Plastron induced drag reduction and increased slip on a superhydrophobic sphere*, Soft Matter, 7 (2011) 10100-10107.
10. P. Li, X. Chen, G. Yang, L. Yu, P. Zhang, *Fabrication and characterization of stable superhydrophobic surface with good friction-reducing performance on Al foil*, Applied Surface Science, 300 (2014) 184-190.
11. M. Li, J. Zhai, H. Liu, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu, *Electrochemical Deposition of Conductive Superhydrophobic Zinc Oxide Thin Films*, The Journal of Physical Chemistry B, 107 (2003) 9954-9957.
12. X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, Z. Wang, *Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application*, Journal of Materials Chemistry, 18 (2008) 633-21..
13. A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*, Transactions of the Faraday Society, 40 (1944) 546-551.
14. E. Bittoun, A. Marmur, *Optimizing superhydrophobic surfaces: criteria for comparison of surface topographies*, Journal of Adhesion Science and Technology, 23 (2009) 401-411.
15. Y. Liu, T. Tan, B. Wang, R. Zhai, X. Song, E. Li, H. Wang, H. Yan, *Fabrication of CdS films with superhydrophobicity by the microwave assisted chemical bath deposition*, Journal of colloid and interface science, 320 (2008) 540-547.
16. N. Xu, D.K. Sarkar, X.G. Chen, W.P. Tong, *Corrosion performance of superhydrophobic nickel stearate/nickel hydroxide thin films on aluminum alloy by a simple one-step electrodeposition process*, Surface and Coatings Technology, 302 (2016) 173-184.
17. M. Ruan, W. Li, B. Wang, Q. Luo, F. Ma, Z. Yu, *Optimal conditions for the preparation of superhydrophobic surfaces on al substrates using a simple etching approach*, Applied Surface Science, 258 (2012) 7031-7035.
- شده که با قطره آب در تماس است، را هوا تشکیل داده است.
- ۵- انرژی سطحی بین استتاریک اسید و آب ($\gamma_{st} = 8/5 \text{ Dynes/cm}$) محاسبه شد.
- ۶- تست خوردگی انجام شده توسط پلاریزاسیون نشان می‌دهد که پس از ساخت سطح ابرآبگریز بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴، جریان خوردگی از $1/4 \mu\text{A/cm}^2$ به $0/7 \mu\text{A/cm}^2$ کاهش می‌یابد که این موضوع حاکی از افزایش دو برابری عملکرد این آلیاژ است.
- ۷- خاصیت خودتمیزشوندگی سطح ابرآبگریز به دست آمده بررسی شد. همچنین مشخص گردید که سطح ایجاد شده توانایی دفع اکثر مایعات را داراست.

مراجع

1. R. Ramachandran, K. Sobolev, M. Nosonovsky, *Dynamics of droplet impact on hydrophobic/icephobic concrete with the potential for superhydrophobicity*, Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 31 (2015) 1437-1444.
2. Y. Lu, S. Sathasivam, J. Song, C.R. Crick, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, *Repellent materials. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil*, Science (New York, N.Y.), 347 (2015) 1132-1135.
3. E.C. Stancu, M.D. Ionita, S. Vizireanu, A.M. Stanciuc, L. Moldovan, G. Dinescu, *Wettability properties of carbon nanowalls layers deposited by a radiofrequency plasma beam discharge*, Materials Science and Engineering: B, 169 (2010) 119-122.
4. R.V. Honeychuck, T. Ho, K.J. Wynne, R.A. Nissan, *Preparation and characterization of polyurethanes based on a series of fluorinated diols*, Chemistry of Materials, 5 (1993) 1299-1306.
5. D.K. Sarkar, M. Farzaneh, *Superhydrophobic Coatings with Reduced Ice Adhesion*, Journal of Adhesion Science and Technology, 23 (2009) 121237-15.
6. S. Farhadi, M. Farzaneh, S.A. Kulinich, *Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces*, Applied Surface Science, 257 (2011) 6264-6269.

28. N. Vargaftik, B. Volkov, L. Voljak, *International tables of the surface tension of water*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 12 (1983) 817-820.
29. R. Wu, S. Liang, A. Pan, Z. Yuan, Y. Tang, X. Tan, D. Guan, Y. Yu, *Fabrication of nanostructured super-hydrophobic film on aluminum by controllable immersing method*, Applied Surface Science, 258 (2012) 5933-5937.
30. H.-J. Li, W.-Z. Fan, H.-H. Pan, C.-W. Wang, J. Qian, Q.-Z. Zhao, *Fabrication of "petal effect" surfaces by femtosecond laser-induced forward transfer*, Chemical Physics Letters, 667 (2017) 20-24.
18. N. Saleema, D.K. Sarkar, R.W. Paynter, X.G. Chen, *Superhydrophobic Aluminum Alloy Surfaces by a Novel One-Step Process*, ACS Applied Materials & Interfaces, 2 (2010) 2500-2502.
19. Y. Huang, D.K. Sarkar, X.-G. Chen, *Superhydrophobic nanostructured ZnO thin films on aluminum alloy substrates by electrophoretic deposition process*, Applied Surface Science, 327 (2015) 327-334.
20. Q. Li, Y. Yan, M. Yu, B. Song, S. Shi, Y. Gong, *Synthesis of polymeric fluorinated sol-gel precursor for fabrication of superhydrophobic coating*, Applied Surface Science, 367 (2016) 101-108.
21. L. Song-Mei, L. Bin, L. Jian-Hua, Y. Mei, *Corrosion resistance of superhydrophobic film on aluminum alloy surface fabricated by chemical etching and anodization*, Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 28 (2012) 1755-1762.
22. J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, R.L. McCreery, G.S. Frankel, *Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3*, Surface and Coatings Technology, 140 (2001) 51-57.
23. E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou, *Superhydrophobic perpendicular nanopin film by the bottom-up process*, Journal of the American Chemical Society, 127 (2005) 13458-13459.
24. S. Zheng, C. Li, Q. Fu, W. Hu, T. Xiang, Q. Wang, M. Du, X. Liu, Z. Chen, *Development of stable superhydrophobic coatings on aluminum surface for corrosion-resistant, self-cleaning, and anti-icing applications*, Materials & Design, 93 (2016) 261-270.
25. Y. Huang, D.K. Sarkar, X. Grant Chen, *Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties*, Applied Surface Science, 356 (2015) 1012-1024.
26. T. Young, *An essay on the cohesion of fluids*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 95 (1805) 65-87.
27. A.T. Gros, R.O. Feuge, *Surface and interfacial tensions, viscosities, and other physical properties of some n-aliphatic acids and their methyl and ethyl esters*, Journal of the American Oil Chemists Society, 29 (1952) 313-317.