

اثر حکاکی شیمیایی، آندایزینگ و ایجاد حالت فوق آبگریزی بر رفتار خوردگی آلومینیوم

الهام عربلو، اکبر اسحاقی، حسین صالحی، عباسعلی آقایی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران

چکیده

در این پژوهش سطوح فوق آبگریز روی آلومینیم خالص (۹۹/۲٪) با استفاده از دو روش حکاکی شیمیایی و آندایزینگ تک مرحله‌ای و پردازش با مواد دارای انرژی سطحی کم ایجاد شد. پس از ایجاد زبری یکنواخت بر روی سطوح، اصلاح‌سازی سطح با پرفلوئوراکتیل-تری کلروسیلان (PFTS) انجام شد. ترشوندگی توسط آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس قطره (WCA) و مورفولوژی پوشش با میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بررسی گردید. ترکیب شیمیایی سطح توسط طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR) شناسایی شد. خاصیت خودتمیزشوندگی با پودر زغال مورد بررسی قرار گرفت. رفتار خوردگی با استفاده از آزمون پلاریزاسیون تافل و مه نمکی ارزیابی شد. نتایج زاویه تماس آب نشان داد که زبری سطح در اثر آندایزینگ و اچ شیمیایی موجب کاهش زاویه تماس به 15° و 24° شده و پس از اصلاح سطوح، زاویه تماس به 157° و 153° افزایش یافت. پس از اصلاح‌سازی سطح نمونه آندایز شده دارای مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به نمونه حکاکی شده می‌باشد. همچنین نمونه آندایز شده پردازش شده دارای خاصیت خودتمیزشوندگی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فوق آبگریزی، آندایزینگ، حکاکی شیمیایی، پلاریزاسیون تافل، خودتمیزشوندگی.

The effect of chemical etching, anodizing and creating a super-hydrophobic state on the corrosion behavior of aluminum

Elham Arablo, Akbar Eshaghi, Hossein Salehi, Abas ali Aghaei

Department of Materials Engineering, Malek- Ashtar University of Technology, Iran

Abstract

In this research, super-hydrophobic surfaces were made on pure aluminum (92%) using two methods of chemical etching, and one-step anodizing and modification with materials with low surface energy. After creating a uniform roughness on the surfaces, surface modification was done with perfluoroactyltrichlorosilane (PFTS). The wettability was investigated by measuring the drop contact angle (WCA) and the morphology of the coating with a field emission scanning electron microscope (FESEM). The chemical composition of the surface was detected by Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). The self-cleaning property with coal powder was investigated. Corrosion behavior was evaluated using Tafel polarization test and salt fog. The results of the water contact angle showed that the surface roughness due to anodizing and chemical etching reduced the contact angle to 15° and 24° , and after modifying the surfaces, the contact angle increased to 157° and 153° . After modifying the surface of the anodized sample, it has higher corrosion resistance than the etched sample. The final coating is self-cleaning.

Keywords: superhydrophobicity, anodizing, chemical etching, TOEFL polarization, self-cleaning.

E-mail of Corresponding author: eshaghi.akbar@gmail.com

مقدمه

اگرچه ساخت سطوح فوق آبگریز آسان است، اما به دلیل کشش سطحی کم روغن‌ها، ایجاد سطح فوق آبگریز یک چالش است. فلئوروسیلان‌ها به دلیل داشتن انرژی سطحی پایین نسبت به حلال‌های آلی و روغن‌ها عمدتاً برای توسعه سطوح فوق مایع‌گریز استفاده می‌شوند [۱۲]. لی و همکارانش سطح فوق آبگریز را توسط اکسیداسیون آندی و خودمونتاژ^۱ ساختند. تأثیر چگالی جریان اکسیداسیون آندی و زمان خودمونتاژ مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه اندازه‌گیری الکتروشیمیایی نشان داد که عملکرد ضد خوردگی آلومینیم توسط فیلم فوق آبگریز خودمونتاژ افزایش یافته است [۱۳].

واین و همکارانش، پوشش فوق آبگریز روی آلیاژ آلومینیم با استفاده از حکاکی شیمیایی و اصلاح سطح ساختند. آلیاژ آلومینیم توسط حفره‌های اچ و سطح نسبتاً زبرتر از سطح بدون اصلاح پوشانده شده بود. سطح فوق آبگریز اصلاح شده توسط فلئوروسیلان به‌طور قابل توجهی مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیم با زاویه تماس آب ۱۶۱ درجه را بهبود بخشیده است. داده‌های الکتروشیمیایی نشان داده بود که سطح فوق آبگریز مقاومت به خوردگی آلومینیم و آلیاژهای آن را افزایش می‌دهد. ساختار میکرو/نانو ساخته شده توسط اچ شیمیایی نیاز به فوق آبگریز بودن سطح را برطرف می‌کرد [۱۴]. ژانگ و همکارانش، از روش ساده‌ی حکاکی کردن قطره‌ای و اصلاح شیمیایی، برای ساخت یک سطح آلومینیم فوق آبگریز با زاویه تماس آب ۱۵۶° و زاویه لغزش ۵° استفاده کردند. آزمون پایداری حرارتی نشان داد که نمونه‌های آلومینیم قابلیت آبگریزی خود را در دمای ۱۰۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد حفظ کردند. همچنین نتایج نشان داد که سطح آلومینیم فوق آبگریز دارای مقاومت به خوردگی و خودتمیزشوندگی خوبی می‌باشد [۱۵]. واینگ و همکارانش، سطح فوق آبگریز ضد

آلومینیم و آلیاژهای آن به‌طور گسترده در معماری، اتومبیل و صنایع دریایی هم از نظر فنی و هم از نظر اقتصادی مورد استفاده قرار می‌گیرند. آلومینیم به علت وزن کم، هدایت حرارتی و الکتریکی برتر و مقاومت به خوردگی عالی از با اهمیت‌ترین مواد صنعتی است [۱]. آلومینیم و آلیاژهای آن فعال هستند و بدون شک یکی از مهمترین موضوعات استفاده این فلزات در صنعت مشکلات خوردگی‌شان است که سالانه هزینه‌های زیادی را به دنبال دارد. به منظور بهبود مقاومت به خوردگی آلومینیم فناوری اصلاح سطح در سال‌های اخیر به سرعت توسعه یافته است [۲]. اصلاح سطح آلومینیم به‌طور کلی شامل حکاکی شیمیایی، اکسید آندی، پوشش و غیره است [۳]. گزارش شده است که نمونه‌های اصلاح شیمیایی شده که دارای خاصیت فوق آبگریزی هستند، می‌توانند مقاومت به خوردگی آلومینیم را افزایش دهند. عملکرد فوق آبگریزی حاصل از آن به اثرات ترکیب ساختار میکرو/نانو روی سطح آلومینیم و اصلاح با مواد دارای انرژی سطحی پایین می‌باشد [۴].

فوق آبگریزی به این صورت تعریف می‌شود که زاویه تماس آب بیشتر از ۱۵۰ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۱۰ درجه هم برای آب و هم برای روغن باشد. این سطوح از طبیعت از جمله برگ نیلوفر آبی الهام می‌گیرند [۵]. این موارد به دلیل خاصیت خودتمیزشوندگی، ضدپ خوردگی، ضدیخ و... مورد توجه قرار می‌گیرند [۶]. روش‌های مختلف مانند حکاکی شیمیایی [۷]، آندایزینگ [۸]، رسوب بخار شیمیایی [۹]، غوطه‌وری [۱۰]، سل-ژل [۱۱] و روش‌های دیگر برای ساخت سطوح فوق آبگریز و فوق روغن‌گریز استفاده شدند.

1- Self-Assembled

سطح آلومینیم ایجاد شد. PFTS به دلیل توانایی آن در تشکیل تک لایه خودمونتاژ مورد استفاده قرار گرفته است.

مواد و روش آزمایش

در این تحقیق از آلومینیم ۱xxx به عنوان زیرلایه استفاده شده است. ترکیب شیمیایی زیرلایه آلومینیم در جدول ۱ نشان داده شده است. پرفلوئوراکتیل-تری کلروسیلان (PFTS، ۹۷٪) محصول شرکت Aldrich برای کاهش انرژی سطحی استفاده شد. هیدروکلریک اسید ۳۷wt.% تهیه شده از Merck و سولفوریک اسید ۹۸٪ استفاده شد. تمام محلول‌های الکترولیتی آبی مورد استفاده در اینجا با استفاده از آب دو تقطیره انجام شده است.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی آلومینیم ۱xxx

عنصر	Mg	Mn	Fe	Si	Al
درصدوزنی	۰/۰۶	۰/۱۰۴	۰/۳۱۸	۰/۱۴۵	۹۹/۲

نمونه‌های آلومینیم به صورت مستطیلی شکل با ابعاد $50 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$ برای آندایزینگ و $30 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$ برای حکاکی شیمیایی تهیه شدند. جهت پولیش از کاغذ سنباده ۴۰۰-۲۵۰۰ استفاده شدند. سپس با آب مقطر و الکل شسته شدند تا آلودگی‌های سطح از بین برود. برای ایجاد خاصیت فوق‌آبگریزی روی سطح آلومینیم از ترکیب زبری سطح و اصلاح سطح استفاده شد. زبری سطح به دو روش حکاکی شیمیایی و آندایزینگ ایجاد شد. قبل از حکاکی شیمیایی و آندایزینگ برای فعال شدن سطح آلومینیم باید برخی کارها انجام شود. بدین منظور نمونه‌ها در محلول ۵ درصد وزنی هیدروکسید سدیم به مدت ۲ دقیقه و سپس به مدت ۲ دقیقه

خوردگی روی آلیاژ آلومینیم ساختند. در این پژوهش آلیاژهای آلومینیم با خاصیت مقاومت به خوردگی عالی با استفاده از حکاکی شیمیایی، اکسیداسیون آندی و اصلاح‌ساز PTES ساخته شدند. نتایج نشان داد که بعد از پردازش شیمیایی سطح، در چگالی جریان اکسیداسیون آندی ۵ آمپر زاویه تماس آب به ۱۵۶ درجه رسید. پتانسیل خوردگی از 304 mV برای آلیاژ آلومینیم بدون اصلاح به 1189 mV برای نمونه آندایز شده افزایش مثبت داشت. تک لایه خودمونتاژ PTES مقاومت به خوردگی بسیار عالی در مقایسه با آلیاژهای آلومینیم بدون اصلاح نشان داده، که علت آن لایه اکسید آندی و فوق‌آبگریزی سطح آنها است [۱]. ژانگ و همکاران، به بررسی روش ساخت سریع و آسان سطح فوق-آبگریز مکانیکی قوی بر روی فویل آلومینیم پرداختند. این کار یک روش ساده برای ساخت سطوح فوق‌آبگریز روی فویل آلومینیم از طریق الکتروشیمیایی آندایز میدان بالا در محلول آبی اکزالیک اسید گزارش می‌کند. این سطوح پس از اصلاح با محلول فلئوروسیلان قابلیت فوق‌آبگریزی را نشان می‌دهد. حداکثر زاویه تماس آب ۱۶۳ درجه با این روش بدست آمد. آزمون پلاریزاسیون اثبات می‌کند که سطح فوق-آبگریز می‌تواند مقاومت به خوردگی مؤثری برای سطح آلومینیم در محلول خورنده ایجاد کند [۱۶]. کومار و همکارانش، به بررسی توسعه پایداری پوشش‌های فوق‌آبگریز خودتمیزشونده روی سطوح آلومینیم با استفاده از روش حکاکی شیمیایی با مخلوط هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید و در ادامه با اصلاح‌ساز هگزادسیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (HDTMS) پرداختند. پوشش فوق‌آبگریز حاصل پایداری حرارتی، شیمیایی، مکانیکی، خواص خودتمیزشوندگی و ضد آب عالی را نشان داده است [۱۷].

در پژوهش حاضر با استفاده از پرفلوئوراکتیل-تری کلروسیلان (PFTS) به روش غوطه‌وری یک پوشش فوق‌آبگریزی روی

در محلول ۲۵ درصد وزنی اسید نیتریک و در نهایت به مدت ۵ دقیقه در آب مقطر اولتراسونیک شدند. سپس نمونه‌ها بلافاصله به مدت زمان ۱۵ دقیقه در محلول حکاکی ۲/۵ مولار حکاکی شدند. عملیات آندایزینگ تحت پتانسیل ثابت ۲۵ ولت در محلول سولفوریک اسید ۲۰wt.% به مدت ۴۵ دقیقه انجام شد. در مرحله‌ی بعد برای از بین بردن اسیدها و آلودگی در حفره‌ها، نمونه‌های حکاکی شده و آندایز شده با آب مقطر در دستگاه آلتراسونیک شسته شدند و سپس خشک شدند.

به منظور ایجاد محلول اصلاح‌ساز ۰/۱ میلی‌لیتر PFTS به ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن اضافه شد و به وسیله همزن مغناطیسی به مدت زمان ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس برای اعمال اصلاح سطح نمونه‌های آماده شده در محلول PFTS ایجاد شده غوطه‌ور شدند. پس از ۵ دقیقه نمونه‌های حاصل شده خارج و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت خشک شدند.

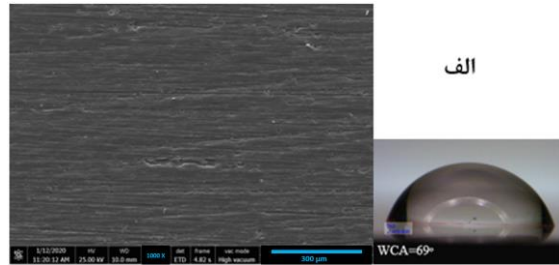
جهت تعیین گروه‌های پیوندی در سطح پوشش‌ها، از دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز با روش بازتاب کلی تضعیف شده (Bruker, Tensor) استفاده شد. زاویه تماس استاتیک آب نمونه‌های مختلف با استفاده از زاویه تماس سنج (Dino-lit, AM-4515t8-Edge) اندازه‌گیری شد. آزمون زاویه تماس سنج حداقل ۳ مرتبه به کمک قطره آب با حجم ۴ میکرولیتر در سراسر نمونه اندازه‌گیری شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) (FEI مدل QUANTA FEG 450 ساخت آمریکا، ولتاژ ۲۵ کیلو ولت) مجهز به اسپکترومتری پراش اشعه ایکس (EDS, SAMX, France) مورفولوژی پوشش نمونه‌های آلومینیوم آندایز و حکاکی شیمیایی شده بررسی شدند. ضخامت پوشش اکسیدی توسط نرم‌افزار آنالیز تصویری Digimizer اندازه‌گیری شده است. همچنین تعیین عناصر موجود در پوشش‌ها توسط آنالیز EDS صورت گرفت.

آزمون پلاریزاسیون تافل با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (EG & G273A) متصل به سل الکتروشیمیایی و نرم‌افزار Powersuite انجام شد. از نمک سدیم کلرید برای تهیه محلول ۵ درصد وزنی سدیم کلرید جهت الکترولیت مورد نیاز برای انجام آزمایش خوردگی استفاده گردید. این آزمون خوردگی با استفاده از یک سل استاندارد سه الکترودی انجام شد. در این سل از الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی، الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع و از الکترود کاری با ابعاد حداقل 1cm^2 استفاده شد که منحنی حاصل از انجام آزمون توسط نرم‌افزار Powersuite رسم می‌گردد که این منحنی رابطه بین پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان را مشخص می‌کند. اطلاعات دریافت شده از انجام پلاریزاسیون تافل به صورت یک نمودار نیم‌لگاریتمی است که شامل دو شاخه آندی (بالایی) و کاتدی (پایینی) است.

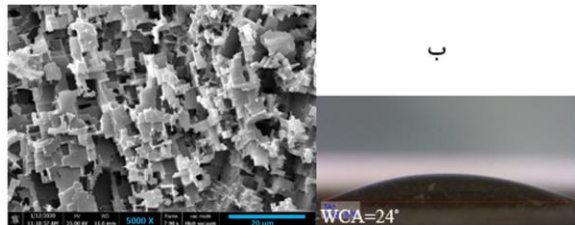
آزمون خوردگی الکتروشیمیایی توسط آزمون خوردگی در شرایط مه‌نمکی و آزمون پلاریزاسیون انجام گرفت. محفظه مه‌نمکی یکی از متداول‌ترین محیط‌های مورد آزمایش جهت بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها است که بر اساس استاندارد ASTM B-117 کار می‌کند. در این آزمون نمونه مورد نظر در یک محفظه رطوبتی قرار می‌گیرد و محلول آب-نمک ۳٪ نیز روی نمونه‌ها اسپری می‌شود. فشار هوای درون محفظه ۱۵psi و دمای آن ۳۷ درجه سانتی‌گراد و $\text{pH}=7$ تنظیم شد. زمان قرارگیری نمونه‌ها ۱۲۰ ساعت تعیین شد.

نتایج و بحث

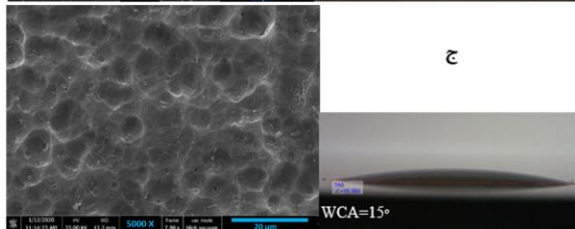
شکل ۱ تصاویر FE-SEM از سطح زیرلایه آلومینیم قبل و بعد از عملیات حکاکی و آندایزینگ را به همراه زاویه تماس آنها نشان می‌دهد.



الف



ب



ج

شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی از سطح زیرلایه: الف) آلومینیم اولیه، ب) آلومینیم اچ شده و ج) آلومینوم آندایز شده به همراه زاویه تماس آنها.

شکل ۲ تصاویر از قطره‌های مختلف روی سطح آلومینیم قبل و بعد از اصلاح سطح را به همراه زاویه تماس آنها نشان می‌دهد. آلومینیم اولیه زاویه تماس ۶۹° را نشان داده است. آلومینیم اچ شده و آندایز شده بعد از اصلاح سطح به ترتیب به زوایای ۱۵۳° و ۱۵۷° رسیدند.

شکل ۱-الف تصویر از سطح آلومینیم اولیه است که زاویه تماس قطره آب با سطح ۶۹° است. شکل ۱-ب تصویر از سطح آلومینیم حکاکی شده در محلول ۲/۵ مولار هیدروکلریک اسید به مدت ۱۵ دقیقه است که زاویه تماس ۲۴° حاصل شده است. شکل ۱-ج تصویر مربوط به سطح نمونه آلومینیم ی آندایز شده در محلول ۱۵ درصد وزنی سولفوریک اسید به مدت زمان ۴۵ دقیقه است که زاویه تماس ۱۵° دیده شده است. در تصویر متخلخل بودن پوشش که از مشخصه اصلی آندایزینگ است مشاهده می‌شود. آندایزینگ و حکاکی شیمیایی موجب افزایش زبری سطح شده و در نتیجه کاهش زاویه تماس را در پی دارند.

رفتار ترشوندگی سطوح توسط تئوری‌های ونزل و کیسی-باکستر مورد بررسی قرار گرفته است. این تئوری‌ها توضیح داده‌اند که چگونه یک سطح آبگریز در اثر افزایش زبری سطح تبدیل به یک سطح فوق آبگریز می‌شود. رفتار ترشوندگی براساس مدل ونزل در رابطه ۱ قابل توجیه است [۱۸]:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_r \quad (1)$$

رابطه ارائه شده توسط ونزل نشان داده است که فاکتور زبری سطح (r) می‌تواند شدت رفتار ترشوندگی را کنترل کند. این رابطه پیش‌بینی می‌کند که بر روی یک سطح آبگریز، افزایش زبری سطح موجب افزایش زاویه تماس و آبگریزی بیشتر شده است. اما در مورد یک سطح آبدوست، افزایش زبری سطح موجب کاهش زاویه تماس و آبدوستی بیشتر شده است. در نمونه آلومینیم ی با زاویه تماس ۶۹° افزایش زبری سطح در اثر آندایزینگ و اچ شیمیایی موجب کاهش زاویه تماس به ۱۵° و ۲۴° شده و در نتیجه آبدوستی سطح بیشتر شده است.

$$\cos\theta^* = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (2)$$

قطره آب روی سطح صاف آبگریز زاویه کمتر از ۱۲۰ دارد. طبق رابطه کیسی-باکستر θ^* زاویه تماس سطحی، θ_1 و θ_2 زاویه تماس سطوح مؤلفه اول و دوم می باشد. وقتی مؤلفه دوم هوا باشد زاویه تماس ۱۸۰ درجه است و رابطه ۲ به صورت رابطه ۳ بیان می شود.

$$\cos\theta^* = f_1(\cos\theta_1 + 1) - 1 \quad (3)$$

این معادله به این معنی است که مواد با f_1 کوچک و θ_1 بزرگ خواص فوق آبگریزی از خود نشان می دهند. در جدول ۲ این مقادیر محاسبه شده اند و با افزایش زاویه تماس، f_2 افزایش می یابد. به عنوان مثال برای نمونه فوق آبگریز آندایز شده ۵٪ سطح قطرات آب در تماس با سطح جامد و ۹۵٪ در تماس با بسته های هوا می باشند.

بنابراین وقتی f_1 کاهش می یابد هوای بیشتری به دام می افتد، که در نتیجه نشان دهنده افزایش زبری سطح که در نتیجه با اصلاح شیمیایی موجب افزایش در زاویه تماس شده است.

جدول ۲. محاسبه مقادیر f_1 و f_2 از رابطه کیسی-باکستر برای نمونه های مختلف

f_2	f_1	θ^* (درجه)	θ_1 (درجه)	WCA (درجه)	نمونه
-	-	۶۹	۶۹	x	خام
۰/۹۲	۰/۰۸	۱۵۳	۶۹	۲/۷	اصلاح شده (اچ)
۰/۹۵	۰/۰۵	۱۵۷	۶۹	۱/۴	اصلاح شده (آندایز)



شکل ۲. تصاویر از سطح زیرلایه: الف) آلومینیم اولیه، ب) آلومینیم اچ شده + PFTS و ج) آلومینوم آندایز شده + PFTS، به همراه زاویه تماس آنها.

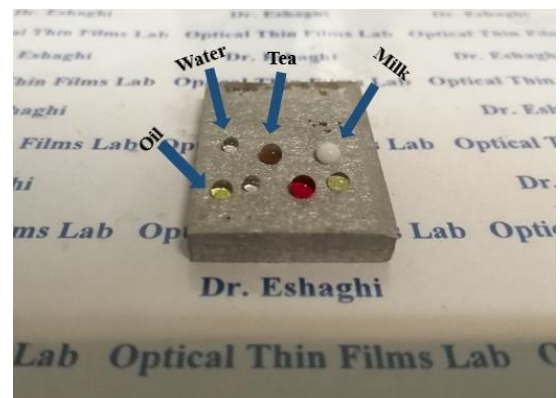
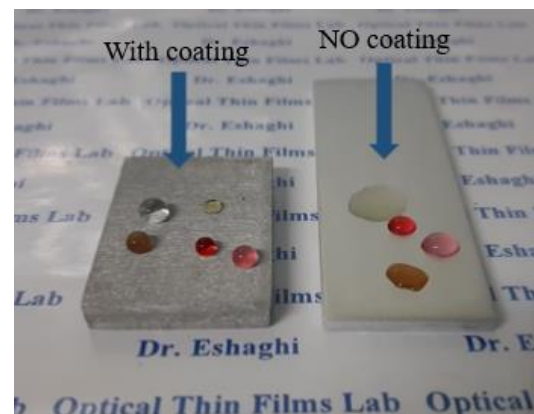
برای توجیه پدیده فوق آبگریزی، کیسی-باکستر مدلی ارائه دادند که می توان برای تحلیل نتایج آزمون زاویه تماس قطره آب به کار برد [۱۹]:

نتایج آنالیز EDS برای آلومینیم بدون اصلاح و آلومینیم اچ و آندایز شده با پوشش PFTS در شکل ۴ قابل مشاهده است. تصویر اول در شکل ۴ مربوط به آنالیز EDS آلومینیم خالص اولیه می‌باشد که هیچگونه عملیاتی روی آن انجام نشده است که تنها عنصر آلومینیم را نشان می‌دهد. تصویر دوم و سوم مربوط به آلومینیم اچ و آندایز شده با پوشش PFTS است. عناصر آلومینیم و اکسیژن که متعلق به اکسید آلومینیم موجود در سطح است. حضور عناصر F و Si متعلق به پوشش PFTS است. عنصر گوگرد در نمونه آندایز شده با پوشش PFTS وجود دارد که ناشی از یون‌های (SO_4^{2-}) مربوط به آندایز آلومینیم در سولفوریک اسید است. در اثر عبور جریان برق، محلول الکترولیت که شامل آب و اسید سولفوریک است، هیدرولیز می‌شود. هیدروژن موجود در محلول کاهش یافته و در عوض عنصر گوگرد درون حفرات فیلم اکسیدی به دام می‌افتد [۲۰].

نتیجه طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه اصلاح شده در شکل ۵ نشان داده شده است. آلومینیم پوشش داده شده نوارهای جذبی مختلف مربوط به ترکیب مورد نظر را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، باندهای جذبی مشاهده شده در محدوده عددموج 1238 cm^{-1} ، 1210 cm^{-1} و 1121 cm^{-1} به دلیل ارتعاش کششی گروه CF_2 است. براساس مطالعات انجام شده وجود قله‌های جذب در محدوده عددموج $1400-1000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای فلئورکربن است [۲۱-۲۲]. باندهای CF_3 در محدوده عددموج $1110-1350\text{ cm}^{-1}$ هستند [۲۲]. قله‌های جذب با عددموج 1375 cm^{-1} ، 2900 cm^{-1} و 2800 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی CH_3 است [۲۱-۲۲]. عددموج 3444 cm^{-1} مربوط به گروه OH می‌باشد. گروه‌های CF_2 و CF_3 روی سطح اصلاح شده توسط PFTS کاملاً مشهود است. این نشان می‌دهد که CF_2 و CF_3 در سطح فیلم به دلیل کاهش انرژی سطحی سبب افزایش خواص آبگریزی

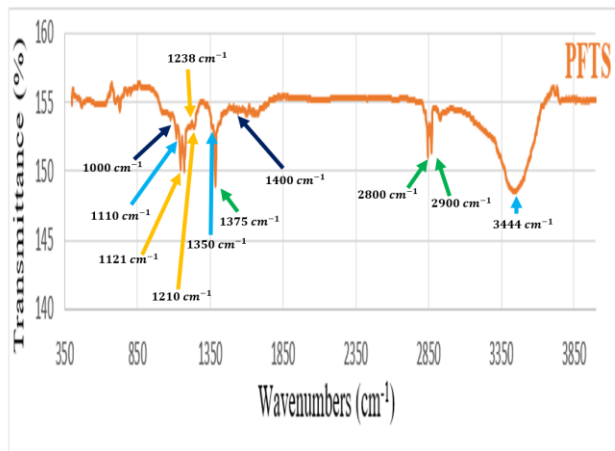
هر دو مدل و نزل و کیسی-باکستر شرح می‌دهند که چگونه در سطوح آبگریز زاویه تماس با افزایش زبری افزایش می‌یابد. این نتایج تأثیر همزمان زبری و ترکیب شیمیایی را روی خاصیت فوق‌آبگریز سطح نشان می‌دهد.

در شکل ۳ تصویر قطره‌های مختلف از جمله شیر، چایی، آب و روغن را روی سطح آلومینیم قبل و بعد از ایجاد پوشش فوق‌آبگریز را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که ترشوندگی سطوح با اعمال نانوپوشش کم شده است.



شکل ۳. تصاویر قطره‌های مختلف روی سطح آلومینیم با پوشش و بدون پوشش PFTS.

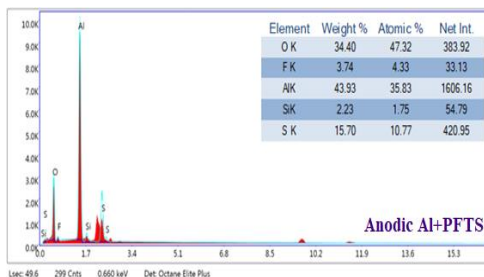
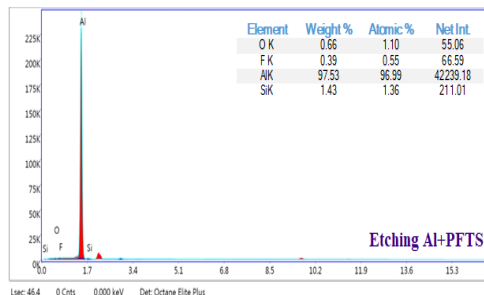
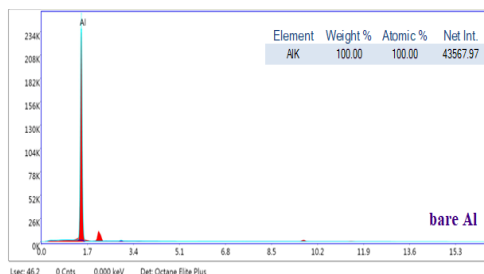
به منظور تایید استفاده از PFTS روی سطح آلومینیم از آنالیز اسپکترومتری پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) استفاده شد.



شکل ۵. منحنی نتایج طیفسنجی مادون قرمز.

شکل ۶ منحنی پلاریزاسیون تافل بر روی زیرلایه آلومینیم ی خام و آلومینیم اچ شیمیایی و آندایز شده با پوشش PFTS را در محلول ۵ درصد وزنی سدیم کلرید نشان داده است. با توجه به منحنی های پلاریزاسیون و جدول ۳ مشاهده می شود که چگالی جریان خوردگی در نمونه های فوق آبریز به مقدار قابل توجهی کاهش و پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت تر انتقال پیدا کرده است که نشان دهنده بهبود مقاومت به خوردگی سطح آلومینیم فوق آبریز شده می باشد. از مقایسه نمونه ها می توان نتیجه گرفت که آلومینیم فوق آبریز آندایز شده به کمترین مقدار دانسیته جریان خوردگی (10^{-6} A/cm^2) رسیده. $1/86 \times 6$ و بالاترین مقدار پتانسیل خوردگی (-0.649 V) رسید. نشان دهنده این است که آلومینیم آندایز شده مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به آلومینیم اچ شده و آلومینوم بدون پوشش دارد. افزایش مقاومت به خوردگی به دلیل کاهش سطح تماس محلول خوردگی با سطح فوق آبریز به علت وجود هوا در منافذ و حفره های موجود در سطح قابل توجهی است. بهبود مقاومت به خوردگی را می توان به وجود برآمدگی ها و فرورفتگی های سطح نسبت داد که باعث حبس هوا مابین فرورفتگی ها می شود. به طور معمول می توان فرض

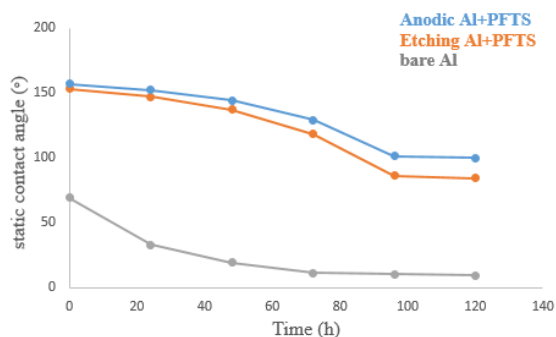
خواهد شد. سطح فیلم اصلاح شده با PFTS به دلیل وجود انرژی آزاد سطحی کم گروه های CF_2 و CF_3 می تواند به طور قابل ملاحظه ای سطح آبریز ایجاد کند [۲۱].



شکل ۴. آنالیز طیف نگار پراش انرژی اشعه ایکس از سطح آلومینیم با پوشش PFTS و بدون پوشش.

به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش های تولید شده، آزمون های تافل بر روی زیرلایه آلومینیم ی بدون پوشش و آلومینیم اچ و آندایز شده با پوشش PFTS با استفاده از دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات با الکتروود مرجع Ag/AgCl و با نرخ روبش 1 mV/s انجام شد.

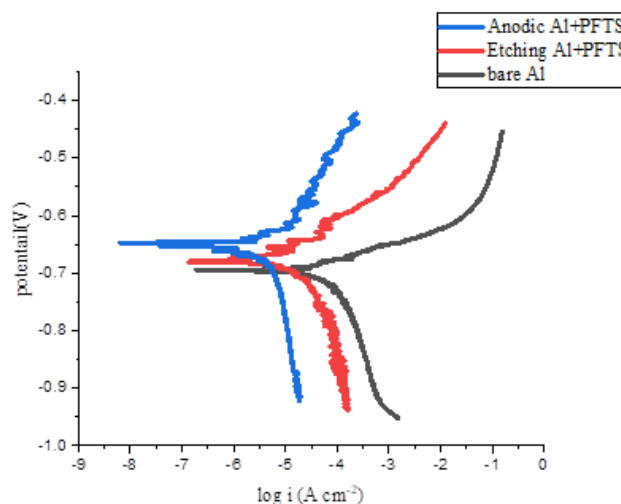
۱۵۷۰ به ۱۰۰۰ کاهش یافته است. با توجه به تصاویر ۷ و ۸ همانطور که مشاهده می‌شود با ایجاد پوشش فوق آبریز بر روی نمونه‌های آندایز و حکاکی شیمیایی شده بعد از آزمون مه‌نمکی سطح خاصیت آبریزی خود را حفظ کرده است. این بیان کننده این موضوع است که مقاومت به خوردگی سطح به طور محسوسی افزایش یافته است که علت آن فوق-آبریز بودن پوشش موجود است. به علت حبس هوا درون حفرات در پوشش فوق آبریز تشکیل شده، نفوذ آب و محلول خورنده به درون پوشش و رسیدن به زیرلایه کاهش می‌یابد که این پایداری پوشش فوق آبریز را نشان می‌دهد. علاوه بر این، بر اساس محاسبات انجام شده در آلومینیم آندایز شده حدود ۹۵٪ سطح زبر ایجاد شده توسط هوا پوشانده شده و فقط ۵٪ در تماس با محیط خورنده است و لذا باعث افزایش مقاومت به خوردگی سطح می‌شود.



شکل ۷. نمودار تغییرات زاویه تماس بر حسب زمان آزمون مه‌نمکی.

خاصیت خودتمیزشوندگی سطح آلومینیم پردازش شده مورد بررسی قرار گرفت. سطح آلومینیم فوق آبریز شده تحت بررسی خاصیت خودتمیزشوندگی با پودر اکسید آهن پوشانده شدند (شکل ۹). به دلیل چسبندگی پایین سطوح فوق آبریز به قطرات اجازه می‌دهد به آسانی بر روی سطح

کرد با افزایش هوای به دام افتاده در بین زبری‌های سطحی تماس محلول را با سطح کاهش می‌دهد. لذا از یون‌های مهاجم کلراید به سطح زیرلایه جلوگیری کرده و در نهایت توانایی حفاظتی زیرلایه در برابر خوردگی بیشتر خواهد شد [۲۳].

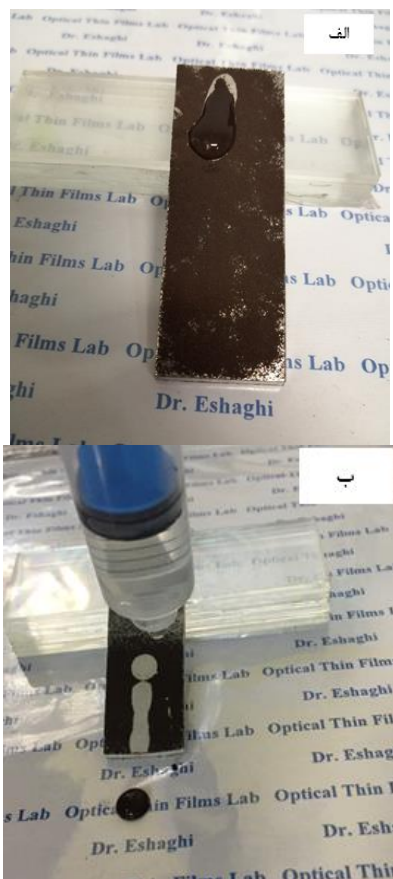


شکل ۶. منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلومینیم قبل و بعد از اصلاح شیمیایی سطح.

جدول ۳. مقادیر پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی نمونه‌های مختلف

نمونه‌ها	Ecorr (V)	Icorr (A cm ⁻²)
آلومینوم خام	-۰/۶۹۱	۶/۷۶×۱۰ ^{-۵}
آلومینیم اچ شده+PFTS	-۰/۶۷۵	۱/۵۴×۱۰ ^{-۵}
آلومینیم آندایز شده+PFTS	-۰/۶۴۹	۱/۸۶×۱۰ ^{-۶}

زاویه تماس قطره آب روی سطح آلومینیم اچ و آندایز شده با پوشش PFTS قبل از آزمون مه‌نمکی به ترتیب برابر با ۱۵۳° و ۱۵۷° است. با قرار گرفتن نمونه‌ها به مدت ۱۲۰ ساعت در شرایط مه‌نمکی زاویه تماس قطره آب از ۱۵۳° به ۸۶° و از

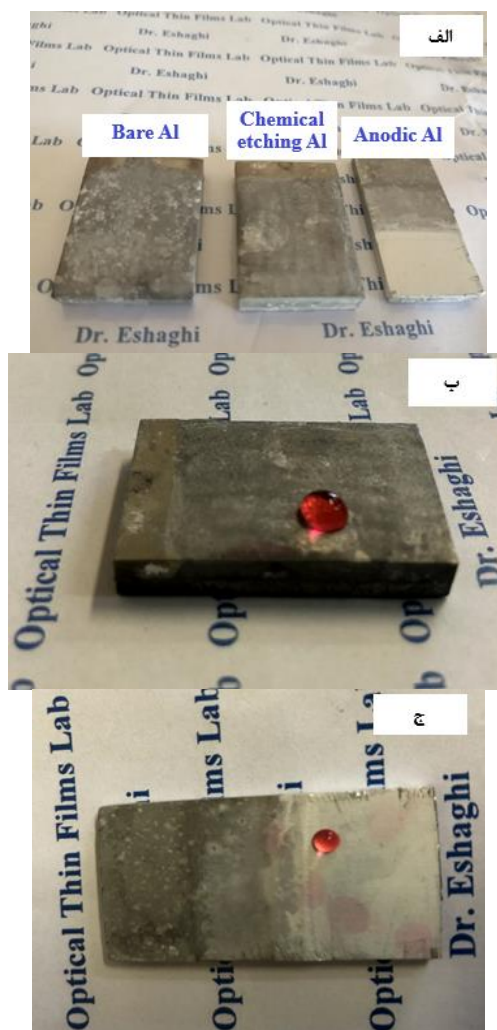


شکل ۹. تصاویر آزمون خود تمیزشوندگی روی آلومینیم: الف) قبل از پوشش ب) بعد از پوشش.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش آلومینیم با خواص ضد خوردگی عالی با استفاده از دو روش حکاکی شیمیایی و اکسیداسیون آندی و لایه خودمونتاژ PFTS ساخته شد. آنالیز مورفولوژی سطحی وجود زبری سطح را نشان می‌دهد که منجر به زاویه تماس 240° و 150° به ترتیب برای آلومینیم آندایز شده و اچ شده است. پس از اصلاح سطح زاویه تماس آلومینیم اچ و آندایز شده به 1530° و 1570° رسید. نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل نشان داد که آلومینیم فوق-آبگریز آندایز شده کمترین مقدار چگالی جریان

بلغزند و هر گونه آلودگی خارجی را از روی سطح بردارند و درست مانند برگ لوتوس خاصیت خودتمیزشوندگی ایجاد می‌شود.



شکل ۸. تصاویر نمونه‌های آلومینیم الف) بعد از آزمون مهنمکی، ب و ج) قطره رنگی روی سطوح بعد از تست مهنمکی.

- 8- K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gosele, Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H₂SO₄ Hard Anodization, American Chemical Society, 2 (2008) 302-310.
- 9- M. Thieme, F. Streller, F. Simon, R. Frenzel, A.J. White, Superhydrophobic aluminium-based surfaces: wetting and wear properties of different CVDgenerated coating types, Applied Surface Science 283 (2013) 1041–1050.
- 10- J. Ou, W. Hu, M. Xue, F. Wang, W. Li, One-step solution immersion process to fabricate superhydrophobic surfaces on light alloys, Applied Materials & Interfaces 5 (2013) 9867–9871.
- 11- K. Tadanaga, J. Morinaga, Superhydrophobic – superhydrophilic micropatterning on flowerlike alumina coating film by the sol – gel method, Chemistry of Materials 12 (2000) 590–592.
- 12- D. Nanda, P. Varshney, M. Satapathy, Single step method to fabricate durable superliquiphobic coating on aluminum surface with self-cleaning and anti-fogging properties, Journal of colloid and interface science 507 (2017) 397-409.
- 13- S. M. Li, S. Z. Zhou and J. H. Liu, Fabrication and anti-corrosion property of in situ self-assembled super-hydrophobic films on aluminum alloys, Acta Physico-Chimica Sinica 25 (2009) 2581-2589.
- 14- B. Yin, L. Fang, J. Hu, A. Q. Tang, J. He and J. H. Mao, A facile method for fabrication of superhydrophobic coating on aluminum alloy, Surface and Interface Analysis 44 (2012) 439-444.
- 15- X. Zhang, J. Zhao, J. Mo, R. Sun, Z. Li, Z. Guo, Fabrication of superhydrophobic aluminum surface by droplet etching and chemical modification, Colloids and Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects 567 (2019) 205-212.
- 16- H. Zhang, L. Yin, S. Shi, X. Liu, Y. Wang, F. Wang, Facile and fast fabrication method for mechanically robust superhydrophobic surface on aluminum foil, Microelectronic Engineering 141 (2015) 238–242.
- 17- A. Kumar, B. Gogoi, Development of durable self-cleaning superhydrophobic coatings for aluminium surfaces via chemical etching method, Tribology International 122 (2018) 114-118.

خوردگی $(1/86 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2)$ و بالاترین مقدار پتانسیل خوردگی $(-0/649)$ در مقایسه با نمونه‌های دیگر دارد. از طریق ترکیب اکسیداسیون آندی و پردازش شیمیایی آلومینیم با بهبود خواص مقاومت به خوردگی به دست آمد. همچنین سطح خواص خودتمیزشوندگی خوبی از خود نشان داد.

مراجع

- 1- S. Zheng, C. Li, Q. Fu, W. Hu, Development of stable superhydrophobic coatings on aluminum surface for corrosion-resistant, self-cleaning, and anti-icing applications, Materials & Design 93 (2016) 261-270.
- 2- H. Mojiri Forooshani, M. Aliofkhaezraei, A. Rouhaghdam, Superhydrophobic aluminum surfaces by mechanical/chemical combined method and its corrosion behavior, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 72 (2017) 220-235.
- 3- L. Qin, W. Zhao, H. Hou, Y. Jin, Z. Zeng, X. Wu and Q. Xue, Achieving excellent anti-corrosion and tribological performance by tailoring the surface morphology and chemical composition of aluminum alloys, Rsc Advances 4 (2014) 60307-60315.
- 4- Y. Wu, W. Zhao, W. Wang, W. sui, Fabricating binary anti-corrosion structures containing superhydrophobic surface and sturdy barrier layer for Al alloys, RCS Advances 6.6 (2016) 2-3.
- 5- X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, Z. Wang, Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application, Journal of Materials Chemistry 18 (2008) 621-633.
- 6- N. Saleema, D. K. Sarkar, D. Gallant, Chemical nature of superhydrophobic aluminum alloy surfaces produced via a one-step process using fluoroalkyl-silane in a base medium, ACS applied materials & interfaces 3 (2011) 4775-4781.
- 7- R. Liao, Z. Zuo, C. Guo, Y. Yuan, A. Zhuang, Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum by continuous chemical etching and its anti-icing property, Applied Surface Science 317 (2014) 701–709.

- 22- S.M. Shahabadi, H. Rabiee, S.M. Seyedi, superhydrophobic dual layer functionalized titanium dioxide/polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropylene(TiO₂/PH) nanofibrous membrane for high flux membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 537 (2017) 140-150.
- 23- Gh. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, S. Khorsand, S. Sokhanvar, A. Kaboli, Science and engineering of superhydrophobic surfaces: Review if corrosion resistance, chemical and mechanical stability, *Arabian Journal of Chemistry* 13.1 (2020) 1763-1802.
- 18- S. H. Kim, Fabrication of superhydrophobic surfaces, *Journal of Adhesion Science and technology* 22 (2008) 235-250.
- 19- Q. Wang, B. Zhang, M. Qu, J. Zhang, D. He, Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2009-2012.
- 20- G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson, J. S. Goode, Porous anodic film formation on aluminum, *Nature* 290 (1981) 230-232.
- 21- A. Eshaghi, Transparent hard self-cleaning nano-hybrid coating on polymeric substrate, *Progress in Organic Coatings* 128 (2019) 120-126.