

مقاله پژوهشی

رفتار ترشوندگی ایستا و پویای نمونه‌های مسی با ناهمواری نانوساختار تهیه شده با روش شیمیایی دو مرحله‌ای

فاطمه عسجدی*، فرشاد اسمعیلیان، مهسا مهری و امیرحسین قدیمیاری

گروه مهندسی متالوژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۱۲/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۳/۰۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۳/۲۰

چکیده

سطوح ابرآبگریز مسی با روش دو مرحله‌ای شامل اچ قلیایی و سپس پوشش سطحی پلیمری تهیه شدند. مرحله اچ قلیایی به منظور ایجاد ناهمواری سطحی انجام شد و زمان قرارگیری نمونه در محلول اچ به عنوان متغیر انتخاب شد و نمونه‌ها در زمان‌های ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه اچ شدند. در مرحله بعد پوشش دهی پلیمر پلی پروپیلن بر روی سطح نمونه‌ها با استفاده از روش غوطه‌وری با سرعت خروج از محلول ۸ mm/s در دمای ۱۱۰ °C انجام شد. بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها با تصاویر حاصل از SEM و مطالعه ناهمواری سطح با AFM انجام شد و در نهایت برای بررسی رفتار ترشوندگی از آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس ایستا و پویا استفاده شد. نتایج نشان داد که در مرحله اچ کردن ابتدا فاز CuO تشکیل شده و با افزایش زمان اچ این ترکیب به فاز Cu₂O تبدیل می‌شود. نتایج AFM افزایش میانگین ناهمواری با افزایش زمان اچ را تایید کرد، به گونه‌ای که ریشه میانگین مجذور ناهمواری‌ها از حدود ۹۵ nm برای زمان اچ ۲ دقیقه به ۱۸۲ nm در زمان اچ ۳۰ دقیقه افزایش یافت. زاویه تماس ایستا نیز با افزایش زمان اچ از ۲ تا ۳۰ دقیقه از حدود ۹۳ تا ۱۳۲ °C افزایش یافت. به علاوه پوشش پلیمری نیز باعث بهبود رفتار ابرآبگریزی نمونه‌ها شد. زاویه تماس ایستای نمونه اچ شده به مدت ۳۰ دقیقه و پوشش داده شده با پلیمر برابر با $149/6 \pm 1/6^\circ$ بدست آمد. در واقع، اچ کردن با ایجاد ناهمواری و پوشش پلیمری با کاهش انرژی سطحی باعث افزایش زاویه تماس قطره با سطح شد. نمونه با زمان اچ ۳۰ دقیقه و پوشش داده شده با پلیمر بهترین رفتار آبگریزی را داشت. زاویه پیشروی و پسروی بدست آمده از آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس پویا برای این نمونه به ترتیب برابر با $146/6 \pm 2/6^\circ$ ، $145/9 \pm 3/2^\circ$ بدست آمد. زاویه پسماند نزدیک صفر و زاویه لغزش پایین برای این نمونه نشان از چسبندگی کم قطره به زمینه دارد، که امکان استفاده از آن را برای کاربردهای خود تمیزشوندگی فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی: پوشش پلیمری، اچ قلیایی، ترشوندگی، سطوح مسی، ابرآبگریز.

۱- مقدمه

(Bionic) می‌نامند. بیونیک در زمینه‌های فراوانی از مهندسی کاربرد داشته و الهام گرفتن از طبیعت باعث پیشرفت‌های شگرفی در فناوری شده است. از جمله زمینه‌های پرکاربرد بیونیک پدیده‌های ترشوندگی است. مثال‌های فراوانی در این

استفاده از سازکارهای موجود در طبیعت برای طراحی و ساخت ابزار مهندسی و تکنولوژی‌های جدید را بیونیک

*عده‌دار مکاتبات: فاطمه عسجدی

نشانی: گروه مهندسی متالوژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

تلفن: ۰۲۴-۳۳۰۵۴۳۶۳-۲۴، دورنگار: ۰۲۴-۳۳۰۵۴۳۶۳، پست الکترونیکی: asjodi@znu.ac.ir

سپس یک مرحله پسیواسیون (Passivation) با اسید استتاریک استفاده کردند. در زمان‌های پسیواسیون بیشتر از ۲۴ دقیقه، زاویه تماس حدود 155° به دست آمد که نشان از فوق آبگریزی سطوح بود [۱۱]. در مواردی هر دو هدف با هم تامین می‌شود. برای مثال با وارد کردن نانوذرات با انرژی سطحی پایین علاوه بر زبر کردن سطح، انرژی سطحی نیز کاهش می‌یابد. گوراو (Gurav) در یک روش پوشش‌دهی ساده، ذرات سیلیس را با استفاده از متیل تری کلروسیلان اصلاح کرده و پوشش‌های سیلیکای فوق آبگریز خودتمیز شونده، با زاویه تماس $(153 \pm 2^\circ)$ و زاویه لغزش $(8 \pm 1^\circ)$ بدست آورد [۱۲]. منافی و همکاران از پوشش پلیمری حاوی نانوذرات اکسید روی، برای ساخت سطوح ابرآبگریز مس استفاده کردند [۱۳]. آسماتولو (Asmatulu) و همکارانش، از نانوذرات تیتانیا و گرافن برای ابرآبگریز کردن الیاف پلی استایرن و پلی وینیل کلراید تهیه شده به روش الکتروریسی، استفاده کردند [۱۴]. در موارد دیگر از ذرات اکسید تیتانیم و اکسید سیلسیم [۱۵] و نانولوله‌های کربنی [۱۶] برای تهیه سطوح ابرآبگریز استفاده شده است.

در این میان با اصلاح سطح مس، می‌توان به گستره‌ای از ویژگی‌ها مانند فوق آبگریزی، مقاومت در برابر خوردگی، خودتمیزشوندگی و ضدگرد و غبار بودن دست یافت که این می‌تواند بطور گسترده در کاربردهایی نظیر جدایش نفت و آب [۱۷] مورد استفاده قرار گیرد. برای فوق آبگریز کردن سطوح مسی روش‌های متنوعی بکار گرفته شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به سل-ژل [۱۸]، اچ لیزری و عملیات متعاقب روی سطح [۱۹] روش هیدروترمال و اکسیداسیون به همراه استفاده از نانوذرات [۲۰]، حک شیمیایی و سپس پوشش دادن سطح [۲۱] و رسوب الکتریکی [۲۲، ۲۳] اشاره کرد. یوواراج (Yuvaraj) و همکاران از اسید تترادکانویک برای عامل‌دار کردن سطح مس استفاده کرده و مشاهده کردند در غلظت بهینه‌ای از اسید بیشترین زاویه تماس حاصل می‌شود [۲۴]. موسوی و همکاران برای ایجاد ناهمواری سطح از روش الکترودیپازیشن و از اسید استتاریک

زمینه در طبیعت وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به پدیده برگ لوتوس [۱] و چشمان ضد مه پشه [۲] اشاره کرد. ترشوندگی یک سطح را می‌توان با تعیین زاویه تماس ظاهری قطره با سطح تعیین کرد. محدوده وسیعی از رفتار سطوح که بر مبنای این زاویه تماس ظاهری سنجیده می‌شود. برای مثال در صورتی که زاویه تماس ظاهری بزرگتر از 150° باشد، سطح را فوق آبگریز (Superhydrophobic) می‌نامند [۳]. در دو دهه اخیر نشان داده شده است که تنها استفاده از آزمایش‌های ایستای ترشوندگی برای مشخصه‌یابی سطوح کافی نمی‌باشد [۴] و بدست آوردن درک درست از رفتار سطح نیازمند آزمون‌های پویای ترشوندگی است [۵]. همچنین، مشخص شده است که بسیاری از مدل‌های نظری که جهت توصیف رفتار قطرات بر سطوح ارائه شده‌اند، قابلیت توصیف کلیه رفتارهای قطرات را روی سطوح اصلاح شده فیزیکی و شیمیایی ندارند [۶-۹]. امروزه، به وضوح نشان داده شده است که تعیین کننده بسیاری از رفتارهای ترشوندگی، ناحیه خط تماس سه فازی است و آزمایش‌های ترشوندگی پویا نظیر تزریق-مکش و لغزش درک بهتری از برهمکنش‌های این ناحیه با سطح بدست می‌دهند [۱۰].

سطوح فوق آبگریز کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف مانند بسته‌بندی مواد غذایی، کاربردهای پزشکی، سطوح ضدخوردگی، جدایش نفت و آب دارند. یکی از انواع مورد توجه و پرکاربرد سطوح ابرآبگریز نوع فلزی آن است که دوام و پایداری بالاتری داشته و در محیط‌های خشن‌تر و نیز در کاربردهای صنعتی قابل استفاده هستند. تکنیک‌های ساخت سطوح فوق آبگریز دارای گستره وسیعی است که اساس همه آن‌ها بر زبر کردن سطح و کاهش انرژی سطحی می‌باشد. بر این اساس این روش‌ها را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: ۱- ایجاد سطوح زبر در موادی با انرژی سطحی کم ۲- ایجاد زبری در سطح و نشان دادن لایه‌ای از مواد با انرژی سطحی کم بر روی سطح. به عنوان مثالی از دسته دوم روش هوانگ (Huang) و همکارانش، برای سطوح آلومینیومی از روش حک شیمیایی در محلول قلیایی سدیم هیدروکسید و

استفاده شده است و بدین ترتیب با محاسبه زوایای پیشروی، پسروی و پسماند، تحلیل دقیق تری از رفتار سطح ارائه شده است.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

شیشه مسی با خلوص صنعتی ۹۹ درصد به عنوان زیرلایه استفاده شد. پلی پروپیلن هموپلیمر گرید Z30S از پتروشیمی مارون و محلول زایلین از شرکت پتروشیمی اصفهان تهیه گردید. دیگر مواد استفاده شده عبارتند از: استون، آب دیونیزه، هیدروکلریک اسید (HCl)، تری سدیم فسفات ۱۲ آبه ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، سدیم کلریت (NaClO_2)، که سه مورد اخیر ساخت شرکت مرک بودند.

۲-۲- روش کار

نمونه های مسی پولیش شده در ابعاد $2 \times 2 \times 0.5 \text{ cm}^3$ بعد از شستشو در حمام اولتراسونیک استون به مدت ۱۰ دقیقه، درون محلول HCl دو مولار به مدت ۵ دقیقه قرار گرفتند تا اکسیدهای سطحی شان زدوده شود، و بلافاصله با آب دیونیزه شسته و خشک شدند.

به منظور ایجاد ناهمواری از محلول استفاده شده توسط یاو (Yao) و همکاران [۲۱] استفاده شده است، اچ کردن با قراردادن نمونه های مسی در محلول قلیایی $\text{NaClO}_2:\text{NaOH}:\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (۳٫۷۵ g: ۵ g: ۱۰۰ g) در ۱۰۰ ml آب دیونیزه به مدت زمان های ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه در دمای 80°C انجام گردید. برای پوشش دهی پلیمر پلی پروپیلن، نمونه های مسی اچ شده پس از شست و شوی مجدد در حمام اولتراسونیک به مدت ۵۰ ثانیه، در محلول زایلین و پلی پروپیلن با غلظت ۲۰ g/lit در دمای 110°C به مدت ۳۰ ثانیه غوطه ور شدند و سپس با سرعت ۸ mm/s از محلول خارج شدند. نمایی از مراحل آماده سازی نمونه ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

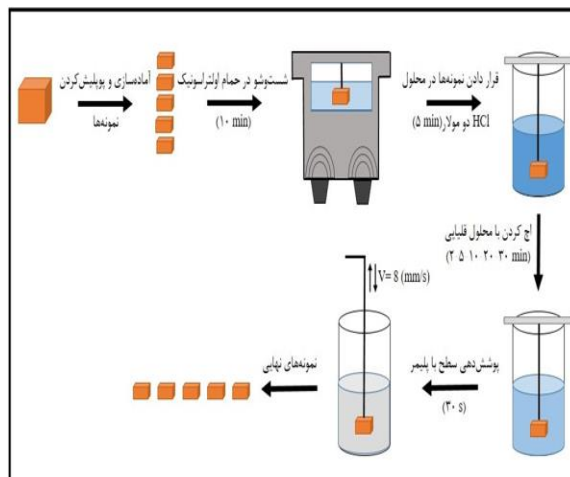
برای عامل دار کردن سطح استفاده کرده و زاویه تماس 155° را به عنوان بالاترین زاویه تماس در مورد نمونه بهینه گزارش کردند [۲۵]. در پژوهش های دیگر نیز از اسید استتاریک برای عامل دار کردن سطح استفاده شده است. برای مثال مجیری و همکاران از روش سه مرحله ای شات پینینگ، اچ نابجایی و اصلاح سطح با اسید استتاریک، برای ابرآبگریز کردن سطوح مس استفاده کرده و زاویه تماس 153° را گزارش کردند [۲۶]. کوانگ (Kuang) و همکاران ناهموار کردن سطح و عامل دار کردن آن را در یک مرحله با روش الکترودیپازیشن انجام داده و زاویه تماس حدود 157° را بدست آوردند [۲۷]. از پوشش اکسید گرافن و سیلان نیز برای ابرآبگریز کردن سطوح مسی استفاده شده است [۲۸]. تقریباً تمامی روش های گفته شده در بالا از دو مرحله فیزیکی ایجاد ناهمواری و شیمیایی کاهش انرژی سطحی تشکیل شده است. این دو مرحله می توانند هم زمان یا به صورت متوالی انجام شوند. در مرحله دوم برای کاهش انرژی سطحی از ترکیبات زیادی استفاده شده است، ولی پوشش های پلیمری در ابرآبگریز کردن مس کمتر استفاده شده است. لازم بذکر است مطالعه در مورد این پوشش ها برای تهیه سطوح ابرآبگریز آلومینیوم انجام شده است [۲۹]. این موضوع انگیزه مطالعه این روش در مورد سطوح مسی را افزایش می دهد.

در این پژوهش روش دو مرحله ای برای افزایش زاویه تماس و کاهش ترشوندگی سطوح مسی بکار گرفته شده است. در مرحله اول با اچ قلیایی ناهمواری در سطح ایجاد شده و اثر زمان اچ بر روی این ناهمواری ها بررسی شده است. در مرحله بعد از پلی-پروپیلن که پلیمری ارزان قیمت و پرمصرف در صنعت است برای پوشش دهی سطح مس استفاده شده است. استفاده از این پلیمر نسبت به سایر پلیمرهای رایج در ساخت سطوح ابرآبگریز که معمولاً فلئوئوردار هستند از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر است. علاوه بر این در غالب مقالات از روش اندازه گیری زاویه تماس ایستا برای تعیین رفتار ترشوندگی استفاده شده است، در این پژوهش علاوه بر روش ایستا از روش پویا نیز برای بررسی رفتار ترشوندگی

۳- نتایج و بحث

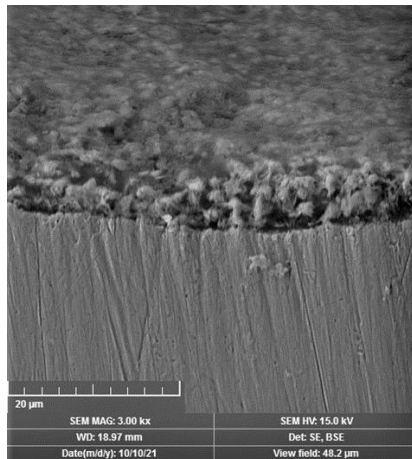
۳-۱- شناسایی سطوح اچ شده

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بدست آمده از نمونه‌های اچ شده با زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در زمان ۲ دقیقه (شکل ۲-a) سطح مس شامل ذرات اکسیدی کروی شکل با اندازه‌های متفاوت در محدوده کوچکتر از ۱۰۰ nm است. در زمان ۵ دقیقه (شکل ۲-b) تعداد ذرات اکسیدی افزایش یافته و توزیع اندازه آن‌ها نیز به سمت مقادیر بزرگتر جابجا شده است (به اختلاف بزرگنمایی‌ها در دو شکل ۲-a و ۲-b توجه شود). ذرات اکسید شده در این زمان ابعادی بین حدود ۲۵۰-۱۰۰ nm دارند. همان‌طور که در شکل ۲-c مشاهده می‌شود، در زمان ۱۰ دقیقه تعداد ذرات اکسیدی افزایش یافته و کل سطح را فرا گرفته است. اندازه ذراتی که بصورت مجزا در سطح نمونه مشاهده می‌شوند بین ۱۰۰-۵۰ است. با این حال، بیشتر ذرات به هم چسبیده و آگلومره شده‌اند. در شکل ۲-d محل پیوستن ذرات قابل مشاهده است. با افزایش زمان به ۲۰ دقیقه (شکل ۲-d) تغییر واضحی در مورفولوژی سطح مس مشاهده نمی‌شود جز اینکه آگلومره شدن ذرات اکسیدی افزایش یافته است. با افزایش زمان اچ به ۳۰ دقیقه فاز جدیدی با مورفولوژی گل شکل در زمینه قبلی تشکیل می‌شود. این مورفولوژی در شکل ۲-e دیده می‌شود. قاعده‌های فاز جدید تشکیل شده اندازه‌ای حدود ۲-۱ μm دارند. این ذرات از تجمع ورقه‌های نانوساختار اکسیدی تشکیل شده‌اند ضخامت این لایه‌ها بسیار کم بوده و در بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ نیز قابل تعیین نیست. این ساختار در گوشه سمت راست بالای تصویر ۲-e آورده شده است. بنابراین سطح نمونه اچ شده به مدت ۳۰ دقیقه شامل ناهمواری‌هایی در مقیاس میکرومتری و نانومتری است که اولی از وجود ذراتی با مورفولوژی گل شکل و مورد دوم از اختلاف ارتفاع صفحه‌های نانوساختار تشکیل دهنده گل‌ها ناشی می‌شود. نمای کناری این نمونه نیز در شکل ۳ مشاهده می‌شود. قابل ملاحظه است ضخامت لایه اچ شده بین ۳-۲ μm می‌باشد.



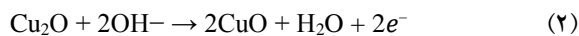
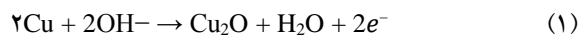
شکل ۱: نمایی از مراحل کار تجربی.

به منظور مشخصه‌یابی نمونه‌های آماده شده، مورفولوژی سطح، وضعیت توزیع اکسیژن، ترشوندگی ایستا و پویا و زاویه لغزش قطره مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی و ناهمواری سطحی نمونه‌ها به ترتیب از تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-MIRA3TESCAN) و آنالیز AFM بررسی شد. برای تهیه نقشه توزیع اکسیژن در نمونه‌ها از EDS استفاده شد. تست اندازه‌گیری زاویه تماس ایستا با چکاندن قطره به حجم ۴ μl روی سطوح مورد بررسی و تصویربرداری از آن انجام گرفت. تست اندازه‌گیری زاویه تماس پویا روی سطوح مسی که در بازه‌های مختلف اچ شده و با پلیمر پوشش‌دهی شده بودند، انجام گرفت. اندازه‌گیری‌های زاویه تماس پویا با استفاده از تزریق و مکش قطره بر روی نمونه‌های اچ شده و پوشش داده شده با پلیمر، با نرخ تزریق و مکش 2 μl/s و حداکثر حجم تزریق شده در حدود 50 μl انجام شد. فیلم‌برداری از قطره در حالت تزریق و مکش انجام گرفت و با استفاده از پردازش تصویر اطلاعات زاویه تماس و حجم قطره بدست آمده و برای تحلیل مورد استفاده قرار گرفت. در تمامی آزمون‌های اندازه‌گیری زاویه تماس از آب دیونیزه با هدایت الکتریکی ۰/۰۴ S/cm و ناخالصی در حدود ۰/۰۲ ppm، برای انجام آزمون‌ها استفاده شد. علاوه بر این، رفتار لغزش قطره با حجم ۲۰ μl روی سطح شیب‌دار با زاویه ۵° بررسی شد.



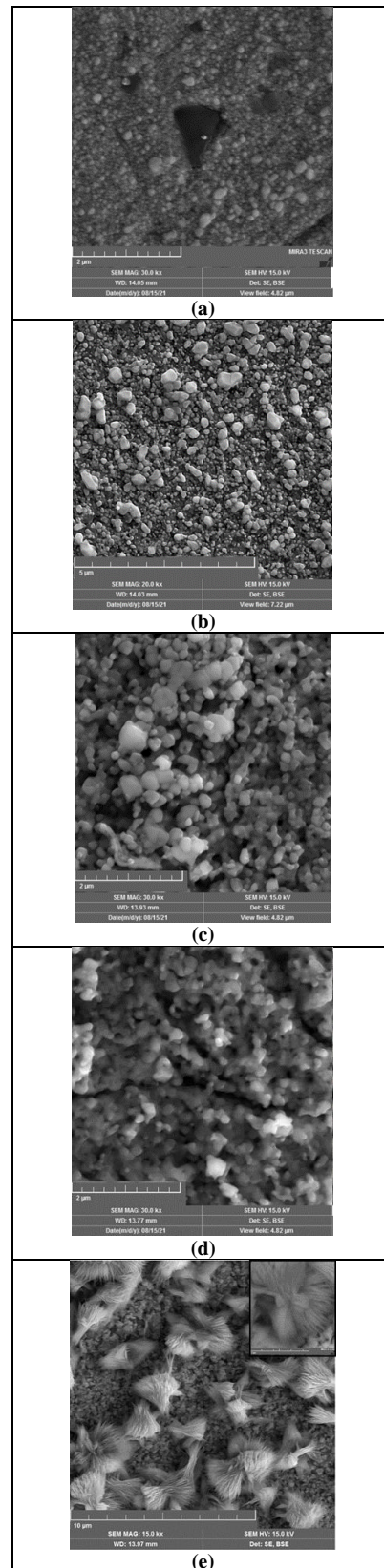
شکل ۳: نمای از مقطع نمونه اچ شده به مدت ۳۰ دقیقه.

در شکل ۴ تصاویر نمونه‌های مسی بعد از اچ کردن دیده می‌شود. با افزایش زمان اچ کردن تغییر رنگ نمونه از زرد رنگ به سمت سیاه تیره قابل مشاهده است. با در نظر گرفتن رنگ سیاه اکسید مس دو ظرفیتی و رنگ روشن اکسید مس یک ظرفیتی به نظر می‌رسد که ابتدا اکسید مس Cu_2O تشکیل شده و سپس این اکسید به CuO تبدیل می‌شود. در منابع دیگر نیز این مسیر برای اکسایش در محیط قلیایی ذکر شده است [۳۰]. واکنش‌های زیر در اچ قلیایی رخ می‌دهد:



شکل ۴: تصاویر نمونه‌های اچ شده در زمان‌های مختلف.

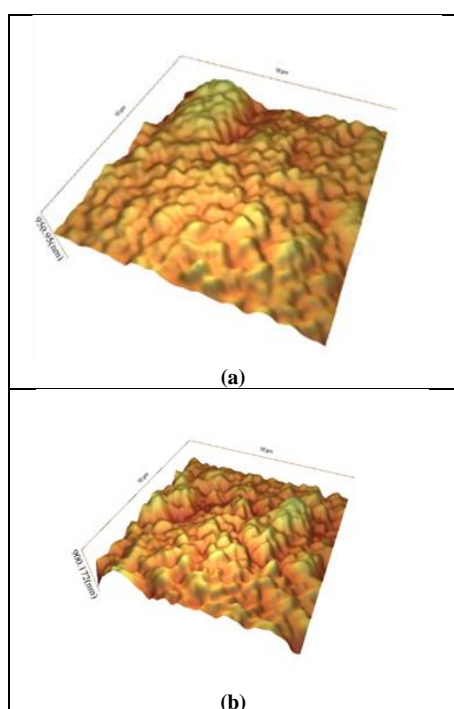
برای بررسی بیشتر ترکیب فازهای تشکیل شده نقشه توزیع اکسیژن در نمونه با زمان اچ ۵ و ۳۰ دقیقه در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۵-a مشاهده می‌شود، توزیع اکسیژن در نمونه با زمان اچ ۵ دقیقه در تمام نمونه یکنواخت است. در نمونه با زمان اچ ۳۰ دقیقه (شکل ۵-b)، درصد اکسیژن در ذرات با مورفولوژی گل شکل بیشتر از فاز زمینه است. این دلایل به وضوح نشان می‌دهد که ذرات



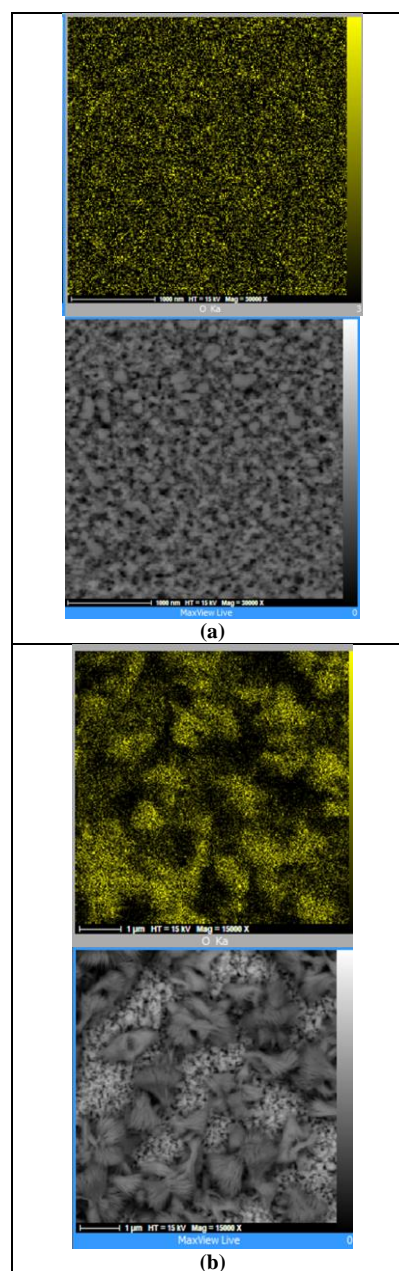
شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های اچ شده به مدت زمان (a) ۲ دقیقه با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰، (b) ۵ دقیقه با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰، (c) ۱۰ دقیقه با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰، (d) ۲۰ دقیقه با بزرگنمایی ۳۰۰۰ و (e) ۳۰ دقیقه با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰.

برای مطالعه بیشتر ناهمواری‌های سطحی از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد. نتایج گرافیکی این آنالیز شامل توپوگرافی سطح برای نمونه‌های با زمان‌های اچ مختلف در شکل ۶a-e مشاهده می‌شود. برای مقایسه کمی، اعداد ریشه میانگین مجذور ناهمواری‌ها (Rq) برای نمونه‌های با زمان‌های اچ مختلف در شکل ۷ قابل مشاهده است. مشاهده می‌شود که میانگین مجذور ناهمواری‌ها در زمان اچ ۳۰ دقیقه رشد زیادی نشان می‌دهد.

علاوه بر میانگین مجذور ناهمواری‌ها، مقدار بیشینه فرورفتگی و برآمدگی‌های روی سطح نمونه نیز اطلاعات مهمی در مورد سطح نمونه منعکس می‌کند. این موارد در نمودار شماره ۸ مشاهده می‌شود. در نمونه با زمان اچ دو دقیقه چون بخشی از سطح دارای اکسید نیست، اختلاف ارتفاع کمینه و بیشینه مقدار بالاتری نسبت به نمونه با زمان اچ ۵ دقیقه دارد که در آن ذرات اکسید همه سطح را فرا گرفته‌اند. در زمان ۲۰ دقیقه که ذرات اکسید توزیع اندازه گسترده‌تری می‌یابد و تشکیل ذرات با مورفولوژی گل شکل آغاز می‌شود، اختلاف ارتفاع مجدداً افزایش می‌یابد و در زمان ۳۰ دقیقه به بیشینه مقدار می‌رسد.



جدید تشکیل شده اکسید مس از نوع CuO است. هدف اصلی از اچ کردن نمونه زبر و ناهموار کردن سطح آن است تا شرایط برای تهیه سطوح ابرآبگریز مناسب‌تر شود. با در نظر گرفتن این تصاویر به نظر می‌رسد که در زمان‌های کمتر ناهمواری به یک شکل و در مقیاس نانو ایجاد شده است. با افزایش زمان اچ به ۳۰ دقیقه، بعد از ایجاد فاز جدید با مورفولوژی متفاوت اولاً ناهمواری‌ها بیشتر شده و دوماً در دو مقیاس قابل مشاهده است.



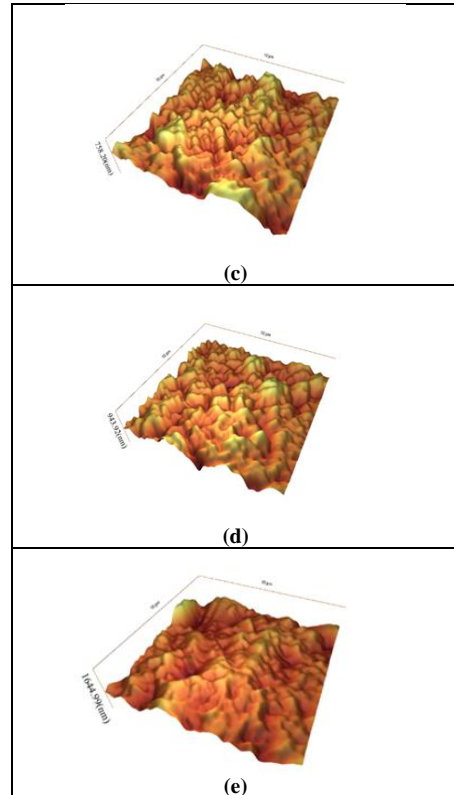
شکل ۵: نقشه توزیع اکسیژن در نمونه با زمان اچ (a) ۵ دقیقه، (b) ۳۰ دقیقه.

۳-۲- اندازه‌گیری زاویه تماس ایستا

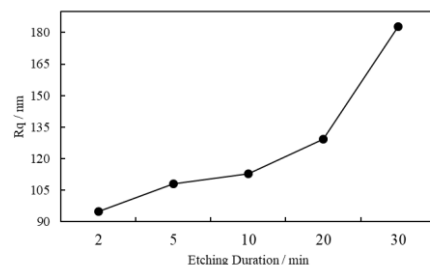
آزمون تعیین زاویه تماس ایستا بر روی نمونه‌های اچ شده انجام گرفت و تصاویر بدست آمده در شکل ۹a-e به ترتیب برای زمان‌های اچ ۲ تا ۳۰ دقیقه آورده شده است. اندازه زاویه تماس با روش معرفی شده توسط استالدر (Stalder) و همکاران [۳۱] محاسبه شد. در نمونه‌های قبل از پوشش‌دهی با افزایش زمان اچ، زاویه تماس افزایش یافته و در نهایت بالاترین زاویه تماس مربوط به نمونه با زمان اچ ۳۰ دقیقه و برابر با $125/9 \pm 2/1^\circ$ است (به جدول ۱ مراجعه شود). بنابراین اگر چه اچ کردن با افزایش ناهمواری سطحی باعث افزایش زاویه تماس می‌شود، اما در میزان افزایش زاویه تماس از این روش محدودیت وجود دارد و تنها می‌توان با کاهش انرژی سطحی به زوایای تماس بالاتر دست یافت. در این پژوهش از ایجاد پوشش پلیمری روی سطح مس اچ شده استفاده شده است. نتایج آزمون تعیین زاویه تماس ایستا برای نمونه‌ها بعد از پوشش‌دهی پلیمری در شکل ۱۰a-e مشاهده می‌شود.

اندازه زاویه نمونه‌ها قبل و بعد از پوشش‌دهی در جدول شماره ۱ مشاهده می‌شود، که ایجاد پوشش پلیمری باعث افزایش زاویه تماس ایستا شده است. با در نظر گرفتن خطای اندازه‌گیری، نمونه با زمان اچ ۳۰ دقیقه با داشتن زاویه تماس حدود 150° به عنوان نمونه ابرآبگریز شناخته می‌شود. نتایج این بخش نشان می‌دهد که ایجاد پوشش پلی‌پروپیلن باعث افزایش قابل توجه در زوایای تماس نمونه‌ها شده است. پلی‌پروپیلن با کاهش انرژی سطحی منجر به افزایش زاویه تماس سطوح مسی اچ شده می‌گردد. برای بررسی‌های کامل‌تر از آزمون زاویه تماس پویا استفاده شد.

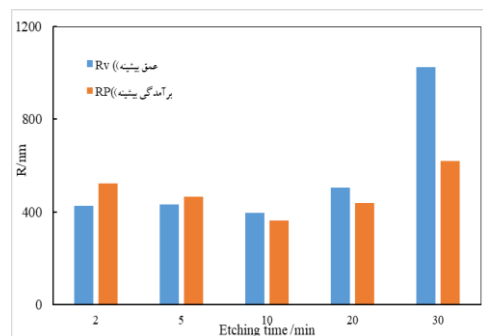
در پژوهشی که از محلول مشابه در دمای بالاتر برای اچ کردن استفاده شده بود، از پوشش تری کلرو پرفلوروکتیل سیلان (Trichloro (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane) برای ابرآبگریز کردن سطح استفاده شده و زاویه تماس استاتیک پس از پوشش 110° به دست آمد. پس از قرار دادن به مدت ۱ ساعت در دمای 70°C زاویه تماس افزایش یافت



شکل ۶: تصاویر ناهمواری‌ها در نمونه‌های با زمان اچ مختلف (a) ۲ دقیقه، (b) ۵ دقیقه، (c) ۱۰ دقیقه، (d) ۲۰ دقیقه، (e) ۳۰ دقیقه؛ سطح در همه نمونه‌ها $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ بود.



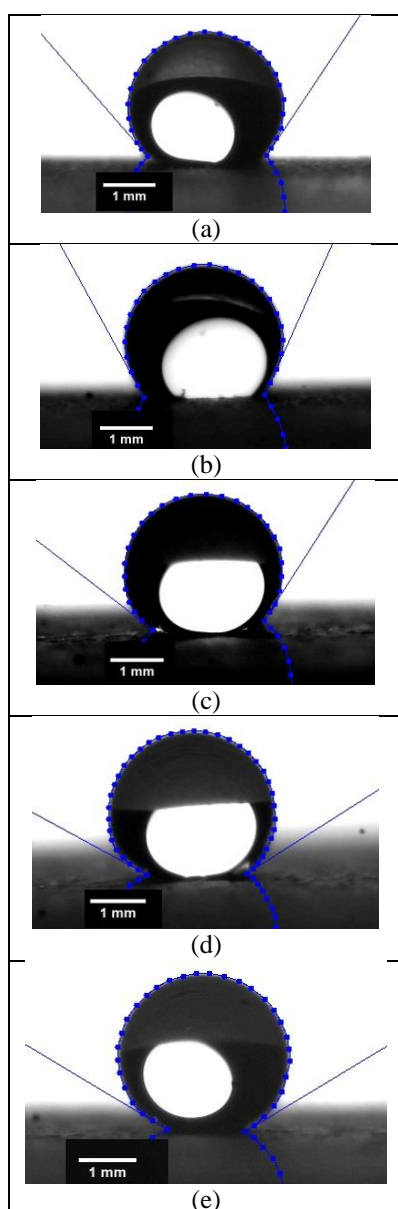
شکل ۷: ریشه میانگین مجذور ناهمواری‌ها (Rq) برای نمونه‌های با زمان‌های اچ مختلف.



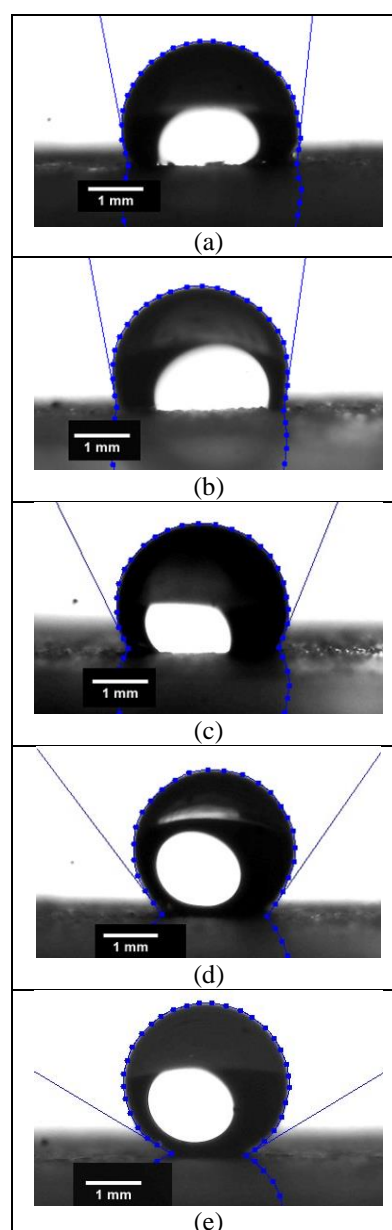
شکل ۸: قدر مطلق کمینه و بیشینه ناهمواری‌ها در نمونه‌های مختلف.

دادن در دمای 300°C و عامل دار کردن با اسید استتاریک استفاده شده و با کنترل شرایط بهترین زاویه تماس برابر با 154° گزارش شده است [۳۳]. مشاهده می‌شود که اچ کردن سطوح مسی برای ناهموار کردن سطح در تهیه سطوح ابرآبگریز مس روشی رایج به شمار می‌رود ولی بررسی جامعی درباره پوشش پلیمری برای تهیه سطوح ابرآبگریز مسی انجام نشده است.

[۲۱]. در پژوهش دیگری که در سال ۲۰۲۱ انجام شده از روش سه مرحله‌ای شامل اچ با نیترات نقره، حرارت دادن در دمای 170°C و سپس اصلاح سطح توسط دودسیل مرکاپتان استفاده شده است. نتایج آزمون زاویه تماس ایستا زاویه 156° را نشان داد. که با توجه به تعداد بالاتر و زمان‌بر بودن روش نسبت به این پژوهش این اختلاف قابل توجیه است [۳۲]. در پژوهش دیگری از روش سه مرحله‌ای اچ کردن، حرارت



شکل ۱۰: نتایج آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس ایستا برای نمونه‌های اچ شده در زمان‌های مختلف و پوشش داده شده با پلیمر (a) ۲ دقیقه، (b) ۵ دقیقه، (c) ۱۰ دقیقه، (d) ۲۰ دقیقه، (e) ۳۰ دقیقه. افزایش زاویه تماس با افزایش زمان اچ در شکل مشاهده می‌شود.



شکل ۹: نتایج آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس ایستا برای نمونه‌های اچ شده در زمان‌های مختلف (a) ۲ دقیقه، (b) ۵ دقیقه، (c) ۱۰ دقیقه، (d) ۲۰ دقیقه، (e) ۳۰ دقیقه (افزایش زاویه تماس با افزایش زمان اچ در شکل مشاهده می‌شود).

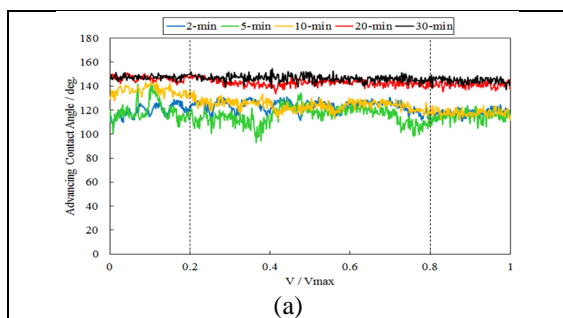
هنگامی که یکی از اجزاء (f_2) هوا است، زاویه تماس با این فاز 180° است. بنابراین، $\cos 180^\circ = -1$ بوده و معادله (۵) تبدیل به معادله‌ی معروف کسی-بکستر می‌شود که به صورت زیر است [۳۵]:

$$\cos\theta_{CB} = f_1 \cos\theta_y - f_2 \quad (5)$$

که در آن θ_{CB} زاویه تماس ظاهری در مدل کسی-بکستر و θ_y زاویه‌ی تماس ذاتی بستر اصلی است. اظهار نظر درباره اینکه قطرات روی سطوح نمونه‌ها از چه مدلی پیروی می‌کنند، تقریباً غیرممکن است. ولی به نظر می‌رسد در زمان‌های اچ کمتر که چسبندگی قطره بیشتر است، رفتار قطره به مدل ونزل نزدیکتر باشد. با توجه به زاویه تماس حدود 90° سطوح مسی پولیش شده و در نظر گرفتن ناهمواری کم در زمان‌های ۲ و ۵ دقیقه افزایش جزئی در زاویه تماس قابل توجه است. در زمان اچ ۲۰ و ۳۰ دقیقه که پسماند زاویه تماس کمتر بوده و زاویه تماس هم بیشتر است، مدل کسی-بکستر کارآمد می‌باشد. در این مدل با افزایش ناهمواری‌ها، کسر بسته‌های محبوس هوا افزایش یافته و طبق رابطه شماره ۲ زاویه تماس نیز افزایش می‌یابد. این افزایش از زمان اچ ۲۰ به ۳۰ دقیقه مشاهده می‌شود.

۳-۳- اندازه‌گیری زاویه تماس پویا

نمودارهای زاویه تماس بر حسب حجم نرمال شده در هر دو مرحله تزریق و مکش برای نمونه‌های مختلف به ترتیب در شکل ۱۱ a و b مشاهده می‌شود.



جدول ۱: زاویه تماس ایستا برای نمونه‌های مختلف قبل و بعد از پوشش دهی پلیمری.

مدت زمان اچ (min)	زاویه ایستا قبل از پوشش پلیمری (درجه)	زاویه ایستا بعد از پوشش پلیمری (درجه)	لغزش بر نمونه در شیب ۵ درجه
۲	98.4 ± 1.6	127.3 ± 3.2	رخ نداد
۵	99.7 ± 1.7	116.4 ± 1.1	رخ نداد
۱۰	114.0 ± 1.8	132.6 ± 5.1	رخ نداد
۲۰	125.9 ± 2.1	149.0 ± 1.1	رخ داد
۳۰	132.2 ± 1.9	149.6 ± 1.6	رخ داد

یکی از مدل‌های رایج مطرح شده در مورد سطوح ناهمواری مدل ونزل است. در واقع رابطه ونزل برای سطوح ناهمواری که نسبت به مایع نفوذپذیر باشد ولی اثرات موینگی نداشته باشد بدست آمده است. در این مدل، مایع تمام نواحی سطح زیر را تر می‌کند. این مدل با معادله زیر توصیف می‌شود [۳۴]:

$$\cos\theta_w = r \cos\theta \quad (3)$$

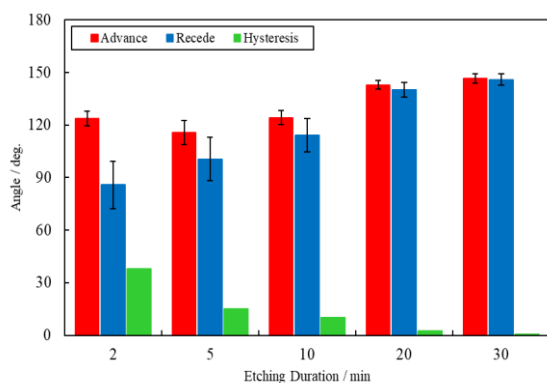
که در آن، θ_w زاویه تماس ظاهری در مدل ونزل، θ زاویه تماس یانگ و r ضریب زبری سطح است، که به عنوان نسبت سطح واقعی به سطح صاف تصویر شده تعریف می‌شود. معادله‌ی ونزل بیان می‌کند که ناهمواری سطح موجب برجسته‌تر شدن خواص ترشوندگی آن سطح می‌شود. به عبارتی، آبدوستی و آبگریزی سطح در حضور ناهمواری‌ها تشدید می‌شود.

حالت خاصی از ترشدن سطح متخلخل توسط قطره با نام معادله کسی-بکستر (Cassie-Baxter) شناخته می‌شود که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\cos\theta_{app} = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (4)$$

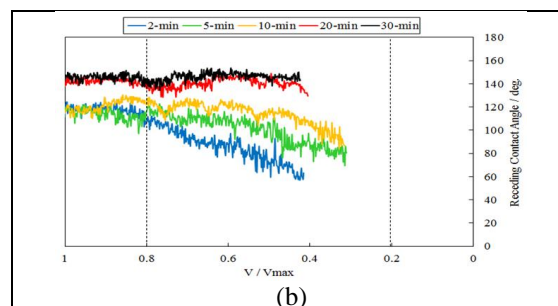
θ_{app} زاویه تماس ظاهری و θ_i زاویه تماس زیرلایه i و f_i کسر مساحت جامد-مایع از فاز i است. هنگامی که زبری مهم است، اغلب فرض بر این است که قطره بر روی سطح کامپوزیت جامد و هوا قرار می‌گیرد. در نتیجه $f_1 + f_2 = 1$

همخوانی دارد. لازم بذکر است که در هیچ یک از مطالعاتی که در بخش مقدمه مقاله به آن‌ها اشاره شد، از آزمون زاویه تماس پویا استفاده نشده است و نمی‌توان در مورد زوایای پیشروی، پسروی و پسماند زاویه تماس مقایسه‌ای انجام داد.



شکل ۱۲: زوایای پیشروی و پسروی بدست آمده با میانگین‌گیری از نتایج تست زاویه تماس پویا.

نکته‌ای که در آزمایش‌های تجربی مشاهده شد، باقی ماندن بخشی از قطره پس از مکش روی سطوح با زمان اچ ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه بود. بنابراین به نظر می‌رسد چسبندگی بالایی بین قطره و این سطوح وجود داشته باشد. برای بررسی این مورد از چکاندن قطره روی سطح شیبدار و مقایسه نتایج استفاده شد. تصاویر نشان داده شده در شکل ۱۳ حاصل چکاندن قطره با حجم $20 \mu\text{l}$ روی نمونه‌های با زاویه 5° است. این دو، نمونه‌های اچ شده در زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه و دارای پوشش پلیمر می‌باشند. مشاهده می‌شود که در نمونه‌های با زمان کمتر قطره روی سطح قرار می‌گیرد. علاوه بر این با افزایش زمان اچ زاویه تماس قطره افزایش می‌یابد ولی در نمونه با زمان ۲۰ و ۳۰ دقیقه قطره به سمت پایین می‌لغزد. این نتایج موید نتایج زاویه پسماند پایین حاصل از تست زاویه تماس پویا در این دو نمونه هستند. به دلیل زاویه پسماند کم و چسبندگی کم قطره با سطح نمونه، لغزش آن در این زاویه انجام می‌شود. نتایج لغزش قطره بر نمونه‌ها بعد از پوشش‌دهی پلیمری در جدول ۱ قابل رویت می‌باشد.



شکل ۱۱: نمودار زاویه تماس بر حسب حجم نرمال شده برای (a) پیشروی و (b) پسروی، (ناحیه میان دو خط چین جهت استخراج داده‌ها استفاده شده است).

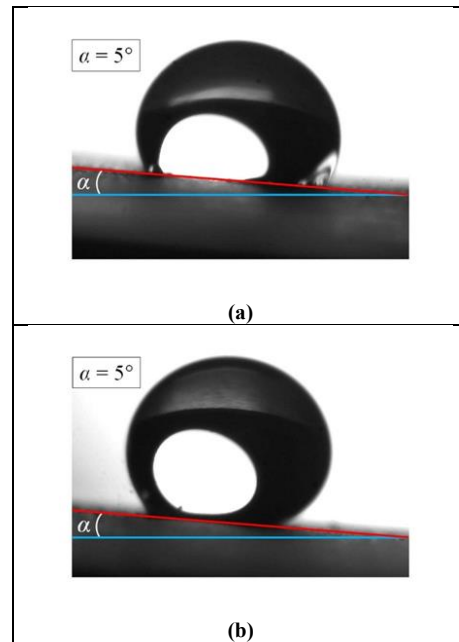
از آنجا که در حجم‌های کم و زیاد اثر سوزن در تغییر شکل قطره باعث تغییر در شکل قطره می‌گردد، محاسبه زاویه پیشروی و پسروی برای هر یک از نمونه‌ها با میانگین‌گیری از زوایای بدست آمده بین حجم نرمال شده $0/2$ تا $0/8$ محاسبه شده و نتایج بدست آمده در شکل ۱۲ نشان داده شد است. زوایای پیشروی در نمونه با زمان اچ ۲، ۵ و ۱۰ تقریباً نزدیک به هم می‌باشد اما با افزایش بیشتر زمان اچ جهش قابل توجهی در این زاویه به چشم می‌خورد. با توجه به یکسان بودن سایر شرایط، این تفاوت رفتار به افزایش ناهمواری سطح در این دو نمونه ارتباط داده می‌شود. به نظر می‌رسد در زمان ۲۰ دقیقه نیز بخش‌هایی از نمونه دارای اکسید مس دو ظرفیتی با مورفولوژی گل شکل شده است که احتمالاً به دلیل عدم وجود این فاز در تمام بخش‌ها در تصاویر SEM مشاهده نشده است. برخلاف زاویه پیشروی، زاویه پسروی با افزایش زمان اچ روند صعودی از خود نشان می‌دهد. زاویه پسماند از اختلاف زوایای پیشروی و پسروی محاسبه می‌شود. نتایج زوایای پیشروی، پسروی و پسماند در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود. البته با در نظر گرفتن خطای نسبتاً بالای زوایای پسروی در نمونه‌های با زمان اچ ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه، نمی‌توان با قطعیت در مورد روند صعودی زاویه پسماند اظهار نظر کرد. در دو نمونه با زمان‌های ۲۰ و ۳۰ دقیقه مقدار پسماند نزدیک به صفر بوده و قطره با زوایای بالای 140° پسروی می‌کند. نتایج این بخش با نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس ایستا

سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند که از زحمات علی عسجدی و بهزاد نایی که در اجرای این پژوهش آن‌ها را یاری کردند، کمال تشکر و قدردانی را بنمایند.

مراجع

- [1] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, *Advanced Materials*, **14**, 2002, 1857.
- [2] X. Gao, X. Yan, X. Yao, L. Xu, K. Zhang, J. Zhang, B. Yang, L. Jiang, *Advanced Materials*, **19**, 2007, 2213.
- [3] S. Parvate, P. Dixit, S. Chattopadhyay, *Journal of Physical Chemistry B*, **124**, 2020, 1323.
- [4] H.Y. Erbil, *Surface Science Reports*, **69**, 2014, 325.
- [5] فرشاد اسمعیلیان، مازیار صهبا یغمایی، رضا ریاحی فر، بابک ریسی، "زاویه تماس و مسئله پسماند ترشوندگی: بنیان و روش‌های اندازه‌گیری آن"، نشریه دنیای نانو، شماره ۴۰، ۱۳۹۴، ۷۵-۸۱.
- [6] فرشاد اسمعیلیان، مازیار صهبا یغمایی، رضا ریاحی فر، بابک ریسی، "بررسی تجربی تاثیر سطح تماس و خط تماس سه فاز بر پیشینی مدل‌های ترشوندگی بر ورق آکرلیک ماشینکاری شده با لیزر CO₂"، شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح، انجمن علوم و تکنولوژی سطح، کرج، ایران، بهمن ۱۳۹۵.
- [7] F. Esmaeilian, M. Sahba Yaghmaee, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **31**, 2017, 1338.
- [8] N. Shardt, J.W. Elliott, *Langmuir*, **34**, 2018, 12191.
- [9] N. Shardt, J.W. Elliott, *Langmuir*, **36**, 2020, 435.
- [10] فاطمه عسجدی، اسمعیل صلاحی، فرشاد اسمعیلیان، "خط تماس سه‌فازی در ترشوندگی جزئی: نظریه‌ها، اندازه‌گیری‌های تجربی و رویکرد مقیاس نانو"، نشریه مواد و فناوری‌های پیشرفته، شماره ۴، ۱۴۰۰، ۲۳-۹.
- [11] Y. Huang, D.K. Sarkar, X. Grant Chen, *Applied Surface Science*, **356**, 2015, 1012.
- [12] A.B. Gurav, Q. Xu, S.S. Latthe, R.S. Vhatkar, S. Liu, H. Yoon, S.S. Yoon, *Ceramics International*, **41**, 2015, 3017.
- [13] صاحبعلی منافی، بردیا حاجعلیزاده، "تاثیر غلظت نانوذرات اکسید روی بر خواص آبگریزی پلی پروپیلن"، نشریه نانو مواد، شماره ۱۳، ۱۳۹۲، ۴۵-۵۴.
- [14] R. Asmatulu, M. Ceylan, N. Nuraje, *Langmuir*, **27**, 2011, 504.
- [15] B. Xu, J. Ding, L. Feng, Y. Ding, F. Ge, Z. Cai, *Surface and Coatings Technology*, **262**, 2015, 70.
- [16] F. Wan, D.-Q. Yang, E. Sacher, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 2015, 16953.
- [17] C. Yang, Y. Wang, H. Fu, S. Yang, Y. Zhu, H. Yue, W. Jiang, *Surface and Coatings Technology*, **59**, 2019, 108.
- [18] V. Parale, D. Mahadik, V. Phadtare, A. Pisal, H.H. Park, S. Wategaonkar, *International Journal of Material Science and Engineering*, **4**, 2016, 60.
- [19] L. Ma, L. Wang, C. Li, J. Guo, P. Shrotriya, C. Deng, J. Zhao, *Metals*, **9**, 2019, 668.
- [20] Z. Guo, X. Chen, J. Li, J.H. Liu, X.J. Huang, *Langmuir*, **27**, 2011, 6193.
- [21] C.W. Yao, D. Sebastian, I. Lian, O. Günaydin-Şen, R. Clarke, K. Clayton, C.-Y. Chen, K. Kharel, Y. Chen, Q. Li, *Coatings*, **8**, 2018, 70.
- [22] T. Saha, S. Kumar, A. Das, S. Bhaumik, "An Inexpensive Electrodeposition Technique for Manufacturing Superhydrophobic Surface", Chemcon, Guwahati, India, December 2015.



شکل ۱۳- تصویر قطره روی سطح نمونه با زاویه ۵° مربوط به نمونه با زمان اچ (a) ۵ و (b) ۱۰ دقیقه.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش قطعات مسی با مدت زمان متفاوت اچ شده و ساختار سطوح اچ شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. نتایج نشان داد که نمونه با زمان اچ ۳۰ دقیقه به دلیل تشکیل فاز جدید CuO دارای ناهمواری‌های بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها است. بالاتر بودن مقدار ناهمواری با آنالیز AFM تایید شد. نتایج آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس برای این نمونه و نمونه با زمان اچ ۲۰ دقیقه، قبل و بعد از پوشش پلیمری آبگریزتر بودن آن‌ها نسبت به سایر نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با لغزش قطره از سطح شیبدار با زاویه ۵° می‌توان نتیجه گرفت زاویه لغزش این دو نمونه کمتر از ۵° است. بطور خلاصه می‌توان گفت استفاده از روش دو مرحله‌ای اچ قلیایی به منظور ایجاد ناهمواری در سطح و پوشش پلیمری پروپیلن با انرژی سطحی پایین می‌تواند در تهیه سطوح ابرآبگریز و حتی خود تمیزشونده مورد استفاده قرار بگیرد. با این وجود ارزیابی چنین سطوحی نباید محدود به آزمون ایستای ترشوندگی شود، و آزمون‌های پویا و لغزش نیز می‌بایست به عنوان نتایج مکمل در تحقیقات ارائه گردند.

- [30] R. Enright, N. Miljkovic, N. Dou, Y. Nam, E.N. Wang, *Journal of Heat Transfer*, **135**, 2013, 091304.
- [31] A.F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, P. Hoffmann, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **286**, 2006, 92.
- [32] X. Shi, L. Zhao, J. Wang, L. Feng, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **20**, 2020, 6317.
- [33] Y. Zeng, Z. Qin, Q. Hua, Y. Min, Q. Xu, *Surface and Coatings Technology*, **362**, 2019, 62.
- [34] R.N. Wenzel, *Industrial & Engineering Chemistry*, **28**, 1936, 988.
- [35] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Transactions of the Faraday Society*, **40**, 1944, 546.
- [23] W. Zhao, J. Li, Y. Jin, M. Chen, *Materials Research Express*, **8**, 2021, 096513.
- [24] X.Y. Liu, *Thermal Science*, **25**, 2021, 653.
- [25] S.M. Mousavi, R. Pitchumani, *Corrosion Science*, **186**, 2021, 109420.
- [26] H.M. Forooshani, M. Aliofkhazraei, A.S. Rouhaghdam, *Surface Review and Letters*, **24**, 2017, 1750093.
- [27] Y. Kuang, F. Jiang, T. Zhu, H. Wu, X. Yang, S. Li, C. Hu, *Materials Letters*, **303**, 2021, 130579.
- [28] Y. Chen, Y.W. Liu, Y. Xie, H.H. Zhang, Z. Zhang, *Surface and Coatings Technology*, **423**, 2021, 127622.
- [29] W. Liu, Y. Luo, L. Sun, R.M. Wu, H. Jiang, Y. Liu, *Applied Surface Science*, **264**, 2013, 872.