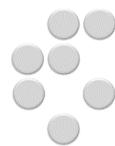


Gimnazija Jožeta Plečnika Ljubljana  
Šubičeva ulica 1  
1000 Ljubljana



Institut "Jožef Stefan"  
Jamova cesta 39  
1000 Ljubljana



# **SUPERHIDROFOBNA POVRŠINA ALUMINIJA S PROTIKOROZIJSKIM IN SAMOČISTILNIM UČINKOM**

**Akronim: SUP-AI**

Raziskovalna naloga s področja fizike

**Mija Kapun  
Daniil Gainullov**

Šolski mentor:  
**Grega Celcar, prof. fiz.**  
Gimnazija Jožeta Plečnika  
Ljubljana

Zunanji mentor:  
**dr. Peter Rodič, prof. kem.**  
Institut "Jožef Stefan"  
Ljubljana

Ljubljana, marec 2023

## Izjava o avtorstvu

Podpisana Mija Kapun, dijakinja 1. letnika Gimnazije Jožeta Plečnika Ljubljana, in Daniil Gainullov, dijak 3. letnika Gimnazije Jožeta Plečnika Ljubljana, izjavljava, da je raziskovalna naloga z naslovom:

### **Superhidrofobna površina aluminija s protikorozijskim in samočistilnim učinkom**

rezultat najinega raziskovalnega dela, da so rezultati korektno navedeni in da pri pisanju niso bile kršene avtorske pravice in intelektualne lastnine drugih.

Mija Kapun

---

Daniil Gainullov

---

Mentorja:

- Grega Celcar, univ. dipl. fiz., profesor fizike na Gimnaziji Jožeta Plečnika Ljubljana, Ljubljana, Slovenija
- dr. Peter Rodič, prof. kem., Odsek za fizikalno in organsko kemijo – K3 na Institutu Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija

Lektorirala: Mojca Kolenik, prof. slovenščine in pedagogike

## Zahvala

Raziskovalno delo je bilo izdelano za srečanje mladih raziskovalcev ljubljanske regije. Slikovni, teoretični in eksperimentalni del naloge sva v večini opravila samostojno, a raziskovalne naloge bi brez pomoči, napotkov in izkušenj mentorjev težko izdelala zaradi zahtevnosti nekaterih eksperimentalnih tehnik.

Zahvala gre zlasti mentorjem dr. Petru Rodiču in prof. Gregi Celcarju, saj so nama razložili teoretično ozadje raziskovalnega dela, predstavili protokole za varno delo v laboratoriju ter so bili vedno pripravljeni odgovoriti na vsa vprašanja.

Zahvaljujeva se tudi Odseku za fizikalno in organsko kemijo – K3 na Institutu »Jožef Stefan« za opravljanje eksperimentalnega dela od decembra 2022 do marca 2023. Zahvala gre tudi zaposlenim na odseku K3 za strokovno pomoč pri izvedbi eksperimentov in pri delu z laboratorijsko opremo, še posebej Barbari Kapun za opravljene analize z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

Hvala tudi najini profesorici slovenščine Mojci Kolenik za lektoriranje raziskovalne naloge.

Zahvaljujeva se tudi ravnateljici Gimnaziji Jožeta Plečnika Ljubljana, gospe Lidiji Žigon, za odobritev raziskovanja in za podporo pri obšolskem raziskovalnem delu ter drugim profesorjem na šoli.

Zahvala gre tudi najinim sošolcem 1. A in razredničarki Antoniji Špegel Razbornik, prof. matematike, ter 3. D in razredničarki Jožici Flis Sušjan, prof. angleščine, ki so naju spodbujali pri raziskovanju.

## Povzetek

Superhidrofobnost je lastnost, pri kateri voda zaradi površinske napetosti podlage zavzame sferično obliko. Učinkovitost je odvisna od strukture površine v kombinaciji s spojinami/molekulami, ki omogočajo hidrofobnost. Vodilo raziskovalnega dela je bilo raziskati pripravo superhidrofobne površine aluminija z dobro korozjsko odpornostjo in samočistilnimi lastnostmi.

Raziskali smo vpliv grobosti površine po jedkanju s  $\text{CuCl}_2$  in vpliv perfluorosilanske molekule na superhidrofobnost. Ovrednotene so bile spremembe v masi vzorca, morfologiji površine in vpliv na omočljivost. Površina je bila ovrednotena z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Korozjska zaščita je bila preizkušena s standardnimi laboratorijskimi testi. Ovrednotene so bile tudi samočistilne lastnosti in sposobnost upočasnjevanja tvorbe ledu.

Rezultati potrjujejo, da superhidrofobna površina, pripravljena z optimalnim postopkom jedkanja v  $\text{CuCl}_2$  in modifikacijo s perfluorosilanom, izkazuje boljšo protikorozjsko odpornost v primerjavi z zbrušenim aluminijem. Takšna površina ima samočistilne lastnosti in vpliva na upočasnitev zaledenitve vode na njej.

Superhidrofobne lastnosti na aluminiju smo torej dosegli na enostaven, ekonomsko sprejemljiv in industrijsko uporaben način, zato je takšna modifikacija površine uporabna za aplikacije, kjer je potreba po ohranitvi čiste površine.



Kapljica vode na superhidrofobni površini aluminija.

## KLJUČNE BESEDE:

**Superhidrofobnost, aluminij, korozjska odpornost, samočistilne lastnosti.**

## Abstract

Superhydrophobicity is a property where water forms a spherical shape due to the surface tension of the substrate. The effectiveness depends on the structure of the surface in combination with compounds/molecules that enable hydrophobicity. The aim of the research work was to investigate the preparation of a superhydrophobic surface of aluminum with good corrosion resistance and self-cleaning properties.

We investigated the influence of the surface roughness after etching with  $\text{CuCl}_2$  and the influence of the perfluorosilane molecule on superhydrophobicity. Changes in the mass of the sample, surface morphology and the influence on wettability were evaluated. The surface was evaluated using a scanning electron microscope. Corrosion protection was tested using standard laboratory tests. The self-cleaning properties and the ability to slow down the formation of ice were also evaluated.

The results confirmed that the superhydrophobic surface prepared by an optimal etching process in  $\text{CuCl}_2$  and modification with perfluorosilane exhibits better anti-corrosion resistance compared to polished aluminum. Surface has self-cleaning properties and slows down the freezing of water on it.

Superhydrophobic properties on aluminum were therefore achieved in a simple, economically acceptable and industrially applicable way, so such surface modification is useful for applications where it is necessary to maintain a clean surface.

## KEYWORDS:

**Superhydrophobicity, aluminium, corrosion resistance, self-cleaning properties**

## Kazalo

1	UVOD .....	9
1.1	Motivacija za raziskavo .....	9
1.2	Hidrofobnost površine .....	9
2	NAMEN DELA .....	11
3	LITERATURNI PREGLED .....	13
4	CILJI IN HIPOTEZE.....	14
5	TEORETIČNI DEL .....	15
5.1	Uporaba aluminija in zlitin za različne aplikacije.....	15
5.2	Pomembne lastnosti aluminija .....	15
5.3	Korozija.....	16
5.3.1	Nastanek kislega dežja in vpliv na korozijo .....	17
5.3.2	Korozija aluminija .....	17
5.3.3	Pasivacija površine aluminija .....	18
5.4	Superhidrofobnosti v naravi.....	18
5.4.1	Teorija superhidrofobnosti.....	19
5.4.2	"Cassie-Baxter" in "Wenzelova enačba" .....	20
5.4.3	Drsenje kapljice po podlagi .....	23
5.5	Tvorba superhidrofobne površine .....	23
5.6	Uporaba superhidrofobnosti.....	25
6	EKSPERIMENTALNI DEL.....	27
6.1	Material, reagenti in ostale kemikalije.....	27
6.2	Priprava površine aluminija .....	27
6.3	Jedkanje aluminija in modifikacija s FAS-10 .....	28
6.4	Metode za karakterizacijo površine .....	29
6.5	Vrednotenje koroziskske odpornosti .....	30
6.6	Test samočistilnosti površine .....	30
6.7	Test zamrzovanja/taljenja .....	31
7	REZULTATI .....	32

7.1 Vpliv koncentracije jedkanja na grobost površine aluminija.....	32
7.2 Vpliv modifikacijske spojine na hidrofobnost površine .....	38
7.2.1 Kontaktni koti vodnih kapljic .....	38
7.3 Analiza površine z vrstičnim mikroskopom .....	39
7.4 Protikorozijska odpornost vzorcev v simulirani raztopini kislega dežja .....	40
7.4.1 Elektrokemijske lastnosti.....	40
7.4.2 Test v slani, vlažni komori.....	42
7.5 Učinek samočistilnosti superhidrofobne površine .....	43
7.6 Vpliv superhidrofobnosti na zmrzovanje in taljenje .....	45
8 RAZPRAVA.....	46
8.1 Vpliv jedkanja na superhidrofobne lastnosti.....	46
8.2 Vpliv modifikacijske spojine na hidrofobnost.....	46
8.3 Vzdržljivost in korozijske lastnosti vzorcev .....	46
8.4 Samočistilnost .....	47
8.5 Vpliv superhidrofobnosti na zmrzovanje in taljenje .....	47
9 ZAKLJUČEK .....	48
10 LITERATURA .....	49
Prispevek avtorjev in mentorjev .....	51
Financiranje raziskave .....	51
Konflikt interesov .....	51
PRILOGE.....	52
Opis pomembnejših uporabljenih metod .....	52
Vrstični elektronski mikroskop.....	52
Potenciodinamske meritve .....	52
BIBLIOGRAFIJA ZUNANJEGA MENTORJA.....	53

## Kazalo slik

<i>Slika 1. Shematski potek dvostopenjske priprave superhidrofobne površine aluminija.</i> .....	11
<i>Slika 2. Shematski potek raziskovanja in izvedbe eksperimentalnega dela.</i> .....	12
<i>Slika 3. Shema vzroka za nastanek kislega dežja v atmosferi.</i> .....	17
<i>Slika 4. Superhidrofobne lastnosti na površini rastlinskih listov.</i> .....	18
<i>Slika 5. Grafična ponazoritev Youngove enačbe.</i> .....	20
<i>Slika 6. Skica kontakta kaplje s podlago v a. Wenzlovem in b. Cassie-Baxterjevem stanju.</i> ...	22
<i>Slika 7. Prikaz superhidrofobnega učinka strukture mikrostebrov z nanometersko grobostjo.</i> .....	22
<i>Slika 8. Prikaz sil na kapljico na klancu.</i> .....	23
<i>Slika 9. Shema reakcij in vezave molekule fluoroalkil silana na površino kovine.</i> .....	24
<i>Slika 10. Skica vezave molekule fluoroalkil silana</i> .....	25
<i>Slika 11. Shema delovanja samočistilnosti na superhidrofobni površini.</i> .....	26
<i>Slika 12. Posnetek pripravljenih raztopin z različnimi koncentracijami CuCl<sub>2</sub>.</i> .....	32
<i>Slika 13. Posnetek površine aluminija pred jedkanjem in po njem v 0,5 M raztopini CuCl<sub>2</sub>.</i> ..	33
<i>Slika 14. Sprememba mase aluminija po jedkanju z različnimi koncentracijami CuCl<sub>2</sub>.</i> .....	33
<i>Slika 15. Sprememba topografije površine brušenega aluminija in po jedkanju z različnimi koncentracijami CuCl<sub>2</sub>.</i> .....	35
<i>Slika 16. Grobost površine (S<sub>a</sub>) jedkanega aluminija z različnimi koncentracijami CuCl<sub>2</sub>.</i> ...	36
<i>Slika 17. Omočljivost površine brušenega aluminija in aluminija po jedkanju z različnimi koncentracijami CuCl<sub>2</sub>.</i> .....	37
<i>Slika 18. Omočljivost površine brušenega aluminija in aluminija po jedkanju z različnimi koncentracijami CuCl<sub>2</sub>.in modifikaciji s FAS.</i> .....	38
<i>Slika 19. SEM/EDS-analiza brušene, jedkane in modificirane (jedkan+FAS) površine aluminija.</i> .....	39
<i>Slika 20. Potenciodinamske polarizacijske krivulje brušenega, jedkanega in modificiranega aluminija (jedkan+FAS).</i> .....	41
<i>Slika 21. Posnetki površine brušenega, jedkanega in modificiranega aluminija (jedkan+FAS) pri različnih časih testiranja v slano-vlažni komori.</i> .....	42
<i>Slika 22. Prikaz samočistilnega učinka na brušeni (levi stolpec) in modificirani (jedkani + FAS) površini (desni stolpec) po različnih časih kotaljenja kapljice po površini.</i> .....	44

<i>Slika 23. Spremljanje taljenja kapljice s termo kamero na brušeni (levo) in superhidrofobni površini (desno) po 0 s in po 90 s.</i> .....	45
<i>Slika 24. Raziskovalno delo v laboratoriju (merjenje elektrokemijskih meritev in grobosti površine).</i> .....	51
<i>Slika 25. FIB-SEM/EDS vrstični elektronski mikroskop.</i> .....	52
<i>Slika 26. Sistem za elektrokemijsko testiranje materialov.</i> .....	52

## **Kazalo tabele**

<i>Tabela 1. Podatki linearne polarizacijske upornosti - <math>R_p</math> in gostota korozijskega toka - <math>j_{kor}</math> brušenega, jedkanega in modificiranega aluminija.</i> .....	41
---	----

## 1 UVOD

### 1.1 Motivacija za raziskavo

Nadgrajevanje šolskega znanja, pridobljenega med predavanji fizike, z raziskovanjem v laboratoriju na raziskovalnem inštitutu je za srednješolce velik izviv. Videla sva možnost, da razširiva znanje fizike v zvezi s karakterizacijo in modifikacijo površine aluminija. S tem smo se dotaknili tudi poglavja v fiziki, ki ne spadajo pod obvezna poglavja – površinska napetost.

Vzpostavila sva kontakt z Institutom "Jožef Stefan", ki je največja slovenska raziskovalna organizacija. Eden od njegovih odsekov je Odsek za fizikalno in organsko kemijo, <https://www.ijs.si/ijsw/K3-en/K3>, ki se osredotoča na raziskovanje fizikalno-kemijskih procesov na površinah trdnih snovi, kot sta korozija in heterogena kataliza, kot tudi na sintezo novih spojin.

Predstavili so nama zanimive raziskovalne teme o superhidrofobnih površinah in koroziji zaščiti različnih kovin in zlitin. To je bila za naju zanimiva tema, saj sledi trendom sodobne, trajnostne, okolju sprejemljive površinske zaščite. Poleg tega je teoretično ozadje povezano z drugimi šolskimi predmeti, kot sta matematika in kemija.

Poleg tega bo predstavitev rezultatov na tekmovanju okreplila povezave med različnimi naravoslovnimi raziskovalnimi projekti tudi na drugih šolah, povečala bo obzorje raziskovalnega dela, kar nama bo pomagalo pri izbiri ustreznegra izobraževalnega sistema v prihodnosti doma in v tujini.

### 1.2 Hidrofobnost površine

Kapljice vode v naravi v večini primerov zavzamejo oblike polovične kroglice oziroma površino omočijo. Bolj redko pa zavzamejo obliko krogle, kar izkazuje superhidrofobnost površine. Takšen pojav lahko opazimo na listih lotusa, zato ga imenujemo tudi t.i. lotusov efekt. Zaradi kroglične oblike vode in majhnega kontakta s površino se kapljice vode že pri majhnem nagibu površine odkotalijo s podlage, kar omogoča samočiščenje lotosovih listov.

Dandanes je raziskovanje superhidrofobnosti izjemno zanimivo raziskovalno področje. Takšni materiali imajo boljšo protikorozisko odpornost, omogočajo samočistilnosti površine pred različnimi kontaminacijami, hkrati pa tudi vplivajo na hitrost zamrzovanja na površini.[1–3] Materiale s takšnimi lastnostmi je zaradi njihove široke uporabnosti možno

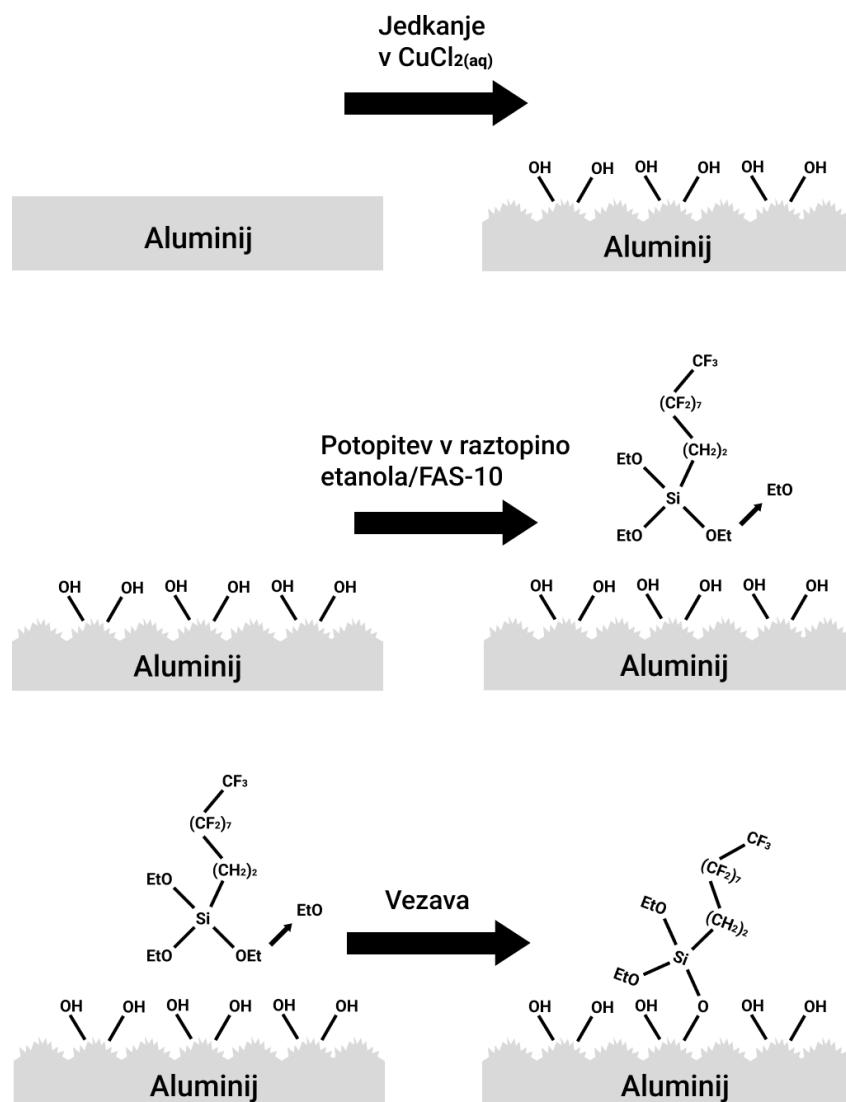
uporabiti za različne aplikacije v industriji kot tudi v vsakdanjem življenju. Materiali s takšnimi površinskimi lastnostmi se uporablajo v tekstilni, letalski, gradbeni in farmacevtski industriji.

Lotusovi listi izkazujejo hidrofobne lastnosti zaradi grobe mikro- in nanostrukturi ter zaradi prisotnih voskov na površini. Z raziskavami poskušamo posnemati naravo, pri čemer površino modificiramo v hierarhično grobost tako na mikro- kot na nanoskali. Površino se lahko tudi modifica s hidrofobnimi molekulami/spojinami. Le-te zmanjšajo prosto energijo površine, kar vpliva na zmanjšano omočljivost površine, in posledično omogočijo zdrs vode po podlagi.[1] S takšnim postopkom priprave površin dosežemo tudi superhidrofobnost na kovinah. Poznamo različne načine pridobivanja superhidrofobnih kovinskih površin. Med pogostejšimi enostavnejšimi in cenovno sprejemljivimi postopki se uporablja dvostopenjska priprava. Prvi korak je t. i. jedkanje površine kovinskega materiala, s čimer pridobimo hierarhično grobost površine. V drugem koraku pa dobljeno površino modificiramo z željeno molekulo/spojino.[3,4] Modificiranje površine je možno izvesti z različnimi molekulami/spojinami, ki se razlikujejo v hidrofobnosti. Njihove hidrofobne lastnosti temeljijo na dolgih verigah, večinoma sestavljenih iz alkilnih  $((CH_2)_xCH_3)$  ali perfluoroalkilnih  $((CF_2)_xCF_3)$  skupin.[2,5,6] Na podlagi znanih podatkov v literaturi se za dosego hidrofobnosti uporablajo oleinske kisline, fluoroalkil silani in alkil silani.[3,4,7] Na hidrofobnost pretežno vplivata dolžina alkilne verige, ki se povečuje z dolžino, in vrsta alkilne skupine na verigi, pri čemer so perfluoroalkilne bolj hidrofobne in tudi oleofobne (zmanjšajo omočljivost površine z nepolarnimi tekočinami).[3,5]

Superhidrofobne prevleke izkazujejo protikoroziske in samočistilne lastnosti in tudi nekatere druge, kot so upočasnitev zamrzovanja.[5,6,8] Toda posamezne korake priprave superhidrofobnih kovinskih materialov je potrebno optimizirati, saj le pod takimi pogoji dobimo željene lastnosti. Le-te pa dosežemo s sistematičnim raziskovanjem posameznih korakov priprave.

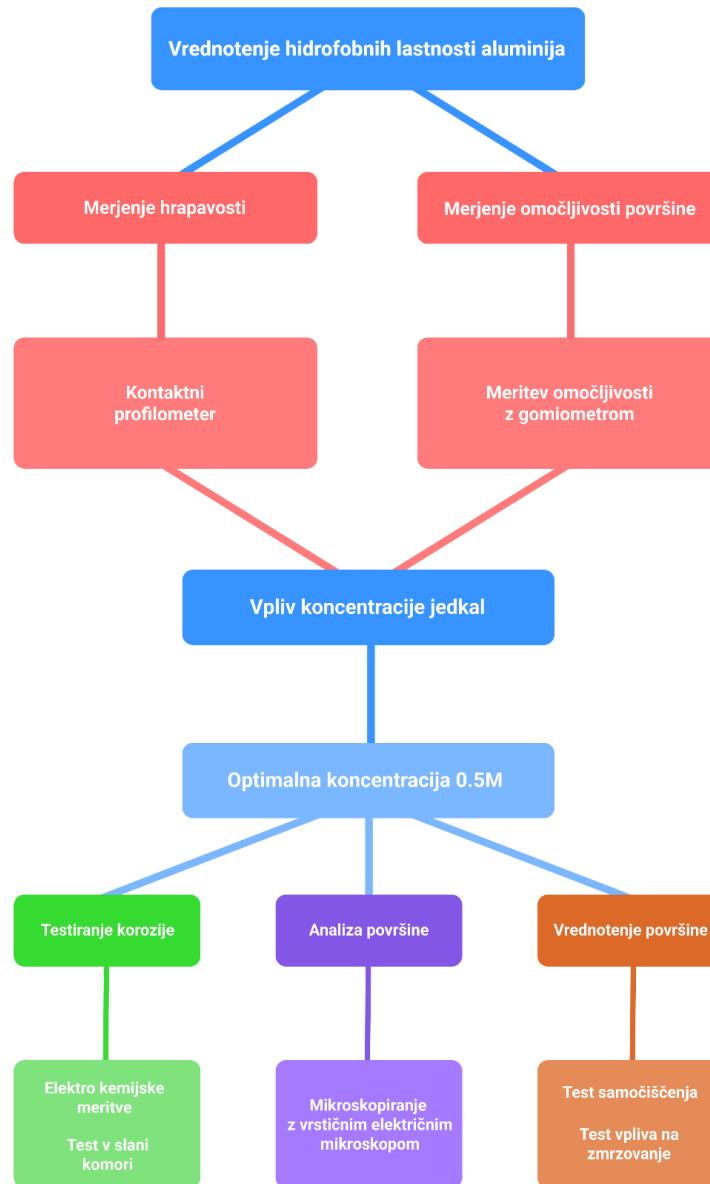
## 2 NAMEN DELA

Namen raziskovalne naloge je preučiti dvostopenjski način priprave superhidrofobne površine aluminija. V prvem koraku bomo spremljali vpliv koncentracije bakrovega (II) klorida na jedkanje površine, v drugem koraku pa bo potekala modifikacija površine z vezavo perfluorsilanske molekule na površino, slika 1.



Slika 1. Shematski potek dvostopenjske priprave superhidrofobne površine aluminija.

Sledita vrednotenje in analiziranje kemijskih in fizikalnih lastnosti površin, slika 2.



Slika 2. Shematski potek raziskovanja in izvedbe eksperimentalnega dela.

Preučili bomo dejavnike, ki vplivajo na superhidrofobnost površine aluminija, in opravili obsežen ter kompleksen preizkus njihovih lastnosti in odpornosti. Spremljali bomo vpliv modifikacije površine na korozionsko odpornost v simulirani raztopini kislega dežja in opravili test v slani, vlažni komori v skladu s standardom, s čimer bomo pridobili realen in kompleksen preizkus lastnosti ter uporabnosti materialov. Preučili bomo tudi vpliv na samočistilne lastnosti in na zmrzovanje vode na površini pri temperaturi pod lediščem.

### 3 LITERATURNI PREGLED

Najpomembnejša pogoja za pripravo superhidrofobne površine kovin sta kombinacija površinske morfologije (mikro- in nano-grobosti površine - hierarhična struktura) in modifikacija z molekulami/spojinami. Priprava površine kovin najpogosteje poteka v več korakih.[3,7] Površino je potrebno jedkati (npr. s plazemskim jedkanjem, angl. plasma etching) ali nanositi superhidrofobne plasti pri nizkem tlaku (angl. chemical vapor deposition), s čimer na površino nanašamo funkcionalizirane molekule z želenimi lastnostmi.[9,10] Zato je takšen postopek priprave pogosto zapleten in zato neprimeren za aplikacije v industriji na večjih vzorcih ter v večjih količinah.

Raziskave so zato usmerjene v sintezo in nanos prevlek na površino podlage. Najboljši učinek superhidrofobnosti dosežemo z nanosom funkcionalno oplaščenih nanodelcev ali s sintezo prevlek, ki vsebujejo velik delež nepolarnih vezi.

Manj zahteven pristop je priprava površine z dvostopenjsko pripravo z jedkanjem in s potopitvijo v raztopine molekul s funkcionalnimi skupinami. Za jedkanje se uporablajo različni kovinski ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ),[8] alkalne (KOH, NaOH) [11,12] in kisle raztopine ( $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).[5,6] Pogosto se uporablajo verige karboksilnih kislin ali organsko modificiranih silanskih alkoxidov,  $\text{R}^*-\text{Si}-(\text{OR})_3$ , pri čemer je  $\text{R}^*$  alkil ali perfluoro funkcionalna skupina.[8,13] V zadnjem času se je število raziskav povečalo predvsem na področju modifikacije površine s silani.[3,9] Takšna molekula se pri nanosu močno veže na proste hidroksilne skupine ( $\text{X}-\text{OH}$ ), prisotne na površini materiala, pri čemer se pri tem tvori močna kovalentna vez med podlago (M) in kisikom na Si vezji ( $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ ). Nastale vezi so močne, zato so molekule močno vezane na podlago, kar omogoča dolgotrajno obstojnost modificirane površine.[8] Takšna vrsta modifikacije je še posebej primerna za kovino, kot je aluminij.

Vendar v literaturi ni možno zaslediti vrednotenja poteka reakcije v odvisnosti od koncentracije  $\text{CuCl}_2$  in korelacije s grobostjo ter izgubo mase. Prav tako v literaturi ne zasledimo vpliva modifikacije tako pridobljene površine s perfluorosilani na korozionske lastnosti v simulirani raztopini kislega dežja. Pomembno je tudi testiranje v skladu s standardi, saj le-tako lahko govorimo o učinkoviti zaščiti površine. Pomembno je tudi poiskati korelacijo med superhidrofobnostjo, samočistilnostjo in zmrzovanjem vode na površini.

## 4 CILJI IN HIPOTEZE

Pred začetkom raziskovalnega dela smo si zastavili naslednje cilje:

- preučiti način priprave superhidrofobnih površin,
- raziskati vpliv jedkanja površine na grobost površine,
- pripraviti superhidrofobne površine aluminija z modifikacijo površine,
- izboljšati korozjsko odpornost aluminija z modifikacijo površine,
- testirati superhidrofobno prevleko v skladu s standardnimi testi,
- testirati samočistilnost superhidrofobnih površin,
- testirati odpornost na vezavo vode pri temperaturah pod lediščem,
- pridobljene raziskovalne rezultate povezati s šolskim znanjem, pridobljenim pri različnih predmetih (fizika, kemija matematika).

Na podlagi zastavljenih ciljev predpostavljamo naslednje hipoteze:

1. Mikro- in nano- struktura površine aluminija je dosežena le ob optimalnem postopku jedkanja.
2. Na ustrezeno jedkano površino se bodo vezale perfluorosilanske molekule.
3. Vzorci z veliko in hierarhično grobostjo bodo izkazovali boljše superhidrofobne lastnosti.
4. Površina aluminija bo po jedkanju z bakrovim (II) kloridom izkazovala boljše protikorozjske lastnosti.
5. Superhidrofobni vzorci bodo izkazovali boljše protikorozjske lastnosti zaradi manjše omočljivosti korozivnega medija.
6. Superhidrofobna površina bo imela lastnosti samočiščenja.
7. Površina bo izkazovala odpornost proti zaledenitvi oz. se bo čas zaledenitve bistveno podaljšal.

## 5 TEORETIČNI DEL

### 5.1 Uporaba aluminija in zlitin za različne aplikacije

Aluminij je najbolj razširjena kovina v zemljini skorji in tretji najbolj razširjen element, takoj za silicijem in kisikom.[14,15] Pridobivajo ga iz boksitne rude, ki vsebuje aluminijev oksid. Aluminij se pogosto uporablja zaradi uporabnih kemijskih in fizikalnih lastnosti. Aluminij v primerjavi z jeklom vzdrži dvakrat večjo udarno silo, ima manjšo gostoto in je bolje korozionsko obstojen kot jeklo. Aluminij je tudi primeren za reciklažo, kar je pomembno pri sodobnih trendih industrije trajnostnega razvoja.[14]

Aluminij se uporablja za različne aplikacije in vse bolj nadomešča druge, manj primerne kovine in zlitine. Dandanes se aluminij uporablja v gradbeništvu, avtomobilski, letalski, ladjedelniški in tudi elektronski industriji. Iz aluminija so narejene ograje, posode, deli avtomobilov, letal, ladij. Uporablja se za konstrukcije električnih omrežij, kot so fotovoltaični sistemi.

### 5.2 Pomembne lastnosti aluminija

#### Površinska obdelava

Površino aluminija najpogosteje obdelamo z brušenjem in poliranjem. V nadaljevanju lahko površino tudi prebarvamo ali odebelimо plast aluminijevega oksida (eloksiранje površine), s čimer izboljšamo korozionsko odpornost.[16]

#### Gostota

Aluminij ima v primerjavi z drugimi kovinami zelo majhno gostoto, saj znaša  $2,70 \text{ g/cm}^3$ , kar je več kot 50 % manjša od gostote železa, ki je  $7,83 \text{ g/cm}^3$ , ali bakra z gostoto  $8,83 \text{ g/cm}^3$ . Majhna gostota omogoča uporabo, kjer je potreben lahek in trden material (letalska in avtomobilska industrija, konstrukcije itn.).

#### Korozionska odpornost

Aluminij je dobro odporen proti koroziji pri atmosferskih pogojih, saj se na površini tvori pasivni film iz aluminijevega oksida  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ki je stabilen pri pH od 4 do 8,5. Bistveno slabše pa je korozionsko odporen v bolj korozivnem okolju, kot je izpostavitev kislemu dežju ali drugim solem, kot je na primer raztopina NaCl (npr. v obmorskih krajih ali na soljenih

cestah v zimskem času). V takšnem primeru aluminij korodira hitreje, kar se najpogosteje opazi v obliki belih pik, ki izkazujejo lokalno napredovanje korozije t. i. jamičaste korozije.[14] Zato je potrebo površino aluminija pred izpostavitvijo takšnim pogojem dodatno zaščititi.

### **Toplotna prevodnost**

Aluminij ima visoko topotno prevodnost, saj količnik topotne prevodnosti znaša 237 W/mK pri temperaturi 25 °C. Zato se pogosto uporablja za proizvodnjo kuhinjskih posod in v živilski industriji.

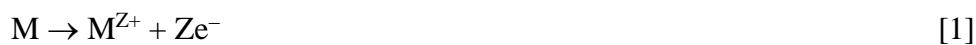
### **5.3 Korozija**

Korozija je destruktivni proces na številnih kovinah in kovinskih zlitinah. Pri tem procesu pride zlasti do poškodbe površine, kar vpliva na izgled površine. Kasneje, po daljši izpostavitvi pa se korozija lahko razširi tudi v notranjost materiala, kar lahko vpliva na zmanjšanje mehanskih lastnosti, zato material postane neuporaben. Pomembni dejavniki, ki vplivajo na korozijo, so vlažnost, temperatura, prisotnost koroziskskega medija, oksidativnih plinov (kisika), biofilma in podobno.[15]

Proces korozije lahko opišemo z reakcijami redukcije in oksidacije, enačbe 1-3.

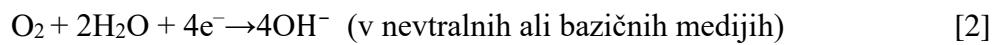
#### **Anodna reakcija:**

Oksidacija:



#### **Katodna reakcija:**

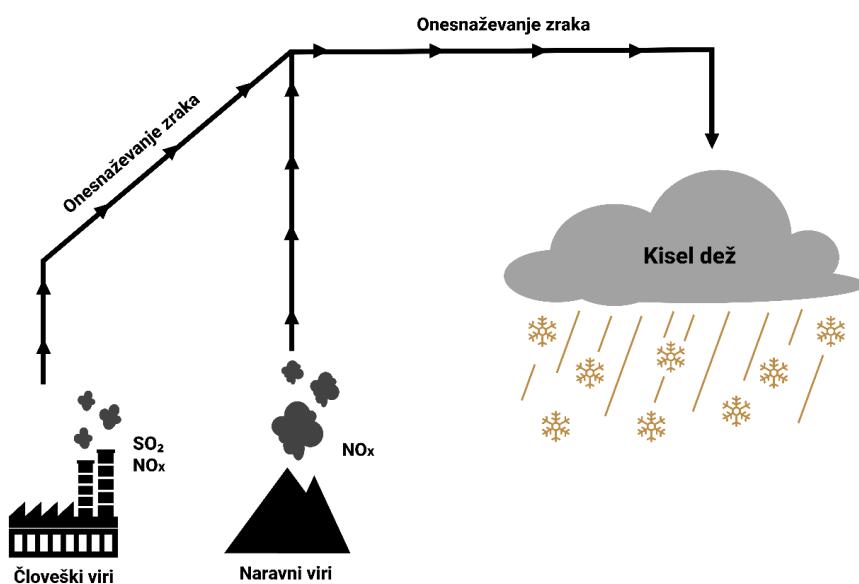
Redukcija:



Na površini kovine se tako vzpostavita dve območji, na anodnem poteka oksidacija kovine iz elementarne oblike v ionsko obliko, na katodi pa redukcija kisika v hidroksidne ione ( $OH^-$ ) ali vodikovih ionovov v elementarni kisik. Kovina v ionski obliku reagira z ioni, prisotnimi v koroziskem mediju, in se tvorijo koroziski produkti.[14,15]

### 5.3.1 Nastanek kislega dežja in vpliv na korozijo

Kisel dež je glavni krivec za uničevanje ekosistemov, flore, favne in kovinskih konstrukcij ter skulptur. Vrednost pH kislega dežja je med 4 in 5, kar povzroča razjede v kovinah in sproži korozijske procese. Nastaja predvsem zaradi onesnaževanja ozračja s škodljivimi plini žveplovih in dušikovih oksidov, ki nastajajo pri uporabi fosilnih goriv. Iz njih se v ozračju tvorita predvsem dušikova (III) in žveplova (IV) kislina, slika 3. Le-ti vplivata na znižanje pH vrednosti dežja, kar zvišuje korozivnost takšnega dežja zlasti na kovinah, ki niso stabilne pri nizkem pH. To velja tudi za aluminij, saj je pasivna plast obstojna le do  $\text{pH} \approx 4$ , pri nižjih vrednostih pa korozija izraziteje napreduje.



Slika 3. Shema vzroka za nastanek kislega dežja v atmosferi.

### 5.3.2 Korozija aluminija

Aluminij je v splošnem dobro odporen proti koroziji zaradi tvorbe oksidne pasivne plasti na površini kovine, kadar je v stiku z zrakom in vlago. Takšnemu postopku samozaščite kovine pravimo pasivacija. Slabše je korozijsko obstojen tudi v medijih, kjer so prisotni kloridni ioni (na primer v slanih okoljih, kjer je prisoten NaCl). V takšnih okoljih zelo pogosto poteka t.i. jamičasta korozija (ang. pitting corrosion). Pri koroziji aluminija poteka reakcija redukcije in oksidacije podobno kot pri drugih kovinah, enačbe 4-6:



V večini primerov je korozija reakcija z vodo in poteka po spodnji enačbi:



### 5.3.3 Pasivacija površine aluminija

Za povečanje korozjske odpornosti (pasivacije površine) se uporablja različne konverzjske prevleke, v preteklosti zlasti kromatne konverzjske prevleke. Pomanjkljivost tovrstnih prevlek je njihova izjemna škodljivost za okolje zaradi heksavalentnih kromovih  $\text{Cr}^{6+}$  ionov. Kromovi heksavalentni ioni lahko vplivajo na zdravje ljudi, saj so dokazano karcinogeni in mutageni.[17,18] Zaradi kromove toksičnosti se v zadnjih letih raziskave nagibajo k uporabi alternativ kromatnih prevlek. Od leta 2006 v Evropski uniji (EU) velja zakonodajna regulativa (Restriction of Hazardous Substances (RoHS), direktiva (2002/95/EC), ki omejuje uporabo kromatnih prevlek.[19]

## 5.4 Superhidrofobnosti v naravi

Superhidrofobnost najdemo znano tudi pod imenom lotosov efekt, saj prav listi svetega lotosa (lat. *Nelumbo nucifera*) izkazujejo značilno površino z zelo majhno omočljivostjo površine listov. Kapljice na listih tvorijo sferično obliko, te pa se odkotajo s površine, slika 4.[1,20]



Slika 4. Superhidrofobne lastnosti na površini rastlinskih listov.

Podbne lastnosti izkazujejo tudi listi nekaterih drugih rastlin, npr. zelja in graha, pri živalih pa se izkažejo imenovane lastnosti na perju labodov. Rastline in živali dosežejo učinek superhidrofobnosti s kombinacijo mikro- in nanostruktur na površini lista in s hidrofobnimi voski na površini, ki zmanjšajo površinsko energijo.

V skupino superhidrofobnih površin uvrščamo površine z zelo majhno omočljivostjo, kar se izkazuje s kontaktnim kotom vode, večjim kot  $150^\circ$ .[20–23] Sicer je ta definicija razširjena na podlagi t.i. kota zdrsa (angl. receding angle), ki izkazuje naklon vzorca, preden kapljica na površini zdrsi s površine. Tako površino uvrščamo v skupino superhidrofobih površin, če je kot zdrsa manjši od  $10^\circ$ , saj le-tako lahko pričakujemo učinkovito samočistilne lastnosti.

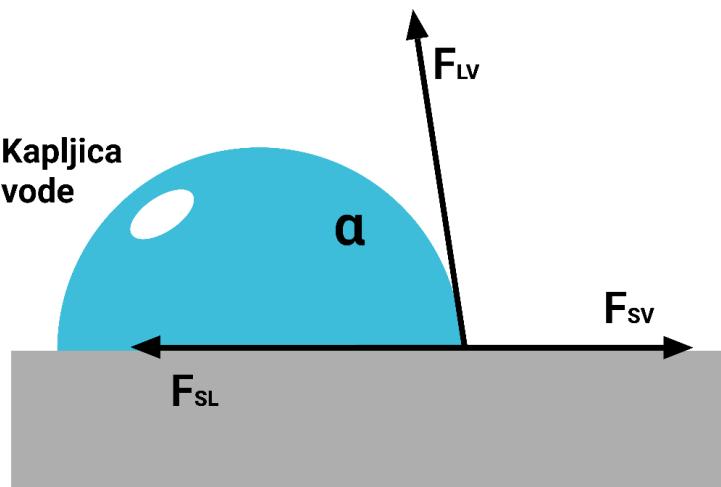
#### 5.4.1 Teorija superhidrofobnosti

Superhidrofobnost je posledica interakcij med površinskimi silami. Zato nastane površinska napetost, ki je posledica interakcije med vodo oz. tekočino in okoljem. Merimo jo kot energijo na enoto površine [ $J/m^2$ ] ali pa silo na enoto dolžine [ $N/m$ ]. Ker ima krogla oziroma sferična oblika najmanjšo površino, vse kaplje vode težijo k tej obliki, da čim bolj zmanjšajo svojo energijo na površini. V naravi pa kaplje vode na površini zavzamejo drugačno obliko, saj na njih poleg površinske napetosti vplivata tudi gravitacija in sila površine.

Če je sila površinske napetosti večja kot sila gravitacije, potem bo kaplja zavzela bolj sferično obliko, če pa bo večja sila gravitacije, potem jo bo sila bolj »pritisnila k tlom« (kapljica se splošči). Zato je površinska napetost bolj izrazita pri majhnih kapljicah.[1]

V primeru, da kapljica na ravni podlagi miruje, vemo, da so vse sile v ravnotesju (1. Newtonov zakon), in sicer sila med tekočino in plinom (ozračjem)  $F_{lv}$ , sila med površino in tekočino  $F_{sl}$  ter sila med površino in plinom  $F_{sv}$ . Glede na ravnotežje teh sil sklepamo, ali bo kapljica zavzela obliko krogle, polkrogle ali pa bo tvorila film. Če kaplja miruje na površini, ima na stiku vseh treh sil kot, ki je definiran kot med ravnino in tangento na krožnici pri stiku s površno. Razmerje vseh treh sil ponazarja Youngova enačba [7]:

$$\cos\alpha = \frac{(F_{sv} - F_{sl})}{F_{lv}}. \quad [7]$$



Slika 5. Grafična ponazoritev Youngove enačbe.

V primeru, da imata sili med podlago in plinom,  $F_{sv}$ , ter med podlago in tekočino,  $F_{sl}$ , enako velikost, je vrednost kosinusa kota  $\alpha$  enaka 0, tako je kot  $\alpha$  enak  $90^\circ$ . Kot  $90^\circ$  torej predstavlja mejo med hidrofobnostjo (tvorjenjem sfere) in hidrofilnostjo (tvorjenjem filma). Takšen model je primeren za popolnoma ravne površine, pri superhidrofobnosti pa je potrebna precejšnja grobost materiala, kar močno oteži računanje ravnotežja glede na Youngovo enačbo.[24] Zato se za opis uporabljajo tudi drugi modeli, ki bolje opisujejo stanje kapljice na površini.

#### 5.4.2 "Cassie-Baxter" in "Wenzelova enačba"

Superhidrofobnost na grobih površinah lahko bolje opišemo z dvema različnima enačbama, in sicer s "Cassie-Baxter" in z "Wenzelovo enačbo". Obe enačbi oz. stanji temeljita na principu Youngove enačbe. Pri grobi površini prostorskega modela nastane ogromno različnih kontaktnih kotov, ki jih kapljica naredi, saj gre čez vrhove in doline kotov. Za boljši opis uporabimo pristop, ki vključuje spremembo proste energije površine pri majhni razdalji, ki jo meja kapljice naredi.

Ko tromeja oz. meja kapljice med plinom, tekočino in podlago naredi majhno spremembo, zamenja mejo med podlago in plinom za mejo med tekočino ter podlago, zato je sprememba v prosti energiji površine enaka  $(F_{sl}-F_{sv})\Delta A$ , pri čemer  $\Delta A$  predstavlja premik meje kaplje. Meja med tekočino in plinom se zaradi tega podaljša za  $F_{lv} \times \cos\alpha$ . Tako je sprememba proste energije okolja ob spremembni meje med podlagami enaka  $\Delta F$ , enačba 8.[1]

$$\Delta F = (F_{sl}-F_{sv})\Delta A + F_{lv}\cos\alpha\Delta A \quad [8]$$

Ob predpostavki, da je na površini ravnotežje sil, potem velja, da je  $\Delta F = 0$ . Ker enačba opisuje le majhen del celotne kaplje vode (le del kapljice, ki je v stiku površino), predpostavimo, da je ta za določanje spremembe proste energije v okolici kaplje nepomembna in lahko vrednosti zanemarimo.

Na grobi hidrofobni podlagi lahko kaplja vode zavzame dve skrajni stanji (dva robna pogoja), in sicer

- i) kaplja zajame vse celoten volumen v grobi strukturi ali
- ii) lahko pa se dotika le vrhov grobe strukture, kar omogoča, da se pod vrhovi ujamejo žepki zraka.

V prvem primeru govorimo o Wenzlovem stanju kaplje, slika 6. V tem primeru v enačbo 8 dodamo faktor  $r$ , ki predstavlja, za kolikokrat večjo površino ima groba podlaga od popolnoma gladke podlage. Faktor  $r$  ne upoštevamo v delih enačbe, ki vključuje  $F_{lv}$ , saj površinska napetost ni odvisna od grobosti površine, enačba 9.

$$\Delta F = (F_{sl} - F_{sv})r\Delta A + Flv \cos \alpha \Delta A \quad [9]$$

Če predpostavimo ravnotežje sil na površini, potem je kosinus kontaktnega kota v Wenzlovem stanju enak spodnji enačbi 10:

$$\cos \alpha w = r \cos \alpha \quad [10]$$

Pri Wenzelovi enačbi faktor  $r$  poveča učinek na superhidrofobnost pri kotih  $\alpha$ , večjih od  $90^\circ$ . V Wenzlovem stanju so tako predvsem tekočine, ki se kondenzirajo na superhidrofobnem materialu.

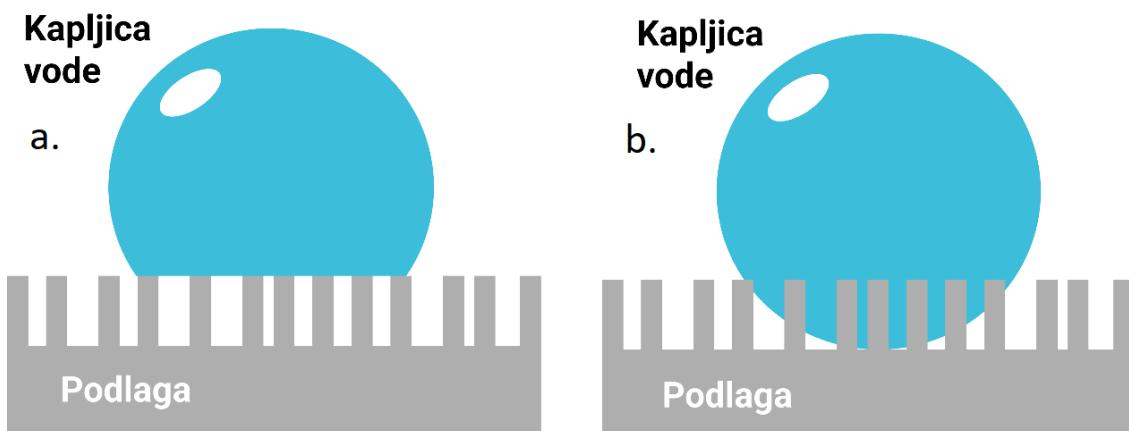
Nasprotno za kapljice, ki jih nanesemo na podlago, v splošnem velja, da so vsaj na začetku na podlagi v Cassie-Baxterjevem stanju. Pri tem stanju ob povečani grobosti predpostavimo, da se tekočina dotika le še vrhov grobih površin, pod seboj pa pušča žepke zraka, slika 6a. Če kontaktna meja napreduje za  $\Delta A$ , potem je le del podlage v kontaktu s tekočino -  $f_s \Delta A$ , ostala površina pa postane meja med tekočino in okoljem -  $(1-f_s \Delta A)$ . Obe predpostavki lahko vstavimo v enačbo 9 in dobimo enačbo 11

$$\Delta F = (F_{sl} - F_{sv})f_s \Delta A + (1-f_s) \Delta A F_{lv} + Flv \cos \alpha \Delta A \quad [11]$$

V ravnotežju torej velja enačba 12:

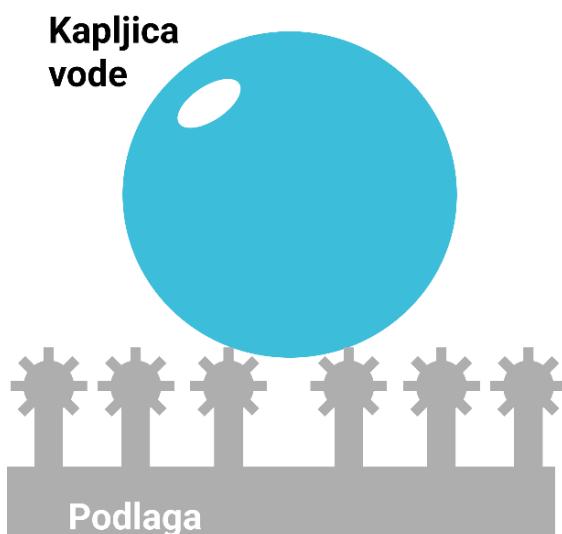
$$\cos \alpha_{cb} = fs \cos \alpha - (1-fs). \quad [12]$$

V to enačbo torej ni vključen faktor grobosti površine, vendar le-ta posredno vpliva na kontaktni kot  $\alpha$ . Cassie-Baxterjevo stanje je energijsko bolj stabilno stanje. Cassie-Baxterjevo stanje je značilno za kaplje, ki jih na površje nanesemo, slika 6b.



Slika 6. Skica kontakta kaplje s podlago v a. Wenzlovem in b. Cassie-Baxterjevem stanju.

V realnem okolju je možno tudi, da sta pri kaplji na hidrofobni površini prisotna Cassie-Baxterjevo stanje in Wenzlovo stanje. Primer je struktura mikro »stebrov«, ki je na površini groba še na nanoskali, slika 7.

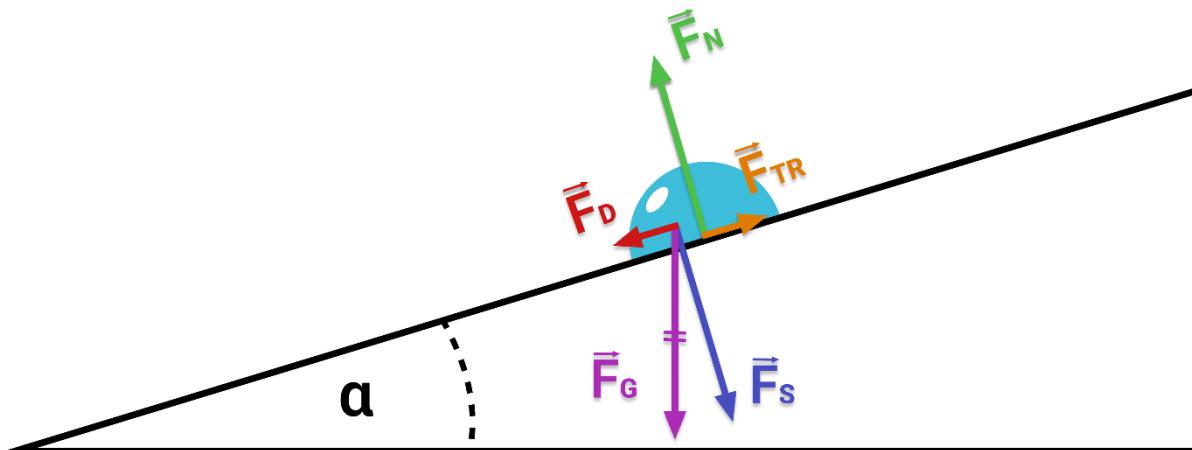


Slika 7. Prikaz superhidrofobnega učinka strukture mikrostebrov z nanometersko grobostjo.

Iz zgornjih dejstev lahko sklepamo, da ima kompleksna topografija oziroma grobost površine največji vpliv na superhidrofobnost površin. Zato je pri pripravi superhidrofobnih površin potrebno stremeti h grobosti na mikro (stebrih) in nano skali [1].

#### 5.4.3 Drsenje kapljice po podlagi

Sposobnost drsenja s podlage je pomembna lastnost superhidrofobnih površin, saj drsni kot znatno izkazuje sposobnost samočistilnih površin. Drsne kote merimo s  $5 \mu\text{L}$  vodno kapljico, ki jo položimo na površino podlage, nato pa podlago nagibamo, dokler se kaplja ne premakne. Rezultat meritve poda sposobnost drsenja kaplje po podlagi. Na natančnost meritev drsnega kota vplivajo zunanji dejavniki, kot so vibracije, veter.[1] Na sliki 8 so prikazane sile, ki delujejo na kapljico na klancu. Sila gravitacije,  $\vec{F}_g$ , se razstavi na komponenti dinamične,  $\vec{F}_d$ , in statične,  $\vec{F}_s$ , sile. Sila normale,  $\vec{F}_N$ , predstavlja pravokotno komponento podlage, medtem kot  $\vec{F}_{tr}$  predstavlja silo trenja. V primeru, ko kapljica enakomerno drsi po klancu sta dinamična sila in sila trenje nasprotno enaki.



Slika 8. Prikaz sil na kapljico na klancu.

#### 5.5 Tvorba superhidrofobne površine

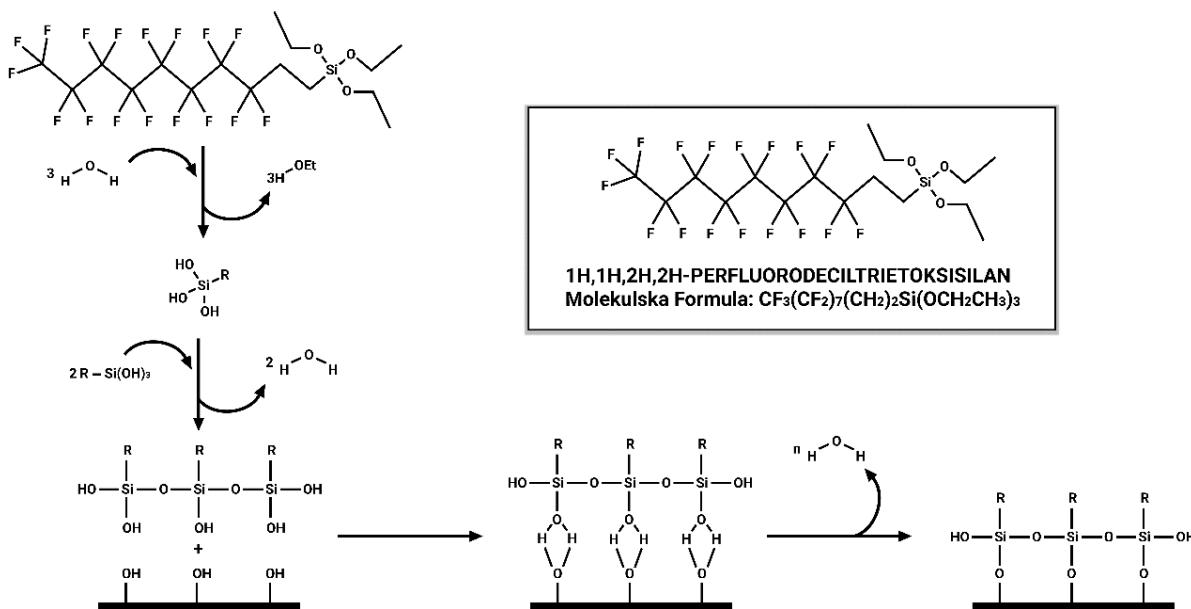
Poznamo različne metode priprave superhidrofobnih površin, ki jih pripravimo s posebnimi tehnikami, kot so litografija, lasersko obdelava površin, nanos prevlek z modificiranimi nanodelci in podobno. Ena izmed enostavnejših metod sta jedkanje in površinska modifikacija s hidrofobno spojino. Za pripravo takšne superhidrofobne površine porabimo od 30 minut do 1 ure. Takšna metoda je v primerjavi z drugimi cenovno ugodna in uporabna za industrijsko proizvodnjo, saj lahko v enakem času pripravimo več vzorcev/površin.[1,21–23,25]

Namen jedkanja je, da se na površini pridobi ustrezna hierarhično groba struktura, primerna za nadaljnjo modifikacijo, pri čemer se tvori hidrolizirana oksidna plast ( $M-OH$ ), slika 9.[22] Splošna substitucija, enačba 13:



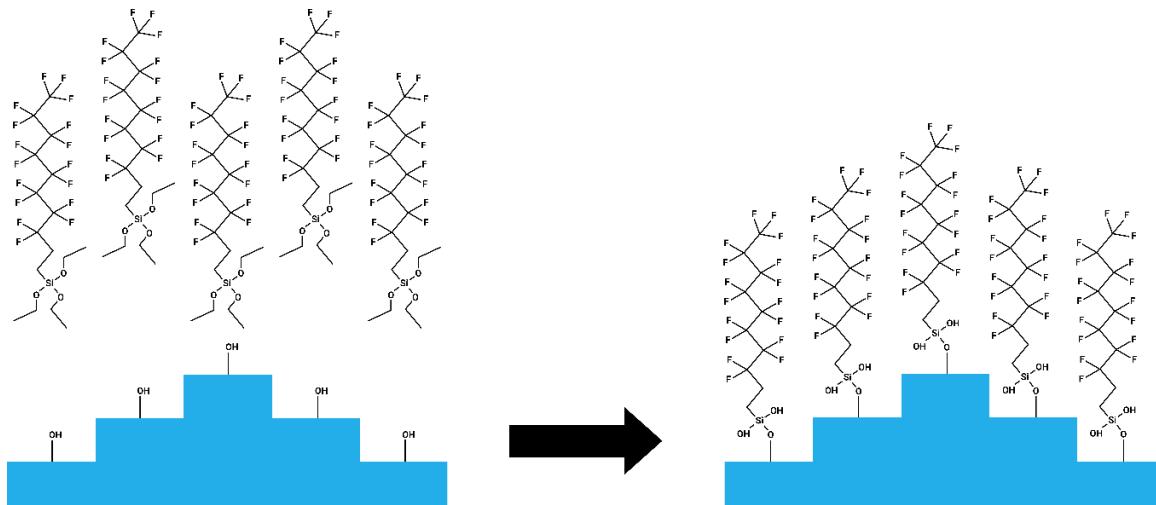
[13]

Za modifikacijo kovinske površine uporabimo molekulo/spojine, ki zmanjša prosto energijo površine (angl. surface free energy). Pri tem se uporabljam molekule z dolgimi alkilnimi verigami, sestavljenimi iz  $CH_3$  ali perfluoroalkilnimi  $CF_3$  skupin. Modifikacije spojin, ki vsebujejo fluoridne alkilne verige, praviloma izkazujejo večjo hidrofobnost kot alkilne verige.[8,10] Poleg vrste alkilne skupine na hidrofobne lastnosti vpliva tudi dolžina verige. Praviloma se z dolžino verige hidrofobne lastnosti povečuje, saj so daljše alkilne verige bolj hidrofobne od krajsih.[6,13] Modifikacija materiala je mogoča z velikim številom različnih spojin. V literaturi zasledimo uporabo t.i. FAS – fluoroalkil silanov. Ti so sestavljeni iz silanskega ogrodja in dolge alkilne verige ( $CF_3$ ), ki omogoča hidrofobne lastnosti. Mehanizem reakcije fluoroalkil silanov s hidratizirano površino aluminija je prikazana na sliki 9.



Slika 9. Shema reakcij in vezave molekule fluoroalkil silana na površino kovine.

Pri vezavi molekule na površine pride do kondenzacije vode, s čimer se molekula na površino veže kovalentno (vez Al–O–Si). Zaradi dolgih verig se tvori struktura, pri čemer so dolge verige (nepolarni deli molekul) obrnjeni navzven, kar pomembno vpliva na omočljivost površine, slika 10.



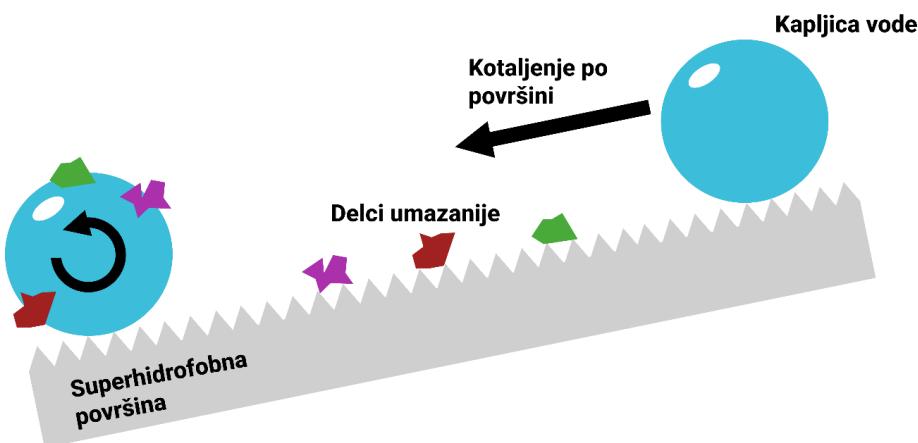
Slika 10. Skica vezave molekule fluoroalkil silana in vzpostavitev strukture na površini kovine.

## 5.6 Uporaba superhidrofobnosti

Superhidrofobnost je pomembna lastnost za številne materiale, saj takšna površina izkazuje številne uporabne lastnosti.

### a) Samočistilnost (angl. roll-off effect)

Superhidrofobne prevleke so zanimive zaradi samočistilnosti, kar je posledica učinka kotaljenja vodne kapljice (angl. roll-off effecta). Pri tem pojavu kapljica na superhidrofobni podlagi zdrsi oz. se skotali s podlage, pri tem pa na poti pobira umazanijo s površine podlage. Mehanizem si lahko predstavljamo kot snežno kepo, ki se kotali po pobočju in s sabo odnaša vse več snega, le da v primeru samočistilnosti kapljica odnaša vse več nečistoče, slika 11.



Slika 11. Shema delovanja samočistilnosti na superhidrofobni površini.

### b) Zamrzovanje vode na SHS

Vodna kapljica se pri temperaturi pod lediščem na superhidrofobnih površinah obnaša bistveno drugače kot voda na hidrofilnih oziroma nehidrofobnih površinah. Znano je, da se zaradi manjšega stika vodne kapljice s podlago, poveča čas, potreben za zamrznitev le-te na površini. Razlog je v prenosu toplote med vodo, površino in zrakom. Energija, potrebna za zamrznitev kaplje vode, je enaka seštevku izgube toplote skozi zrak in skozi površino, na kateri se nahaja. Energija  $Q$  je torej premosorazmerna s stično površino kapljice s podlago in zrakom ter jo lahko opišemo z enačbo 14:

$$Q = \frac{\lambda_{al} \cdot S_{(Al)} \cdot \Delta T \cdot t}{d_1} + \frac{\lambda_{zrak} \cdot S_{(zrak)} \cdot \Delta T \cdot t}{d_2}. \quad [14]$$

Toplotna prevodnost za zrak:  $\lambda_{(zrak)} = 0,024 \text{ W/mK}$

Toplotna prevodnost za aluminij:  $\lambda_{(Al)} = 205 \text{ W/mK}$

Toplotna prevodnost zraka  $\lambda_{(zrak)}$  je torej kar 8500-krat manjša kot  $\lambda_{(Al)}$ , zato jo lahko v enačbi zanemarimo. Iz enačbe torej sledi, da se bo čas zamrzovanja izraziteje podaljšal, če bomo zmanjšali stično površino kapljice z aluminijem. Torej v primeru sferične oblike kapljice, kadar je na superhidrofobni površini, je stična površina minimalna, zato voda potrebuje dlje časa za zamrznitev.[25,26]

## 6 EKSPERIMENTALNI DEL

### 6.1 Material, reagenti in ostale kemikalije

- Vzorci aluminija Al, velikosti  $4 \times 4$  cm, debelina 1 mm, proizvajalec GoodFellow, Anglija.
- Bakrov (II) klorid heksahidrat, čistost: min. 99 %, proizvajalec: Zorka Šabac, formula:  $\text{CuCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ .
- 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodeciltrietoksilan (FAS-10), čistost: 97 %, proizvajalec: Fluorochem, molekulska formula:  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{F}_{17}\text{O}_3\text{Si}$ , CAS št.: 10194-16-4.
- Etanol, čistost: 99,9 %, proizvajalec: Carlo Erba, Formula  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , CAS št.: 64-17-5.
- Natrijev klorid, čistost: >99.8 %, proizvajalec: Sigma-Aldrich, formula: NaCl, CAS št.: 7647-14-5.
- $\text{H}_2\text{O}$ , deionizirana, filter: Milli-Q.

Pri delu v laboratoriju smo upoštevali navodila za varno delo s kemikalijami. Uporabljali smo zaščitno varovalno delovno opremo in upoštevali priporočila iz varnostnih listov posameznih kemikalij. Odpadne kemikalije smo združevali v odpadno posodo, v kateri so ustrezno hranjene za nadaljnjo predelavo.

### 6.2 Priprava površine aluminija

Površino vzorcev aluminija smo pred uporabo zbrusili z brusilnim strojem LaboPol-6 (Struers) z brusilnimi papirji podjetja Struers, gradacije 2400 in 4000, s hitrostjo vrtenja 300 obratov na minuto. Brušenje je potekalo v prisotnosti vode, s čimer preprečimo lokalno pregrevanje aluminija in povečamo učinkovitost brušenja. Brušenje je potekalo do pridobljene enakomerne površine oziroma da na površini ni bilo vidnih raz ali drugih napak. Vzorce smo sprali z deionizirano vodo, potopili v etanolu in čistili 5 minut v ultrazvočni kopeli, s čimer smo odstranili morebitne nečistoče na površini. S takšnim postopkom priprave aluminijeve površine smo dobili enakomerno in čisto površino, kar nam je omogočalo dobro ponovljivost rezultatov.

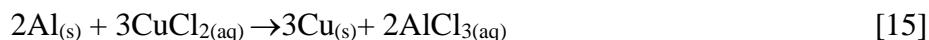
### 6.3 Jedkanje aluminija in modifikacija s FAS-10

Jedkanje aluminija je potekalo s potopitvijo v raztopino  $\text{CuCl}_2$  za 30 sekund. Jedkanje je potekalo pri različnih koncentracijah  $\text{CuCl}_2$  (0,1; 0,25; 0,5; 0,75 in 1 M). Po jedkanju smo vse vzorce temeljito sprali z deionizirano vodo, da smo s površine odstranili nevezane produkte reakcije. Vzorci so bili posušeni s kompresiranim dušikom. Po jedkanju in čiščenju smo jih modificirali s potopitvijo v 1 % (m/m) alkoholno raztopino FAS-10.

#### a) Jedkanje z bakrovim (II) kloridom

Jedkanje z bakrovim (II) kloridom je potekalo 30 s pri sobnih pogojih pri izbranih koncentracijah raztopine  $\text{CuCl}_2$ .

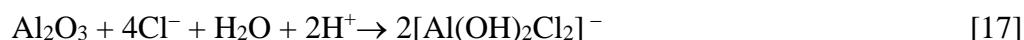
Potek reakcije na površini aluminija lahko opišemo z enačbo 15:



Ob tej reakciji poteka tudi hidroliza bakrovih (II) ionov, kar vpliva na znižanje pH vrednosti  $\text{CuCl}_2$  raztopine, enačba 16:



Pri tem se površina aluminija prekrije s tanko plastjo oksida. Pri reakciji sodelujejo tudi kloridni ioni, ki vplivajo na zmanjšano stabilnost pasivnega filma aluminijevega oksida, zato aluminij intenzivneje reagira z bakrovimi ioni. Reakcijo lahko opišemo kot enačba 17:



Zaradi znižanja pH vrednosti raztopine vzporedno nastaja vodik, enačba 18:



## 6.4 Metode za karakterizacijo površine

### a) Kontaktni profilometer

Topografijo površine vzorcev smo ovrednotili s kontaktnim profilometrom DektakXT, Brucker, Nemčija. Merili smo površino vzorca  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ , igla z radijem  $2 \mu\text{m}$  je potiskala na površino s silo  $1 \text{ mg}$ . Merili smo grobost brušenega vzorcev aluminija in ga primerjali z jedkanim vzorcem. Iz izmerjene topografije površine vzorca smo razbrali grobost površine vzorca, izraženo kot  $S_a$ .

### b) Merjenje kontaktnega kota

Merjenje kontaktnih kotov smo opravili s tenziometrom Krüss EasyDrop DSA 20E z metodo sedeče kapljice. Naneseni kapljici vode smo določili kontaktni kot s programom Drop Shape. Bazno linijo smo izbrali ročno. Na površino smo kapljico nežno prislonili z iglo  $\phi 50 \mu\text{m}$ . Tako smo tvorili čim manjšo kapljico. Kontaktne kote smo izmerili večkrat na različnih mestih, pri čemer smo pri interpretaciji upoštevali povprečje, tj. aritmetično sredino s standardno deviacijo,  $x \pm \sigma$ .

Aritmetično sredino smo izračunali z enačbo 19:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = \frac{1}{N} (x_1 + \dots + x_N), \quad [19]$$

standardno deviacijo pa z enačbo 20:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}}, \quad [20]$$

kjer je  $N$  število meritev,  $x_i$  vrednost  $i$ -te meritve in  $x$  aritmetična sredina populacije. Meritve smo izvedli v Centru odličnosti – NAMASTE na Institutu »Jožef Stefan«.

### c) Vrstični elektronski mikroskop (FIB/SEM-EDS)

Posnetki brušene, jedkane in modificirane površine aluminija so bili narejeni z vrstičnim elektronskim mikroskopom FIB/SEM-EDS (Helios NanoLab NL650 FEI).

## 6.5 Vrednotenje korozjske odpornosti

### a) Elektrokemijske meritve

Protikorozjsko odpornost smo ovrednotili z elektrokemijskimi meritvami. Primerjali smo protikorozjske lastnosti vzorcev aluminija po brušenju, po jedkanju in po jedkanju ter modifikaciji površine s FAS-10.

Elektrokemijske meritve so bile izvedene v trielektrodnem sistemu v standardni celici za določanje korozije (Corrosion Cell Kit, model K0047, volumen 1 L, EG&G) pri 25 °C.

Za delovno elektrodo smo uporabili teflonski nosilec (model K0105 Flat Specimen Holder Kit, EG&G) z izpostavitvijo površine vzorca korozivnemu mediju  $0,950 \text{ cm}^2$ . Kot korozivni medij je bila uporabljenha simulirana raztopina kislega dežja s pH = 5. Kot referenčno elektrodo smo uporabili nasičeno srebro/srebro kloridno elektrodo Ag/AgCl, kot protielektrodo pa ogljikovo elektrodo. Elektrokemijske meritve so bile izmerjene z uporabo Autolab PGSTAT M204 (Metrohm Autolab, Utrecht, Nizozemska) potentiosata/galvanostata, ki je bil krmiljen s programsko opremo Nova 2.1.

Potenciodinamske meritve so bile izvedene s hitrostjo spreminjanja potenciala 1 mV/s, ki ga pričnemo snemati 250 mV bolj negativno od izmerjenega  $E_{\text{kor}}$ . Potencial nato povečujemo v anodni smeri. Korozjski parametri, korozjski potencial in gostota korozjskega toka,  $j_{\text{kor}}$ , so bili določeni z uporabo Taflove analize.

### b) Test v slano-vlažni komori

Izbrani vzorci, brušen aluminij, jedkan aluminij in modificiran aluminij, so bili testirani v slano-vlažni komori (ASCOTT, Velika Britanija), ki je delovala v skladu s standardom ASTM B117. pH raztopine NaCl ( $50 \pm 1 \text{ % g/L}$ ). Temperatura v komori je bila nastavljena na  $35 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Test je trajal 7 dni. Izgled vzorcev smo spremljali ob izbranih urah (1 h, 24 ur in 168 h) in jih fotografirali z digitalnim fotoaparatom.

## 6.6 Test samočistilnosti površine

Na površino vzorcev je bila nanešena plast grafitnih nanodelcev. Na površino vzorcev je nato kapljala voda, čiščenje površine (odstranjevanje nanodelcev) in spremembu izgleda površine sta bili okarakterizirani s kamero.

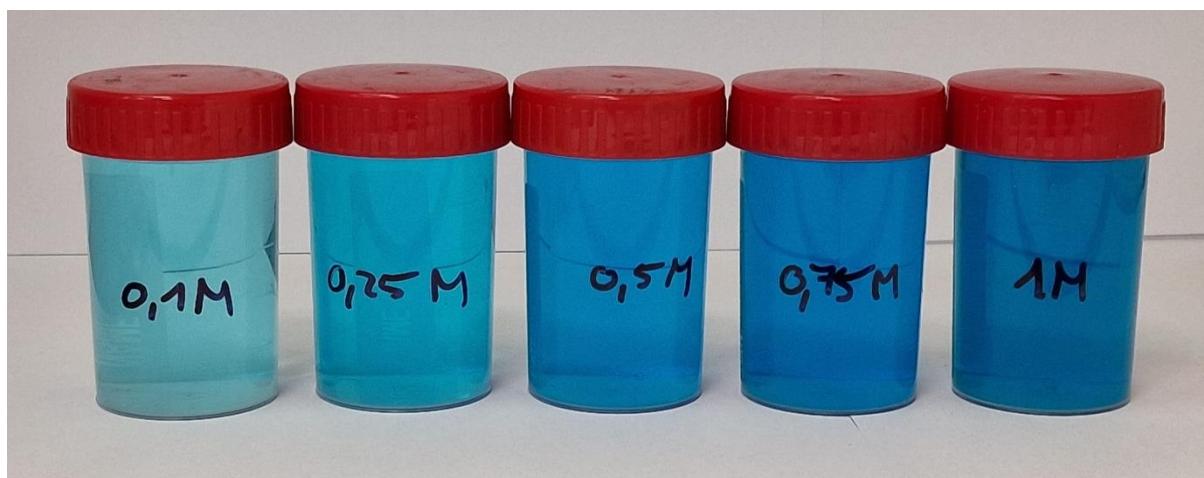
## 6.7 Test zamrzovanja/taljenja

Test zamrzovanja/taljenja je bil izveden s kapljicami vode na površini vzorca in z izpostavitvijo v zamrzovalni skrinji za eno uro pri temperaturi  $-20^{\circ}\text{C}$ . Vzorce smo nato vzeli iz skrinje in jih pustili pri sobni temperaturi. S termokamero smo spremljali potreben čas za taljenje ledu.

## 7 REZULTATI

### 7.1 Vpliv koncentracije jedkanja na grobost površine aluminija

Raztopine CuCl<sub>2</sub> so modro obarvane, saj je bakrov klorid dobro topen v vodi. Intenziteta barve se s koncentracijo povečuje, slika 12.

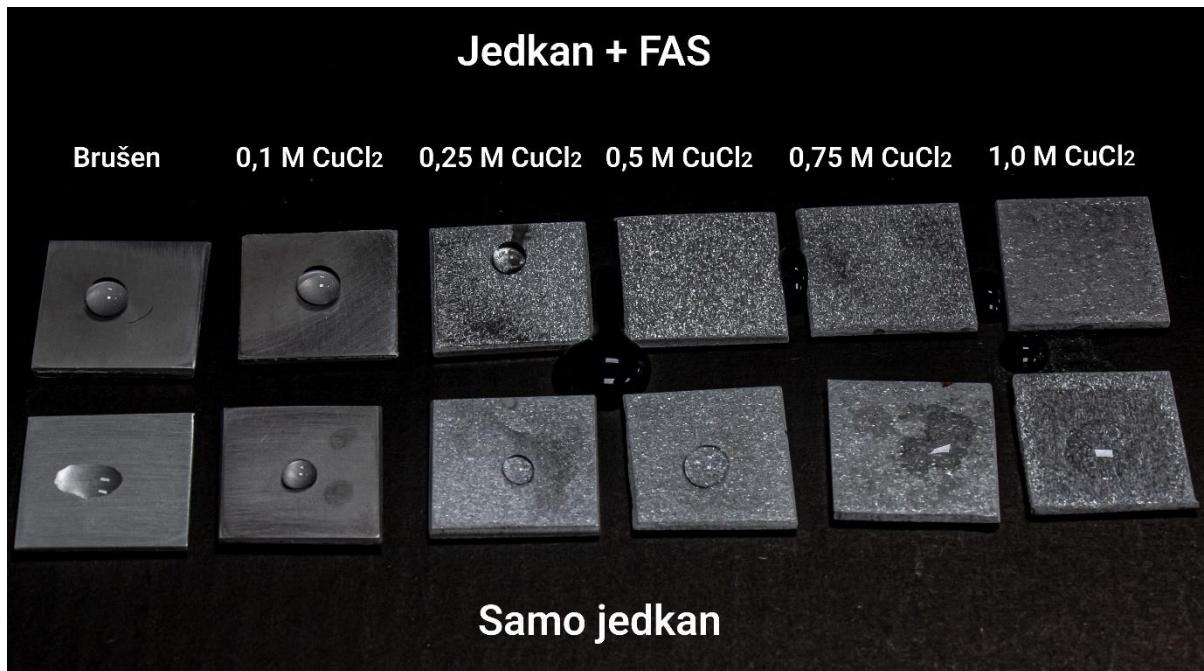


Slika 12. Posnetek pripravljenih raztopin z različnimi koncentracijami CuCl<sub>2</sub>.

Vrednotenje površine smo izvedli z analizo površine vzorcev s fotoaparatom, merjenjem izgube mase in primerjavo grobosti površine, izmerjene s kontaktnim profilometrom, slike 13,14,15. Izvedli smo tudi meritve kontaktnih kotov za evalvacijo hidrofobnih lastnosti kontrol.

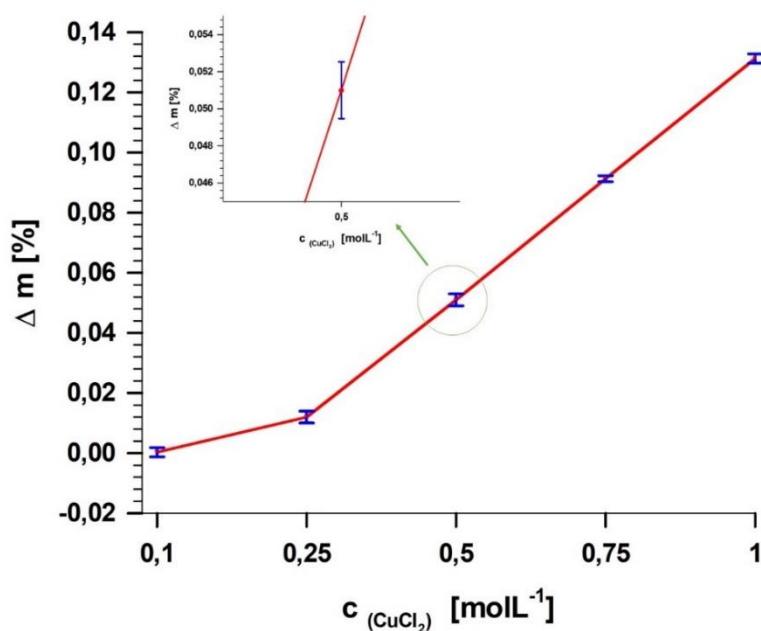
Slika 13 prikazuje izrazito, toda enakomerno zbrušeno površino. Vidne so le manjše raze, ki ostanejo zaradi brušenja z brusnim papirjem. Večja sprememba površine je vidna po jedkanju površine s CuCl<sub>2</sub>, saj se spremeni izgled površine. Manjša sprememba je vidna pri manjših koncentracijah, kjer jedkanje ne poteka po celotni površini. Pri višjih koncentracijah (nad 0,5 M) pa jedkanje postane enakomerno po celotni površini, slika 13.

Sprememba barve je pokazatelj odstranitve naravne pasivne (oksidne) plasti (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in tvorbe nove v prisotnosti bakrovih ionov.



Slika 13. Posnetek površine aluminija pred jedkanjem in po njem v  $0,5 \text{ M}$  raztopini  $\text{CuCl}_2$ .

Zaradi odstranitve pasivne plasti in jedkanja aluminija se spreminja tudi masa vzorca, slika 14.

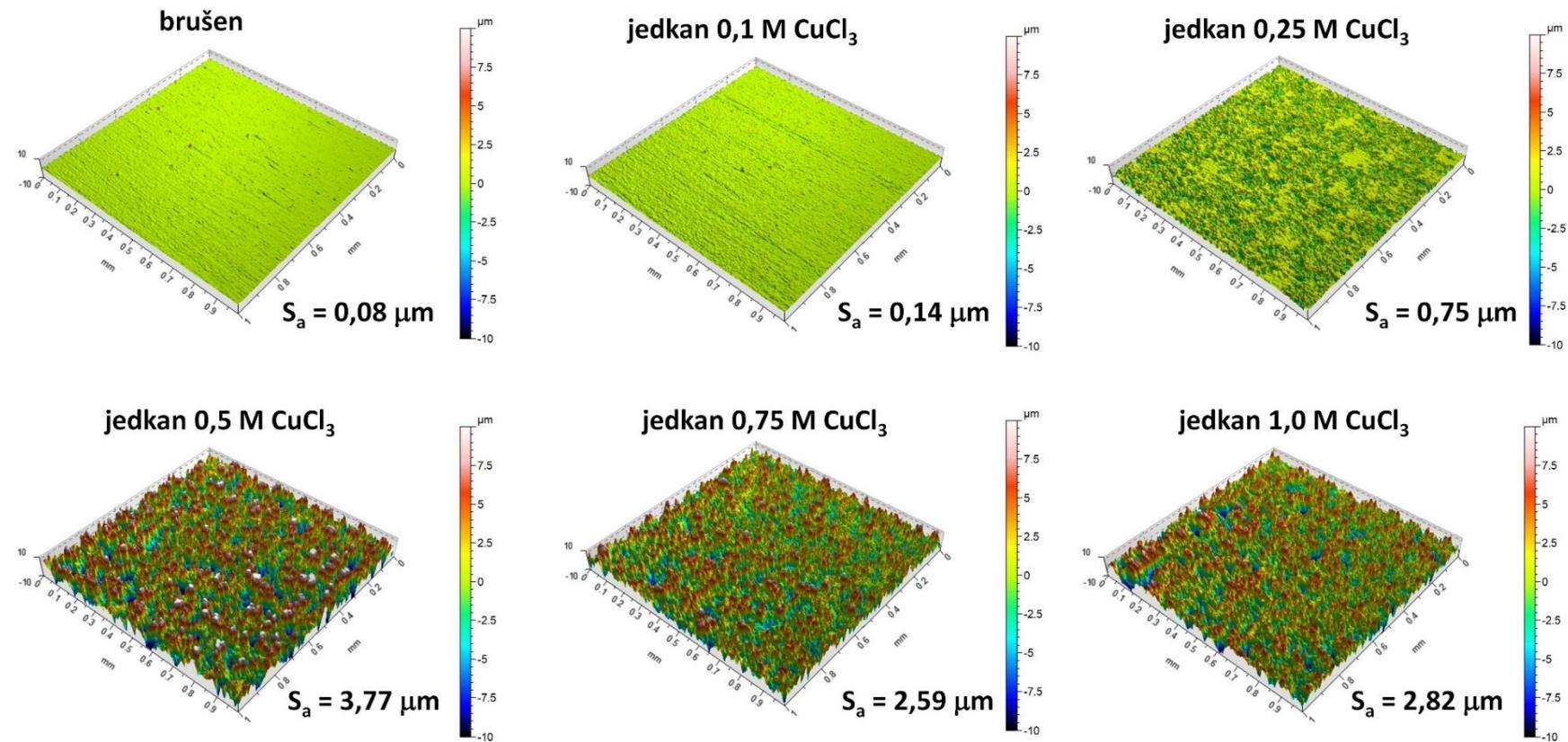


Slika 14. Sprememba mase aluminija po jedkanju z različnimi koncentracijami  $\text{CuCl}_2$ .

Pri nižjih koncentracijah ( $0,1 \text{ M CuCl}_2$ ) je sprememba manjša, saj pasivni film preprečuje enakomerno jedkanje površine. Pri višjih koncentracijah pa se sprememba mase

aluminija spreminja linearno z večanjem koncentracije jedkala ( $\text{CuCl}_2$ ). Ponovljivost jedkanja je zelo dobra, saj je standardna deviacija le 0,02 %. Jedkanje pri višjih koncentracijah ni smiselno, saj izguba mase že presega 0,1 % mase vzorca.

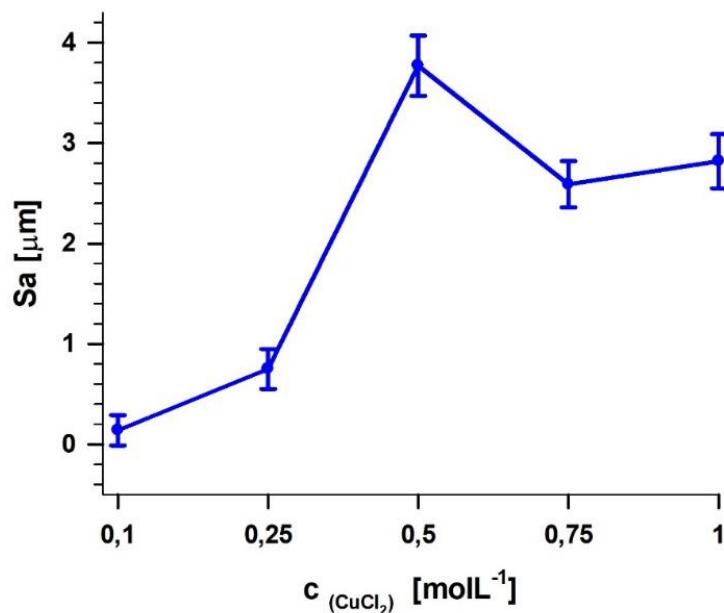
Pri jedkanju se izrazito spremeni tudi topografija površine (grobost), slika 15.



Slika 15. Sprememba topografije površine brušenega aluminija in po jedkanju z različnimi koncentracijami  $\text{CuCl}_2$ .

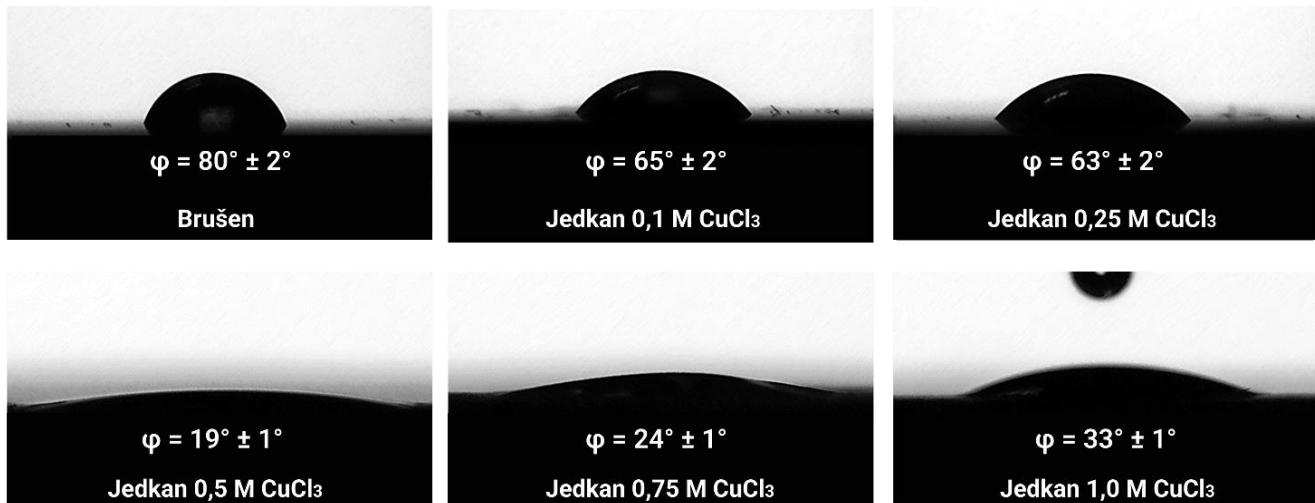
3D-topografija brušenega aluminija površine izkazuje preostale raze v aluminiju po brušenju. Očitna razlika v grobosti površine je vidna po jedkanju vzorca. Iz topografije je razvidno, da gre pri nižjih koncentracijah za lokalno jedkanje (nastanke jamic), ki poveča grobost površine. Z večanjem koncentracije jedkala se število jamic povečuje, prav tako pa tudi njihova globina. To ponovno potrjuje, da je pasivna plast zaščitna pri nižjih koncentracijah jedkala. Pri višjih koncentracijah pa jedkanje postane enakomernejše po celotni površni. Tako dobimo vzorec z največjo grobostjo pri koncentraciji 0,5 M CuCl<sub>2</sub>, slika 15.

Na sliki 16 je primerjava faktorjev grobosti  $S_a$ , ki predstavlja povprečno grobost površine v  $\mu\text{m}$ . Grobost se najmanj spremeni pri nizkih in pri visokih koncentracijah. Pri nizkih koncentracija (0,1 in 0,25 M CuCl<sub>2</sub>) se grobost ne spremeni izrazito zaradi pasivne plasti in jedkanje poteka le na posameznih mestih. Pri višjih koncentracijah je jedkanje tako intenzivno, da se manjše luknjice v strukturi aluminija povečajo v večje, zato se grobost pri višjih koncentracijah ne povečuje, temveč doseže konstantno vrednost, slika 17. Rezultati torej izkazujejo, da ima vzorec največjo grobost površine po jedkanju v 0,5 M CuCl<sub>2</sub>. Meritve tudi ponovno potrdijo dobro ponovljivost postopka, saj so napake izmerjenih vrednosti le  $\pm 0,4 \mu\text{m}$ .



Slika 16. Grobost površine ( $S_a$ ) jedkanega aluminija z različnimi koncentracijami CuCl<sub>2</sub>.

Jedkanje površine vpliva tudi na omočljivost površine, slika 17. Z jedkanjem se odstrani pasivna plast ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in tvori aluminijev hidroliziran  $\text{AlO(OH)}$ . Posledično se spreminja površinska napetost površine in zato pri bolj jedkanih vzorcih (pri koncentracijah nad 0,5 M) voda skoraj popolnoma omaka površino, slika 17.

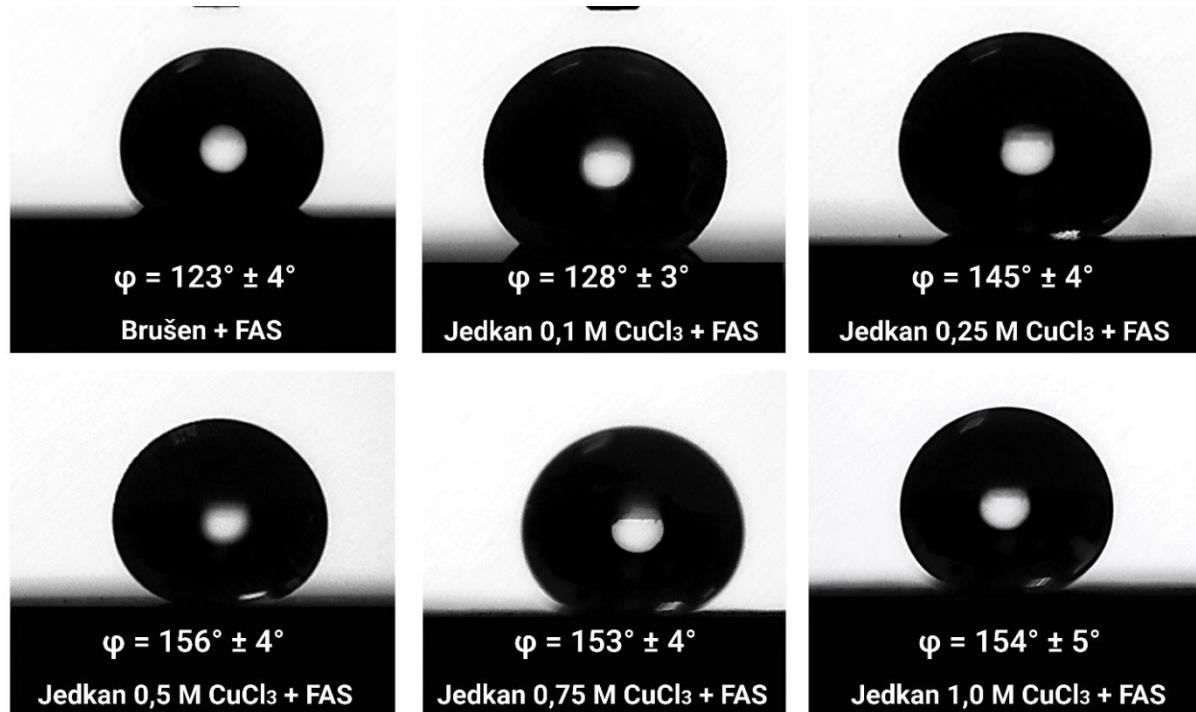


Slika 17. Omočljivost površine brušenega aluminija in aluminija po jedkanju z različnimi koncentracijami  $\text{CuCl}_2$ .

## 7.2 Vpliv modifikacijske spojine na hidrofobnost površine

### 7.2.1 Kontaktne koti vodnih kapljic

Za modifikacijo površine predhodnega aluminija smo uporabili fluoroalkil silani, ki ima verigo sestavljeno iz  $(CF_2)_xCF_3$  skupin. Primerjali smo kontaktne kote vzorcev jedkanj z različno koncentracijo  $CuCl_2$ .



Slika 18. Omočljivost površine brušenega aluminija in aluminija po jedkanju z različnimi koncentracijami  $CuCl_2$  in modifikaciji s FAS.

Primerjava kontaktnih kotov potrjuje, da modificirani vzorci izkazujejo večjo hidrofobnost. Že modifikacija brušenega vzorca poveča kontaktni kot iz  $70^\circ$  (slika 17) na  $123^\circ$  (slika 18). Še bolj se hidrofobnost povečuje s grobostjo površine, saj se kontaktni kot povečuje iz skoraj popolnoma omočene površine (slika 17) v hidrofobno (slika 18) in pri jedkanju v  $0,5\text{ M }CuCl_2$  že dosežemo kontaktni kot, ki presega mejo superhidrofobnosti ( $> 150^\circ$ ).

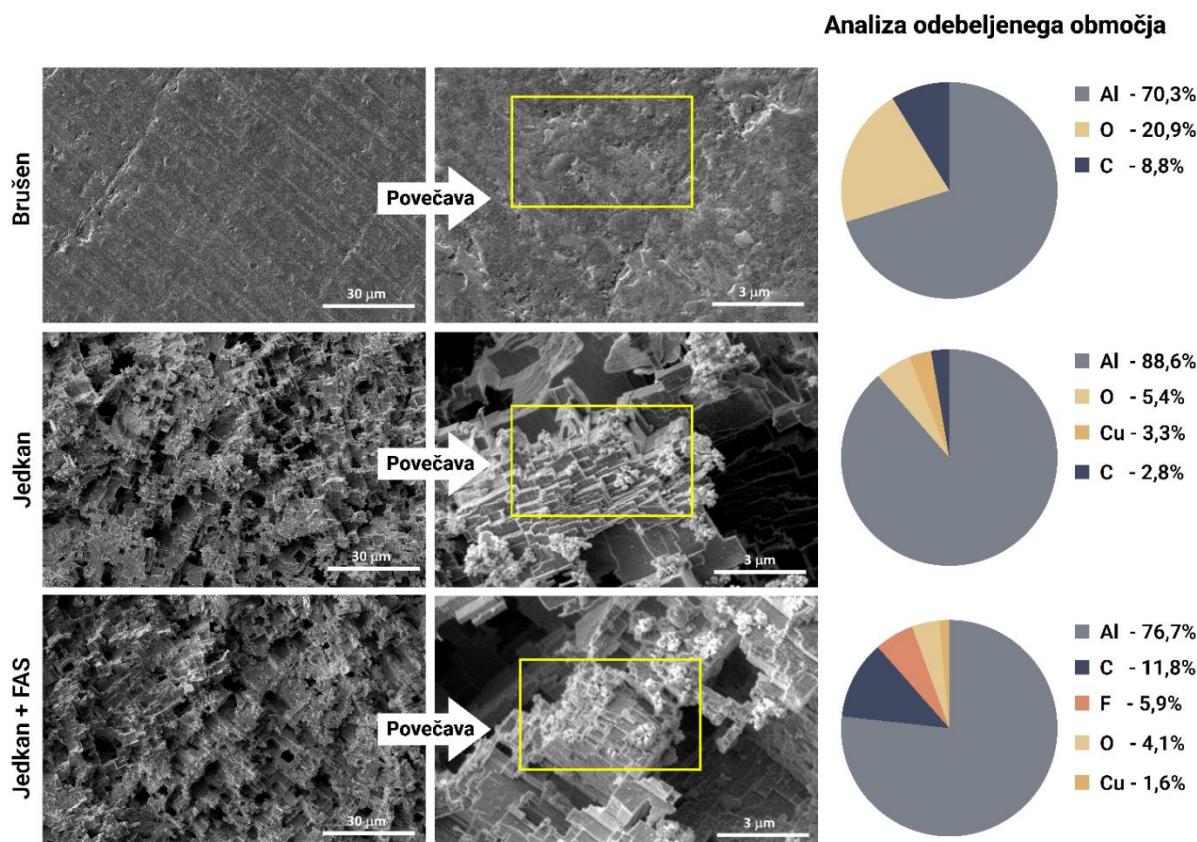
Jedkanje pri višjih koncentracijah ( $0,75$  in  $1\text{ M }CuCl_2$ ) ne odraža bistvenih razlik v hidrofobnosti, saj so kontaktni koti primerljivi. To potrjuje, da je eden izmed ključnih parametrov za superhidrofobnost grobost površine, ki jo dosežemo že z jedkanjem v  $0,5\text{ M }CuCl_2$ , slika 18. Ponovljivost izmerjenih vrednosti je zelo dobra, saj znaša napaka le  $\pm 5^\circ$ .

Rezultati potrjujejo hipotezo, da je doseganje zadostne grobosti površine ključna za doseganje superhidrofobnosti.

**Zaradi najboljših hidrofobnih lastnosti površine pri jedkanju z 0,5 M CuCl<sub>2</sub> lahko takšen postopek priprave izberemo kot optimalen. Zato so v nadaljevanje okarakterizirani le vzorci, pripravljeni po takem postopku (30 s jedkanje v 0,5 M CuCl<sub>2</sub> in 1 h modifikacija v FAS).**

### 7.3 Analiza površine z vrstičnim mikroskopom

Topografija in morfologija brušenega in jedkanega aluminija v 0,5 M CuCl<sub>2</sub> ter jedkanega in modificiranega aluminija s FAS sta bili ovrednoteni z vrstičnim elektronskim mikroskopom (slika 20.). Na površini brušenega aluminija je bilo veliko majhnih por in nekaj napak, ki so verjetno povezane z mehanskimi lastnostmi materiala in postopkom brušenja površine. Kljub dejству, da je bil uporabljeni aluminij 99,0 % čistosti, so prisotne nečistoče, ki jih je mogoče zaznati kot svetle pike na SEM-sliki (slika 20). Rezultati EDS-analize označenih območij so na sliki 20. Brušen aluminij je v večini iz Al in O, kar je pokazatelj prisotnosti tanke oksidne plasti na površini (slika 20.). Prisotne so tudi nekatere druge nečistoče, kot je C, ki je povezan z ostanki brušenja s SiC-brusnim papirjem.



Slika 19. SEM/EDS-analiza brušene, jedkane in modificirane (jedkan+FAS) površine aluminija.

SEM-posnetek površine 30-sekundnega jedkanja aluminija v raztopini CuCl<sub>2</sub> izkazuje veliko majhnih lukenj in velikih globokih jam, slika 20. Poleg tega je očitna tvorba mikro-/nanostrukturiranega površinskega vzorca v primerjavi z brušenim aluminijem (slika 19.). Aluminij tako izkazuje razpršene pravokotne mikro jamice, porazdeljene po celotni površini. Poleg tega so pravokotne jame enakomerno porazdeljene po površini in tvorijo t.i. hierarhično strukturo. Tudi po jedkanju so na površini prisotne nečistoče, ki smo jih potrdili z EDS-analizo. Omeniti velja, da je na površini prisoten Cu, kar potrjuje reakcijo v skladu z enačbo 15, pri čemer se del Cu deponira na površino aluminija. Vendar je pomembno poudariti, da na obdelani površini niso bili zaznani kloridni ioni (ki lahko ostanejo po jedkanju kot po sledica jedkanja s CuCl<sub>2</sub>).

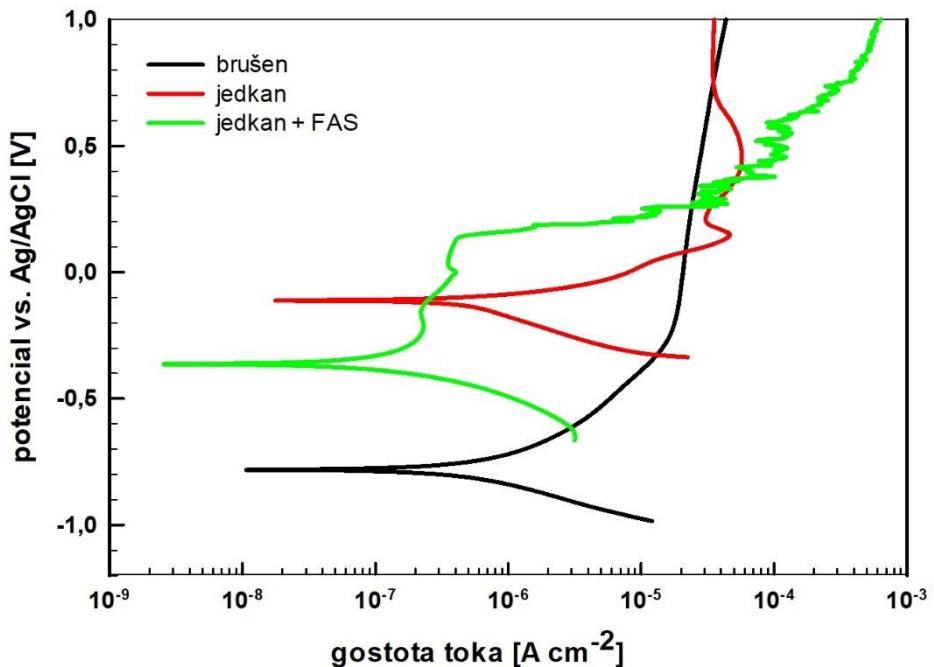
Površinska morfologija modificiranega aluminija s FAS je prikazana na sliki 20. Izgleda površin jedkanega in modificiranega (jedkan+FAS) aluminija sta zelo podobna, kar potrjuje, da je nastala plast FAS-molekul na površini izjemno tanka. Ocenujemo, da je debelina nastale strukture na jedkani površini nanometrična, zato vezanih molekul ni mogoče videti tudi pri večjih povečavah. Takšna morfologija omogoča prisotnost zraka v strukturi, kar je pomembno za pripravo (super)hidrofobnih lastnosti.

Prisotnost molekul FAS na modificirani površini aluminija je bila potrjena z EDS-analizo na označenem območju, saj je analiza potrdila, da je površina sestavljena iz Al, O, Cu, O in F. Al in O sta povezana z Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na površini; po drugi strani pa sta F pripisana molekulam FAS, vezanim na površini aluminija.

## 7.4 Protikoroziska odpornost vzorcev v simulirani raztopini kislega dežja

### 7.4.1 Elektrokemijske lastnosti

Aluminij po brušenju izkazuje dobro korozisksko odpornost po simulirani raztopini kislega dežja, kar se odraža v vrednosti linearne polarizacije,  $R_p = 48,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , majhni gostoti toka,  $j_{kor} = 1,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ter po potencialu koroziskskega toka,  $E_{kor} = -0,81 \text{ V}$ , slika 20, tabela 1. Koroziskska odpornost se po jedkanju s CuCl<sub>2</sub> nekoliko poslabša, kar se odraža v zmanjšanju vrednosti  $R_p$  in povečanju  $j_{kor}$ , slika 21, tabela 1, vendar sprememba je premajhna, da bi takšno jedkanje izraziteje poslabšalo protikorozisksko zaščito. Do zmanjšanja koroziskske odpornosti je najverjetneje prišlo zaradi jedkanja, saj na površini ostaja Cu, ki bi z aluminijem lahko tvorila manj stabilno pasivno plast (torej je površina manj učinkovito zaščiten).



Slika 20. Potenciodynamische polarizacijske krivulje brušenega, jedkanega in modificiranega aluminija (jedkan+FAS).

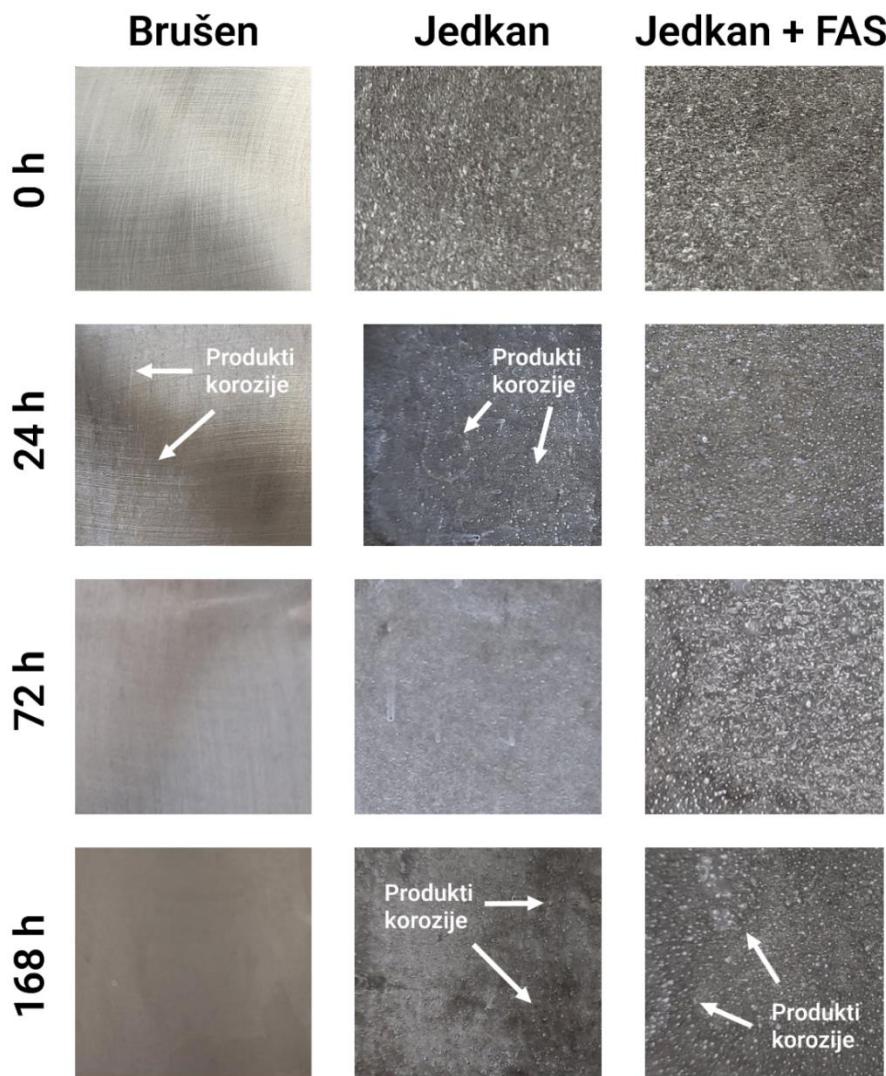
Tabela 1. Podatki linearne polarizacijske upornosti -  $R_p$  in gostota korozijskoga toka -  $j_{kor}$  brušenega, jedkanega in modificiranega aluminija.

Meritev	$E_{OCP}/\text{V}$	$R_p/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$E_{KOR}/\text{V}$	$j_{KOR}/\mu\text{A}\text{cm}^2$
Brušen	-0,73	48,8	-0,81	1,09
Jedkan	-0,10	29,3	-0,14	4,50
Jedkan + FAS	-0,42	197,7	-0,34	0,11

Nasprotno pa modifikacija površine po jedkanju s FAS poveča  $R_p$  za ~3-krat,  $j_{kor}$  pa se zmanjša za en velikostni razred, slika 20, tabela 1. Zato takšna modifikacija površine izkazuje izrazito izboljšanje protikorozijске zaščite. Izboljšanje je posledica superhidrofobne površine, ki preprečuje stik površine s korozivnimi ioni v simulirani raztopini kislega dežja. Rezultati tako potrjujejo, da je takšne način površinske zaščite primeren za izboljšanje korozijskih lastnosti aluminija.

#### 7.4.2 Test v slani, vlažni komori

Odpornost proti koroziji brušenega in modificiranega aluminija s FAS je bila ovrednotena po različnih časih izpostavitve v slano-vlažni komori, slika 21.



*Slika 21. Posnetki površine brušenega, jedkanega in modificiranega aluminija (jedkan+FAS) pri različnih časih testiranja v slano-vlažni komori.*

Zaradi zahtevnejših korozijskih pogojev takšen test izrazito pospeši korozjske procese na površini. Brušen aluminij je pokazal zelo majhno korozjsko odpornost v slanem okolju že po 24 urah, saj je zaščita pasivnega filma na površini neučinkovita. Zato je večji del površine prekrit s produkti korozije (videti kot rahlo sivoobarvano površino). Količina in površina korozijskih produktov se povečuje s časom izpostavljenosti (zlasti po 168 h).

Slabo korozjsko odpornost opazimo na jedkanem vzorcu, slika 21. Po 24-urni izpostavitvi je bilo že opaziti veliko produktov korozije (bele pike). Količina le-teh je veliko večja kot na brušeni površini, kar potrjuje nekoliko slabšo korozjsko odpornost aluminija. Količina produktov se povečuje s časom izpostavitve, po 72 in 168 h, slika 21.

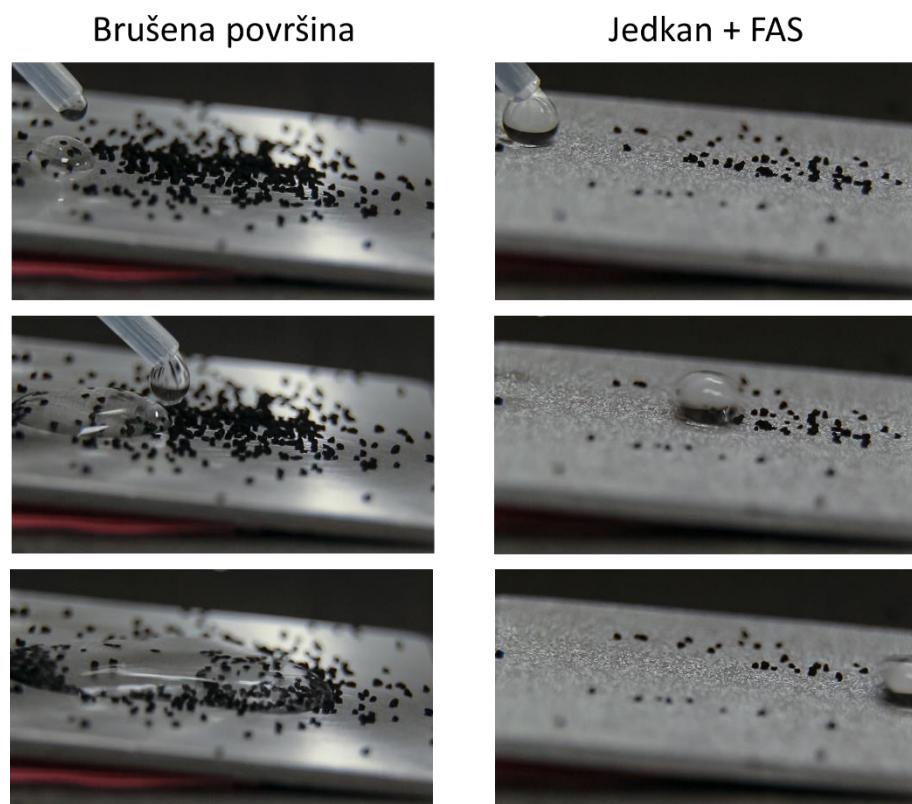
Izrazito boljšo korozjsko odpornost pa zaznamo na modificiranem aluminiju s FAS. Superhidrofobna površina preprečuje stik korozivnega medija s površino in posledično reakcijo med korozivnim medijem ( $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ ) in površino aluminija. Vendar tudi v tem primeru površina ni bila popolnoma zaščitena, ker po 168 h zaznamo posamezna mesta s korozijo, slika 21. Vendar je bila njihova količina še vedno veliko manjša kot na brušeni ali jedkani površini, kar potrjuje izboljšano zaščito aluminija pred korozijo. To se ujema z elektrokemijskimi podatki, predstavljenimi v prejšnjem poglavju.

Test je torej potrdil, da modifikacija površine izboljša zaščito pred korozijo v primerjavi z brušenim Al. Vendar pa je stabilnost takšne površine še vedno premajhna za izpolnjevanje pogojev v skladu s standardom, po katerem se pričakuje popolna zaščita več kot 500 h. Vendar ob predpostavki, da gre za izjemno tanko plast, vseeno izkazuje zelo obetavne rezultate, saj je preprečevanje stika korozivnega medija s površino učinkovit način protikorozjske zaščite.

## 7.5 Učinek samočistilnosti superhidrofobne površine

Dodatno smo hidrofobnost okarakterizirali s koti zdrsa. Pri superhidrofobnih vzorcih zaznamo, da se koti zdrsa izrazito zmanjšajo. Na podlagi rezultatov sklepamo, da je za doseganje samočistilnih in drugih lastnosti aluminijeve površine nujno potrebne zagotoviti superhidrofobne lastnosti.

Test samočistilnosti je bil izveden za evalvacijo učinkovitosti samočiščenja aluminijevih vzorcev. Za kontrolo je bil uporabljen zbrušen vzorec aluminija. Pred testom so bile na površino naneseni delci ogljika, Slika 22.

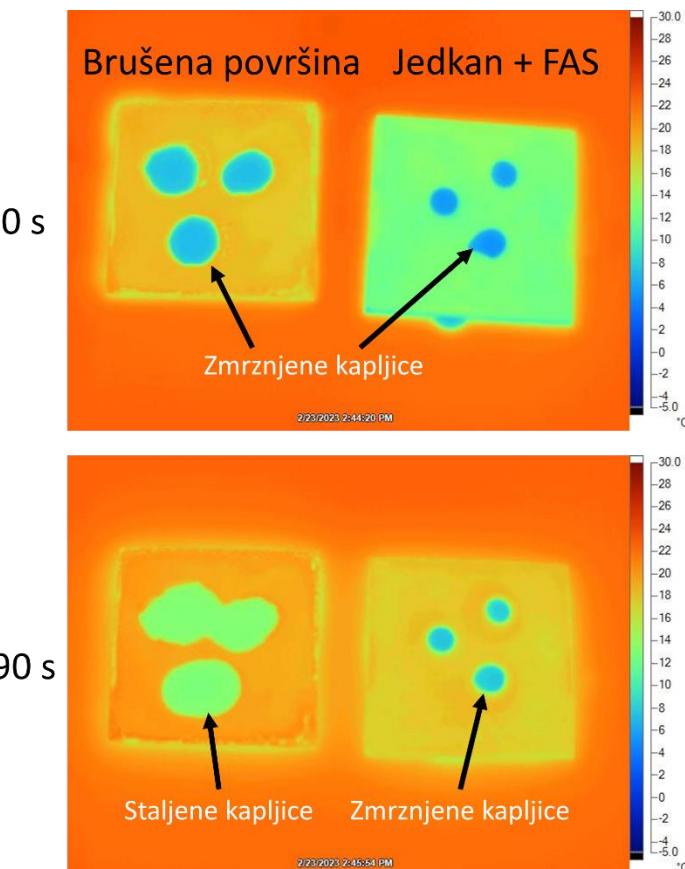


Slika 22. Prikaz samočistilnega učinka na brušeni (levi stolpec) in modificirani (jedkani + FAS) površini (desni stolpec) po različnih časih kotaljenja kapljice po površini.

Brušen vzorec izkazuje slabe samočistilne lastnosti, saj po spiranju na površini ostanejo trdi delci. Površina se omoči, zato ima slabše samočistilne lastnosti. Nasprotno pa vzorci s superhidrofobno površino izkazujejo odlične samočistilne lastnosti, saj po spiranju na površini ni prisotnih delcev. Voda je namreč med kotaljenjem odstranila nečistoče s površine. Površina je tako po poskusu čista in neomočena, saj površina tudi po testu ostaja superhidrofobna.

## 7.6 Vpliv superhidrofobnosti na zmrzovanje in taljenje

Superhidrofobne površine zaradi manjšega stika kaplje s površino kovine vplivajo tudi na čas zamrzovanja (odmrzovanja). Za preučitev vpliva zamrzovanja smo izvedli test na brušeni površini aluminija in na optimalni superhidrofobni površini.



Slika 23. Spremljanje taljenja kapljice s termo kamero na brušeni (levo) in superhidrofobni površini (desno) po 0 s in po 90 s.

Rezultati testa potrdijo, da superhidrofobne površine v primerjavi z brušenim aluminijem bistveno podaljšajo čas odmrzovanja. Tako se na brušeni površini kapljice po 90 s že stalijo, medtem ko kapljice na superhidrofobni površini ostajajo zmrznjene, slika 24. Razlog je v prenosu toplotne energije med površino in kapljico vode. V primeru velike omočljivosti ima kapljica velik stik s površino (posredno prenos (tok) toplotne energije). Nasprotno pa je pri superhidrofobni površini med površino in vodo kapljico zrak, ki je toplotni izolator, zato je prenos toplotne energije bistveno manjši.

Podobno, kot velja vpliv površine na odtajevanje vode, lahko pričakujemo tudi za zamrzovanje vode na površini.

## 8 RAZPRAVA

### 8.1 Vpliv jedkanja na superhidrofobne lastnosti

Za dosego grobosti materiala smo uporabili različne koncentracije CuCl<sub>2</sub>. Rezultati meritev s profilometrom so pokazali, da se topografija aluminija bistveno spremeni.

*S tem potrdimo hipotezo, da je mikro- in nanostruktura površine aluminija dosežena le ob optimalnem postopku jedkanja.*

### 8.2 Vpliv modifikacijske spojine na hidrofobnost

Modifikacijska spojina FAS je zmanjšala omočljivost površine. Kontaktni koti so naraščali s grobostjo površine.

Vzorci, jedkani s koncentracijo nad 0,5 M CuCl<sub>2</sub>, izkazujejo veliko grobost površine, zato so kontaktni koti nad 150°. Ta koncentracija je bila izbrana kot optimalna za pripravo superhidrofobne površine.

*S tem potrdimo hipotezo, da bodo vzorci z veliko in hierarhično grobostjo izkazovali boljše superhidrofobne lastnosti.*

### 8.3 Vzdržljivost in korozjske lastnosti vzorcev

S potenciodinamskimi meritvami smo preizkusili korozjsko vzdržljivost vzorcev. Vzorci, jedkani z bakrovim (II) kloridom, izkazujejo poslabšanje korozjskih lastnosti, zato lahko sklepamo na slabšo vzdržljivost teh vzorcev.

*S tem smo zavrgli hipotezo, da bo površina aluminijapo jedkanju z bakrovim (II) kloridom izkazovala boljše protikorozjske lastnosti.*

Nasprotno superhidrofobna površina preprečuje stik s korozivnim medijem, zato je površina učinkoviteje zaščitena. Izboljšanje korozjskih lastnosti je bilo izraziteje na superhidrofobnih površinah. To smo potrdili tudi s testom v slano-vlažni komori.

***S tem potrdimo hipotezo: vzorci bodo izkazovali boljše protikorozjske lastnosti zaradi manjše omočljivosti korozivnega medija.***

## 8.4 Samočistilnost

Samočistilne lastnosti je izkazovala superhidrofobna površina, saj po spiranju ohrani podlago čisto in popolnoma neomočeno.

*S tem smo potrdili hipotezo, da bo superhidrofobna površina imela lastnosti samočiščenja.*

## 8.5 Vpliv superhidrofobnosti na zmrzovanje in taljenje

Inhibicija zamrzovanja je bila spremljana na brušeni in modificirani površini. Vzorci, jedkani z bakrovim (II) kloridom, so manj primerni zaradi velike omočljivosti površine. S termokamerom smo potrdili hitrost odtaljevanje kapljic. Čas taljenja se bistveno poveča na superhidrofobni površini zaradi manjšega kontakta s površino in posledično prenosa topote. Za boljše vedenje o uporabnosti takšne površine bi bilo potrebno izvesti še druge, zahtevnejše teste inhibicije zamrzovanja.

*Potrdimo hipotezo, da bo izkazovala odpornost proti zaledenitvi oz. bo čas zaledenitve bistveno podaljšala.*

## 9 ZAKLJUČEK

V raziskovalni nalogi smo izpolnili vse zastavljene cilje, saj smo pripravili superhidrofobno površino aluminija z metodo jedkanja in površinske modifikacije. Z raziskovanjem jedkanja pri različnih koncentracijah smo preučili vpliv na izgubo mase, grobost in omočljivost površine.

Potrdimo, da je 0,5 M raztopina CuCl<sub>2</sub> optimalna koncentracija za doseganje maksimalne grobosti površine.

Po modifikaciji s perfluorosilani se izkaže, da z optimalnim jedkanjem pridobimo superhidrofobno površino.

Posnetek površine z vrstičnim elektronskim mikroskopom je tudi potrdil, da jedkana površina izkazuje hierarhično mikro- in nanostrukturirano.

Dodatna analiza tudi potrdi, da so perfluorosilanske molekule prisotne na površini.

Korozijski testi v simuliranem kislem dežju in testu v slani, vlažni komori potrdijo, da se korozijska odpornost superhidrofobne površine poveča.

Samočistilne lastnosti in lastnosti preprečevanje nastanka ledu na površinah so bile uspešno dokazane za superhidrofobno površino.

Površine s takšnimi lastnostmi so uporabne v različnih panogah; primeri: klimatske naprave, žlebovi, antene, žice, zaščita elektronike itd. Superhidrofobna površina tudi izkazuje zaviranje zamrzovanja vode na površini, kar je uporabno predvsem v letalski industriji, saj zamrzovanje vode na krilih letal predstavlja velik izziv. Te lastnosti bi lahko uporabili tudi na ceveh hladilnih sistemov, na katerih je tvorba kondenza na površini in posledično ledu velik problem.

## 10 LITERATURA

1. Shirtcliffe, N.J.; McHale, G.; Atherton, S.; Newton, M.I. An Introduction to Superhydrophobicity. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *161*, 124–138.
2. Bahgat Radwan, A.; Abdullah, A.M.; Alnuaimi, N.A. Recent Advances in Corrosion Resistant Superhydrophobic Coatings. *Corros. Rev.* **2018**, *36*, 127–153, doi:10.1515/correv-2017-0012.
3. Barati Darband, Gh.; Aliofkhazraei, M.; Khorsand, S.; Sokhanvar, S.; Kaboli, A. Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability. *Arab. J. Chem.* **2020**, *13*, 1763–1802, doi:10.1016/j.arabjc.2018.01.013.
4. Latthe, S.S.; Gurav, A.B.; Maruti, C.S.; Vhatkar, R.S. Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* **2012**, *02*, 76–94, doi:10.4236/jsemat.2012.22014.
5. Rodič, P.; Milošev, I. One-Step Ultrasound Fabrication of Corrosion Resistant, Self-Cleaning and Anti-Icing Coatings on Aluminium. *Surf. Coat. Technol.* **2019**, *369*, 175–185, doi:10.1016/j.surfcoat.2019.03.082.
6. Rodič, P.; Kapun, B.; Panjan, M.; Milošev, I. Easy and Fast Fabrication of Self-Cleaning and Anti-Icing Perfluoroalkyl Silane Film on Aluminium. *Coatings* **2020**, *10*, 234, doi:10.3390/coatings10030234.
7. Mohamed, A.M.A.; Abdullah, A.M.; Younan, N.A. Corrosion Behavior of Superhydrophobic Surfaces: A Review. *Arab. J. Chem.* **2015**, *8*, 749–765, doi:10.1016/j.arabjc.2014.03.006.
8. Rodič, P.; Kapun, B.; Milošev, I. Superhydrophobic Aluminium Surface to Enhance Corrosion Resistance and Obtain Self-Cleaning and Anti-Icing Ability. *Molecules* **2022**, *27*, 1099, doi:10.3390/molecules27031099.
9. Miller, R.H.B.; Hu, S.; Weamie, S.J.Y.; Naame, S.A.; Kiazolu, D.G. Superhydrophobic Coating Fabrication for Metal Protection Based on Electrodeposition Application: A Review. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 68–104, doi:10.4236/msce.2021.94008.
10. Vazirinasab, E.; Jafari, R.; Momen, G. Application of Superhydrophobic Coatings as a Corrosion Barrier: A Review. *Surf. Coat. Technol.* **2018**, *341*, 40–56, doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.053.
11. Huang, Y.; Sarkar, D.K.; Grant Chen, X. Superhydrophobic Aluminum Alloy Surfaces Prepared by Chemical Etching Process and Their Corrosion Resistance Properties. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 1012–1024, doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.166.
12. Çakır, O. Chemical Etching of Aluminium. *J. Mater. Process. Technol.* **2008**, *199*, 337–340, doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.08.012.
13. Milošev, I.; Bakarič, T.; Zanna, S.; Seyeux, A.; Rodič, P.; Poberžnik, M.; Chiter, F.; Cornette, P.; Costa, D.; Kokalj, A.; et al. Electrochemical, Surface-Analytical, and Computational DFT Study of Alkaline Etched Aluminum Modified by Carboxylic Acids for Corrosion Protection and Hydrophobicity. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, C3131–C3146, doi:10.1149/2.0181911jes.
14. Davis, J.R. *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*; ASM International: Novelty, Ohio, The United States of America, 1999; ISBN 978-0-87170-629-4.
15. Revie, R.W. *Uhlig's Corrosion Handbook*; Electrochemical Society series, 2006;
16. Rodič, P. *Protikoroziska Zaščita Aluminija in Aluminijevih Zlitin s Hibridnimi Sol-Gel Prevlekami : Doktorska Disertacija*; Ljubljana, 2014.
17. Pellerin, C.; Booker, S.M. Reflections on Hexavalent Chromium: Health Hazards of an Industrial Heavyweight. *Environ. Health Perspect.* **2000**, *108*, 402–407.
18. Bethencourt, M.; Botana, F.J.; Calvino, J.J.; Marcos, M.; Rodríguez-Chacón, M.A. Lanthanide Compounds as Environmentally-Friendly Corrosion Inhibitors of Aluminium Alloys: A Review. *Corros. Sci.* **1998**, *40*, 1803–1805.
19. ECHA European Chemicals Agency Chromium VI Compounds - ANNEX XVII TO REACH - Conditions of Restrictions.

20. Wang, H.; Dai, D.; Wu, X. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Aluminum. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 5599–5601.
21. Fu, X.; He, X. Fabrication of Super-Hydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy Substrates. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 1776–1781.
22. Song, J.; Xu, W.; Liu, X.; Lu, Y.; Wei, Z.; Wu, L. Ultrafast Fabrication of Rough Structures Required by Superhydrophobic Surfaces on Al Substrates Using an Immersion Method. *Chem. Eng. J.* **2012**, *211–212*, 143–152.
23. Kamaraj, A.B.; Shaw, V.; Sundaram, M.M. Novel Fabrication of Un-Coated Super-Hydrophobic Aluminum via Pulsed Electrochemical Surface Modification. *Procedia Manuf.* **2015**, *1*, 892–903.
24. X. Feng, L.J. Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3063–3078.
25. Song, M.; Liu, Y.; Cui, S.; Liu, L.; Yang, M. Fabrication and Icing Property of Superhydrophilic and Superhydrophobic Aluminum Surfaces Derived from Anodizing Aluminum Foil in a Sodium Chloride Aqueous Solution. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *283*, 19–24.
26. Wang, Y.; Orol, D.; Owens, J.; Simpson, K.; Lee, H.J. Design and Development of Anti-Icing Aluminum Surface. *Mater. Sci. Appl.* **2013**, *2013*, 347–356, doi:10.4236/msa.2013.46045.

## Prispevek avtorjev in mentorjev

Raziskovalni projekt nama je pomagal izboljšati znanje s področja fizike in pridobiti izkušnje z delom v raziskovalnem laboratoriju. Teoretično in eksperimentalno delo sva opravila samostojno; veliko dela je bilo izvedenega tudi s pomočjo drugih. Zato bi se rada zahvalila vsem, ki so nama pomagali pri pripravi tega projekta. P. R. je zasnoval eksperimentalno delo. M. K. in D. G. sva izvedla eksperimentalno delo. P. R. in G. C. sta pomagala pri analizi podatkov. M. K. in D. G. sva pripravila vizualizacijo vseh slik in rezultatov. P. R. in G. C. sta pomagala pri pisanju raziskovalne naloge. Vsi avtorji so jo prebrali in se z njeno vsebino strinjajo.



Slika 24. Raziskovalno delo v laboratoriju (merjenje elektrokemijskih meritev in grobosti površine).

## Financiranje raziskave

Raziskava je bila izvedena ob finančni podpori Javne agencije za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (številka financiranja raziskave P1-0134).

## Konflikt interesov

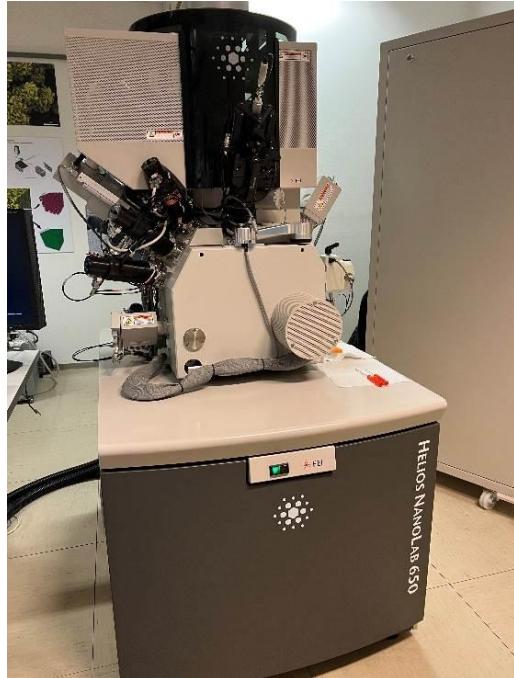
Avtorji izjavljajo, da ni konflikta interesov. Predstavljeni podatki so zaupni in so last Instituta Jožef Stefan, Odseka za fizikalno in organsko kemijo, Slovenija.

## PRILOGE

### Opis pomembnejših uporabljenih metod

#### Vrstični elektronski mikroskop

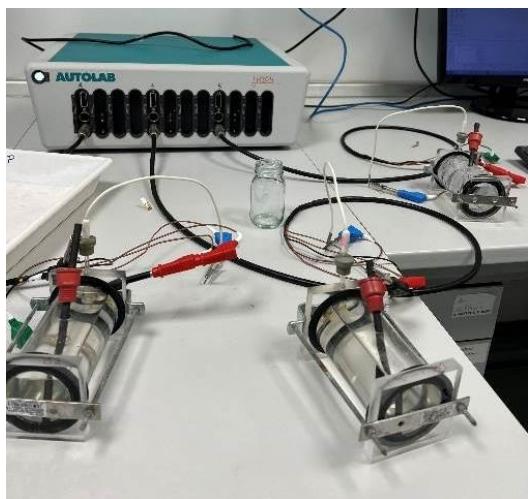
Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) je ena od pogostih metod za vrednotenje mikrostrukturi in topografije materialov. Sestavljen je iz elektronske puške, v kateri nastane snop pospešenih elektronov, elektronskih leč, ki služijo za fokusiranje in odklanjanje elektronskega curka, detektorjev, ki sprejemajo elektrone in elektromagnetna valovanja, ki nastanejo pri interakciji elektronskega snopa z vzorcem, ter krmilja za optimiranje pogojev dela in prikaz elektronske slike. Tako pri SEM elektronski žarek obseva material in tipa raziskovano površino po vzorednih črtah. Ko žarek doseže in vstopi v material, pride do različnih interakcij, kar povzroči emisijo fotonov in elektronov s površine vzorca ali blizu nje. Za ustvarjanje slik se uporablajo različne vrste detektorjev za zaznavanje prejetega signala, ki izhaja iz interakcije med elektronom in vzorcem. Povezava z energijsko disperzijskim spektrometrom rentgenskih žarkov (EDS) omogoča kvalitativno in semi-kvantitativno kemično mikroanalizo materialov.



Slika 25. FIB-SEM/EDS vrstični elektronski mikroskop.

#### Potenciodinamske meritve

Potenciodinamski polarizacijski test je ena najbolj razširjenih tehnik, ki se uporablajo za merjenje korozije vzorcev. Razlika potenciala se meri med referenčno in delovno elektrodo. Razlika se uporabi med obema elektrodama in meri se tok na površini.



Slika 26. Sistem za elektrokemijsko testiranje materialov.

## BIBLIOGRAFIJA ZUNANJEGA MENTORJA

Peter Rodič je doktor kemijskih znanosti in profesor kemije, zaposlen na Institutu Jožef Stefan. Njegove raziskovalne študije so se osredotočile na dve novi področji trenutno intenzivnih raziskav v svetu, npr. zaščita s cerijevimi solmi (dodatek inhibitorja, tvorba pretvorbene prevleke) in zaščita hibridnih sol-gel prevlek. Hibridni sol-gel prevleke dokazujejo inovativen pristop k razvoju sodobnih »pametnih« premazov, ki imajo ogromen potencial tudi v industriji (superhidrofobne prevleke) na kovinskih površinah.

Objavil je preko 30 znanstvenih člankov in ima več kot 600 citatov; Hirschev indeks HI = 16; Google Scholar: <https://bit.ly/2Z3bQ9R>; njegovo raziskovalno delo je bilo večkrat nagrajeno (zadnje leta 2021: Dobitnik Inovacijskega sklada na Institutu Jožef Stefan, Multifunkcionalne prevleke za zaščito kovinskih površin). Bil je tudi mentor trem srednješolskim raziskovalnim nalogam, ki so prejеле zlate ZOTKS-nagrade in Krkine nagrade v letih 2015, 2016 in 2018.