



## سطوح ابرآبگریز و تاثیر آنها در کاهش خوردگی زیولایه های فلزی

هومن باقری<sup>۱</sup>، محمود علی اف خضرای<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>بخش مهندسی مواد دانشکده فنی مهندسی دانشگاه تربیت مدرس تهران (کارشناسی ارشد)

<sup>۲</sup> (استاد بار)

### چکیده

خوردگی در واقع پوسیدگی و یا تخریب یک ماده به دلیل انجام واکنش های شیمیایی و الکتروشیمیایی با محیط اطراف آن می باشد. به عبارت دیگر خوردگی، کنده شدن و از بین رفتن بخشی از فلز، ناشی از واکنش های شیمیایی می باشد. ایده سطوح آبرگریز فرصت های زیادی را در زمینه ممانعت از خوردگی برای فلزات و آلیاژها فراهم کرد. بر اساس خاصیت دفع آب آنها، پوشش های ابرآبرگریز یک متد مهم و موفق برای به تعویق انداختن تخریب لایه اکسیدی فلزات به وجود آوردند.

واژه های کلیدی: سطوح ابرآبرگریز؛ ترشوندگی؛ زاویه تماس؛ خوردگی.

<sup>1</sup> Bagherihooman@tmu.ac.ir

<sup>2</sup> Khazraei@tmu.ac.ir

## مقدمه

در سال ۱۹۹۷، دو گیاه شناس آلمانی، Barthlott و Neinhuis، با کمک میکروسکوپ SEM برای اولین بار ساختار دو مقیاسی میکرو و نانومتر بر روی برگ لوتوس را کشف کردند و همچنین به بررسی ترکیبات شیمیایی حاضر در آن پرداختند. این پژوهش انقلابی دو خط مشی مهم برای پژوهش گرانی که بر روی سطوح ابرآبگریز مطالعه می کنند به همراه آورده است. یکی زبر کردن سطح مواد با انرژی سطحی کم است و دیگری اصلاح و ایجاد ساختار زبر با موادی است که دارای انرژی سطحی کمی هستند. بعد از این کشف توسط این دو دانشمند آلمانی، تعداد فراوانی مقالات پژوهشی و دوره ای در باب سطوح ابر آبرگریز که به توضیح کاربردهای مختلف سطوح آبرگریز در زندگی حاضر می پردازد منتشر شد که از جمله ی این کاربردها می توان به پوشش های خود تمیز شونده شیشه ی جلوی اتومبیل، تجهیزات نوری، شیشه ی پنجره ها و پوشش های ضد مه و ضد خوردگی و رنگ اشاره کرد. در بسیاری از مقالات دوره ای و پژوهشی، مطلب معروف "اثر لوتوس" مورد بحث و بررسی قرار می گیرد و ساختار دوتایی میکرو/نانو مقیاس برگ لوتوس برای توسعه و ایجاد سطوح ابرآبگریز پیشنهاد شده است [۱].

## مواد و روش تحقیق

## ۱. ترشوندگی سطح

## ۱-۱. ترشوندگی روی سطح صاف

وقتی یک قطره مایع روی سطحی که به صورت فیزیکی و شیمیایی همگن است قرار گیرد (شکل ۱)، زاویه تماس قطره روی سطح صاف (یا زاویه تماس ذاتی  $\theta_{flat}$ ) می تواند با سه انرژی آزاد سطحی یعنی انرژی آزاد فصل مشترک جامد-هوا ( $\gamma_{sv}$ )، جامد-مایع ( $\gamma_{sl}$ ) و مایع-هوا ( $\gamma_{lv}$ ) با معادله یانگ مربوط شود.

$$\cos \theta_{flat} = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

معادله (۱): معادله یانگ

## ۱-۲. ترشوندگی روی سطح زبر

تأثیر زبری سطح روی ترشوندگی ابتدا با ونزل<sup>۱</sup> در سال ۱۹۳۶ و سپس کاسی و باکستر<sup>۲</sup> در ۱۹۴۴ بحث شد. ونزل پیشنهاد داد که وقتی سطح زبر می شود مساحت سطح موثر بیشتر شده که باعث می شود تا آب تمایل به

<sup>1</sup> Wenzel

<sup>2</sup> Cassie and Baxter

پخش شدن بیشتری روی سطح آب دوست نشان دهد تا تماس مایع و سطح را زیاد کند درحالی که گسترده شدن بر روی سطح آبگریز زیر کمتر می شود تا سطح تماس را کم کند. ارتباط بین زاویه تماس ظاهری ( $\Theta_{rough}$ ) روی سطح زبر و زاویه تماس ذاتی ( $\Theta_{flat}$ ) با معادله ونزل شرح داده شده است [۲].

$$\cos \theta_{rough} = r \cos \theta_{flat}$$

معادله (۲): معادله ونزل

که  $r$  فاکتور زبری است و به صورت نسبت سطح واقعی به سطح افقی تعریف می شود.

### ۳-۱. هیستریزیس زاویه تماس<sup>۱</sup>

به علاوه زاویه تماس که در حالت استاتیکی اندازه گیری می شود، پارامتر دیگری همچنین برای مشخص کردن ترشوندگی سطح نیاز است. هیستریزیس زاویه تماس تفاوت بین زاویه تماس پیشرو<sup>۲</sup> و پس رو<sup>۳</sup> است که به خاطر زبری و نامتجانس<sup>۴</sup> بودن سطح جامد است (شکل ۲) [۳].

### ۴-۱. زاویه تماس و مقاومت خوردگی

خوردگی فلزات در الکترولیت وابسته به واکنش های سطحی است و هر عاملی که باعث جدایی عوامل خورنده از سطح شود یا نرخ و مقدار واکنش را کم کند می تواند مقاومت به خوردگی را افزایش دهد. مانند بازدارنده ها یا که سطح تماس را کم می کنند یا پوشش ها که هم سطح را کم کرده وهم مقاومت را افزایش می دهند. از جمله این عوامل زاویه تماس آب روی سطح است. این پارامتر با روش های مختلفی مورد بررسی و آنالیز قرار گرفته اند و نتیجه در نهایت این بوده که پوشش های ابرآبگریز از خودگی فلز جلوگیری می کنند. شماتیک چگونگی ممانعت از خوردگی پوشش های ابرآبگریز، در مقابل یون خورنده کلرید را در شکل ۳ مشاهده می کنید [۴].

### نتایج و بحث

تأثیر ترشوندگی بر مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم بررسی شده است [۵]. به منظور آبگریز نمودن آلیاژ AZ91 منیزیم چهار نوع روش در مقاله Feng مورد بررسی قرار گرفته است که عبارتند از: اول سنباده زنی و پولیش و سپس چربی زدایی در استون و آب مقطر به روش آلتراسونیک، دوم اتچ کردن آلیاژ با اسید سولفوریک

<sup>1</sup> Contact angle hysteresis( cah)

<sup>2</sup> Advancing contact angles( $\theta_a$ )

<sup>3</sup> Receding contact angles( $\theta_r$ )

<sup>4</sup> Heterogeneity

رقیق شده، سوم و چهارم treat آلیاژ اتچ شده به ترتیب با نیترات نقره و مرکپتان دودسیل (DM)<sup>1</sup> سپس سطح آلیاژ را با اتانول تمیز کرده و در هوا و دمای اتاق خشک می‌کنیم. تفاوت اندازه زاویه‌های تماس را در شکل (۴) مشاهده نمایید. همانطور که در شکل پیداست تاثیر DM در آبگریز کردن بسیار بیشتر بوده و زاویه لغزش ۵ برای ما به ارمغان آورده است.

به منظور بررسی اثر پوشش‌های آبگریز بر روی رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم، از تست پلاریزاسیون تافل بهره می‌بریم. نتیجه نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلیاژ منیزیم با زاویه تماس‌های مختلف آزمایش شده در NaCl ۳/۵٪ در شکل (۵) گزارش شده است. ضمناً  $E_{COH}$  و  $I_{COH}$  به دست آمده از تست نیز در جدول (۱) گزارش شده است.

بر اساس نمودارهای شکل (۵) و داده‌های جدول (۱) پتانسیل خوردگی ( $E_{COH}$ ) آلیاژ منیزیم افزایش مثبت داشته در حالی که جریان خوردگی ( $I_{COH}$ ) به تدریج با افزایش زاویه تماس، کاهش می‌یابد. به طور کلی چگالی جریان خوردگی کمتر و یا پتانسیل خوردگی بیشتر متناظر است با نرخ خوردگی کمتر و مقاومت خوردگی بهتر [۶]. بنابراین نتایج نشان می‌دهد که نرخ خوردگی سریع آلیاژ منیزیم، با افزایش زاویه تماس با آب، کاهش می‌یابد. در نتیجه می‌توان چنین استنباط کرد که آلیاژ منیزیم با زاویه تماس بیشتر، مقاومت به خوردگی بهتری دارد، و آلیاژ منیزیم با خاصیت ابرآبگریزی دارای بهتری مقاومت به خوردگی در میان دیگر آلیاژهای منیزیم می‌باشد. بنابراین می‌شود نتیجه گرفت مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم را می‌توان با ابرآبگریز کردن سطح آن بهبود بخشید [۵].

بررسی اثر ابرآبگریزی بر خوردگی پوشش‌های نیکل و نیکل-کبالت توسط Khorsand و همکارانش انجام شد [۷، ۸]. شکل (۶) و (۷) منحنی‌های پلاریزاسیون تافل پوشش‌های نیکل، نیکل کبالت و زیرلایه مسی با آماده سازی پولیش مکانیکی در محلول NaCl ۳/۵٪ در دمای محیط را نشان می‌دهد. پارامترهای الکتروشیمیایی با استفاده از روش برونیابی تافل استخراج و در جدول (۲) نشان داده شده است. با توجه به شکل‌های (۶) و (۷) و داده‌های نشان داده شده در جدول (۲) مشاهده می‌شود که دانسیته جریان خوردگی هر دو نمونه در حالت فوق آبگریز نسبت به حالت فوق آبدوست به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است. ضمناً منحنی پلاریزاسیون تافل مربوط به زیرلایه مسی و پوشش نیکل کبالت اولیه، رفتار آنندی فعال از خود نشان می‌دهند. این در حالیست که پوشش‌های نیکل میکرو-نانو ساختار اولیه و پوشش نیکل کبالت ابرآبگریز، رفتار شبه روئین و پوشش ابرآبگریز نیکل رفتار روئین نشان می‌دهند. دانسیته جریان روئین پوشش ابرآبگریز نیکل

<sup>1</sup> Dodecyl Mercaptan

حدود  $0.06 \mu\text{A} / \text{cm}^2$  است که تقریباً ۱۰ برابر کمتر از پوشش نیکل اولیه و ۱۰۰ برابر کمتر از زیرلایه مسی می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که پوشش ابرآبگریز نیکل مقاومت به خوردگی بسیار خوبی در مقایسه با پوشش اولیه نیکل از خود نشان داده است. دانسیته جریان خوردگی پوشش فوق آب گریز نیکل-کبالت حدود  $0.08 \mu\text{A} / \text{cm}^2$  است که تقریباً ۱۰۰ برابر کمتر از پوشش نیکل-کبالت اولیه و زیر لایه مسی اولیه است. همچنین پتانسیل خوردگی با فوق آبگریز شدن سطح پوشش به سمت مقادیر نجیب شیفت پیدا کرده است. بهبود مقاومت خوردگی را می‌توان به وجود پستی و بلندهای سطح فوق آب گریز نسبت داد که باعث حبس هوا مابین فرورفتگی‌ها می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حضور فیلم فوق آبگریز روی سطحی که در معرض محلول خورنده قرار دارد، به میزان قابل توجهی می‌تواند از طریق هوای به دام افتاده در بین زیربهای روی سطح، تماس محلول با سطح را کاهش داده و از نفوذ آب و یونهای مهاجم کلراید ( $\text{Cl}^-$ ) به سطح زیرلایه که عامل پیشرفت خوردگی هستند، جلوگیری کند و در نهایت نقش حفاظتی بسیار موثری برای زیرلایه داشته باشد [۷، ۸].

Yuan و همکارانش بر روی رفتار خوردگی فیلم فلئوروپلیمر روی زیرلایه مس در محلول NaCl مطالعه کردند و در این راه از تست پلاریزاسیون تافل و EIS<sup>۱</sup> استفاده نمودند. آن‌ها مشاهده نمودند که پتانسیل خوردگی یک شیفت مثبت به سمت مقادیر نجیب‌تر داشته است (شکل ۸). به علاوه اندازه جریان خوردگی مس ابرآبگریز شده در مقایسه با مس بدون پوشش، درون محلول NaCl ۳/۵٪، به میزان ۱۲ برابر کمتر شده است [۶].

#### نتیجه گیری

روش‌های زیادی برای ساخت سطوح ابرآبگریز و شناسایی ویژگی‌های این سطوح وجود دارد. اما نتیجه همه آن‌ها یکسان بوده و آن نتیجه این است که سطوح ابرآبگریز موجب کاهش خوردگی زیرلایه‌های فلزی می‌شوند. و برای رسیدن به این هدف دو جنبه باید در نظر گرفته شود، اول اصلاح مورفولوژی سطحی و دوم کاهش انرژی سطحی با استفاده از مواد کاهش دهنده انرژی سطحی.

<sup>1</sup> Electrochemical impedance spectroscopy

## مراجع

1. Latthe, S.S., et al., *Superhydrophobic surfaces developed by mimicking hierarchical surface morphology of lotus leaf*. *Molecules*, 2014. **19**(4): p. 4256-4283.
2. Cao, L., *Superhydrophobic surface: Design, fabrication, and applications*. 2011, University of Pittsburgh.
3. Alam, W. and E. Donaldson, *Wettability*. Texas: Gulf Publishing company, 2008.
4. Jeong, C., *Nano-engineering of superhydrophobic aluminum surfaces for anti-corrosion*. 2013.
5. Feng, L., et al., *Fabrication and corrosion resistance of superhydrophobic magnesium alloy*. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2015. **120**(2): p. 561-570.
6. Xu, W., et al., *Rapid fabrication of large-area, corrosion-resistant superhydrophobic Mg alloy surfaces*. *ACS applied materials & interfaces*, 2011: (11)3. p. 4404-4414.
7. Khorsand, S., K. Raeissi, and F. Ashrafizadeh, *Corrosion resistance and long-term durability of super-hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process*. *Applied Surface Science*, 2014. **305**: p. 498-505.
8. Khorsand, S., et al., *Corrosion behaviour of super-hydrophobic electrodeposited nickel-cobalt alloy film*. *Applied Surface Science*, 2015.
9. Feng, L., et al., *Fabrication and corrosion resistance of superhydrophobic magnesium alloy*. *Applied Physics A*: p. 1-10.



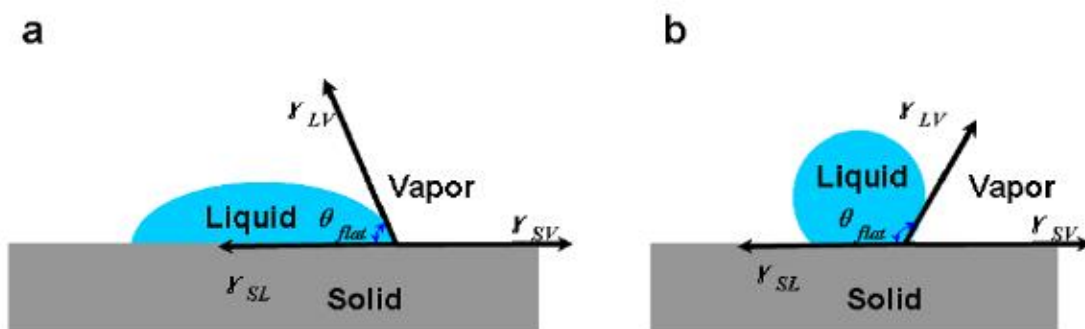
شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

جدول ۱: جریان و پتانسیل خوردگی در محلول  $\text{NaCl}$  ۳/۵٪ برای نمونه‌های با زاویه تماس متفاوت [۹].

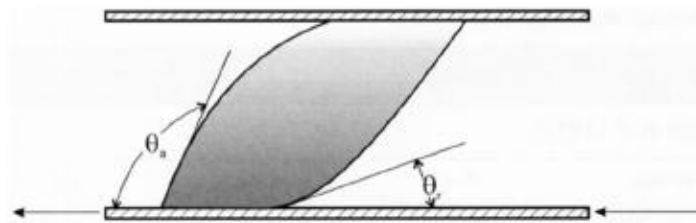
| Sample ( $^\circ$ ) | $E_{\text{corr}}$ (V/SCE) | $I_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )* $10^{-3}$ |
|---------------------|---------------------------|---|
| ۳۵                  | ۱/۴۸                      | ۱/۶۶  |
| ۸۵                  | ۱/۴۶                      | ۰/۸۶۹   |
| ۱۲۶                 | ۱/۴۵                      | ۰/۵۴۸   |
| ۱۵۴                 | ۱/۴۲                      | ۰/۴۹۹   |

جدول ۲: پارامترهای بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون Tafel [۷, ۸].

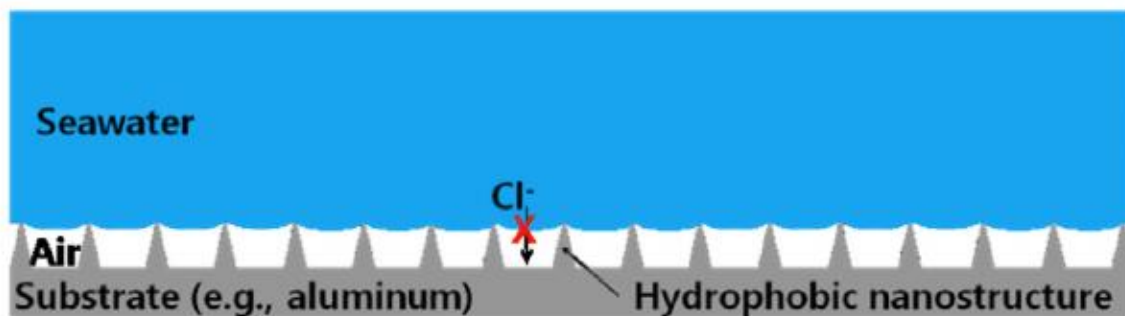
| نمونه                        | $i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $i_{\text{pass}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $E_{\text{corr}}$ (mV vs. Ag/AgCl) |
|------------------------------|---|---|------------------------------------|
| زیرلایه مسی                  | ۸   |   | ۱۸۰                                |
| نیکل میکرو نانو ساختار اولیه | ۰/۵   |   | ۲۳۰                                |
| پوشش ابرآبگریز نیکل          |   | ۰/۰۶  | ۱۴۰                                |
| پوشش ابرآبدوست نیکل کبالت    | ۸   |   | ۳۶۰                                |
| پوشش ابرآبگریز نیکل کبالت    | ۰/۰۸  |   | ۱۴۲                                |



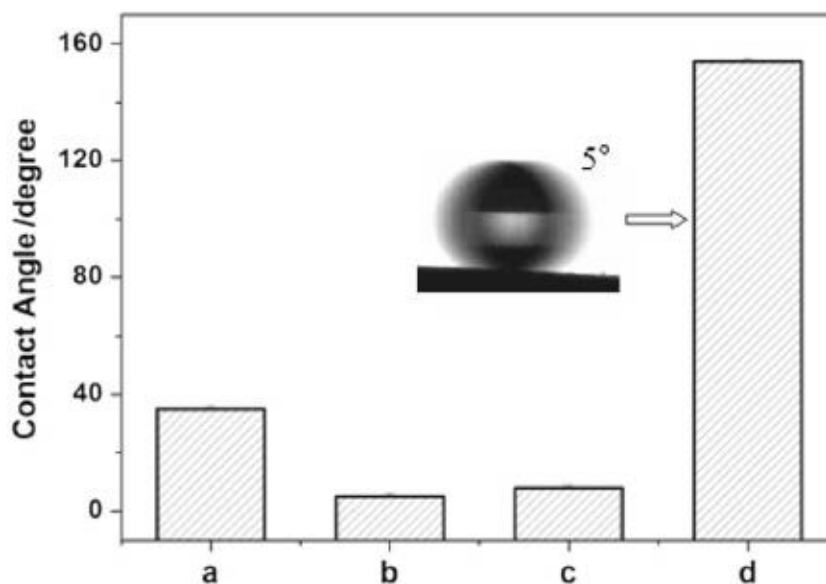
شکل ۱: (a) اگر زاویه تماس  $> 90^\circ$  باشد سطح ذاتی آب دوست، و (b) اگر زاویه تماس  $< 90^\circ$  باشد سطح ذاتی آبگریز است [۲].



شکل ۲: زاویه تماس پیشرو و  $\theta_r$  زاویه تماس پس روی یک قطره مایع بین یک صفحه بالایی ثابت و صفحه پایینی متحرک، است [۳].

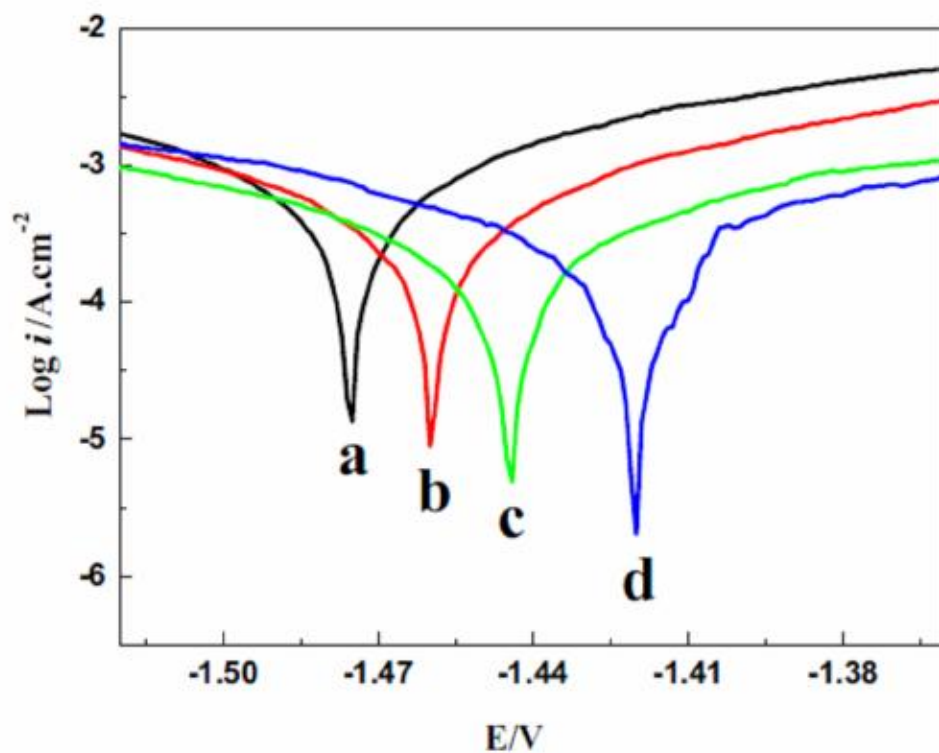


شکل ۳: شماتیک چگونگی ممانعت خوردگی سطوح ابرآبگریز. سطح میکرو/نانوساختار سطوح ابرآبگریز یک فصل مشترک کامپوزیت با آب تشکیل می‌دهد که می‌تواند هوا را در خود حبس کند [۴].

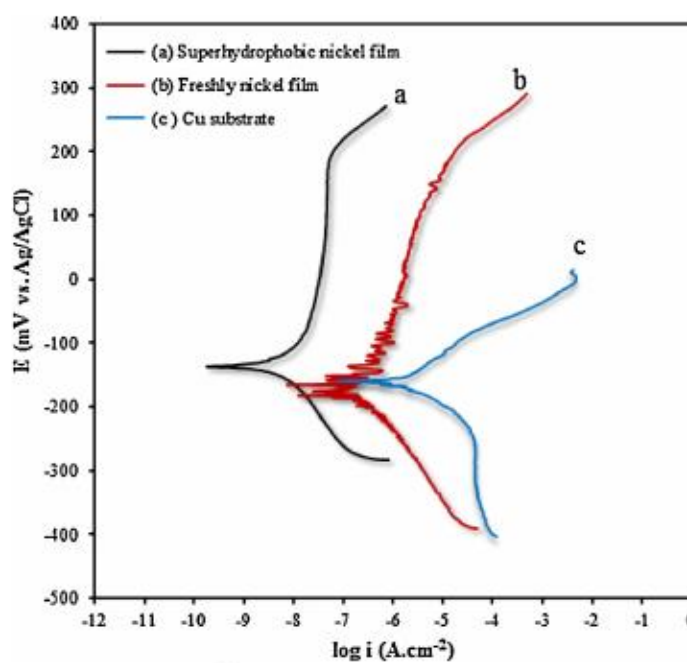


شکل ۴: زاویه تماس آلیاژ AZ91 پس از مراحل مختلف (a) پولیش و پاکسازی (b) اتچ با اسید (c) treat با  $AgNO_3$  (d) treat با DM [۵].



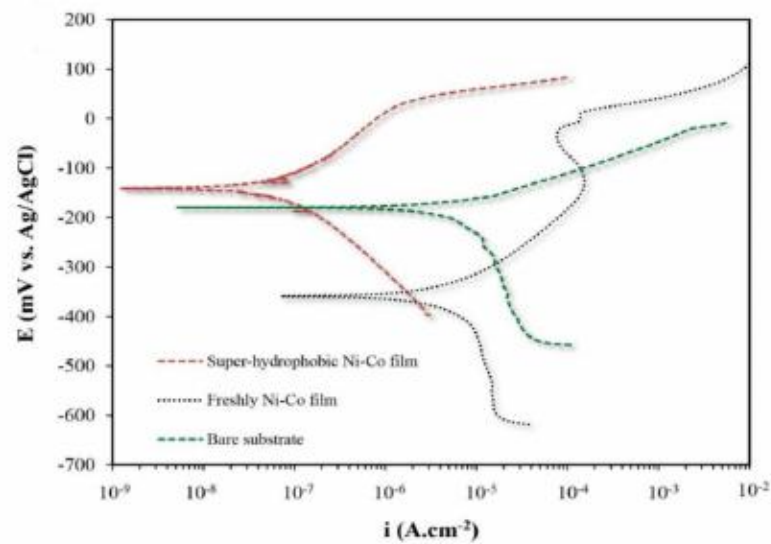


شکل ۵: نمودارهای تافل AZ91 با زوایدهای تماس متفاوت (a) ۳۵' (b) ۸۵' (c) ۱۲۶' (d) ۱۵۴' [۵].



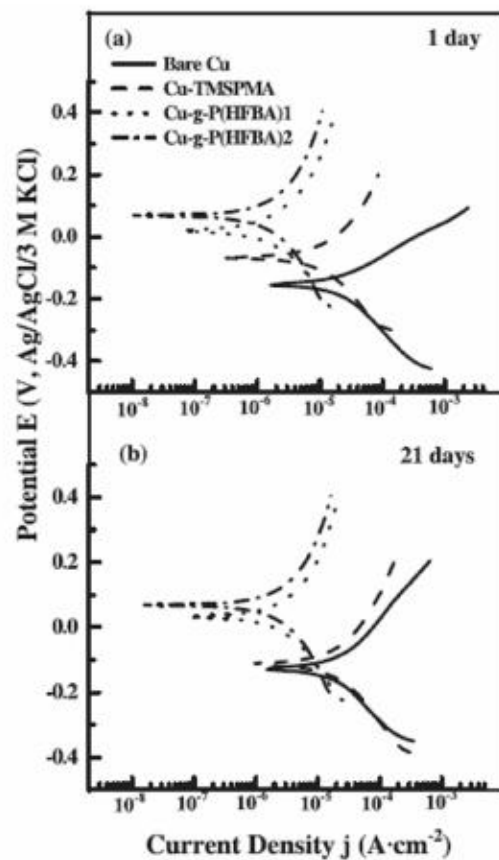
شکل ۶: منحنی پلاریزاسیون تافل مربوط به نمونه‌های مختلف فیلم نیکل و زیرلایه مس بدون پوشش در محلول

[۷] NaCl ۳/۵٪



شکل ۷: منحنی پلاریزاسیون تافلی مربوط به نمونه‌های مختلف فیلم نیکل-کبالت و زیرلایه مس بدون پوشش در محلول

[ $\lambda$ ] NaCl % ۳/۵



شکل ۸: نمودار پلاریزاسیون تافل برای مس بدون پوشش، Cu-TMSPMA، Cu-g-P(HFBA)1 و Cu-g-P(HFBA)2

پس از قرار گرفتن در معرض محلول NaCl ۳/۵٪ به مدت (a) ۱روز و (b) ۲۱روز [۶].