بررسی خواص ترشوندگی و پایداری طولانی مدت پوشش فوق آب‌گریز ایجاد شده توسط روش دو مرحله‌ای بر روی تیتانیم

سمیه عباسی[۱]، محمود علی‌اف خضرایی[۲]*، قاسم براتی دربند[۳]، علیرضا صبور روح اقدم[۴]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس
[۲] استادیار، گروه خوردگی و حفاظت مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس
[۳] دانشجوی دکتری تخصصی، خوردگی و حفاظت مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس
[۴] دانشیار، گروه خوردگی و حفاظت مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

* نویسنده مسئول: khazraei@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۵/۱۰

چکیده

در این تحقیق از روشی دو مرحله‌ای برای ساخت سطح فوق آبگریز با خاصیت مقاومت به خوردگی بسیار بالا و همچنین پایداری شیمیایی بالا بر روی تیتانیم خالص استفاده شد. سطح تیتانیم در ابتدا ساچمه‌زنی شده و در مرحله بعد تحت روش حکاکی کردن شیمیایی و متعاقبا عملیات اصلاح با متیل تری کلروسیلان که کم‌کننده انرژی سطحی می‌باشد، قرار گرفت. و تاثیر عملیات ساچمه‌زنی بر روی ترشوندگی، مقاومت به خوردگی و پایداری شیمیایی طولانی مدت نمونه‌های ایجاد شده مطالعه گردید. نتایج نشان دهنده ساختار شبکه‌ای الیافی شکل در مقیاس نانومتری می‌باشد، که با گروه‌های عاملی ماده متیل تری‌کلروسیلانی در سطح تیتانیم پیوند شیمیایی داده است. مقاومت به خوردگی سطوح فوق آبگریز ایجاد شده با استفاده از آزمون غوطه‌وری، پلاریزاسیون پتانشیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول 3.5wt% NaCl مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین پایداری شیمیایی سطوح ایجاد شده با غوطه‌وری در محلول 3.5wt% NaCl مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصله نشان دهنده بالاترین زاویه تماس $۱۵۹^{\circ} \pm ۲$ برای نمونه‌های ساچمه‌زنی شده بود. نتایج آزمون‌های خوردگی نیز نشان دهنده مقاومت به خوردگی بسیار بالای سطوح فوث آبگریز شده که قبلا ساچمه زنی شده بودند، می‌باشد. همچنین سطح با مقاومت به خوردگی بالا دارای بالاترین زاویه تماس قطره و بالاترین پایداری شیمیایی در محیط خورنده بود.

کلمات کلیدی: مقاومت به خوردگی، پوشش فوق آبگریز، ساچمه‌زنی، پایداری طولانی مدت، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی؛

Investigation of Wetting Properties and Long Term Stability of Fabricated Superhydrophobic Coating on Titanium by two Step Method

S. abbasi[1], M. Aliofkhazraei[2]*, Gh. Barati Darband[3], A. Sabour Rouhaghdam[4]

1 M.Sc. student, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University.
2 Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University
3 PhD candidate, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University
4 Associate Professor, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University

*** Corresponding Author: khazraei@modares.ac.ir**

Submission: 2017, 01, 13 Acceptance: 2017, 08, 01

Abstract

In this study two step method was used in order to fabricate superhydrophobic surface with high corrosion resistance and chemical stability on Ti substrate. At first shot peening treatment was applied on Ti surface and then etching operation was carried out on it. Finally, silane operation was done on Ti surface in order to reduce the surface energy. The effect of shot peening treatment on wettability, corrosion behavior and long term chemical stability of fabricated superhydrophobic surface was studied. The results indicated that, the network fiber structure is in nanometer scale which bonded with functional group of methyle tricolor silane on Ti substrate. Corrosion resistance of superhydrophobic surface was analyzed by immersion, potentiodynamic polarization and EIS test in 3.5%wt NaCl solution. Also long tern stability of fabricated coating was studied by immersion in 3.5%wt NaCl solution for different times. The results showed that the highest contact angle of 159° was obtained for pre- shot peened samples. The corrosion resistance evaluation studies also indicate the high corrosion resistance of pre shot peened sample. Also the surface with high corrosion resistance indicate highest chemical stability and contact angle.

Keywords: Corrosion resistance, superhydrophobic surface, shot peening treatment, long term stability, EIS;

۱- مقدمه

سطوح فوق آبگریز فلزی توجه ویژه‌ای را بخود جلب کرده است چرا که دارای کاربردهای تکنولوژیکی بوده و کنترل مورفولوژی راحتی دارند. برای مثال سو[1] و همکارانش روی زیرلایه نیکلی و مسی ساختار کاج مانندی[2] را با استفاده از روش آبکاری ایجاد کردند [۱-۲]. سطوح فوق آبگریز پایداری شیمیایی خوبی در محیط اسیدی و بازی از خود نشان می‌دهند. یانگ و همکارانش [۳] از اسید هیدروکلریدریک برای تهیه سطح آلیاژ آلومینیم فوق آبگریز با زاویه تماس بزرگتر از ۱۶۰ درجه استفاده کردند. به خصوص، سطوح فوق آبگریز خاصیت ضد سایش قابل توجهی را نشان دادند. لی و همکارانش [۴] سطح فوق آبگریز روی با نانو میله‌های ZnO انباشته شل[3] با استفاده از اکسیداسیون هیدروترمال، که نرخ خوردگی روی را تا حدود یک هشتم سطح عملیات شده کاهش می‌دهد.

تیتانیم به طور گسترده‌ای در صنعت هوافضا، ناوبری، تحقیقات زیست پزشکی به دلیل استحکام ویژه بالا، مقاومت به خوردگی، زیست سازگاری و انعطاف‌پذیری بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقاومت به خوردگی بالای تیتانیم ناشی از تشکیل مداوم فیلم اکسیدی پایدار شیمیایی و فشرده می‌باشد که تحت برخی شرایط هارش، مقاومت به خوردگی آن باید بهبود یابد. [۶-۵] یکی از روش‌های افزایش مقاومت به خوردگی، فوق آبگریز کردن سطح می‌باشد که روش‌های بسیاری برای ایجاد سطح فوق آبگریز تیتانیم به دلیل پتانسیل بالای آن برای کاربردهای صنعتی توسعه یافته است. برای مثال، جی یو و همکارانش[4] [۷] سطح فوق آبگریز TiO دندریت مانندی روی زیرلایه تیتانیم با استفاده از اکسیداسیون حرارتی و اصلاح خود ترمیم شونده ایجاد کردند که دارای پایداری شیمیایی و مکانیکی بسیار بالایی بود. همچنین تیتانیم امروزه به دلایل کاربرد پزشکی، به‌عنوان قطعات ثابت در داخل بدن (ایمپلنت اورتوپدی) به عنوان قسمتی از یک مفصل و یا موارد مشابه دیگر به کار می‌رود و به دلیل افزایش استفاده از تیتانیم به‌عنوان ایمپلنت، کاهش بیماری‌ها و عفونت‌های ناشی از از ایمپلنت‌ها در داخل بدن مورد توجه قرار گرفته است. عفونت به عنوان رایجترین بیماری مرتبط با ایمپلنت ناشی از ترشوندگی این ایمپلنت‌ها می‌باشد به‌عبارت دیگر آب دوستی ایمپلنت‌ها باعث چسبیدن ویروس‌ها و باکتری‌ها به سطح آنها شده و در نتیجه منجر به عفونت می‌شود یک راه‌حل برای این موضوع ایجاد سطح فوق آبگریز روی ایمپلنت‌ها می‌باشد [۸].

مطالعات گسترده نشان می‌دهد که ترکیب زبری در مقیاس نانومتری و میکرومتری به همراه مواد با انرژی سطحی اندک، منجر به زاویه تماس بزرگ‌تر از ۱۵۰°، زاویه‌ی لغزش کوچک و خاصیت خود تمیزشوندگی می‌شود. سطوح با این خاصیت ابرآبگریز نامیده می‌شوند سطوح فوق آبگریز اخیرا به‌عنوان سدی موثر در برابر خوردگی مطرح شده‌اند [۲]. برای مثال چن[5] و همکارانش، همچنین ین[6] [۹] و همکارانش سطوح فوق آبگریزی روی زیرلایه‌های آلومینیم، مس و تیتانیم ایجاد کردند. نتایج نشان می‌دهد که سطح فوق آبگریز سد موثری در برابر رطوبت، آب و اکسیژن اتمسفری می‌باشد. با این حال پیش از این تصور می‌شد که که مزایای سطح فوق آبگریز با غوطه‌وری در محلول از بین می‌رود، بنابراین، توجه اندکی به کاربرد سطوح فوق آبگریز با خاصت ضد خوردگی زیرلایه‌های فلزی شده است. با این حال تحقیقات اندکی نیز برای بررسی ارتباط بین فوق آبگریزی و رفتار ضد خوردگی وجود دارد. جی یانگ[7] و همکارانش [۱۰] مقاومت به خوردگی سطح فوق آبگریز آلیاژ Mg-Li را بررسی کردند آنها در این مطالعه رابطه بین زمان مجاورت در برابر هوا و تغییرات زاویه تماس استاتیکی را بررسی کردند. و در نهایت نتیجه گرفتند که سطح فوق آبگریز آلیاژ Mg-Li توانایی مقاومت به خوردگی را دارد.

زبرسازی مکانیکی، روشی قدیمی و موثر در ایجاد زبری بوده و منجر به ایجاد مکان های پرانرژی سطحی می‌شود. در روش ساده‌ی حکاکی کردن شیمیایی به همراه اصلاح سطحی، برای ایجاد خاصیت فوق آبگریزی، مکان‌های پرانرژی خود میزان زبری نهایی و پیوندهای زیرلایه با مواد اصلاح کننده را افزایش می‌دهند. عملیات ساچمه‌زنی یکی از روش‌های زبرسازی مکانیکی است که به‌طورگسترده‌ای به عنوان روشی کم هزینه ساده برای افزایش مقاومت به خستگی به کار می‌رود اما امروزه کاربردهای آن افزایش یافته است. ساچمه‌زنی کردن سطحی منجر به ایجاد تنش‌های فشاری باقیمانده در سطح می‌شود. ایجاد چنین تنش‌های فشاری ساده بوده و به‌عنوان پیامدی از مقاومت ماده در برابر تغییرفرم پلاستیکی می‌باشد که ناشی از ساچمه می‌باشد. گرچه این مکانیزم بطور تئوریکی یا تجربی روشن نشده است [۱۱] فرایند ساچمه‌زنی در برخی موارد منجر به ایجاد تعداد زیادی عیب و فصل مشترک به لایه‌های سطحی شده و ریزساختار سطح را به کریستال‌های با سایز نانو تبدیل می کند [۱۲]. اعمال فرایند ساچمه‌زنی به عنوان عملیات آماده‌سازی برای فوق آبگریز کردن سطح می‌تواند منجر به بهبود خواص خوردگی سطح در مقایسه با سطح صاف و زبرنشده و سطح ساچمه‌زنی شده به تنهایی شود [۱۳]. چرا که زبری پارامتر مهم و تاثیرگذاری چه بر روی مقاومت به خوردگی و چه روی پارامترهای ترشوندگی و فوق آبگریزی می‌باشد و ترکیب بهینه زبری و مورفولوژی سطحی می‌تواند منجر به ایجاد خواص خوردگی و ترشوندگی مناسب قطعه‌ها می‌شود. نتایج محققان پیشین، نشاندهنده‌ی تاثیر بسزای زبری سطحی روی خاصیت ابرآبگریزی است، اما تاکنون، مطالعاتی برای بررسی تاثیر عملیات زبرسازی مکانیکی روی خاصیت فوق آبگریزی، صورت نگرفته است. پایداری شیمیایی سطوح فوق

1- Su
2- Pine-like
3- Loose- stacked
4- Gue
5- Chen
6- Yin
7- Jiang

آبگریز شده نیز تاکنون کمتر مورد توجه قرار گرفته است (اغلب به مدت ۲۴ ساعت) و مطالعات اندکی در این مورد صورت گرفته است.در این پژوهش نیز هدف بررسی عملیات پیش ساچمه‌زنی بر روی خاصیت فوق آبگریزی و متعاقبا بر رفتار خوردگی و بهبود خواص خوردگی نمونه‌ها می‌باشد. تاکنون نیز مطالعاتی که تاثیر ساچمه زنی (نانو ساختارکردن) سطح بر روی خاصیت فوق آبگریز سطوح فلزات و در مرحله بعدی تاثیر آن روی مقاومت به خوردگی تیتانیم باشد بررسی نشده است. به‌همین دلیل در این پژوهش تمرکز بر روی ساچمه زنی کردن به‌عنوان پیش عملیات و بررسی تاثیر آن روی خاصیت ترشوندگی، مقاومت به خوردگی و پایداری شیمیای طولانی مدت می‌باشد.

۲- جزئیات آزمایشگاهی

۲ـ۱ـ مواد آزمایش

ورق تیتانیم خالص با ضخامت ۱ mm تهیه شد. (با خلوص < ۹۹٪)، متیل تری کلرو سیلان[1] (< ۹۷٪)، اسید نیتریک و HF از شرکت مرک خریداری شد. مواد شیمیایی دیگر مانند NaCl از شرکت دکتر مجللی خرداری شد.

۲ـ۲ـ آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌های تیتانیمی در ابعاد ۳×۲ cm^2 و ضخامت ۱ mm آماده شدند. نمونه‌ها به دو دسته تقسیم‌بندی شدند. دسته اول نمونه‌ها با سمباده‌های ۶۰۰، ۱۰۰۰ سمباده‌زنی شدند. دسته دوم به‌منظور ایجاد زبری بیشتر و تغییر ساختار سطح نمونه‌ها تحت فرایند ساچمه‌زنی قرار گرفتند. تمامی نمونه‌ها در مرحله بعد با استفاده از دستگاه التراسونیک با آب مقطر و اتانول شستشو و چربی گیری شدند. بعد از خشک کردن، تمامی نمونه‌ها در محلولی حاوی ترکیب (۳٪ اسید فلوئیدریک، اسید نیتریک ۱۰٪) (۳٪ اسید فلوئیدریک اسید نیتریک ۱۰٪) به‌مدت ۱۰ دقیقه برای نمونه‌های پولیش شده و ۵ دقیقه برای نمونه‌های ساچمه‌زنی شده به‌عنوان زمان بهینه، احکاکی شدند، حکاکی کردن فلزات در اسید منجر به ایجاد ساختار زبر مورد نیاز برای دستیابی به سطوح فوق آبگریز بعد از عملیات اصلاح شیمیایی سطح می‌باشد. که این روش به‌طور گسترده‌ای برای ایجاد خاصیت فوق آبگریزی در فلزاتی مانند فولاد، آلومینیم، و روی استفاده شده است. تعداد زیادی از مکان‌های نابجایی پرانرژی در فلزات کریستالی وجود دارد که مستعد خورده شدن در مواجهه با اچنت‌های شیمیایی هستند که منجر به ایجاد سطح زبر در مقیاس میکرو می‌شود [۱۴]. طبق کتاب وندر وورت[2] [۱۵] اچنت‌های نابجایی مخصوصی برای شناسایی کردن نابجایی ها در کریستال گسترش یافته است. وقتی که کریستالی در محلول اچنت نابجایی‌ها فروبرده می‌شود، حفره‌هایی روی سطح تشکیل می‌شود. [۱۴]. بعد از مرحله حکاکی کردن، نمونه‌های حاصل بلافاصله با آب مقطر شستشو شده تا از هرگونه واکنش اضافی دیگر و همچنین ذرات آلودگی تمییز گردد. نمونه‌ها بعد از شستشو بطور کامل خشک شدند.

۲ـ۳ـ عملیات اصلاح شیمیایی نمونه‌ها

نمونه‌های پولیش شده و ساچمه‌زنی شده، حکاکی شده در مرحله بعد با استفاده از غوطه‌وری در محلول ۱۰٪ حجمی متیل تری کلروسیلان در هگزان به مدت ۲۲۵ دقیقه غوطه‌ور شدند تا لایه نازک و متخلخل ارگانوسیلیکایی روی سطح تشکیل شود. در نهایت نمونه‌ها در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در کوره به مدت ۱۲۰ دقیقه خشک شدند. برای راحتی بحث، نمونه‌ها مطابق جدول ۱ نامگذاری شدند.

۲ـ۴ـ مشخصه‌یابی پوشش‌ها

مورفولوژی سطحی زیرلایه با میکروسکوپ الکترونی روبشی (XL-30) مورد مطالعه قرار گرفت. زاویه تماس قطره روی هر نمونه حداقل در سه نقطه از سطح اندازه‌گیری شده و میانگین زاویه تماس هر نمونه با زاویه تماس‌سنج (Fiji.app) اندازه‌گیری و گزارش شده است. آزمون FTIR نیز از نمونه‌های ساچمه‌زنی شده فوق آبگریز و نمونه پولیش شده فوق آبگریز با استفاده از دستگاه (PerkinElmer Spectrum Version 10.03.06) گرفته شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی با استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانشیودینامیک (pds) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی[1]

جدول ۱ ـ نامگذاری نمونه‌های پوشش داده شده

Name	Sample
B	نمونه لخت پولیش شده
S	نمونه ساچمه زنی شده
BM	نمونه حکاکی شده و عملیات سیلانی شده
SM	نمونه ساچمه زنی شده، حکاکی شده عملیات سیلانی شده

1- methyle trichloro silane

2- Voort's Vander

(EIS) مورد ارزیابی قرار گرفت. که الکترود کاری تیتانیم خالص با سطح مقطع ۰/۷۸۵ سانتی‌متر مربع و الکترود کمکی مورد استفاده پلاتین و الکترود مرجع، الکترودکالومل اشباع (SCE) بود. محلول کاری نیز 3.5wt% NaCl بود. برای اندازه‌گیری پلاریزاسیون پتانشیودینامیک، پتانسیل بین ۶۰۰ میلی ولت زیر پتانسیل OCP تا ۲ ولت بیشتر از OCP با زمان پایداری و مشاهده OCP ۱۲۰ دقیقه با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه بود. آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز تحت شرایط مدار باز در محدوده فرکانس ۱۰ میلی هرتز تا ۶۵ کیلوهرتز انجام شد.

آزمون غوطه وری برای ارزیابی سرعت خوردگی نمونه‌های ساچمه زنی شده و پولیش شده به مدت ۹۶ ساعت (۵ روز) در محلول 3.5wt% NaCl انجام شد و از روی تغییر وزن نمونه‌ها سرعت خوردگی نمونه‌ها بر حسب MPY محاسبه شد. همچنین در طی ۳ روز آزمون پایداری نمونه‌های فوق آبگریز پولیش شده و نمونه‌های ساچمه زنی شده فوق آبگریز شده مورد ارزیابی قرار گرفت و مقاومت به خوردگی آنها نیز طی این ۳ روز با استفاده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. محاسبه سرعت خوردگی بر اساس mpy بر اساس فرمول زیر صورت گرفته است:

$$C.R. = \frac{534.4\,\Delta W}{D.A.T}$$

۳ـ نتایج و بحث

۱ـ۳ـ مورفولوژی سطحی و زاویه تماس

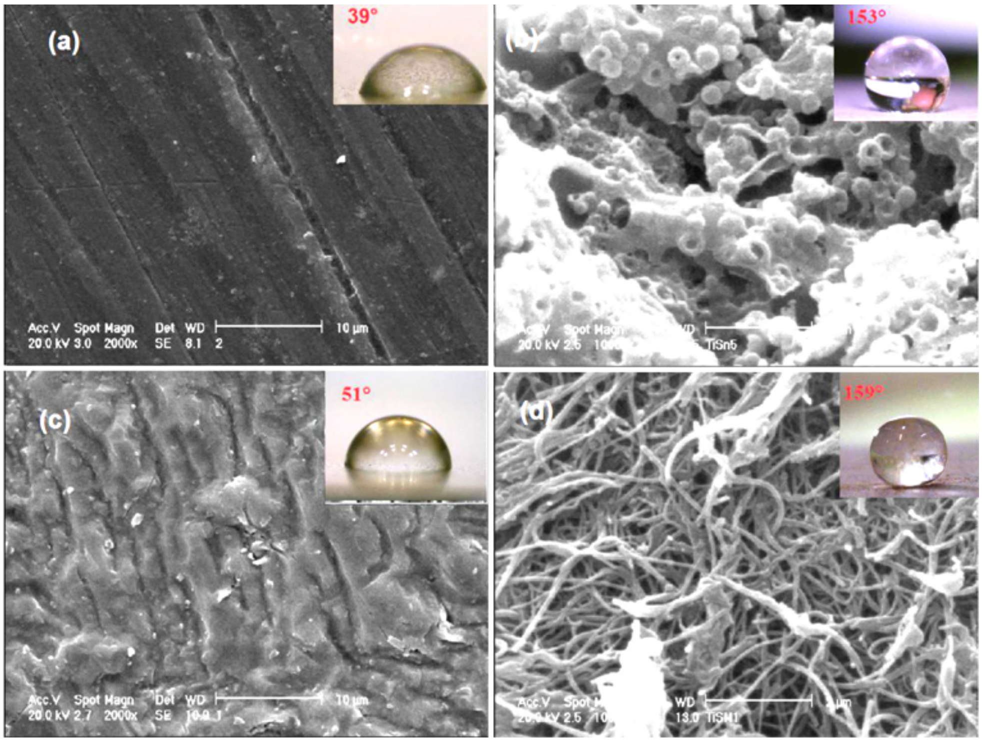
مورفولوژی سطحی نقش مهمی در ایجاد سطوح فوق آبگریز دارد[۳۴]. در شکل ۱ مورفولوژی سطحی نمونه‌های ساچمه زنی شده SM، BM، B به همراه تصاویر زاویه تماس آنها آورده شده است. شکل a۱ و c۱ مورفولوژی سطحی تیتانیم بدون پوشش پولیش شده و زیرلایه‌ی ساچمه‌زنی شده نشان داده شده است. شکل a۱ ساختار پولیش شده را نشان می‌دهد که دارای سطحی ناصاف به همراه خطوط خش سمباده و شکل ۱c ساختار زبر ساچمه‌زنی شده غیر یکنواخت را نشان می‌دهد که دارای ساختار شبکه‌ایی ولی در مقیاس میکرو به همراه مکان‌های برخورد ساچمه که در مقیاس کوچکتر می‌باشد که منجر به افزایش زاویه تماس شده ولی نه به اندازه‌ایی که منجر به فوق آبگریز شود، زاویه تماس در ابتدا برای نمونه B ۳۹° و برای نمونه ساچمه زنی شده حدود ۵۱° می‌باشد. شکل b۱ و d۱ به ترتیب ساختار لایه زبر پوشش داده شده با لایه ارگانوسیلیکای متخلخل اصلاح شده با MTCS سطح پولیش شده و ساچمه زنی شده را نشان می‌دهد. شکل ۱b دارای ساختاری زبر (papillae) در مقیاس میکرو می‌باشد و با ماده وکس مانند پوشیده شده است را نشان می‌دهد که واکس مانند پلاکت‌های به هم چسبیده می‌باشد که منجر به زبر شدن و ایجاد برآمدگی‌های سطحی در نمونه شده که باعث تغییرسطح نمونه شده و چون ابعاد این پلاکت مانندها کمتر از میکرو می‌باشد منجر به فوق آبگریزی قطعه با زاویه تماس ° ۱۵۳ شده است هوا محبوس شده در زیر زبریها و قطره میزان زاویه تماس نیز افزایش می‌یابد [۱۶] شکل d۱ مانند بافته‌هایی از الیاف می‌باشد که با قطر قطر کوچک حدود ۴۰۰-۲۰۰ نانومتر بوده و زبری سطحی ایجاد شده بوسیله‌ی الیاف با قطر کوچک منجر به ایجاد فوق آبگریز با زاویه تماس ° ۱۵۹ شده و علت این امر کاهش انرژی سطحی نمونه توسط ماده سیلانی می‌باشد. از طرف دیگر همانطور که مشاهده می‌شود در نمونه ساچمه‌زنی شده نسبت به نمونه پولیش شده ساختار زبرتری حاصل شده است و بعد از اصلاح با ماده متیل تری کلروسیلان زاویه تماس بالاتری نسبت به نمونه BM دارد. علت این امر نیز به هم چسبیدن پلاکت مانندها بوده که از زبری سطح نمونه کمتر کرده است. با انجام عملیات ساچمه زنی و عملیات اصلاح بعدی با MTCS ساختار با زبری شبکه‌ای بیشتر در اب میکرو با حفره‌های عمیق‌تر و ساختار دوبل شده تری در ابعاد نانو(حاصل شده است. و دلیل آن به وجود آمدن مکان‌های پرانرژی زیادتر ناشی از ساچمه زنی می‌باشد و دندانه‌های ایجاد شده در اثر ساچمه زنی کردن در مرحله حکاکی شیمیایی بیشتر حکاکی می‌شود و حفره‌های متعدد ایجاد شده (ساختار زبرتر) و در نهایت ساختار متفاوت تر با زبری بیشتر بوجود می‌آید. نتایج زبری برای نمونه‌ی تیتانیم BT به ترتیب قبل از حکاکی، به طور میانگین ۰/۱۵ میکرومتر و بعد از حکاکی زبری به میانگین ۵/۶ میکرومتر افزایش می‌یابد. در حالیکه بعد از اصلاح کردن سطح با MTCS، زبری سطحی به مقدار میانگین ۲ میکرومتر کاهش می‌یابد. برای نمونه ساچمه‌زنی ST، زبری قبل از حکاکی به طور میانگین ۲/۷۵ میکرومتر، بعد از حکاکی ۷/۵ میکرومتر و در نهایت بعد از از اصلاح کردن سطح با MTCS، زبری سطحی به‌مقدار میانگین ۳/۵۶ میکرومتر می‌رسد. زاویه‌ی لغزش برای نمونه‌های فوق آبگریز پولیش شده و ساچمه زنی شده به ترتیب ° ۹ و ° ۶ که کمتر از °۱۰ می‌باشد. که نشان دهنده سطح فوق آبگریز غیر چسبنده می‌باشد چرا که زاویه لغزش آن کمتر از °۱۰ می‌باشد.

۲ـ۳ـ نتایج آزمایش FTIR

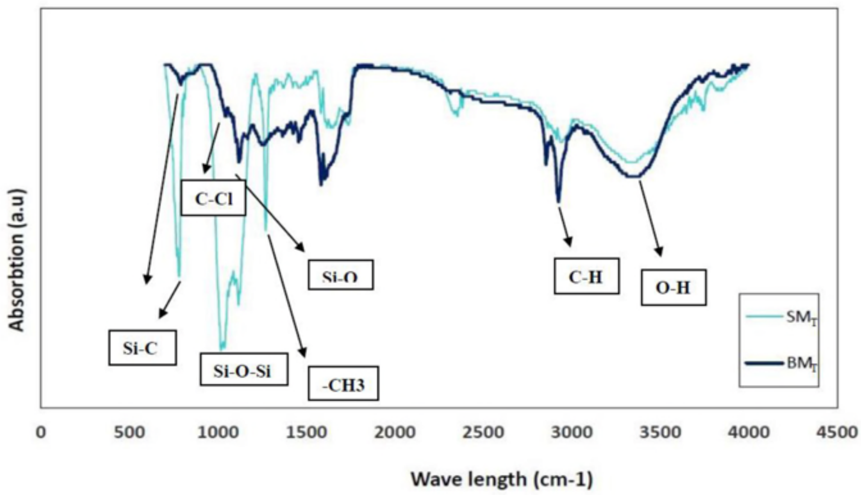
در شکل ۲ نتایج آزمون FTIR از هر دو نمونه SM و BM نشان داده شده است. طبق منحنی FTIR یکی از پیک‌های نسبتا شدید در هر دو نمونه BM, SM در طول موج ۷۸۰ cm^{-1} که مربوط به پیوند Si–C خمشی ارتعاشی ناشی از پیوند ارگانوسیلان می‌باشد [۱۷]. پیوند با شدت بیشتر نیز در در محدوده ۱۰۰۰ cm^{-1} می‌باشد که می‌توان به پیوند Si–O یا Si–(CH2)n–Si ارتباط داد.از طرف دیگر پیک‌های موجود در محدوده‌ی ۱۱۳۰–۱۰۰۰ cm^{-1} مربوط به پیوندهای Si–O–Si ترکیبات سیلوکسانی می‌باشد [۱۸].

1- Electrochemical impedance spectroscopy

همچنین طیف FTIR پیک پیوند کششی C–H در محدوده طول موج ۲۹۶۰ cm^{-1} را نشان می‌دهد [۱۹]. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های BM و SM که با ماده MTCS عملیات شده عاملدار شده است، همانطور که مشاهده می‌شود، شدت جذب پیک‌های نمونه‌ی ساچمه‌زنی شده نسبت به نمونه پولیش شده عملیات شده بیشتر است که می‌توان به زبری سطح بیشتر و یکنواخت‌تر در اثر ساچمه‌زنی و بعد از عملیات اصلاح اشاره کرد و در مرحله حکاکی شیمیایی، ساختار زبرتر ایجاد می‌شود که نسبت به نمونه پولیش شده حکاکی شده زبری بیشتری (نسبت به نمونه‌ی حکاکی شده) حاصل شده است. و منجر به ایجاد باند بیشتر زیرلایه با ماده MTCS می‌شود که این امر در منحنی FTIR نیز مشخص است. به علاوه عامل دار شدن سطح و تشکیل پیوند Si-O-Si و C-Cl توسط متیل تری کلرو سیلان با استفاده از این آزمون در هر دو نمونه تایید شد و میتوان ادعا کرد که لایه ارگانوسیلیکا روی هر دو نمونه تشکیل شده است[۲۰].



شکل ۱ – تصاویر SEM آلیاژ تیتانیم (a) پولیش شده با سمباده ۶۰۰، ۱۰۰۰، (b)، نمونه پولیش شده فوق آبگریز (c)، نمونه ساچمه زنی شده (d)، نمونه ساچمه زنی شده فوق آبگریز به همراه تصاویر زاویه تماس آن‌ها.

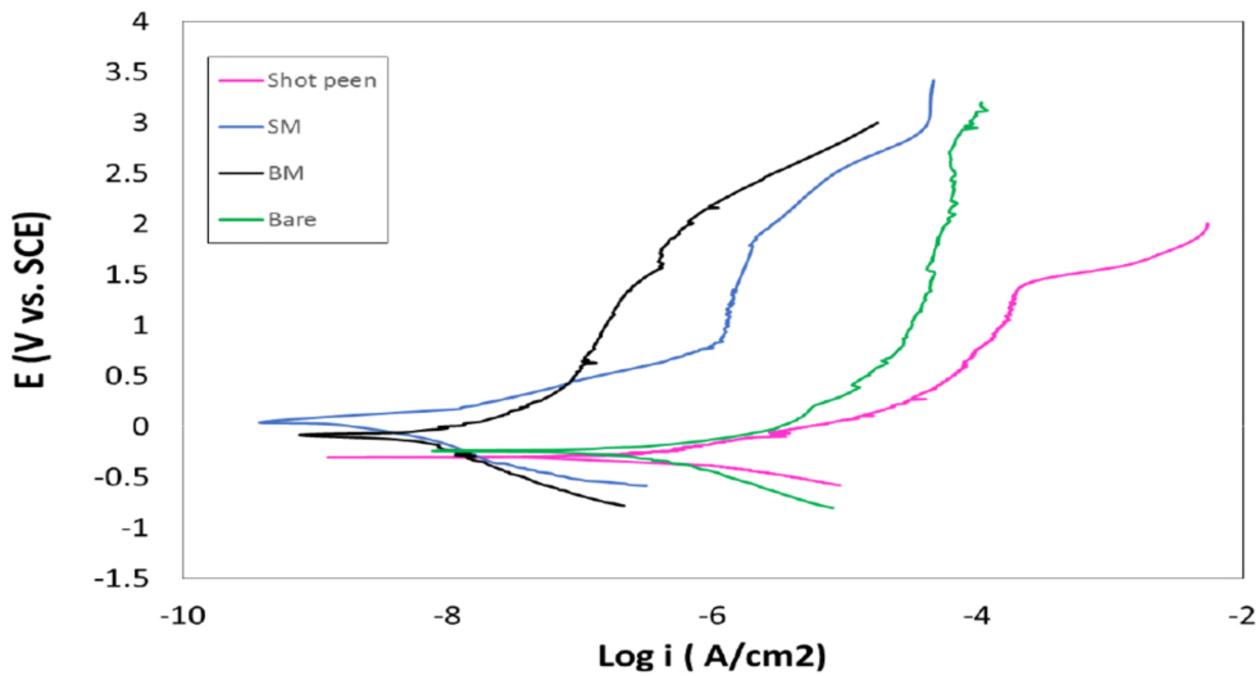


شکل ۲ – نتایج آزمون FTIR از هر دو نمونه SMT و BMT.

۳-۳- رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده

۱-۳-۳- پلاریزاسیون پتانشیودینامیک

برای ارزیابی مقاومت به خوردگی نمونه‌های فوق آبگریز، و همچنین تاثیر ساچمه‌زنی کردن روی مقاومت به خوردگی نمونه‌های فوق آبگریز با استفاده از روش پلاریزیسیون پتانشیودینامیک استفاده شد. منحنی پلاریزاسیون پتانشیودینامیک نمونه‌ها SM ،S ،BM، B بعد از مدت ۶۰ دقیقه غوطه‌وری برای نمونه‌های ساچمه‌زنی شده و نمونه Bare و ۲ ساعت برای نمونه‌های فوق آبگریز در محلول 3.5wt% NaCl در شکل ۳ آورده شده است و نتایج حاصل از این منحنی‌ها در جدول ۲ آورده شده است. با ارزیابی شکل ۳ همانطور که ملاحظه می‌شود پتانسیل خوردگی (E_{corr}) نمونه‌های اصلاح شده با متیل تری کلروسیلان (فوق آبگریز شده) به سمت مقادیر مثبت تر نسبت به نمونه‌های پولیش شده و ساچمه زنی شده به تنهایی میل می‌کند. که این امر نشان دهنده تمایل به خوردگی کمتر نمونه‌های BM و SM می‌باشد. از سوی دیگر با توجه به شکل زیر با ساچمه زنی کردن نمونه‌ها پتانسل خوردگی (Ec E_{corr}orr) به سمت مقادیر منفی‌تر شیفت می‌کند. و در مقایسه با نمونه‌های دیگر منفی‌ترین مقدار پتانسیل خوردگی دارد. که نشان‌دهنده افزایش تمایل ترمودینامیکی به خوردگی نمونه می‌باشد. دانسیته جریان خوردگی نمونه S در مقایسه با تمامی نمونه‌ی دیگر بیشترین مقدار می‌باشد. که علت این امر تشدید کردن شرایط خوردگی نمونه‌ها به علت افزایش عیوب و مکان‌های پرانرژی و نابجایی‌ها و همچنین افزایش سطحی که در اثر زبر کردن در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد، است. دانسیته جریان خوردگی برای نمونه اچمه زنی شده فوق آبگریز شده SM $۱/۵ \times ۱۰^{-۹}$ A/cm² می‌باشد که نسبت به نمونه ساچمه زنی شده که دارای دانسیته جریان خوردگی $۳/۱ \times ۱۰^{-۷}$ A/cm² است مقاومت به خوردگی بیشتر از دو دهه بهبود یافته است. که در حالت کلی دانسیته جریان کمتر نشان دهنده بهبود عملکرد محافظت در برابر خوردگی سطوح فوق آبگریز می‌باشد که به عنوان لایه سدی در برابر هجوم یون‌های خورنده به سطح فلز عمل می‌کند. نمونه SM نسبت به بقیه نمونه‌ها عملکرد مطلوبتری داشته است که علت آن نیز به تشکیل یکنواخت و بهتر الیاف ارگانوسیلکایی که واکسی شکل بوده و ساختار درهم‌تنیده (شبکه‌ای) را دارا می‌باشد. و در



شکل ۳ ـ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانشیودینامیک نمونه‌های مختلف.

جدول ۲ ـ داده‌های منحنی‌های پلاریزاسیون پتانشیوداینامیک

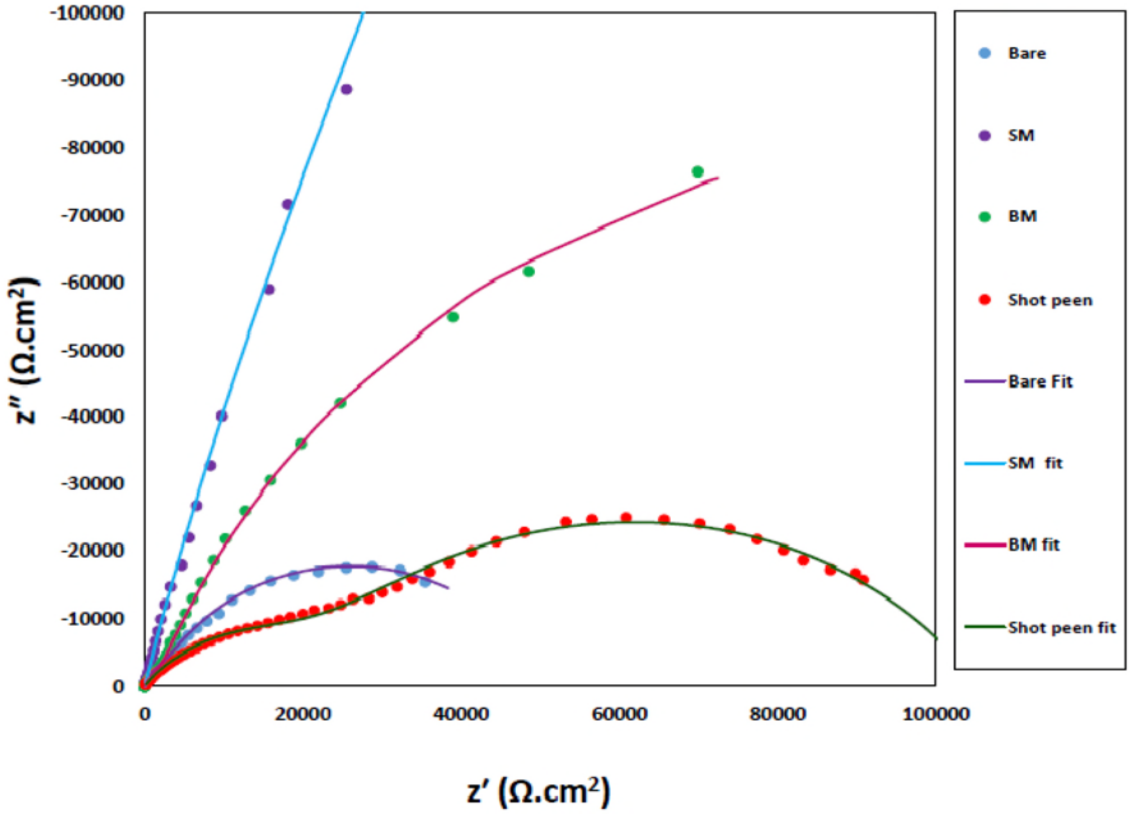
Sample	Ecorr (V)	icorr (A/cm²)
B	-0.22	6.2×۱۰^{-8}
BM	-0.082	9.7×۱۰^{-9}
S	-0.305	3.1×۱۰^{-7}
SM	0.046	1.5×۱۰^{-9}

مقایسه با نمونه BM چون در مرحله آماده سازی زبری نمونه طبق نتایج SEM برای نمونه SM بیشتر بوده و مکان‌های پرانرژی برای مرحله بعدی حکاکی کردن بیشتر شده و نسبت به نمونه پولیش شده نیز بیشتر حکاکی شده و سطح زبرتری ایجاد می‌کند که در مرحله اصلاح با ماده سیلانی به دلیل وجود سطح بیشتر (زبر بودن سطحی بیشتر) پیوند بیشتری با ماده سیلانی می‌دهد که این امر نیز از نتایج آزمون FTIR مشهود است. طبق مطالعات Junfei Ou. [۲۱] مکانیزم مقاومت به خوردگی، را می‌توان به تشکیل پوشش نازک و متخلخل ارگانوسیلیکا ارتباط داد (لایه فوق آبگریز ، که دارای ساختارهای زبر شبکه‌ای می‌باشد، طبق حالت کاسی ـ باکستر به آسانی باعث حبس شدن مقدار زیادی هوا مابین فضاهای (valley) خالی ساختار زبر می‌شودکه از حمله یون‌های مهاجم جلوگیری کرده و از نفوذ آب و تجمع یون‌های مهاجم به زیرلایه جلوگیری کرده و از خوردگی فلز پایه جلوگیری می‌کند. که این تخلخل‌ها (دره‌های) در مرحله حکاکی کردن و ساچمه زنی کردن ایجاد شده اند. دلیل دیگر برای مکانیزم مقاومت به خوردگی سطوح فوق آبگریز، این سطوح، موئینگی می‌باشد. برای زوایای تماس بزرگتر از ۱۵۰ درجه، انتقال آب به ساختار متخلخل سطوح فوق آبگریز با وجود نیروی گرانشی سخت تر است. و در نتیجه محلول 3.5wt% NaCl از تخلخل‌ها بوسیله‌ی فشار لاپلاس بیرون رانده شده که به علت ساختار باریک و کوچک حفرات و زاویه تماس بالا می‌باشد [۲۲] و اینگونه زیرلایه بخوبی در مقابل خوردگی محافظت می‌شود. سطح فوق آبگریز پولیش شده وساچمه زنی شده بدین صورت است که هنگام مواجهه در محیط خورنده، که این فضاهای خالی پر شده با هوا از نفوذ یون‌های خورنده مانند Cl^- جلوگیری می‌کند [۲۳ و ۲۴]. و ساختار شبکه‌ای میکرو و نانو مقیاس که از نتایج SEM مشخص است و وجود گروه‌های عاملی ماده سیلانی در سطح لایه‌های تشکیل شده نیز از دلایل دیگر مقاومت به خوردگی و عدم نفوذ محلول خورنده به سطح فلز می‌باشد. [۲۵]

۲ـ۳ـ۳ـ طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیای

به منظـــور بررســـی بهتـــر مقـــاومت به خوردگـــی نمونه‌هـــای SM، BM، Shot peen، Bare از روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز در محلول 3.5wt% NaCl و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای دریافت اطلاعات بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۴ و نتایج حاصله از منحنی‌ها در جدول ۳ گزارش شده است. همچنین مدار معادل مورد استفاده جهت تطابق داده‌های الکتروشیمیایی در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که از شکل زیر مشخص است، دیاگرام امپدانس شبه دایره‌هایی می‌باشد که نشان می‌دهد فرایند خوردگی غالبا کنترل شده با انتقال بار می‌باشد [۱۸]. همچنین برای نمونه‌های فوق آبگریز SM،BM نمودار نایکویست نشان‌دهنده نیم دایره‌هایی با یک له شدگی می‌باشند. که این له شدگی بیانگر یک نیم دایره خازنی ایده آل نمی‌باشد. علت این رفتار را می‌توان به زبر بودن سطح و پراکندگی فرکانس بر اثر ناهمگن بودن موضعی سطح نسبت داد. به همین دلیل برای بررسی نتایج امپدانس الکتروشیمیایی از عنصر فاز ثابت (CPE) در معادل استفاده شده است. منحنی نایکوئیست حاصل از سطوح تیتانیم S، Bare و BM، SM در 3.5wt% NaCl بعد از غوطه‌وری به مدت ۶۰ دقیقه برای نمونه‌های بدون پوشش و ۱۲۰ دقیقه برای نمونه‌های پوشش دار را نشان می‌دهد. برای تمامی نمونه‌ها منحنی نایکویست شبه دایره‌های بزرگ ناکامل را نشان می‌دهد، که رفتار خازنی را نشان می‌دهد تنها تفاوت دیاگرام‌های EIS برای هر نمونه اندازه‌ی حلقه‌های خازنی می‌باشد. قطر شبه دایره برای سطح نمونه‌ی M مقدار بسیار بزرگتری ازسطح نمونه B دارد. که در حالت کلی قطر بزرگتر (مقاومت به انتقال بار بیشتر) نشان‌دهنده سرعت خوردگی کمتر می‌باشد. این نتایج به طور واضح نشان می‌دهد که سطح M از سطح زیرلایه محافظت می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سطوح فوق آبگریزبه عنوان سد فیزیکی بین فلز و محیط عمل می‌کنند و بهبود بسیار عالی در مقاومت به خوردگی را ارایه می‌دهند. همچنین با مقایسه منحنی‌های سطوح نمونه‌های S و SM و B می‌توان دریافت که نمونه SM قطر نیم دایره‌ی بزرگتری نسبت به بقیه نمونه‌های نامبرده داشته که نشان‌دهنده کمترین سرعت خوردگی می‌باشد، همچنین مقدار امپدانس سطح نمونه SM از بقیه نمونه‌ها بیشتر می‌باشد و سطح این نمونه به خوبی از سطح زیر لایه محافظت می‌کند چرا که سرعت خوردگی کمتری نسبت به بقیه نمونه‌ها دارد، توانایی مقاومت به خوردگی بالای سطوح فوق آبگریز به هوای حبس شده در نانوالیاف و شبه پلاکت‌ها می‌توان ارتباط داد که از دسترسی آب و عوامل خورنده به سطح فلز ممانعت کرده، که طبق نتایج کار دوشی[1] [۲۶] و همکارانش می‌باشد، آنها از بازتاب نوترون برای بررسی فصل مشترک جامد، مایع، بخار سطوح فوق آبگریز که در آب غوطه‌ور بود، استفاده کرده و نتیجه گرفتند که طبیعت سطح فوق آبگریز جلوگیری از دسترسی آب به زیرلایه می‌باشد.

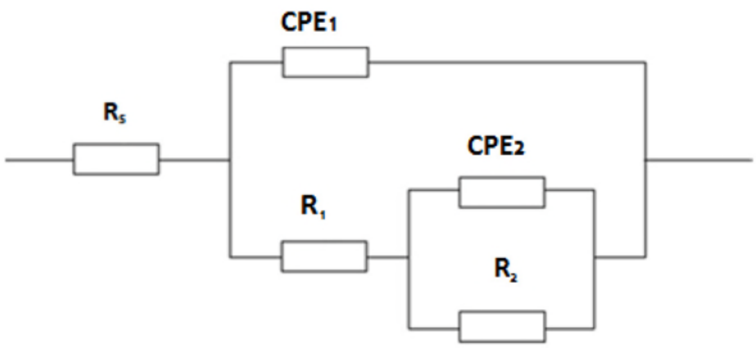
1- Doshi



شکل ٤ـ منحنی نایکوئیست نمونه‌های BM (نمونه Bare treated) و SM (نمونه shot peen and treated) و نمونه‌های ساچمه‌زنی شده، و نمونه Bare .

جدول ۳ـ داده‌های حاصل از منحنی نایکوئیست شکل ٤

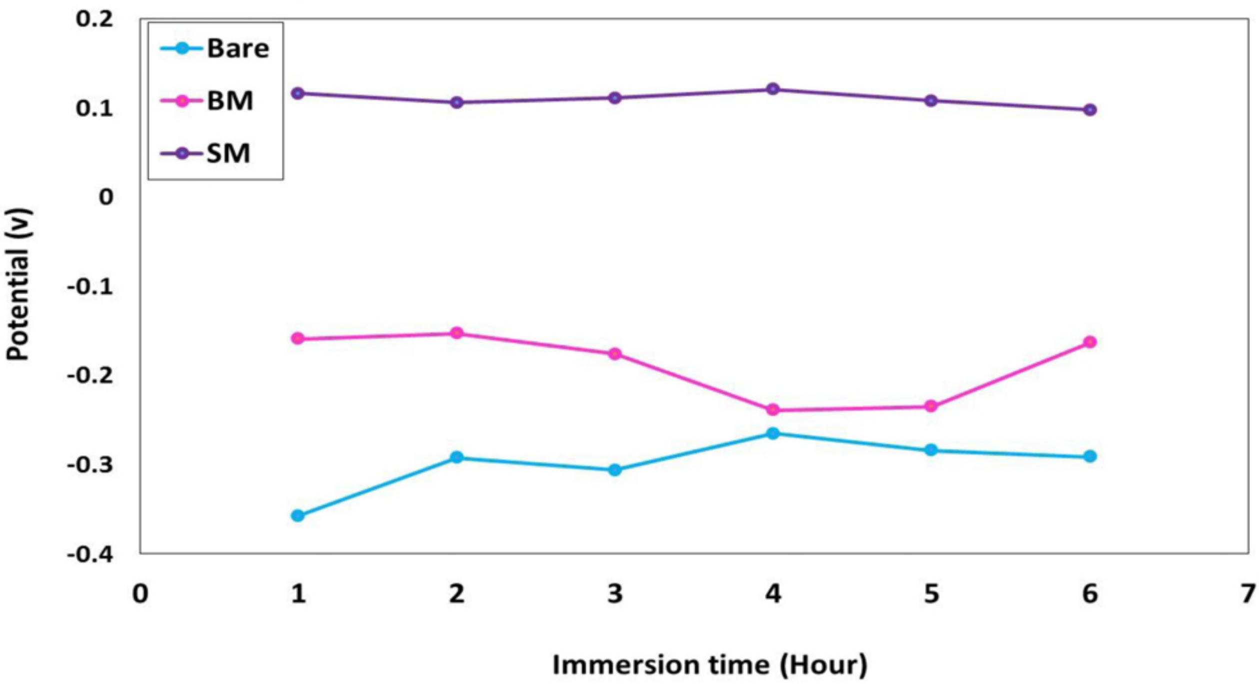
Sample	R1 (KΩcm^2)	CPE1(Ω^{-1} cm^{-2}s^n)	n 1	R2 , (KΩcm^2)	CPE2(Ω^{-1} cm^{-2}s^n)	n 2	Rs (Ωcm^2)
SM	1157.8	1.31×10^{-7}	0.86	10239.7	1.235×10^{-7}	0.523	22
Shot peen	7.11	3.95×10^{-5}	0.9	42.607	7.26×10^{-5}	0.78	24.58
BM	1.094	3.7×10^{-5}	0.556	213.900	5.22×10^{-5}	0.78	26
B	20	8.53×10^{-7}	0.64	83.835	5.98×10^{-6}	0.66	24.64



شکل ۵ ـ مدار معادل مورداستفاده به‌منظور فیت کردن داده‌های امپدانس تیتانیم در محلول 3.5wt% NaCl.

۳ـ۳ـ۳ـ آزمون غوطه وری

نمونه‌های تیتانیمی bare پولیش شده، با نمونه فوق آبگریز شده و نمونه فوق آبگریز شده فوق آبگریز شده به مدت پنج روز ۹۶ ساعت در محلول 3.5wt% NaCl غوطه ور شدند. و پتانسیل آن‌ها در هر ۲۴ ساعت یکبار اندازه‌گیری شد و تغییرات پتانسیل با زمان غوطه وری در شکل ۶ نشان داده شده است. تغییرات وزن نمونه‌ها نیز بعد از مدت ۵ روز اندازه گیری شد و سرعت خوردگی آنها نیز محاسبه شد. همانطور که مشاهده می‌شود برای نمونه Bare پولیش شده پتانسیل به‌طور نوسانی تغییر می کند که به علت تشکیل لایه پسیو و شکست لایه پسیو می‌باشد، که در صورت تشکیل لایه پسیو پتانسیل مثبت‌تر و با شکست آن پتانسیل منفی‌تر می‌شود چون سطح بدون پوشش نمونه در معرض محیط خورنده قرار می گیرد. ولی در نهایت به دلیل خورندگی شدید محلول (غلظت بالای یون کلر) لایه پسیو شکسته شده و پتانسیل به سمت مقادیر منفی‌تر می‌رود. برای نمونه BM در حالت کلی پتانسیل مثب‌تری نسبت به نمونه بدون پوشش مشاهده شد که به علت وجود لایه ارگانوسیلیکایی متخلخل می‌باشد که از تماس مستقیم گونه‌های خورنده با سطح فلز جلوگیری می کند، ولی با گذر زمان پتانسیل به سمت مقادیر منفی‌تر می‌رود، که به علت نفوذ آب و گونه‌های خورنده به لایه ارگانوسیلکایی می‌باشد، اما در نهایت پتانسیل مثبت‌تر می‌شود که به ممکن است به علت تشکیل لایه پسیو و همزمان وجود لایه ارگانوسیلکایی باشد، که از خوردگی بیشتر سطح فلز جلوگیری می کند. برای نمونه SM پتانسیل نسبت به دو نمونه قبلی بسیار مثبت‌تر می‌باشد، که نشاندهنده تمایل ترمودینامیکی کمتر این نمونه و تاثیر لایه فوق آبگریز می‌باشد. و با پتانسیل با گذر ۵ روز تغییر بارزی نداشته که نشان‌دهنده عدم تمایل به خوردگی نمونه‌ها و خاصیت ضد خوردگی لایه فوق آبگریز می‌باشد. همچنین از مقایسه این سه نمونه مشخص است که نمونه ساچمه زنی شده فوق آبگریز شده خاصیت مقاومت در برابر خوردگی خیلی بهتری نسبت به بقیه داشته و از سطح فلز در برابر خوردگی به خوبی محافظت می کند و علت آن نیز لایه ارگانوسیلیکایی با پیوند شدیدتر (با توجه به نتایج FTIR) به سطح و ساختار شبکه ای الیافی پایدار می‌باشد که از نفوذ محلول خورنده و دسترسی آن به سطح فلز جلوگیری می کند. در جدول ۴ نیز نرخ خوردگی نمونه‌های ذکر شده آورده شده است. از جدول زیر نیز مشخص است تغییر وزن نمونه SM نسبت به نمونه‌های دیگر خیلی کمتر بوده و در نتیجه دارای کمترین سرعت خوردگی در محلول خورنده 3.5wt% NaCl می‌باشد که تاییدی بر بهبود عملکرد لایه فوق آبگریز و خاصیت ضد خوردگی در محیط خورنده می‌باشد. سرعت خوردگی بیشتر نمونه Bare نیز به حفره دار شدن لایه پسیو نمونه مورد نظر و تشدید شرایط خوردگی به دلیل تماس مستقیم سطح فلز با محیط خورنده هارش می‌باشد. برای نمونه BM نیز سرعت خوردگی نسبت به نمونه بدون پوشش به مقدار زیادی کاهش یافته است که بهبود عملکرد مقاومت در برابر خوردگی لایه فوق آبگریز در محیط خورنده را نشان می‌دهد. اما در کل نمونه‌های SM عملکرد مطلوب‌تری را داشته است.



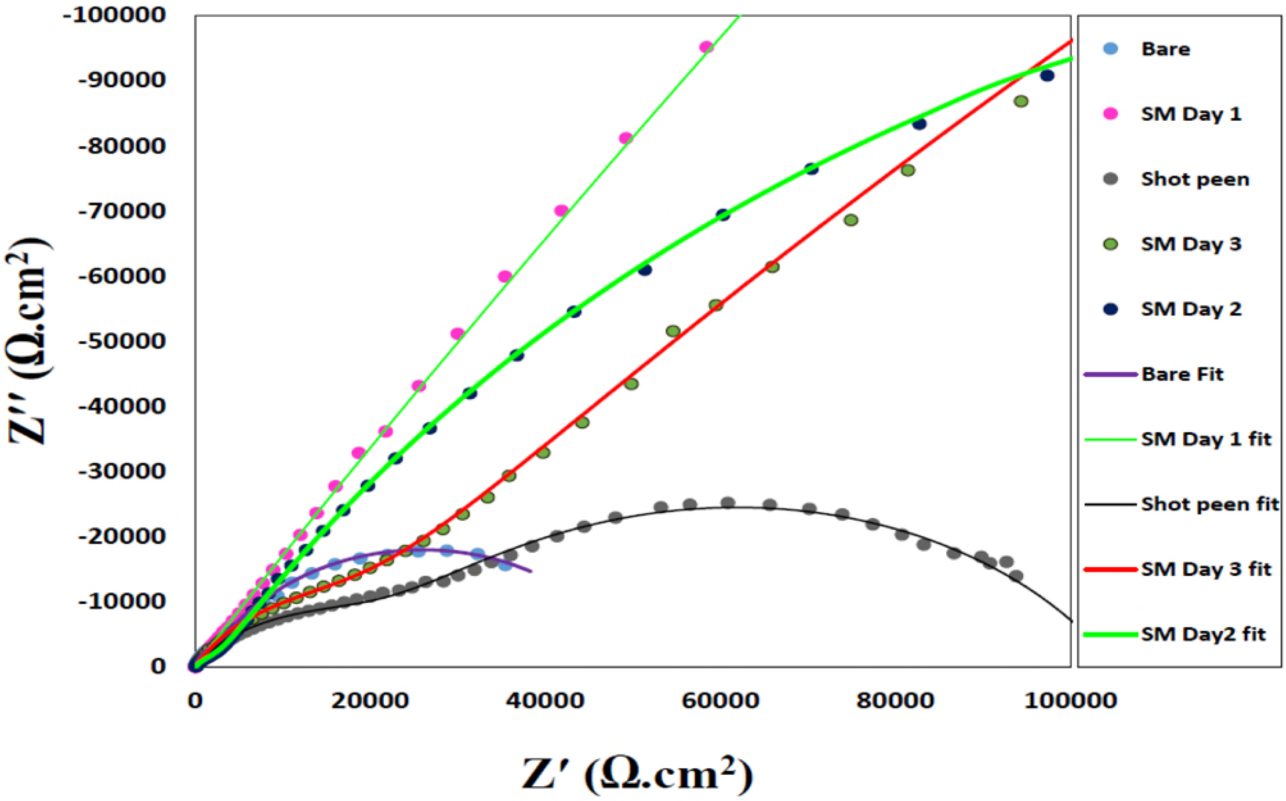
شکل ۶ ـ منحنی تغییرات پتانسیل با گذر زمان به مدت ۵ روز برای نمونه های Bare, BM,SM در 3.5wt% NaCl.

جدول ٤ ـ نتایج حاصل از آزمون غوطه‌وری

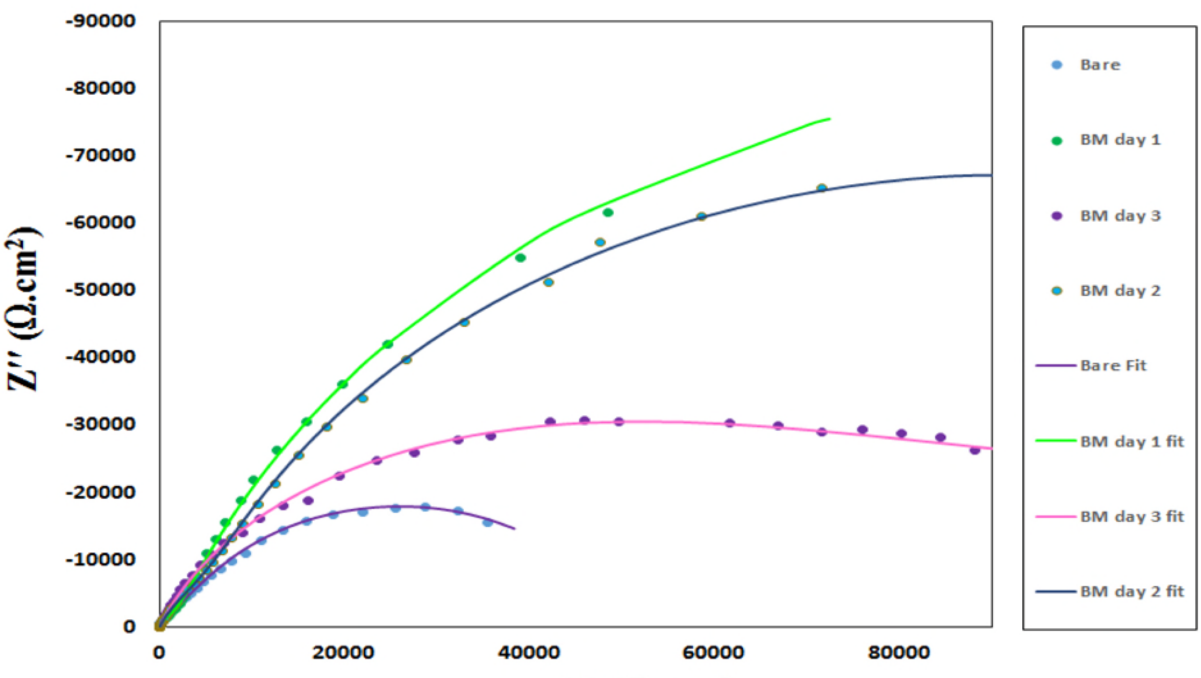
نمونه	مساحت اولیه (cm^2)	وزن اولیه (gr)	وزن ثانویه (gr)	نرخ خوردگی (mpy)
Bare	۲۲	۴/۵۷۰۲	۴/۷۵۲۴	۱۹۳/۱
BM	۲۲	۴/۳۷۳۶	۴/۳۴۴۱	۳۱/۳
SM	۲۲	۴/۱۰۰۸	۴/۶۱۳۱	۲۰/۶

٤ـ پایداری شیمیایی طولانی مدت

برای ارزیابی پایداری شیمیایی طولانی مدت لایه فوق آبگریز ایجاد شده نمونه‌های BM، SM به مدت سه روز (۷۲ساعت) در محلول 3.5wt% NaCl غوطه‌ور شدند و آزمون EIS در هر ۲۴ ساعت از نمونه‌ها گرفته شد و همچنین بعد از هر ۲۴ ساعت نیز زاویه ترشوندگی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد تا تغییرات ترشوندگی سطح نمونه‌ها نیز بررسی شود. طبق شکل‌های ۷ و ۸ همانطور که مشاهده می‌شود منحنی نایکویست شبه دایره‌های بزرگ ناکامل ی را نشان می‌دهد، که قطر شبه دایره برای سطح نمونه‌ی SM مقدار بسیار بزرگتری ازسطح نمونه BM و Bare دارد. که در حالت کلی قطر بزرگتر (مقاومت به انتقال بار بیشتر) نشان‌دهنده سرعت خوردگی کمتر می‌باشد [۲۷]. این نتایج به طور واضح نشان می‌دهد که لایه فوق آبگریز از سطح زیرلایه محافظت می کند. در روز اول قطر شبه دایره SM بیشترین مقدار را دارد (ماکزیمم مقاومت به خوردگی) ولی با گذشت زمان یک روز قطر شبه دایره کوچکتر شده و در روز سوم نیز این تغییر بسیار اندک می‌باشد. (نتایج منحنی نایکویست زیر در جدول ۵ آمده است) برای نمونه BM نیز قطر شبه دایره از قطر نمونه Bare بسیار بیشتر است که نشان دهنده بهبود مقاومت به خوردگی نمونه که رفته رفته با گذشت زمان سه روز مقاومت به خوردگی کاهش بسیاری یافته است. ولی با این حال عملکرد هر دو نمونه BM و SM نسبت به نمونه Bare در محیط خورنده 3.5wt% NaCl بهبود یافته است. است و می توان چنین ادعا کرد که نمونه هایی که دارای بیشترین مقاومت به خوردگی هستند دارای بزرگترین زاویه تماس نیز می‌باشد یعنی لایه فوق آبگریز که دارای بیشترین مقاومت به خوردگی بوده (SM) درای بیشترین زاویه تماس نیز (°۱۵۹) می‌باشد. با توجه به منحنی نایکویست و داده‌های حاصل از آن مشخص است که نمونه‌های SM در این محیط پایداری شیمیایی زیادی دارد و تغییرات مقاومت به خوردگی بعد از سه روز مطلوب است و زاویه تماس در روز آخر ° ۱۵۹ است و تغییری نکرده است. ولی برای نمونه BM مقاومت به خوردگی به مقدار زیادی کاهش یافته و این روند در صورت بیشتر کردن زمان غوطه وری امکان افت بیشتر مقاومت به خوردگی برای این نمونه وجود دارد. همچنین تصاویر SEM از نمونه های BM و SM بعد از ۳ روز غوطه‌وری تهیه شد و در شکل ۹ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که ساختار لایه فوق آبگریز روی نمونه SM بعد از ۳ روز غوطه وری تغییر زیادی نداشته و نتایج آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس نیز تاییدی بر این ادعاست. که زاویه تماس قطره تغییر ی را نشان نداد. ولی برای نمونه BM پایداری شیمیایی مطلوبی مشاهد نشد که به دلیل عدم ایجاد باند مناسب بین ماده سیلانی با زیرلایه می‌باشد (نداشتن زبری بهینه) و در نتیجه با نفوذ محلول خورنده به ساختار و دسترسی آن به سطح فلز منجر به تحلیل رفتن لایه فوق آبگریز می‌شود . زاویه تماس قطره نیز نشان می‌دهد که با گذشت زمان سه روز زاویه تماس به مقدار بسیاری کاهش یافته است (از ° ۱۵۳ درجه به °۱۳۰ درجه) که مطابق با نتایج آزمون FTIR که شدت پیک برای نمونه BM خیلی کمتر از نمونه SM می‌باشد، است.. با فوق آبگریز شدن سطح قطر شبه نیم دایره بزرگتر شده است (شکل ۷ نمونه‌های SM و BM) طبق تحقیقات [۲۷] Latte این بزرگتر شدن قطر شبه نیم دایره نشان دهنده بهبود ساختار و خاصیت فوق آبگریزی و افزایش بازدارندگی از خوردگی می‌باشد، که اندازه این نیم دایره مرتبط با مقاومت در برابر انتقال بار یا سطح محلول می‌باشد. و در واقع افزایش مقاومت به خوردگی و سرعت خوردگی کمتر مرتبط با افزایش قطر نیم دایره می‌باشد. به عبارت دیگر قطر شبه دایره بزرگتر نشان دهنده‌ی انتقال یونی بسیار سخت بین الکترولیت و سطح فلزمی‌باشد.



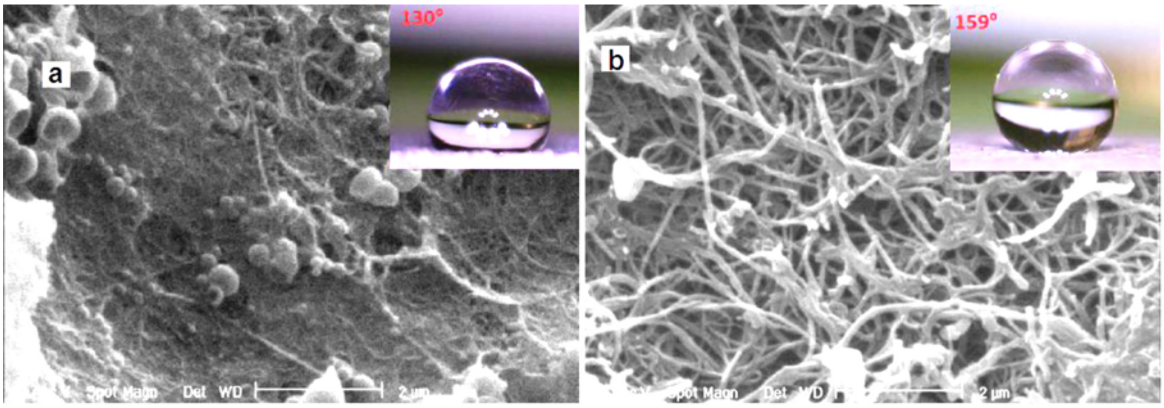
شکل۷ـ منحنی نایکوئیست نمونه‌های SM (نمونه shot peen and treated) به ترتیب بعد از گذشت ۲۴ ساعت، ٤۸ ساعت، ۷۲ ساعت که با نمونه‌ی بدون پوشش مقایسه شده است.



شکل ۸ ـ منحنی نایکوئیست نمونه‌های BM (نمونه Bare treated) به ترتیب بعد از گذشت ۲٤ ساعت، ٤۸ ساعت، ۷۲ ساعت که با نمونه بدون پوشش مقایسه شده است.

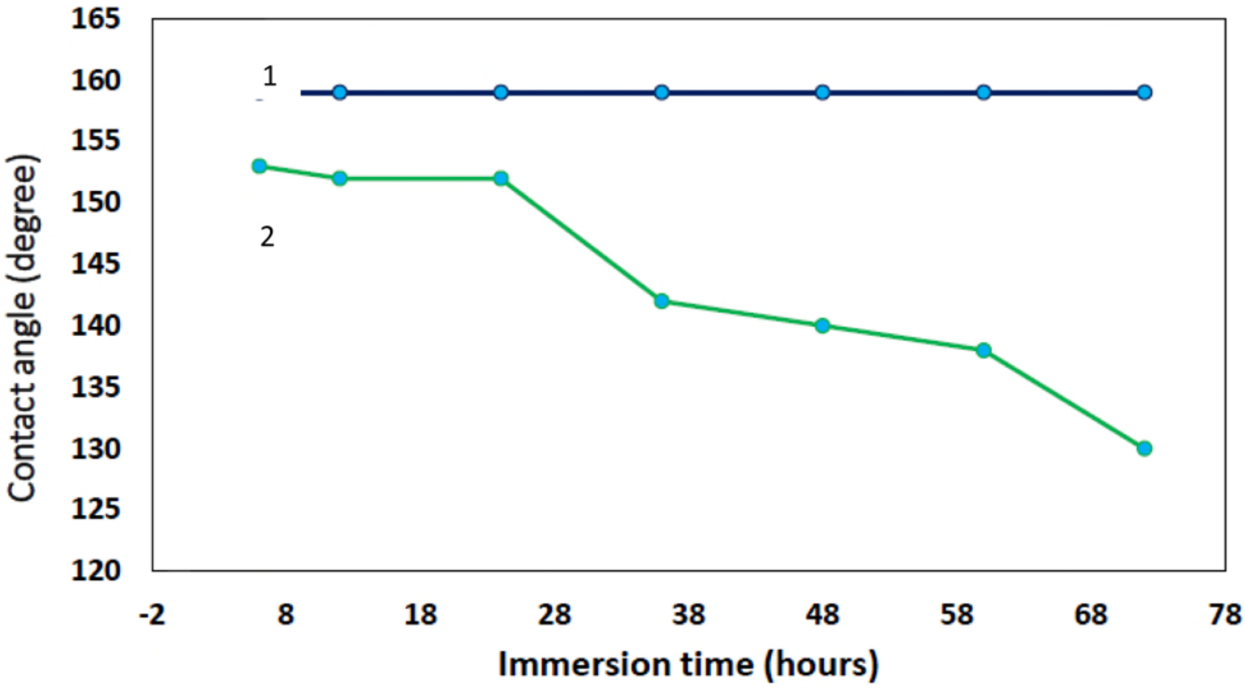
جدول ۵ ـ نتایج حاصل از منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نمونه	R1 (KΩcm²)	CPE1(Ω⁻¹ cm⁻²sⁿ)	n 1	R2 , (KΩcm²)	CPE2(Ω⁻¹ cm⁻²sⁿ)	n 2	Rs (Ωcm²)
SM1	900/87	$1/15\times10^{-5}$	0/65	4367/1	$2/45\times10^{-7}$	0/91	26
SM2	226	$۴/۹۷\times10^{-6}$	0/69	3640	$3/31\times10^{-6}$	0/658	23/5
SM3	۱۳/۵۱۵	$1//82\times10^{-6}$	0/578	1401/3	$5/45\times10^{-6}$	0/578	25/4
BM1	21/78	$1/17\times10^{-5}$	0/725	198	$2/47\times10^{-7}$	0/65	24
BM2	22/639	$2/98\times10^{-5}$	0/795	160/150	$2/237\times10^{-5}$	0/86	26
BM3	11/9	$6/8\times10^{-6}$	0/649	139/72	$2/19\times10^{-6}$	0/49	27



شکل ۹ـ تصاویر SEM نمونه های (a) نمونه BM فوق آبگریز بعد از روز سوم غوطه‌وری (b) مونه SM بعد از روز سوم غوطه وری به همراه تصاویر قطره آب مربوطه.

تغییرات زاویه تماس با گذشت زمان برای دو نمونه BM و SM در محلول 3.5wt% NaCl به مدت ۷۲ ساعت ثبت شد و در شکل ۱۰ آورده شده است. برای نمونه SM تغییراتی در زوایه تماس بعد از سه تقریبا مشاهده نشد، در حالیکه برای نمونه BM با گذشت زمان زاویه تماس رفته رفته کاهش می‌یابد و خاصیت فوق آبگریزی خود را از دست می‌دهد. که می‌توان به اتصال ضعیف این لایه ارگانوسیلیکا به سطح پولیش شده ارتباط داد، و همچنین می‌توان به عملیات آماده سازی قبلی ارتباط داد که در نمونه پولیش شده زبری نمونه اندک بوده و امکان اتصال لایه ارگانوسیلیکایی به سطح کمتر بوده در حالیکه در نمونه‌ی از پیش ساچمه زنی شده مکان‌-های پرانرژی بیشتری وجود داشته و همچنین برآمدگی‌های سطحی در نمونه ساچمه زنی شده امکان پیوند شیمیایی بیشتری داشته و درنتیجه لایه ایجاد شده چسبندگی و پایداری بیشتری داشته و ساختار حاصله از آن یکنواختر و و در اشل کوچکتری (نانو متری) بوده. که نتایج FTIR نیز تایید کننده این موضوع است. زاویه‌ی لغزش بعد از ۷۲ ساعت اندازه گیری شد. برای نمونه‌های فوق آبگریز پولیش شده و ساچمه زنی شده به ترتیب °۲۰ و °۷ حاصل شد. که برای نمونه‌ی پولیش شده نه تنها خاصیت فوق آبگریزی از بین رفته بود بلکه تماس قطره به سطح نیز حالت چسبنده داشته و برای نمونه ساچمه‌زنی شده بی تغیر مانده بود. همچنین با توجه به کاهش اندک مقاومت به خوردگی برای نمونه فوق ابگریز ساچمه‌زنی شده، زاویه تماس تغییری نداشته چرا که اگر زاویه تماس کمتر شده و یا تغییر زیادی داشت سطح خاصیت ابرآبگریزی خود را ازدست داده و الکترولیت بیشتری به سطخ خود فلز رسیده و خوردگی به شدت تشدید می‌یافت. مقاومت به خوردگی خیلی بالاتر نمونه های فوق آبگریز نسبت به نمونه بدون پوشش غوطه‌ور شده به مدت ۳ روز خود نشان از بهبود مقاومت به خوردگی نمونه‌های فوق آبگریز ساچمه‌زنی شده نسبت به نمونه‌ی مشابه بدون پوشش غوطه ور شده می‌باشد. کاهش مقاومت به خورددگی نیز به نفوذ اندک محیط خورنده ی شدید از طریق تخلخل‌های برخی قسمت‌های ساختار مرتبط است.



شکل ۱۰ ـتغییرات زاویه تماس با گذشت زمان ۳ روز برای نمونه ۱) SM و ۲) BM.

نتیجه‌گیری

سطح فوق آبگریز پایدار با خاصیت مقاومت به خوردگی بسیار بالا روی سطح تیتانیم با استفاده از عملیات ساچمه‌زنی کردن اولیه و حکاکی کردن شیمیایی و بلافاصله عملیات اصلاح با سیلان ایجاد گردید و تاثیر عملیات ساچمه زنی کردن بر روی ترشوندگی و مقاومت به خوردگی نمونه‌های ایجاد شده مطالعه گردید. نتایج نشان دهنده ساختار شبکه‌ای الیافی شکل در مقیاس نانومتری می‌باشد، که با گروه‌های عاملی ماده متیل تری‌کلروسیلانی در سطح تیتانیم پیوند شیمیایی داده است. مقاومت به خوردگی سطوح فوق آبگریز ایجاد شده با استفاده از آزمون غوطه‌وری، پلاریزاسیون پتانشیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول 3.5wt% NaCl مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین پایداری شیمیایی سطوح ایجاد شده با غوطه وری در محلول 3.5wt% NaCl مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصله نشان دهنده بالاترین زاویه تماس°۱۵۹± ۲ برای نمونه‌هایی که ساچمه زنی شده بود. نتایج آزمون‌های خوردگی نیز نشان دهنده مقاومت به خوردگی بسیار بالای سطوح فوق آبگریز شده که قبلا ساچمه زنی شده بودند، می-باشد. همچنین سطح با مقاومت به خوردگی بالا دارای بالاترین زاویه تماس قطره و بالاترین پایداری شیمیایی در محیط خورنده بود. دانسیته جریان خوردگی برای نمونه‌ی ساچمه زنی شده فوق آبگریز در حدود ۲ دهه نسبت به نمونه پولیش شده بهبود یافته بود.و پتانسیل نمونه فوق آبگریز نیز نسبت به نمونه پولیش شده بسیار مثبت‌تر شده بود. همچنین تصاویر SEM از نمونه‌های BM و SM بعد از ۵ روز غوطه وری تهیه شد و ملاحظه شد که ساختار لایه فوق آبگریز روی نمونه SM بعد از ۵ روز غوطه‌وری تغییر شزیادی نداشته و نتایج آزمون قطره نیز تاییدی بر این ادعاست.

مراجع

[1] F. Su, K. Yao, Facile fabrication of superhydrophobic surface with excellent mechanical abrasion and corrosion resistance on copper substrate by a novel method, ACS applied materials & interfaces, Vol. 6, 2014, Pp. 8762-877.

[2] V. Raman, S. Tamilselvi, S. Nanjundan, N. Rajendran, Electrochemical behaviour of titanium and titanium alloy in artificial saliva, Trends Biomater Artif Organs, Vol. 18, 2005, Pp. 137-140.

[3] J. Yang, W. Li, Preparation of superhydrophobic surfaces on Al substrates and the anti-icing behavior, J. Alloys Compd. Vol 576, 2013, Pp. 215-219.

[4] L. Li, Y. Zhang, J. Lei, J. He, R. Lv, N. Li, F. Pan, A facile approach to fabricate superhydrophobic Zn surface and its effect on corrosion resistance, Corrosion Science,Vol 85, 2014, Pp.174-182.

[5] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium Based Intermetallics, Titanium, 2007, Pp. 337-366.

[6] F. Zhang, S. Chen, L. Dong, Y. Lei, T. Liu, Y. Yin, Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers, Applied surface science, Vol 257, 2001, Pp.2587-2591.

[7] M. Guo, Z. Kang, W. Li, J. Zhang, A facile approach to fabricate a stable superhydrophobic film with switchable water adhesion on titanium surface, Surface and Coatings Technology, Vol 239, 2014, Pp. 227-232.

[8] P. Tang, W. Zhang, Y. Wang, B. Zhang, H. Wang, C. Lin, L. Zhang, Effect of superhydrophobic surface of titanium on staphylococcus aureus adhesion, Journal of Nanomaterials, Vol 2011, 2011.

[9] Y. Yin, T. Liu, S. Chen, T. Liu, S. Cheng, Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater, Applied Surface Science, Vol 255, 2008, Pp.2978-2984.

[10] K. Liu, M. Zhang, J. Zhai, J. Wang, L. Jiang, Bioinspired construction of Mg–Li alloys surfaces with stable superhydrophobicity and improved corrosion resistance, Applied Physics Letters, Vol 92, 2008, Pp.183103.

[11] M. Kobayashi, T. Matsui, Y. Murakami, Mechanism of creation of compressive residual stress by shot peening, International Journal of Fatigue, Vol. 20, 1998, Pp.351-357.

[12] V. Azar, B. Hashemi, M.R. Yazdi, The effect of shot peening on fatigue and corrosion behavior of 316L stainless steel in Ringer's solution, Surface and Coatings Technology, Vol.204, 2010, Pp.3546-3551.

[13] C. Aparicio, F.J. Gil, C. Fonseca, M. Barbosa, J.A. Planell, Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications, Biomaterials, Vol. 24, 2003, Pp.263-273.

[14] T. Liu, S. Chen, S. Cheng, J. Tian, X. Chang, Y. Yin, Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater, Electrochim. Acta, Vol.52, 2007, Pp.8003-8007.

[15] G.F. Vander Voort, Metallography, principles and practice, ASM International, 1984

[16] W. Xu, T. Ning, X. Yang, S. Lu, Fabrication of superhydrophobic surfaces on zinc substrates, Applied Surface Science, Vol.257, 2011, Pp.4801-4806.

[17] Q. Liao, X. Su, W. Zhu, W. Hua, Z. Qian, L. Liu, J. Yao, Flexible and durable cellulose aerogels for highly effective oil/water separation, RSC Advances, Vol. 6, 2016, Pp.63773-63781.

[18] 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, 2014, Pp.8710-8719.

[19] J.-D. Brassard, D.K. Sarkar, J. Perron, Fluorine based superhydrophobic coatings, Applied Sciences, Vol. 2, 2012, Pp.453-464..

[20] J. Ou, M. Liu, W. Li, F. Wang, M. Xue, C. Li, Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces of Ti alloys in NaCl solutions, Applied Surface Science,Vol.258, 2012, Pp.4724-4728.

[21] Z. Guo, J. Liang, J. Fang, B. Guo, W. Liu, A Novel Approach to the Robust Ti6Al4V-Based Superhydrophobic Surface with Crater□like Structure, Advanced Engineering Materials, Vol.9, 2007, Pp. 316-321.

[22] R. N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 28, 1936, Pp.988-994.

[23] W. Xu, J. Song, J. Sun, Y. Lu, Z. Yu, Rapid fabrication of large-area, corrosion-resistant superhydrophobic Mg alloy surfaces, ACS applied materials & interfaces, Vol.3, 2011, Pp.4404-4414.

[24] S. S. Latthe, P. Sudhagar, A. Devadoss, A.M. Kumar, S. Liu, C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima, A mechanically bendable superhydrophobic steel surface with self-cleaning and corrosion-resistant properties, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 3, 2015, Pp.14263-14271.

[25] P. M. Barkhudarov, P.B. Shah, E.B. Watkins, D.A. Doshi, C.J. Brinker, J. Majewski, Corrosion inhibition using superhydrophobic films, Corrosion Science, Vol.50, 2008, Pp. 897-902.