Available online: www.jnmr.ir/papers
نانومواد: ۲۰:۶ (۱۳۹۳) ۲۸۹-۲۷۹

تاثیر غلظت نانوذرات سیلیکا و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر خواص آبگریزی بتن

صاحبعلی منافی* و احمد علی‌پور

گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۰۷/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۰۸/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۱۱/۱۴

چکیده

در تحقیق حاضر، تاثیر غلظت نانوذرات سیلیکا و دی اکسید تیتانیوم بر خواص آبگریزی بتن مورد مطالعه قرار گرفته است و شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت. تشریح عملکرد پوشش‌های ابرآبگریز در کار حاضر به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته است بطوریکه وقتی محلول نانویی به روش ریخته‌گری روی بتن اعمال می‌شود نانوذرات در بین خلل و فرج قرار می‌گیرند و شکاف‌ها را می‌پوشانند که سبب ایجاد زبری در ساختار سطحی بتن می‌شود. زبری بالای موجود در سطح بتن پوشش داده شده سبب ابرآبگریزی آن شد. در سطوح آبگریز زاویه تماس هر چه بالاتر باشد سطح آبگریزتر خواهد بود اگر این مقدار به ۱۵۰ تا ۱۸۰ درجه برسد سطح ابرآبگریز و در زاویه ۹۰ تا ۱۲۰ درجه سطح به آبگریزی خواهد رسید. جهت بررسی خواص آبگریزی، پوششی ابرآبگریز و آبگریزی از نانوذرات سیلیکا و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، بر روی بتن تهیه شد و خواص آن تحلیل گردید. بطوری که غلظت نانوذرات در پوشش مهمترین نقش را در آبگریزی و ابرآبگریزی ایفا می‌کنند. با توجه به خاصیت آبدوستی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم هر چه غلظت آن در پوشش بالاتر رود از آبگریزی پوشش کاسته می‌شود در واقع وجود زبری در سطح پوشش و وجود انرژی سطحی پایین با افزودن نانوذرات سیلیکا امکان‌پذیر شد. در ادامه جهت تعیین آبگریزی پوشش از طریق آزمون تست زاویه تماس (CA) و مورفولوژی ایجاد شده در سطح از طریق آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت.

***واژه‌های کلیدی*: سیلیکا، دی‌اکسید تیتانیوم، بتن، ریخته‌گری محلولی، پوشش‌های آبگریز.**

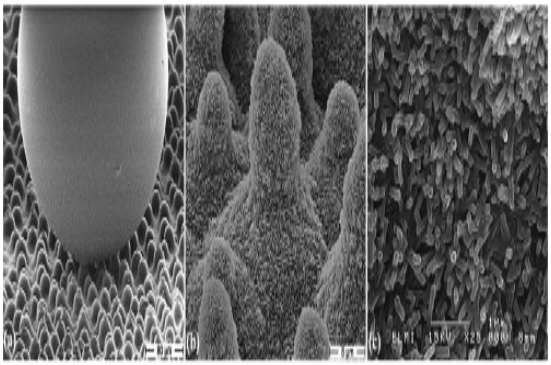
۱- مقدمه

امروزه بتن به عنوان یکی از اساسی‌ترین عناصر ساخت ابنیه و راه جایگاه ویژه‌ای را در بین سایر مصالح به خود اختصاص داده است تکنولوژی ساخت، نگهداری و مرمت بتن پیشرفت شایانی داشته و محققان و مجریان همواره در پی یافتن راه‌هایی جهت ارتقای نحوه ساخت و دوام بتن می‌باشند افزایش قیمت‌ها و هزینه‌های بسیار گران ساخت ابنیه سبب شده بتن با کیفیت مطلوب‌تر و دارای مدت ماندگاری بیشتر در بازار ساخت و سازها درخواست شود. بصورت کلی جهت نیل به هدف استفاده بهینه از یک بنا در دو بخش ساخت و نگهداری باید تمهیدات ویژه‌ای را مدنظر قرار داد. بتن به عنوان مصالحی با رفتار پیچیده همواره در شرایط مختلف جوی و آب و هوایی تحت تاثیر عوامل خارجی قرار گرفته و وضعیت آن تغییر می‌کند می‌توان با ایجاد لایه‌های حفاظتی روی بتن، برخی از

* **عهده‌دار مکاتبات:** صاحبعلی منافی
نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد
تلفن: ۳۲۳۹۴۲۸۳-۰۲۳، **دورنگار:** ۳۲۳۹۴۲۸۳-۰۲۳، **پست الکترونیکی:** manafi@iau-shahrood.ac.ir

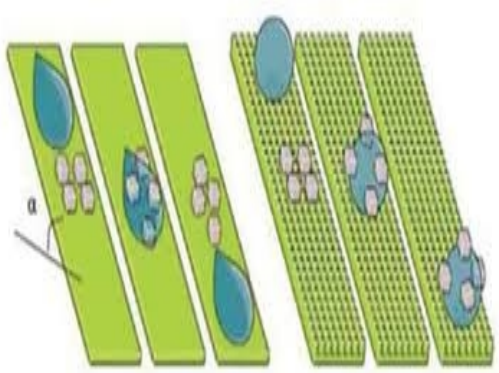
عوامل خارجی مضر را که تاثیر مستقیم بر ساختار سازه‌ای بتن دارند کنترل نمود پوشش‌هایی که با فناوری نانو ساخته می‌شوند قادرند بتن را در برابر عوامل تخریب خارجی محافظت نمایند بطوریکه مانع نفوذ آب به داخل بتن شوند و از خوردگی و زنگ‌زدگی میلگردهای داخل آن جلوگیری کنند. محافظت و یا تقویت ساختمان‌های موجود و یا جدید بوسیله اصلاح پلیمری سطح و یا پوشش‌دهی با سطوح نفوذناپذیر و آبگریز امکان‌پذیر است [۱-۶]. جلوگیری از نفوذ آب و آلودگی به بتن باعث افزایش کارایی سازه‌ای بتن می‌شود. این عمل از نفوذ مواد مضر برای بتن و فولاد به درون بتن جلوگیری می‌کند [۵]. یکی از فواید پوشش‌های آبگریز که با استفاده از نانوذرات تشکیل شده است، پر شدن فضاها و حفرات خالی ماتریس سیمان است. اضافه کردن نانوپوشش‌ها منجر به تشکیل آبگریزی سطح بتن [۷،۸] و باعث افزایش مقاومت در برابر عوامل محیطی می‌شود [۹]. پدیده دفع آب توسط برگ نیلوفر از سال‌ها پیش شناخته شده است. رابطه بین دفع آب و خواص خودتمیزشوندگی اغلب سطوح بصورت جزء به جزء بررسی شده است، چسبندگی ذرات آلودگی به مقدار زیادی کاهش یافته و قطرات آبی که بر روی سطح می‌غلتند می‌توانند براحتی ذرات آلودگی را از روی سطح برداشته و سطح برگ را تمیز کنند [۱۰،۱۱]. این نکته کاملا معلوم شده که سطوح آبگریز با خواص خود تمیزشوندگی در اثر ساختارهای سطحی دوگانه آبگریزی ایجاد می‌شوند. عبارت آبگریز که اصولا فقط برای آب به کار می‌رود، زیرا "هیدرو" در زبان یونانی آب معنی می‌دهد [۱۲]. زبری‌های سطح به علت وجود ساختارهای دوگانه حاصل می‌شوند نانوپوشش‌های هوشمند با بهره‌گیری از نانوذرات فعال و گروه‌های عاملی مناسب قادرند تا در مقابل محرک‌های محیطی عکس‌العمل‌های هوشمندانه محافظتی، ترمیمی، جذبی، دفعی و یا خنثی کننده نشان دهند و در کاربردهای عملی سطوح ابرآبگریز، جنبه‌های اقتصادی و زیست محیطی در فرآوری مواد نانوسایز و مواد شیمیایی آبگریز، پارامترهای مهمی هستند [۱۳-۱۵]. پوشش‌های نانوساختاری، در حذف گرد و غبار از روی سطوح مختلف و کاهش مصرف پاک کننده نقش مهمی را ایفا می‌کنند [۱۶]. پوشش‌های دارای ساختار نانو، خواص بهتری نسبت به پوشش‌های رایج دارند، چسبندگی بسیار خوب و ایجاد خواص سطحی بسیار ویژه از این جمله‌اند [۱۷]. نانوپوشش‌ها را روی سطوحی مانند بتن، فلزات، شیشه، سرامیک و پلاستیک با ضخامت‌های چند میکرونی نشانده‌اند و به آنها خواصی نظیر مقاومت در برابر خوردگی مکانیکی (سایش) و شیمیایی (زنگ‌زدگی)، مقاومت حرارتی، درخشندگی و خودتمیزشوندگی داده‌اند [۱۸]. تمامی این عوامل سبب کاهش در میزان مصرف مواد اولیه لازم جهت جایگزینی، کاهش مصرف انرژی لازم جهت تولید مواد اولیه بیشتر و نیز کاهش نیاز به مصرف مواد پاک کننده که در برخی موارد، خود آلاینده محیط زیست به حساب می‌آیند می‌گردد این نانوپوشش‌ها را به صورت یک لایه بسیار نازک بر روی سطوح مختلف به کار می‌برند. بکارگیری نانوذرات در ساخت پوشش‌های آبگریزی، باعث بهبود خواص آبگریزی پوشش می‌شود که کشش سطحی در آنها نیروی غالب است [۱۹-۲۱]. کشش سطحی (γ_{LV}) به وجود یک سطح مشترک بین مایع و بخار مرتبط است اندازه قطره تعیین می‌کند که انرژی جاذبه تا چه مقدار یک عامل کنترل کننده محسوب می‌گردد. برای سطوح صاف و آب، کمترین زاویه تماس ممکن صفر درجه بوده و بیشترین مقدار آن کمتر از ۱۲۰^{o} می‌باشد که روی فلوئورو پلیمرهایی نظیر تفلون یافت شده است. در صورتی که سطوح آبگریز با کمتر کردن مساحت تماس جامد-مایع، قطرات کروی را به وجود می‌آورند [۲۲-۲۵]، در مورد اول، جریان آب غبارهای سرگردان را از روی سطح برمی‌دارد و در مورد دوم، قطرات کروی با غلتیدن بر روی سطح ذرات غبار را از روی آن برمی‌دارند که می‌توان نتیجه گرفت این دو فرآیند با وجود کارکرد متفاوت نتیجه یکسانی دارند. اولین پارامتری که برای تعیین میزان ترشدگی میان سطح جسم و سیال مورد استفاده قرار می‌گیرد، زاویه میان این دو است و برای مثال یک قطره روی سطح آبگریز دارای زاویه بالایی است، اما سطوح آبدوست دارای زاویه بسیار کمی خواهند بود. اگر این زاویه به ۱۸۰ درجه نزدیک شود، سطح ابرآبگریز می‌شود و اگر زاویه به صفر نزدیک شود، سطح ابرآبدوست خواهد بود [۲۶]. اصطلاح "اثر لوتوس" خاصیت خود تمیزشوندگی برگ‌های نیلوفر آبی را برای

سطوح ساخت دست بشر، نشان می‌دهد که اخیرا برای خیلی از کاربردها مفید بوده است. این اثر بدلیل سطح آبگریز و همچنین بخاطر وجود میکروساختارها است. پدیده دفع آب توسط برگ نیلوفر از سال‌ها پیش شناخته شده است برای یک قطره آب که از روی برگ نیلوفر آبی به پایین می‌غلتد، قطره بصورت یک توپ الاستیک رفتار کرده به جای اینکه مثل یک سیال رفتار کند (شکل ۱). نیروهای کشش سطحی موجب می‌شوند تا آب به محض تماس با این سطوح، به شکل قطره در آمده و ذرات آلاینده موجود بر روی سطح، به قطرات آب چسبیده و با غلتیدن قطرات آب، آلودگی‌ها نیز از روی سطوح زدوده می‌شوند [۲۷].



شکل ۱: تصویر SEM یک برگ نیلوفر آبی که نشان دهنده دو نوع زبری است [۲۷].

در مورد سطوح زبر دافع آب، سطح مشترک جامد/مایع کمینه شده است. آب یک قطره کروی را شکل داده و سپس ذرات را از سطح جمع‌آوری می‌کند (شکل ۲).



شکل ۲: لغزش یک قطره آب از یک سطح آبگریز شیب‌دار که در آن قطره آب روی ذرات آلودگی می‌خزد.

در عمل، سطوح ابرآبگریز عمدتا به دو روش تولید می‌شوند. یکی ایجاد ساختار زبر بر روی سطح آبگریز و دیگری اصلاح (فعال‌سازی) سطح زبر بوسیله ترکیبات دارای انرژی آزاد سطح پایین مانند فلوئورو کربن‌ها یا سیلیکون‌ها. از جمله نانوذراتی که از درجه بالای اهمیت برخوردارند می‌توان از نانوذرات اکسیدهای فلزی همچون اکسید روی (ZnO)، سیلیکا (SiO_2)، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید آهن (Fe_2O_3) که دارای کاربردهای زیاد می‌باشند نام برد. لوله‌ها و سیم‌ها با اندازه نانومتری، طیف وسیعی از خصوصیات الکتریکی و نوری را به نمایش می‌گذارند سیلیس یک نیمه‌رسانا است. ضریب دمایی مقاومت الکتریکی این ماده منفی است. میکروسیلیس یکی از موادی است که در دهه‌های اخیر استفاده از آن در بتن بطور جدی مورد توجه مهندسین ساختمان قرار گرفته است. همچنین بدلیل خصوصیات بارز میکروسیلیس، استفاده از آن جهت بهبود خواص مکانیکی و افزایش دوام بتن در کشورهای پیشرفته رو به افزایش است [۲۸]. استفاده از آن در بتن دارای فواید بسیار زیادی از جمله: کاهش ترک‌های ناشی از هیدراتاسیون سیمان، دوام بهتر در مقابل آسیب‌های سولفات‌ها و آب‌های اسیدی می‌باشد. TiO_2 اکسید فلزی است که بعلت خواصی که دارد کاربردهای فراوانی در صنعت پیدا کرده است. از مهمترین این خواص به قدرت روپوشی، روشن‌کنندگی، پایداری شیمیایی، قیمت مناسب و غیرسمی بودن این ماده می‌توان اشاره کرد. TiO_2 در اندازه نانومتری یک فوتوکاتالیست ایده‌آل است که مهمترین دلیل وجود این خاصیت در این ماده قابلیت جذب اشعه فرابنفش است. فوتون‌های فرابنفش بسیار پرانرژی هستند و در بیشتر موارد می‌توانند به سادگی باعث تخریب اجسام گردند. TiO_2 با جذب اشعه فرابنفش و بواسطه خاصیت فوتوکاتالیستی خود می‌تواند پوششی ضدباکتری و خودتمیزشونده روی سطوح ایجاد کند و همچنین مانع از عبور اشعه گردد. نانوذرات TiO_2 خاصیت آبدوستی بالایی دارند. بتن از پر کاربردترین مصالح ساختمانی است. ویژگی اصلی بتن ارزان بودن و در دسترس بودن مواد اولیه آن است. بتن ماده‌ای با ساختار نانو، چند فازی و با اجزا مختلف است، این ساختار شامل فازهای نامنظم کریستالی

از ابعاد میکرومتر تا نانومتر می‌باشد. همچنین بتن در مقیاس نانو شامل مولکول‌ها، سطوح (دانه‌ها و فیبرها) و پیوندهای شیمیایی است. علم نانو و مهندسی نانو که گاهی با عبارت بهسازی نانویی در بتن بیان می‌شوند، عناوینی هستند که برای توصیف دو مسیر در تحقیقات نانوتکنولوژی در بتن استفاده می‌شوند. با فناوری نانو می‌توان بتن با خواص جدیدی مثل مقاومت الکتریکی پایین، هوشمند بودن، خودتمیزکننده، خود ترمیم کننده، شکل‌پذیری بالا و غیره بوجود آورد.

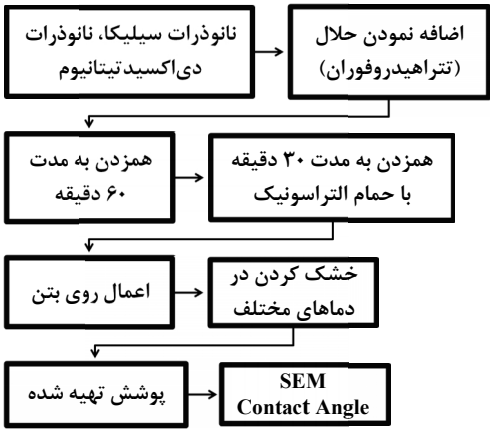
۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، به منظور تهیه پوشش آبگریز، از نانوذرات SiO_2، نانوذرات TiO_2 به عنوان ماده اولیه و از تتراهیدروفوران به عنوان حلال و عملکرد نهایی پوشش‌ها به لحاظ ابرآبگریزی استفاده گردیده است که مشخصات مواد استفاده شده و درجه خلوص آنها در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱: مشخصات مواد اولیه در تهیه پوشش آبگریز.

دانسیته	شرکت سازنده	درصد خلوص	مواد اولیه
۲/۲ g/cc	Nano neutrino	٪۹۹/۹	نانوذرات SiO_2
۳/۸۴ g/cc	Nano neutrino	٪۹۹/۹	نانوذرات TiO_2
۰/۸۹ g/cm^3	Merck	٪۹۹/۶	تتراهیدروفوران

در آزمایش حاضر از ریخته‌گری محلولی جهت آماده‌سازی پوشش استفاده شده است بطوریکه نانوذات SiO_2 و نانوذرات TiO_2 در غلظت‌های مختلف (۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۰۷ و ۰/۰۸ گرم) بطور کامل در ml ۳۰ تتراهیدروفوران در دمای °C ۷۵ حل گردید سپس محلول به مدت min ۶۰ با سرعت rpm ۸۰۰ همزده شد. تا نانوذرات اکسید روی بخوبی پراکنده شوند سپس به مدت min ۴۵ در حمام التراسونیک قرار داده شد. در نهایت محلول توسط دستگاه اسپینکوتر مدل (S.C.S.86) روی بتن از قبل تمیز شده ریخته شد و در دمای °C ۵۰ خشک گردید. بررسی زبری ساختار دوتایی میکرو/نانو سطح و وجود نانوذرات روی بستر میکروکرات با مورفولوژی سطحی پوشش آبگریز با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (EM3200)، ساخت شرکت (Kyky) آلمان و اندازه‌گیری زاویه تماس پوشش با دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل (Kruss G10) ساخت کشور آلمان مورد مطالعه قرار گرفت. فلوچارت کارهای عملی در شکل ۳ آورده شده است.



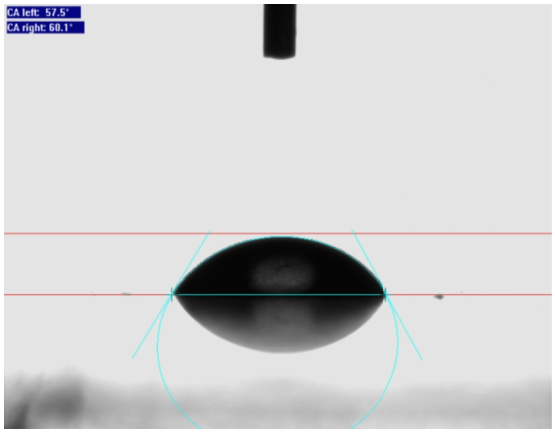
شکل ۳: فلوچارت مرحله تهیه پوشش.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج زاویه تماس (Contact Angle: CA)

جهت بررسی قابلیت ترشوندگی نمونه‌های بتن بدون پوشش و نانوکامپوزیت‌های آن تست زاویه تماس از نمونه‌ها گرفته شد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌ها زاویه تماسی متفاوتی را از خود به نمایش گذاشته‌اند بنابراین طبق تعریف زاوایای بدست آمده سطوح آبدوست، آبگریز و ابرآبگریز به شمار می‌روند. نکته جالب اینکه در یک نمونه به زاویه تماس بالای ۱۵۰ رسیده است که ابرآبگریزی پوشش را می‌رساند بتن بدون پوشش زاویه تماس پایین را نشان داده و افزودن mg ۱۰۰ نانوذره TiO_2 و SiO_2 تغییر زیادی را در مقدار زاویه تماس آن ایجاد می‌کند. همچنین افزودن بیشتر نانوذره TiO_2 باعث کاهش زاویه تماس می‌شود که بدلیل آبدوست بودن نانوذره TiO_2 امری عادی می‌باشد. افزودن بیش از اندازه نانوذره SiO_2 سبب کاهش پایداری پوشش می‌شود که در غلظت‌های بالا دور از ذهن نیست. در این پژوهش همچنین سعی بر آن بود که تاثیر مقادیر بالاتر نانوذرات نیز بررسی شود اما

در مقادیر بالاتر پوشش براحتی خاصیت آبگریزی خود را از دست می‌داد که بدلیل غلظت بیش از حد مواد نانو و عدم پراکندگی یکنواخت آنها در محلول می‌باشد. لذا بررسی تاثیر مقادیر بالاتر نانوذرات امکان‌پذیر نمی‌باشد. در این پژوهش، مشاهده می‌شود که پوشش به ابرآبگریزی رسیده است و پایداری بیشتری را در مقابل عوامل طبیعی از خود نشان می‌دهد بطوریکه پوشش باعث القای زبری سطحی دوتایی میکرو/نانو روی سطح شده که دلیل اصلی رفتار ابرآبگریزی نیز می‌باشد. با توجه به مقادیر گزارش شده در جدول، می‌توان نتیجه گرفت که برای بتن بدون پوشش، افزودن نانوذره می‌تواند نقش قابل چشمگیری بر زاویه تماس داشته باشد و حتی باعث افزایش بالا و کاهش آن نیز شود بطوریکه در غلظت بالا از بتن نانو، زاویه تماس کاهش نشان داده که می‌توان آن را به عدم پراکنش مناسب نانوذرات در محلول و تشکیل کلوخه‌هایی از نانوذرات با قطر در حد چندین میکرون مرتبط دانست. جدول ۲ مقادیر زاویه تماس برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد. جهت تعیین آبگریزی بتن بدون پوشش زاویه تماس بین قطره و سطح پوشش اندازه‌گیری شد. همانطور که در شکل ۴، مشاهده می‌شود زاویه تماس قطره آب با سطح پوشش بدست آمده حدود ۶۰ درجه است که حاکی از آبدوستی سطح بتن می‌باشد. همچنین می‌توان میزان ترشوندگی را با زاویه تماس سنجیده شده مقایسه کرد که یک زاویه تماس پایین ۹۰ درجه سطوحی را توصیف می‌کند که روی آنها یک قطره آب شکل هلال را تشکیل می‌دهد، بنابراین تماس واقعی بین قطره چسبنده و سطح زیاد می‌باشد (در مقایسه با سطوح آبگریز). آبدوست بودن سطح بتن بوسیله قطره با کشش سطحی بالا همراه می‌باشد که آب تمایل به پخش شدن بر روی سطح را پیدا می‌کند. وضعیت ترشوندگی یک سطح که توسط زاویه تماس آن سطح با یک قطره مایع بر روی آن سطح تعیین می‌شود که برای یک سطح آبدوست به زیر ۹۰ درجه می‌رسد. زبری Wenzel تمایل ذاتی یک سطح را به سمت خیس‌شوندگی کامل می‌دهد که طبق نظریه Wenzel برای یک سطح آبدوست زاویه تماس به $\theta_w<\theta<90^o$ می‌رسد و پسماند زاویه تماس شروع به افزایش می‌کند لذا افزایش در پسماند زاویه تماس به تغییر حالت از Cassie به Wenzel می‌انجامد. در شکل ۴، که سطح بتن دارای شکاف می‌باشد و با نشستن قطره روی سطح آن بعد زمان کوتاهی در شکاف موجود فرو رفته و آبدوست می‌شود که هیسترسیز زاویه بالایی از خود به نمایش می‌گذارد و طبق مدل Wenzel قطره می‌تواند تماس خود را با تمام سطح نگه دارد که مساحت تماس بین سطحی افزایش می‌یابد و منجر به افزایش انرژی آزاد سطحی می‌شود. در مورد کشش سطحی در سطوح آبدوست که با افزایش این پدیده همراه است مولکول‌های سطحی مایع به درون سطح بتن کشیده می‌شوند و مساحت سطح مایع به کمترین مقدار میل می‌کند. در شکل ۴ زاویه چپ و راست قطره قرار گرفته روی سطح بتن بدون پوشش به ترتیب ۵۷/۵ و ۶۰/۱ درجه می‌باشد. پروفایل قطره آب روی سطح نمونه بتن بدون پوشش به هنگام تست زاویه تماس را نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود که شکل قطره نسبتا به شکل کمینه هلال در آمده است که آبدوستی سطح بتن را نشان می‌دهد که شکل قطره از حالت متقارن بودن فاصله گرفته است.



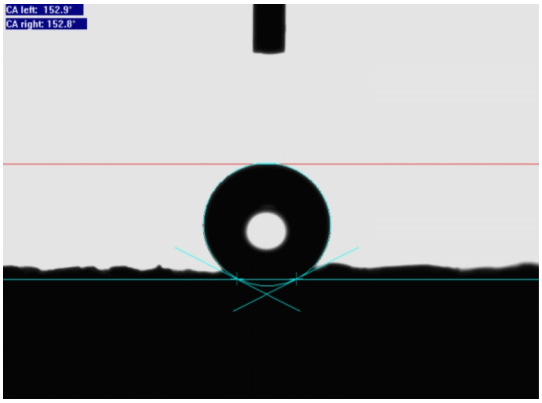
شکل ۴: پروفایل یک قطره آب روی سطح بتن بدون پوشش.

جهت تعیین آبگریزی پوشش تولید شده، پوشش بتن با غلظت ۰/۰۳ گرم نانوذرات TiO_2 و ۰/۰۷ گرم نانوذرات SiO_2 زاویه تماس بین قطره و سطح پوشش، سنجیده شد (شکل ۵). نتایج آزمایش نشان می‌دهد که خیس‌شوندگی پایین می‌تواند منجر به تولید پوشش ابرآبگریزی شود. ابرآبگریزی پوشش بدست آمده به بالای ۱۵۰ درجه می‌رسد که برای بتن بدون پوشش این مقدار زاویه تماس

جدول ۲: مقادیر زاویه تماس.

Samples (mg)	concrete	SiO_2 (70), TiO_2 (30)	SiO_2 (80), TiO_2 (20)	SiO_2 (50), TiO_2 (50)
Contact angle (^{o})	۶۰	۱۵۲	۱۴۲	۱۳۶

۶۰ درجه است که به لحاظ تعریف جزء سطوح آبدوست تلقی می‌شود اما رسیدن زاویه تماس از ۶۰ به ۱۵۲ درجه برای بتن بیانگر تبدیل یک سطح آبدوست به ابرآبگریز است. این تغییر زاویه تماس به علت حضور نانوذرات در بتن می‌باشد که زاویه تماس چپ و راست پوشش به ترتیب ۱۵۲/۹ و ۱۵۲/۸ می‌باشد. زبری بوجود آمده در سطح که حاصل انرژی سطحی کم و کشش سطحی پایین می‌باشد باعث ابرآبگریزی سطح می‌شود. علاوه بر این پوشش ایجاد شده دارای زبری بسیار بالاتری نسبت به بتن بدون پوشش می‌باشد که در تفاوت زاویه تماس قطره به وضوح قابل رویت می‌باشد. بطوریکه قطره می‌تواند فاصله بین دو پیک زبری را صرف نظر کرده و مخلوطی از سطح مشترک‌های مایع-بخار و جامد-بخار زیر آن بجا می‌ماند. در این زاویه، حال Cassie در مقایسه با Wenzel به لحاظ انرژی پایدارتر می‌گردد. مطابق با اصل حداقل انرژی، هر چه انرژی سطحی کمتر باشد پوشش آبگریزتر است. کاهش در پسماند زاویه تماس به تغییر حالت از Wenzel به Cassie مربوط است که بدلیل افزایش جزء هوا بوده که منجر به تعلیق قطره آب روی برجستگی‌های سطح می‌گردد با توجه به شکل ۵ افزودن نانوذرات به بتن سبب ایجاد زاویه تماس بالای ۱۵۰ درجه می‌شود که سبب ابرآبگریزی پوشش می‌شود تا جائیکه نانوذرات به مقدار بهینه خود برسند. بطوریکه کاهش انرژی سطحی آن باعث ایجاد زبری بیشتری می‌شود و می‌تواند هوای بیشتری را به دام بیاندازد و آبگریزی آن را تا حد امکان بهبود بخشد این پوشش نانوساختار با زبری کم، پستی و بلندی‌هایی در ابعاد نانومتر دارد. هر چه مقدار پستی و بلندی‌های سطح پوشش داده شده بیشتر باشد، زاویه تماس بزرگتر شده، قطرات آب تجمع بیشتری پیدا می‌کنند همچنین در این حالت اندازه بسیار کوچک ساختار مانع فرو رفتن آلودگی‌ها و ذرات معلق به داخل فرورفتگی‌ها می‌گردد. با توجه به غلظت بالاتر نانوذرات SiO_2 عمل آبگریزی در پوشش بهتر انجام می‌شود در مقایسه با غلظت بالای نانوذرات TiO_2، دلیل اصلی آن می‌تواند آبگریز بودن سیلیکا و آبدوستی TiO_2 باشد. ته‌نشینی بیشتر نانوذرات SiO_2 و آغشته‌سازی فیلم در محلول باعث کاهش پسماند و بهبود آبگریزی گردید. در شکل ۵، پروفایل قطره آب روی سطح نمونه حاوی نانوذرات به هنگام تست زاویه تماس استاتیک به نمایش درآمده است. مشاهده می‌شود که شکل قطره کروی بوده و از حالت نیم کره خارج شده است که متقارن می‌باشد. تفاوت زاویه تماس پوشش بتن با بتن بدون پوشش به ۹۳ درجه می‌رسد بطوریکه سطح پوشش بسیار متخلخل بوده است همچنین کاهش کشش سیالی سطح ابرآبگریز بدلیل دفع آب سطح است که به شدت برهمکنش روی سطح مشترک جامد/مایع را کاهش داده که دلیل آن زاویه تماس می‌باشد. در این نمونه که نسبت نانوذرات SiO_2 به نانوذرات TiO_2 بیشتر است عمل خودتمیزشوندگی با سر خوردن قطره روی سطح پوشش انجام می‌شود که به اصطلاح پوشش آبگریز خودتمیزشونده نامیده می‌شود.

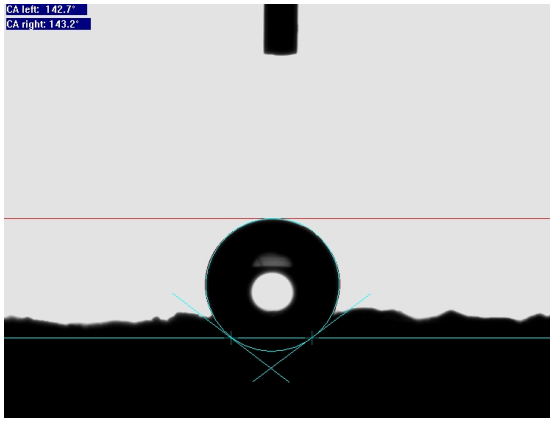


شکل ۵: پروفیل یک قطره آب روی سطح پوشش بتن با غلظت، ۰/۰۳ گرم نانوذرات TiO_2 و ۰/۰۷ گرم نانوذرات SiO_2.

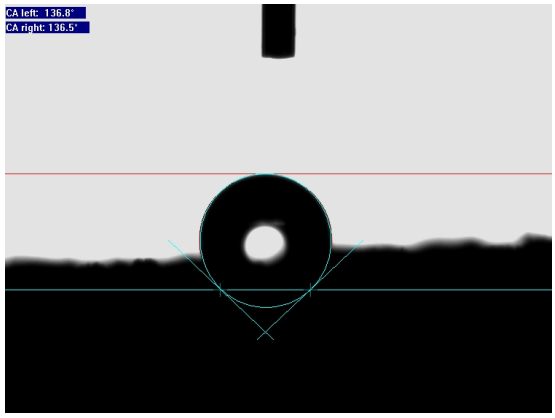
جهت تعیین آبگریزی پوشش تولید شده، پوشش بتن با غلظت ۰/۰۸ گرم نانوذرات SiO_2 و ۰/۰۲ گرم نانوذرات TiO_2 زاویه تماس بین قطره و سطح پوشش، اندازه‌گیری شد. نتایج زاویه تماس سنجیده شده نشان می‌دهد

(شکل ۶) که زاویه تماس قطره با سطح پوشش با تغییر غلظت نانوذرات افزایش یافته و زاویه تماس آن به زیر ۱۵۰ درجه رسیده است که در مقایسه با پوشش ۰/۰۷ گرم نانوذرات SiO_2 و ۰/۰۳ گرم نانوذرات TiO_2 تفاوتی حدود ۱۰ درجه‌ای از خود بر جای می‌گذارد که پایین آمدن زاویه تماس به تغییر نسبت نانوذرات بر می‌گردد. وقتی نسبت نانوذرات SiO_2 به نانوذرات TiO_2 بیش از اندازه بهینه شود از ابرآبگریزی پوشش کاسته می‌شود که در شکل به وضوح تغییر در زاویه تماس مشاهده می‌شود. اضافه کردن مقدار کم نانوذرات TiO_2 باعث پایداری پوشش در مقابل نور خورشید می‌شود و زاویه تماس اندازه‌گیری شده حدود ۱۴۲ درجه می‌باشد که زاویه تماس چپ و راست قطره با سطح پوشش به ترتیب ۱۴۲/۷ و ۱۴۳/۲ درجه می‌باشد. نتایج بدست آمده نشستن بیشتر قطره روی سطح پوشش بتن در مقایسه با پوشش ۰/۰۷ گرم نانوذرات SiO_2 و ۰/۰۳ گرم نانوذرات TiO_2 می‌باشد. بطور کلی کشش سطحی پوشش بالا رفته و به لحاظ ابرآبگریزی پوشش به تعریف سطوح آبگریز رسیده است و می‌توان پوشش را آبگریز دانست که در مقایسه با بتن بدون پوشش که ابرآبگریز است زاویه بدست آمده کاهش یافته است که تغییرات انرژی سطحی پوشش زیاد شده و زبری آن کاهش نسبی داشته است که نتیجه افزایش غلظت نانوذرات می‌باشد که کامپوزیتی با آبگریزی خوب را بوجود می‌آورد. بطوریکه قطره روی سطح از خود لغزش خوبی نشان می‌دهد و طبق پیش‌بینی Wenzel، پسماند زاویه تماس شروع به افزایش می‌کند که به نوعی اهمیت ابرآبگریزی در تغییر زاویه تماس است. وقتی که $\theta_e > 90$ است، تاثیر افزایش زبری کاهش بیشتر زاویه تماس Wenzel به سمت صفر درجه است، اما هنگامی که $\theta_e < 90$، تاثیر افزایش زبری در افزایش بیشتر زاویه تماس بسوی ۱۸۰ درجه است. بنابراین، زبری Wenzel تمایل ذاتی یک سطح را به سمت خیس‌شوندگی کامل یا برعکس آن افزایش می‌دهد. در زاویه ۹۰ درجه که $\gamma_{SV} = \gamma_{SL}$، هیچ تغییری در انرژی در اثر خیس شدن سطح وجود ندارد. بنابراین، مایع شکلی را ایجاد کرده که مساحت سطح مایع- بخار را کمینه سازد (نیم‌کره). که فواصل میان پیک‌های زبری بسیار کوچکتر از انحنای قطره بوده، بالانس بین زبری و بخشی از سطح جامد تعیین کننده آستانه زاویه تماس و کشش سطحی می‌باشد که در این زاویه کشش سطحی قطره با سطح پوشش بالا رفته و از آبگریزی پوشش کاسته شده است. نتایج بدست آمده حاکی از نشستن بیشتر قطره روی سطح می‌باشد که طبق بحث انرژی آزاد با مدل‌ها Cassie-Baxter و Wenzel انرژی سطحی آن بالا رفته است. بحث انرژی سطحی که تغییرات انرژی آزاد سطحی را برای آشفتگی‌های خط تماس در نظر می‌گیرد متکی بر خط تماس است که بتواند آزادانه حرکت کند و تعادل موضعی را ضمانت کند، این حالت منجر به یک تغییر در انرژی آزاد سطحی می‌گردد. از آنجائیکه تعادل موضعی به کمینه انرژی آزاد سطحی مرتبط است، به علاوه بنا بر زبری میکرومقیاس پوشش به علت برآمدگی سطح برجسته نیز با اندازه زیر میکرونی، زبر است که از نانوذرات تشکیل دهنده ساختارهای نانوسایز و میکرونی کنگره‌دار تشکیل شده است قطره‌های آب در این سطوح با آمادگی در نوک نانوساختارها می‌نشینند، زیرا حباب‌های هوا، دره‌های ساختار زیر قطره را پر می‌کنند. بنابراین این پوشش رفتار آبگریزی خوبی از خود نشان می‌دهد. در شکل ۶، پروفایل قطره آب روی سطح نمونه بتن حاوی با نانوذرات سیلیکا ۰/۰۸ g و ۰/۰۲ g نانوذرات TiO_2 به هنگام تست زاویه تماس به نمایش درآمده است. مشاهده می‌شود که شکل قطره نسبتا کروی بوده و زاوایای آن متقارن است. جهت تعیین آبگریزی پوشش تولید شده، بتن با غلظت ۰/۰۵ g نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و ۰/۰۵ g نانوذرات SiO_2 زاویه تماس بین قطره و سطح پوشش، سنجیده شد. همانطور که نتایج آزمایش نشان می‌دهد (شکل ۷). بطوریکه سطح پوشش داده شده زاویه تماسی در حدود ۱۳۶ درجه را نشان می‌دهد که زاویه تماس چپ و راست پوشش به ترتیب ۱۳۶/۸ و ۱۳۶/۵ می‌باشد. قدرت تمیزکنندگی زاویه چپ پوشش بالاتر از زاویه راست آن می‌باشد بطوریکه در غلظت برابر نانوذرات از آبگریزی پوشش کاسته شده است که بدلیل بالا رفتن غلظت نانوذرات TiO_2 امری طبیعی می‌باشد. نتایج بدست آمده حاکی از نشستن بالای قطره روی سطح می‌باشد که کشش سطحی را افزایش داده است و آبگریزی پوشش کاهش یافته است که تغییرات انرژی سطحی زیاد

شده و از زبری آن کاسته شده است. با این حال، هیسترسیز زاویه‌ای که پوشش بتن در مقابل قطره از خود به نمایش می‌گذارد و طبق مدل Wenzel قطره می‌تواند تماس خود را با تمام سطح نگه دارد که مساحت تماس بین سطحی افزایش می‌یابد.



شکل ۶: پروفایل یک قطره آب روی سطح پوشش، بتن با غلظت ۰/۰۲ g نانوذرات TiO_2 و ۰/۰۸ g نانوذرات SiO_2.

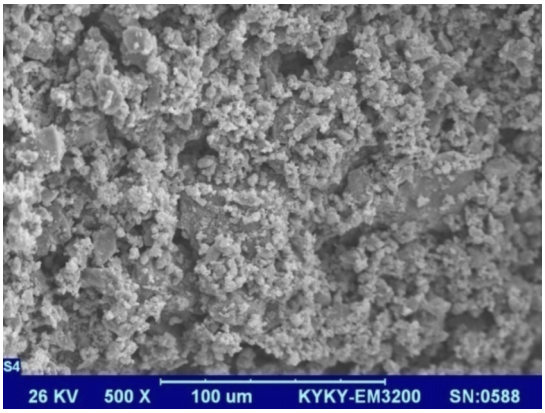


شکل ۷: پروفیل یک قطره آب روی سطح پوشش، بتن با غلظت ۰/۰۵ g نانوذرات TiO_2 و ۰/۰۵ g نانوذرات SiO_2.

پوشش تولید شده دارای زاویه تماس کمتری نسبت به نمونه پوشش با غلظت ۰/۰۲ g نانوذرات TiO_2 و ۰/۰۸ g نانوذرات SiO_2 را دارد. همانطورکه انتظار می‌رفت زاویه تماس حدود ۶ درجه کاهش پیدا کرده است که در مقایسه با نمونه غلظت ۰/۰۳ g نانوذرات TiO_2 و ۰/۰۷ g نانوذرات SiO_2 زاویه تماس ۱۶ درجه کاهش از خود به نمایش گذاشته است که می‌تواند بدلیل افزایش غلظت نانوذرات TiO_2 باشد. با توجه به آبگریز بودن نانوذرات اکسید SiO_2 نسبت به نانوذرات TiO_2 و آبدوستی نانوذرات TiO_2، آبگریزی پوشش بتن در غلظت‌های برابر کاهش یافته است. در شکل ۷، مشاهده می‌شود که قطره نسبتا کروی بوده و زوایای آن متقارن بودن را حفظ کردند.

۳-۲- بررسی نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

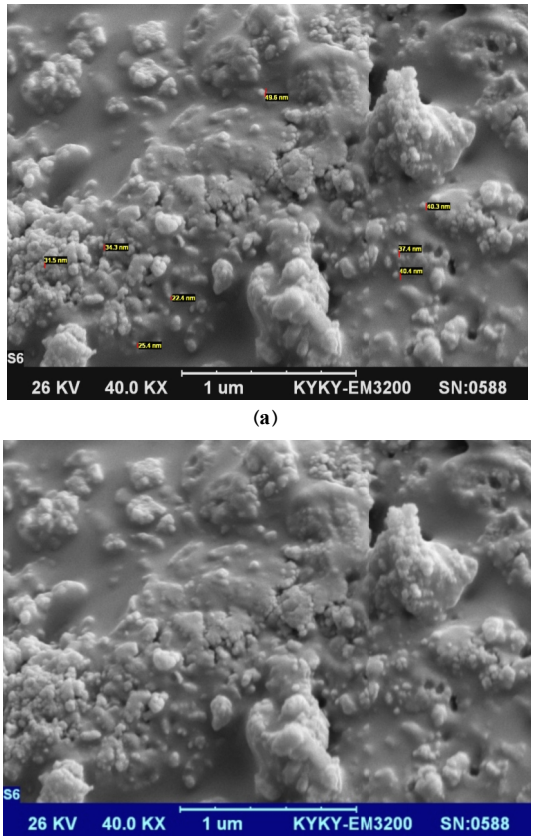
تصویر گرفته شده SEM از سطح پوشش نمونه بتن بدون پوشش نشان می‌دهد (شکل ۸) که سطح بتن زبر می‌باشد و یک ساختار متخلخل در حد شکاف‌های عمیق را به راحتی می‌توان در آن شناسایی نمود اما این زبری دلیل ابرآبگریزی و آبگریزی نیست بلکه متعلق به ساختار سطحی خود بتن می‌باشد. همچنین از تصویر گرفته شده می‌توان دریافت که سطح پوشش دارای بافت‌های سطحی بوده و این شکاف‌ها بطور متراکمی به هم فشرده نشده که بسیاری از منافذ توسط این شکاف‌ها تشکیل می‌شوند. بنابراین، فاصله بین شکاف‌ها زیاد است و نمی‌تواند هوا را در این منافذ به دام بیاندازد و سبب آبگریزی شود بدین دلیل تمایل به آبدوستی از خود به نمایش می‌گذارد باعث عمر کوتاه آن در مقابل آب می‌شود.



شکل ۸: تصویر SEM سطح نمونه بتن بدون پوشش.

دلیل دیگر آبدوستی پوشش کشش سطحی زیاد بین قطره و سطح بتن می‌باشد. بافت‌های سطحی موجود در سطح بتن به ساختار بتن بستگی دارد که همین ساختار بتن تمایل بتن را به آبدوستی، افزایش می‌دهد. ساختار سطحی بتن تمایل به آبدوستی آن را نشان می‌دهد. مواد حباب‌زای موجود در بتن سبب بوجود آمدن جذب آب بتن می‌شوند این مواد با ایجاد حفرات بسیار که برای حداکثر قطر آنها استاندارد تعریف شده، حفرات موئینه داخل بتن

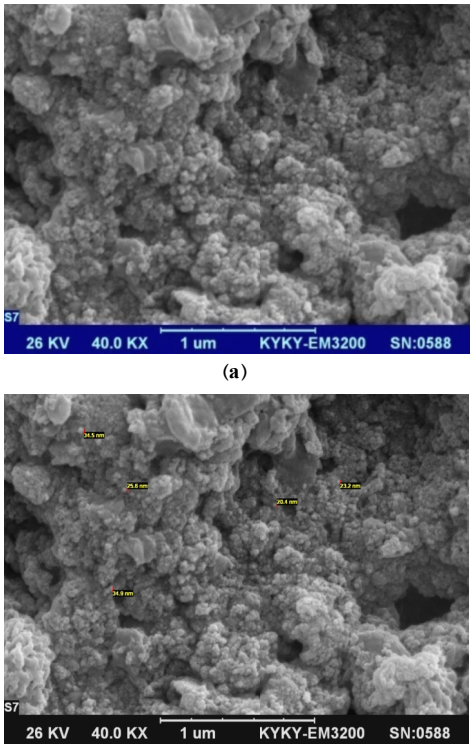
را بسته و مانع از نفوذ آب بیش از اندازه به داخل آن می‌شود. سنگدانه‌هایی که در بتن وجود دارد باعث فضای متخلخل داخلی در بتن می‌شود که سطحی غیریکنواخت را بوجود می‌آورد که مقدار جذب آب برای بتن معمولی حدود ۵ تا ۱۰ درصد وزنی می‌باشد. ترک‌های موجود در سطح بتن باعث جذب و انتقال رطوبت در آن می‌شود. بدیهی است که کیفیت بتن را پایین می‌آورد در شکل ۸، می‌توان اندازه نانوذرات را که زیر ۱۰۰ nm و زبری را براحتی مشاهده کرد. شکل ۹، تصاویر گرفته شده SEM از سطح پوشش نمونه پوشش بتن با غلظت ۰/۰۳ g نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و ۰/۰۷ g نانوذرات SiO_2 را نشان می‌دهد که نانوساختارهای ریزی روی سطح بتن تشکیل شده است چون نانوساختارهای روی سطح کامپوزیت تخلخل‌های بتن را پوشانده است زبری سطحی کامپوزیت به شدت بالا می‌باشد هر چه سطح زبرتر باشد منجر به افزایش خواص ابرآبگریزی می‌شود. پس نانوذرات دلیل اصلی افزایش خاصیت آبگریزی روی سطح بتن هستند. همچنین در تصویر مشاهده می‌شود پراکندگی نانوذرات کاملا یکنواخت است، مزایای ذکر شده بطور قوی به موفقیت و ابرآبگریزی پوشش اشاره می‌کند که می‌تواند دوام بتن را در مقابل اشعه UV و آب افزایش دهد و جایگزین خوبی برای پوشش‌های موجود باشد. طی فرآیند خشک شدن پوشش و تبخیر حلال یک نیروی چسبندگی شدید بین ذرات نانو و بتن ایجاد شده است و می‌توان ساختار دوتایی میکرو و نانو را مشاهده کرد که برای پایدارسازی مهم می‌باشد. بطوریکه نانوذرات توسط ساختار متخلخل موجود در بتن گرفتار شده‌اند. در شکل ۹، که از سطح بتن با نانوذرات گرفته شده است تشکیل همزمان نانوزبری‌ها و میکروکرات روی پوشش به وضوح قابل مشاهده است. طبق نظریه‌های موجود در این زمینه، تنها تشکیل همزمان زبری نانویی و میکرونی است که می‌تواند رفتار ابرآبگریزی روی سطح نمونه ایجاد کند و یکنواختی سطح را بهبود بخشد. بافت‌های موجود در سطح بتن توسط نانوذرات پوشیده و متراکم شده‌اند که کشش سطحی موجود را کاهش داده و سبب ابرآبگریزی بتن با پوشش می‌شود. در شکل ۹، می‌توان اندازه نانوذرات را که زیر ۱۰۰ نانومتر و زبری را براحتی مشاهده کرد چون اندازه نانوساختارهای روی سطح کامپوزیت کوچکتر از اندازه شکاف‌های مربوط به بتن بدون پوشش است، زبری سطحی آن بالا می‌رود و انرژی سطحی آن کاهش پیدا می‌کند و پدیده ابرآبگریزی بوجود می‌آید. همچنین باعث می‌شود بافت‌های سطحی نانوذرات به خوبی در بتن نفوذ کنند و منافذ بین آنها را بپوشاند. مزایای ذکر شده بطور قوی به ابرآبگریزی پوشش اشاره می‌کند.



شکل ۹: تصویر SEM سطح پوشش نمونه بتن با غلظت ۰/۰۳ g نانوذرات TiO_2 و ۰/۰۷ g نانوذرات SiO_2 با بزرگنمایی ۴۰۰۰۰.

پایداری بوجود آمده در پوشش سطحی بتن به ساختار بتن و شکاف‌های موجود در آن بستگی دارد که نانوذرات بتوانند در بتن نفوذ کنند. در نانوذرات موجود در پوشش، نانوذرات SiO_2 باعث زبری بهتر بر خلاف نانوذرات TiO_2 می‌شوند. با توجه به تمایل آبدوستی نانوذرات TiO_2 از ابرآبگریزی پوشش می‌کاهد ولی خاصیت خودتمیزشوندگی را در مقابل باکتری‌ها بالا می‌برد. در واقع کامپوزیت این نانوذرات باهم علاوه بر ابرآبگریزی می‌تواند خاصیت

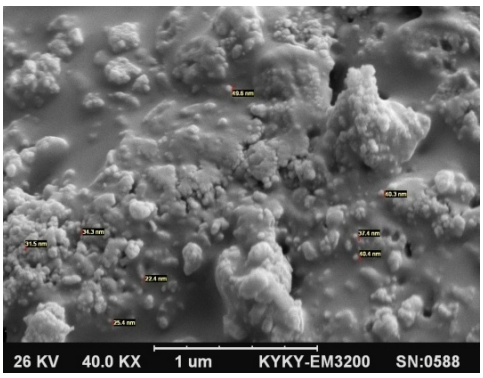
ضدمیکروبی از خود بر جای بگذارد. نظر به اینکه پوشش نانوذرات بتن در قشرهای سطحی دارای تخلخل فراوان می‌باشد در نتیجه شکاف‌های موئین و درزهای آن را می‌پوشاند. اگر پوشش نانویی بتن با ضخامت کافی مورد استفاده قرار گیرد در مقابل خطر نفوذ باران و رطوبت مقاومت مطلوبی خواهد داشت. یکپارچه‌سازی سطح بتن با مقدار بهینه نانوذرات باعث ایجاد زبری مناسب در سطح بتن شده است. عمل ابرآبگریزی در سطح بتن توسط ساختار میکرو و نانو انجام می‌شود که از نشستن نانوذرات در شکاف‌های سطحی بتن پدید می‌آید علاوه بر این عمل پراکندگی نانوذرات به خوبی انجام شده است که یکی از مهمترین فاکتورها در ابرآبگریزی می‌باشد. زبری با توجه به یکنواختی پوشش در سطح بتن بیشتر می‌شود اگر نانوذرات بتوانند بافت‌های سطحی را بخوبی تحت تاثیر قرار دهند و فواصل بوجود آمده را پر کنند تا عمل آبگریزی بهتر انجام شود. تصاویر گرفته شده SEM از سطح پوشش نمونه پوشش بتن با غلظت ۰/۰۸ g نانوذرات SiO_2 و ۰/۰۲ g نانوذرات TiO_2 نشان می‌دهد (شکل ۱۰).



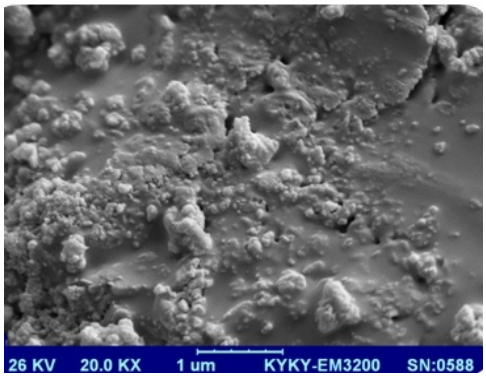
شکل ۱۰: تصویر SEM سطح پوشش نمونه بتن با غلظت، ۰/۰۲ g نانوذرات TiO_2 و ۰/۰۸ g نانوذرات SiO_2 با بزرگنمایی ۴۰۰۰۰.

اگر غلظت نانوذرات SiO_2 افزایش یابد از آبگریزی پوشش کاسته می‌شود تغییر در میکروساختار سطحی و عدم پراکندگی نانوذرات دلیل اصلی افزایش هیسترسیز هستند که در شکل زیر به وضوح دیده می‌شود که از آبگریزی پوشش کاسته می‌شود. دقت بیشتر نشان می‌دهد که نانوذرات در برخی نقاط پوشش مانع از انجام کامل عمل آبگریزی شده و از تشکیل زبری میکرو و نانو بطور کامل و همگن روی سطح جلوگیری شده است. اما در مقایسه با نمونه بتن بدون پوشش با اینکه از زبری پوشش کاسته شده اما عمل آبگریزی به خوبی انجام می‌شود. افزایش غلظت نانوذرات SiO_2 باعث بوجود آمدن انرژی سطحی و کشش سطحی در بتن و یکنواخت نبودن پوشش می‌شود که کاهش زاویه تماس را به همراه دارد. در شکل ۱۰، می‌توان اندازه نانوذرات را که زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشند و زبری را با اینکه کاهش یافته است مشاهده کرد. کنترل میکرو و نانوساختار سطح تنها از طریق نسبت نانوذرات امکان‌پذیر می‌باشد که شکاف‌های موجود در بتن توسط نانوذرات به خوبی پوشانده می‌شود. شکل ۱۱، تصاویر گرفته شده SEM از سطح پوشش نمونه بتن با غلظت ۰/۰۵ g نانوذرات TiO_2 و ۰/۰۵ g نانوذرات SiO_2 را نشان می‌دهد که سطح پوشش زبر می‌باشد اما زبری به قدری نیست که سبب ابرآبگریزی شود فقط تا مرز آبگریزی خوب پیش می‌رود. دلیل کاهش زبری افزایش غلظت نانوذرات TiO_2 می‌باشد که در غلظت برابر با نانوذرات SiO_2 به دلیل حل نشدن خوب باعث کاهش آبگریزی می‌شود. در واقع نباید از تمایل به آبدوست بودن نانوذرات TiO_2 چشم‌پوشی کرد حتی در تصاویر شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که برخی از شکاف‌ها بوسیله نانوذرات بطور کامل پوشانده شده‌اند هر چه قدرت نفوذپذیری نانوذرات بیشتر باشد آبگریزی در سطوح زیرین هم راحت‌تر انجام می‌شود. سبکدانه‌های سطحی توسط نانوذرات پوشیده شده‌اند با توجه به غلظت برابر نانوذرات پوشش یکنواختی و پایداری بهتری از خود به نمایش می‌گذارد نانوذرات با تراکمی که بین بافت‌های سطحی و سبکدانه‌ها بوجود می‌آورند پایداری پوشش را بالا می‌برند اگر چه از آبگریزی بطور کمی کاسته می‌شود ولی در مقابل پایداری آن بالا می‌رود. مشخص است که کراتی به قطر ۲۰ تا ۴۰ نانومتر روی

برجستگی‌های بزرگتر چند میکرونی شکل گرفته‌اند که تشکیل زبری میکرو/نانو روی سطح را تایید می‌نماید.



(a)



(b)

شکل ۱۱: تصاویر SEM سطح پوشش نمونه بتن صنوبر با غلظت، ۰/۰۵ g نانوذرات TiO_2 و ۰/۰۵ g نانوذرات SiO_2 با بزرگنمایی‌های a) ۲۰۰۰۰ و b) ۴۰۰۰۰.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش ابرآبگریزی از بتن با حضور نانوذرات SiO_2 و TiO_2 تهیه شد. زاویه تماس نمونه‌ها با افزایش درصد نانوذرات SiO_2 به ترتیب افزایش و کاهش یافت. با افزایش درصد نانوذرات زاویه تماس افزایش پیدا می‌کند با افزودن بیش از اندازه نانوذرات از زاویه تماس و آبگریزی پوشش به شدت کاسته می‌شود. دمای خشک کردن بهینه، ۵۰ ^{o}C بود و با افزایش دما از آبگریزی پوشش کم شد که دمای خشک کردن بالا باعث از بین رفتن زبری سطح می‌شود. نتایج SEM نشان دهنده مورفولوژی کروی شکل و زبر بودن سطح پوشش می‌باشد که از زبری دوتایی میکرو و نانو تشکیل شده است که سبب بهبود آبگریزی می‌شود و با افزایش بیش از حد نانوذرات زبری آن کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، پوشش ابرآبگریز بدلیل زبری زیاد سطح خواص خودتمیزشوندگی بالایی از خود به نمایش می‌گذارد.

مراجع

[1] E.A. Jopp, *Microtextures of Comparable Size*, Langmuir, **20**, 2009, 1001.
[2] E.A. Koch, *Prog. Applied Materials and Interfaces*, **54**, 2014, 137.
[3] Z. Kang, X. Lai, *Thin Solid Films*, **520**, 2014, 800.
[4] E.A. Sun, *Acc. Chem. Res*, **38**, 2010, 644.
[5] E.A. Nakajima, *Thin Solid Films*, **37**, 2011, 6140.
[6] E.A. Watanabe, *Fluid Mechanic*, **381**, 2013,225.
[7] E. Ou, *Phys. Fluids*, **17**, 2012, 103606.
[8] E. Sun, *Small Applied Surface Science*, **1**, 2010, 959.
[9] A. Feng, *Superoleophobic Surfaces Polymer*, **43**, 2014, 2.
[10] N.J. Shirtcliffe, *Advances in Colloid and Interface Science*, **161**, 2011, 124.
[11] S.C. Shreerang, *Superoleophobic Surfaces Polymer*, **52**, 2011, 3209.
[12] Y. Guo, D. Jiang, *Appl. Surface Science*, **256**, 2010, 7088.
[13] Z. Jilin, P. Gang, *Appl. Materials and Interfaces*, **10**, 2010, 2880.
[14] L. Mingxian, J. Zhixin, *Journal of Colloid and Interface Science*, **350**, 2010, 186.
[15] J. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **257**, 2010, 1473.
[16] E. Samuel, *Science Sens Actuators*, **110**, 2011, 218.
[17] C.C. Mercedes, *Chemical Society Superoleopholic Reviews*, **36**, 2011, 1350.
[18] J.B. Bharathibai, *Appl. Surface Science*, **258**, 2012, 3202.
[19] M.M. Joseph, E.C. Robert, H.M. Gareth, *Superoleophobic Surfaces Polymer*, **58**, 2011, 3220.
[20] J.S. Steven, *Appl. Materials & Interfaces*, **10**, 2010, 2880.
[21] G. Yang, L. Yu, P. Zhang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **257**, 2010, 1473.
[22] Q. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **327**, 2012, 120.
[23] J. Duetal, C.G. Jour, *Via Surfactants Assited Routein the Subcritical Water*, **82**, 2013, 485.
[24] B. Hajalizadeh, *Applied Surface Science*, **293**, 2014, 116.
[25] J. Fu, L. Xue, *Applied Surface Science*, **252**, 2014, 2229.
[26] V. Dave, *Applied Surface Science*, **295**, 2014, 231.
[27] M. Schmucker, H. Schneider, *Journal of European Ceramic Society*, **88**, 2013, 488.
[28] W. Zl, *Masterials Today*, **35**, 2008, 26.