



تأثیر غلظت الکترولیت آمونیم فلوراید در فرایند آندایزینگ تیتانیوم بر زبری میکرو- نانومقیاس سطح به منظور دستیابی به خاصیت ابرآبگریزی

* مهدی خدایی | سیده نگین عسکری

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران.

چکیده: در این پژوهش، برای ایجاد سطوح ابرآبگریز؛ سطوح با زاویه تماس بیش تر از 150° از طریق دستیابی به زبری سلسله مراتبی (زبری میکرو-نانو مقیاس)؛ در تیتانیوم از فرایند آندایزینگ استفاده شده و اثر تغییر غلظت الکترولیت بر ریزساختار سطح مورد بررسی قرار گرفته است. در نمونه‌های آندایز شده که با اعمال اسید استتاریک انرژی سطحی کم را بدست آورده‌اند، با تغییر غلظت آمونیم فلوراید از ۰/۰۱ تا ۱ مولار، زاویه ترشوندگی متفاوتی از ۱۲۶ تا ۱۵۴ درجه حاصل شد. نتایج بررسی‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که در نمونه ساخته شده در غلظت‌های کم آمونیم فلوراید، ساختارهایی به شکل مخروط درخت کاج بر سطح رشد کرده‌اند که با ابعادی در مقیاس میکرومتری و متشکل از ساختار نانورقه‌ای هستند و ابعاد این مخروط‌ها با افزایش غلظت آمونیم فلوراید به ۰/۵ مولار کاهش و تعداد آن‌ها در واحد سطح افزایش می‌یابد و افزون براین، ساختار نانومتخلخل بدست آمده که در این نمونه حالت ابرآبگریزی به دست آمده است. با افزایش بیشتر غلظت آمونیم فلوراید به ۱ مولار، ساختارهای مخروط کاجی شکل دیده نمی‌شود و سطح لایه اکسیدی حاصل از آندایزینگ به صورت سطحی صاف و نانومتخلخل دیده می‌شود که این موضوع منجر به دستیابی به زاویه ترشوندگی ۱۴۰ درجه شده است.

واژگان کلیدی: ابرآبگریز، تیتانیوم، آندایزینگ، آمونیم فلوراید، زبری میکرو-نانومقیاس.

*khodaei@kntu.ac.ir

مانند چوب، شیشه، بسپارها و انواع فلزات مورد بررسی قرار گرفته است. در میان این مواد، فلزات به دلیل کاربردهای فراوان و کنترل راحت ریخت‌شناسی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱-۴].

تیتانیوم با قرارگیری در میان یکی از پرمصرف ترین فلزها، در صنایع متفاوتی همچون، صنایع هوافضا، مهندسی پزشکی، و دریایی کاربرد دارد. با توجه به پتانسیل بالای کاربرد این فلز در صنعت و تأثیر به‌سزای کنترل ترشوندگی آن روی این کاربردها، ترشوندگی تیتانیوم مورد توجه قرار گرفته‌است. کنترل ترشوندگی تیتانیوم برای دستیابی به دو ویژگی ابرآبگریزی و ابرآبدوستی بر

۱- مقدمه

پدیده ترشوندگی از مهم‌ترین خاصیت‌های سطوح جامد بوده که به ریزساختار و انرژی سطحی وابسته است. سطوح ابرآبگریز با دارا بودن زاویه‌ی تماس بیش تر از 150° به دلیل خاصیت‌های ویژه‌ای مانند خودتمیزشوندگی، مقاومت به خوردگی، دفع آب و مقاومت به یخ‌زدگی؛ توجهات زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند. تاکنون تأثیر ابرآبگریز بر روی زیرلایه‌های متفاوتی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۱۴

زمستان ۱۴۰۰ | شماره ۴ | سال هشتم

۱۳۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۱۸

DOR: 20.1001.1.24235628.1400.8.4.16.1



آن است. در دنیای پزشکی، ابرآبوستی تیتانیوم، زیست‌سازگاری و اتصال سلول‌ها به آن را بهبود می‌دهد. در مقابل ابرآبوستی آن، مقاومت آن به آلودگی باکتریایی را افزایش می‌دهد. خاصیت ابرآبگریزی هم‌چنین در کاربردهایی مانند ساخت کشتی و سازه‌های دریایی، برای کاهش نیروهای بازدارنده آب و خوردگی در اثر حضور خزه‌ها و جلبک‌ها بکار برده می‌شود [۴].

براساس پژوهش‌های گذشته و با بررسی موارد مشابه که در طبیعت وجود دارند، به‌خوبی مشخص شده که برای ساخت سطوح ابرآبگریز نیاز به دو فرایند کلی ایجاد زبری در ابعاد میکرومتر و نانومتری (ساختار سلسله مراتبی) روی سطوح و کاهش انرژی سطحی سطوح زبر شده وجود دارد. در سطوح فلزی، انرژی سطحی می‌تواند به راحتی توسط موادی با انرژی سطحی کم مانند اسیدهای چرب و سیلان‌های فلوئوری کاهش یابد. در نتیجه نکته‌ی اصلی، ساخت سطوح زبر در مقیاس میکرو-نانومتری است [۱، ۴].

همان‌طور که پیشتر گفته شد، آب‌گریز کردن سطح تیتانیوم شامل دو مرحله است. مرحله‌ی نخست، ایجاد زبری روی سطح و مرحله‌ی بعد، کاهش انرژی سطحی آن است. برای ایجاد زبری روی سطح، روش‌های متفاوتی وجود دارد؛ که مهم‌ترین آن‌ها بافت‌دهی سطح با لیزر، اچ‌کردن و آندایزینگ از جمله‌ی این روش‌ها هستند [۴]. در روش بافت‌دهی با لیزر، ریزساختار میکرومتر-نانومتری بر سطح تیتانیوم با استفاده از لیزر ایجاد می‌شود و در بیشتر پژوهش‌ها از لیزر فمتوثانیه استفاده شده است [۵، ۶].

برای ایجاد زبری به روش اچ‌کردن با استفاده از محلول‌های شیمیایی، از محلول‌های آبی اسید نیتریک (HNO_3)، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، و اسید هیدروفلوئوریک (HF) استفاده می‌شود [۷-۱۰]، که با توجه به اکسید سطحی و محصولات واکنش، در استفاده از اسیدها محدودیت وجود دارد.

در این پژوهش از روش آندایزینگ برای ایجاد زبری روی سطح تیتانیوم استفاده شده است. در فرایند آندایزینگ که یکی از روش‌های ایجاد پوشش‌های تبدیلی است، از قراردادن یک نمونه به عنوان آند (الکتروود مثبت) و قطعه‌ای مقاوم به خوردگی در الکترولیت مورد استفاده مانند گرافیت، پلاتین، یا فولاد زنگ‌نزن به‌عنوان کاتد (الکتروود منفی)، درون یک الکترولیت و اتصال آن‌ها

به جریان مستقیم تشکیل شده است و این فرایند می‌تواند با ولتاژ ثابت یا جریان ثابت انجام شود [۱۱]. عبور جریان باعث آزاد شدن هیدروژن و اکسیژن به ترتیب بر کاتد و آند و هم‌چنین، ایجاد یک لایه‌ی محافظ اکسیدی روی آند که به لایه‌ی سدی معروف است، می‌شود [۱۲]. این لایه‌ی محافظ بر تیتانیوم به‌دلیل حرکت جریان از آند به سمت الکترولیت و ازدست‌دادن الکترون آن تشکیل می‌شود. حلالیت بالای اکسیژن در تیتانیوم (در حدود ۱۴.۵٪) و نزدیکی شیمیایی زیاد این دو عنصر از دلایل سرعت بالای تشکیل این لایه به شمار می‌روند [۱۱]. برای آندایزینگ تیتانیوم از الکترولیت‌های متفاوتی مانند الکترولیت‌های محلول اسید و آب، الکترولیت‌های محلول اسید و مایعات آلی و الکترولیت‌های محلول آب و نمک‌های متفاوت استفاده می‌شود. با کنترل کردن پارامترهای آزمایش مانند ولتاژ، دما، زمان، ترکیب الکترولیت، و فاصله‌ی آند و کاتد نوساختارهای متفاوتی بر تیتانیوم مانند ساختار نانولوله‌ای، نانومتخلخل، و ساختارهای فرکتال شکل مانند نانورقه را می‌توان مشاهده کرد [۱۲-۱۴].

در این پژوهش به منظور ایجاد سطح با زبری میکرو-نانومتری و در نتیجه ساخت سطحی ابرآبگریز، از آندایزینگ در الکترولیت آبی حاوی آمونیم فلوراید استفاده شد و اثر مقدارهای متفاوت آمونیم فلوراید بر ریزساختار لایه سطحی مورد بررسی قرار گرفته است. هم‌چنین، از اسید استئاریک به‌عنوان عامل کاهش انرژی سطح استفاده شده است.

۲- بخش تجربی

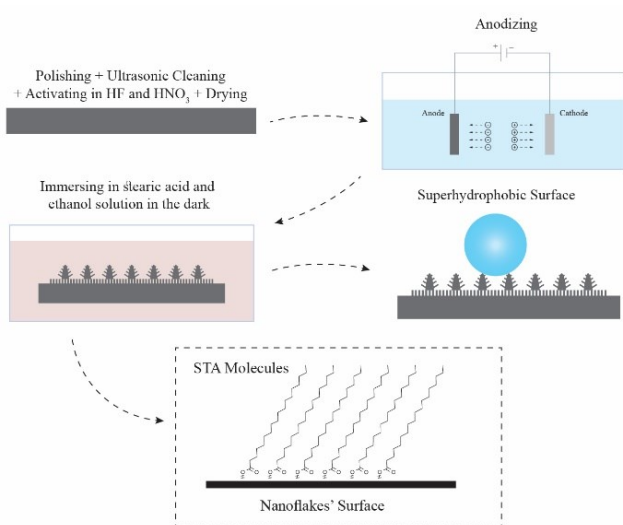
۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

ابتدا نمونه‌ها به ابعاد ۲ در ۳ سانتی‌متر از ورقه تیتانیوم گرید ۲ بریده شدند. پس از آن عملیات سنباده‌زنی توسط ورق سنباده‌ی شماره‌ی ۱۲۰۰ به‌صورت دستی روی نمونه‌ها انجام شد تا شرایط سطحی اولیه‌ی نمونه‌ها یکسان باشد. در ادامه قطعات به ترتیب با اتانول (شرکت پارس الکل، ۹۶٪)، استون صنعتی و آب مقطر به مدت ۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک (Parasonic 7500s) شست‌وشو شدند و در نهایت، برای پاک‌سازی سطح از هرگونه چربی و آلاینده‌ی، در محلول حاوی ۸ میلی‌لیتر HNO_3 و ۱ میلی‌لیتر HF به مدت ۲ دقیقه عملیات اسیدشویی بر آن‌ها انجام

های ساخته شده در طی عملیات آندایزینگ در محلول جدول ۱: نامگذاری نمونه آبی حاوی مقادیر مختلف آمونیم فلوراید با ولتاژ ۵۰ ولت به مدت ۱ ساعت با اصلاح سطحی شده در محلول اسید استتاریک

شماره نمونه	نام نمونه	غلظت محلول آبی آمونیم فلوراید
۱	TiA ^{0.01} SA	۰/۰۱ مولار
۲	TiA ^{0.05} SA	۰/۰۵ مولار
۳	TiA ^{0.1} SA	۰/۱ مولار
۴	TiA ^{0.5} SA	۰/۵ مولار
۵	TiA ¹ SA	۱ مولار

Ti ← TiA^{0.5}SA: جنس نمونه، A: آمونیم فلوراید، 0.5: مولاریته آمونیم فلوراید، و SA: استتاریک اسید.



شکل ۱: طرحواره ای از ساخت نمونه‌ها

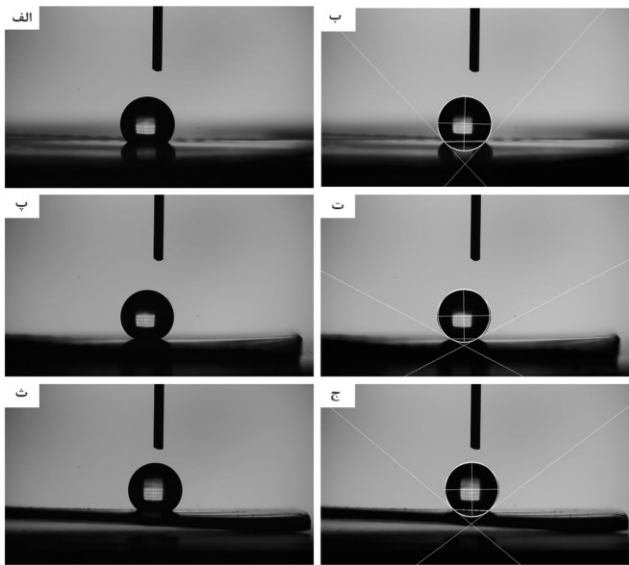
۳- نتایج و بحث

همانطور که در بالا اشاره شد، در فرایند آندایزینگ با کنترل کردن پارامترهای آزمایش مانند ولتاژ، دما، زمان، ترکیب الکترولیت، و فاصله‌ی آند و کاتد لایه اکسیدی نانوساختار بر روی تیتانیوم ایجاد می‌شود که نانوساختارهایی مانند ساختار نانولوله‌ای، نانومتخلخل و ساختارهای فرکتال شکل مانند نانورقه را می‌توان بدست آورد. ساختارهای نانولوله‌ای با استفاده از الکترولیت آمونیم فلوراید بدست آمده است [۱۵، ۱۶] و با افزایش ولتاژ اعمالی از ۱۰ تا ۷۰ ولت ساختار نانولوله‌ای با افزایش قطر همراه بوده است [۱۵]. همچنین، افزودن اسید لاکتیک موجب امکان افزایش ولتاژ کاری را فراهم می‌آورد، بدون آنکه تخریبی در لایه اکسیدی حاصله ایجاد شود [۱۶]. از این‌رو، تغییر پارامترهای ساخت و همچنین تغییر شرایط الکترولیت می‌تواند موجب تغییر ریزساختار

شد. در ادامه، قطعات به منظور خشک‌کردن به مدت ۶ تا ۱۰ دقیقه درون آن در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. عملیات آندایزینگ در محلول‌های آبی حاوی مقادیر متفاوت پودر آمونیم فلوراید (NH₄F; Merk, Germany) انجام شد. عملیات آندایزینگ بوسیله یک منبع جریان مستقیم (Megatek, MP-3005D, Taiwan) با قرار دادن نمونه‌ها به عنوان آند (قطب مثبت) و یک قطعه فولاد زنگ نزن به عنوان کاتد (قطب منفی) درون الکترولیت به مدت ۱ ساعت و با ولتاژ ۵۰V انجام شد. پس از انجام عملیات آندایزینگ، نمونه‌ها درون اتانول شست‌وشو شده و با ششوار خشک شدند. به منظور کاهش انرژی سطحی و ایجاد یک لایه‌ی بسیار نازک در ابعاد نانومتری روی نمونه‌ها، آن‌ها را درون محلول اتانولی اسید استتاریک (CH₃(CH₂)₁₆COOH) ۰۰۰۰۱ مولار به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شده و در پایان برای خشک شدن و کیورشدن لایه‌ی تشکیل شده روی نمونه‌ها، درون آن در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت خشک شدند. نامگذاری نمونه‌ها در جدول ۱ و طرحواره ای از مراحل ساخت نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

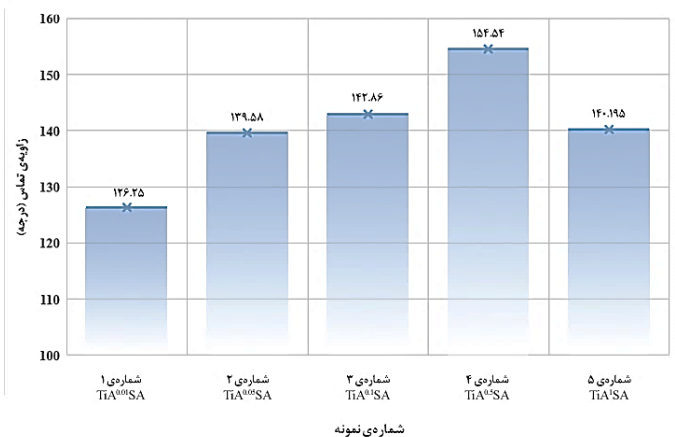
۲-۲- شناسایی نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب با سطح نمونه‌ها، از دستگاه اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس (NanoFMC-CAV1) استفاده شده است که قطره‌های ۵ میکرولیتری به‌وسیله‌ی سرنگ مخصوص بر سطح قرار داده شد و عکس‌برداری توسط دوربین دیجیتال در سه نقطه متفاوت از سطح نمونه‌ها انجام شده و محاسبات مربوط به تعیین زاویه تماس با نرم‌افزار ImageJ انجام شد. برای بررسی ریخت‌شناسی سطوح نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, Mira3) با ولتاژ شتاب‌دهی ۱۰kV استفاده شد. قبل از انجام تصویربرداری، برای ایجاد رسانایی بهتر در سطح نمونه‌ها، سطح آن‌ها طلا پوشش داده شد. نمونه‌ها در ۳ بزرگنمایی ۱، ۵، و ۱۰۰ هزار برابر تصویر برداری شدند.



شکل ۳: تصاویر قطره‌ای قرار گرفته روی سطح (سمت چپ) و فرآیند اندازه‌گیری زاویه (سمت راست) برای (الف و ب) نمونه‌ی شماره ۱ - $TiA^{0.01}SA$ ، (پ و ت) نمونه‌ی شماره ۴ - $TiA^{0.5}SA$ ، (ث و ج) نمونه‌ی شماره ۵ - TiA^1SA

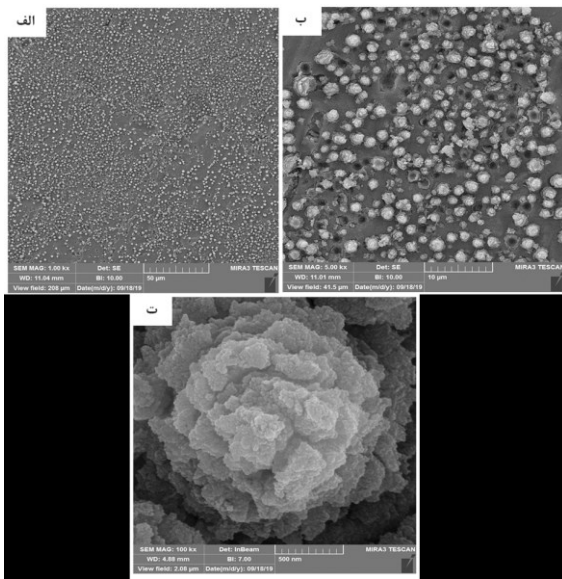
لایه اکسید تیتانیومی حاصل از آندایزینگ را به همراه داشته باشد. به منظور بررسی اثر ترکیب الکترولیت، فرایند آندایزینگ در پارامترهای فرایندی یکسان (ولتاژ ۵۰ ولت به مدت ۱ ساعت) در محلول آبی حاوی مقادیر متفاوت آمونیم فلوراید (۰/۱ تا ۱ مولار) انجام گرفت و در نهایت همه نمونه‌ها در شرایط یکسان به منظور کاهش انرژی سطح در محلول اسید استتاریک قرار گرفتند. به منظور بررسی اثر ترکیب الکترولیت بر ویژگی ترشوندگی سطوح آندایز شده، زاویه‌ی ترشوندگی استاتیک نمونه‌های تهیه شده با آزمون زاویه‌ی تماس انجام شد. نتایج میانگین زاویه‌ی ترشوندگی حاصله در نمونه‌های متفاوت حاصل از تغییر غلظت آمونیم فلوراید در شکل ۲ آورده شده است. تصاویر قطره در آزمون زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب بر سطح نمونه و نحوه اندازه‌گیری با نرم‌افزار در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، با تغییر غلظت آمونیم فلوراید در محلول آندایزینگ، زاویه تماس قطره آب بر سطح افزایش می‌یابد و در غلظت ۰/۵ مولار به حداکثر خود و زاویه بالاتر از ۱۵۰ درجه رسیده که حد دستیابی به سطوح ابرآبرگیز است. تغییرات زاویه ترشوندگی با تغییر غلظت الکترولیت ناشی از تغییر ساختار سطح (زبری سطح) است که نیازمند بررسی بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی است.



شکل ۲: میانگین زاویه‌ی ترشوندگی نمونه‌ها با افزایش غلظت آمونیم فلوراید

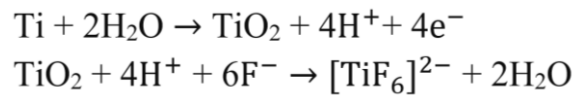
به منظور بررسی بیشتر ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها با FESEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر سطح نمونه‌های آندایز شده در الکترولیت آبی با مقادیر متفاوت آمونیم فلوراید (۰/۱، ۰/۵ و ۱ مولار) در شکل ۴ تا ۶ در بزرگنمایی‌های متفاوت نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در غلظت‌های کم آمونیم فلوراید ساختارهایی به شکل مخروط درخت کاج بر روی سطح رشد کرده‌اند که با ابعادی در مقیاس میکرومتری و متشکل از ساختار نانورقه‌ای هستند. شایان توجه است که ابعاد این مخروط‌ها با افزایش غلظت آمونیم فلوراید به ۰/۵ مولار کاهش و تعداد آن‌ها در واحد سطح افزایش یافته است و همچنین، ساختار آنها متخلخل‌تر شده است. با افزایش بیشتر غلظت آمونیم فلوراید به یک مولار، ساختارهای مخروط در کاجی شکل دیده نمی‌شود و سطح لایه اکسیدی حاصل آندایزینگ به صورت سطحی صاف و نانومتخلخل دیده می‌شود. از این رو می‌توان دریافت که در غلظت‌های کم آمونیم فلوراید در محلول آندایزینگ سطح نمونه‌ها دارای ساختار مخروط کاجی بوده و با افزایش غلظت آمونیم فلوراید این ساختار که مسوول ایجاد زبری در مقیاس میکرونی است با چگالی سطحی بیشتری تشکیل می‌شود و افزون بر آن ریزساختار این مخروط‌ها از حالت نانو ورقه‌ای به نانومتخلخل تغییر شکل می‌یابند؛ که در حقیقت ساختار سلسله مراتبی ایجاد شده است. در این حالت است که با افزایش چگالی سطحی این

TiF₆²⁻ روبرو هستیم که در تمام سطح آند برخورد دارد و عدم تجمع موضعی آن‌ها را به همراه داشته و منجر به ایجاد ساختار نانومتخلخل می‌شود. از اینرو، به دلیل از بین رفتن ساختارهای همانند مخروط درخت کاج، زبری در مقیاس میکرونی کاهش یافته که دلیل عمده کاهش زاویه ترشوندگی با افزایش مقدار آمونیم فلوراید از ۰/۵ به ۱ مول بر لیتر است.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌های متفاوت از سطح نمونه شماره ۱ - TiA^{0.01}SA.

ساختارهای مخروطی شکل زاویه ترشوندگی افزایش می‌یابد و با تشکیل ساختار نانومتخلخل بر سطح آن‌ها در نمونه TiA^{0.5}SA زاویه ترشوندگی بالاتر از ۱۵۰ درجه (حالت ابرآبگریز) حاصل می‌گردد. با افزایش غلظت آمونیم فلوراید شاهد کاهش زاویه ترشوندگی می‌باشیم و اگرچه ساختار نانومتخلخل نیز در این نمونه ایجاد شده است اما به دلیل از بین رفتن ساختار مخروط درخت کاجی و به عبارتی از بین رفتن ساختار سطحی سلسله مراتبی (زبری همزمان میکرو و نانومقیاس)، زاویه ترشوندگی کاهش یافته است. به منظور بررسی علل تشکیل ساختارهای سطحی در حین آندایزینگ واکنش‌های شیمیایی در حین فرایند آندایزینگ مطابق معادلات زیر [۱۳] مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

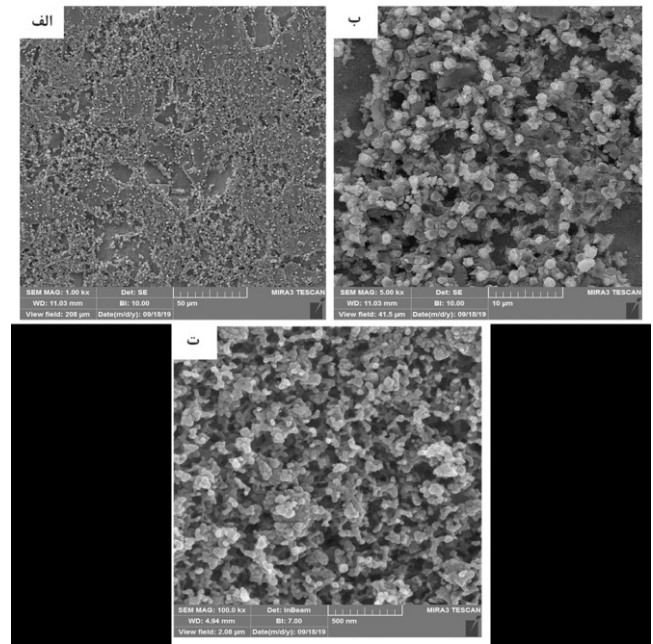


همانطور که مشخص است، واکنش اول نشان‌دهنده‌ی تشکیل لایه اکسید اولیه در حین آندایزینگ است و واکنش دوم نشان‌دهنده‌ی انحلال لایه‌ی اکسیدی که منجر به تشکیل ریزساختارهای نانورقه‌ای و نانومتخلخل می‌شود. همانطور که گفته شد، در ابتدای فرایند یک لایه‌ی اکسیدی ضخیم شکل می‌گیرد. در ادامه‌ی برقراری جریان، یون‌های F⁻ و NH₄⁺ در محلول به ترتیب به سمت آند و کاتد حرکت می‌کنند. یون‌های F⁻ با لایه‌ی اکسیدی واکنش داده و ترکیب TiF₆²⁻ تشکیل می‌شود که همراه با تخریب لایه اکسیدی و ایجاد تخلخل می‌باشد. تجمع تنش در فیلم اکسیدی منجر به تغییر شکل فیلم شده و برآمدگی‌ها و ترک‌های عمیقی روی سطح ایجاد می‌شود. بنابراین تکه‌هایی از TiF₆²⁻ درون الکترولیت پخش شده و این تکه‌ها که دارای بار منفی هستند به سمت سطح آند (نمونه) که دارای بار مثبت است جذب می‌شوند. به علت چگالی جریان بالاتر موجود در ترک‌های عمیق، تکه‌های TiF₆²⁻ تمایل دارند روی این قسمت‌ها تجمع یافته و آن‌ها را بپوشانند. تجمع تکه‌های TiF₆²⁻ ساختار نانورقه تشکیل شده که با گذشت زمان تجمع نانورقه‌ها ساختاری همانند مخروط درخت کاج را تشکیل می‌دهند [۱۷]. با افزایش غلظت آمونیم فلوراید میزان تشکیل TiF₆²⁻ در حین آندایزینگ بیشتر شده و با مقدار بالاتری

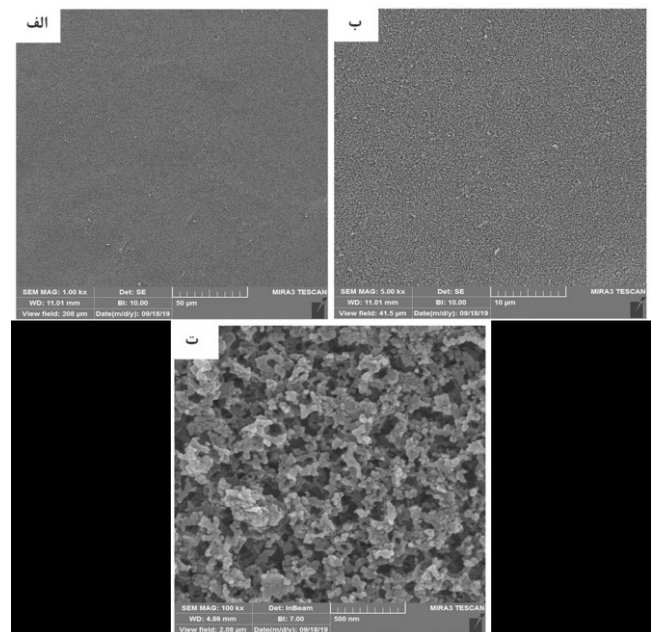
تیتانیومی به دلیل دستیابی به خاصیت‌های ویژه‌ای مانند خودتمیزشوندگی، مقاومت به خوردگی، و مقاومت به یخ‌زدگی؛ توجهات زیادی را در سال‌های اخیر در صنایع پزشکی و هوافضا به خود جلب کرده‌اند. روش آندایزینگ یکی از روش‌های ساده و اقتصادی ایجاد لایه اکسیدی محافظ بر تیتانیوم است که با کنترل پارامترهای تولید ریزساختار سطحی مناسب با زبری میکرو-نانو مقیاس به دست می‌آید. در این پژوهش، اثر تغییر غلظت الکترولیت به عنوان یکی از پارامترهای تولید بر ریزساختار سطح مورد بررسی قرار گرفته است. در نمونه‌های آندایز شده که با اعمال اسید استئاریک انرژی سطحی کم را بدست آورده‌اند، با تغییر غلظت آمونیم فلوراید از ۰/۰۱ تا ۱ مول بر لیتر، زاویه ترشوندگی متفاوتی از ۱۲۶ تا ۱۵۴ درجه حاصل شده است. برای بررسی این پدیده، سطح نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد و نتایج نشان داد که در نمونه ساخته شده در غلظت‌های کم آمونیم فلوراید ساختارهایی به شکل مخروط درخت کاج بر سطح رشد کرده‌اند که با ابعادی در مقیاس میکرومتری و متشکل از ساختار نانورقه‌ای هستند و ابعاد این مخروط‌ها با افزایش غلظت آمونیم فلوراید به ۰/۵ مولار کاهش و تعداد آن‌ها در واحد سطح افزایش می‌یابد و همچنین ساختار نانومتخلخل بدست آورده‌اند که در این نمونه حالت ابرآبگریزی به دست آمده است. با افزایش بیشتر غلظت آمونیم فلوراید به یک مولار، ساختارهای مخروط در کاجی شکل دیده نمی‌شود و سطح لایه اکسیدی حاصل از آندایزینگ به صورت سطحی صاف و نانومتخلخل دیده می‌شود که این موضوع منجر به دستیابی به زاویه ترشوندگی ۱۴۰ درجه شده است.

مراجع

- [1] S. H. Kim, "Fabrication of superhydrophobic surfaces," *Journal of adhesion science and technology*, 22, 235-250, 2008.
- [2] P. Cully, F. Karasu, L. Müller, T. Jauzein, Y. Leterrier, "Self-cleaning and wear-resistant polymer nanocomposite surfaces," *Surface and Coatings Technology*, 348, 111-120, 2018.
- [3] Z. Zhang, B. Ge, X. Men, Y. Li, "Mechanically durable, superhydrophobic coatings prepared by



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌های متفاوت از سطح نمونه شماره ۴- $TiA^{0.5}SA$.



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌های مختلف از سطح نمونه شماره ۵- TiA^1SA .

۴- نتیجه‌گیری

از آنجایی که پدیده ترشوندگی سطوح به دو پارامتر انرژی سطحی و مهمتر از آن ریزساختار سطح وابسته است، دستیابی به سطوح ابرآبگریز (زاویه تماس بیش‌تر از 150°) نیازمند سطحی با زبری سلسله مراتبی (زبری میکرو-نانو مقیاس) است. سطوح ابرآبگریز

- [11] Z. Liu, "Surface Treatment of Titanium and its Alloys for Adhesion Promotion," Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering and Physical Sciences Engineering and Physical Sciences University of Manchester University of Manchester 2015.
- [12] S. Sobieszczyk, "Self-organized nanotubular oxide layers on Ti and Ti alloys," *Advances in Materials Sciences*, 9, 25-41, 2009.
- [13] P. Roy, S. Berger and P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: synthesis and applications," *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 2904-2939, 2011.
- [14] X. Zhou, S. Yu, J. Zang, Z. Lv, E. Liu and Y. Zhao, "Colorful nanostructured TiO₂ film with superhydrophobic-superhydrophilic switchable wettability and anti-fouling property," *Journal of Alloys and Compounds*, 798, 257-266, 2019.
- [15] N.J. Suliali, C.M. Mbulanga, W.E. Goosen, R. Betz, J.R. Botha, "Numerical modelling of anodization reaction kinetics for TiO₂ nanotubular-film growth in NH₄F-based electrolytes," *Electrochimica Acta*, 337, 135791-135798, 2020.
- [16] M. Alijani, H. Sopha, S. Ng, J.M. Macak, "High aspect ratio TiO₂ nanotube layers obtained in a very short anodization time," *Electrochimica Acta*, 376, 138080-138087, 2021.
- [17] Y. Liu, Y. Zhang, L. Wang, G. Yang, F. Shen, S. Deng, et al., "Fast and large-scale anodizing synthesis of pine-cone TiO₂ for solar-driven photocatalysis," *Catalysts*, 7, 229-237, 2017.
- dual-layer method for anti-corrosion and self-cleaning," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490, 182-188, 2016.
- [4] E. Vazirinasab, R. Jafari, G. Momen, "Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review," *Surface and Coatings Technology*, 341, 40-56, 2018.
- [5] B.j. Li, H. Li, L.j. Huang, N.-f. Ren and X. Kong, "Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity," *Applied Surface Science*, 389, 585-593, 2016.
- [6] S. Moradi, S. Kamal, P. Englezos and S. G. Hatzikiriakos, "Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: effects of laser parameters on superhydrophobicity," *Nanotechnology*, 24, 415302-415309, 2013.
- [7] A.S.D. Al-Radha, "The influence of different acids etch on dental implants titanium surface," *IOSR J Dental and Medical Sciences (IOSR-JDMS)*, 15, 87-91, 2016.
- [8] X. Gao, W. Tong, X. Ouyang and X. Wang, "Facile fabrication of a superhydrophobic titanium surface with mechanical durability by chemical etching," *RSC Advances*, 5, 84666-84672, 2015.
- [9] K.-Y. Hung, Y.-C. Lin and H.-P. Feng, "The Effects of acid etching on the nanomorphological surface characteristics and activation energy of titanium medical materials," *Materials*, 10, 1164-1171, 2017.
- [10] L. Nádai, B. Katona, A. Terdik and E. Bognár, "Chemical etching of titanium samples," *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, 57, 53-57, 2013.



Effect of concentration of ammonium fluoride electrolyte in the anodizing process of titanium on the micro-nanoscale roughness in order to achieve superhydrophobicity

M. Khodaei*, Seyyede Negin Askari

Faculty of Materials Science and Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract: A In this study, to create superhydrophobic surfaces on titanium; surfaces with contact angles higher than 150° by achieving hierarchical roughness (micro-nanoscale roughness); the anodizing process has been used and the effect of changing the electrolyte concentration on the surface microstructure is investigated. In anodized samples, which obtained the low surface energy by applying stearic acid, a different wetting angle of 126 to 154 degrees was obtained by changing the concentration of ammonium fluoride from 0.01 to 1 M. The results of scanning electron microscopy showed that Pine cone-shaped structures had grown on the surface with micrometer-scale dimensions consisting of a nanoflake structure in the sample made at low concentrations of ammonium fluoride. The dimensions of these Pine cones decrease with increasing the concentration of ammonium fluoride to 0.5 M and the number of them increases per unit area. In addition, the nanoporous structure is obtained, which resulted in the superhydrophobicity in this sample. By further increasing the concentration of ammonium fluoride to 1 M, the Pine cones structure are vanished and the surface of the oxide layer resulting from anodizing is seen as a smooth and nanoporous surface, which has led to a wetting angle of

Keywords: Superhydrophobicity, Titanium, Anodizing, Ammonium fluoride, Micro-nanoscale roughness.