نانو و صنعت

مجموعه گزارش‌های صنعتی فناوری نانو • گزارش شماره ۲۵۵

صنایع فلزی

کاربردهای فناوری نانو در پوشش‌های تبدیلی مقاوم به خوردگی

INDnano.ir

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو • www.nano.ir

شناسنامه

ستاد ویژه توسعه فناوری‌نانو

گروه رصد و تولید محتوای بخش ترویج صنعتی

طراحی و اجرا: توسعه فناوری مهرویژن

نظارت: داود قرایلو

پست الکترونیک: IND@nano.ir

صندوق پستی: ۳۴۴-۱۴۵۶۵

تهیه‌کننده: شرکت نوآوران صنعت و نانوفناوری معین

سال انتشار: ۱۴۰۱

تلفن: ۶۳۱۰۰-۰۲۱

نمابر: ۶۳۱۰۶۳۱۰-۰۲۱

پایگاه اینترنتی: www.nano.ir
www.INDnano.ir

اینستاگرام نانو و صنعت: @INDnano.ir

فهرست مطالب

خوردگی ۳
پوشش ۴
پوشش‌های تبدیلی ۴
پوشش‌های تبدیلی شیمیایی ۵
پوشش‌های تبدیلی الکتروشیمیایی ۷
کاربرد فناوری نانو در پوشش‌ها ۸
نانوپوشش‌ها ۸
عملکرد نانوپوشش‌ها در جلوگیری از خوردگی ۹
کاربرد نانوپوشش‌ها ۹
نحوه اعمال نانوپوشش‌ها ۱۰
طبقه‌بندی نانوپوشش‌ها ۱۱
تولیدکنندگان خارجی ۱۲
تولیدکنندگان داخلی ۱۳
بازار جهانی نانوپوشش‌ها ۱۳
پی‌نوشت ۱۵
مراجع ۱۵

خوردگی

خوردگی یکی از حوزه‌های تحقیقاتی عمده‌ای است که بیش از ۱۵۰ سال است توجه محققان را به خود جلب کرده، چراکه از عوامل اصلی تخریب، خرابی، حوادث و خطرات جدی در بسیاری از فرآیندهای صنعتی و سیستم‌های خانگی است (شکل ۱).

شکل ۱- نمونه‌هایی از خرابی حاصل از خوردگی

خوردگی عبارت است از تخریب فلزات در اثر واکنش آن‌ها با یک عنصر خورنده در محیط اطراف خود مانند کلر، فلوئور، دی اکسید کربن، اکسیژن و غیره. خسارات ناشی از خوردگی از نظر اقتصادی شامل تعمیر و ترمیم، هزینه‌های نگهداری، از دست دادن مواد، آسیب به تجهیزات، کاهش راندمان و از دست دادن عمر مفید یا مولد است. علاوه بر این، خسارات خوردگی اثرات جانبی دیگری مانند اثرات ایمنی (آتش‌سوزی، انفجار، انتشار محصولات سمی)، اثرات بهداشتی (آسیب‌های شخصی، مسمومیت ناشی از محصولات سمی)، کاهش منابع و غیره دارد. مطالعه‌ای در انجمن ملی مهندسان خوردگی (NACE)[1] هزینه جهانی خوردگی را ۲۵۵ میلیارد دلار تخمین زده که ۳٫۴٪ از تولید ناخالص داخلی جهانی (GDP)[2] را تشکیل می‌دهد.

پیشگیری از خوردگی از طریق تکنیک‌های مختلفی انجام می‌شود و انتخاب مناسب باید برآیند بهینه‌ای از هزینه فرآیند، عملکرد فرآیند و اثرات خوردگی باشد. خوردگی را از طریق عواملی می‌توان کنترل کرد که در ادامه

به آن اشاره می‌شود:

۱- انتخاب مواد که در آن ماده یا در سری گالوانیکی نسبتاً غیرفعال است یا می‌تواند یک لایه اکسید محافظ (غیرفعال) در یک محیط خاص تشکیل دهد.

۲- تنظیم شرایط محیطی مانند افزودن بازدارنده‌ها، تنظیم pH و دمای محیط، کاهش گوگرد، اکسیژن و کلرید، کاهش سرعت جریان، تمیز کردن از ماسه و رسوبات و غیره.

۳- اصلاحات سطحی که موادی هستند که با اعمال موانع فیزیکی مانند لایه‌ها و پوشش‌ها برای کاهش شکاف‌ها و ترک‌ها به دست می‌آیند.

۴- حفاظت کاتدی که عبارت است از جلوگیری یا کاهش سرعت خوردگی فلزات توسط اعمال یک جریان الکتریکی خارجی (یکسو) یا تماس آن با یک آند از بین رونده روی سطح فلز مورد نظر که دارای مناطق کاتدی و آندی باشد (در مناطق آندی خوردگی صورت می‌گیرد).

هر روش حفاظتی مزایا و معایب خاص خود را دارا بوده و انتخاب روش مناسب بستگی به شرایط عملیاتی دارد .[۱] همانطور که گفته شد برای جلوگیری از خوردگی روش‌های مختلفی را می‌توان به‌کار گرفت در اینجا به بررسی پوشش‌ها در بحث خوردگی خواهیم پرداخت.

پوشش

پوشش‌دهی به دلیل فراهم و ممکن بودن به‌کارگیری مواد و فرآیندهای متنوع پوششی پرکاربردترین روش برای جلوگیری، به حداقل رساندن و کنترل خوردگی است. پوشش می‌تواند در سطوح داخلی یا خارجی و در محدوده‌های دمایی مختلف اعمال شود. پوشش‌ها حتی سبب بهبود خواص سطحی از قبیل صافی و بهبود جریان‌های سطح می‌شوند. استفاده از یک پوشش ممکن است هزینه بالایی داشته باشد اما در درازمدت و در مقیاس بزرگ امکان پذیرترین روش است.

به‌طور کلی، پوشش‌ها با ارائه حفاظت غیرفعال یا فعال خوردگی را کاهش می‌دهند. حفاظت غیرفعال زمانی حاصل می‌شود که پوشش یک مانع فیزیکی از اکسیدها بین بستر و محیط اطراف ایجاد کند. حفاظت فعال زمانی حاصل می‌شود که مواد شیمیایی (بازدارنده) به محیط‌های تهاجمی برای جلوگیری یا به حداقل رساندن خوردگی اضافه شوند. بازدارنده‌ها با جذب شیمیایی بر روی سطح و با ایجاد یک لایه محافظ نازک بر روی آن یا از طریق واکنش شیمیایی با عوامل خورنده در محیط‌های آبی سرعت خوردگی را به حداقل می‌رسانند[۱].

یکی از روش‌های رایج پوشش‌دهی پوشش‌های تبدیلی[۳] هستند که در ادامه به بررسی آن‌ها خواهیم پرداخت.

پوشش‌های تبدیلی

پوشش‌های تبدیلی بیش از یک قرن است که بر روی سطوح فلزات و آلیاژها استفاده می‌شود. به‌طور کلی پوشش‌های تبدیلی به پوشش‌هایی گفته می‌شود که در اثر عملیات شیمیایی یا الکتروشیمیایی بر روی سطح فلز با استفاده از محلول‌های پوششی تولید می‌شوند. این پوشش می‌تواند به‌عنوان یک پوشش مستقل از خوردگی و/ یا به عنوان یک لایه تقویت‌کننده چسبندگی برای پوشش بعدی عمل کند. در حال حاضر روش‌های مختلفی برای طبقه‌بندی پوشش‌های تبدیلی وجود دارد. با این حال یکی از مفیدترین طبقه‌بندی‌ها، تقسیم آن‌ها به پوشش‌های تبدیل شیمیایی و پوشش‌های تبدیلی الکتروشیمیایی است[۲].

پوشش‌های تبدیلی شیمیایی

پوشش‌های تبدیل شیمیایی به دلیل وجود پیوندهای شیمیایی بسیار چسبنده هستند و به‌عنوان یک لایه میانی بین پوشش و فلز زیرین آن عمل می‌کنند. مدت زمان پردازش کوتاه، عملیات آسان و مقرون به‌صرفه بودن مواد شیمیایی خام مورد استفاده برای محلول‌ها سبب محبوبیت این نوع پوشش‌ها در صنایع تولیدی شده است.
پوشش‌های تبدیلی شیمیایی را می‌توان به هفت گروه اصلی طبقه‌بندی کرد[۲]:

۱- پوشش‌های تبدیلی کرومات[۴]؛
۲- پوشش‌های تبدیلی فسفات[۵]؛
۳- پوشش‌های تبدیلی عناصر خاکی کمیاب[۶]؛
۴- پوشش‌های تبدیلی فلوراید[۷]؛
۵- پوشش‌های تبدیلی کربنات[۸]؛
۶- پوشش‌های تبدیلی لایه‌ای هیدروکسید دوتایی[۹]؛
۷- پوشش‌های تبدیلی اسید فیتیک[۱۰].

پوشش‌های تبدیلی کرومات

تشکیل پوشش‌های تبدیلی کرومات یکی از موفق‌ترین روش‌های حفاظت در برابر خوردگی برای آلیاژهای سبک بوده است. دلایل اصلی استفاده گسترده از پوشش‌های تبدیل کرومات، راندمان بالا، هدایت الکتریکی بالا، سهولت کاربرد و قابلیت خودترمیم‌شوندگی است. علاوه بر این، این نوع پوشش‌ها بالاترین سطح مقاومت در برابر خوردگی زیرلایه را ارائه می‌دهند و استفاده در عملیات‌های تکمیلی را تسهیل می‌کنند. این مزایا آن‌ها را به یک روش استاندارد حفاظت در برابر خوردگی تبدیل کرده است. در پوشش‌های تبدیل کرومات، کروم در دو حالت مختلف وجود دارد: کروم شش ظرفیتی (Cr (VI)) و کروم سه ظرفیتی (Cr (III)) که دومی شکل پایدارتر است. تشکیل پوشش‌های تبدیل کرومات توسط یک سری واکنش‌های انحلال، اکسیداسیون، کاهش و رسوب انجام می‌شود.[۲]
در حالی که پوشش‌های تبدیلی مبتنی بر کرومات بسیار کارآمد هستند و خواص پوششی با ارزش زیادی را ارائه می‌دهند، افزایش مقررات محیط زیستی استفاده از کرومات‌ها را به‌دلیل سمیت و خطر سرطان‌زایی مشکوک کروم شش ظرفیتی محدود می‌کند. نگرانی‌های محیط زیستی، حذف فن‌آوری‌های فعلی تصفیه سطح مبتنی بر کرومات و توسعه سیستم‌های پوششی کاملاً جدید بدون کرومات را دیکته می‌کند[۳].

پوشش‌های تبدیلی فسفات

پوشش‌های تبدیلی فسفات از لایه‌های کریستالی نازکی از ترکیبات فسفات تشکیل شده‌اند که به سطح آلیاژ می‌چسبند. مقاومت در برابر خوردگی و حفاظت عالی، پوشش‌های تبدیلی فسفات را به‌عنوان جایگزینی برای پوشش‌های تبدیل کرومات، کاندید کرده و نیازی به گفتن نیست که توسعه پوشش‌های تبدیل فسفات با کیفیت بالا توجه بی‌سابقه‌ای را به خود جلب کرده است. با این وجود، انحلال ناشی از خوردگی میکروگالوانیکی[۱۱] در سطح مشترک لایه-پوشش علت اصلی شکست پوشش آلیاژی است[۲].

پوشش‌های تبدیلی عناصر خاکی کمیاب

عناصر خاکی کمیاب (RE)[۱۲] گروهی از ۱۷ عنصر هستند که از ۱۵ لانتانید (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sa, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb,Lu) و دو فلز واسطه (Sc, Y) تشکیل شده‌اند. در سال‌های اخیر، پوشش‌های تبدیل RE، عمدتاً پوشش‌های تبدیلی سریم، به‌طور گسترده برای آلیاژهای سبک مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برتری‌های عمده پوشش‌های تبدیل RE عبارتند از: قیمت معمول، مقاومت در برابر خوردگی عالی، سازگاری محیط زیستی قابل قبول و هم‌افزایی و سازگاری با مواد افزودنی معدنی و آلی. این پوشش‌های تبدیلی عمدتاً از اکسیدها و هیدروکسیدهای خاک‌های کمیاب به‌همراه اکسیدها یا هیدروکسیدهای منیزیم تشکیل شده‌اند. در همین حال، تعداد قابل‌توجهی از کارها گزارش شده که پوشش‌های تبدیل RE معمولاً دارای مورفولوژی سطح ترک-گل[۱۳] با ساختار دو / سه لایه با یک لایه کریستالی فشرده داخلی[۱۴] هستند. بیشتر نمک‌های RE حلالیت بالایی در آب دارند[۲].

پوشش‌های تبدیلی فلوراید

مطالعات نشان داده است که فلوراید در رژیم غذایی روزانه و برای رشد دندان و بافت اسکلتی بدن ضروری است. همچنین یکی از معدود عوامل شناخته شده‌ای است که می‌تواند از نظر بالینی برای پیشگیری و درمان پوکی استخوان استفاده شود. از این رو مطالعات برای توسعه پوشش‌های مبتنی بر فلوراید که هم پوشش سطحی عالی در برابر خوردگی و هم خواص زیست‌سازگار داشته باشند رشد زیادی داشته است [۲].

پوشش‌های تبدیلی کربنات

پوشش‌های تبدیل کربنات از لایه‌های کریستالی نازکی از ترکیبات کربنات تشکیل شده‌اند که به سطح آلیاژ می‌چسبند. منطق انتخاب پوشش تبدیل کربنات، مکانیسم تشکیل، ویژگی‌های مورفولوژیکی، ترکیب عنصری، ماهیت گروه‌های عاملی موجود و مقاومت در برابر خوردگی است[۲].

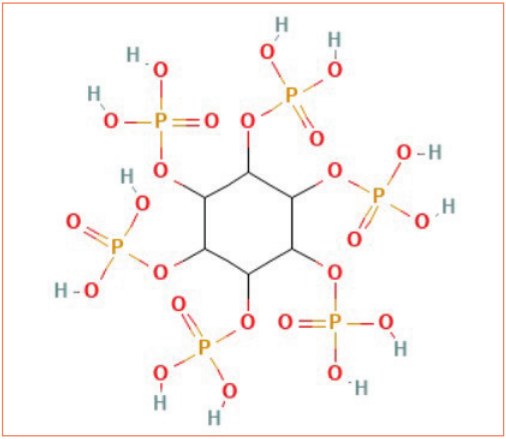
پوشش‌های تبدیلی لایه‌ای هیدروکسید دوتایی

در دهه اخیر، پوشش‌های تبدیل لایه‌ای هیدروکسید دوتایی به‌عنوان یک روش جدید اصلاح سطح برای بهبود حفاظت در برابر خوردگی فلزات معرفی شده‌اند. فرمول مولکولی این نوع پوشش‌های تبدیل به صورت زیر است: $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_{(x)}(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m}.nH_2O$ که M^{3+} و M^{2+} به ترتیب کاتیون‌های فلزی دوظرفیتی و سه‌ظرفیتی هستند.

سهولت استفاده، چسبندگی عالی، قابلیت کنترل ساختار شیمیایی و تجهیزات ساده از جمله مزایای این نوع پوشش‌های تبدیلی بسته به مکانیسم به‌کارگیری آن‌ها است[۲].

پوشش‌های تبدیلی فیتیک اسید

اسید فیتیک، یک ماکرومولکول آلی غیرسمی و مشتق شده طبیعی است که از ۲۴ اتم اکسیژن، ۱۲ گروه هیدروکسیل و ۶ گروه کربوکسیل فسفات تشکیل شده است (شکل ۲). با توجه به ساختار لیگاند فعال اتم‌های اکسیژن، دارای قابلیت کیلیت[۱۵] قوی با یون‌های فلزی بسیاری مانند Fe^{2+}، Zn^{2+} و غیره برای تشکیل کمپلکس‌های فلزی است که دارای قابلیت ترسیب بر روی سطوح و ایجاد خواص ضدخوردگی هستند[۲].



شکل ۲- ساختار اسید فیتیک

پوشش‌های تبدیلی الکتروشیمیایی

پوشش‌های تبدیلی الکتروشیمیایی از طریق آندیزاسیون[۱۶] سطحی که خواهان ایجاد پوشش بر روی آن هستیم به وجود می‌آیند. آندایزاسیون یک روش الکترولیتی مؤثر برای تولید یک پوشش سطحی چسبنده، مقاوم در برابر سایش و پایدار با ضخامت ۵ تا ۱۰۰ میکرومتر است. آندیزاسیون یک روش اکسیداسیون الکترولیتی است که با ایجاد یک لایه فیلم اکسید بر روی زیرلایه مدنظر سبب بهبود خواص سطحی و دکوراتیو آن می‌شود. در این فرآیند زیر لایه مدنظر به عنوان آند در مدار قرار می‌گیرد و فرآیند اکسیداسیون در محلول الکترولیت طی مراحل زیر صورت می‌پذیرد.

در سطح آند:

$$M \longrightarrow M^{2+} + 2e$$

در سطح کاتد:

$$H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^{-2}$$

سپس گروه هیدروکسیل به سطح آند مهاجرت می‌کند و در آن‌جا با آزاد کردن پروتون یون O^{2-} تولید می‌کند:

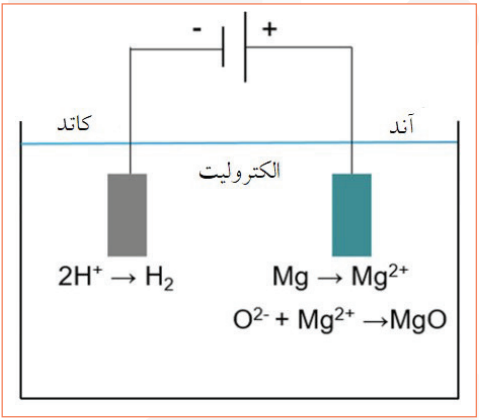
$$4OH^{-} \longrightarrow 2H_2O + 2O^{2-}$$

و در نهایت یون O^{-2} با یون فلزی واکنش داده و اکسید فلزی را به‌وجود می‌آورد:

$$M^{2+} + O^{2-} \longrightarrow MO$$

فرآیند فوق به صورت شماتیک برای منیزیم در شکل ۳ آورده شده است[۲].

در عمل، فرآیند آندایزاسیون شامل سه مرحله اصلی است: پیش‌فرآوری سطح[۱۷]، فرآیند آندیزاسیون و پس‌فرآوری. پیش فرآوری سطح یک مرحله ضروری قبل از آندیزاسیون است که سطح زیرلایه تمیز را برای ایجاد پوشش با کیفیت بالا تضمین می‌کند. فرآیند آندیزاسیون مرحله اصلی است که به‌طور مستقیم کیفیت پوشش را تعیین می‌کند. ترکیب الکترولیت، حالت‌های جریان و ولتاژ (جریان مستقیم، جریان متناوب یا جریان پالس) و دما



شکل ۳- آندیزاسیون الکتروشیمیایی منیزیم

عوامل اولیه‌ای هستند که بر فرآیند آندیزاسیون تأثیر می‌گذارند. پس‌فرآوری برای مهروموم کردن منافذ در پوشش انجام می‌شود. برای آب‌بندی پوشش می‌توان از کرومات، سیلیکات، فسفات، رزین آلی یا حتی پارافین استفاده کرد. برای هدف تزئین، رنگ‌رزی را می‌توان قبل از آب‌بندی در مرحله پس‌فرآوری اضافه کرد. توانایی محافظتی پوشش ایجاد شده را می‌توان با سه پارامتر اصلی، ترکیب، ضخامت و ریزساختار مشخص کرد [۲].

کاربرد فناوری نانو در پوشش‌ها

ورود علم نانو به بحث پوشش‌ها اصطلاح جدیدی به نام نانوپوشش‌ها را به این حوزه وارد کرده است. رشد فناوری نانوپوشش‌ها به‌دلیل توانمندی عالی به سمت پیاده‌سازی در بسیاری از بخش‌های صنعت پیش می‌رود. نانوپوشش‌ها مزایای متعددی از جمله سختی سطح، استحکام، چسبندگی، مقاومت درازمدت در برابر خوردگی در دمای بالا، افزایش خواص تریبولوژیکی و غیره دارند. علاوه بر این، نانوپوشش‌ها را می‌توان در ضخامت نازک‌تر و صاف‌تر اعمال کرد که به انعطاف‌پذیری در طراحی تجهیزات، بهبود بازده، مصرف سوخت کمتر، ردپای کربن کمتر و هزینه‌های نگهداری و عملیاتی کمتر کمک می‌کند. نانوپوشش‌ها به‌طور موثری برای کاهش اثر یک محیط خورنده استفاده می‌شوند. نانوپوشش پوششی است که یا دارای اجزای تشکیل دهنده در مقیاس نانو است یا از لایه‌هایی با طول کمتر از ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده است. اندازه ریز نانومواد و چگالی بالای مرزهای زمین[۱۸] آن‌ها باعث چسبندگی خوب و پوشش فیزیکی عالی سطح پوشش داده شده می‌شود. با این حال، وجود چنین ویژگی‌های ظریفی ممکن است سایت‌های فعال برای حمله خوردگی تشکیل دهد[۱].

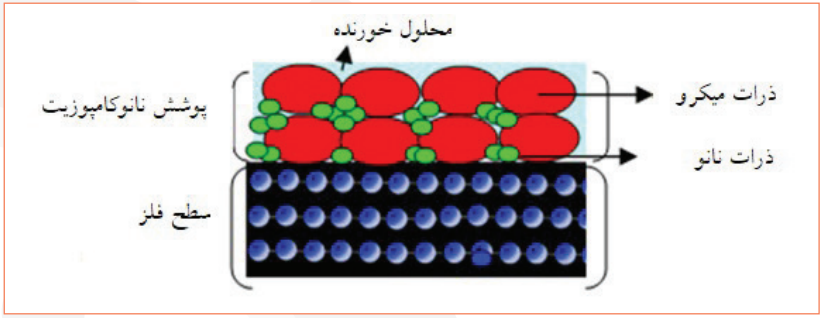
نانوپوشش‌ها

نانوپوشش یک ریزساختار بسیار ریز است که در آن تمام اجزای تشکیل‌دهنده (مرزها، بلورها، فازها و غیره) در مقیاس کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند. این پوشش‌ها همچنین می‌توانند توسط لایه‌هایی که نازک‌تر از ۱۰۰ نانومتر هستند نیز ساخته شوند. نانوپوشش‌ها دارای تراکم بالایی از مرزدانه‌ها[۱۹]، مرزهای بین فازی[۲۰]، نابه‌جایی[۲۱] و غیره هستند که فاصله بین آن‌ها به فواصل بین‌اتمی نزدیک می‌شود. بنابراین پوشش‌های نانوساختار خواص متفاوتی

نسبت به پوشش‌های معمولی با دانه‌های بزرگ‌تر نشان می‌دهند که آن‌ها را قادر می‌سازد بر خواص مکانیکی و خوردگی همتایان خود غلبه کنند. نانوپوشش‌ها را می‌توان بر اساس مواد تشکیل‌دهنده (مانند نانوپوشش‌های فلزی و سرامیکی) طبقه‌بندی کرد. آن‌ها همچنین می‌توانند از دو یا چند ماده در مقیاس نانو مانند پوشش‌های نانوکامپوزیت تشکیل شوند .[۱]

عملکرد نانوپوشش‌ها در جلوگیری از خوردگی

نانوپوشش یک جزء دارد که در مقیاس نانو است. با توجه به اندازه بسیار ریز ذرات به‌کار رفته در نانوپوشش‌ها، پرکردن فضاها و جلوگیری از انتشار عناصر خورنده به سطح زیرلایه کارایی بیشتری خواهد داشت (شکل ۴). علاوه بر این، چگالی بالای مرزهای دانه‌بندی نانوپوشش‌ها خواص چسبندگی بهتری را فراهم می‌کنند که باعث افزایش طول عمر پوشش می‌شود [۴]. نانوپوشش‌ها خواص مکانیکی و الکترونیکی برتری را ارائه می‌کنند که آن‌ها را قوی‌تر و سخت‌تر می‌کند [۵] و مقاومت بهتری در برابر محیط‌های دارای خوردگی و سایش از خود نشان می‌دهند[۶]. فناوری نانوپوشش با افزودن خواصی مانند خودترمیم‌شوندگی[۲۲] [۷]، خودتمیزشوندگی[۲۳] [۶] و مقاومت در برابر خراش و سایش بالا[۸] بر توسعه رنگ‌ها تأثیر زیادی گذاشته است. نانوپوشش‌ها همچنین جایگزین‌هایی را برای پوشش سمی کروم معرفی کرده‌اند[۹]. به همین ترتیب، نانوپوشش‌های هوشمند در کاهش خوردگی و اثرات رسوب‌زیستی[۲۴] بسیار مفید هستند. آن‌ها برای پاسخ به محرک‌های خارجی مانند pH، رطوبت، گرما، استرس، کجی پوشش، تابش الکترومغناطیسی و غیره با آزاد کردن مقادیر کنترل شده بازدارنده‌ها به منظور ترمیم و درمان عیوب و آسیب‌ها توسعه یافته‌اند [۱۰،۱۱].



شکل ۴- قرارگیری نانومواد در منافذ بین زیرلایه و عامل خورنده

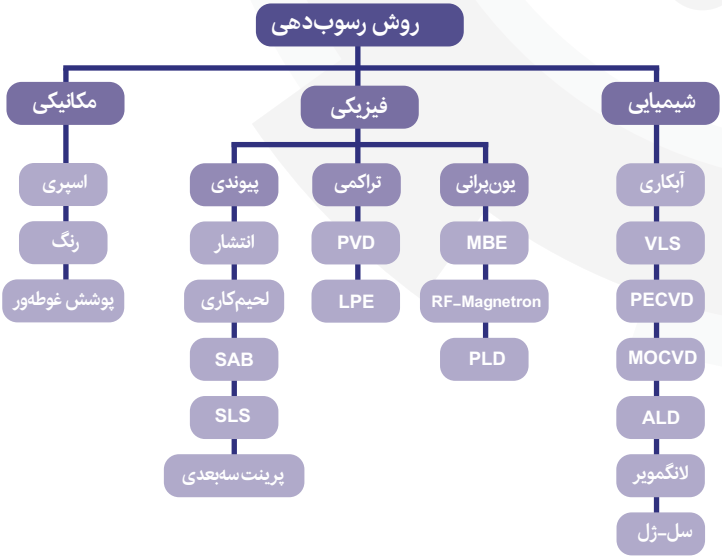
کاربرد نانوپوشش‌ها

نانوپوشش‌ها به‌دلیل خواص فوق‌العاده‌ای که دارند، در صنعت پوشاک، کامپیوتر، تلفن همراه، عینک و... استفاده می‌شوند. وجود نانولایه در این وسایل باعث می‌شود که آن‌ها در برابر شعله، سایش و خراش مقاوم شوند، همچنین نانولایه سبب ایجاد خواص ضدگرافیتی[۲۵]، مقاومت در برابر خوردگی، خودتمیزشوندگی و رسانایی الکتریکی در آن‌ها می‌شود. نانوپوشش‌ها همچنین دارای چسبندگی خوب، شفافیت نوری، خاصیت ضدمه[۲۶] و خواص ضدرسوب هستند و به‌عنوان یک ماده فتوولتائیک[۲۷] مناسب هستند[۱۲-۱۴]. در زمینه زیست‌پزشکی از نانوپوشش‌های فلزی برای اصلاح خواص سطح در صورت نیاز استفاده می‌شود. آن‌ها در صنعت پزشکی

عمدتاً برای پوشش سطح و عملکردهای ضدخوردگی، علاوه بر سایر عملکردهای ثانویه مانند تحویل دارو[۲۸] و خواص زیست‌سازگار استفاده می‌شوند[۱۵]. علاوه بر این به‌دلیل ویژگی‌های ذکر شده‌ای که نانوپوشش‌ها دارند، در بسیاری از زمینه‌های دیگر مانند صنایع نظامی، صنعت خودرو، بهره‌وری انرژی، محیط زیست و غیره استفاده می‌شوند[۱].

نحوه اعمال نانوپوشش‌ها

همان‌طور که در شکل زیر نشان داده شده است، نانوپوشش‌ها را می‌توان با سه روش رسوب‌دهی کلی به‌دست آورد: رسوب‌دهی مکانیکی، رسوب‌دهی فیزیکی و رسوب‌دهی شیمیایی[۱۶].



شکل ۵- روش‌های رسوب‌دهی نانوپوشش‌ها

رسوب‌دهی مکانیکی

رسوب‌دهی مکانیکی ارزان‌ترین روش است و می‌تواند از طریق اسپری، رنگ، پوشش چرخشی[۲۹] یا پوشش غوطه‌ور[۳۰] به‌دست آید[۱].

رسوب‌دهی فیزیکی

رسوب‌دهی فیزیکی را می‌توان با روش‌های مختلفی انجام داد که در ادامه به آن اشاره شده است:

یون پرانی[۳۱] (MBE[32]، Rf-Maganetron[33] و Pulsed laser PLD[34])

تراکمی[۳۵]، (PVD[36] و LPE[37])

یا پیوندی[۳۸] (انتشار[۳۹]، لحیم‌کاری، SAB[40]، SLS[41] و پرینت سه‌بعدی) هرکدام از سه روش گفته شده را با

مکانیسم‌های مختلفی که تعدادی از آن‌ها در شکل ۵ آورده شده می‌توان به‌کار گرفت [۱].

رسوب‌دهی شیمیایی

تکنیک‌های رسوب‌دهی شیمیایی معمولاً ارزان هستند، اما به پیش‌سازهای گران‌قیمتی مانند لانگمویر[۴۲]، سل-ژل و رسوب لایه اتمی (ALD)[۴۳] نیاز دارند. روش‌های رایج رسوب‌دهی شیمیایی در شکل ۵ نشان داده شده است[۱].

هر یک از تکنیک‌های ذکر شده در رسوب لایه نازک روی سطح زیرلایه بر یکنواختی و ویژگی‌های سطحی مانند استحکام، چقرمگی شکست و شکل‌پذیری تأثیر می‌گذارد[۱۷]. هر تکنیک معایب و مزایای خاص خود را دارد و انتخاب تکنیک باید با در نظر گرفتن تمام عناصر پردازش انجام شود. همانند پوشش‌های معمولی، این تکنیک باید با شرایط بهینه اعمال شود تا بهترین پوشش سطحی از نظر یکنواختی، صافی، چسبندگی، سطوح بدون ترک و غیره حاصل شود[۱].

طبقه‌بندی نانوپوشش‌ها

نانوپوشش‌ها در یک طبقه‌بندی کلی به سه دسته پوشش‌های فلزی، سرامیکی و نانوکامپوزیتی تقسیم می‌شوند[۱].

نانوپوشش‌های فلزی

نانوپوشش فلزی شامل یک یا چند فلز خالص مانند کادمیوم (Cd)، نیکل (N)، تنگستن (W)، روی (Zn)، فسفر (P)، کبالت (Co)، آهن (Fe) و یا مس (Cu) است. نانوپوشش می‌تواند از یک فلز خالص باشد[۱۸-۲۰] یا به منظور افزایش خواص، آلیاژی شود. بهبود با استفاده از پوشش‌های نانواندازه تقویت می‌شود، زیرا نانومواد رفتار متفاوتی نسبت به میکرومواد دارند[۲۱]. نانوپوشش‌های فلزی را می‌توان از طریق تکنیک‌های مختلفی مانند یون‌پرانی و آبکاری یونی چند قوسی [۲۲]، علاوه بر رسوب الکترونی که بیشترین تکنیک مورد استفاده در رسوب‌گذاری فلزات است، تولید کرد[۱۸، ۱۹، ۲۱، ۲۳]. نانوپوشش‌های فلزی طیف گسترده‌ای از کاربردها در بسیاری از زمینه‌ها مانند خودروسازی، هوافضا [۶]، کندانسورها و لوله‌های آب دریا[۲۱]، صنایع الکترونیک، الکترولیز آب[۲۴]، تولید انرژی[۲۵] و غیره دارند.[۱]

نانوپوشش‌های سرامیکی

نانوپوشش سرامیکی شامل مواد سرامیکی است که ترکیباتی بین عناصر فلزی و غیرفلزی هستند. شناخته‌شده‌ترین سرامیک‌ها اکسیدها، نیتریدها و کاربیدها هستند. پوشش‌های اکسید سرامیکی نسبت به اکسیدهای فلزی یا آلی برتری دارند. آن‌ها با وجود ضخامت کمتر به‌دلیل سختی و استحکام بالاتر، پوشش بهتری ارائه می‌دهند[۲۶]. نانوپوشش‌های سرامیکی به دلیل خواص حرارتی و الکتریکی جذاب و اینکه در محیط‌های با دمای بالا نسبت به فلزات در برابر اکسیداسیون، خوردگی و سایش مقاوم‌تر هستند، در بسیاری از زمینه‌های صنعتی اجرا شده‌اند. [۲۷]

نانوپوشش‌های کامپوزیتی

پوشش نانوکامپوزیت ماده‌ای است که حداقل از دو فاز غیرقابل امتزاج تشکیل شده است که توسط یک ناحیه واسط از هم جدا شده‌اند. جزء اصلی در پوشش نانوکامپوزیت ماتریس است که پرکننده در آن پراکنده شده

است[۲۸]. ماتریس قسمت غالب کامپوزیت است که معمولاً ماده‌ای است که دارای خواصی است که باید تقویت شود. می‌تواند فلزی، سرامیکی یا پلیمری با ابعاد بزرگ‌تر از مقیاس نانو باشد. پرکننده‌ها نانومواد هستند که می‌توانند در مقیاس نانو بدون بعد (0D)، تک‌بعدی (1D)، یا دوبعدی (2D) باشند و پوشش نانوکامپوزیت بر اساس بعد پرکننده طبقه‌بندی می‌شود. پرکننده‌ها می‌توانند نانوذرات (0D)، نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها یا نانومیله‌ها (1D)؛ یا نانوپلاکت‌ها، نانوصفحات یا نانوفیلم‌ها (2D) باشند. هدف اصلی از ترکیب دو ماده مختلف در یک پوشش، داشتن یک ماده نانوکامپوزیت جدید با ویژگی‌های متمایز و خواص برتر نسبت به هر ماده به صورت جداگانه است. پوشش نانوکامپوزیت علاوه بر افزایش مقاومت در برابر خوردگی، خواص مکانیکی را بهبود می‌بخشد.[۱]

تولیدکنندگان خارجی

گستردگی کارایی و تنوع نانوپوشش‌ها باعث شده طیف وسیعی از تولیدکنندگان در سرتاسر جهان اقدام به تولید این نوع مواد کنند. در جدول زیر برخی از تولیدکنندگان محلول‌های پوششی بر پایه نانو که خواص ضدخوردگی ایجاد می‌کنند را مشاهده می‌کنیم.

جدول ۱- تولیدکنندگان خارجی محلول‌های پوششی نانو با خاصیت ضدخوردگی

محصول	تولیدکننده	کشور	کاربرد	وب‌سایت‌تولیدکننده
Nanoman Glass + Ceramic	Nanotech Products Pty Ltd	استرالیا	صنعت ساختمان	www.nanoman.com.au
TPD400	Optitune	فنلاند	صنعت ساختمان	www.optitune.com
9H COAT	ONYXAA	هند	خودروسازی	www.onyxaa.com
Nanoskin Anti-Corrosion	Nanoskin bv	بلژیک	صنعت ساختمان	www.nanoskin.be
zilight® ultra-small nanozirconia	Mathym	فرانسه	صنعت ساختمان	www.mathym.com
5YR GRAPH-X6 - 10H GRAPHENE NANO COATING	Dura-Coating Technology	آمریکا	خودروسازی	dura-coating.com
Anti-Corrosion Type Graph	The Sixth Element (Changzhou) Materials Technology Co.,Ltd	چین	پوشش ضدخوردگی	www.c6th.com
Cupprom Nano Coating solution	Cupprom FZC	امارات	پوشش ضدخوردگی	cupprom.com
GUARDx Seat Pocket Coating	VinTech Nano Materials	آمریکا	صنعت ساختمان	www.vintechnm.com
CAR BODY COATING	NANOGO DETAILING LTD	انگلستان	خودروسازی	nanogo.co.uk
SIO7 Steel-Aluminium Protector Coating 100ml	Nano Ceramic Indonesia	اندونزی	محافظ استیل	www.nano-ceramic.com/us
Ceramic Pro Textile	NanoShine LTD	آمریکا	خودروسازی	nanoshinegroup.com

تولیدکنندگان داخلی

در ایران شرکت شیلر فرآیند پارس با تولید محلول ایجادکننده پوشش تبدیلی زیرکونیمی قدم به این عرصه گذاشته است.

شرکت شیلر فرآیند پارس

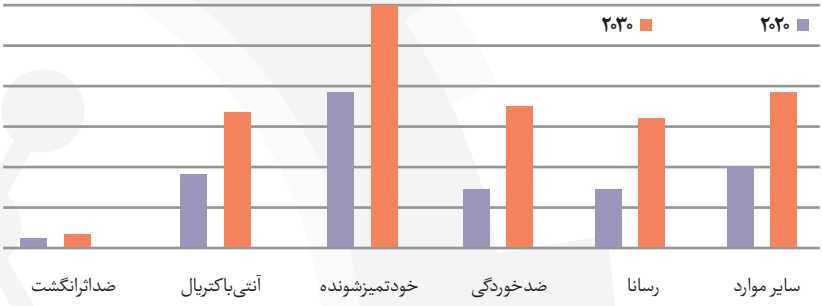
شرکت شیلر فرآیند پارس عضو گروه بین‌المللی شرکت‌های شیلر، تولید و عرضه‌کننده انواع شوینده‌های صنعتی و پوشش‌های سطحی و با رعایت دقیق‌ترین استانداردهای روز جهان از سال ۱۳۸۷ با تکیه بر سال‌ها تجربه وارد عرصه تولید با نام تجاری شیلر شد.

محصول این شرکت یک محلول پوشش تبدیلی بر پایه اکسید زیرکونیوم است. اعمال نانوپوشش مبتنی بر اکسید زیرکونیوم با ضخامت بسیار نازک (در ابعاد نانومتری) بر سطوح فولادی، آلومینیومی و گالوانیزه موجب بهبود پارامترهایی مانند چسبندگی پوشش آلی، افزایش مقاومت به خوردگی رنگ و افزایش مقاومت به جدایش کاتدی رنگ می‌شود. محلول ایجادکننده پوشش تبدیلی زیرکونیمی این شرکت دارای ویژگی‌هایی چون پوشش با ضخامت کمتر از ۱۰۰ نانومتر در سطح فلز، قابلیت اجرا در دمای محیط و عدم وجود ضایعات خطرناک برای سلامتی انسان است.

بازار جهانی نانوپوشش‌ها

بازار جهانی نانوپوشش‌ها در سال ۲۰۲۱ به ارزش ۹٫۳ میلیارد دلار آمریکا رسید. با نگاهی به آینده، گروه IMARC[44] انتظار دارد که بازار تا سال ۲۰۲۷ به ۳۰٫۴ میلیارد دلار برسد و در طول سال‌های ۲۰۲۷-۲۰۲۲ نرخ رشد سالانه مرکب ۲۲٫۶ درصدی به نمایش بگذارد.

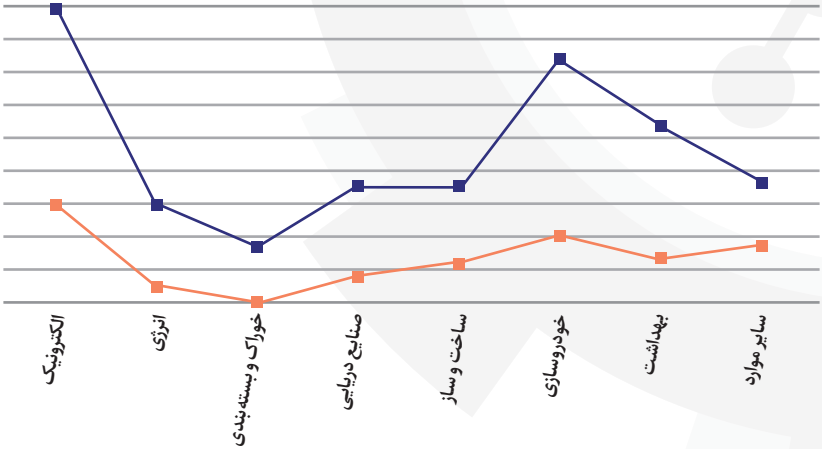
بازار نانوپوشش‌ها را بسته به نوع آن به ضداثرانگشت[45]، ضدمیکروبی، خودتمیزشونده (بیونیک و فوتوکاتالیستی)، ضدخوردگی، رسانا و غیره طبقه‌بندی می‌کنند. بخش خودتمیزشونده سهم غالب را به خود اختصاص داده است. این رشد به افزایش استفاده از نانوپوشش‌های خودتمیزشونده برای بخش‌های مصالح ساختمانی، صنایع دریایی و خانگی نسبت داده می‌شود.



نمودار ۱- بازار جهانی نانوپوشش‌ها بر اساس نوع

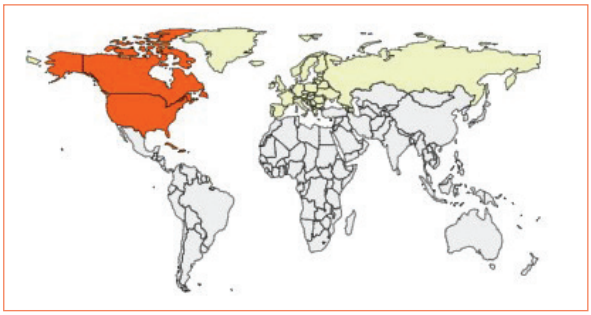
همچنین با توجه به کاربرد، نانوپوشش‌ها را به الکترونیک، انرژی، مواد غذایی و بسته‌بندی، ساخت‌وساز، صنایع

دریایی، خودرو، مراقبت‌های بهداشتی و غیره طبقه‌بندی می‌کنند. بخش الکترونیک بالاترین سهم بازار را در سال ۲۰۲۰ به خود اختصاص داده که به دلیل پذیرش گسترده نانوپوشش‌ها در دستگاه‌های الکترونیکی و کاربردهای اپتیکی است. انتظار می‌رود بخش الکترونیک سودآورترین بخش برای نانوپوشش‌ها باشد. تقاضا برای نانوپوشش‌ها به دلیل نیازهای الکترونیک مصرف‌کننده و استفاده از آن‌ها در طیف گسترده‌ای از دستگاه‌های الکترونیکی و کاربردهای اپتیکی در حال افزایش است.



نمودار ۲- بازار جهانی نانوپوشش‌ها بر اساس کاربری

از نظر منطقه‌ای، آمریکای شمالی از نظر تقاضا برای نانوپوشش‌ها بر بازار تسلط دارد. آمریکای شمالی بیشترین بخش از بازار نانوپوشش‌ها را به خود اختصاص داده است. رشد تقاضا برای نانوپوشش‌ها از صنایع مصرف‌کننده نهایی بی‌شماری مانند صنایع دریایی، صنایع نظامی و دفاعی، مراقبت‌های بهداشتی، بسته‌بندی، الکترونیک، ساختمان و خودرو در منطقه، رشد بازار نانوپوشش‌ها را تحریک کرده است. علاوه بر این، رشد بخش‌های خودروسازی و ساخت‌وساز، تقاضا برای پوشش‌های نانو را در منطقه تقویت می‌کند[۲۹].



شکل ۶- بازار جهانی نانوپوشش ها بر اساس منطقه

پی‌نوشت‌ها

1- National Association of Corrosion Engineers
2- Gross domestic product
3- Conversion coating
4- Chromate Conversion Coatings
5- Phosphate Conversion Coatings
6- Rare-Earth Conversion Coatings
7- Fluoride Conversion Coatings
8- Carbonate Conversion Coatings
9- Layered Double Hydroxide Conversion Coatings
10- Phytic Acid Conversion Coatings
11- Micro-galvanic corrosion
12- Rear earth
13- Crack-mud surface morphology
14- Bi-/tri layered structure having an inner compact crystalline layer
15- Chelating
16- Anodization
17- Surface pretreatment
18- Ground boundaries
19- Grain boundaries
20- Interphase boundaries
21- Dislocation
22- Self-healing
23- Self-cleaning
24- Biofouling effects
25- Anti-graffiti
26- Anti-fogging
27- Photovoltaic material
28- Drug delivery
29- Spin-coating
30- Dip-coating
31- Sputtering
32- Molecular beam epitaxy
33- Radio frequency magnetron
34- Pulsed laser deposition
35- Condensation
36- Physical vapour deposition
37- liquid phase epitaxy
38- Bonding
39- Diffusion
40- Surface-activated bonding
41- Selective laser sintering
42- Langmuir
43- Atomic layer deposition
44- International Market Analysis Research and Consulting
45- Anti-fingerprint

مراجع

۱ Abdeen, D.H., et al., A review on the corrosion behaviour of nanocoatings on metallic substrates. Materials, 2019. 12(2): p. 210.

۲ Saji, V.S., T.S.N.S. Narayanan, and X. Chen, Conversion Coatings for Magnesium and Its Alloys. 2022: Springer International Publishing.

۳ Khramov, A., et al., Nanostructured sol–gel derived conversion coatings based on epoxy-and amino-silanes. Progress in organic coatings, 2003. 47(3-4): p. 207-213.

۴ Jones Denny, A., Principles and prevention of corrosion. Upper Saddler River, NJ, USA, Pearson-Prentice Hall, 1992.

۵ Schuh, C., T. Nieh, and H. Iwasaki, The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni. Acta Materialia, 2003. 51(2): p. 431-443.

۶ Sriraman, K., et al., Tribological behavior of electrodeposited Zn, Zn–Ni, Cd and Cd–Ti coatings on low carbon steel substrates. Tribology International, 2012. 56: p. 107-120.

۷ Andreatta, F., et al., Electrochemical behaviour of ZrO2 sol–gel pre-treatments on AA6060 aluminium alloy. Electrochimica Acta, 2007. 52(27): p. 7545-7555.

۸ Wang, Y., et al., Comparative study on optical properties and scratch resistance of nanocomposite coatings incorporated with flame spray pyrolyzed silica modified via in-situ route and ex-situ route. Journal of Materials Science & Technology, 2016. 32(3): p. 251-258.

۹ jin Ma, J., et al., Effects of pH value and temperature on the corrosion behavior of a Ta2N nanoceramic coating in simulated polymer electrolyte membrane fuel cell environment. Ceramics International, 2016. 42(15): p. 16833-16851.

۱۰ Rahmani, K., R. Jadidian, and S. Haghtalab, Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon steel and copper–nickel alloys in a power plant cooling water system. Desalination, 2016. 393: p. 174-185.

۱۱ McGee, J.D., et al., Release on demand corrosion inhibitor composition. 2012, Google Patents.

۱۲ Boostani, H. and S. Modirrousta, Review of nanocoatings for building application. Procedia Engineering, 2016. 145: p. 1541-1548.

۱۳ Khanna, A., Nanotechnology in high performance paint coatings. Asian J. Exp. Sci, 2008. 21(2): p. 25-32.

۱۴ Beyene, F.G., A Review on Nanocoating of Metallic Structures to Improve Hardness and Maintaining Toughness. i-Manager's Journal on Material Science, 2016. 4(1): p. 32.

۱۵ Mahapatro, A., Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials. Materials Science and Engineering: C, 2015. 55: p. 227-251.

۱۶ Wunderlich, W., The atomistic structure of metal/ceramic interfaces is the key issue for developing better properties. Metals, 2014. 4(3): p. 410-427.

۱۷ Agarwala, V., R. Chandra Agarwala, and B. Sunder Daniel, Development of nanograined metallic materials by bulk and coating techniques. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, 2006. 36(1): p. 3-16.

۱۸ Youssef, K.M., C. Koch, and P. Fedkiw, Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition. Corrosion Science, 2004. 46(1): p. 51-64

۱۹ Wang, L., et al., Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution. Scripta Materialia, 2006. 55(7): p. 657-660.

۲۰ Wang, L., et al., Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline Co coatings explained by higher grain boundary density. Electrochimica acta, 2007. 52(13): p. 4342-4350.

۲۱ Ghosh, S., et al., Improved pitting corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–Cu alloys in 3.0 wt.% NaCl solution. Journal of alloys and compounds, 2006. 426(1-2): p. 235-243.

۲۲ Guan, X., et al., Toward high load bearing capacity and corrosion resistance Cr/Cr2N nano-multilayer coatings against seawater attack. Surface and coatings technology, 2015. 282: p. 78-85.

۲۳ Kumar, U.P., C.J. Kennady, and Q. Zhou, Effect of salicylaldehyde on microstructure and corrosion resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloy coatings. Surface and Coatings Technology, 2015. 283: p. 148-155.

۲۴ Mosavat, S., M. Shariat, and M. Bahrololoom, Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn–Ni alloy coatings. Corrosion Science, 2012. 59: p. 81-87.

۲۵ Feng, Z., et al., Studies on the enhanced properties of nanocrystalline Zn–Ni coatings from a new alkaline bath due to electrolyte additives. RSC Advances, 2015. 5(72): p. 58199-58210.

۲۶ Abegunde, O.O., et al., Overview of thin film deposition techniques. AIMS Materials Science, 2019. 6(2): p. 174-199.

۲۷ Callister Jr, W.D. and D.G. Rethwisch, Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach. 2020: John Wiley & Sons.

۲۸ Nguyen-Tri, P., et al., Nanocomposite coatings: preparation, characterization, properties, and applications. International Journal of Corrosion, 2018. 2018.

۲۹ Market, A. Nanocoatings Market. Available from: https://www.alliedmarketresearch.com/nano-coatings-market.