

Gimnazija Jožeta Plečnika Ljubljana

Šubičeva ulica 1

1000 Ljubljana



Institut "Jožef Stefan"

Jamova cesta 39

1000 Ljubljana



LASERSKO STRUKTURIRANJE POVRŠINE, PRIHODNOST POVRŠINSKE OBDELAVE

Akronim: LAS-2-SUP

Raziskovalna naloga s področja tehnike

Maj Horvat

Maks Lah

Šolski mentor:

Grega Celcar, prof. fiz.

Gimnazija Jožeta Plečnika
Ljubljana

Zunanja mentorja:

Doc. dr. Peter Rodič, prof. kem.

Institut "Jožef Stefan"
Ljubljana

Doc. dr. Matic Može

Fakulteta za strojništvo
Univerza v Ljubljani

Ljubljana, marec 2024

Izjava o avtorstvu

Podpisana Maj Horvat in Maks Lah, dijaka 2. letnika Gimnazije Jožeta Plečnika Ljubljana izjavljava, da je raziskovalna naloga z naslovom:

Lasersko strukturiranje površine, prihodnost površinske obdelave

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

Maj Horvat

Maks Lah

Mentorji:

- Grega Celcar, univ. dipl. fiz., profesor fizike na Gimnaziji Jožeta Plečnika Ljubljana, Ljubljana, Slovenija
- doc. dr. Peter Rodič, prof. kem., Odsek za fizikalno in organsko kemijo – K3 na Institutu Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija
- doc. dr. Matic Može, Fakulteta za strojništvo, Laboratorij za toplotno tehniko LTT, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, Slovenija

Zahvala

Raziskovalna naloga je bila pripravljena za srečanje mladih raziskovalcev v ljubljanski regiji. Večino slikovnega, teoretičnega in eksperimentalnega dela naloge sva izvedla samostojno, a brez pomoči, napotkov in izkušenj mentorjev bi bila izdelava raziskovalnih nalog zaradi zahtevnosti nekaterih eksperimentalnih tehnik težavna.

Posebna zahvala gre mentorjem, doc. dr. Petru Rodiču, doc. dr. Maticu Možetu in prof. Gregi Celcarju, ki so nama podrobno predstavila teoretično ozadje raziskovalnega dela ter delila protokole za varno delo v laboratoriju. Vedno sta bila pripravljena odgovoriti na najina vprašanja.

Lasersko strukturiranje površine sva izvedla na Fakulteti za Strojništvo, Univerze v Ljubljani v Katedri za toplotno in procesno tehniko - Laboratorij za toplotno tehniko LTT.

Zahvaljujeva se tudi Odseku za fizikalno in organsko kemijo – K3 na Institutu »Jožef Stefan« za podporo pri eksperimentalnem delu od decembra 2023 do marca 2024. Zahvaljujeva se tudi zaposlenim na odseku K3 za strokovno pomoč pri izvajanju eksperimentov in uporabi laboratorijske opreme, še posebej Barbari Kapun za izvedbo analiz z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

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

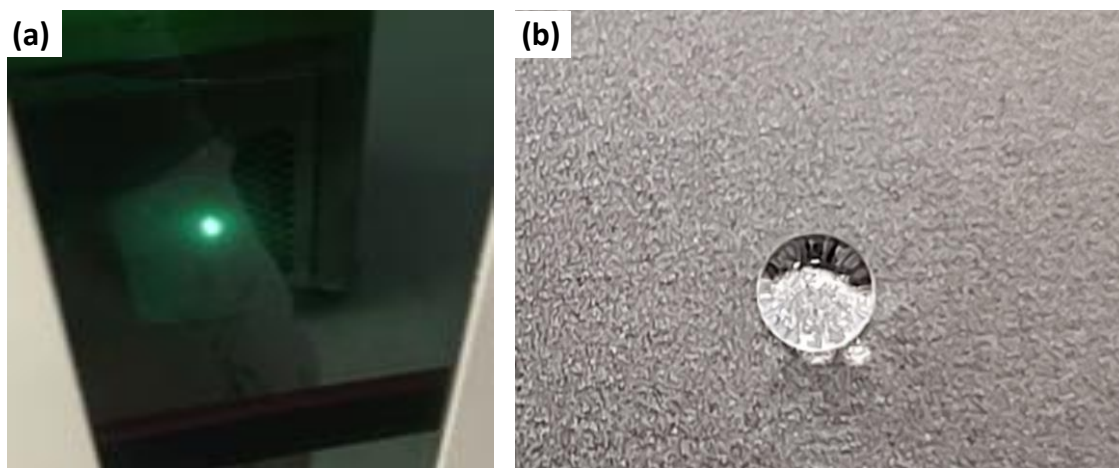
Najina zahvala gre tudi sošolcem iz 2. A razreda ter razredničarki Antoniji Špegel Razbornik, profesorici matematike, ki so naju podpirali pri raziskovanju.

Povzetek

Superhidrofobnost je lastnost površine, pri kateri se zaradi površinske napetosti podlage voda oblikuje v sferične kapljice. Učinkovitost je odvisna od strukture površine, skupaj s spojinami ali molekulami, ki omogočajo hidrofobnost. Glavni cilj naše raziskave je bil razviti postopek za ustvarjanje superhidrofobne površine livne aluminijeve zlitine AlSi7Mg0.3 ki bi bila hkrati zelo odporna proti koroziji in bi imela lastnosti samočiščenja.

Preučili smo vpliv grobosti površine, dosežene z laserskim strukturiranjem, ter učinek modifikacije površine s stearinsko kislino. Osredotočili smo se predvsem, kako lasersko strukturiranje vpliva na topografijo površine in njeno omočljivost, pri čemer smo površino ovrednotili s kontaktnim profilometrom, z vrstičnim elektronskim mikroskopom in goniometrom. Korozijsko odpornost smo preverjali z elektrokemijskim laboratorijskim testom, kasneje pa smo tudi ocenili lastnosti samočiščenja in odboj kapljic na površini.

Rezultati so potrdili, da je superhidrofobna površina, pripravljena z optimalnimi parametri laserskega strukturiranja in modifikacije s stearinsko kislino, bolj odporna proti koroziji kot osnovni aluminij. Takšna površina tudi omogoča samočiščenje in odboj vode. Ugotovili smo, da lahko superhidrofobne lastnosti dosežemo na AlSi7Mg0.3 na preprost, ekonomičen in industrijsko uporaben način, zaradi česar je ta vrsta modifikacije površine primerna za aplikacije, kjer je ključnega pomena ohranitev čistosti površine.



(a) Lasersko strukturiranje površine aluminijeve zlitine AlSi7Mg0.3 in (b) sferična oblika vodne kapljice na superhidrofobni površini.

KLJUČNE BESEDE:

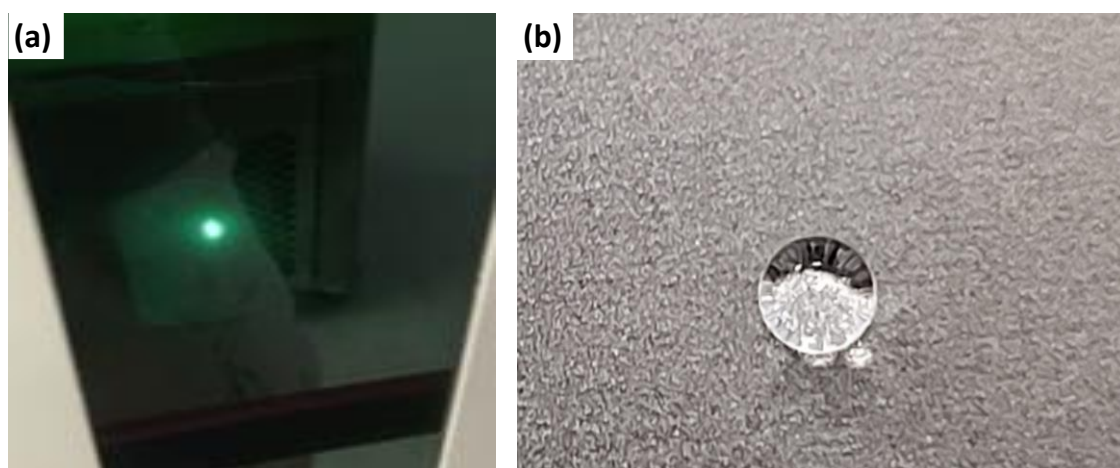
Lasersko strukturiranje, superhidrofobnost, aluminij, korozijska odpornost, samočiščenje

Abstract

Superhydrophobicity is a property of a surface in which, due to the surface tension of the substrate, water is formed into spherical droplets. The effectiveness depends on the structure of the surface, along with compounds or molecules that enable hydrophobicity. The main goal of our research was to develop a process for creating a superhydrophobic surface of the cast aluminum alloy AlSi7Mg0.3, which would be both highly resistant to corrosion and have self-cleaning properties.

We examined the influence of surface roughness achieved by laser structuring and the surface modification using stearic acid. We analyzed how laser structuring affects the topography of the surface and its wettability, whereby the surface was evaluated with a contact profilometer, a line electron microscope and a goniometer. Corrosion resistance was analysed using electrochemical laboratory test, while self-cleaning properties and the bouncing of droplets on the surface were also evaluated.

The results confirmed that the superhydrophobic surface prepared with optimal parameters of laser structuring and modification with stearic acid is more resistant to corrosion than brushed aluminum. Such a surface also enables self-cleaning and repels water. We found that superhydrophobic properties can be achieved on AlSi7Mg0.3 in a simple, economical and industrially applicable way, making this type of surface modification suitable for applications where maintaining surface cleanliness is critical.



(a) laser surface structuring of aluminum alloy AlSi7Mg0.3 and (b) spherical shape of a water droplet on a superhydrophobic surface.

KEYWORDS:

Laser structuring, superhydrophobicity, aluminum, corrosion resistance, self-cleaning

Kazalo

1	UVOD	1
1.1	Motivacija za raziskavo	1
1.2	Hidrofobnost površine	1
2	NAMEN DELA	3
3	LITERATURNI PREGLED	5
4	CILJI	6
5	TEORETIČNI DEL	7
5.1	Uporaba aluminija in zlitin za različne aplikacije.....	7
5.2	Pomembne lastnosti aluminija	9
5.3	Korozija.....	10
5.3.1	Raztopina NaCl kot korozivni medij	11
5.3.2	Korozija aluminija	12
5.3.3	Zaščita površine aluminija	13
5.4	Superhidrofobnosti v naravi.....	13
5.4.1	Superhidrofobnosti v naravi.....	13
5.4.2	Teorija superhidrofobnosti.....	14
5.5	Tvorba superhidrofobne površine	16
5.6	Uporabne lastnosti superhidrofobnosti	18
5.6.1	Energijski zakon pri odboju kapljice	19
5.6.2	Samočistilnost površine	20
6	EKSPERIMENTALNI DEL.....	22
6.1	Material, reagenti in ostale kemikalije	22
6.2	Lasersko jedkanje aluminija in modifikacija površine	22
6.3	Metode za karakterizacijo površine	23
6.4	Vrednotenje korozijskih lastnosti	24
6.5	Karakterizacija odboja vodne kapljice	25
6.6	Test samočistilnosti lastnosti	25
7	REZULTATI	26

7.1 Vpliv različnih parametrov laserskega strukturiranja na hrapavost površine	26
7.2 Vpliv laserskega strukturiranja in modifikacije na hidrofobnost površine	30
7.2.1 Kontaktni koti vodnih kapljic	30
7.3 Analiza lasersko strukturirane in SK modificirane površine	32
7.4 Protikorozijska odpornost vzorcev v raztopini NaCl	33
7.5 Odboj kapljice s površine	36
7.5 Učinek samočistilnosti superhidrofobne površine	38
8 RAZPRAVA	39
9 ZAKLJUČEK	41
10 LITERATURA	42
Prispevek avtorjev in mentorjev	44
Financiranje raziskave	44
Konflikt interesov	44
PRILOGE	45
Opis pomembnejših uporabljenih metod	45
Vrstični elektronski mikroskop	45
Potenciodinamske meritve	45
BIOGRAFIJI ZUNANJIH MENTORJEV	46

Kazalo slik

Slika 1. Shematski potek dvostopenjske priprave superhidrofobne površine aluminija, pri čemer je prvi korak lasersko strukturiranje površine in drugi korak, modifikacija površine s potopitvijo v 0.1 M etanolno raztopino stearinske kisline (SK) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$).	3
Slika 2. Shematski prikaz poteka raziskovanja in eksperimentalnega dela.	4
Slika 3. Uporaba livnih zlitin AlSi7Mg0.3 v motornih kolesih. Vgrajujejo se kot osi koles in vilice. Vir: KTM https://ktm.com in TALUM: https://talum-castings.si/	9
Slika 4. Prikaz nastanka lokalnih korozijskih mest na aluminijevi zlitini.	10
Slika 5. Shema jamičaste korozije na površini aluminija pri izpostavitvi kloridnemu mediju.	12
Slika 6. Primer superhidrofobnosti v naravi (perje ptic), vir: https://intheitruecolors.files.wordpress.com/2022/06/img_1549-1.jpg	13
Slika 7. Grafična ponazoritev Youngove enačbe uporabljene pri opisu omočitve površine. ...	15
Slika 8. Prikaz superhidrofobnega učinka strukture mikrostebrov z nanometrsko grobstvo. 15	
Slika 9. Skica kovalentne vezave stearinske kisline preko karboksilne skupine na sveže lasersko strukturirano površino AlSi7Mg0.3.	18
Slika 10. Odboj vodne kapljice na superhidrofobni površini.	19
Slika 11. Prikaz sil na kapljico na klancu. Zaradi drsenja (vrtenja) po površini na svoji poti pobira nečistoče na površini, kar omogoča samočiščenje površine.	20
Slika 12. Shema postopka laserskega strukturiranja površine.	23
Slika 13. (a) Shema laserskega strukturiranja površine in (b) shema postopka laserskega strukturiranja površine ekvidistančnih črt.	26
Slika 14. Posnetek površine osnovne in lasersko strukturirane površine AlSi7Mg0.3 s 100, 70 in 40 μm razdaljami med vzporednimi laserskimi bliski.	27
Slika 15. Topografije površine lasersko strukturirane aluminijeve zlitine AlSi7Mg0.3 pri razmaku laserskih bliskov (a) 100, (b) 70 in (c) 40 μm . Slika d prikazuje linijski profil lasersko strukturirane površine z razmikom 70 μm . Na sliki so tudi podane vrednosti grobst površine (S_a).	29
Slika 16. Omočljivost površine osnovne in lasersko strukturirane površine pod različnimi pogoji in modifikaciji s stearinsko kislino.	30

Slika 17. SEM posnetki lasersko strukturirane površine, pripravljeni pod različnimi pogoji in modifikaciji s stearinsko kislino. Dodan je tudi EDS spekter s sestavo površine, podano v atomskih procentih (at. %).	32
Slika 18. Potenciodinamske polarizacijske izmerjene po enourni potopitvi v 0.1 M NaCl za lasersko strukturirano površina pripravljenih pri različnih razdaljah laserskega žarka brez in z modifikacijo v stearinski kislini.	34
Slika 19. (a) tvorba zračnega žepa med površino in korozivnim medijem zaradi superhidrofobnih lastnosti površine. (b) Pri potopitvi zračni žep izkazuje izgled zrcala.	35
Slika 20. Spremljanje odboja vodne kapljice na LS 70 +FAS pri spustu z dveh različnih višin.	36
Slika 21. Spremljanje odboja vodne kapljice na LS 70 + SK pri spustu z dveh različnih višin (20 mm in 100 mm), ter njuna primerjava.	37
Slika 22. Prikaz učinka samočiščenja na območju osnovne in na območju LS 70 + SK modificirane površine (a) pred in (b) po testu (kapljanju vode na površino).	38
Slika 23. Raziskovalno delo v laboratoriju (opravljanje elektrokemijskih meritev).	44
Slika 24. FIB-SEM/EDS vrstični elektronski mikroskop.	45
Slika 25. Sistem za elektrokemijsko testiranje materialov.	45

Kazalo tabele

Tabela 1: Serije livnih aluminijevih zlitin	7
Tabela 2: Sestava zlitine ENAC AlSi7Mg0.3.....	8
Tabela 3. Podatki gostote korozijskega toka - j_{kor} , korozijski potencil E_{kor} in potencial preboja E_{pr} za lasersko strukturirano površino pri različnih razdaljah laserskega bliska brez in z modifikacijo v etanolni raztopini stearinske kisline. Podatki so bili razbrani iz slike 18.	34

1 UVOD

1.1 Motivacija za raziskavo

Nadgradnja najinega šolskega znanja naravoslovnih predmetov, ki sva ga pridobila med rednim poukom, s praktičnim raziskovanjem v laboratoriju na raziskovalnem inštitutu/univerzi, nama je predstavljala veliko željo. Prepoznala sva priložnost za razširitev razumevanja tehnike, zlasti glede površinske obdelave kovin, karakterizacije in modifikacije površine aluminija in njegovih zlitin. To znanje presega priporočene učne vsebine gimnazijskega programa na naši šoli vendar pa predstavlja pomemben izziv.

Vzpostavila sva stik z Institutom "Jožef Stefan", vodilno slovensko raziskovalno organizacijo. Povezala sva se z Odsekom za fizikalno in organsko kemijo K3, ki se osredotoča na študij fizikalno-kemijskih procesov na površinah trdnih snovi, vključno s korozijo, heterogeno katalizo in sintezo novih spojin. Povezala sva se tudi s Fakulteto za strojništvo Univerze v Ljubljani, in sicer z Laboratorijem za toplotno tehniko (LTT), ki se ukvarja s toplotno in procesno tehniko ter funkcionalizacijo površin.

Predstavili so nama zanimive raziskovalne teme, med drugim tudi superhidrofobne površine in korozijsko zaščito kovin in zlitin, ki sledijo sodobnim smernicam trajnostne površinske zaščite. Ta tematika se hkrati povezuje s področjem matematike, fizike in kemije ter predstavlja širši kontekst sodobnih naravoslovnih raziskav.

Udeležba na tekmovanjih za naju predstavlja tudi izziv in spodbudo za nadaljnje raziskovalno delo. Želiva si, da bo naloga tudi osnova za nadaljnje predstavitve tudi na mednarodnih predstavitvah raziskovalnih projektov v naravoslovju, saj bo to koristno za najino nadaljnje izobraževanje tako doma kot v tujini.

1.2 Hidrofobnost površine

Vodne kapljice v naravi na trdni površini večinoma prevzamejo obliko polovične kroglice ali pa preprosto omočijo površino. Redkeje se oblikujejo v krogle, kar izkazuje tako imenovane superhidrofobne lastnosti. Ta pojav je npr. opazen na lotosovih listih, znan tudi kot lotosov efekt.[1,2] Zaradi krogli podobne oblike vode in minimalnega stika s površino se

kapljice že pri rahlem nagibu površine zlahka odkotalijo. V naravi to omogoča čiščenje lotosovih listov.

Danes je raziskovanje superhidrofobnosti zelo zanimivo in pomembno področje raziskav.[2–4] Materiali s takšnimi lastnostmi ponujajo boljšo zaščito pred korozijo, samoočistilnost pred različnimi kontaminacijami ter lahko vplivajo na zmanjšanje zamrzovanja na površini.[2,4] Zaradi njihove široke uporabnosti so ti materiali primerni za različne aplikacije tako v industriji kot tudi v vsakdanjem življenju, vključno s tekstilno, letalsko, gradbeno in farmacevtsko industrijo.[4]

Hidrofobne lastnosti lotosovih listov izvirajo iz mikro- in nanostrukture površine ter prisotnosti voskov. Z raziskavami poskušamo posnemati naravne lastnosti in modificirati površine z grobo strukturo tako na mikro- kot na nanoskali.[1] Površine se lahko tudi modificirajo z uporabo hidrofobnih molekul ali spojin, ki zmanjšajo prosto energijo površine, kar vodi v zmanjšano omočljivost in omogoča odtekanje vode.[5]

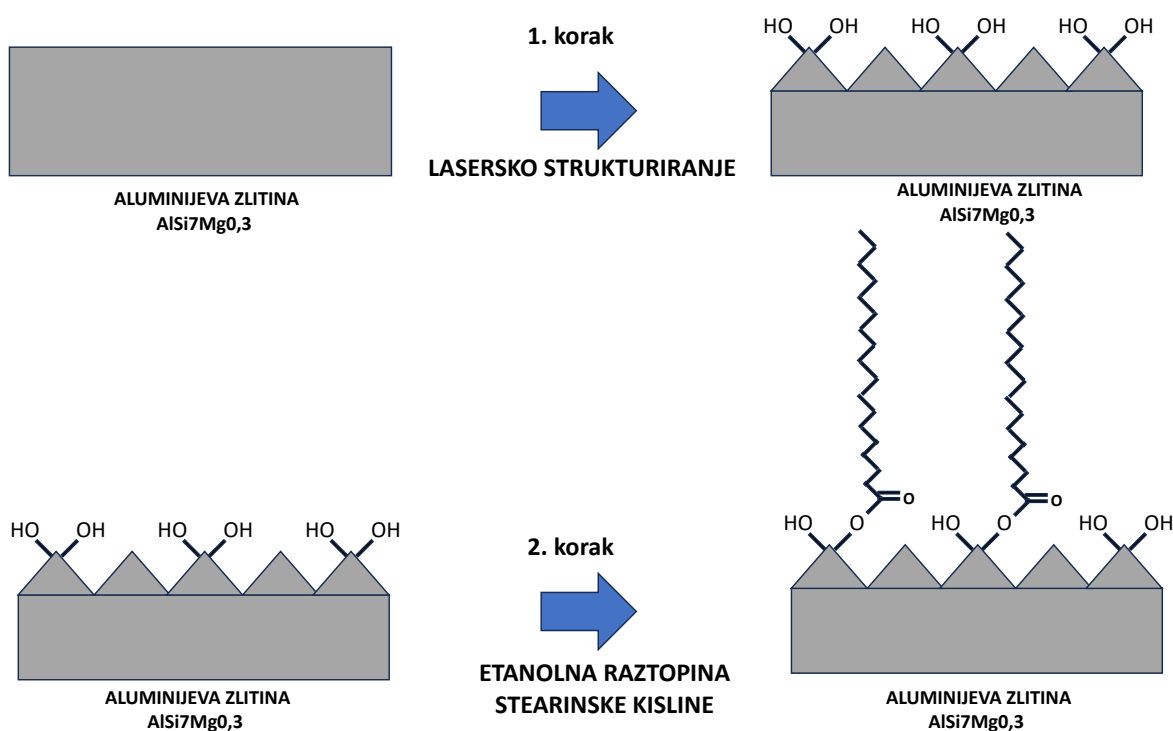
Postopki priprave superhidrofobnih kovinskih površin vključujejo strukturiranje površine za pridobitev grobe strukture in nato modificiranje s hidrofobnimi molekulami ali spojinami. Različne molekule in spojine se lahko uporabijo za modifikacijo površine, pri čemer se hidrofobnost večinoma osredotoča na alkilne ali perfluoroalkilne verige.[3] Stearinska in druge dolgoverižne kisline, fluoroalkil silani in alkil silani so med pogostimi spojinami, ki se uporabljajo za dosego hidrofobnosti.[3,6,7]

Superhidrofobne prevleke sicer izkazujejo zaščito pred korozijo, samoočiščevalne lastnosti vendar pa je treba optimizirati posamezne korake priprave, da dosežemo želene lastnosti, kar zahteva sistematično raziskovanje.

2 NAMEN DELA

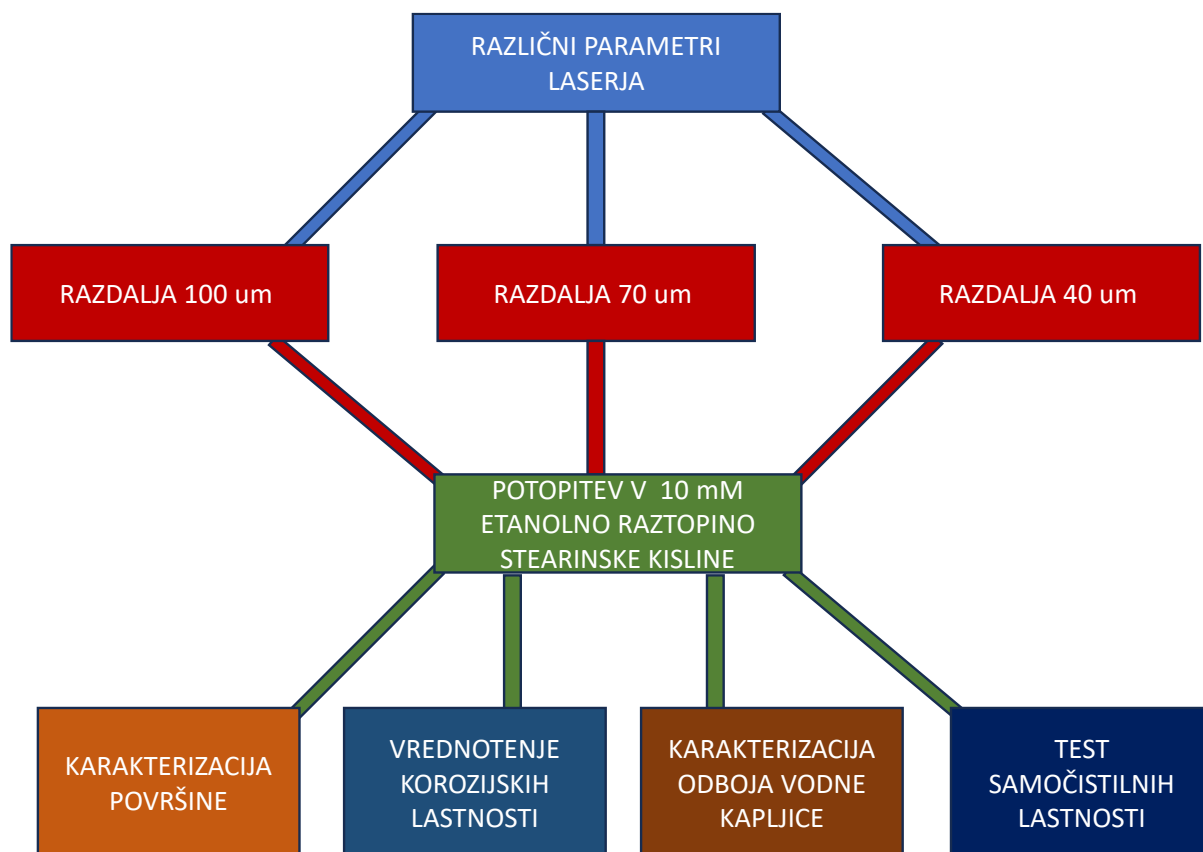
Namen raziskovalnega dela je optimizirati dvostopenjski postopek priprave superhidrofobne površine aluminijeve zlitine AlSi7Mg0.3.

- V prvem delu smo preučili, kako različni parametri laserskega strukturiranja vplivajo na površino zlitine.
- V drugem koraku smo modificirali površino z vezavo stearinske kisline (oktadekanojska kislina) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), kar je prikazano na sliki 1.



Slika 1. Shematski potek dvostopenjske priprave superhidrofobne površine aluminija, pri čemer je prvi korak lasersko strukturiranje površine in drugi korak, modifikacija površine s potopitvijo v 0.1 M etanolno raztopino stearinske kisline (SK) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$).

Sledilo je vrednotenje in analiziranje kemijskih in fizikalnih lastnosti površin lasersko strukturiranih in modificiranih površin aluminijeve zlitine AlSi7Mg0.3, slika 2.



Slika 2. Shematski prikaz poteka raziskovanja in eksperimentalnega dela.

Sistematično smo preverili različne dejavnike, ki vplivajo na superhidrofobnost površine aluminijeve zlitine, ter izvedli preizkus njihovih lastnosti in odpornosti. Raziskali smo, kako modifikacija površine vpliva na odpornost proti koroziji v raztopini natrijevega klorida, kar je zavzemalo celovit preizkus lastnosti in uporabnosti materialov. Poleg tega smo preučili tudi dinamične lastnosti pri odboju kapljice na površini ter spremljali vpliv na samočistilne lastnosti.

3 LITERATURNI PREGLED

Ključna kriterija za tvorbo superhidrofobne površine kovin sta združitev morfologije površine (mikro- in nanostrukture površine - hierarhična struktura) ter modifikacija z molekulami ali spojinami.[1] Priprava kovinske površine običajno zahteva več korakov. Površino je treba obdelati npr. s kemijskim jedkanjem in v zadnjem desetletju tudi z laserskim strukturiranjem.[2,8] Oba postopka izrazito povečata hrapavost površine in omogočata nanos funkcionaliziranih molekul z želenimi lastnostmi. Za modifikacijo se pogosto uporabljajo dolgoverižne karboksilne kisline ali organsko modificirane silanske alkoksidi, $R^*-Si-(OR)_3$, pri čemer je R^* alkil ali perfluoro funkcionalna skupina.[6,7,9,10] V zadnjem času je število raziskav na področju modifikacije z alkilnimi kislinami močno poraslo.[3,11,12] Takšne molekule se močno vežejo na proste hidroksilne skupine ($X-OH$) na površini materiala, tvorijo močno kovalentno vez med podlago (M) in karboksilno kislino ($C-O-M$).[11] Te vezi so trdne, kar zagotavlja dolgotrajno obstojnost modificirane površine. Ta vrsta modifikacije je še posebej primerna za kovine, kot je aluminij.[12]

Ker večina raziskav stremi k enostavnim in sodobnim, okoljsko sprejemljivim trendom, se kot najbolj sprejemljiv način izkazujeta lasersko strukturiranje in modifikacija z dolgoverižnimi karboksilnimi kislinami,[11,12] saj je takšen postopek sprejemljiv tudi za industrijsko uporabo na večjih vzorcih ali omogoča nanos v večjih količinah.[4]

Lasersko strukturiranje predstavlja novejši pristop površinske obdelave, zato so še vedno neraziskana področja izbira pravih parametrov za različne kovine in njihove zlitine.[13,14] Zato so potrebne sistemske raziskave za oceno vpliva na topografijo površin in vpliva na učinkovitost modifikacije na površino. Prav tako ni raziskav o vplivu modifikacije tako pridobljene površine s karboksilnimi kislinami na korozijske lastnosti aluminijeve zlitine $AlSi7Mg0.3$ v raztopini $NaCl$. Pomembno je tudi testiranje v skladu s standardi, ki omogočajo učinkovito zaščito površine. Hkrati je ključnega pomena iskanje povezave med dinamičnimi lastnostmi vode na površini ter superhidrofobnostjo in samočistilnostjo.

4 CILJI

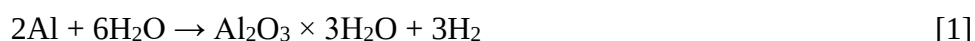
Pred začetkom raziskovalnega dela smo si postavili naslednje cilje:

- Preučiti postopek priprave superhidrofobnih površin.
- Raziskati vpliv laserskega strukturiranja površine na strukturo površine aluminijeve zlitine AlSi7Mg0.3.
- Pripraviti superhidrofobno površino aluminija z modifikacijo s stearinsko kislino (SK).
- Izboljšati korozijsko odpornost aluminija s površinsko modifikacijo.
- Testirati superhidrofobno prevleko v skladu s standardnimi testi.
- Preveriti dinamične lastnosti vode na superhidrofobni površini.
- Preveriti samočistilnost superhidrofobnih površin.
- Povezati pridobljene raziskovalne rezultate z znanjem iz šolskih predmetov (fizika, kemija, matematika).

5 TEORETIČNI DEL

5.1 Uporaba aluminija in zlitin za različne aplikacije

Aluminij in njegove zlitine so med najbolj razširjenimi materiali v gradbeništvu, ladjedelništvu, transportu, elektroniki in prehrabni industriji zaradi svojih izjemnih fizikalnih in kemijskih lastnosti.[15] Njihova nizka gostota, visoka električna in toplotna prevodnost ter odpornost proti koroziji v atmosferskih pogojih predstavljajo glavne prednosti aluminija pred drugimi materiali. Ko je aluminij izpostavljen zunanjemu okolju, se na njegovi površini oblikuje tanka plast aluminijevega oksida (Al_2O_3), ki deluje kot zaščita pred atmosfersko korozijo, enačba 1.



Vendar oksidna plast, ki se tvori, ni odporna v bolj agresivnih okoljih, kot so raztopine, ki vsebujejo kloridne ione.[6,16] Pri proizvodnji aluminija se v talino pogosto dodajajo različne kovine, kar omogoča ustvarjanje želenih livnih ali gnetnih zlitin z različnimi mehanskimi in korozijskimi lastnostmi.[16] Lastnosti in sestavo zlitine lahko prilagajamo tudi z mehansko ali toplotno obdelavo (toplotno obdelane/neobdelane zlitine), s čimer izboljšamo mehanske lastnosti. V tabeli 1 so navedene glavne serije aluminijevih livnih zlitin in kovinski elementi, ki so del teh zlitin.

Tabela 1: Serije livnih aluminijevih zlitin

Oznaka serije	Serije zlitine	Kovinski vključki
1xx.x	Al	< 1 % kovinskih vključkov
2xx.x	Al-Cu	Al-Cu
3xx.x	Al-Si-Mg-Cu	Al-Si-Mg, Al-Si-Cu, Al-Si-Mg-Cu
4xx.x	Al-Si	Al-Si
5xx.x	Al-Mg	Al-Mg
7xx.x	Al-Zn	Al-Zn
8xx.x	Al-Sn	Al-Sn
9xx.x	Al-X	Al-X

Serija 3xx.x

V serijo 3xx.x spadajo livne zlitine, ki poleg aluminija vsebujejo tudi silicij, baker in/ali magnezij.[15,16] Te zlitine so običajno termično obdelane, kar sicer zmanjša njihove mehanske lastnosti, vendar izboljša njihovo korozijsko odpornost. V industriji se te zlitine uporabljajo za različne komponente, kot so deli motorjev, avtomobilska kolesa, letalski deli, ohišja, kompresorji in črpalke.[16] Zaradi njihovih izjemnih mehanskih lastnosti in primernih lastnosti livljenja približno 90 % vseh proizvedenih aluminijevih zlitin spada v serijo 3xx.x. Njihova pomembnost v transportni industriji pomeni, da je ta serija najbolj raziskana in najbolj uporabljena v korozijskih študijah livnih aluminijevih zlitin.[15,17]

V seriji zlitin 3xx.x so ključni trije kovinski legirni elementi. Baker je eden najpogosteje uporabljenih dodatkov k aluminijevim zlitinam, ki ima največji vpliv na mehanske lastnosti. Vendar zlitine z visoko vsebnostjo bakra pogosto kažejo slabšo korozijsko odpornost.[16,18,19] Dodatek magnezija zmanjša obdelovalnost, vendar izboljša korozijsko odpornost. Silicij v zlitini izboljša njeno livnost, odpornost proti obrabi in zniža tališče.[15] Silicij skupaj z magnezijem tvori Mg_2Si , kar prispeva k večji trdnosti.[16]

Opis in uporaba zlitine Al-Si7Mg0.3

Raziskovali smo livno aluminijevo zlitino s standardnimi oznakami ENAC 42100/ENAC AlSi7Mg0.3/UNS 356.0. Sestava zlitine je podana v tabeli 2.

Tabela 2: Sestava zlitine ENAC AlSi7Mg0.3

Element	Fe	Si	Mn	Ti	Cu	Mg	Zn	Drugi elementi
Masni delež [%]	< 0,19	6,5 – 7,5	< 0,10	< 0,25	< 0,05	0,25 – 0,45	< 0,07	0,03 – 0,1

Zlitina AlSi7Mg0.3 je široko uporabna v različnih panogah, kjer je ključno uporabiti lahek material z visoko korozijsko odpornostjo. Pogosto jo najdemo v letalski industriji, kjer zaradi svojih izjemnih mehanskih lastnosti učinkovito služi v motorjih, nosilcih ter pristajalnih podvozjih. Poleg tega se uporablja tudi v nuklearni energetiki, kjer je njena dobra livnost, varnost in odpornost proti koroziji pomembna pri različnih inštalacijah.[15,16] Primer uporabe so deli motornega kolesa, ker se vgrajujejo različni (ulitki) deli, kot sta os kolesa in vilice, slika 3.



Slika 3. Uporaba livnih zlitin AlSi7Mg0.3 v motornih kolesih. Vgrajujejo se kot osi koles in vilice. Vir: KTM <https://ktm.com> in TALUM: <https://talum-castings.si/>

5.2 Pomembne lastnosti aluminija

Površinska obdelava

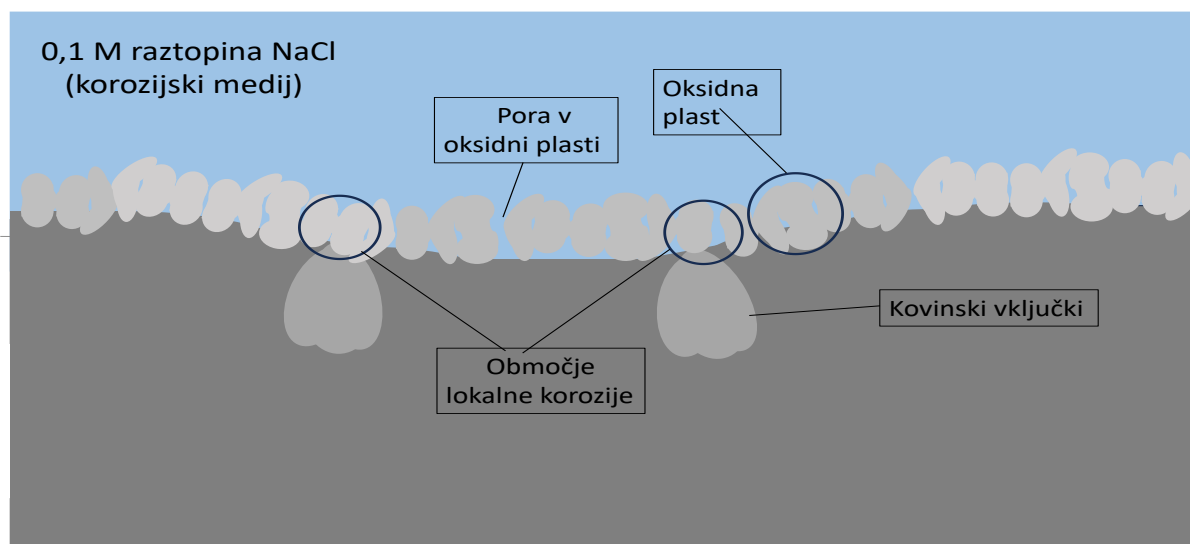
Površino aluminija najpogosteje obdelamo mehansko z brušenjem in/ali poliranjem. V nadaljevanju lahko površino tudi prebarvamo ali odebelimo naravno tvorjeno plast aluminijevega oksida z elektrokemijskim postopkom (t.i. eloksiranjem površine). Namen površinske obdelave je predvsem izboljšanje korozijskih lastnosti, izboljšanje funkcionalnih lastnosti površine in izgled.

Korozijska odpornost

Aluminij je odporen proti koroziiji pri običajnih atmosferskih pogojih, zaradi tvorbe stabilnega pasivnega filma Al_2O_3 na površini. Le-ta učinkovito preprečuje nadaljnjo korozijo v korozijskih medijih s pH vrednostjo v območju od 4 do 8,5.[15,20] Vendar pa je njegova odpornost na korozijo bistveno manjša v bolj agresivnih okoljih, kot je kisli dež ali izpostavljenost soli, kot je na primer raztopina NaCl, ki je pogosta v obmorskih območjih ali na soljenih cestah pozimi. V teh pogojih aluminij hitreje korodira, kar se pogosto kaže kot bele pike, ki označujejo lokalno napredovanje jamičaste korozije.[16] Zato je pri takšnih pogojih potrebna dodatna zaščita površine aluminija pred izpostavitvijo.

5.3 Korozija

Aluminij je v primerjavi z zlitinami bolj korozijsko odporen, saj prisotnost kovinskih vključkov z različnimi redoks potenciali poveča heterogenost materiala in omogoča več možnosti za nastanek lokalnih korozijskih mest. Aluminij se zaščiti s tanko plastjo aluminijevega oksida. Ta pasivacija poteka tudi pri kovinskih vključkih, vendar je oksidna plast tanjša in bolj porozna, kar omogoča korozivnemu mediju dostop do zlitine (slika 4).[15]



Slika 4. Prikaz nastanka lokalnih korozijskih mest na aluminijevi zlitini.

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 korozijskega medija.

Proces korozije lahko opišemo z reakcijami redukcije in oksidacije, enačbe 2-4.

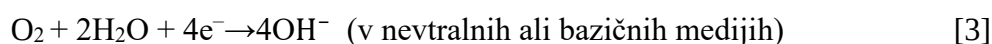
Anodna reakcija:

Oksidacija:



Katodna reakcija:

Redukcija:



Na površini kovine se tako vzpostavita dve področji, pri čemer na anodnem poteka oksidacija kovine iz elementarne oblike v ionsko obliko, medtem ko na drugi, imenovani katoda, poteka redukcija kisika v hidroksidne ione (OH^{-}). Nastali kovinski ioni reagirajo z drugimi ioni v korozivnem mediju pri čemer se tvorijo se korozivni produkti.

5.3.1 Raztopina NaCl kot korozivni medij

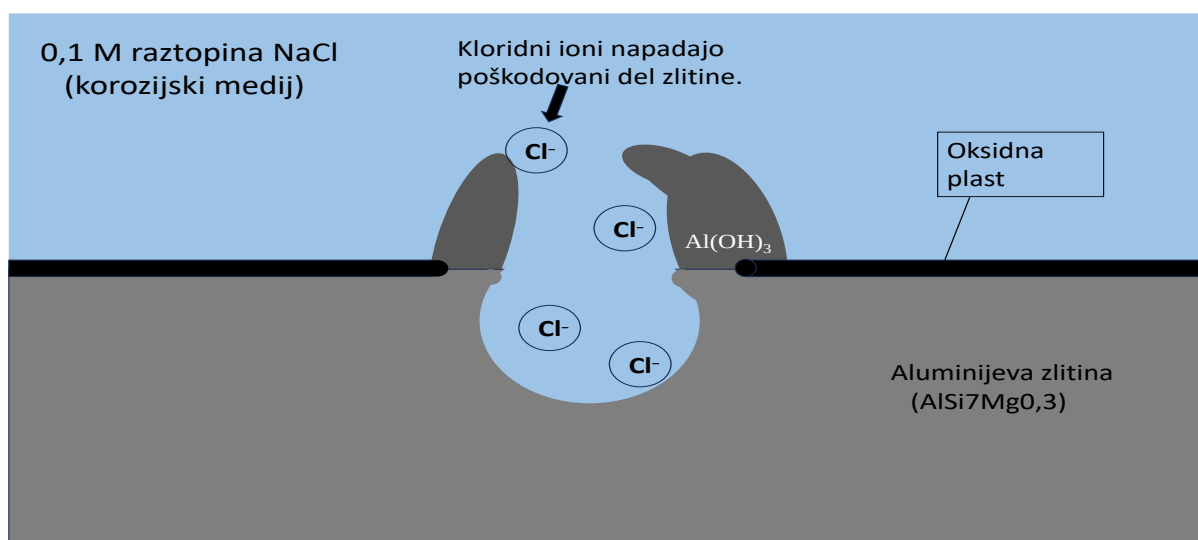
AlSi7Mg0.3 je aluminijeva zlitina, ki vsebuje silicij, magnezij in druge elemente, kar lahko vpliva na njegovo odpornost proti koroziji.[16,18,19] Kljub temu pa prisotnost kloridnih ionov v morskem okolju še vedno predstavlja pomemben dejavnik, ki lahko povzroči korozijo te zlitine, zlasti če ni ustrezno zaščitena s prevlekami ali drugimi zaščitnimi ukrepi.

- Natrijev klorid (NaCl) in morska voda sta agresivna medija za aluminijevo zlitino AlSi7Mg0.3 zaradi prisotnosti kloridnih ionov, ki povzročajo korozijo aluminija. Kloridni ioni v morski vodi in NaCl lahko povzročijo korozijo aluminija na več načinov:

- Kloridni ioni v vodi delujejo kot elektrolit saj povečajo pretok elektronov med aluminijem in raztopino. To povzroči nastanek anodnih in katodnih področij na površini aluminija, kar vodi v korozijo.

- Kloridni ioni lahko povzročijo lokalizirano korozijo, imenovano tudi jamice ali angl. "pitting" korozija, slika 5. Ti lahko povzročijo nastanek majhnih votlin na površini aluminija, ki se nato lahko širijo in povzročijo hude poškodbe materiala.

- V primeru, da je aluminij v električnem stiku z drugo kovino, kot sta jeklo ali baker, lahko kloridni ioni v morski vodi delujejo kot elektrolit med temi kovinami, kar ustvari galvanski člen. To pospešuje korozijo aluminija.



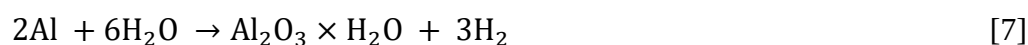
Slika 5. Shema jamičaste korozije na površini aluminija pri izpostavitvi kloridnemu mediju.

5.3.2 Korozija aluminija

Aluminij je običajno zelo odporen proti koroziji zaradi tvorbe pasivne oksidne plasti na njegovi površini, ko je izpostavljen zraku in vlagi, kar imenujemo pasivacija. Reakcija korozije aluminija poteka s procesi redukcije in oksidacije, podobno kot pri drugih kovinah, enačbe 5-7.



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



5.3.3 Zaščita površine aluminija

Za izboljšanje odpornosti proti koroziji (pasivizacijo površine) se uporabljajo različne prevleke, ki preprečujejo korozijske procese. V preteklosti so bile široko uporabljene kromatne prevleke, vendar so se zaradi izjemne škodljivosti za okolje, predvsem zaradi prisotnosti heksavalentnih kromovih ionov (Cr^{6+}), ki so dokazano karcinogeni in mutageni, izkazale za nevarne. V Evropski uniji (EU) je od leta 2006 v veljavi zakonodajna regulativa, imenovana Restrikcija nevarnih snovi (RoHS), ki omejuje uporabo kromatnih prevlek v skladu z direktivo (2002/95/EC).[21] Zaradi teh škodljivih lastnosti kromatnih prevlek so v zadnjih letih raziskave usmerjene v iskanje alternativnih rešitev.[22,23]

5.4 Superhidrofobnosti v naravi

5.4.1 Superhidrofobnosti v naravi

Superhidrofobnost je pojav, pri katerem se površina materiala obnaša kot "vodoodbojna" ali "samoočiščevalna". To pomeni, da kapljice vode ali drugih tekočin na takih površinah tvorijo krogle in se zlahka odbijajo, pri tem pa odnašajo prah, umazanijo in druge delce.[1] V naravi se ta pojav pojavlja na različnih mestih in v različnih oblikah, nekatere izmed njih so listi rastlin, perje ptic in žuželk, slika 6.



Slika 6. Primer superhidrofobnosti v naravi (perje ptic), vir:

https://inthetruecolors.files.wordpress.com/2022/06/img_1549-1.jpg

.

Pojav superhidrofobnosti v naravi je pogosto posledica mikro- in nanostrukturnih lastnosti površine, ki omogočajo ustvarjanje zračnih žepkov med kapljicami in površino ter tako preprečujejo stik med tekočino in površino.[1] Te lastnosti so navdih za razvoj superhidrofobnih materialov v tehnoloških aplikacijah kot so samočistilne prevleke, odporni materiali proti vlagi in drugi izdelki.

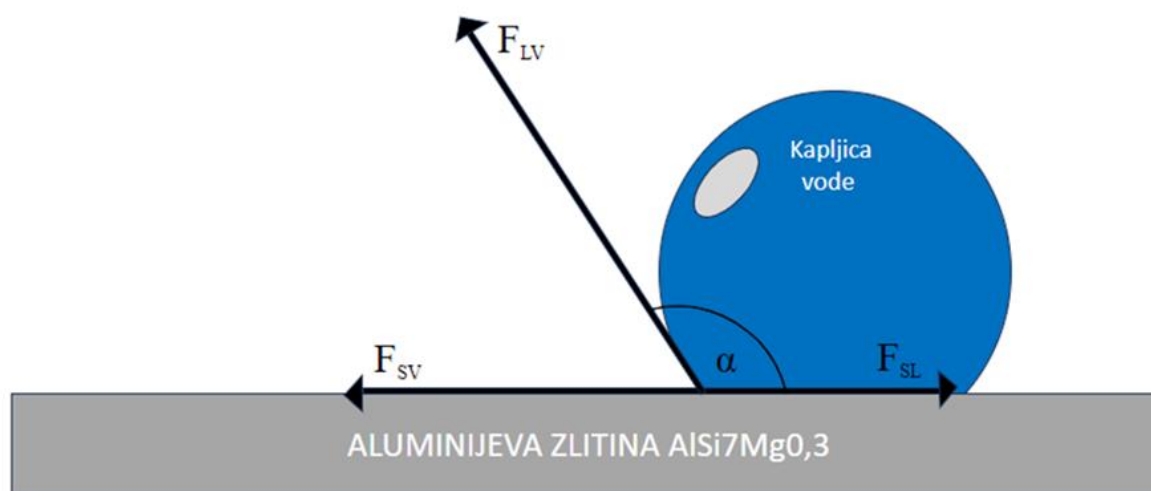
5.4.2 Teorija superhidrofobnosti

Superhidrofobnost izhaja iz interakcij med površinskimi silami, ki povzročajo površinsko napetost med vodo ali tekočino ter okoljem. Ta napetost se meri kot energija na enoto površine (J/m^2) ali kot sila na enoto dolžine (N/m). Zaradi svoje sferične oblike ima krogla najmanjšo možno površino, zato se kapljice vode naravno oblikujejo v sferično obliko, da zmanjšajo svojo površinsko energijo.[1,4] V naravi se kapljice na površini obnašajo drugače, saj na njih poleg površinske napetosti vplivajo tudi gravitacija in sila površine.

Če je sila površinske napetosti večja od sile gravitacije, kapljica zavzame bolj sferično obliko, v nasprotnem primeru pa jo sila »pritisne k tlom«, zaradi česar se kapljica splošči. Zaradi tega je površinska napetost bolj izrazita pri manjših kapljicah.

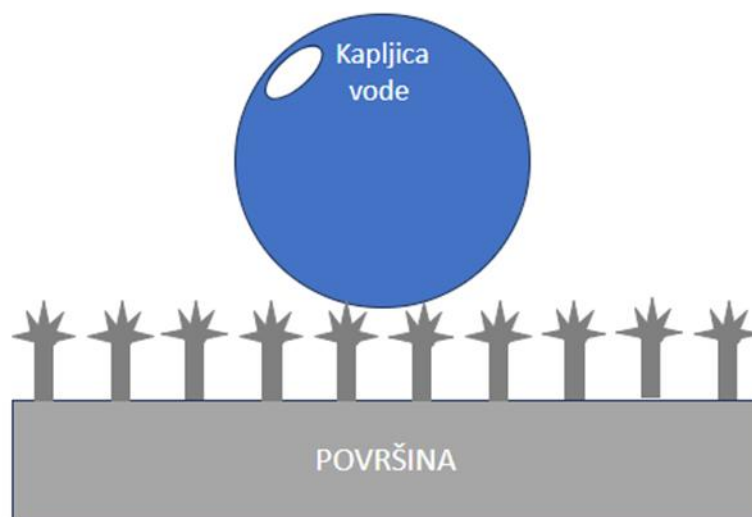
Ko je kapljica na ravni površini v ravnotežju, vemo, da so vse sile uravnotežene (po prvem Newtonovem zakonu). To vključuje silo med tekočino in plinom (ozračjem) (F_{lv}), silo med površino in tekočino (F_{sl}) ter silo med površino in plinom (F_{sv}). Na podlagi ravnovesja teh sil lahko sklepamo, ali bo kapljica prevzela obliko krogle, polkrogle ali filma. Ko je kapljica v ravnovesju na površini, imajo vse tri sile na stiku isti kot, ki ga določa tangentna ravnina na krožnico pri stiku s površino. Razmerje med temi tremi silami opisuje Youngova enačba, enačba 8, slika 7.

$$\cos\alpha = \frac{(F_{sv} - F_{sl})}{F_{lv}}. \quad [8]$$



Slika 7. Grafična ponazoritev Youngove enačbe uporabljene pri opisu omočitve površine.

V realnem okolju se lahko pri kapljici na hidrofobni površini pojavita tudi tako imenovano Cassie-Baxterjevo stanje in Wenzlovo stanje.[1] Primer take strukture je mikro "stebričasta" površina, ki je groba tako na mikro kot tudi na nano ravni, kot prikazano na sliki 8.



Slika 8. Prikaz superhidrofobnega učinka strukture mikrostebrov z nanometrsko grobstvjo.

Iz navedenih dejstev sklepamo, da kompleksna topografija ali grobost površine najbolj vpliva na superhidrofobnost površin. Zato je pri pripravi superhidrofobnih površin ključnega pomena ustvariti grobost na mikro (v obliki stebrov) in nano ravni.

5.5 Tvorba superhidrofobne površine

Poznamo različne metode priprave superhidrofobnih površin, ki jih pripravimo z različnimi tehnikami. Ena izmed enostavnejših metod je kombinacija laserskega strukturiranja in površinske modifikacije s hidrofobno spojino.[13,14] Za ustvarjanje takšne superhidrofobne površine je potrebno le nekaj minut za lasersko strukturiranje in približno eno uro za modifikacijo površine s hidrofobno spojino. Ta metoda je cenovno ugodna in primerna za industrijsko proizvodnjo, saj omogoča hitro izdelavo več vzorcev ali površin v istem časovnem okviru.

Postopek laserskega strukturiranja površine aluminijeve zlitine AlSi7Mg0.3 vključuje uporabo laserske tehnologije za ustvarjanje mikrostrukturnih vzorcev na površini materiala. Ta postopek se lahko uporablja za različne namene, kot so izboljšanje korozijske odpornosti, spodbujanje adhezije premazov, nadzorovanje mokrosti površine itd. Splošen postopek vključuje naslednje korake:

Priprava materiala: Aluminijevo zlitino AlSi7Mg0.3 pripravimo za lasersko obdelavo tako, da zagotovimo čisto in ravno površino. Površino lahko tudi predhodno obdelamo s peskanjem, čiščenjem ali drugimi metodami, da odstranimo morebitne nečistoče ali okside.

Potrebne so nastavitve ustreznih parametrov laserskega sistema, kot so moč laserja, frekvenca pulziranja, hitrost skeniranja itd. Ti parametri določajo obliko, velikost in globino vzorcev, ki jih ustvarimo na površini.

V naslednjem koraku laser usmerimo na površino aluminijeve zlitine AlSi7Mg0.3 v skladu z želenim vzorcem ali strukturo. S pomočjo laserskega žarka segrejemo in obdelamo površino, kar lahko vodi v taljenje ali ablacijo materiala ter ustvarjanje mikrostrukturnih vzorcev.

Dokončna obdelava po laserskem strukturiranju lahko površino dodatno obdelamo s premazi ali drugimi postopki, da izboljšamo njene lastnosti, kot so korozijska odpornost, mehanska trdnost, estetika itd.

Namen laserskega strukturiranja površine je ustrezna hierarhična makro struktura, primerna za nadaljnjo modifikacijo, pri čemer se tvori hidrolizirana oksidna plast (M–OH).

Med laserskim strukturiranjem površine aluminija lahko pride do več kemijskih reakcij, odvisno od parametrov obdelave in okolja. Glavna reakcija, ki se lahko pojavi, je oksidacija aluminija v aluminijev oksid (Al_2O_3) zaradi izpostavljenosti kisiku v zraku. Ta reakcija poteka po enačbi 9:



Pri visokih temperaturah in prisotnosti kisika lahko nastanejo tudi drugi aluminijevi oksidi, na primer aluminijev monoksid (AlO) in aluminijev hidroksidoksid (AlOH_3). Te reakcije so lahko bolj kompleksne in odvisne od konkretnih pogojev obdelave.

Poleg oksidacije lahko lasersko sevanje povzroči tudi lokalno taljenje ali sublimacijo aluminija, kar lahko privede do drugih reakcij v okolju.

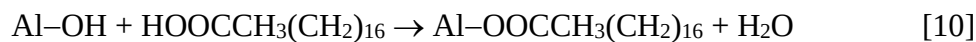
Natančen potek kemijskih reakcij med laserskim strukturiranjem aluminija je odvisen od številnih dejavnikov, vključno z močjo laserja, valovno dolžino, vrsto atmosfere (na primer prisotnost kisika, dušika ali argona), temperaturo in časom izpostavljenosti.

Za spremembo kovinske površine se uporablja molekule ali spojine, ki zmanjšajo prosto energijo površine (angl. surface free energy). Pri tem se pogosto uporabljajo molekule z dolgimi alkilnimi verigami, ki vsebujejo CH skupine.[3,11] Modifikacije spojin s tovrstnimi alkilnimi verigami običajno kažejo večjo hidrofobnost kot pa tiste z alkilnimi verigami brez CH skupin.[11] Poleg vrste alkilne skupine na hidrofobne lastnosti vpliva tudi dolžina verige. Splošno velja, da se hidrofobne lastnosti povečajo z dolžino verige, saj so daljše alkilne verige bolj hidrofobne od krajših.[11]

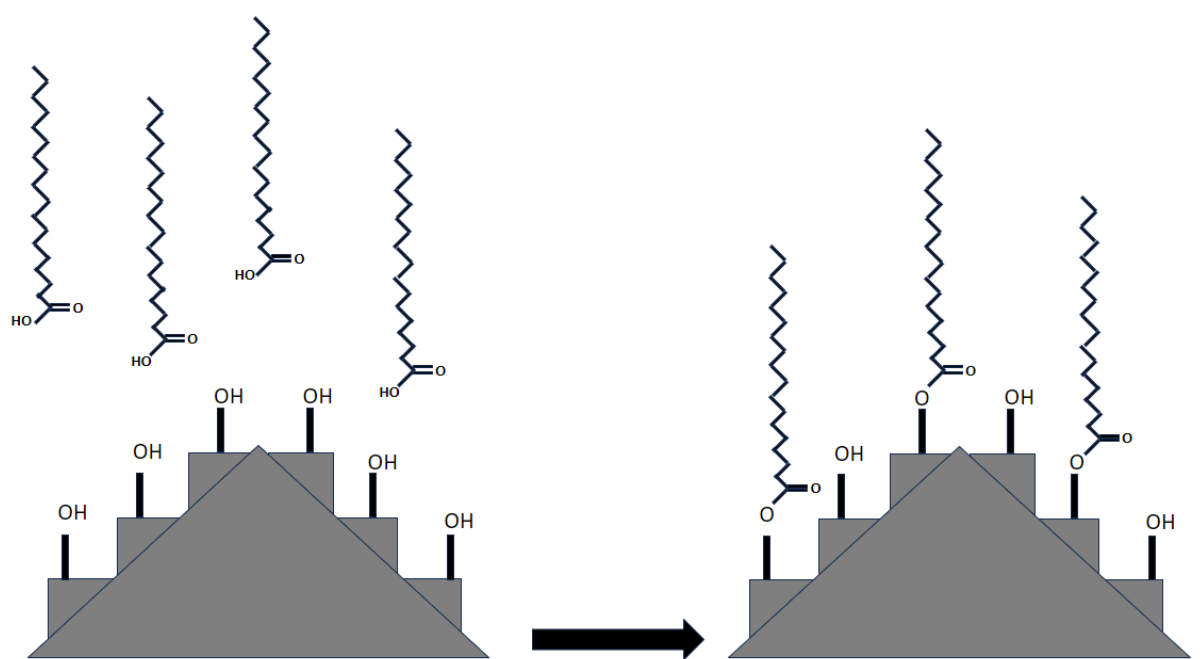
Stearinska kislina, znana tudi kot oktadekanojska kislina, je nasičena maščobna kislina s kemijsko formulo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. [11,12] Najdemo jo v različnih naravnih virih, kot so živalske maščobe in rastlinska olja. Stearinska kislina se pogosto uporablja v številnih panogah zaradi raznolike uporabe.

Stearinska kislina na površini kovine izkazuje superhidrofobne lastnosti. To je posledica njene hidrofobne narave, ki izhaja iz dolge hidrofobne ogljikovodikove verige. Ko se stearinska kislina razporedi po površini, se verige ogljikovodikov usmerijo tako, da odbijajo molekule vode. Posledica tega je nastanek hidrofobne plasti na površini, ki povzroči, da se voda nabira in odkotali, namesto da bi zmočila površino.

Pri vezavi molekul na površine pride do kondenzacije vode, kar omogoča kovalentno vezavo molekule na površino (povezava $\text{Al-O-OOCCH}_3(\text{CH}_2)_{16}$), enačba 10:



Dolge verige molekul tvorijo strukturo, pri čemer so njihovi dolgi verigi (nepolarni deli molekul) usmerjeni navzven. Ta ureditev ima pomemben vpliv na omočljivost površine, saj so verige orientirane in usmerjene navzven, kot prikazuje slika 9.



Slika 9. Skica kovalentne vezave stearinske kisline preko karboksilne skupine na sveže lasersko strukturirano površino $\text{AlSi}_7\text{Mg}_{0.3}$.

5.6 Uporabne lastnosti superhidrofobnosti

Superhidrofobnost površine je pomembna lastnost za številne površine, saj material s takšnimi lastnostmi izkazuje uporabne lastnosti.

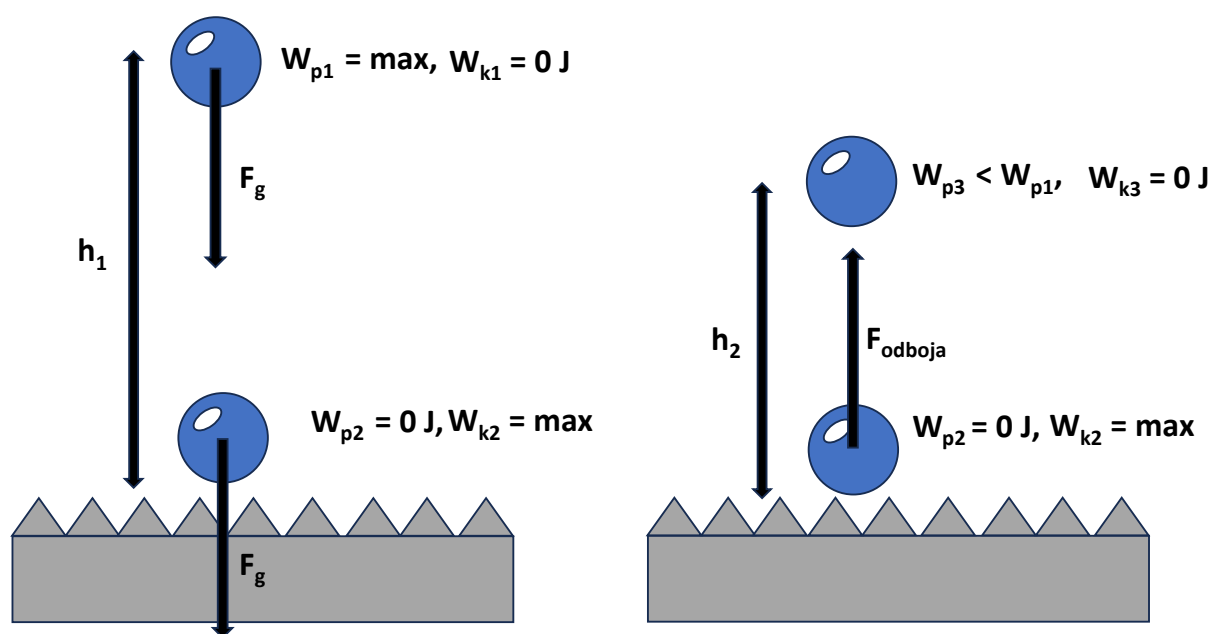
5.6.1 Energijski zakon pri odboju kapljice

Kapljica se ob padcu na superhidrofobno površino odbije, lahko tudi večkrat, odvisno od višine, s katere je padla. Če je višina prevelika, se kapljica razprši na manjše, t. i. satelitske kapljice okrog prvotne kapljice. Odboj kapljice sva testirala z dveh različnih višin, in sicer s 100 mm in z 20 mm.

Kapljica se je z višje višine odbila višje in večkrat, vendar so se okrog prvotne kapljice oblikovale mnogo manjše satelitske kapljice, kar se pri padcu z višine 20 mm ni zgodilo. Pri meritvah odboja kapljice na superhidrofobni površini sva uporabila zakon o mehanski energiji. Zakon o mehanski energiji pravi, da je delo vseh zunanjih sil razen teže enako vsoti sprememb kinetične, potencialne in prožnostne energije, enačba 11.

$$A = \Delta W_k + \Delta W_p + \Delta W_{pr} \quad [11]$$

Ko kapljico spustimo z neke višine, je kinetična energija enaka 0 J, potencialna energija pa je maksimalna. Potencialna energija je premo sorazmerna z višino. Ob prvem odboju je najvišja višina, ki jo kapljica doseže manjša od prvotne višine, enako se zgodi tudi s potencialno energijo, slika 10.



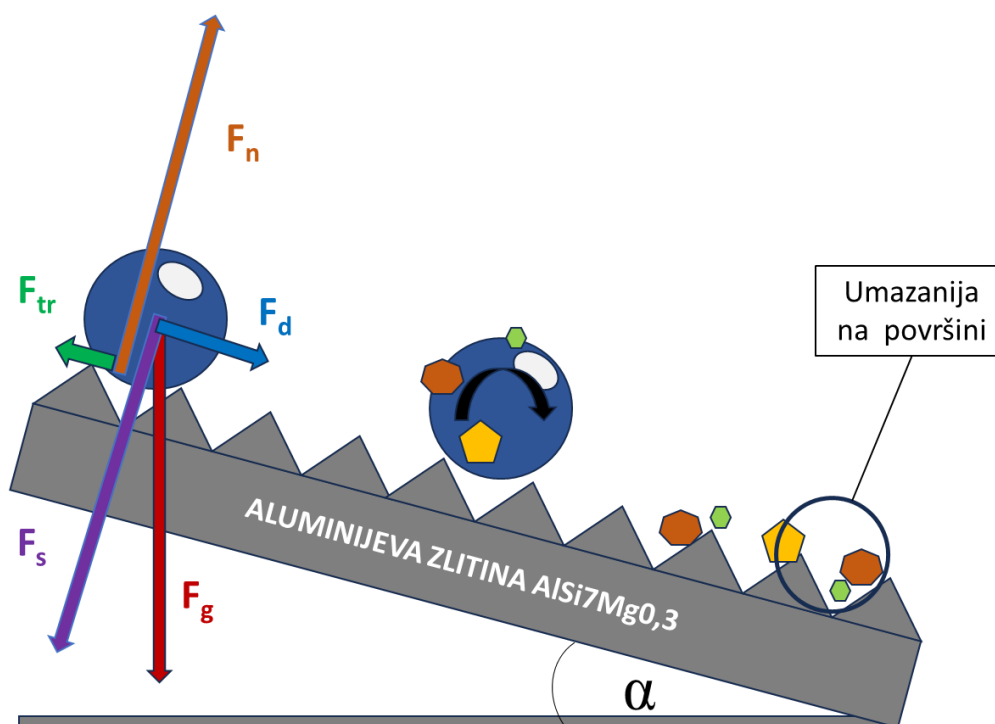
Slika 10. Odboj vodne kapljice na superhidrofobni površini.

Če se kapljica odbije večkrat, se maksimalna dosežena višina in potencialna energija z vsakim odbojem manjšata, pri tem je na vrhu vsakega odboja oziroma na maksimalni višini kinetična energija, tako kot na začetku enaka 0 J.

Znanje o zakonu o mehanski energiji sva pridobila pri pouku fizike na srednji šoli, zato nama je bil ta del naloge med ljubšimi, saj sva lahko srednješolsko znanje neposredno povezala z delom pri nalogi.

5.6.2 Samočistilnost površine

Pomembna lastnost superhidrofobnih površin je njihova sposobnost drsenja po podlagi, kar je bistveno za učinkovitost samočistilnih površin.[6,24,25] Merimo jo s kapljanjem vodne kapljice na površino podlage in nato nagibanjem podlage, dokler se kaplja ne premakne. Ta postopek nam omogoča oceno sposobnosti kapljice, da drsi po podlagi. Na natančnost meritev drsnega kota lahko vplivajo zunanji dejavniki, kot so vibracije in veter. Na sliki 11 so prikazane sile, ki delujejo na kapljico na klancu, pri čemer se sila gravitacije, F_g , razstavi na dinamično komponento, F_d , in statično komponento, F_s . Sila normale, F_N , predstavlja pravokotno komponento podlage, medtem ko F_{tr} predstavlja silo trenja. V primeru enakomernega drsenja kapljice po klancu sta dinamična sila in sila trenja enako veliki, a obratno usmerjeni.



Slika 11. Prikaz sil na kapljico na klancu. Zaradi drsenja (vrtenja) po površini na svoji poti pobira nečistoče na površini, kar omogoča samočiščenje površine.

Superhidrofobne prevleke so privlačne zaradi njihove sposobnosti samočiščenja, kar je posledica učinka kotaljenja vodnih kapljic, znanega kot "roll-off" učinek. Pri tem pojavu kapljica na superhidrofobni površini ne zleze, temveč s površine preprosto zdrsi ali skotali, pri tem pa zbira umazanijo s površine podlage. Ta mehanizem se lahko primerja s snežno kepo, ki se kotali po pobočju in postopoma pobira več snega. V primeru samočiščenja pa kapljica odnaša vse več nečistoče, kot je prikazano na sliki 11.

6 EKSPERIMENTALNI DEL

6.1 Material, reagenti in ostale kemikalije

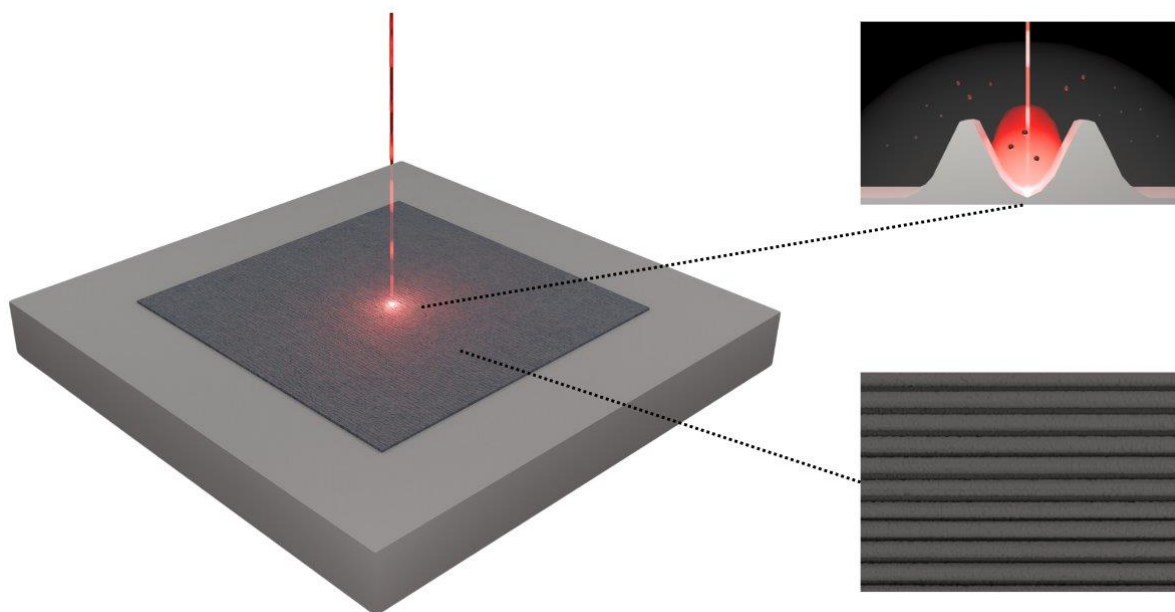
Pri delu smo uporabili:

- Aluminijevo zlitino AlSi7Mg0.3, velikosti vzorca 5×7 cm, debelina 1 cm, proizvajalec Talum d.d, Slovenija.
- Stearinska kislina, čistost 97 %, proizvajalec Acros Organics (octadekanojska kislina), molekulska formula: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, CAS št.: 57-11-4.
- 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.
- H_2O , deionizirana, filter: Milli-Q.

Pri delu v laboratoriju smo upoštevali vsa navodila za varno delo z laserjem in ravnanje s kemikalijami. Nosili smo ustrezno zaščitno opremo in dosledno upoštevali priporočila, navedena v varnostnih listih posameznih kemikalij. Odpadne kemikalije smo pravilno ločevali in shranjevali v namenske posode za varno uničenje.

6.2 Lasersko jedkanje aluminija in modifikacija površine

Lasersko strukturiranje (LS) je bilo izvedeno z nanosekundnim bliskovnim vlaknenim laserskim sistemom (FL-mark C z virom MOPA JPT Opto-electronics "M7 30 W"). Uporabljena je bila hitrost skeniranja 110 mm/s, frekvenca laserskih bliskov 110 kHz, dolžina bliska 45 ns in povprečna moč vira 30 W. Premer laserskega snopa na površini je bil približno 25 μm , kar je povzročilo povprečno fluenco bliska 52 J/cm^2 . Za obdelavo vzorcev je bil uporabljen vzorec vzporednih črt z razmikom 40 μm , 70 μm ali 100 μm , slika 12.



Slika 12. Shema postopka laserskega strukturiranja površine.

Po laserskem strukturiranju smo jih 1 uro modificirali s potopitvijo v 0.1 M etanolno raztopino stearinske kisline (ST). Po koncu smo vzorce temeljito sprali z deionizirano vodo, da smo s površine odstranili morebitne nevezane molekule stearinske kisline. Vzorci so bili posušeni s kompresiranim dušikom.

6.3 Metode za karakterizacijo površine

a) Kontaktni profilometer

Topografijo površine vzorcev smo analizirali s kontaktnim profilometrom DektakXT, proizvedenim pri podjetju Bruker v Nemčiji. Površino vzorca smo merili v dimenzijah $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, pri čemer je bila uporabljena igla s polmerom $2\text{ }\mu\text{m}$, ki je potiskala površino s silo 1 mg . Z meritvami smo ovrednotili grobost površine lasersko strukturiranih vzorcev pripravljenih pri različnih pogojih. Iz pridobljene topografije površine vzorca smo določili grobost, izraženo kot S_a . Določili smo tudi linijski profil.

b) Merjenje kontaktnega kota

Kontaktne kote smo določili s tenziometrom Krüss EasyDrop DSA 20E, uporabljajoč metodo sedeče kapljice. Za merjenje smo uporabili program Drop Shape, ki je omogočal natančno določanje kontaktne kote kapljice vode na površini. Bazno linijo smo določili ročno, medtem ko smo kapljico nežno prislonili na površino s pomočjo igle s premerom ϕ 50 μm , da smo tvorili čim manjšo kapljico. Kontaktne kote smo nato merili večkrat na različnih mestih, pri čemer smo pri interpretaciji rezultatov upoštevali povprečje, tj. aritmetično sredino s standardno deviacijo, izraženo kot $x \pm \sigma$. Meritve smo opravili v Centru odličnosti – NAMASTE na Institutu »Jožef Stefan«.

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

Posnetki lasersko strukturirane in modificirane površine aluminija so bili zajeti z uporabo vrstičnega elektronskega mikroskopa FIB/SEM-EDS (Helios NanoLab NL650 FEI).

6.4 Vrednotenje korozijskih lastnosti

Protikorozijsko odpornost smo ovrednotili z elektrokemijskimi meritvami, pri čemer smo primerjali lastnosti vzorcev aluminija po brušenju, jedkanju ter jedkanju in modifikaciji površine s STA. Meritve so bile izvedene v trielektrodni konfiguraciji v standardni celici za določanje korozije (Corrosion Cell Kit, model K0047, prostornina 1 L, EG&G) pri 25 °C.

Delovno elektrodo smo pripravili s teflonskim nosilcem (model K0105 Flat Specimen Holder Kit, EG&G), na katerem je bila izpostavljena površina vzorca korozivnemu mediju s površino 0,950 cm². Kot korozivni medij smo uporabili 0.1 M raztopino natrijevega klorida. Kot referenčno elektrodo smo uporabili nasičeno srebro/srebro kloridno elektrodo Ag/AgCl, medtem ko smo za protielektrodo uporabili ogljikovo elektrodo. Elektrokemijske meritve so bile izvedene z uporabo potentiostata/galvanostata Autolab PGSTAT M204 (Metrohm Autolab, Utrecht, Nizozemska), ki je bil krmiljen s programsko opremo Nova 2.1.

Potenciodinamske meritve smo izvedli s hitrostjo spreminjanja potenciala 1 mV/s, začenši 250 mV bolj negativno od izmerjenega potenciala odprtega kroga. Potencial smo nato povečevali v anodni smeri. Korozijski parametri, kot sta gostota korozijskega toka (j_{kor}) in korozijski potencial E_{kor} sta bila določena z uporabo Taflove analize. Dodatno se je ovrednotil tudi potencial preboja E_{pr} , ki je točka, kjer se gostota toka začne hipoma povečevati.

6.5 Karakterizacija odboja vodne kapljice

Odboj kapljic na izdelanih površinah smo ovrednotili z uporabo hitrotekoče kamere Photron Mini UX100 z objektivom Tamron 70-200 mm in LED osvetlitve s hrbtne strani. Kapljico smo generirali z injekcijsko črpalko (Harvard PHD 2000) in topo iglo, višina odmeta kapljice pa je znašala 20 mm ali 100 mm nad vzorcem. Snemanje smo izvedli pri frekvenci zajema sličic 4000 slik na sekundo.

Na koncu brizge se je oblikovala vodna kapljica, ki je bila izpuščena na površino vzorca z višine 100 in 20 mm. Posneli smo odboj vodne kapljice na vodoravno površino vzorca in analizirali fragmente videoposnetka, s čimer smo ocenili dinamične lastnosti.

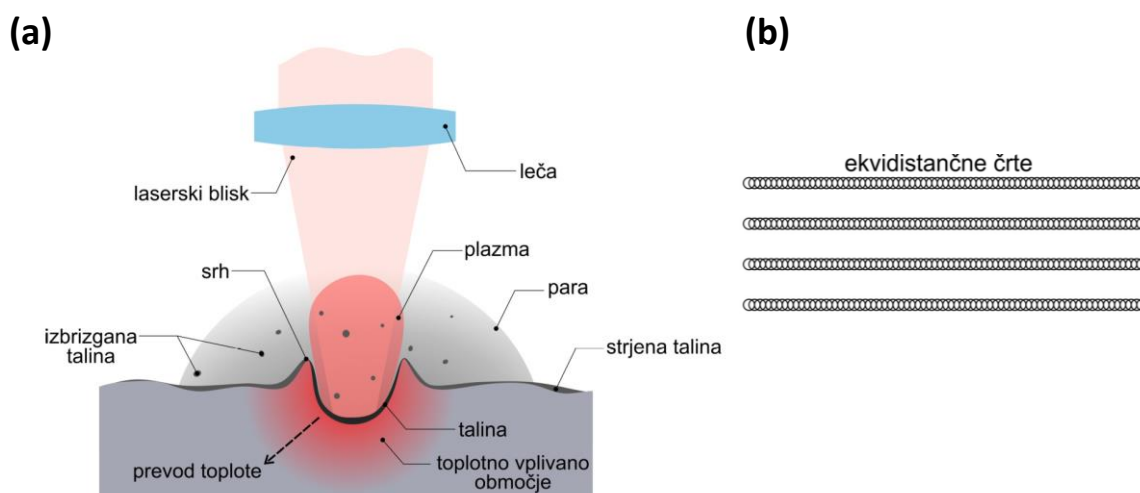
6.6 Test samočistilnosti lastnosti

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

7 REZULTATI

7.1 Vpliv različnih parametrov laserskega strukturiranja na hrapavost površine

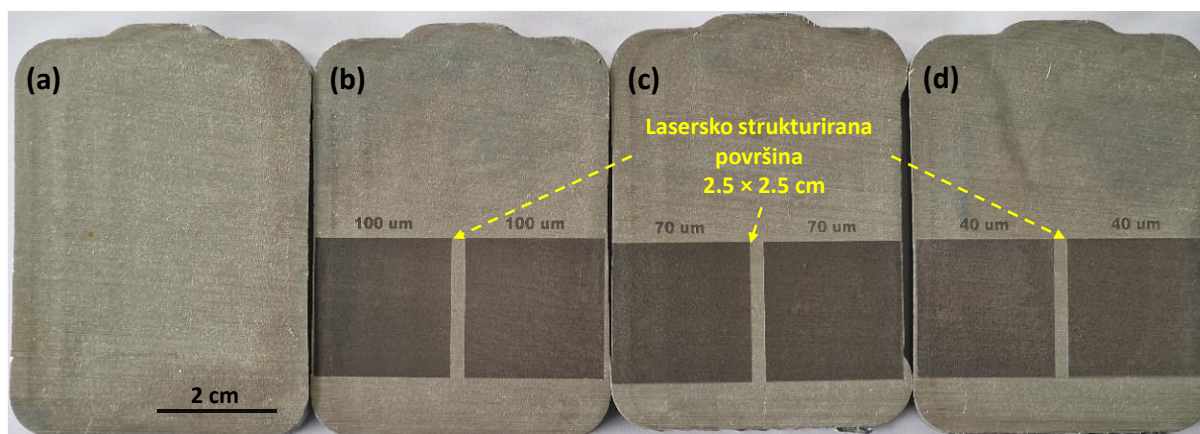
Pri laserskem strukturiranju površin se uporablja laserski žarek za ustvarjanje mikrostrukturnih vzorcev na površini materiala. S tem hitrim in enostavnim postopkom pomembno vplivamo na strukturo in debelino aluminijeve oksidne plasti in topografijo površine aluminijeve zlitine AlSi7Mg0.3. Lasersko strukturiranje je namreč visokoenergijski proces, s čimer vplivamo na debelino, sestavo in mikrostrukturo oksidne plasti. Pri tem se lahko le-ta delno ali popolnoma odstrani, slika 13a. Bliski so med seboj vzporedni in tako tvorijo ekvidistančne črte, slika 13b.



Slika 13. (a) Shema laserskega strukturiranja površine in (b) shema postopka laserskega strukturiranja površine ekvidistančnih črt.

Vrednotenje spremembe izgleda površine smo izvedli s primerjavo izgleda površine vzorcev posnetih s fotoaparatom slika 13, in primerjavo grobosti površine, izmerjene s kontaktnim profilometrom, slike 14.

Izgled površine aluminijeve zlitine pred in po laserskem strukturiranju površine izvedeni pri različnih pogojih (različnih razdaljam med vzporednimi laserskimi bliski so prikazani na sliki 14.



Slika 14. Posnetek površine osnovne in lasersko strukturirane površine AlSi7Mg0.3 s 100, 70 in 40 μm razdaljami med vzporednimi laserskimi bliski.

Na sliki 14a je prikazana enakomerno površina aluminijeve zlitine. Vidne so le manjše raze, ki so nastale pri rezanju vzorca. Večja sprememba hrapavosti površine so vidne po laserskem strukturiranju na izbranem območju vzorca ($2.5 \times 2.5 \text{ cm}$), saj se spremeni izgled strukturirane površine aluminijeve zlitine. Lasersko strukturiranje povzroča tudi termične spremembe v materialu, kot so lokalna taljenja ali rekristalizacija, kar dodatno vpliva na topografijo površine. Pri tem se spremeni tudi topografija površine aluminijeve zlitine AlSi7Mg0.3, Slike 14b,c,d. Lasersko strukturiranje ustvari mikrostrukturne elemente, kot so mikroreliefi, žlebovi ali mikro luknje.

Strukturiranje površine je vidno enakomerno po celotni izbrani površini, slike 13b,c,d. Spremembe med posameznimi vzorci pripravljenimi pod različnimi pogoji so minimalne, zato jih s prostim očesom težko zaznano. Možno je le opaziti, da se z zmanjševanje razdalje laserskega bliska povečuje gostota linij, zato so vzorci pripravljen pri 40 μm nekoliko temnejši.

Sprememba barve površine vzorca aluminijeve zlitine AlSi7Mg0.3 je tudi pokazatelj odstranitve naravne pasivne (oksidne) plasti (Al_2O_3) in nastanka nove, ki se tvori med intenzivnim laserskim strukturiranjem. Laserska obdelava tako povzroči spremembe v mikrostrukturnih lastnostih oksidne plasti, kar vpliva na adhezijo nanosov in druge funkcionalne značilnosti.

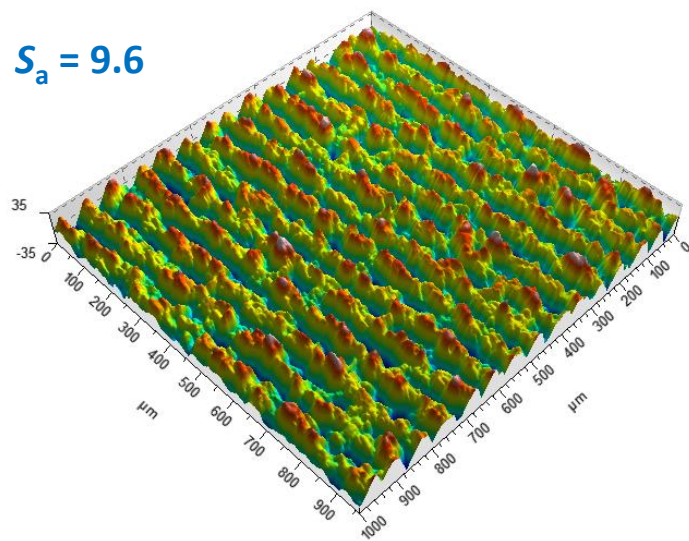
Topografijo lasersko strukturirane površine AlSiMg0.3 smo dodatno ovrednotili s kontaktnim profilometrom, slika 15. Izkaže se, da so vse lasersko strukturirane površine zelo grobe. Dodatno smo potrdili, da je razdalja med laserskim žarkom pomemben parameter pri laserskem obdelovanju materialov, ki izrazito vpliva na topografijo površine. Izbrani parameter tudi vpliva, kako močno bo energija žarka koncentrirana na določenem območju površine materiala.

Večji razdalja med linijami običajno pomeni manjšo koncentracijo energije na določenem območju površine. To lahko privede do manj intenzivnega lokalnega segrevanja in ablacijskih učinkov, slika 14. Posledica tega je manj natančna in bolj groba obdelava površine materiala. Večja razdalja med žarkom sicer omogoča hitrejšo obdelavo večjih območij, vendar pa lahko to povzroči manjšo natančnost pri strukturiranju površine.

Manjša razdalja med linijami običajno pomeni večjo koncentracijo energije na določenem območju površine. To lahko vodi v intenzivnejše lokalno segrevanje in ablacijske učinke na materialu. Posledica tega je lahko ustvarjanje bolj natančnih in natančno definiranih mikrostrukturnih vzorcev ali reliefov na površini materiala. Toda manjša razdalja med žarkom poveča možnost za tvorbo mikrodefektov ali nehomogenosti na površini.

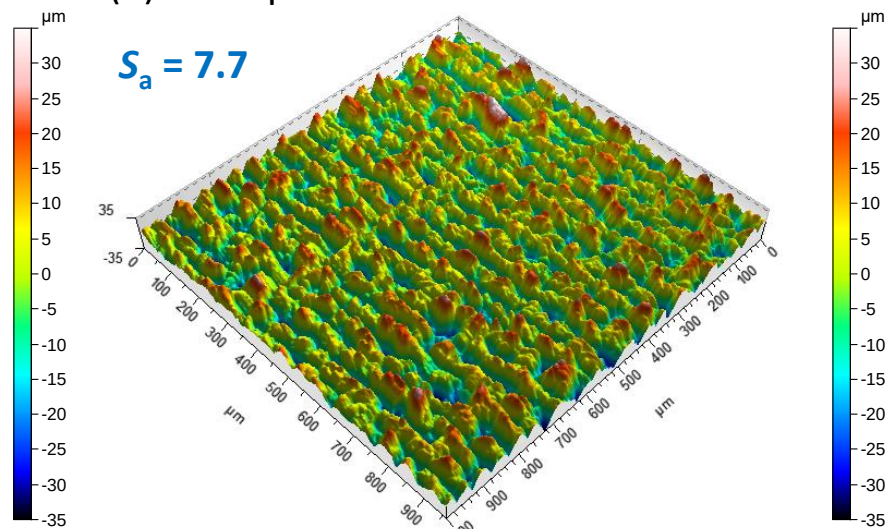
(a) LS 100 μm

$S_a = 9.6$



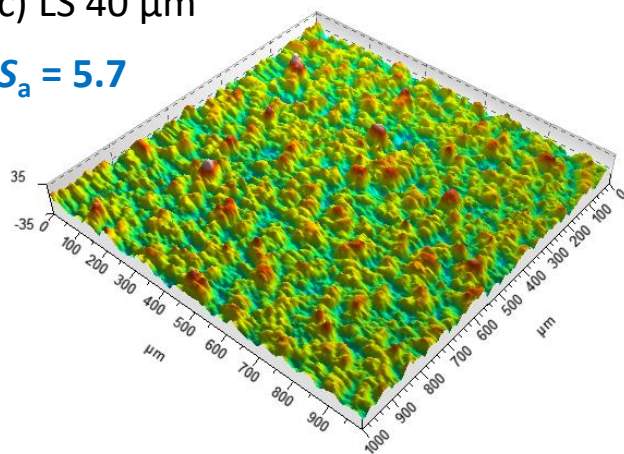
(b) LS 70 μm

$S_a = 7.7$

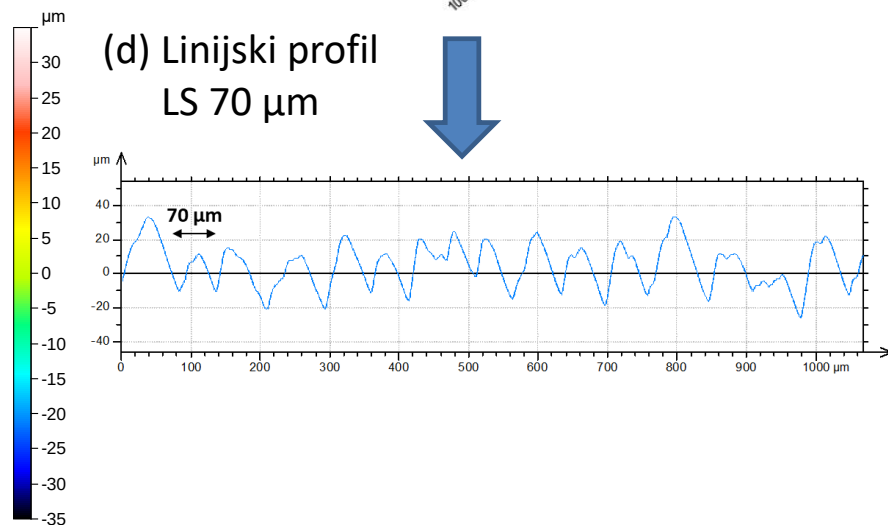


(c) LS 40 μm

$S_a = 5.7$



(d) Linijski profil
LS 70 μm



Slika 15. Topografije površine lasersko strukturirane aluminijeve zlitine AlSi7Mg0.3 pri razmaku laserskih bliskov (a) 100, (b) 70 in (c) 40 μm . Slika d prikazuje linijski profil lasersko strukturirane površine z razmikom 70 μm . Na sliki so tudi podane vrednosti grobost površine (S_a).

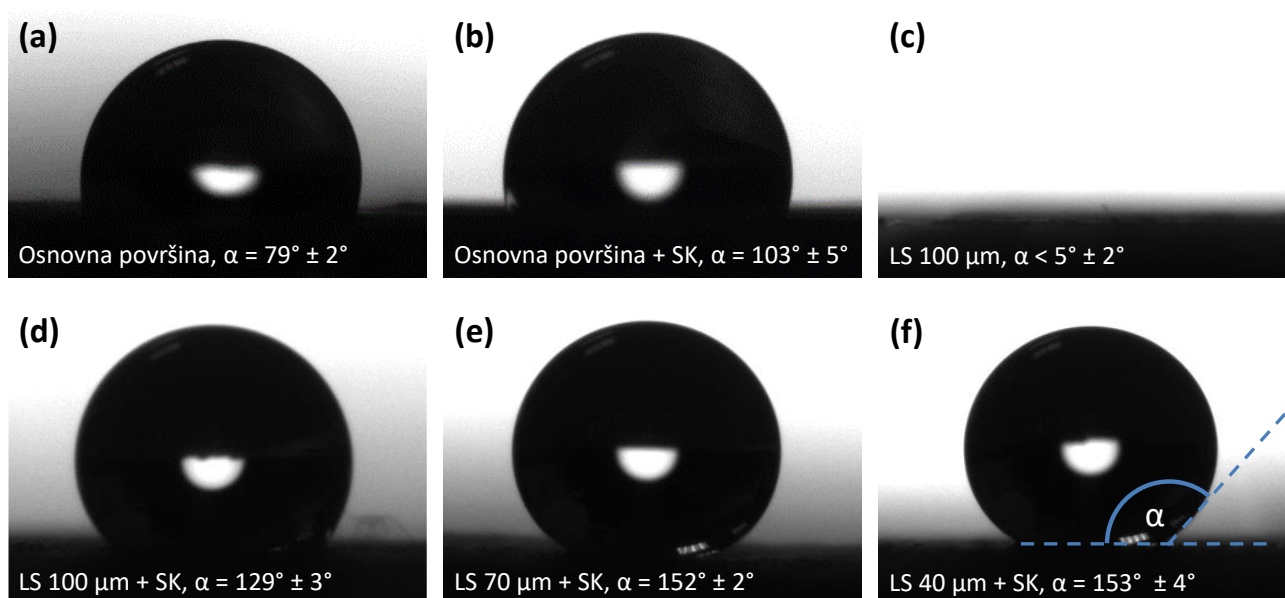
Izmerjena vrednost topografije razkriva, da pri večjem razmaku povzroči nastanek bolj globokih jamic kar povečuje grobost površine, $S_a = 9.6$. Z zmanjševanjem razmaka med jamicam se zmanjšuje tako število kot globina jam. To potrjuje, da laserski žarki pri večjih razdaljah ne popolnoma odstranijo pasivne plasti, pri bolj gostih pa pride do enakomernejšega strukturiranja po celotni površini. Najmanjšo grobost površine opazimo pri laserskem strukturiranju $40\ \mu\text{m}$, kot je prikazano na sliki 15. Linijski profil LS $70\ \mu\text{m}$ potrди, da se izmerjena razdalja med dvema jamicama ujema z izbranimi parametri laserskega strukturiranja površine. Globina jamic v tem primeru presega $20\ \text{mm}$, koliko znaša tudi shr materiala ob jamici.

Rezultati kažejo, da grobost površine lahko spreminjamo že s parametrom razdalje laserskega bliska. Podobno smo izmerili topografijo površine po modifikaciji z etanolno raztopino stearinske kisline, vendar so zaradi nanometrične debeline tvorjene plasti izmerjene vrednosti primerljive z vrednostmi po laserskem strukturiranju.

7.2 Vpliv laserskega strukturiranja in modifikacije na hidrofobnost površine

7.2.1 Kontaktni koti vodnih kapljic

Za modifikacijo površine predhodnega aluminija smo uporabili etanolno raztopino stearinske kisline (SK), ki ima verigo sestavljeno iz alkilnih skupin. Primerjali smo kontaktne aluminijeve zlitine AlSi7Mg pripravljene pod različnimi pogoji lasersko strukturirane površine, slika 16.



Slika 16. Omočljivost površine osnovne in lasersko strukturirane površine pod različnimi pogoji in modifikaciji s stearinsko kislino.

Primerjava kontaktnih kotov potrjuje, osnovni površini izkazuje hidrofobnosti. To je posledica oksidne plasti, ki se tvori pri atmosferskih pogojih. Pri modifikacije takšne površine s SK, se vrednost kontaktnega kota nekoliko poveča, toda s takšnimi pogoji ne moramo pripraviti superhidrofobnih površin.

Po laserskemu strukturiranju se omočljivost bistveno poveča, saj površina postane superhidrofilna. To je posledica laserskega modificiranja, pri čemer se odstrani prvotna oksidna plast in se tvori nova, ki ima večji delež Al–OH skupin, ki izkazujejo hidrofilen značaj.

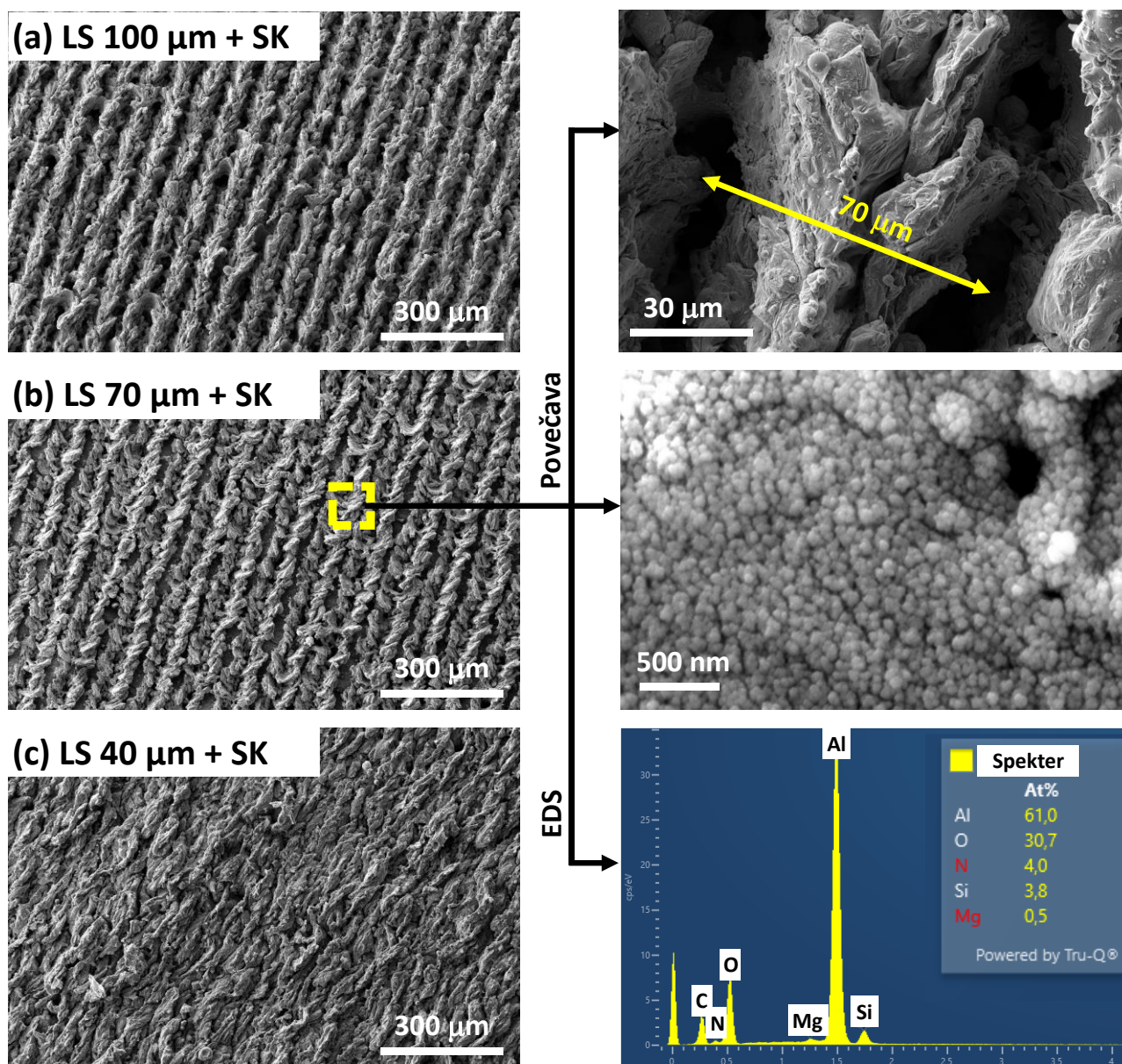
Bistveno boljšo hidrofobnost pa dosežemo na LS strukturiranih površinah. Kontaktni kot se torej poveča iz skoraj popolnoma omočene površine (slika 16c) v hidrofobno (slika 16d,e,f). Pri LS 100, kontaktni kot znaša 129° , pri LS 70 in LS 40 pa že dosežemo da kontaktni kot presega mejo superhidrofobnosti ($> 150^\circ$).

LS 70 in LS 40 torej ne odražata bistvenih razlik v hidrofobnosti, kljub razliki v topografiji in grobosti površine. To potrjuje, da je eden izmed ključnih parametrov za superhidrofobnost dovoljšna (dosežena minimalna) grobost površine. Ponovljivost izmerjenih vrednosti je zelo dobra, saj znaša napaka le $\pm 5^\circ$, slika 16.

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

7.3 Analiza lasersko strukturirane in SK modificirane površine

Površina lasersko strukturirane in STA modificirane površine je prikazana na sliki 17.



Slika 17. SEM posnetki lasersko strukturirane površine, pripravljeni pod različnimi pogoji in modifikaciji s stearinsko kislino. Dodan je tudi EDS spekter s sestavo površine, podano v atomskih procentih (at. %).

SEM posnetek površine LS 100 izkazuje veliko velikih globokih jam, slika 17a. Poleg tega je očitna tvorba mikro-/nanostrukturiranega površinskega vzorca. Aluminij tako izkazuje brazde, ki so nastale vzdolž laserskega strukturiranja, enakomerno porazdeljene po celotni površini. Število brazd se povečuje z manjšanjem razdalje med laserskimi bliski. Pri LS 70 so brazde že zelo zgoščene, slika 17b, pri LS 40 pa že prihaja do prekrivanja in manj urejene strukture, slika 17c

Poleg tega tvorijo t.i. nanostrukturo, kar je vidno pri posnetku površine pri večji povečavi, povečava slike 17b. Takšna morfologija omogoča prisotnost zraka v strukturi, kar je pomembno za pripravo (super)hidrofobnih lastnosti.

Na sliki pa ni mogoče videti tvorjene SK plasti. Ocenjujemo, da je debelina nastale strukture na jedkani površini nanometrična, zato vezanih molekul ni mogoče videti tudi pri večjih povečavah. Tudi EDS analiza ne izkazuje večje koncentracije C (nakazuje le na ogljik, ki je prisoten v zraku). Z EDS-analizo na označenem območju lahko tako le potrdimo prisotnost Al, O, N, Si in Mg. Al in O sta povezana z $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na površini; Si in Mg sta legirna elementa v tej gnetni zlitini. N pa se navezuje na vezavo atmosferskega N_2 med procesom laserskega strukturiranja aluminija.

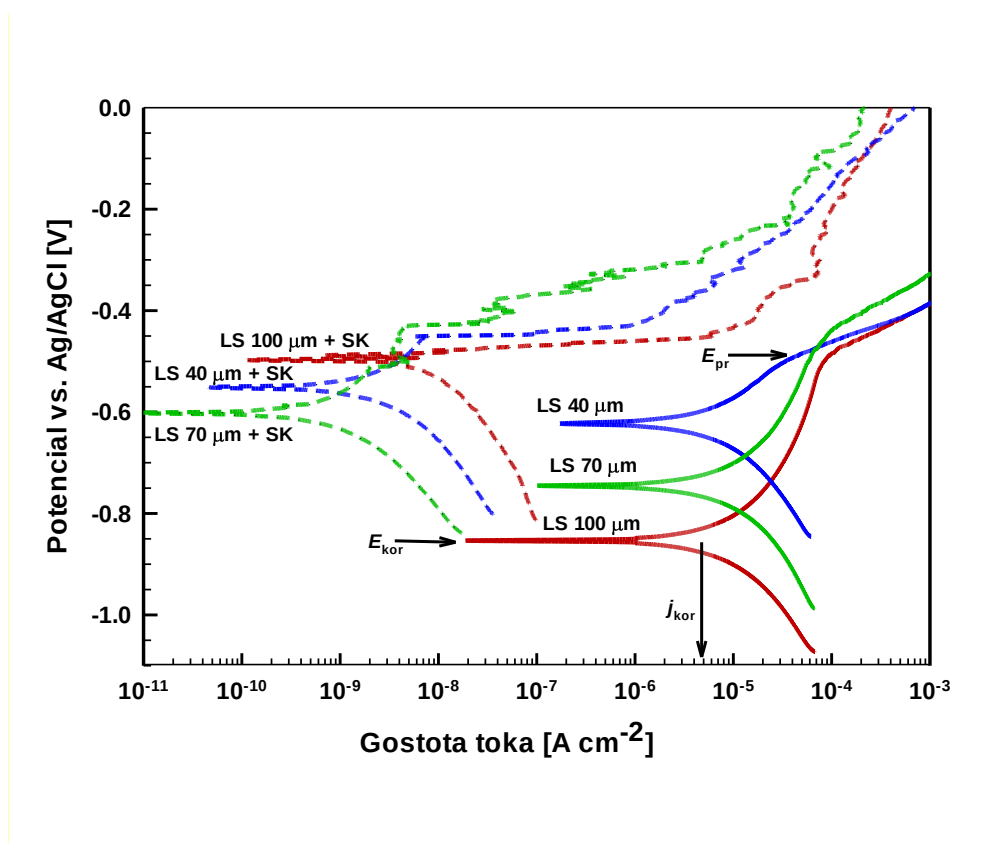
7.4 Protikorozijska odpornost vzorcev v raztopini NaCl

Korozijske lastnosti smo spremljali s potenciodinamskimi meritvami. Aluminij AlSi7Mg0.3 izkazuje po LS 100, LS 70 in LS 40 laserskemu strukturiranju slabo korozijsko odpornost v raztopini NaCl. To se odraža v veliki vrednosti gostote toka, $j_{\text{kor}} = 4.6 \mu\text{A cm}^2$ ter po zelo negativnih vrednostih korozijskega potenciala, $E_{\text{kor}} = -0,81 \text{ V}$, slika 18, tabela 3.

Do zmanjšanja korozijske odpornosti je najverjetneje prišlo zaradi agresivnega strukturiranja površine, pri čemer se odstrani naravna pasivna plast, nova tvorjena pa je slabo zaščitna v izpostavljenem korozivnem mediju.

Nasprotno pa se po modifikacija površine s STA zmanjša j_{kor} za več kot tri velikostne razrede, slika 18, tabela 3. Tudi E_{kor} in E_{pr} se pomakne k manj negativnim vrednostim, kar potrjuje, da se ne modificirani površini tvorila zaščitna plast, ki zmanjšuje korozijske procese. Zato takšna modifikacija površine izkazuje izrazito izboljšanje protikorozijske zaščite.

Vseeno pa je moč opaziti manjše razlike v pripravi površine pred modifikacijo s SK. Tako najboljše protikorozijske lastnosti izkazuje aluminij, ki je bil lasersko strukturiran pri LS 70. To je verjetno posledica, da tako strukturirana površina izkazuje superhidrofobne lastnosti.

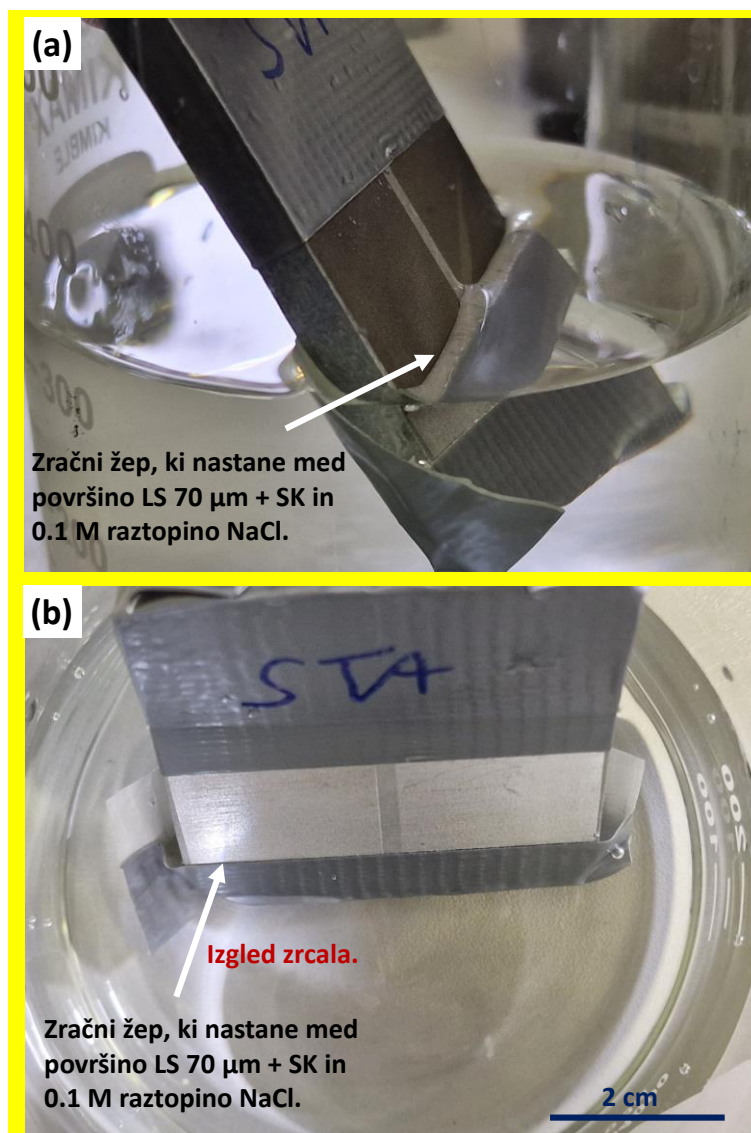


Slika 18. Potenciodinamske polarizacijske izmerjene po enurni potopitvi v 0.1 M NaCl za lasersko strukturirano površino pripravljenih pri različnih razdaljah laserskega žarka brez in z modifikacijo v stearinski kislini.

Tabela 3. Podatki gostote korozijskega toka - j_{kor} , korozijski potencial E_{kor} in potencial preboja E_{pr} za lasersko strukturirano površino pri različnih razdaljah laserskega bliska brez in z modifikacijo v etanolni raztopini stearinske kisline. Podatki so bili razbrani iz slike 18.

Meritev	j_{kor} [nA cm^2]	E_{kor} [V]	E_{pr} [V]
LS 100	4600	-0,85	-0,47
LS 70	4500	-0,74	-0,43
LS 40	4400	-0,62	-0,49
LS 100 + SK	8,5	-0,50	-0,49
LS 70 + SK	0,5	-0,60	-0,42
LS 40 + SK	2,1	-0,55	-0,45

Sklepamo, da je izboljšanje protikorozijskih lastnosti posledica superhidrofobne površine, ki preprečuje stik površine s korozivnimi ioni v raztopini NaCl. Korozijski medij zaradi superhidrofobnosti površine tako ne more priti v stik s površino, saj se med površino in korozivnim medijem vzpostavi zračni žep, slika 19a. Le ta se tvori po celotni površini, kar je razvidno kot zrcalo, slika 19b. Rezultati tako potrjujejo, da je takšen način površinske zaščite primeren za izboljšanje korozivnih lastnosti aluminija.



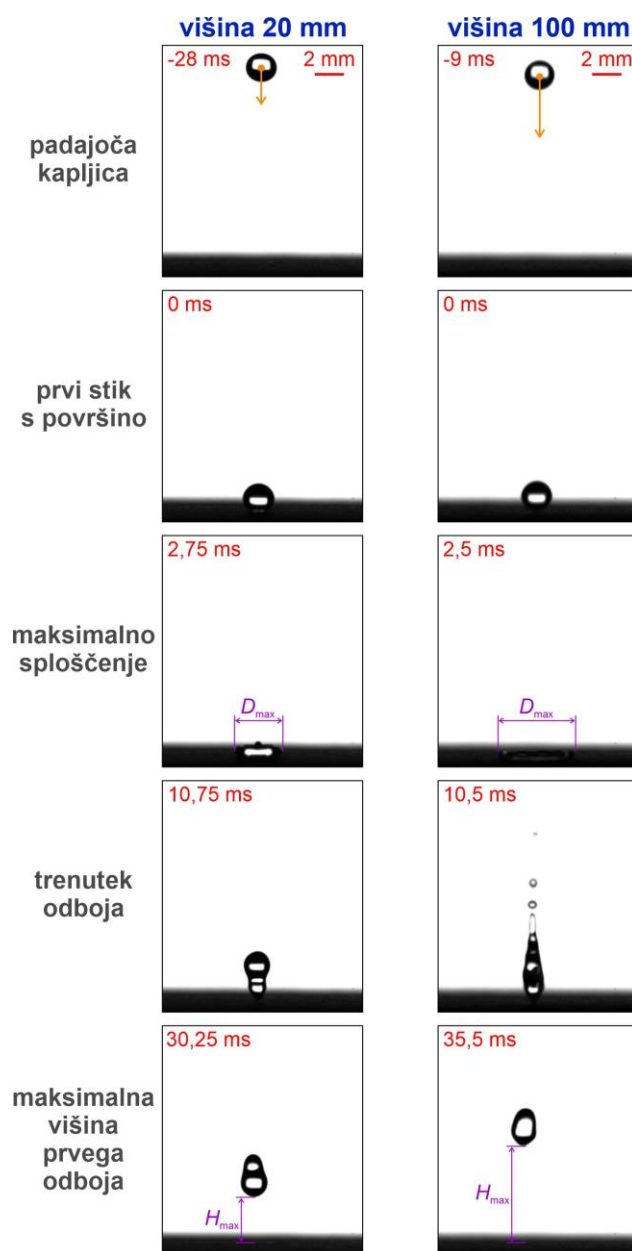
Slika 19. (a) tvorba zračnega žepa med površino in korozivnim medijem zaradi superhidrofobnih lastnosti površine. (b) Pri potopitvi zračni žep izkazuje izgled zrcala.

Zaradi najboljših hidrofobnih lastnosti površine in najboljših protikorozijskih lastnosti lahko postopek LS 50 + SK izberemo kot optimalen. Zato so v nadaljevanju okarakterizirani le vzorci, pripravljeni po takšnem postopku.

7.5 Odboj kapljice s površine

Dinamično obnašanje vodnih kapljic na LS 70 + SK aluminijasti površini je bilo raziskano z odbojem vodne kapljice, kar izkazuje tudi dinamične lastnosti. Te lastnosti so bile ovrednotene iz zaporednih slik ene vodne kapljice med postopkom odbijanja na superhidrofobni površini, slika 20.

Postopek lahko razdelimo na različna zaporedja, ki vključujejo padanje proti površini, udarjanje po površini, preoblikovanje tanke palačinke in doseganje največjega stika s površino, umik ene vodne kapljice nazaj, čemur sledi oblikovanje obrnjene bejzbolske palice, ki se odbije od površino proti največji višini.



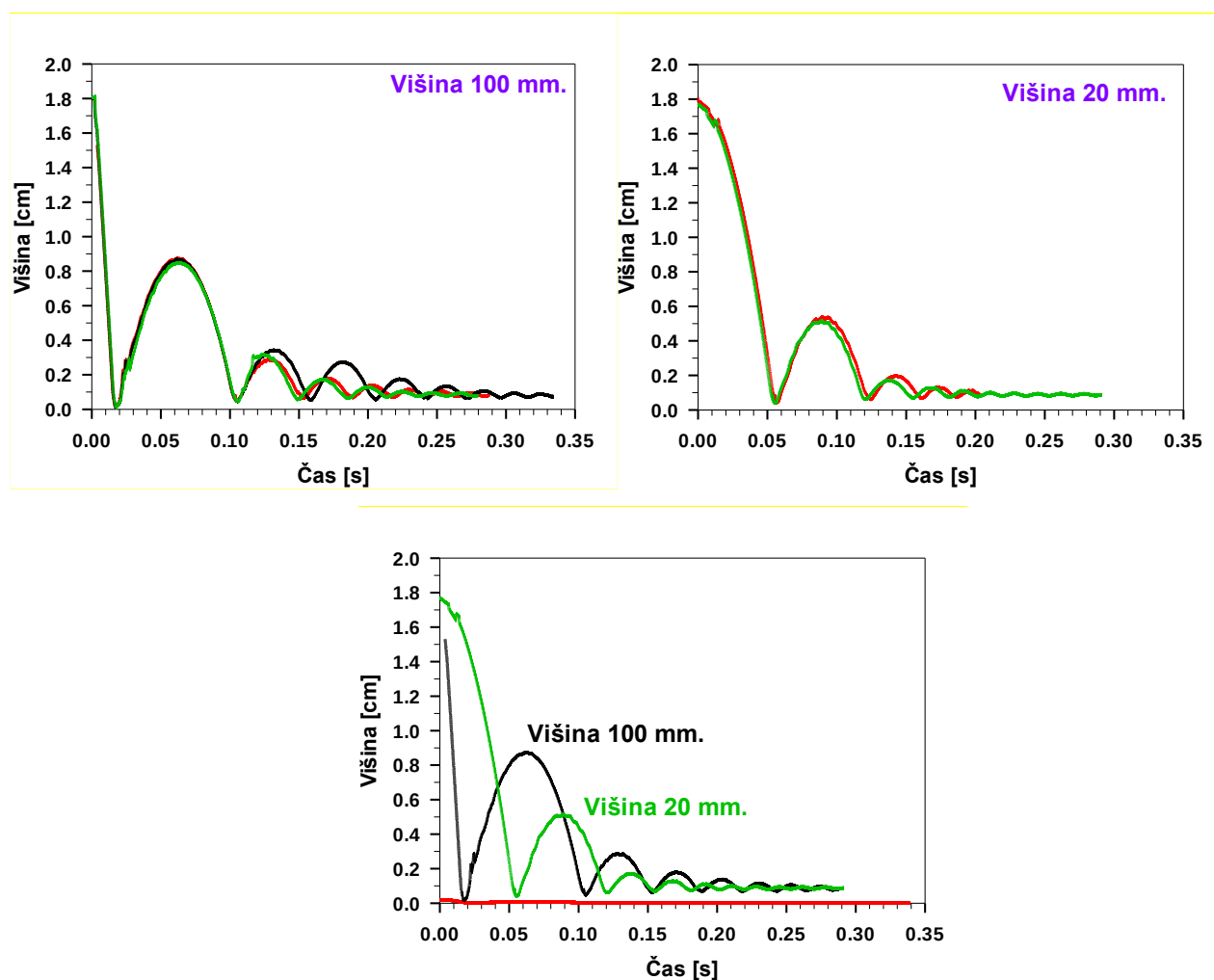
Slika 20. Spremljanje odboja vodne kapljice na LS 70 +FAS pri spustu z dveh različnih višin.

Tako je vidna odvisnost višine spusta na maksimalno sproščanje in maksimalno višino prvega odboja, slika 20. Vodna kapljica se je omejila in popolnoma zapustila premazano površino v ~11 ms, ne da bi pustila ostanke vode (slika 20).

Razlika je torej odvisna od potencialne energije, ki se pretvori v kinetično in posledično pri višini 20 mm prileti z manjšo energijo kot pri spustu iz višine 100 mm, slika 20.

Vodna kapljica se je nekajkrat odbila na superhidrofobno površino in nato zapustila površino ali večkrat udarila v superhidrofobno površino, kar je razvidno na sliki 21.

Vodna kapljica se je tudi v nadaljevanju odbijala s površine. Ta poskus je potrdil, da ima kapljica vode dovolj energije za večkratni odboj. Poleg tega je oprijem vodne kapljice na superhidrofobni površini dovolj majhen, da se ni prijela na superhidrofobno površino. Med vsakim odbojem se seveda del energije porabi, zato se posledično višina odboja eksponentno zmanjšuje, slika 21.



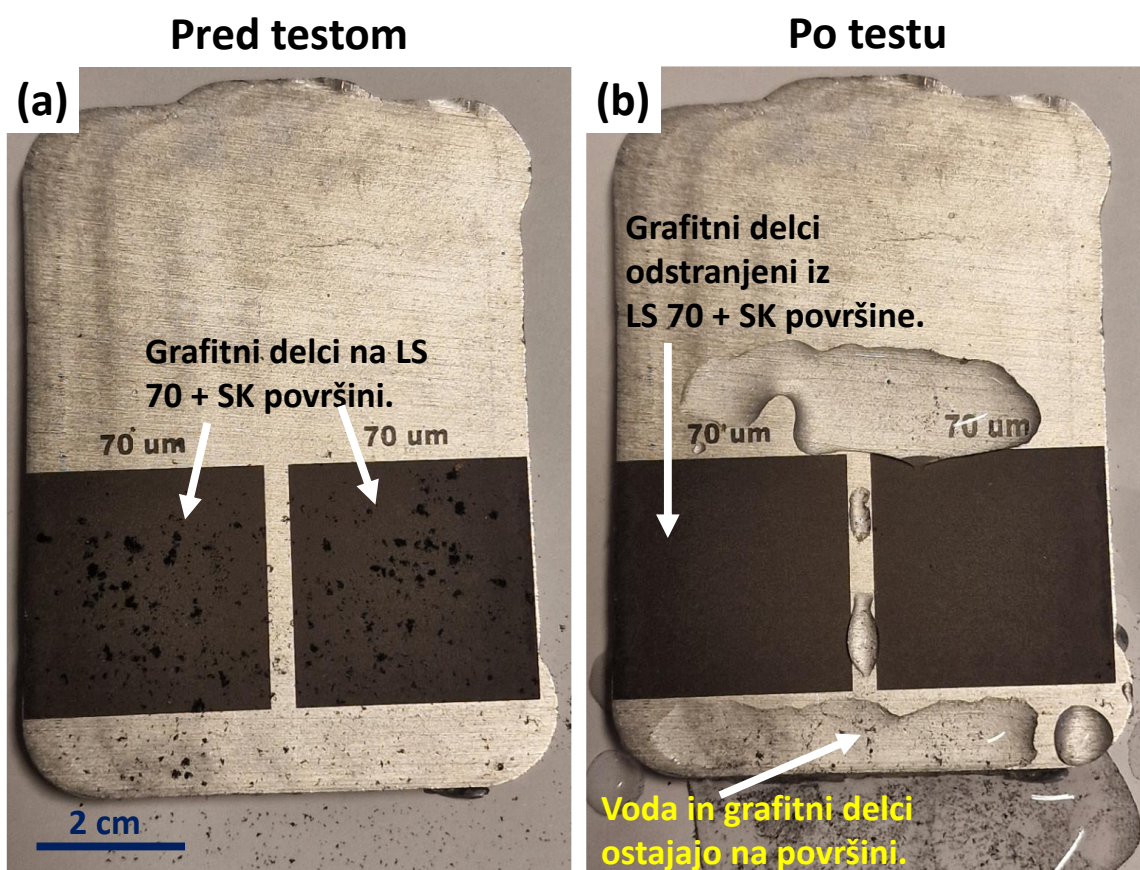
Slika 21. Spremljanje odboja vodne kapljice na LS 70 + SK pri spustu z dveh različnih višin (20 mm in 100 mm), ter njuna primerjava.

7.5 Učinek samočistilnosti superhidrofobne površine

Dodatno smo preučili lastnosti superhidrofobnosti LS 70 + SK s testom samočiščenja. Kot je bilo prikazano, je pri vzorcih s superhidrofobnimi lastnostmi možno opaziti zelo majhen potreben kot, da voda zdrsi s površine. Za to je potreben nagib vzorca manj kot 5° . Na podlagi teh rezultatov sklepamo, da bomo samočistilnost površine dosegli na superhidrofobni površini aluminija.

Pri izvedbi testa smo opazovali, kako vodne kapljice med drsenjem po površini odnašajo nečistoče. Pred testom so bili grafitni delci prisotni tako na osnovni kot tudi na superhidrofobni površini, kar je prikazano na sliki 22a. Z nanašanjem vode na površino smo opazili, da so se delci na območju LS 70 + STA odstranili, pri čemer je površina ostala suha. Nasprotno pa so delci ostali na osnovni površini, pri čemer je tudi voda ostala prisotna na površini, slika 22b

S tem poskusom smo potrdili, da na istem vzorcu prepoznavamo dve različni področji. Na osnovnem področju ni opaziti lastnosti samočiščenja, medtem ko je superhidrofobno področje učinkovito pri samočiščenju.



Slika 22. Prikaz učinka samočiščenja na območju osnovne in na območju LS 70 + SK modificirane površine (a) pred in (b) po testu (kapljanju vode na površino).

8 RAZPRAVA

Za dosego grobosti materiala smo uporabili različne parametre laserskega strukturiranja. Izbira parametra je ključna, saj z njim izrazito vplivamo na topografijo in mikro- in nanostrukturo površine ter tvorbo kanalov, žlebov. Poleg tega lahko na končno topografijo površine vplivajo tudi druge spremenljivke kot so moč žarka, hitrost premikanja žarka in vrsta uporabljenega materiala. Zato je pomembno upoštevati celoten nabor parametrov obdelave pri načrtovanju procesa laserskega strukturiranja za dosego želenih rezultatov topografije površine.

Prilagoditev laserskih parametrov je seveda odvisna tudi od aluminijeve zlitine, saj imajo zlitine različne sestavo, mikrostrukturo, trdnost in termične lastnosti, ki lahko vplivajo na njihovo obdelovalnost z laserjem. Na primer, zlitine z večjo toplotno prevodnostjo lahko zahtevajo več energije ali drugačne parametre laserskega obsevanja za dosego želene strukture.

Lasersko strukturiranje odstrani pasivno plast s površine, pri čemer se tvori nova, ki pa je bolj dovzetna za vezavo organskih molekul na površino. Zato je potrebno natančno razumevanje interakcij med lasersko obdelavo in kemijskimi procesi na površini materiala, da se doseže zelena funkcionalizacija površine. Kljub temu pa lahko ugotovimo, da lasersko strukturiranje predstavlja obetaven pristop za izboljšanje vezave organskih molekul na površino materiala, kar odpira nove možnosti za številne aplikacije v različnih industrijskih in znanstvenih področjih.

Modifikacija površine z etanolno raztopino stearinske kisline je bistveno zmanjšala omočljivost površine. Poleg stearinske kisline, ki smo jo že uporabili v naši raziskavi za površinsko modifikacijo, obstaja več drugih kislin, ki bi lahko bile potencialno uporabne za podobne namene. Primer je oleinska kislina, ki je nenasičena maščobna kislina, in je pogosto prisotna v rastlinskih in živalskih maščobah. Zaradi svojih lastnosti bi lahko bila učinkovita pri ustvarjanju hidrofobnih površin.

Podobne rezultate bi lahko dobili tudi s palmitinsko kislino, ki je nasičena maščobna kislina, in se pogosto uporablja v kozmetični in farmacevtski industriji. Njene lastnosti bi lahko bile koristne pri ustvarjanju hidrofobnih površin. Te kisline predstavljajo le nekaj možnosti, ki bi jih lahko uporabili za površinsko modifikacijo in izboljšanje hidrofobnosti. Izbira kisline je odvisna od specifičnih zahtev aplikacije ter želenih lastnosti in reaktivnosti površine.

S potenciodinamskimi meritvami smo ovrednotili korozijsko odpornost vzorcev. Lasersko strukturirani vzorci izkazujejo poslabšanje korozijskih lastnosti, zato lahko sklepamo na slabšo vzdržljivost teh vzorcev. Nasprotno pa superhidrofobna površina preprečuje stik s korozivnim medijem, zato je površina učinkoviteje zaščitena. Izboljšanje korozijskih lastnosti je bilo izraziteje na superhidrofobnih površinah. Zanimiva bi bila tudi raziskava korozijske zaščite v kombinaciji

(sinergijo) s korozijskimi inhibitorji.[20] Superhidrofobne površine se odlikujejo po svoji izjemni vodoodbojnosti in sposobnosti samočiščenja, kar lahko pomaga ohranjati površine suhe in zmanjšuje adhezijo vode ter umazanije. Po drugi strani pa korozijski inhibitorji delujejo tako, da preprečujejo ali upočasnjujejo elektrokemijske procese korozije kovine, običajno z inhibicijo redoks reakcij na površini.

Samočistilne lastnosti je izkazovala superhidrofobna površina, saj po spiranju ohrani podlago čisto in popolnoma neomočeno. Superhidrofobna površina izkazuje tudi dinamične lastnosti, zato se kapljica na taki površini odbija. Ponovljivost je zelo dobra, kar nakazuje na enakomerno pripravljeno površino. Superhidrofobnost in odbojnost vode prispevata tudi k drugim želenim lastnostim, kot je preprečevanje zmrzovanja vode na površini, saj zaradi svojih edinstvenih lastnosti vplivajo na interakcijo med površino in vodo. Kapljice vode se torej zlahka odbijajo od površine, namesto da bi se nanjo prilepile. To odbijanje vode oteži tvorbo ledu na površini.

Na podlagi pridobljenih rezultatov ugotavljamo, da lasersko strukturiranje površine in modifikacija odpirajo številne nove možnosti raziskovanja in izkazujejo številne možnosti aplikativne uporabe. Seveda pa so pred tem tudi številni izzivi kot je obstojnost prevlek, testiranje v realnem okolju in optimizacija procesov na večjih neravnih površinah.

9 ZAKLJUČEK

V naši raziskavi smo uspešno izpolnili vse naše cilje, saj smo razvili superhidrofobno površino aluminija z metodo laserskega strukturiranja in površinske modifikacije. Ugotovili smo, da je laserska metoda zelo hitra ekonomična in primerna metoda za strukturiranje raziskane zlitine. Pri raziskovanju različnih razdalj med laserskimi žarki smo preučili njihov vpliv na topografijo površine in s tem potrdili optimalne parametre strukturiranja.

Po modifikaciji v etanolni raztopini stearinske kisline smo potrdili, da z optimalnim strukturiranjem pridobimo superhidrofobno površino. Analiza s pomočjo vrstičnega elektronskega mikroskopa je potrdila hierarhično mikro- in nanostrukturo na površini. Dodatna analiza je potrdila razliko v strukturiranju površine v odvisnosti od razdalje laserskega bliska.

Elektrokemijski korozijski testi v raztopini NaCl so potrdili zmanjšanje korozijske odpornosti lasersko strukturirane površine, toda znatno izboljšanje po modifikaciji s stearinsko kislino. Dokazali smo tudi dinamične lastnosti odboja vodne kapljice in samočistilne lastnosti na superhidrofobnih površinah.

Ker se raziskana aluminijeva zlitina AlSi7Mg0.3 uporablja v transportni industriji, se kaže široka možnost uporabe tovrstne modifikacije za različne aplikacije. Izboljšanje korozijskih lastnosti pomembno prispeva k uporabi tudi v korozijsko bolj agresivnih in umazanih okoljih.

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, doi:10.1016/j.cis.2009.11.001.
2. Farag, A.A.; Mohamed, E.A.; Toghan, A. The New Trends in Corrosion Control Using Superhydrophobic Surfaces: A Review. *Corros. Rev.* **2023**, *41*, 21–37, doi:10.1515/corrrev-2022-0020.
3. 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/corrrev-2017-0012.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Zhang, D.; Wang, L.; Qian, H.; Li, X. Superhydrophobic Surfaces for Corrosion Protection: A Review of Recent Progresses and Future Directions. *J. Coat. Technol. Res.* **2016**, *13*, 11–29, doi:10.1007/s11998-015-9744-6.
9. Akram Raza, M.; Kooij, E.S.; van Silfhout, A.; Poelsema, B. Superhydrophobic Surfaces by Anomalous Fluoroalkylsilane Self-Assembly on Silica Nanosphere Arrays. *Langmuir* **2010**, *26*, 12962–12972, doi:10.1021/la101867z.
10. Bernagozzi, I.; Antonini, C.; Villa, F.; Marengo, M. Fabricating Superhydrophobic Aluminum: An Optimized One-Step Wet Synthesis Using Fluoroalkyl Silane. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *441*, 919–924, doi:10.1016/j.colsurfa.2013.05.042.
11. 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.
12. Wei, Z.; Jiang, D.; Chen, J.; Ren, S.; Li, L. Fabrication of Mechanically Robust Superhydrophobic Aluminum Surface by Acid Etching and Stearic Acid Modification. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2017**, *31*, 2380–2397, doi:10.1080/01694243.2017.1302698.
13. Steen, W.M.; Mazumder, J. Laser Surface Treatment. In *Laser Material Processing*; Steen, W.M., Mazumder, J., Eds.; Springer: London, 2010; pp. 295–347 ISBN 978-1-84996-062-5.
14. Može, M.; Senegačnik, M.; Gregorčič, P.; Hočevar, M.; Zupančič, M.; Golobič, I. Laser-Engineered Microcavity Surfaces with a Nanoscale Superhydrophobic Coating for Extreme Boiling Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 24419–24431, doi:10.1021/acsami.0c01594.
15. 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.
16. Berlanga-Labari, C.; Biezma-Moraleda, M.V.; Rivero, P.J. Corrosion of Cast Aluminum Alloys: A Review. *Metals* **2020**, *10*, 1384, doi:10.3390/met10101384.

17. Rambabu, P.; Prasad, N.E.; Kutumbarao, V.V.; Wanhill, R.J.H. Aluminium Alloys for Aerospace Applications. In *Aerospace Materials and Material Technologies*; Indian Institute of Metals Series; Springer, Singapore, 2017; pp. 29–52 ISBN 978-981-10-2133-6.
18. Milošev, I.; Kapun, B.; Rodič, P.; Carrière, C.; Mercier, D.; Zanna, S.; Marcus, P. Mechanism of Corrosion of Cast Aluminum-Silicon Alloys in Seawater. Part 1: Characterization and Field Testing of Bare Alloys in the Adriatic Sea. *Corrosion* **2022**, *79*, 193–212, doi:10.5006/4205.
19. Milošev, I.; Rodič, P.; Kapun, B.; Carrière, C.; Mercier, D.; Zanna, S.; Marcus, P. Mechanism of Corrosion of Cast Aluminum-Silicon Alloys in Seawater. Part 2: Characterization and Field Testing of Sol-Gel-Coated Alloys in the Adriatic Sea. *Corrosion* **2022**, *79*, 213–229, doi:10.5006/4206.
20. Rodič, P. *PROTIKOROZIJSKA ZAŠČITA ALUMINIJA IN ALUMINIJEVIH ZLITIN S HIBRIDNIMI SOL-GEL PREVLEKAMI*; Ljubljana; Vol. 2014;.
21. ECHA European Chemicals Agency Chromium VI Compounds - ANNEX XVII TO REACH - Conditions of Restrictions.
22. Gharbi, O.; Thomas, S.; Smith, C.; Birbilis, N. Chromate Replacement: What Does the Future Hold? *Npj Mater. Degrad.* **2018**, *12*, 1–8, doi:10.1038/s41529-018-0034-5.
23. Hagans, P.L.; Haas, C.M. Chromate Conversion Coatings. In *Surface Engineeringings*; ASM Handbook; ASM International: Cleveland, Ohio, USA, 1994; Vol. 5, pp. 405–411 ISBN 978-0-87170-384-2.
24. Minami, T. Advanced Sol–Gel Coatings for Practical Applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **65**, doi:10.1007/s10971-011-2572-y.
25. Latthe, S.S.; Sutar, R.S.; Kodag, V.S.; Bhosale, A.K.; Kumar, A.M.; Kumar Sadasivuni, K.; Xing, R.; Liu, S. Self – Cleaning Superhydrophobic Coatings: Potential Industrial Applications. *Prog. Org. Coat.* **2019**, *128*, 52–58, doi:10.1016/j.porgcoat.2018.12.008.

Prispevek avtorjev in mentorjev

Raziskovalni projekt je pomembno prispeval k najini nadgradnji znanja s področja tehnike ter za pridobivanje dragocenih izkušenj z delom v raziskovalnem laboratoriju. Ob tem želiva izraziti iskreno zahvalo vsem, ki so nama pri tem projektu nudili svojo pomoč. Peter Rodič je zasnoval eksperimentalno delo, Matic Može je pomagal pri laserskem strukturiranju površine in testiranju dinamičnih lastnosti odboja vodne kapljice. Peter Rodič in Grega Celcar sta nama pomagala pri analizi ostalih podatkov in pri pisanju raziskovalne naloge, Maj Horvat in Maks Lah sva izvedla eksperimentalne postopke in pripravila vizualizacije slik in rezultatov. Skupaj smo pregledali in potrdili vsebino naloge, s čimer se strinjajo vsi avtorji.



Slika 23. Raziskovalno delo v laboratoriju (opravljanje elektrokemijskih meritev).

Financiranje raziskave

Raziskava je bila izvedena ob finančni podpori Javne agencije za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (številka financiranja raziskave P1-0134). Zahvala gre tudi podjetju Talum d.d. za pripravo vzorcev za testiranje v sklopu projekta M ERA.

Konflikt interesov

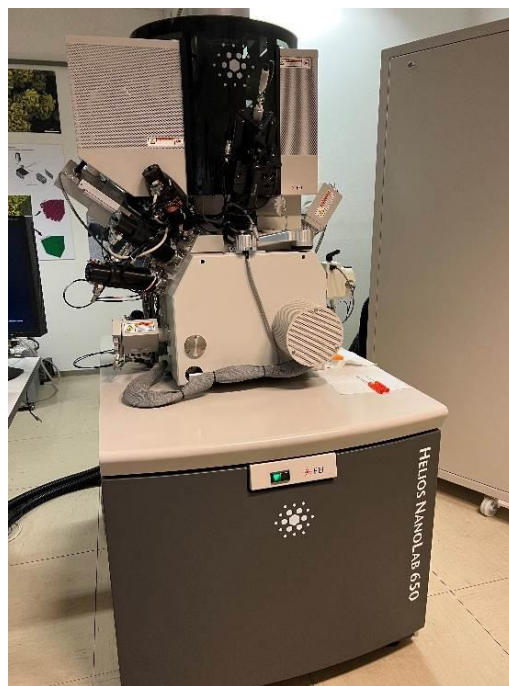
Avtorji izjavljajo, da ni konflikta interesov. Predstavljeni podatki so zaupni in so last Instituta Jožef Stefan, Odseka za fizikalno in organsko kemijo, Slovenija.

PRILOGE

Opis pomembnejših uporabljenih metod

Vrstični elektronski mikroskop

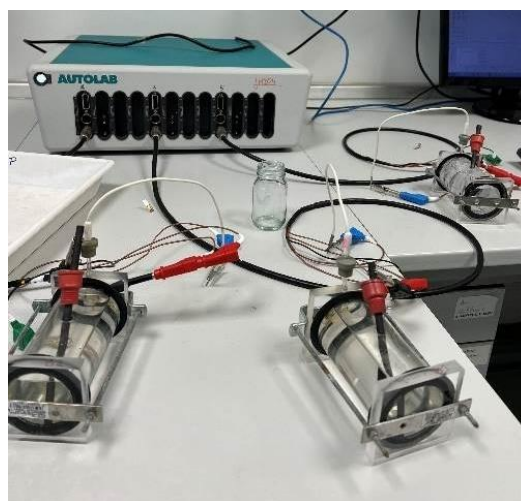
Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) (slika 24) je ena najpogostejših metod za analizo mikrostrukture in topografije materialov. Sestavljena je iz elektronske puške, ki proizvaja snop pospešenih elektronov, elektronskih leč za fokusiranje in usmerjanje elektronskega snopa, detektorjev za zaznavanje elektronov in elektromagnetnih valovanj, ki nastanejo pri interakciji elektronskega snopa z vzorcem, ter krmilja za optimizacijo delovnih pogojev in prikaz elektronskih slik. Pri SEM elektronski snop obseva vzorec in preiskuje njegovo površino po vzporednih črtah. Ko elektronski snop doseže vzorec, pride do različnih interakcij, ki vključujejo emisijo fotonov in elektronov iz površine ali bližine vzorca. Različne vrste detektorjev se uporabljajo za zaznavanje teh signalov, ki izhajajo iz interakcije med elektroni in vzorcem. Povezava z energijsko disperzijskim spektrometrom rentgenskih žarkov (EDS) omogoča kvalitativno in delno kvantitativno kemijsko analizo materialov.



Slika 24. FIB-SEM/EDS vrstični elektronski mikroskop.

Potenciodinamske meritve

Potenciodinamski polarizacijski test je ena izmed najbolj razširjenih tehnik za merjenje korozije vzorcev, slika 25. Pri tej metodi se meri razlika potenciala med referenčno in delovno elektrodo, pri čemer se uporablja ta razlika med obema elektrodama za merjenje toka na površini.



Slika 25. Sistem za elektrokemijsko testiranje materialov.

BIOGRAFIJI ZUNANJIH MENTORJEV

Doc. dr. Peter Rodič, profesor kemije deluje na Institutu Jožef Stefan, je usmerjen v raziskovanje dveh področij, ki trenutno privabljata veliko pozornosti v svetu. To vključuje študije o zaščiti s cerijevimi solmi, kjer se osredotoča na dodajanje inhibitorjev in tvorbo prevlek za pretvorbo, ter raziskave o zaščiti hibridnih sol-gel prevlek. Hibridne sol-gel prevleke predstavljajo inovativen pristop k razvoju sodobnih "pametnih" premazov, ki imajo velik potencial, zlasti v industriji, na primer pri ustvarjanju superhidrofobnih prevlek na kovinskih površinah.

Peter Rodič je avtor več kot 30 znanstvenih člankov, ki imajo več kot 600 citatov. Njegov Hirschov indeks znaša 18. Njegovo raziskovalno delo je bilo večkrat nagrajeno; med drugim je bil leta 2021 prejemnik Inovacijskega sklada na Institutu Jožef Stefan za svoje delo na področju multifunkcionalnih prevlek za zaščito kovinskih površin. Poleg tega je bil mentor trem srednješolskim raziskovalnim projektom, ki so prejeli zlate nagrade ZOTKS in Krkine nagrade v letih 2015, 2016, 2018 in 2023.

Doc. dr. Matic Može deluje na Fakulteti za strojništvo Univerze v Ljubljani v Laboratoriju za toplotno tehniko, kjer se osredotoča na prenos toplote pri fenomenih fazne spremembe, procesno inženirstvo in funkcionalizacijo površin. Pri funkcionalizaciji površin inovativno kombinira lasersko obdelavo površin in nanos tankoslojnih prevlek, ki zagotovijo superhidrofobno obnašanje površine. Od leta 2022 predseduje združenju SATENA (Slovensko akademsko tehniško-naravoslovno združenje).

Trenutno mentorira 1 doktoranda in somentorira 2 doktoranda, v preteklosti pa je mentoriral ali somentoriral 17 diplomskih in 8 magistrskih del. Je avtor oz. soavtor 27 znanstvenih člankov, enega strokovnega članka, 12 krajših znanstvenih člankov, 16 konferenčnih prispevkov in 18 objavljeni povzetki konference. V letu 2023 je mentoriral skupino dijakov, ki je prejela Krkino nagrado za raziskovalno delo na področju mikrofluidičnih generatorjev kapljic.