مجله مهندسی مکانیک مدرس، مرداد 1395، دوره 16، شماره 5، ص‌ص 389-395

ماهنامه علمی پژوهشی

مهندسی مکانیک مدرس

mme.modares.ac.ir

ساخت سطوح ابرآب‌گریز مس با استفاده از فرایند حکاکی تر و ایجاد میکرو- نانو ساختار

بهنام احمدی[1]، حمیدرضا طالش بهرامی[2]، حمید صفاری[3*]

1- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران
2- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران
3- دانشیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران
* تهران، صندوق پستی 16846-13114، saffari@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل
دریافت: 20 اسفند 1394
پذیرش: 21 اردیبهشت 1395
ارائه در سایت: 16 خرداد 1395

کلید واژگان:
ابر آب‌گریزی
حکاکی تر
میکرو- نانو ساختار
اثر گلبرگ گل رز
اثر برگ نیلوفر آبی

چکیده

سطوح ابرآب‌گریز دارای کاربردهای گسترده در صنایع مختلفی نظیر شیرین‌سازی آب دریا، ساخت مبادله‌گرهای حرارتی، تولید سطوح ضد مه و خود تمیز شونده می‌باشند. در این تحقیق از روش حکاکی تر برای تولید سطوح ابرآب گریز مس استفاده شده است. ابتدا به‌منظور تشکیل میکرو - نانو ساختار بر روی سطح، نمونه‌ها در محلول کلرید آهن 3 و آب دی‌یونیزه با غلظت‌های مختلف زبر شدند. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها، بعد از این مرحله، نمایانگر تشکیل میکرو - نانو ساختارهایی با الگوهای مشخص بر روی سطوح می‌باشد. اندازه‌گیری زاویه تماس و لغزش بعد از فرایند حکاکی نشان می‌دهد که زاویه تماس افزایش یافته و به حدود 140 درجه رسیده، لکن زاویه لغزش همه‌ی نمونه‌ها 180 درجه است و این امر موجب پیدایش اثر گلبرگ گل رز شده است. در گام بعد برای بهبود خاصیت آب‌گریزی - افزایش زاویه تماس و کاهش زاویه لغزش - سطوح زبر شده، با استئاریک اسید پوشش داده شدند. همچنین تاثیر مدت زمان فرایند و غلظت محلول خورنده بر روی زاویه تماس و زاویه لغزش، در حالت استفاده و یا عدم استفاده از پوشش استئاریک اسید نیز بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که زاویه تماس بالا رفته و زاویه لغزش به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است. در برخی از نمونه‌ها حتی زاویه‌ی لغزش به کمتر از 10 درجه افت کرده و اثر برگ گل نیلوفر آبی حاصل شده است.

Production of superhydrophobic copper surfaces by fabricating micro-nano features using wet etching process

Behnam Ahmadi[1], Hamid Reza Talesh Bahrami[2], Hamid Saffari[*3]

Department of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
* P.O.B. 16846-13114, Tehran, Iran, saffari@iust.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 10 March 2016
Accepted 10 May 2016
Available Online 05 June 2016

Keywords:
Superhydrophobicity
Wet etching
Micro-nano structures
Rose petal effect
Lotus effect

ABSTRACT

Superhydrophobic surfaces receive many applications in various industries such as desalinization, heat exchanger, anti-fog and self-cleaning surface production. In this study a wet etching process was used to produce superhydrophobic copper surfaces. The specimens were etched by multiple ferric chloride and deionized water solutions to create micro-nano structures on their surfaces. The electronic scanning electron microscopy (SEM) images of the resulted surfaces show a formation of micro-nano structures with specific templates. Contact and sliding angle measurement of surfaces after etching process showed that contact angles of specimens increased to nearly 140° while sliding angle of all samples was 180°, which is the same as a rose petal property. In the next step, to promote hydrophobicity of surfaces, increased contact angle and decreased sliding angle specimens were immersed in an ethanol and stearic acid solution with a specific concentration. Moreover, effects of etching time and etchant concentration on the sliding and contact angles with/without stearic acid modification were investigated. Results show that contact angles increased and sliding angles decreased remarkably so that it reduced to lower than 10o in some cases and lotus effect was achieved.

1- مقدمه

در سال‌های اخیر مطالعات زیادی در زمینه ساخت سطوح آب‌گریز[1] [2,1] و ایجاد میکرو-نانوساختار [3] بر روی سطح صورت گرفته است. از جمله کاربردهای سطوح ابرآب‌گریز صنعتی می‌توان به خود تمیز شوندگی سطوح[2]، کاهش نیروی پسا در صنایع دریایی و ساخت شناورهای تندرو [5,4]، بهبود انتقال حرارت [7,6]، ضدخوردگی [8]، ریزتراشه‌های تشخیص طبی و الکترونیکی [6] اشاره کرد. به‌طور کلی میزان آب‌گریزی سطح بر اساس زاویه تماس مایع در فصل مشترک سه فاز جامد، مایع و گاز در محل تماس قطره با سطح جامد بیان می‌شود. اگر زاویه تماس بیشتر از 90 درجه باشد، سطح آب-گریز و اگر بیشتر از 150 درجه باشد ابرآب‌گریز[3] نامیده می‌شود [9]. از دیگر پارامترهای موثر بر میزان آب‌گریزی، میزان انرژی سطحی آن است. سطوح آب‌گریز عموما دارای انرژی سطحی بسیار پایینی هستند [10].

در طبیعت سطح برخی از گیاهان و حشرات داری خاصیت ابرآب‌گریزی

[1] Hydrophobic
[2] Self-cleaning
[3] Superhydrophobic

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:
B. Ahmadi, H. R. Talesh Bahrami, H. Saffari, Production of superhydrophobic copper surfaces by fabricating micro-nano features using wet etching process, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 16, No. 5, pp. 389-395, 2016 (in Persian)

[DOR: 20.1001.1.10275940.1395.16.5.38.9]

است [11]. به عنوان مثال، قطره‌ی آب قرار گرفته روی برگ نیلوفر آبی دارای زاویه تماس بالا (حدود 160 درجه) و زاویه لغزش پایین (کم‌تر از 5 درجه) می‌باشد. زاویه لغزش پایین باعث می‌شود که قطره قرار گرفته روی آن به‌راحتی حرکت کند. این پدیده همچنین اثر نیلوفر آبی[1] نیز نامیده می‌شود [12,11]. همچنین گلبرگ گل رز نیز خاصیت ابرآب‌گریزی با زاویه تماس حدود 150 درجه را از خود نشان می‌دهد. ولی قطره آب قرار گرفته روی آن ثابت می‌ماند و نمی‌تواند بلغزد، این پدیده همچنین اثر گلبرگ گل رز[2] نامیده می‌شود. زاویه لغزش قطره‌ی قرار گرفته روی این سطح بسیار بالا است، به‌طوری‌که حتی در مواردی با برعکس شدن سطح به طور کامل، قطره قرار گرفته روی آن جدا نشده و سقوط نمی‌کند [13]. زاویه‌ی تماس(θ) و زاویه‌ی لغزش(α)(زاویه‌ی سطح شیب داری که قطره‌ی در آستانه‌ی لغزش بر روی آن قرار گرفته است) به صورت شماتیک در شکل1 نشان داده شده است.

گلبرگ گل رز و برگ نیلوفرآبی هر دو دارای زبری‌هایی در ابعاد میکرو و نانو بوده که زبری های سلسله مراتبی[3] نیز نامیده می‌شود. بسته به نوع الگو و مقیاس‌های طولی ممکن است سطوح، خاصیت چسبندگی کم (اثر برگ نیلوفر آبی) و یا چسبندگی زیاد (اثر گلبرگ گل رز) را ایجاد کنند. در برگ نیلوفر آبی هوا، هم در میان زبری‌های به ابعاد میکرو و هم در میان زبری‌های به ابعاد نانو محبوس می‌شود که همین امر این امکان را می‌دهد که قطره به راحتی روی سطح بلغزد. در حالی‌که در گلبرگ گل رز قطره تا حدی به داخل میکروساختار نفوذ کرده ولی نمی‌تواند به داخل نانوساختارها نفوذ کند. هوای محبوس شده در نانوساختارها موجب افزایش زاویه تماس می‌شود [15].

ونگ و همکاران[4] [16] طی یک کار آزمایشگاهی حالت‌های قرارگیری متفاوتی از قطره را بر روی دو سطح برگ نیلوفر و گلبرگ گل رز گزارش کردند و این اختلاف را به تفاوت در حالت ترشوندگی این سطح‌ها نسبت دادند. در این گزارش اشاره شده است که حالت ترشوندگی برگ گلبرگ گل رز، مطابق با حالت ترشوندگی اشباع شده کیسی[5] می‌باشد. در این حالت قطره کاملا به داخل میکروساختارها نفوذ می‌کند، اما در نانوساختارها نفوذ نکرده و یا نفوذ بسیار کمی دارد. همچنین ایشان، حالت ترشوندگی برگ نیلوفر آبی را مطابق با حالت ترشوندگی کیسی– باکستر[6] معرفی کردند. در این حالت قطره روی نانوساختارها قرار گرفته و به عبارتی روی بالاترین سطح زبری قرار می‌گیرد. در شکل 2 حالت‌های ترشوندگی اشباع شده کیسی و کیسی- باکستر نشان داده شده است.

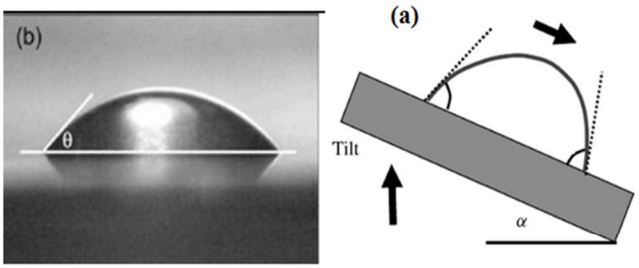


Fig. 1 Schematic of a) Sliding angle b) Contact angle [14].

شکل 1 شکل شماتیک a) زاویه‌ی لغزش b) زاویه‌ی تماس [14].

[1] Lotus effect
[2] Petal Effect
[3] Hierarchical
[4] Jiang et al
[5] Cassie Impregnating Wetting State
[6] Cassie – Baxter Wetting State

همان‌طور که از شکل 2 مشخص است، وجود میکرو و نانوساختارها بر روی سطح در به وجود آمدن خاصیت ابرآب‌گریزی با چسبندگی بالا و یا پایین نقش بسیار مهمی دارند. برای حالت ترشوندگی اشباع شده کیسی، نفوذ قطره به میکروساختار و نفوذ جزئی به نانوساختار موجب افزایش سطح تماس قطره به سطح شده و این امر موجب افزایش میزان چسبندگی آن به سطح می‌شود. درحالیکه برای حالت تر شوندگی کیسی- باکستر، قطره سطح تماس بسیار اندکی با سطح داشته و همین موضوع قابلیت لغزش آن از روی سطح را بهبود می‌دهد [17]. عموما، چسبندگی مایع بر سطح ابرآب‌گریز به دو عامل زبری و خواص شیمیایی سطح بستگی دارد [18] و با کنترل این دو فاکتور می‌توان میزان چسبندگی قطره به سطح را کنترل کرد. بررسی مقالات منتشر شده در این زمینه نشان می‌دهد که برای ایجاد زبری از روش‌هایی همچون حکاکی[7] [19]، اکسیداسیون [20]، رسوب‌دهی الکتریکی[8] [21]، لایه نشانی[9] [22]، ماشین کاری به روش تخلیه الکتریکی با سیم[10] [23] و غیره استفاده شده است. برای کاهش انرژی سطحی نیز از موادی با انرژی سطحی پایین نظیر استئاریک اسید به صورت پوشش بر روی سطح استفاده می‌شود [24].

تحقیقات زیادی در زمینه ساخت سطوح آب‌گریز با چسبندگی پایین قطره (اثر نیلوفر آبی) وجود دارد، درحالی‌که مطالعات نسبتا کمتری در خصوص ساخت سطوح آب‌گریز با چسبندگی بالای قطره (اثر گلبرگ گل رز) منتشر شده است [25]. از جمله کاربردهای سطوح با خاصیت گلبرگ گل رز می‌توان به انتقال قطرات سیال بدون کاهش حجم قطره در ابزارهایی که دارای میکروجریان هستند [26] و طیف‌سنجی[11] قطره جهت آشکارسازی مولکول‌ها[12] [27] نام برد. در تمامی این کاربردها کنترل چسبندگی مایع بر روی سطح بسیار مهم می‌باشد چرا که چسبندگی، دینامیک مایع بر روی سطح را تعیین می‌کند [28].

در این تحقیق، ابتدا ایجاد سطح آب‌گریز با قابلیت چسبندگی بالا بر روی سطح مس -خاصیت گلبرگ گل رز- با استفاده از روش حکاکی شیمیایی[13] بررسی می‌شود. مراجع مختلفی به استفاده از کلرید آهن به عنوان یک ماده خورنده فلز مس در صنعت چاپ اشاره داشته‌اند [29]. با این حال، مقاله‌ای از منابع در دسترس نویسنده‌گان، یافت نگردید که از این ماده خورنده برای

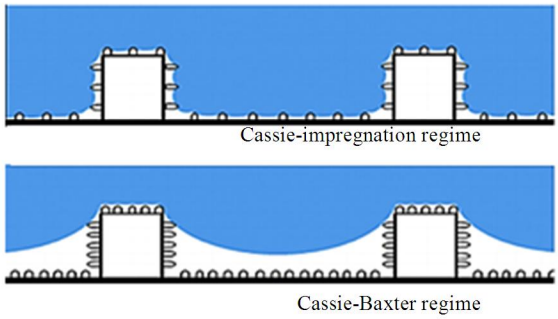


Fig. 2 Schematic of droplet configurations on superhydrophobic surfaces with high adhesion (Cassie-impregnation regime) or low adhesion (Cassie-Baxter regime) [12].

شکل 2 طرحواره قطره قرار گرفته روی سطح‌های ابرآب‌گریز با چسبندگی بالا (حالت اشباع شده کیسی) و چسبندگی پایین (حالت کیسی- باکستر) [12].

[7] Etching
[8] Electrodeposition
[9] Electroplating
[10] wire electrical discharge machining (WEDM)
[11] spectroscopic
[12] Detection of Molecules
[13] Chemical etching

ایجاد میکرو- نانوساختار در جهت ایجاد ابر آب‌گریزی روی فلز مس استفاده کرده باشد. ضمن اینکه خوردگی مورد نیاز در صنعت چاپ بسیار عمیق است، در حالیکه خوردگی مورد نیاز برای ایجاد میکرو نانو ساختار جهت ایجاد آب‌گریزی، بسیار سطحی و اندک است. در این تحقیق از محلول کلرید آهن 3 و آب به عنوان یک محلول خورنده بر روی فلز مس برای ایجاد میکرو- نانو ساختار استفاده شده است. البته لازم به ذکر است که از کلرید آهن برای ایجاد میکرو – نانو ساختار جهت ایجاد ابرآب‌گریزی روی فلزاتی نظیر فولاد ضد زنگ [30]، برنج [31] و آلومنیوم [32] استفاده شده است.

بعد از ایجاد خوردگی و تولید میکرو- نانو ساختار بر روی سطح، یک لایه از یک اسید چرب با سطح انرژی پایین بر روی نمونه‌های زبر شده نشانده شده تا ضمن افزایش زاویه تماس و ارتقاء میزان آب‌گریزی، زاویه لغزش نیز کاهش داده شده و سطوحی با خاصیت برگ نیلوفر آبی تولید شود.

رویه‌ی ارائه شده در این مقاله یک روش آسان، کم هزینه و مناسب برای تولید انبوه سطوح ابرآب‌گریز است که به‌راحتی بر روی سطوح با شکل هندسی پیچیده نیز قابل اجرا می‌باشد. علاوه بر این تنها با انجام و یا حذف یکی از مراحل انجام آزمایش می‌توان به سطوحی ابرآب‌گریز با قابلیت چسپندگی بالا (اثر گلبرگ گل رز) و یا پائین (اثر نیلوفر آبی) دست یافت. در ضمن، بر خلاف برخی روش‌های موجود، این روش به کوره دما بالا نیاز ندارد.

2- توصیف آزمایش

2-1-آماده‌سازی نمونه

در این تحقیق نمونه‌هایی از جنس مس با خلوص 99.996 درصد، با استفاده از دستگاه برش گیوتین به ابعاد 1 cm x1 cm و با ضخامت 2 mm برش داده شده‌اند. همچنین جهت تهیه محلول شیمیایی و انجام فرایند حکاکی، کلیه مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان و بدون تغییر خلوص استفاده شده است. برای تمیز کردن و آماده‌سازی سطح جهت انجام فرایند حکاکی، ابتدا نمونه‌ها در محلول بازی شامل 5 گرم هیدروکسید سدیم و 2 گرم کربنات سدیم در 100 میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه به مدت 10 دقیقه غوطه‌ور شده‌اند. سپس نمونه‌ها از محلول بازی خارج شده با آب دی‌یونیزه شستشو و پس از خشک شدن در محلول 5 درصد سولفوریک اسید به مدت 10 دقیقه غوطه‌ور شده‌اند؛ این کار برای از بین بردن اکسیدهای مقیم بر روی سطح نمونه‌ها انجام می‌شود [33]. سپس نمونه‌ها از محلول اسیدی خارج و با آب دی‌یونیزه شسته و خشک شده‌اند.

2-2- انجام آزمایش

در این مرحله از آزمایش جهت تعیین اثر میزان غلظت محلول شیمیایی و مدت زمان حکاکی بر میزان آب‌گریزی و چسبندگی سطح، اثر هرکدام از این پارامترها بصورت جداگانه بررسی گردید. بدین ترتیب در مرحله اول برای بررسی اثر غلظت محلول، مدت زمان حکاکی، ثابت در نظر گرفته شده و آزمایش با غلظت‌های متفاوت انجام شده است تا حالت بهینه غلظت محلول مشخص شود. در مرحله دوم برای تعیین حالت بهینه اثر مدت زمان حکاکی، غلظت یا غلظت‌های بهینه به‌دست آمده در مرحله اول ثابت در نظر گرفته شده و آزمایش برای زمان‌های مختلف انجام شده است.

برای تعیین حالت بهینه غلظت محلول، پنج نمونه مسی که با روش گفته شده در قسمت 2-1 آماده شده، در محلول کلرید آهن 3 و آب دی‌یونیزه با غلظت‌های مختلف به مدت دو ساعت قرار داده شده‌اند. محلول‌ها با نسبت‌های 1 به 1 ، 1 به 2، 1 به 3 ، 1 به 4 و 1 به 5 کلرید آهن3 و آب دی‌یونیزه انتخاب گردید. به این صورت که برای نسبت 1 به 1، 5 گرم کلرید آهن 3 در 5 میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه حل شده است. هم چنین برای نسبت‌های 1 به 2، 1 به 3، 1 به 4 و 1 به 5، مقدار 5 گرم کلرید آهن 3 به ترتیب در 10، 15، 20 و 25 میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه حل شده است. سپس نمونه‌ها در دمای اتاق به مدت 2 ساعت در محلول‌های با غلظت‌های مذکور قرار داده شدند. بعد از خروج آن‌ها از محلول و شستشو با آب دی‌یونیزه و خشک شدن در دمای آزمایشگاه، به جهت جلوگیری از نشست هیدروکربن‌ها و آلودگی‌های موجود در محیط آزمایشگاه بر روی قطعه، و تغییر کنترل نشده خاصیت آب‌گریزی، ایزوله شدند بعد از گذشت یک هفته از خشک شدن نهایی نمونه‌ها، آزمایش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس و میزان چسبندگی صورت گرفت. علت تاخیر یک هفته‌ای در اندازه‌گیری زاویه این است که هم قطعه کاملا خشک شود و هم از پایدار بودن آب‌گریزی اطمینان حاصل شود.

در مرحله بعد برای تعیین زمان بهینه‌ی فرایند حکاکی، نمونه‌ها در مدت زمان‌های 1، 4، 5 و 15 ساعت، در محلول کلرید آهن 3 و آب دی‌یونیزه با غلظت بهینه 1 به 4 که از مرحله قبل بدست آمد، قرار داده شدند. در مرحله نهایی جهت افزایش میزان آب‌گریزی و کاهش انرژی سطحی، کلیه نمونه‌ها در محلول 0.01 مولار استئاریک اسید و اتانول (0.28 گرم استئاریک اسید در 100 میلی‌لیتر اتانول) به مدت 24 ساعت غوطه‌ور شده‌اند [34] . سپس نمونه‌ها با آب دی‌یونیزه شسته و در دمای آزمایشگاه خشک شده‌اند. در این مرحله نیز آزمایش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس و میزان چسبندگی یک هفته بعد از خشک شدن نهایی صورت گرفته است. برای عکس‌برداری از قطرات جهت اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیکی از دوربین نیکون دی300 [1] و برای اندازه‌گیری زاویه‌ی لغزش نیز از دستگاه ساخته شده در آزمایشگاه هیدرودینامیک کاربردی دانشگاه علم و صنعت ایران استفاده شده که دارای دقت اندازه‌گیری زاویه‌ی لغزش 0.05 درجه است [2]. همچنین در این تحقیق تمامی اندازه‌گیری‌های زاویه تماس با استفاده از نرم‌افزار ایمیج جی[2] [35] انجام شده است. نحوه‌ی اندازه‌گیری به این صورت است که 3 سطح با شرایط یکسان در 3 روز مختلف تهیه گشته و هر بار شش قطره آب دی‌یونیزه با حجم 5 میکرولیتر روی آن‌ها قرار داده شده است و میانگین به همراه انحراف معیار داده‌ها (درمجموع 18 اندازه‌گیری مختلف) گزارش شده است. خطا و عدم قطعیت‌های حاصله در نتایج آزمایش ناشی از خطاهای سیستماتیک ابزارهای اندازه‌گیری و یا خطاهای انسانی در انجام آزمایش‌ها و داده‌برداری می‌باشد.

3- نتایج آزمایش

3-1- میزان آب‌گریزی و چسبندگی

شکل 3 مقایسه زاویه تماس استاتیکی برای حالت‌های با و یا بدون استفاده از استئاریک اسید را برای نمونه‌هایی نشان می‌دهد که در زمان ثابت 2 ساعت در محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف قرار داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل 3 مشخص است استفاده از استئاریک اسید منجر به افزایش زاویه تماس شده است به‌گونه‌ای که برای تمامی نمونه‌ها با غلظتی مشخص، مقدار زاویه تماس برای حالت استفاده از استئاریک اسید بیشتر از حالت بدون استفاده از استئاریک اسید است. همچنین غلظت بهینه برای هر دو حالت، نسبت 1 به 4 کلرید آهن 3 به آب دی‌یونیزه به‌دست آمده است. بیشترین زاویه تماس برای حالت استفاده از استئاریک اسید 151.4±2.3 درجه به‌دست آمده است درحالی‌که بیشترین مقدار زاویه تماس برای حالت بدون استفاده از استئاریک

[1] Nikon D300
[2] ImageJ

اسید 142.7±2.2 درجه به‌دست آمده است.

استئاریک اسید دارای یک گروه هیدروکربنی با 17 کربن و یک گروه کربوکسیل[1] است. گروه هیدروکربنی تمایلی به اندرکنش با آب نداشته و به صورت آب‌گریز عمل می‌کند. گروه کربوکسیل در تماس با سطح، با ملکول‌های مس پیوند هیدروژنی تشکیل داده و گروه هیدروکربنی نیز به صورت یک دنباله‌ی آب‌گریز به سمت خارج صفحه ادامه پیدا می‌کند؛ بدین ترتیب استئاریک اسید ضمن کاهش انرژی سطحی، خاصیت آب‌گریزی را بهبود می‌دهد [36].

در مرحله‌ی بعدی برای تعیین بهینه زمان قرار گرفتن نمونه در محلول، چهار نمونه در مدت زمان‌های 1، 4، 5 و15 ساعت در محلول با غلظت بهینه به‌دست آمده در مرحله قبل (نسبت 1 به 4 کلرید آهن 3 به آب دی‌یونیزه) قرار داده شد. شکل 4 نتایج این مرحله از آزمایش را نشان می‌دهد. شکل 4 مدت زمان 5 ساعت قرارگیری نمونه در محلول را به‌عنوان زمان بهینه نشان می‌دهد. زاویه تماس معادل با این مدت زمان در غلظت بهینه به‌دست آمده در مرحله قبل، 153.9±2.5 درجه می‌باشد.

همچنین شکل 4 مجددا تاثیر مثبت استفاده از استئاریک اسید را بر افزایش زاویه تماس نشان می‌دهد. آنچنان که شکل‌های 3 و 4 نشان می‌دهند در تمامی نمونه‌ها برای غلظت‌ها و مدت زمان‌های مختلف، استفاده از استئاریک اسید منجر به افزایش زاویه تماس شده است؛ به‌طوری‌که بیشترین زاویه تماسی به‌دست آمده در حالت بدون استفاده از استئاریک اسید برای غلظت با نسبت 1 به 4 و مدت زمان 5 ساعت معادل 144.3±2 درجه به‌دست آمده است. در صورتی‌که بیشترین مقدار زاویه تماس در حالت استفاده از استئاریک اسید در همان شرایط غلظت و مدت زمان، 153.9±2.5 درجه به‌دست آمده است.

شکل 5 قطرات قرار گرفته روی این سطوح را نشان می‌دهد. این نتیجه بیان‌گر این است که در حالت عدم استفاده از استئاریک اسید و تنها حکاکی با محلول کلرید آهن 3 خاصیت آب‌گریزی (زاویه تماس کم‌تر از 150 درجه) روی سطح آب‌دوست مس [21] حاصل گشته، درحالیکه در صورت استفاده از استئاریک اسید خاصیت ابر آب‌گریزی (زاویه تماس بیشتر از 150 درجه) ایجاد شد. استفاده از استئاریک اسید علاوه بر افزایش زاویه تماس، منجر به کاهش شدید زاویه لغزش شد. در حین آزمایش و اندازه‌گیری نتایج مشاهده شد برای همه نمونه‌ها با شرایط مختلف زمان و غلظت محلول که در آن‌ها از

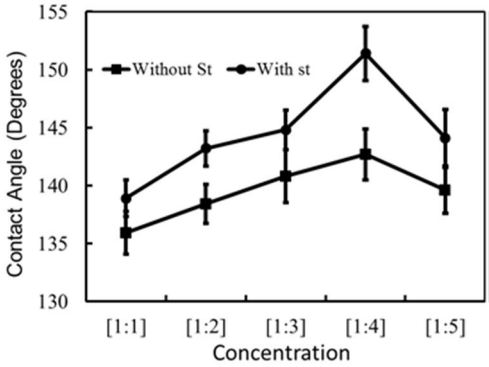


Fig. 3 variation of contact angles versus concentration of etchant for a constant immersion time of 2h

شکل3 تغییرات زاویه تماس برای حالت‌های با و بدون استفاده از استئاریک اسید نسبت به غلظت‌های مختلف محلول خورنده (در مدت زمان ثابت حکاکی- 2 ساعت)

[1] Carboxyl group

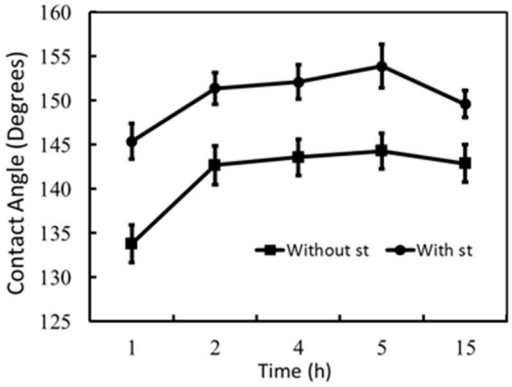
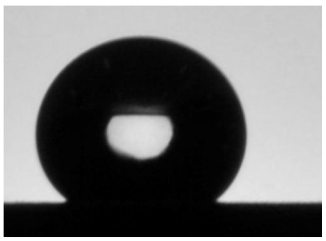


Fig. 4 variation of contact angles versus immersion time for a constant concentration of etchant of [1:4]

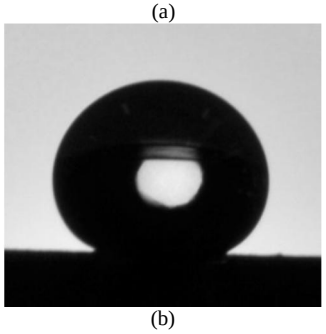
شکل 4 تغییرات زاویه تماس نسبت به زمان‌های مختلف غوطه‌وری نمونه در محلول خورنده (اثر استفاده از استئاریک اسید – در غلظت ثابت 1 به 4 محلول خورنده)

استئاریک اسید استفاده نشده است، زاویه لغزش 180 درجه می‌باشد به گونه‌ای که با واژگون کردن نمونه، قطره قرار گرفته روی آن نمی‌لغزد و از سطح جدا نمی‌شود. شکل 6 این خاصیت را نشان می‌دهد.

برای تعیین اثر استئاریک اسید بر زاویه لغزشی، اندازه‌گیری زاویه لغزشی برای نمونه‌هایی با غلظت محلول و مدت زمان‌های متفاوت توسط دستگاه زاویه سنج آزمایشگاه هیدرودینامیک کاربردی دانشگاه علم و صنعت صورت گرفته است. شکل 7 نتایج تاثیر استفاده از استئاریک اسید بر زاویه لغزش را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل 7 مشخص است زاویه لغزش برای غلظت با نسبت 1 به 4 در تمامی زمان‌ها کم‌تر از غلظت با نسبت 1 به 3 می‌باشد. یعنی هرچه محلول رقیق‌تر باشد، زاویه لغزش کم‌تری حاصل می‌شود. همچنین با افزایش مدت زمان قرارگیری نمونه در محلول، میزان زاویه لغزش کاهش می‌یابد به‌طوری‌که برای نمونه‌ای که به مدت 15 ساعت در محلول با نسبت 1 به 4 کلرید آهن 3 به آب دی‌یونیزه قرار گرفته بود، زاویه لغزش 7.5±1.9 درجه اندازه‌گیری شد.



(a)



(b)

Fig. 5 Schematic of droplets on the etched surfaces with concentration [1:4] and time immersion time 5 hr for a) without stearic acid b) with stearic acid (droplet volume, 5μL)

شکل 5 قطرات قرار گرفته روی سطوح زبر شده با محلول با غلظت 1 به 4 و مدت زمان 5 ساعت a) بدون استئاریک اسید b) با استئاریک اسید (حجم قطره 5 میکرولیتر است)

Fig. 6 droplet configuration at various surface positions of a upside down

شکل 6 شماتیک قطره قرار گرفته روی سطح در حالت واژگون شدن سطح

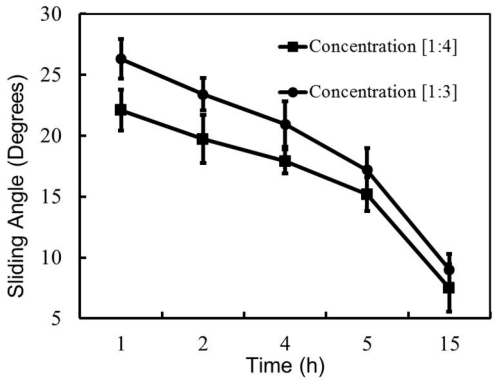


Fig. 7 variation of sliding angles versus immersion time

شکل 7 تغییرات زاویه‌ی لغزش نسبت به زمان غوطه‌وری نمونه در محلول خورنده (تاثیر استفاده از استئاریک اسید)

3-2- ساختار سطح

شکل 7 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی[1] سطح نمونه‌های مس زبر شده با غلظت محلول با نسبت 1 به 4 در مدت زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل 8 مشاهده می‌شود هرچه زمان حکاکی کم‌تر باشد، زبری‌های کم‌تری روی سطح ایجاد شده و سطح صاف‌تری در مقایسه با مدت زمان بیشتر حکاکی، حاصل شده است؛ به‌طوری‌که برای نمونه با مدت زمان قرارگیری 5 ساعت در محلول، ارتفاع زبری‌های ایجاد شده روی سطح کم‌تر از 25 میکرومتر می‌باشد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی 2000 برابر از نمونه-های با مدت زمان‌های مختلف حکاکی در شکل 9 نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود برای مدت زمان بیشتر حکاکی، زبری‌هایی با مقیاس نانو و با ساختار و الگوی مشخص روی سطح مس ظاهر شده است؛ به‌گونه‌ای که برای مدت زمان 5 ساعت زبری‌هایی با ارتفاع 50 میکرومتر و با ضخامت 50 تا 100 نانومتر به شکل شکوفه روی سطح ایجاد شده‌اند. شکل 9 بیان‌گر این واقعیت است که افزایش مدت زمان حکاکی منجر به ایجاد میکرو-نانوساختار و همچنین به دام افتادن هوا در بین الگوها و ساختارهای مشخص می‌شود. این دو ویژگی تشکیل میکرو-نانو ساختار و به دام افتادن هوا روی سطح، منجر به ایجاد خاصیت آب‌گریزی و ابر آب‌گریزی روی سطح می‌شوند. در واقع هوای به دام افتاده در میان منافذ ساختارهای شکوفه‌ای شکل مانع از نفوذ قطرات آب به میان این منافذ می‌شوند که همین امر باعث ایجاد زاویه تماسی بالا روی سطح می‌شود. همچنین شکل 10 تصویر میکروسکوپ روبشی الکترونی با بزرگنمایی 10000 برابر، ساختار مرتبه‌ای شکوفه‌ای ایجاد شده روی سطح را با وضوح بیشتری نشان می‌دهد.

[1] Scanning Electron Microscope (SEM)

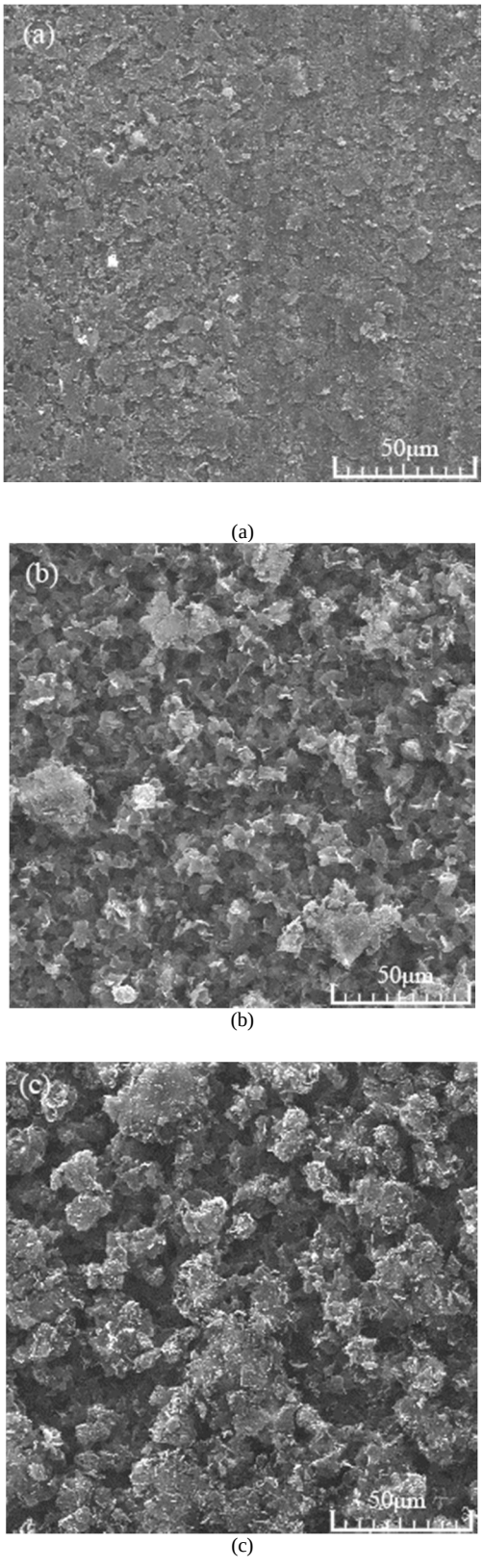
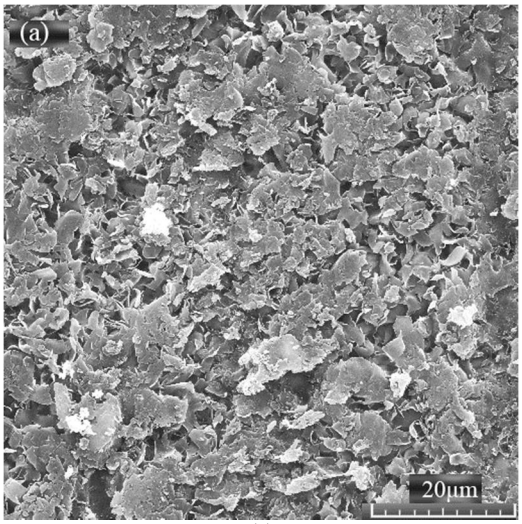
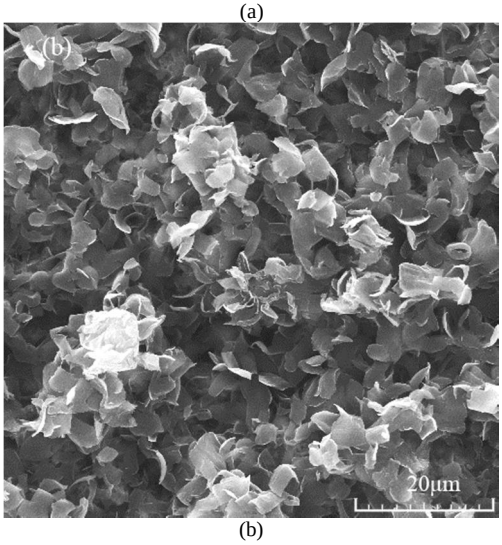


Fig. 8 The SEM image with 500 magnifications of copper surfaces etched for a) 1h b) 4h c) 5h, etched by concentration [1:4] of etchant solution

شکل 8 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی 500 برابر از سطح مس زبر شده با محلول با غلظت 1 به 4 برای مدت زمان‌های a) 1 ساعت b) 4 ساعت و c) 5 ساعت



(a)



(b)

Fig.9 The SEM image with 2000 magnifications of copper surfaces etched for a) 1h b) 5h, etched by concentration [1:4] of etchant solution.

شکل 9 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی 2000 برابر از سطح مس اچ شده با محلول با غلظت 1 به 4 برای مدت زمان‌های a) 1 ساعت b) 5 ساعت

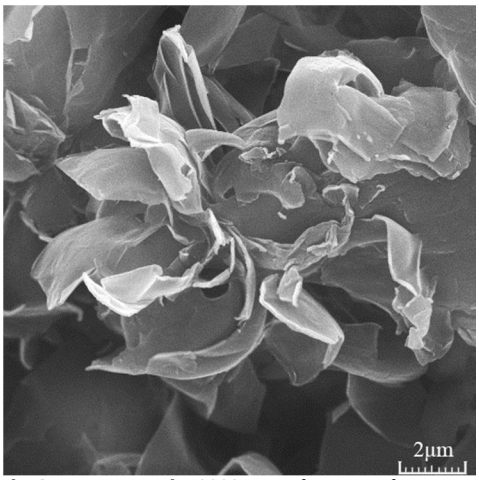


Fig. 10 The SEM image with 10000 magnifications of copper surfaces etched for 5h, etched by an etchant solution with concentration [1:4]

شکل 10 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی 10000 برابر از سطح مس اچ شده با محلول با غلظت 1 به 4 برای مدت زمان 5 ساعت

4- نتیجه‌گیری

در این تحقیق ایجاد خاصیت آب‌گریزی روی فلز مس با ایجاد میکرو-نانو ساختار روی سطح آن، به صورت تجربی بررسی شد. به این منظور فرایند حکاکی شیمیایی با استفاده از محلول کلرید آهن 3 روی نمونه‌های مسی آزمایش شد. در این آزمایش‌ها غلظت محلول و مدت زمان قرارگیری نمونه‌ها در محلول به‌عنوان پارامترهای متغیر در نظر گرفته شد تا میزان تاثیر این پارامتر ها بر ایجاد میکرو-نانو ساختار مشخص شود. تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی از نمونه‌های تحت آزمایش نشان دهنده ایجاد میکرو-نانو ساختار مرتبه‌ای با الگوهای مشخص روی سطح می‌باشند. به‌طوری‌که در غلظت و مدت زمان بهینه به‌دست آمده، الگوهایی با مقیاس نانومتر به شکل شکوفه روی سطح ایجاد شده‌اند. همچنین نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان آب‌گریزی نمونه‌ها نشان‌دهنده دست‌یابی به خاصیت آب‌گریزی و اثر گلبرگ گل رز بوده است. به‌طوری‌که بیشترین زاویه تماسی برای غلظت و مدت زمان بهینه به‌دست آمده است که مقدار 144.3±2 درجه می‌باشد. همچنین زاویه تماس دینامیکی 180 درجه می‌باشد. در مرحله بعد آزمایش با قرار دادن نمونه‌ها در استئاریک اسید، ضمن دست‌یابی به خاصیت ابرآب‌گریزی، اثر برگ نیلوفر آبی روی سطوح ایجاد گردید. در این حالت برای غلظت و مدت زمان بهینه زاویه تماس استاتیکی 153.9±2.5 درجه و زاویه دینامیکی 7.5±1.9 درجه به‌دست آمد.

5- مراجع

[1] N. M. Nouri, M. Shamsi, M. Saadat-Bakhsh, Hydrophobic coating of aluminum flake particles and application of these particles to produce superhydrophobic surfaces, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 16, No. 4, pp. 289-296, 2016 .(in Persian فارسی)

[2] N. M. Nouri, M. Saadat-Bakhsh, R. Bagheri, Robust superhydrophobic surface with polytetrafluoroethylene (ptfe), micro sized aluminum particles and sio2 nano-particles, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 11, pp. 26–32, 2015. (in Persian فارسی)

[3] A. M. Gheitaghy, H. Saffai, J. Salehi Shendi, Pool boiling enhancement by electrodeposited porous micro/nanostructured on copper surface, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 12, pp. 159–167, 2015. (in Persian فارسی)

[4] H. Lee, B. Bhushan, Fabrication and characterization of hierarchical nanostructured smart adhesion surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 372, No. 1, pp. 231-238, 2012.

[5] N. M. Nouri, M. S. Bakhsh, S. Sekhavat, Analysis of shear rate effects on drag reduction in turbulent channel flow with superhydrophobic wall, *Journal of Hydrodynamics, Series B*, Vol. 25, No. 6, pp. 944-953, 2013.

[6] C. Dietz, K. Rykaczewski, A. Fedorov, Y. Joshi, Visualization of droplet departure on a superhydrophobic surface and implications to heat transfer enhancement during dropwise condensation, *Applied Physics Letters*, Vol. 97, No. 3, pp. 033104, 2010.

[7] A. R. Betz, J. Jenkins, D. Attinger, Boiling heat transfer on superhydrophilic, superhydrophobic, and superbiphilic surfaces, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 57, No. 2, pp. 733-741, 2013.

[8] Y. Cheng, S. Lu, W. Xu, H. Wen, J. Wang, Fabrication of superhydrophobic Au–Zn alloy surface on a zinc substrate for roll-down, self-cleaning and anti-corrosion properties, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, No. 32, pp. 16774-16784, 2015.

[9] M. Barberoglou, V. Zorba, E. Stratakis, E. Spanakis, P. Tzanetakis, S. Anastasiadis, C. Fotakis, Bio-inspired water repellent surfaces produced by ultrafast laser structuring of silicon, *Applied Surface Science*, Vol. 255, No. 10, pp. 5425-5429, 2009.

[10] R. Blossey, Self-cleaning surfaces—virtual realities, *Nature materials*, Vol. 2, No. 5, pp. 301-306, 2003.

[11] W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, Vol. 202, No. 1, pp. 1-8, 1997.

[DOR: 20.1001.1.10275940.1395.16.5.38.9]

[12] J. Li, L. Shi, Y. Chen, Y. Zhang, Z. Guo, B. -l. Su, W. Liu, Stable superhydrophobic coatings from thiol-ligand nanocrystals and their application in oil/water separation, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, No. 19, pp. 9774-9781, 2012.
[13] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force, *Langmuir*, Vol. 24, No. 8, pp. 4114-4119, 2008.
[14] B. Bhushan, Y. C. Jung, K. Koch, Micro-nano and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 367, No. 1894, pp. 1631–1672, 2009.
[15] I. Chakraborty, N. Singh, S. Gohil, S. Ghosh, P. Ayyub, Clustered copper nanorod arrays: A new class of adhesive hydrophobic materials, *Soft Matter*, Vol. 9, No. 48, pp. 11513-11520, 2013.
[16] S. Wang, L. Jiang, Definition of superhydrophobic states, *Advanced Materials*, Vol. 19, No. 21, pp. 3423-3424, 2007.
[17] D. Ebert, B. Bhushan, Wear-resistant rose petal-effect surfaces with superhydrophobicity and high droplet adhesion using hydrophobic and hydrophilic nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 384, No. 1, pp. 182-188, 2012.
[18] M. Liu, Y. Zheng, J. Zhai, L. Jiang, Bioinspired super-antiwetting interfaces with special liquid− solid adhesion, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 43, No. 3, pp. 368-377, 2009.
[19] T. Rezayi, M. H. Entezari, Toward a durable superhydrophobic aluminum surface by etching and ZnO nanoparticle deposition, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 463, pp. 37-45, 2016.
[20] J. Liu, L. Wang, F. Guo, L. Hou, Y. Chen, J. Liu, N. Wang, Y. Zhao, L. Jiang, Opposite and complementary: a superhydrophobic–superhydrophilic integrated system for high-flux, high-efficiency and continuous oil/water separation, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 4, No. 12, pp. 4365-4370, 2016.
[21] X. F. Zhang, R. J. Chen, J. M. Hu, Superhydrophobic surface constructed on electrodeposited silica films by two-step method for corrosion protection of mild steels, *Corrosion Science*, Vol. 104, pp. 336–343, 2016.
[22] N. Zhao, F. Shi, Z. Wang, X. Zhang, Combining layer-by-layer assembly with electrodeposition of silver aggregates for fabricating superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, Vol. 21, No. 10, pp. 4713-4716, 2005.
[23] Y. Tian, X. Liu, H. Qi, Generation of stainless steel superhydrophobic surfaces using WEDM technique, *Proceeding of The Ninth International Symposium on Precision Engineering Measurement and Instrumentation*,Changsha/Zhangjiajie, China, August 8, 2014
[24] M. M. Stanton, R. E. Ducker, J. C. MacDonald, C. R. Lambert, W. G. McGimpsey, Super-hydrophobic, highly adhesive, polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 367, No. 1, pp. 502-508, 2012.
[25] X. Hong, X. Gao, L. Jiang, Application of superhydrophobic surface with high adhesive force in no lost transport of superparamagnetic microdroplet, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129, No. 6, pp. 1478-1479, 2007.
[26] I. Chakraborty, N. Singh, S. Gohil, S. Ghosh, P. Ayyub, Clustered copper nanorod arrays: A new class of adhesive hydrophobic materials, *Soft Matter*, Vol. 9, No. 48, pp. 11513–11520, 2013.
[27] A. Winkleman, G. Gotesman, A. Yoffe, R. Naaman, Immobilizing a drop of water: Fabricating highly hydrophobic surfaces that pin water droplets, *Nano letters*, Vol. 8, No. 4, pp. 1241-1245, 2008.
[28] Z. Cheng, M. Du, H. Lai, N. Zhang, K. Sun, From petal effect to lotus effect: A facile solution immersion process for the fabrication of super-hydrophobic surfaces with controlled adhesion, *Nanoscale*, Vol. 5, No. 7, pp. 2776-2783, 2013.
[29] R. S. Khandpur, *Printed Circuit Boards: Design, Fabrication, Assembly and Testing*, pp. 375-375, New York: Tata McGraw-Hill Education, 2005.
[30] Z. Yu, Y. Yu, Y. Li, S. Song, S. Huo, X. Han, Preparation and characterization of super-hydrophobic surfaces on aluminum and stainless steel substrates, *Surface Review and Letters*, Vol. 17, No. 3, pp. 375–381, 2010.
[31] H. Jie, Q. Xu, L. Wei, Y. Min, Etching and heating treatment combined approach for superhydrophobic surface on brass substrates and the consequent corrosion resistance, *Corrosion Science*, Vol. 102, pp. 251–258, 2016.
[32] T. Maitra, C. Antonini, M. A. der Mauer, C. Stamatopoulos, M. K. Tiwari, D. Poulikakos, Hierarchically nanotextured surfaces maintaining superhydrophobicity under severely adverse conditions, *Nanoscale*, Vol. 6, No. 15, pp. 8710–8719, 2014.
[33] H. Wang, J. Yu, Y. Wu, W. Shao, X. Xu, A facile two-step approach to prepare superhydrophobic surfaces on copper substrates, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, No. 14, pp. 5010–5017, 2014.
[34] D. Zang, R. Zhu, W. Zhang, J. Wu, X. Yu, Y. Zhang, Stearic acid modified aluminum surfaces with controlled wetting properties and corrosion resistance, *Corrosion Science*, Vol. 83, pp. 86–93, 2014.
[35] *ImageJ*, Accessed on 07 March 2016; http://imagej.nih.gov/ij/.
[36] S. Vemuri, K. J. Kim, B. D. Wood, S. Govindaraju, T. W. Bell, Long term testing for dropwise condensation using self-assembled monolayer coatings of n-octadecyl mercaptan, *Applied thermal engineering*, Vol. 26, No. 4, pp. 421–429, 2006.

[DOR: 20.1001.1.10275940.1395.16.5.38.9]