

مقایسه رفتار فوق آب‌گریزی به همراه خواص ضد خوردگی، ضد یخ‌زدگی و خودتمیزشوندگی پوشش‌های نیکل و کبالت حاصل از یک مرحله رسوب‌دهی الکتریکی

علی دانش‌نیا^۱، کیوان رئیسی^{۱*} و پریناز صالحی کهریزسنگی^۲

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- مرکز تحقیقات دندانپزشکی، موسسه تحقیقات دندان، دانشکده دندانپزشکی، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۸)

چکیده: در این پژوهش پوشش‌های فوق آب‌گریز نیکل و کبالت با ساختار سلسله‌مراتبی میکرو-نانومتری طی یک مرحله رسوب‌دهی الکتریکی سریع روی زیرلایه مسی ایجاد شد. ریزساختار، ترشوندگی، مقاومت به خوردگی، خاصیت‌های خودتمیزشوندگی و ضد یخ‌زدگی پوشش‌ها به ترتیب از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی، اندازه‌گیری زاویه تماس، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، استفاده از پودر آلومینا به عنوان آلودگی و قرارگیری در دمای منفی ۱۵ درجه سانتی‌گراد ارزیابی شدند. طبق نتایج حاصل، انجاماد قطره آب روی سطح پوشش نیکل با زاویه تماس بالاتر (۱۷۲/۳ درجه) نسبت به پوشش کبالت (۱۵۵/۶ درجه)، در حدود ۶ دقیقه دیرتر رخ می‌دهد. هر دو پوشش به دلیل انرژی سطحی پایین از روغن‌گریزی خوبی برخوردار بودند و برای گلیسرول و اتیلن‌گلیکول زوایای تماس آب بالای ۱۲۰ درجه را به همراه داشتند. مقاومت انتقال بار بسیار بالای ۲۳۷۰ و ۷۵۶/۳ کیلو اهم در سانتی‌متر مربع به ترتیب برای پوشش‌های نیکل و کبالت پس از رسیدن به پتانسیل مدار باز در محلول ۳/۵ درصد نمک ثبت شد. پس از ۱۶ روز غوطه‌وری در محلول آب‌نمک، زاویه تماس پوشش‌ها همچنان در محدوده آب‌گریزی و به ترتیب معادل ۱۲۸/۷ درجه و ۹۸/۶ درجه برای پوشش‌های نیکل و کبالت به دست آمد. برای پوشش کبالت، با وجود رفتار ترشوندگی ضعیف‌تر، خاصیت خودتمیزشوندگی بهتری مشاهده شد که به مناسب‌تر بودن میکروساختار سطحی آن در مقایسه با پوشش نیکل مربوط است.

واژه‌های کلیدی: فوق آب‌گریزی، رسوب‌دهی الکتریکی، مقاومت به خوردگی، روغن‌گریزی، ضد یخ‌زدگی، خودتمیزشوندگی.

Comparison of Superhydrophobicity, Anti-Corrosion, Anti-Icing, and Self-Cleaning Properties of Nickel and Cobalt Coatings Fabricated by one-Step Electrodeposition

A. Daneshnia¹, K. Raeissi^{1*} and P. Salehikahrizangi²

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: k_raeissi@iut.ac.ir

¹ Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan 8415683111, Iran² Dental Research Center, Dental Research Institute, School of Dentistry, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran**ABSTRACT**

In this research, superhydrophobic nickel and cobalt coatings with a hierarchical micro-nano structure were deposited on copper substrate by rapid one-step electrodeposition. The microstructure, wettability, corrosion resistance, self-cleaning and anti-icing properties of the coatings were evaluated using a scanning electron microscope (SEM), contact angle measurement, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), alumina powder as contaminants and keeping at minus 15° C, respectively. According to the obtained results, nickel coating with a higher contact angle of 172.3° delays the freezing of the droplet on the surface by 6 min more than the cobalt coating with a lower contact angle of 155.6°. The surface energies of both coatings were low enough to benefit from oleophobicity and for glycerol and ethylene glycol, both coatings had water contact angles higher than 120°. When the open circuit potentials were atablized in 3.5 wt.% NaCl solution, very high charge transfer resistances of 2370 and 756.3 kΩ.cm² were recorded for nickel and cobalt coatings, respectively. After 16 days of immersion in saline solution, the contact angles were still in the hydrophobic range (128.7° and 98.6° for nickel and cobalt coatings, respectively). For cobalt coating with more appropriate surface microstructure and despite its lower water contact angle compared to nickel coating, better self-cleaning properties were observed.

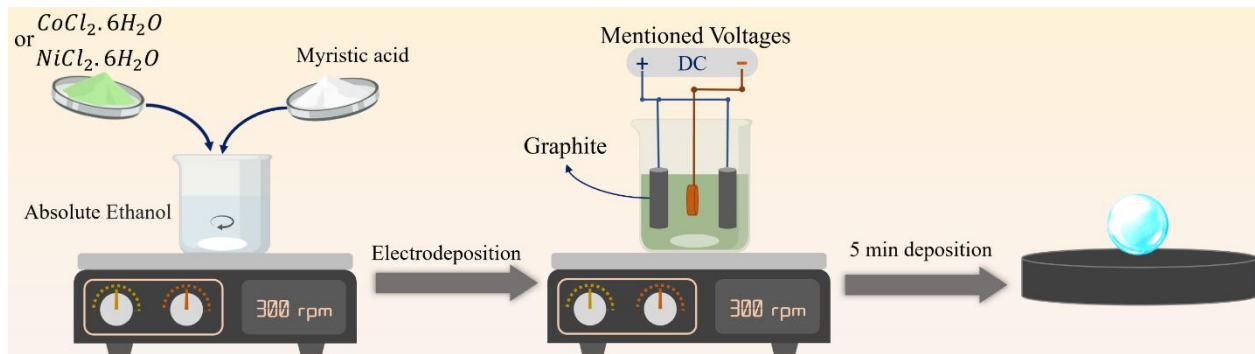
Keywords: Superhydrophobicity, Electrodeposition, Corrosion resistance, Oleophobicity, Anti-icing, Self-cleaning.

۱- مقدمه

روش، مناسب‌ترین نوع زبری از نوع سلسله‌مراتبی^۳ است. اگرچه پوشش‌های با این نوع زبری به خاطر ساختار حساس و آسیب‌پذیر میکرو-نانو مقاومت در برابر سایش پایینی دارند، اما با به دام انداختن بسته‌های بزرگ هوا در میان تخلخل‌ها و شیارها می‌تواند سبب کاهش فصل مشترک مایع/جامد شود (۱۱). در میان روش‌های مختلف ساخت سطوح زبر فوق‌آب-گریز (سل-ژل (۷)، هیدروترمال (۱۲)، آندایزینگ (۸)، رسوب شیمیایی از فاز بخار (۱۳)، اچ شیمیایی (۱۴)، الکتروریسی (۱۵) و ...)، روش رسوب‌دهی الکتریکی به دلیل سادگی، مقرون‌به‌صرفه بودن، سرعت بالای فرایند و دمای پایین، مورد توجه است (۵ و ۹). طراحی ساختار پوشش در این روش با تنظیم متغیرهایی مانند غلظت محلول، زمان و ولتاژ فرایند، امکان‌پذیر است (۱۶).

امروزه امکان‌سنجی استفاده از پوشش‌های فوق‌آب‌گریز به-جای بازدارنده‌های خوردگی سمی، که تهدیدی برای سلامت انسان و محیط زیست هستند، به‌عنوان یک راه حل زیست-سازگار برای بهبود مقاومت به خوردگی مس و سایر فلزات پرکاربرد در صنایع الکترونیک، هوافضا، کشتی‌سازی، پتروشیمی و سایر بخش‌ها، مطرح است (۱۷-۱۹). بااین‌حال، شرط

در سال‌های اخیر، شمار مطالعات مربوط به سطوح فوق‌آب-گریز^۱ به دلیل خواص متنوع آن‌ها، مانند مقاومت در برابر خوردگی (۱)، خودتمیزشوندگی (۲)، ضدیخ‌زدگی (۳) و کاهش کشش سیال (۴)، افزایش چشمگیری داشته است. سطوح با زاویه تماس بیش از ۱۵۰ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۱۰ درجه به‌عنوان سطوح فوق‌آب‌گریز (با اثر نیلوفر آبی) شناخته می‌شوند. در مقابل، اثر گلبُرج (چسبیدن قطرات آب روی سطح) روی سطوحی با زاویه تماس قطره آب بالا (بیشتر از ۱۵۰ درجه) و زاویه لغزش بالا مشاهده می‌شود (۵). در مقابل، سطوح روغن‌گریز^۲، زوایای تماس بسیار بالایی (بیش از ۱۲۰ درجه) را نه تنها برای آب بلکه برای سایر مایعات با کشش سطحی کم (مانند روغن‌ها) فراهم می‌کنند (۶). برای دست‌یابی به یک سطح فوق‌آب‌گریز، دو روش مطرح است: تهیه ساختار زبر از مواد با انرژی سطحی پایین؛ کاهش انرژی سطحی زبر با مواد دارای انرژی سطحی کم. روش دوم، امکان توسعه سطوح فوق‌آب‌گریز روی زیرلایه‌هایی با انرژی سطحی بالا (مس (۱ و ۳)، فولاد (۷)، آلومینیوم (۸)، فولاد ضدزنگ (۲)، منیزیم (۹) و غیره (۱۰)) را فراهم می‌کند. در هر دو



شکل ۱- طرح‌واره ساخت پوشش فوق‌آب‌گریز نیکل و کبالت طی یک مرحله رسوب‌دهی الکتریکی.

رسوب‌دهی الکتریکی در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری شامل دیسک مسی (کاتد) و دو میلگرد گرافیتی (آندها)، به فاصله دو سانتی‌متر از دو طرف دیسک مسی، انجام شد. برای تهیه حمام رسوب‌دهی الکتریکی، کلرید نیکل شش‌آبه ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به‌عنوان منبع یونی و اسید میریستیک ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$) به‌عنوان اصلاح‌کننده سطح، که باعث ایجاد ساختار سلسله‌مراتبی که مناسب برای به‌دام افتادن هوا و تشکیل میریستات فلز است، به‌ترتیب به مقدار ۱۹ و ۲۲/۸ گرم بر لیتر حین هم‌زدن با سرعت ثابت به ۱۵۰ میلی‌لیتر اتانول خالص اضافه شد. ولتاژ رسوب‌دهی الکتریکی (۳۵ ولت) به مدت ۵ دقیقه در دمای اتاق اعمال شد (شکل ۱). سپس نمونه‌ها با آب مقطر شسته و در هوا خشک شدند. این یک فرایند تک‌مرحله‌ای با اعمال تنها یک ولتاژ الکتریکی است و در آن نیاز به چند مرحله رسوب‌گذاری (۲۴) یا رسوب‌گذاری و به دنبال آن نگهداری طولانی‌مدت در محلول‌های آلی یا هوا، نیست. هر الکترولیت تنها برای شش رسوب‌دهی استفاده شد تا اطمینان حاصل شود که حمام دچار کمبود یون نمی‌شود.

در تهیه حمام کبالت، کلرید کبالت شش‌آبه ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به‌عنوان منبع یونی و اسید میریستیک به‌عنوان اصلاح‌کننده سطح هر یک به‌ترتیب معادل ۵/۹ و ۲۲/۸ گرم بر لیتر به ۱۵۰ میلی‌لیتر اتانول خالص اضافه شد. رسوب‌دهی الکتریکی با شرایطی مشابه پوشش نیکل انجام شد (شکل ۱). تنها تفاوت در ولتاژ اعمالی در محدوده پوشش‌دهی بود که به دلیل ایجاد ترکیبات ناخواسته و غیریکنواختی سطح به میزان ۱۵ ولت تغییر کرد.

تجاری‌سازی این پوشش‌ها بهبود دوام و پایداری آن‌ها روی انواع زیرلایه‌ها در محیط‌های خورنده است. مطالعات کمی انجام شده در مورد پایداری پوشش‌های فوق‌آب‌گریز نشان می‌دهد که تنها پس از چند ساعت غوطه‌وری در محلول خورنده، زاویه تماس آب به‌شدت کاهش یافته است (۲۰ و ۲۱).

در این مطالعه، پوشش‌های فوق‌آب‌گریز مبتنی بر نیکل و کبالت روی زیرلایه مس خالص و طی تنها یک مرحله رسوب‌دهی الکتریکی (بدون نیاز به مرحله وقت‌گیر نگهداری در هوا برای کاهش انرژی سطح (۲۲ و ۲۳))، ساخته شد. در ادامه تفاوت در ریزساختار، ترشوندگی و دوام بلندمدت دو پوشش به‌عنوان هدف اصلی این تحقیق، بررسی شد. مقایسه سایر ویژگی‌های سطوح فوق‌آب‌گریز (خودتمیزشوندگی و ضدیخ‌زدگی) برای هر دو پوشش، از دیگر اهداف پژوهش حاضر است.

۲- مواد و روش تحقیق

زیرلایه به‌صورت دیسک‌های مسی به ضخامت ۳ میلی‌متر از یک میلگرد مس خالص به قطر ۱۲ میلی‌متر تهیه شد. پولیش مکانیکی دیسک‌های مسی با کاغذهای سنباده کاربید سیلیسیم (از شماره ۱۲۰ تا ۸۰۰) انجام و سپس با آب مقطر شسته شدند. در ادامه، نمونه‌ها در ولتاژ ۱/۳ ولت در محلول اسید فسفریک (۸۳ درصد وزنی) به مدت ۹۰۰ ثانیه پولیش الکتریکی شدند. پس از آماده‌سازی سطح، هر زیرلایه با آب مقطر و اتانول شسته و بلافاصله در حمام رسوب‌دهی الکتریکی قرار داده شد.

اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۸ با یک پتانسیواستات/گالوانوستات کنترل‌شده توسط کامپیوتر EG&G (مدل ۲۶۳ A) در یک سل استاندارد سه الکترودی با استفاده از نقره/کلرید نقره اشباع‌شده با کلرید پتاسیم (به‌عنوان الکتروود مرجع)، یک صفحه پلاتین (به‌عنوان الکتروود کمکی) و نمونه فوق‌آب‌گریز (به‌عنوان الکتروود کار) با سطح مؤثر یک سانتی‌متر مربع انجام شد. قبل از اندازه‌گیری امپدانس، الکتروود کار به مدت ۲ ساعت در محلول قرار گرفت تا به حالت پایدار برای پتانسیل مدار باز^۹ برسد. اندازه‌گیری‌های امپدانس با دامنه ولتاژ ۱۰ میلی‌ولت (جریان متناوب) در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی‌هرتز انجام شد. برای ارزیابی دوام پوشش، طیف‌های امپدانس نمونه در فواصل یک دوره طولانی غوطه‌وری ثبت شد. تغییرات در پاسخ امپدانس به‌ازای مدت زمان قرارگرفتن در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی نمک، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای رسم نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی و مدار معادل آن‌ها از نرم‌افزار Zview استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار پوشش‌ها

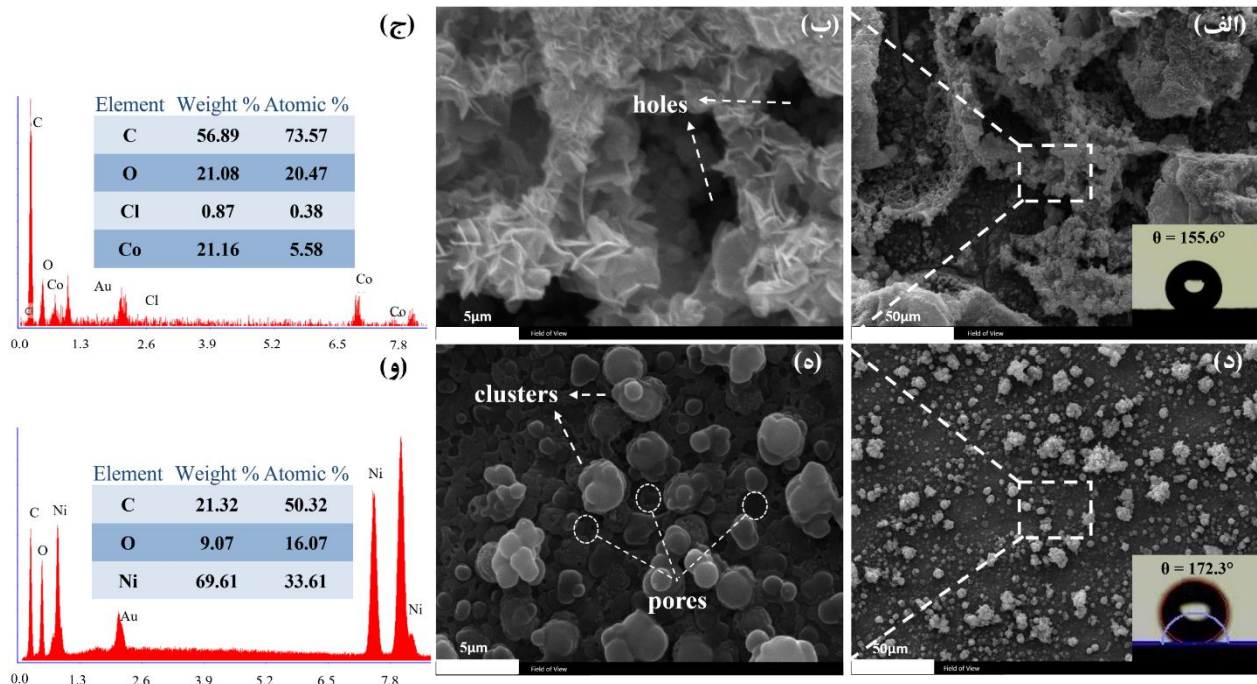
تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در شکل‌های (۲-الف و ب) برای پوشش‌های کبالت به‌دست آمده پس از ۵ دقیقه رسوب-دهی الکتریکی تحت ولتاژ ۱۵ ولت، میکرو-نانو ساختار خزه‌مانند را نشان می‌دهند. ساختار بسیار ناهموار پوشش با تعداد زیادی شیار و منافذ، مناسب به دام افتادن بسته‌های هوا است و منجر به زاویه تماس آب^{۱۰} بالا ($155/6 \pm 0/8$ درجه) با زاویه لغزش کم ($0/3 \pm 4/8$ درجه) و فوق‌آب‌گریزی مناسب می‌شود (شکل ۲-الف). مطالعه ترکیب پوشش با آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس اجزای اصلی کربن ($56/86$ درصد وزنی)، کبالت ($21/16$ درصد وزنی) و اکسیژن ($21/08$ درصد وزنی) را به همراه کمی کلر ($0/87$ درصد وزنی) مشخص کرد (شکل ۲-ج) (پیک طلا به پاشش طلا برای آماده‌سازی جهت تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط است).

ارزیابی‌های میکروسکوپی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (فیلیس، مدل XL30) مجهز به طیف‌سنج توزیع انرژی^۵ (با ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰ کیلوولت) برای آنالیز ترکیب شیمیایی پوشش، انجام شد. برای بررسی جزئیات گروه عاملی از یک طیف‌سنج مادون‌فرمز تبدیل فوریه^۶ با عدد اسکن ۳۲ و وضوح طیفی ۴ سانتی‌متر معکوس از طریق دستگاه Jasco-680 با استفاده از روش استاندارد دیسک برمید پتاسیم در محدوده‌های ۱۰۰۰ تا ۴۵۰۰ سانتی‌متر معکوس استفاده شد.

زاویه‌های قطرات ۵ میکرولیتری آب مقطر و مایعات آلی با استفاده از دستگاه زاویه‌سنج KVS مدل CA-500A مجهز به دوربین با قابلیت عکس‌برداری، یک منبع نور سرد تک‌رنگ و نرم‌افزار مرتبط، اندازه‌گیری شد. پس از به‌دست آوردن تصاویر نوری از روش تطبیق لاپلاس - یانگ^۷ برای محاسبه زاویه تماس استفاده شد. در نهایت، میانگین زوایا از داده‌های حداقل پنج نقطه مختلف در سطح نمونه به‌دست آمد.

برای ارزیابی پایداری بلندمدت سطوح فوق‌آب‌گریز در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی نمک، تغییرات زاویه تماس آب با زمان غوطه‌وری مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور، نمونه در محلول غوطه‌ور و به‌طور دوره‌ای خارج، با آب مقطر شسته شد و برای اندازه‌گیری زاویه تماس در سه نقطه مختلف از سطح آن مورد بررسی قرار گرفت و دوباره برای ارزیابی بعدی در محلول غوطه‌ور شد. آزمون ضدخزدگی با قراردادن قطره ۱۰ میکرو لیتری روی سطوح و قراردادن آن در دمای منفی ۱۵ درجه سلسیوس انجام شد. میزان تأخیر در زمان لازم برای انجماد کامل قطره آب روی سطح فوق‌آب‌گریز با زیرلایه مس پولیش الکتریکی شده مقایسه شد.

رفتار خودتمیزشوندگی پوشش با پخش یک لایه پودر آلومینا به‌عنوان آلودگی روی سطح پوشش بررسی شد. برای این منظور قطره‌های ۱۰ میکرولیتری آب دیونیزه در قسمت بالایی سطح نمونه دارای شیب ۱۰ درجه، چکانده شد. تعداد قطرات مورد نیاز برای پاک‌کردن مسیر عبور قطرات از آلودگی، میزان خودتمیزشوندگی را مشخص کرد.

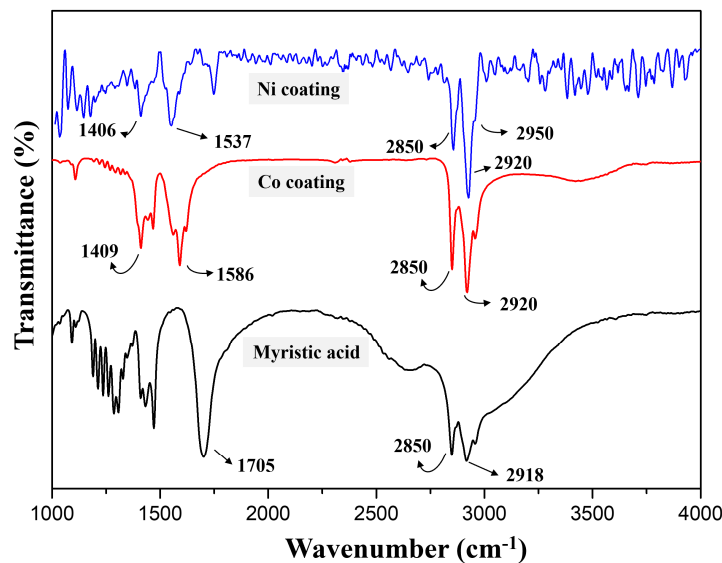


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (الف) از پوشش فوق‌آب‌گریز کبالت، (ب) بزرگ‌نمایی بالاتر به همراه (ج) نتایج آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (د) و (ه) در دو بزرگ‌نمایی متفاوت از پوشش فوق‌آب‌گریز نیکل به همراه (و) نتایج آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس.

پوشش حاوی مقدار زیادی کربن است، اما به دلیل تشکیل میریستات فلزات آن‌ها را تحت عنوان "پوشش کبالت و یا نیکل" نام‌گذاری کرده‌اند (۵ و ۲۶).

طیف مادون قرمز تبدیل فوریه از پوشش‌های فوق‌آب‌گریز برای تأیید تشکیل میریستات فلزات نیکل و کبالت $\text{Ni}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}]_2$ و $\text{Co}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}]_2$ تهیه شد (شکل ۳). پیک جذب اسید میریستیک در 1705 سانتی‌متر معکوس با گروه کربوکسیل آزاد $(-\text{COO}-)$ مرتبط است، درحالی‌که این پیک برای پوشش فوق‌آب‌گریز حذف شده است. وجود ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیل $(-\text{CH}_3-)$ توسط پیک‌های جذب در 2850 و 2920 سانتی‌متر معکوس برای پوشش فوق‌آب‌گریز و همچنین ارتعاشات کششی نامتقارن در 2950 سانتی‌متر معکوس برای گروه‌های متیلن $(-\text{CH}_2-)$ تأیید می‌شود. پیک‌های جذب در محدوده 1409 و 1586 سانتی‌متر معکوس در فرکانس‌های پایین‌تر ظاهر شده‌اند و احتمالاً کربوکسیلات‌ها را با یک اتم فلز تشکیل

برای پوشش نیکل با اعمال ولتاژ 35 ولت، ابتدا یک لایه نازک رسوب سطح را می‌پوشاند و سپس خوشه‌های قارچ مانند^{۱۱} عمود بر سطح رشد کرده و آن را زیر می‌کنند (۵). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از خوشه‌های سلسله‌مراتبی قارچ مانند روی سطح در شکل‌های (۲-د و ه) ارائه شده‌اند. چنان‌که مشخص است، خوشه‌های استوانه‌ای به قطر $2-5$ میکرومتر با پراکندگی مناسب روی سطح تشکیل شده‌اند. بر اساس آنالیز ImageJ، آن‌ها حدود $29/79$ درصد از سطح را پوشانده‌اند. رشد چندوجهی (۲۵) ساختار متخلخل و لایه‌ای غالب است (شکل ۲-ه)، این ساختار که در پایین خوشه‌ها توسعه می‌یابد برای به‌دام افتادن هوا مناسب است. پیش‌بینی می‌شود که این ساختار شرایط بهتری برای به‌دام انداختن بسته‌های هوا را در خود دارد. به همین خاطر زاویه تماس بسیار زیاد $(172/3 \pm 0/5)$ درجه) به همراه زاویه لغزش کمتر از یک درجه با آب می‌سازد (شکل ۲-د). درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در پوشش در شکل (۲-ه) ارائه شده‌اند. اگرچه هر دو



شکل ۳- طیف مادون‌قرمز تبدیل فوریه از اسید میریستیک و پوشش‌های فوق آب‌گریز نیکل و کبالت.

موضوع می‌تواند به خاطر زاویه تماس آب بالاتر نیکل باشد که نشان‌دهنده سطح تماس پایین‌تر و هوای بیشتر در ساختار باشد. طبق مقالات، ویژگی‌های خودتمیزشوندگی (۲۷) و ضدیخ‌زدگی (۲۸) پوشش به زبری سلسله‌مراتبی آن و لغزش آسان قطره روی سطح نسبت داده می‌شود (۱۷).

۳-۳- روغن‌گریزی پوشش‌ها

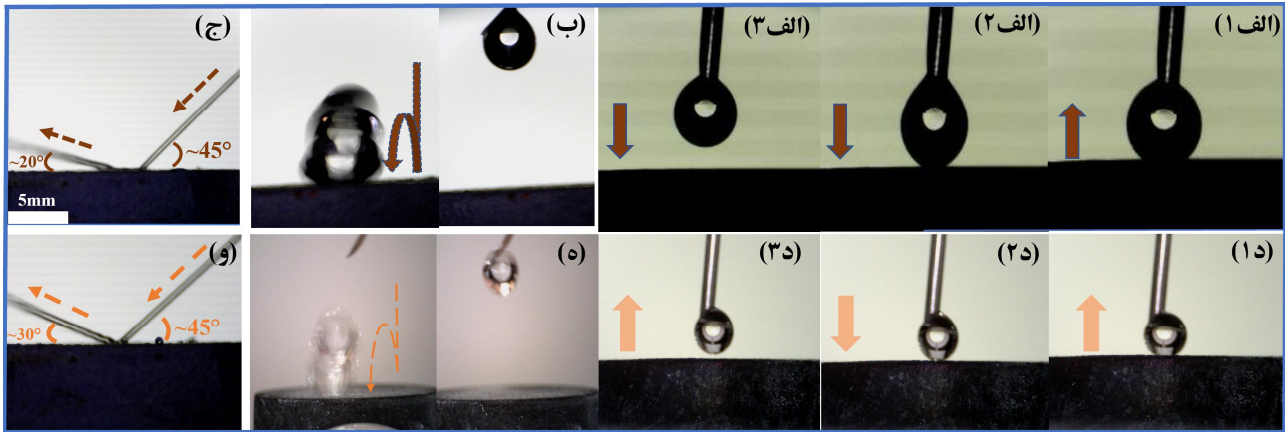
با توجه به این‌که در زاویه تماس آب بیش از ۱۵۰ درجه نمونه‌ها ممکن است روغن‌گریز باشند، از آب و دو روغن قطبی (گلیسرول و اتیلن گلیکول) با انرژی سطحی پایین برای بررسی روغن‌گریزی نمونه‌ها استفاده شد (۲۹). مؤلفه‌های کشش سطحی برای دو روغن و همچنین آب در جدول (۱) گزارش شده است. انرژی آزاد سطح کل (γ_l) برای هر مایع از مجموع مؤلفه‌های قطبی (γ_{l^p}) و غیرقطبی (γ_{l^d}) آن به‌دست می‌آید (جدول ۱).

شکل (۵) تغییرات زاویه تماس مایعات بر پوشش‌ها را نشان می‌دهد. از آن‌جا که تمام مقادیر بالاتر از ۱۲۰ درجه هستند، سطوح فوق آب‌گریز به‌دست آمده روغن‌گریز نیز هستند. همان‌طور که در شکل (۵) نشان داده شده است، تغییرات زاویه

می‌دهند. وجود گروه‌های متیلن و متیل در پوشش نشان‌دهنده انرژی سطحی بسیار کم است که برای آب‌گریزی فوق‌العاده مناسب است (۵، ۹ و ۱۶).

۳-۲- ترشوندگی

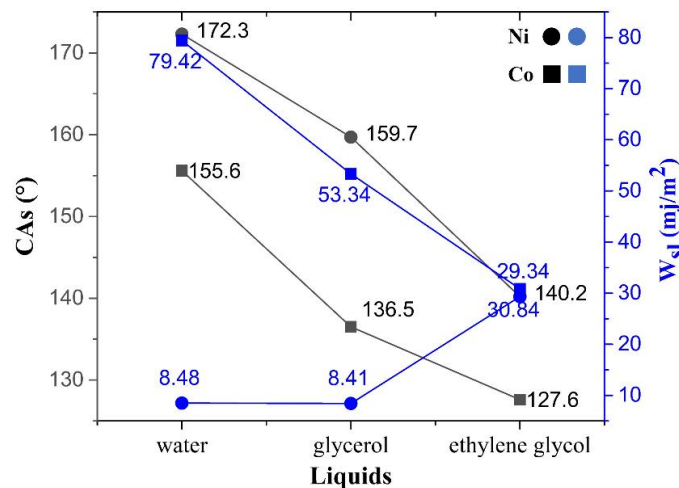
یک قطره آب ۵ میکرولیتری روی سطح پوشش‌ها قرار داده شد تا عدم تمایل آن برای چسبیدن به سطح کم انرژی (۳)، را مطابق شکل‌های (۴- الف ۱- الف ۳ و د ۱- ۳د) به ترتیب برای کبالت و نیکل، نشان دهد. شکل‌های (۴- ب و ه) رفتار پرش قطره را نشان می‌دهند. با انداختن یک قطره آب از ارتفاع یک سانتی‌متری، قطره از روی سطح بلند، در هوا معلق و با زمان برخورد کوتاهی مجدداً از سطح نمونه دور می‌شود. آزمایش جت آب (۷)، نیز برای نشان دادن پایداری مکانیکی لایه هوا در سطح انجام شد. بدین منظور به مدت ۱۲۰ ثانیه و از فاصله حدود سه سانتی‌متر، آب از سرنگ با زاویه ۴۵ درجه و سرعت حدود ۲/۵ متر بر ثانیه به سطوح شلیک شد. آب هنگام برخورد با سطح پوشش کبالت با زاویه مخالف حدود ۲۰ درجه، خارج شد (شکل ۴- ج). این در حالی است که برای پوشش نیکل زاویه برگشت آب حدود ۳۰ درجه است (شکل ۴- و)، این



شکل ۴- آزمایش کیفی انرژی سطحی پایین نمونه‌های کبالت و نیکل (الف-الف ۳) و (د-د ۳)، جهت فلش = جهت حرکت صفحه زیر قطره، (ب) و (ه) جهش قطره آب به ترتیب پس از برخورد به پوشش فوق آب‌گریز کبالت و نیکل. (ج) و (و) تصاویر نوری آزمون جت آب به ترتیب برای پوشش کبالت و نیکل.

جدول ۱- مؤلفه‌های قطبی و غیرقطبی کشش سطحی مایعات مورد آزمایش

مایعات	γ_i^p (mN/m)	γ_i^d (mN/m)	γ_i (mN/m)
آب	۵۱	۲۱/۸	۷۲/۸
گلیسرول	۲۲/۸	۴۰/۶	۶۳/۴
اتیلن گلیکول	۱۹	۲۹	۴۸



شکل ۵- تغییرات زاویه تماس و کار چسبندگی برای مایعات متفاوت روی پوشش‌های فوق آب‌گریز نیکل و کبالت.

نیاز برای جدا کردن مایع از یک ناحیه جامد) توسط معادله یانگ-دوپر^{۱۲} به صورت زیر قابل محاسبه است (۳۰):

$$W_{sl} = \gamma_l (1 + \cos \theta) \quad (1)$$

که γ_l کشش سطحی کل و θ زاویه تماس است. W_{sl} برای

تماس برای گلیسرول و اتیلن گلیکول مشابه آب است با این تفاوت که مقادیر کمتری دارند. همچنین کمترین زاویه تماس در بین سه مایع متعلق به اتیلن گلیکول با کمترین انرژی سطحی است. در شکل (۵)، تغییرات در کار چسبندگی (W_{sl} : کار مورد

سطح استفاده می‌شوند. منحنی‌های شکل (۶) برای زاویه ۱۳۰ درجه ترسیم شده‌اند که آستانه آب‌گریزی بالا و پایین را نشان می‌دهد. مایعات با مؤلفه‌های غیرقطبی و قطبی مختلف روی نمودار مشخص شده‌اند. اگر نقطه خارج از محدوده منحنی باشد، نشان‌دهنده این است که زاویه تماس مایع با سطح (مرتبط با آن نقطه)، بیش از ۱۳۰ درجه است و اگر نقطه در داخل باشد، یعنی زاویه تماس مایع با سطح کم‌تر از ۱۳۰ درجه است. برای هر دو پوشش، تمامی زوایا بالای ۱۳۰ درجه هستند، به جز اتیلن‌گلیکول برای پوشش کبالت که کم‌ترین انرژی سطحی را در بین سه مایع مورد ارزیابی دارد. درعین حال، با داشتن زاویه تماس ۱۲۷/۶ درجه همچنان در محدوده آب‌گریزی قرار گرفته است. به‌طور میانگین، زوایای تماس برای پوشش نیکل ۱۱ درصد بالاتر از کبالت است. نتیجه می‌شود که پوشش‌های نیکل و کبالت هر دو روغن‌گریز هستند اگرچه روغن‌گریزی پوشش نیکل به‌سبب داشتن انرژی سطحی پایین‌تر و زوایای تماس بالاتر، مطلوب‌تر است.

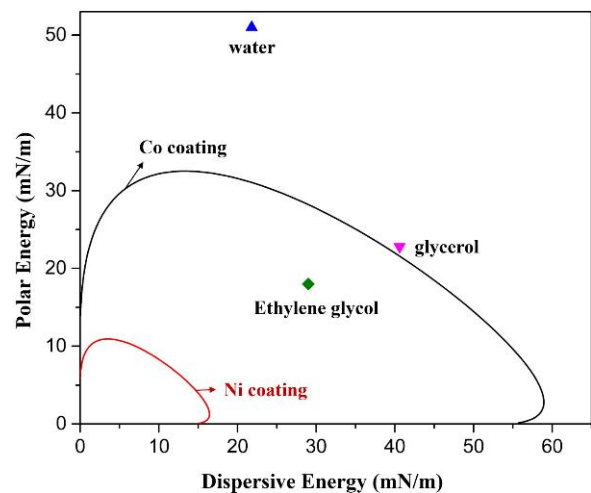
۳-۴- مقاومت به خوردگی و پایداری پوشش‌ها

اندازه‌گیری امپدانس پوشش‌های نیکل و کبالت فوق‌آب‌گریز در پتانسیل مدار باز و در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی نمک انجام شد. نمودارهای نایکوئیست و بُد-فاز پوشش‌ها در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. مدارهای معادل الکتریکی در شکل (۷-ه و ی) برای پردازش داده‌های امپدانس با استفاده از نرم‌افزار Zview و استخراج پارامترهای الکتریکی (جدول ۲) استفاده شده است.

در جدول (۲) یک عنصر فاز ثابت^{۱۶} به‌جای خازن در نظر گرفته شده است تا انحراف از رفتار خازنی ایده‌آل (نیم‌دایره کامل) را نشان دهد (۳۲). امپدانس Z_{CPE} (CPE) به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (3)$$

که در آن $-1 \leq n \leq 2$ ، ω فرکانس زاویه‌ای (رادیان بر ثانیه)، Y_0 ثابت CPE و n یک پارامتر بدون واحد با مقداری بین ۰ و ۱



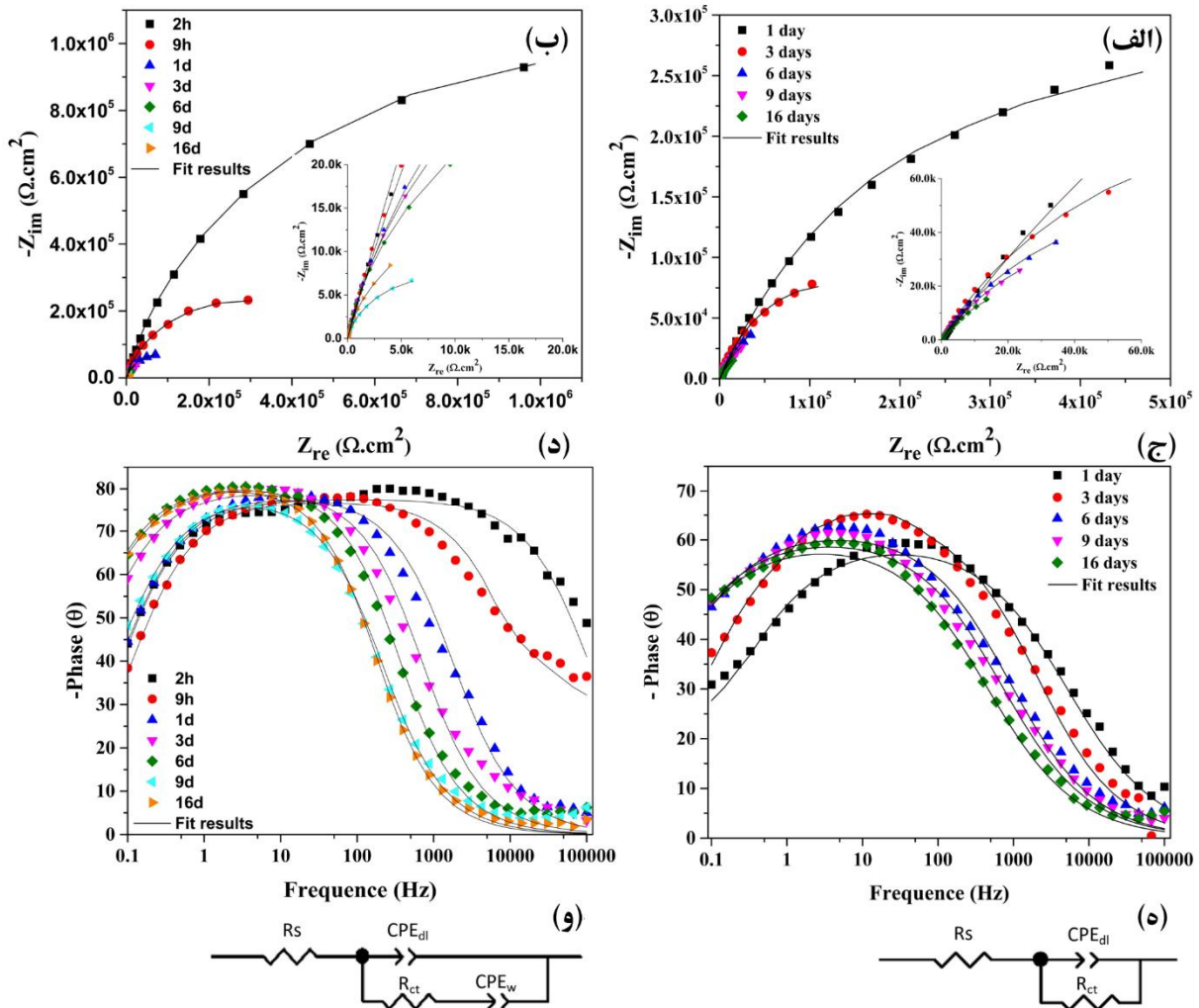
شکل ۶- منحنی‌های انولوپ نمونه‌های فوق‌آب‌گریز نیکل و کبالت.

پوشش نیکل کم‌تر از پوشش کبالت است. علت ممکن است مربوط به حبس هوای بیش‌تر در ساختار سطح پوشش و زاویه تماس‌های بالاتر باشد. در همین حال، مقدار W_{sl} آب روی زیرلایه مس پولیش الکتریکی شده^{۱۳} (WCA=26°) برابر با ۱۱۹/۸۹ میلی ژول بر مترمربع بود. این نشان‌دهنده کاهش شدید W_{sl} پس از رسوب‌دهی الکتریکی برای هر دو پوشش نیکل و کبالت است.

طبق معادله و و^{۱۴}، مؤلفه‌های قطبی و غیرقطبی یک سطح جامد را می‌توان با داشتن مؤلفه‌های قطبی و غیرقطبی دو مایع به دست آورد. انرژی سطحی کل برابر است با مجموع این دو جزء (۲۴ و ۳۱):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left\{ \gamma_s^d \cdot \gamma_l^d / (\gamma_s^d + \gamma_l^d) + \gamma_s^p \cdot \gamma_l^p / (\gamma_s^p + \gamma_l^p) \right\} \quad (2)$$

γ_s^d و γ_s^p مؤلفه‌های غیرقطبی و قطبی فاز جامد و γ_l^d و γ_l^p مؤلفه‌های غیرقطبی و قطبی فاز مایع هستند. اطلاعات حاصل از معادله و و برای توسعه منحنی‌های انولوپ^{۱۵} نمونه‌های مختلف (شکل ۶) استفاده می‌شود. این نقشه یک ابزار ارزشمند برای پیش‌بینی ناحیه زاویه تماس یک مایع است (۲۴). در یک زاویه تماس ثابت، مؤلفه‌های غیرقطبی و قطبی انرژی سطح (γ_s^d و γ_s^p) به‌عنوان پارامترهای ورودی برای ایجاد منحنی ترشوندگی



شکل ۷- نمودارهای نایکوئیست و بُد-فاز به ترتیب برای پوشش‌های (الف) و (ج) کبالت، (ب) و (د) نیکل به همراه (ه) مدار معادل رندلز جهت استخراج داده‌های پوشش کبالت در تمامی دوره غوطه‌وری و پوشش نیکل به‌ازای ۲ و ۹ ساعت غوطه‌وری. (و) مدار معادل مورد استفاده برای زمان‌های غوطه‌وری ۱ تا ۱۶ روز پوشش نیکل.

است که همچنین بالاترین زاویه تماس آب (۱۷۲/۳ درجه) را نشان می‌دهد. در نمودارهای بُد-فاز پوشش نیکل، نیم‌دایره‌های گسترده پس از دو و نه ساعت غوطه‌وری در محدوده فرکانس-های بالا تا متوسط مشخص می‌شوند (شکل ۷-د). این رفتار به اثر نیلوفر آبی پوشش‌ها مربوط می‌شود، جایی که یک لایه هوای محبوس شده در ساختار مانع از نفوذ محلول خورنده به داخل پوشش‌ها می‌شود. به‌این ترتیب خوردگی به نوک سطح پوشش که در تماس با محلول خورنده است، محدود می‌شود. این سیستم تنها یک ثابت زمانی دارد و بنابراین با مدار معادل

است (۲۰، ۳۳ و ۳۴). CPE_w نفوذ با طول نامتناهی (نفوذ واربورگ) را شبیه‌سازی می‌کند (در جدول ۲ مقادیر ضریب واربورگ با n نشان داده شده است). عنصر فاز ثابت مربوط به لایه دوگانه الکتریکی (CPE_{dl}) (۳۵) و R_1 مقاومت انتقال بار (R_{ct}) است (در جدول ۲ اعداد داخل پرانتز اختلاف نتایج دو بار تکرار آزمون‌ها است). پس از دو ساعت غوطه‌وری، پوشش نیکل در ۳/۵ درصد وزنی نمک شروع به خوردگی می‌کند. همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، حداکثر R_{ct} (۲۳۷۰ کیلو اهم در سانتی متر مربع) متعلق به پوشش نیکل

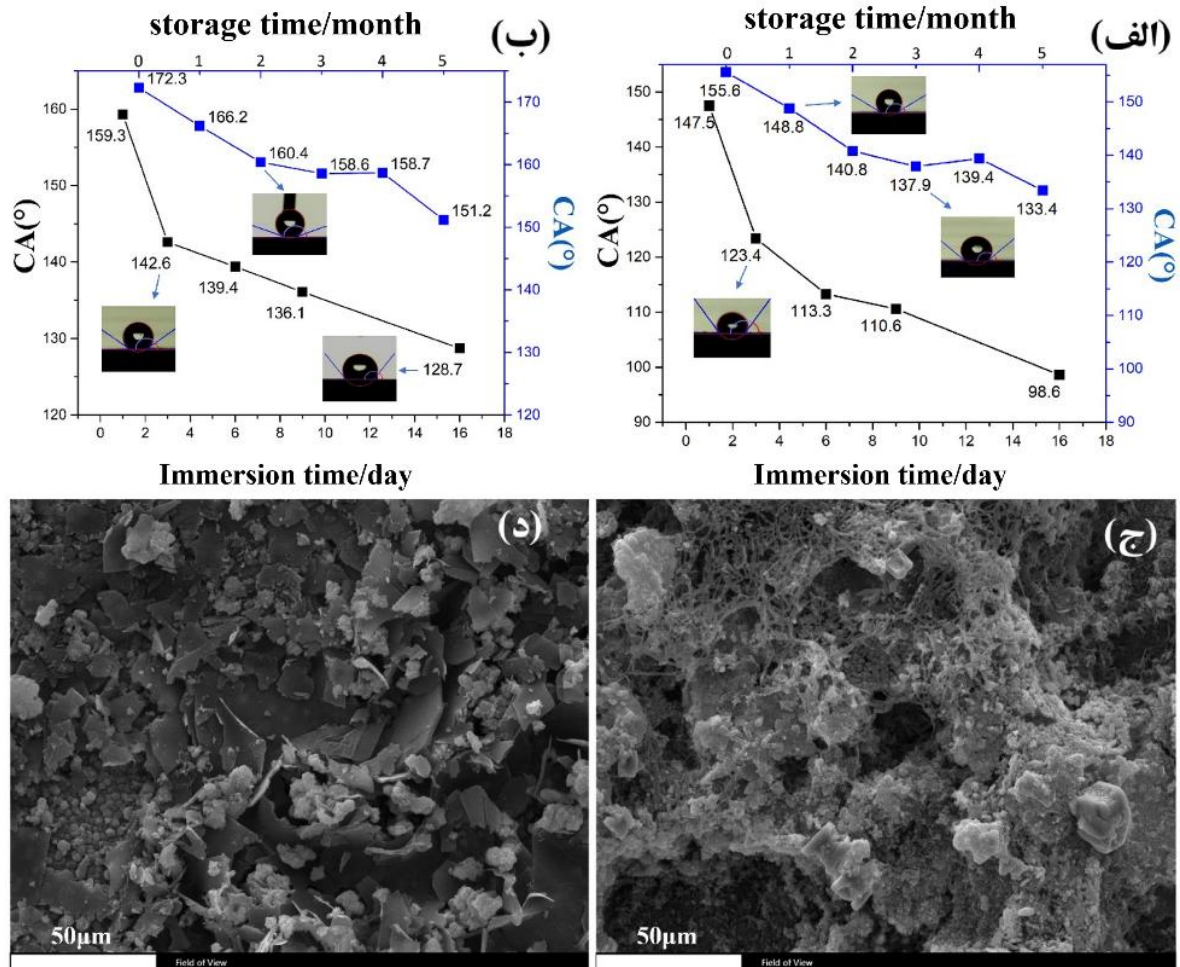
جدول ۲- پارامترهای استخراج شده از نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از مدار معادل‌های استفاده شده

پوشش کبالت		پوشش نیکل					نمونه					
روز ۱۶	روز ۹	روز ۶	روز ۳	روز ۱	روز ۱۶	روز ۹	روز ۶	روز ۳	روز ۱	۹ ساعت	۲ ساعت	زمان غوطه‌وری
۵۵/۱۲	۳۲/۴۱	۲۲/۲۴	۶/۶۵	۱/۲۵	۱۴۵/۱۳	۱۲۲/۰۵	۶۳/۳۷	۲۹/۸۹	۱۰/۴۲	۲/۴۳	۰/۷۷	CPE_{dl} ($\mu F.cm^{-2}.s^{-1}$)
(۰/۰۲)	(۰/۰۴)	(۰/۰۱)	(۰/۰۵)	(۰/۰۱)	(۳/۲)	(۲/۴)	(۰/۵)	(۰/۵)	(۰/۲)	(۰/۱)	(۰/۰۳)	
۰/۶۷	۰/۶۸	۰/۶۹	۰/۷۲	۰/۶۶	۰/۹۰	۰/۸۷	۰/۹۰	۰/۸۸	۰/۸۷	۰/۸۶	۰/۸۶	n_{dl}
(۰/۰۲)	(۰/۰۱)	(۰/۰۱)	(۰/۰۱)	(۰/۰۱)	(۰/۰۱)	(۰/۰۲)	(۰/۰۱)	(۰/۰۱)	(۰/۰۱)	(۰/۰۱)	(۰/۰۱)	
۷۷/۴۶	۱۳۱/۵	۱۶۵/۸	۲۴۰/۶	۷۵۶/۳	۲۵/۱۱	۱۶/۰۰	۷۸/۱۳	۱۱۵/۷۷	۱۶۶/۵۹	۵۷۷/۱۵	۲۳۷/۰	R_{ct} ($k\Omega.cm^2$)
(۰/۰۶)	(۰/۰۸)	(۰/۰۲)	(۰/۰۲)	(۱/۲)	(۱/۹)	(۰/۱)	(۰/۰۶)	(۱/۱)	(۴/۱)	(۵/۶)	(۱۱/۵)	
-	-	-	-	-	۱۹۳/۵۲	۱۲۱۴/۳۰	۴۳۶/۳۰	۱۲۵/۲۵	۱۳۶/۳۴			CPE_w ($\mu F.cm^{-2}.s^{-1}$)
					(۱/۳)	(۱/۲)	(۵/۵)	(۳/۳)	(۳/۶)			
-	-	-	-	-	۰/۵۰	۰/۴۹	۰/۴۸	۰/۴۴	۰/۵۲			n
					(۰/۰۱)	(۰/۰۱)	(۰/۰۲)	(۰/۰۱)	(۰/۰۱)			

را توجیه می‌کند. از طرف دیگر، محصولات خوردگی می‌توانند با افزایش انرژی سطح، زاویه تماس را کاهش دهند. همان‌طور که محلول تماس بیشتری با پوشش برقرار می‌کند، از طریق دره‌ها و شیارها به زیرلایه نزدیک می‌شود. در این راستا، محصولات خوردگی تشکیل شده و منجر به غیرفعال شدن سطح می‌شود. در این حالت، زاویه فاز در فرکانس‌های پایین به تدریج افزایش یافته است. همان‌طور که در شکل (۷- و) مشاهده می‌شود، نیم‌دایره‌ها عریض‌تر هستند و پس از یک روز غوطه‌وری در زوایای فاز بالاتر (حدود ۸۰ درجه) برای پوشش نیکل قرار دارند. این نشان‌دهنده قابلیت روین شدن قوی‌تر این پوشش است. با این حال، با افزایش زمان غوطه‌وری، نیم‌دایره‌ها کوچک‌تر و به زوایای فاز پایین‌تر جابه‌جا می‌شود که نشان می‌دهد عملکرد ممانعت‌کنندگی آن‌ها به تدریج کاهش می‌یابد. مقاومت انتقال بار و زاویه تماس بالا پس از مدت طولانی (۱۶ روز)، دوام طولانی مدت قابل قبولی را برای پوشش‌های کبالت و نیکل در مقایسه با چندین مطالعه دیگر نشان می‌دهد (۲۰ و ۳۶).

پایداری محیطی نگرانی دیگری در مسیر استفاده از این پوشش‌ها است (۳۷). برای این منظور پایداری پوشش در هوا به مدت پنج ماه مورد بررسی قرار گرفت. در طول مطالعه،

رندلز^{۱۷} نشان داده می‌شود که در شکل (۷- و) نشان داده شده است. هر دو پارامتر CPE_{dl} و R_{ct} از پاسخ الکتروشیمیایی سطح کوچک پوشش نیکل در تماس با محلول خورنده ناشی می‌شوند (۲۵). در اولین روز غوطه‌وری، بزرگ‌ترین نیم‌دایره خازنی به مقدار قابل توجه مقاومت انتقال بار ۷۶۵/۳ کیلو اهم در سانتی‌متر مربع برای پوشش کبالت منجر شد که حدود ۴/۵ برابر بیشتر از پوشش نیکل است (شکل ۷- الف، جدول ۲). پس از این زمان، زاویه تماس آب به ۱۴۷/۵ درجه کاهش یافت که نسبت به کاهش زاویه تماس پوشش نیکل (شکل ۸- الف و ب)، دو درصد کمتر است. با گذشت زمان (شکل ۷- الف و ب) و در فرکانس‌های بالا (شکل ۷- ج و د)، کاهش مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها مشهود است. زاویه تماس به تدریج کاهش یافت و پس از ۱۶ روز غوطه‌وری به ترتیب به ۹۸/۶ و ۱۲۸/۷ درجه برای پوشش کبالت و نیکل رسید که همچنان آب‌گریزند، اما به‌عنوان حالت گلبرگ در نظر گرفته می‌شود. ایجاد حفرات در ساختار رشته‌ای پوشش کبالت پس از ۱۶ روز غوطه‌وری و ورقه‌ای شدن و تضعیف شرایط به دام افتادن هوا برای پوشش نیکل (شکل ۸- ج و د) ممکن است دلیل نفوذ محلول خورنده به پوشش باشد که کاهش مقاومت به خوردگی



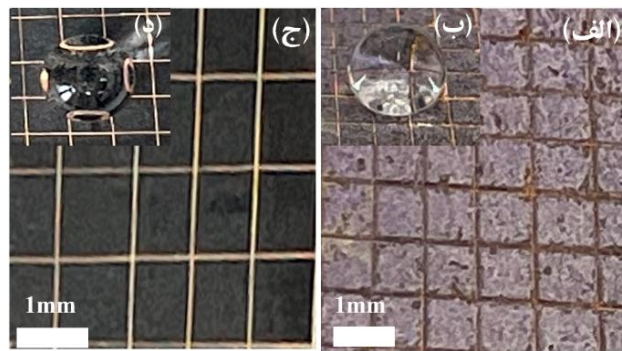
شکل ۸- اثر غوطه‌وری طولانی‌مدت در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک و نگهداری در هوای محیط بر زوایای تماس آب برای پوشش‌های (الف) کبالت و (ب) نیکل. (ج، د) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌ها پس از ۱۶ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک.

میانگین دما در محدوده ۲۵-۱۸ درجه سانتی‌گراد با میانگین رطوبت ۱۴ درصد، متغیر بود. برای پوشش کبالت پس از یک ماه، شش درجه کاهش مشاهده شد. میانگین کاهش زاویه تماس برای هر پنج آزمایش (هرماه) حدود چهار درصد محاسبه شد. در مورد پوشش نیکل شرایط کمی بهتر است و این کاهش زاویه تماس حدود سه درصد است که برای هر دو پوشش این روند نزولی با سایر مقالات قابل مقایسه است (۳۷ و ۳۸).

۳-۵- چسبندگی پوشش‌ها

برای ارزیابی استحکام چسبندگی پوشش/ زیرلایه، از استاندارد

استفاده شد. در این روش، شبکه‌ای از خش-های عمیق (که به زیرلایه می‌رسند) با فاصله طولی و عرضی یک میلی‌متر بر سطح پوشش اعمال می‌شود. سپس نوارچسب روی سطح چسبیده می‌شود و از سطح پوشش جدا می‌شود. تعداد مربع‌های برداشته شده از سطح برای تعیین چسبندگی در مقیاس ۵-۵ استفاده شد. درحالی‌که ۵ب بهترین چسبندگی را نشان می‌دهد، به این معنی که هیچ لبه مربعی آسیب نمی‌بیند و هیچ‌یک از سطح جدا نمی‌شود، عبارت ۵ب نشان‌دهنده ضعیف‌ترین چسبندگی است، جایی که همه مربع‌ها از سطح جدا می‌شوند. همان‌طور که در شکل (۹-الف) نشان داده شده



شکل ۹- (الف) ساختار پوشش‌های فوق‌آب‌گریز کبالت و (ج) نیکل روی زیرلایه مسی. (ب و د) شکل کروی قطره آب پس از آزمایش.

نانو ساختار پوشش فوق‌آب‌گریز به‌عنوان یک عایق در برابر انتقال حرارت عمل می‌کنند (۴۲). این باعث می‌شود که دمای قطرات بسیار آهسته‌تر کاهش یابد. از طرف دیگر، این انتقال به‌سرعت در سطوح صاف اتفاق می‌افتد و سرعت انجماد زیاد است (۱۵۰ ثانیه برای انجماد کامل در منفی ۱۵ درجه سلسیوس برای مس پولیش الکتریکی شده (شکل ۱۰-الف)). با افزایش زبری سطح (شکل ۱۰-ه و و)، حالت ترشوندگی سطح از حالت کسی-باکستر^{۱۸} پیروی می‌کند. افزایش نرخ هسته‌زایی یخ نتیجه کاهش شدید زاویه تماس آب روی زیرلایه است (۴۳). از دیدگاه ترمودینامیکی، انتقال حرارت در سطوح فوق‌آب‌گریز به دو روش تماسی و تابش انجام می‌شود (۴۳ و ۴۴). رابطه بین گرمای گرفته شده و از دست رفته به شرح زیر است (۴۱):

$$\Delta h = h_g + h_{g'} - h_l - h_l' \quad (4)$$

درحالی‌که ΔH افزایش گرمای کل در واحد زمان است. h_g و $h_{g'}$ گرمای به‌دست‌آمده با انتقال حرارت و تابش حرارتی در واحد زمان هستند. h_l و h_l' گرمای تلف شده با انتقال حرارت و تابش حرارتی در واحد زمان هستند. دمای کاهش‌یافته به شرح زیر توصیف می‌شود (۴۳):

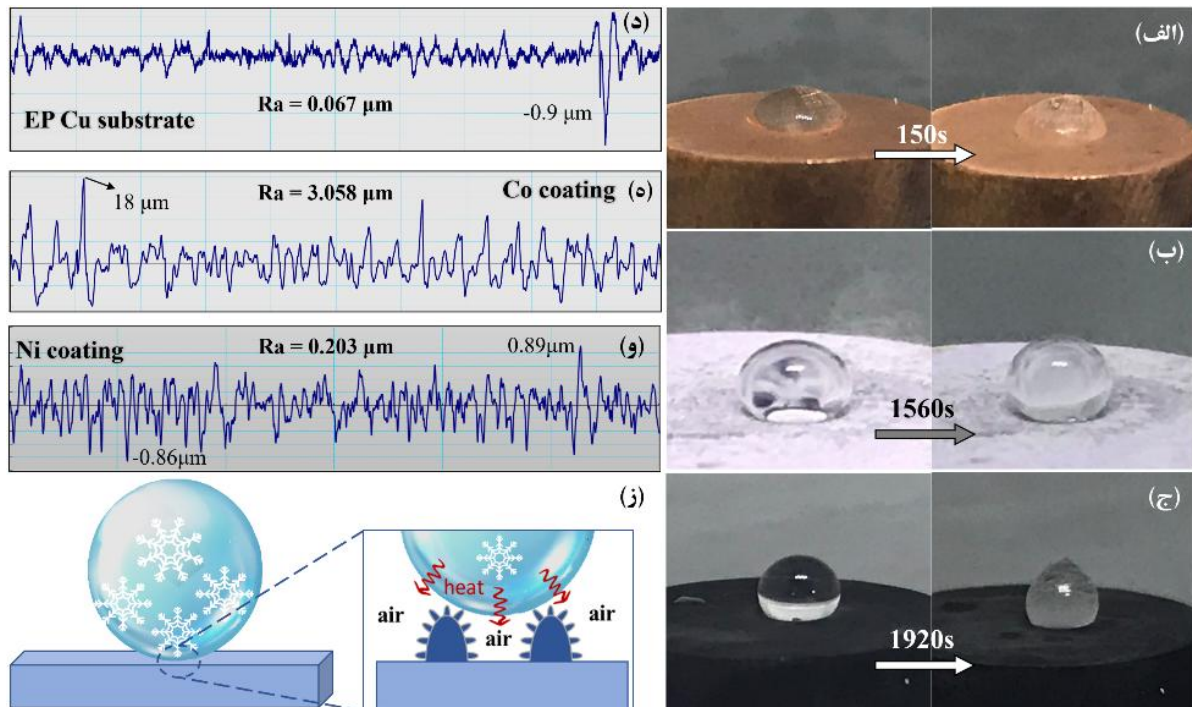
$$t_f = \frac{\rho_w C_p (t_0 - t_s)}{\Delta h} \quad (5)$$

در معادله فوق، t_f کاهش درجه حرارت، ρ_w چگالی آب، C_p ظرفیت گرمای آب در فشار ثابت است. t_s دمای سطح نمونه و t_0 دمای اولیه قطره است. برای یک ΔH با مقدار بالا، t_f کاهش می‌یابد. در حقیقت، قطرات روی سطوح فوق‌آب‌گریز تأخیر

است، پوشش کبالت در امتداد تقاطع برش‌ها پوسته‌پوسته شده است. از آنجاکه خرابی در لبه‌های خطوط بین ۵ تا ۱۵ درصد از سطح را شامل می‌شود، چسبندگی پوشش به سطح زیرلایه در کلاس ۳ قرار دارد. اما پوشش نیکل پس از انجام آزمون آسیب بسیار کمتری دید و تقریباً هیچ لبه‌ای آسیب ندیده است (شکل ۹-ج). در نتیجه، این پوشش در کلاس ۵ قرار می‌گیرد. با این حال، پس از آزمایش، قطره همچنان روی سطوح به‌صورت کروی باقی ماند. به‌عبارت دیگر، با وجود آسیب به پوشش، پایداری رفتار ترشوندگی خوبی از خود نشان داده است (شکل ۹-ب و د).

۳-۶- خاصیت ضد یخ‌زدگی پوشش‌ها

توسعه سطوح فلزی ضد یخ در محیط‌های با دمای پایین از اهمیت عملی بالایی برخوردار است، زیرا مقدار قابل توجهی از یخ که به‌سرعت در قسمت‌های فلزی وسایل نقلیه، کشتی‌ها، هواپیماها، خطوط برق و سایر بخش‌ها شکل می‌گیرد، می‌تواند مشکل‌ساز باشد (۳۹). یک سطح فوق‌آب‌گریز به‌عنوان سطحی با ویژگی ضد یخ‌زدگی توصیف شده است (۴۰). برای یک قطره روی سطح، فرض بر این است که گرمای نهان با تشکیل کریستال یخ در آن آزاد می‌شود و برای کاهش دمای قطرات به زیرلایه منتقل می‌شود (۴۱). با این حال، در مورد یک سطح فوق-آب‌گریز، همان‌طور که در شکل (۱۰-ز) به‌صورت طرح‌واره نشان داده شده است، بسته‌های هوای به دام افتاده در میکرو-

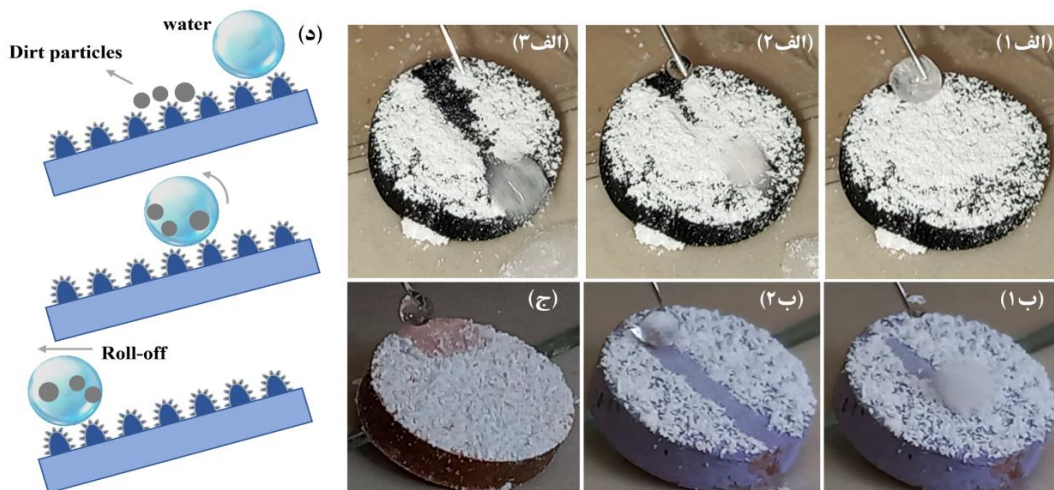


شکل ۱۰- قطرات قبل و بعد از انجماد روی سطوح (الف) زیرلایه مسی، (ب) پوشش‌های فوق آب‌گریز کبالت و (ج) نیکل. پروفیل‌های زبری (د) زیرلایه مسی، (ه) پوشش‌های فوق آب‌گریز کبالت و (و) نیکل. (ز) طرح‌واره‌ای از فرآیند انجماد و انتقال حرارت روی یک سطح فوق آب‌گریز.

۳-۷- خاصیت خودتمیزشوندگی پوشش‌ها

از دیگر ویژگی‌های ضروری سطوح فوق آب‌گریز، خاصیت خودتمیزشوندگی آن‌ها است. عملکرد خودتمیزشوندگی نمونه‌ها با استفاده از پودر آلومینا (با قطر $0.3 \mu\text{m}$ میکرومتر) به‌عنوان آلودگی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۱). با رها کردن قطرات آب روی سطح، به دلیل انرژی کم سطح، تمایل مولکول‌های آب به پیوند با مولکول‌های مجاور بیشتر از پیوند با سطح آب‌گریز است (۴۶). در نتیجه، قطرات کروی باقی‌مانده آلودگی‌های روی سطح را به خود جذب کرده و با شیب جزئی (حدود 10° درجه) غلتیدند (شکل ۱۱-د). اکنون آلودگی (پودر آلومینا) به سطح با انرژی بالاتر (یعنی آب) جذب می‌شوند و از سطح خارج می‌شوند (۴۷). پس از عبور تنها ۳ قطره آب از سطح پوشش کبالت، مسیر حرکت قطرات به‌طور کامل پاک‌سازی شد که خودتمیزشوندگی کم‌نظیری را نشان می‌دهد (شکل ۱۱-ب و ۱ و ۲). درحالی‌که برای زیرلایه به علت

در زمان انجماد ایجاد می‌کنند (۴۵). برای پوشش‌های فوق آب‌گریز کبالت و نیکل، زمان موردنیاز برای انجماد کامل قطره به ترتیب 1560 و 1920 ثانیه است (شکل‌های ۱۰-ب و ج). همان‌طور که اشاره شد، افزایش زبری سطحی از مؤلفه‌های اصلی آب‌گریزی است. R_a (پارامتر میانگین حسابی پروفیل زبری) در پوشش کبالت ($3.058 \mu\text{m}$ میکرومتر) میزان بیشتری نسبت به پوشش نیکل دارد ($0.203 \mu\text{m}$ میکرومتر) که به دلیل ایجاد زبری بیشتر سطح پس از رسوب‌دهی است. درعین حال، این زبری باید به‌گونه‌ای باشد که شرایط به دام افتادن هوا مهیا باشد. پس می‌توان اذعان کرد که با وجود بیش‌تر بودن زبری سطح نمونه کبالت، شرایط به دام افتادن هوا در ساختار سطحی نیکل مطلوب‌تر بوده، همان‌طور که زاویه تماس بالاتری (167° درجه بیشتر از کبالت) برای پوشش نیکل گزارش شده است. این می‌تواند افزایش شش دقیقه‌ای در زمان انجماد قطره روی سطح نیکل را به نحو مناسبی توجیه کند.



شکل ۱۱- آزمون خودتمیزشوندگی روی سطوح (الف ۱- الف ۳) نیکل، (ب ۱- ب ۲) کبالت و (ج) زیرلایه توسط عبور قطرات ۱۰ میکرولیتری. (د) طرح‌واره فرایند خودتمیزشوندگی روی سطح فوق آب‌گریز.

برای دیگر مایعات با انرژی سطحی پایین‌تر از آب نیز بررسی شد که کم‌ترین زاویه تماس مربوط به اتیلن گلیکول برای پوشش کبالت بود (۱۲۷/۶ درجه) که با این حال در محدوده آب‌گریزی قرار دارد.

۳- مقاومت انتقال بار بسیار بالای ۲۳۷۰ و ۷۵۶/۳ کیلو اهم در سانتی‌متر مربع به ترتیب برای پوشش‌های نیکل و کبالت پس از رسیدن به شرایط پتانسیل مدار باز در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک ثبت شد. زاویه تماس آب پس از ۱۶ روز غوطه‌وری در این محلول برای نیکل همچنان بالای ۱۲۰ درجه است، اما این مقدار برای کبالت به ۹۸/۶ درجه کاهش یافت.

۴- پوشش نیکل از خاصیت ضد یخ‌زدگی بهتری برخوردار بود که مربوط به زاویه تماس بالاتر و فصل مشترک کمتر آب/پوشش است. بنابراین، انجماد کامل قطره روی سطح پوشش نیکل حدود ۳۰ دقیقه بیشتر از زیرلایه و ۶ دقیقه بیشتر از کبالت بود.

۵- اگرچه پوشش نیکل از زاویه تماس بالاتری برخوردار بود، اما به خاطر ساختار قارچ‌مانند خود، خودتمیزشوندگی ضعیف‌تری داشت. برای تمیزسازی مسیر حرکت قطره روی سطح پوشش کبالت، عبور سه قطره کافی بود، این در حالی است که برای پوشش نیکل سه برابر قطره بیشتری (حدود ۱۰ قطره) مورد نیاز بود.

انرژی سطحی بالا قطره در سطح پخش شده و هیچ‌گونه انتقال آلودگی به خارج را همراه ندارد (شکل ۱۱-ج). این‌ها در حالی است که پوشش نیکل نیز از خودتمیزشوندگی قابل قبولی برخوردار است و با عبور حدود ۱۰ قطره مسیر حرکت قطرات پاک‌سازی شده است (شکل ۱۱-الف ۱- الف ۳). با این‌که پوشش نیکل زاویه تماس بالاتر و زاویه لغزشی پایین‌تری دارد، اما جالب توجه است که خودتمیزشوندگی آن حدود یک‌سوم پوشش کبالت است. این ممکن است به دلیل تفاوت در مورفولوژی سطحی پوشش‌ها باشد. پوشش نیکل به سبب ساختار قارچ‌مانند خود که دارای خوشه‌های پراکنده در سطح است، حرکت را برای میکرو پودرهای آلومینا دشوار می‌کند و همین باعث می‌شود به قطرات بیشتری نیاز باشد تا آلودگی را از بین این زبری‌ها جذب و حرکت دهد.

۴- نتیجه‌گیری

- ۱- پوشش‌های فوق آب‌گریز نیکل و کبالت به روش رسوب-دهی الکتریکی در یک مرحله با زمان بسیار کم پنج دقیقه ایجاد شدند. زاویه تماس آب بسیار بالای ۱۷۲/۳ درجه برای پوشش نیکل و ۱۵۵/۶ درجه برای پوشش کبالت حاصل شد.
- ۲- ترشوندگی پوشش‌ها به واسطه انرژی سطحی پایین خود

واژه‌نامه

1. superhydrophobic
2. oleophobic
3. hierarchical
4. scanning electron microscope (SEM)
5. energy dispersive spectrometry (EDS)
6. fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)
7. Laplace-Young
8. electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
9. open circuit potential (OCP)
10. water contact angle (WCA)
11. mushroom-like
12. Young-Dupre
13. electropolished copper (EP Cu)
14. Wu
15. envelope
16. constant phase element (CPE)
17. Randles
18. Cassie-Baxter

مراجع

1. Li H, Lu Y, Zou XY, Wang C, Wei H. One Step Preparation of Superhydrophobic Surface on Copper Substrate with Anti-Corrosion and Anti-Icing Performance. *Int J Electrochem Sci*. 2020;15(11):10674–83.
2. Zaffora A, Di Franco F, Megna B, Santamaria M. One-step electrodeposition of superhydrophobic coating on 316l stainless steel. *Metals (Basel)*. 2021;11(11):1867.
3. Yang J, Wang R, Long F, Zhang X, Liu J, Hu W, et al. New perspectives on structural parameters and hydrophobic model inspired by a superhydrophobic Cu cone-flower coating. *Mater Des*. 2021;206:109827.
4. Liu Y, Gu H, Jia Y, Liu J, Zhang H, Wang R, et al. Design and preparation of biomimetic polydimethylsiloxane (PDMS) films with superhydrophobic, self-healing and drag reduction properties via replication of shark skin and SI-ATRP. *Chem Eng J*. 2019;356:318–28.
5. Yang Z, Liu X, Tian Y. Fabrication of superhydrophobic nickel film on copper substrate with improved corrosion inhibition by electrodeposition process. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2019;560:205–12.
6. Guo M, Ding B, Li X, Wang X, Yu J, Wang M. Amphiphobic nanofibrous silica mats with flexible and high-heat-resistant properties. *J Phys Chem C*. 2010;114(2):916–21.
7. Nanda D, Swetha T, Varshney P, Gupta PK, Mohapatra SS, Kumar A. Temperature dependent switchable superamphiphobic coating on steel alloy surface. *J Alloys Compd*. 2017;727:1293–301.
8. Liu Y, Liu J, Li S, Wang Y, Han Z, Ren L. One-step method for fabrication of biomimetic superhydrophobic surface on aluminum alloy. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2015;466:125–31.
9. Yin Z-Z, Zhang Z-Q, Tian X-J, Wang Z-L, Zeng R-C. Corrosion resistance and durability of superhydrophobic coating on AZ31 Mg alloy via one-step electrodeposition. *Acta Metall Sin (English Lett)*. 2021;34(1):25–38.
10. Ma M, Hill RM. Superhydrophobic surfaces. *Curr Opin Colloid Interface Sci*. 2006;11(4):193–202.
11. Butt H-J, Vollmer D, Papadopoulos P. Super liquid-repellent layers: The smaller the better. *Adv Colloid Interface Sci*. 2015;222:104–9.
12. Zhang F, Zhang C, Song L, Zeng R, Li S, Cui H. Fabrication of the superhydrophobic surface on magnesium alloy and its corrosion resistance. *J Mater Sci Technol*. 2015;31(11):1139–43.
13. Rezaei S, Manoucheri I, Moradian R, Pourabbas B. One-step chemical vapor deposition and modification of silica nanoparticles at the lowest possible temperature and superhydrophobic surface fabrication. *Chem Eng J*. 2014;252:11–6.
14. Xu X, Zhang Z, Liu W. Stable biomimetic superhydrophobic copper surface fabricated by a simple wet-chemical method. *J Dispers Sci Technol*. 2010;31(4):488–91.
15. Yang J, Liu C, Wang B, Ding X. Feedback system control optimized electrospinning for fabrication of an excellent superhydrophobic surface. *Nanomaterials*. 2017;7(10):319.
16. Jiang S, Guo Z, Deng Y, Dong H, Li X, Liu J. Effect of pulse frequency on the one-step preparation of superhydrophobic surface by pulse electrodeposition. *Appl Surf Sci*. 2018;458:603–11.
17. Miller RHB, Hu S, Weamie SJY, Naame SA, Kiazolu DG. Superhydrophobic coating fabrication for metal protection based on electrodeposition application: A Review. *J Mater Sci Chem Eng*. 2021;9(4):68–104.
18. Vazirinasab E, Jafari R, Momen G. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review. *Surf Coatings Technol*. 2018;341:40–56.
19. Zhang B, Xu W, Zhu Q, Li Y, Hou B. Ultrafast one step construction of non-fluorinated superhydrophobic aluminum surfaces with remarkable improvement of corrosion resistance and anti-contamination. *J Colloid Interface Sci*. 2018;532:201–9.
20. Khorsand S, Raeissi K, Ashrafizadeh F, Arenas MA,

- Conde A. Corrosion behaviour of super-hydrophobic electrodeposited nickel-cobalt alloy film. *Appl Surf Sci.* 2016;364:349-57.
21. Liu E, Yin X, Hu J, Yu S, Zhao Y, Xiong W. Fabrication of a biomimetic hierarchical superhydrophobic Cu-Ni coating with self-cleaning and anti-corrosion properties. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2020;586:124223.
 22. Chen Y, Xu J, Shen L, Zhao J, Chen J, Yang Y, et al. Tunable wettability of jet electrodeposited micro-nano structures modified by laser radiation. *Surf Coatings Technol.* 2022;446:128763.
 23. Xu J, Chen Y, Shen L, Zhao J, Lou G, Huang D, et al. Fabrication of superhydrophobic stainless-steel mesh for oil-water separation by jet electrodeposition. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2022;649:129434.
 24. Salehikahrizangi P, Raeissi K, Karimzadeh F, Calabrese L, Proverbio E. Highly hydrophobic nickel and nickel-tungsten coatings: Microstructural and surface properties. *Appl Surf Sci.* 2020;520:146319.
 25. Wang H, Dong S, Wang Z. One-step fabrication of superhydrophobic surface on beryllium copper alloys and corrosion protection application. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2018;556:291-8.
 26. Su F, Yao K, Liu C, Huang P. Rapid fabrication of corrosion resistant and superhydrophobic cobalt coating by a one-step electrodeposition. *J Electrochem Soc.* 2013;160(11):D593.
 27. TP R, Philip J. Optimal condition for fabricating mechanically durable superhydrophobic titanium surface by rapid breakdown anodization: Self cleaning and bouncing characteristics. *Appl Surf Sci.* 2022;585:152628.
 28. Wang Y, Zhang Q, Li P, Huang J-T. A durable and sustainable superhydrophobic surface with intertwined cellulose/SiO₂ blends for anti-icing and self-cleaning applications. *Mater Des.* 2022;217:110628.
 29. Jańczuk B, Wójcik W, Zdziennicka A. Determination of the components of the surface tension of some liquids from interfacial liquid-liquid tension measurements. *J Colloid Interface Sci.* 1993;157(2):384-93.
 30. Selvakumar N, Barshilia HC, Rajam KS. Effect of substrate roughness on the apparent surface free energy of sputter deposited superhydrophobic polytetrafluoroethylene coatings: A comparison of experimental data with different theoretical models. *J Appl Phys.* 2010;108(1):13505.
 31. Żenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *J Achiev Mater Manuf Eng.* 2007;24(1):137-45.
 32. Chen Y, Liu YW, Xie Y, Zhang HH, Zhang Z. Preparation and anti-corrosion performance of superhydrophobic silane/graphene oxide composite coating on copper. *Surf Coatings Technol.* 2021;423:127622.
 33. Yang Z, Wang L, Sun W, Li S, Zhu T, Liu W, et al. Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning. *Appl Surf Sci.* 2017;401:146-55.
 34. Brug GJ, van den Eeden ALG, Sluyters-Rehbach M, Sluyters JH. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J Electroanal Chem interfacial Electrochem.* 1984;176(1-2):275-95.
 35. Esmailzadeh S, Khorsand S, Raeissi K, Ashrafzadeh F. Microstructural evolution and corrosion resistance of super-hydrophobic electrodeposited nickel films. *Surf Coatings Technol.* 2015;283:337-46.
 36. Khorsand S, Raeissi K, Ashrafzadeh F. Corrosion resistance and long-term durability of super-hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process. *Appl Surf Sci.* 2014;305:498-505.
 37. Daneshnia A, Raeissi K, Salehikahrizangi P. Rapid one-step electrodeposition of robust superhydrophobic and oleophobic Ni coating with anti-corrosion and self-cleaning properties. *Surf Coatings Technol.* 2022;129007.
 38. Liu Y, Li S, Zhang J, Wang Y, Han Z, Ren L. Fabrication of biomimetic superhydrophobic surface with controlled adhesion by electrodeposition. *Chem Eng J.* 2014;248:440-7.
 39. Zuo Z, Song X, Liao R, Zhao X, Yuan Y. Understanding the anti-icing property of nanostructured superhydrophobic aluminum surface during glaze ice accretion. *Int J Heat Mass Transf.* 2019;133:119-28.
 40. Jiaqiing E, Jin Y, Deng Y, Zuo W, Zhao X, Han D, et al. Wetting Models and Working Mechanisms of Typical Surfaces Existing in Nature and Their Application on Superhydrophobic Surfaces: A Review. *Adv Mater Interfaces.* 2018;5(1):1701052.
 41. Azimi Yancheshme A, Momen G, Jafari Aminabadi R. Mechanisms of ice formation and propagation on superhydrophobic surfaces: A review. *Adv Colloid Interface Sci.* 2020;279:102155.
 42. Khanmohammadi Chenab K. Anti-Icing Properties of Vertically Aligned TiO₂Nanopillars. *Langmuir.* 2020;36(21):6041-50.
 43. Huang W, Huang J, Guo Z, Liu W. Icephobic/anti-icing properties of superhydrophobic surfaces. *Adv Colloid Interface Sci.* 2022;304:102658.
 44. Heydari G, Moghaddam MS, Tuominen M, Fielden M, Haapanen J, Mäkelä JM, et al. Wetting hysteresis induced by temperature changes: Supercooled water on hydrophobic surfaces. *J Colloid Interface Sci.* 2016;468:21-33.
 45. Guo P, Zheng Y, Wen M, Song C, Lin Y, Jiang L. Icephobic/anti-icing properties of

- micro/nanostructured surfaces. *Adv Mater.* 2012;24(19):2642–8.
46. Kavitha Sri A, Deeksha P, Deepika G, Nishanthini J, Hikku GS, Antinate Shilpa S, et al. Superhydrophobicity: Mechanism, fabrication and its application in medical implants to prevent biomaterial associated infections. *J Ind Eng Chem.* 2020;92:1–17.
47. Liu H, Huang J, Chen Z, Chen G, Zhang KQ, Al-Deyab SS, et al. Robust translucent superhydrophobic PDMS/PMMA film by facile one-step spray for self-cleaning and efficient emulsion separation. *Chem Eng J.* 2017;330:26–35.