

بررسی اثر غلظت ممانعت کننده بنزو تریازول بر روی رفتار خوردگی و خواص نانومکانیکی پوشش نانو ساختار هیبریدی پایه آلومینا

علی شانقی*^۱، امیر زینال نژاد^۲، هادی مرادی^۳

^۱ استادیار گروه مهندسی مواد، سرامیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر

^۲ کارشناس ارشد مهندسی مواد، سرامیک، دانشگاه ملایر

^۳ کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران

*نویسنده مسئول: a.shanaghi@malayeru.ac.ir, alishanaghi@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۰/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۳/۱۸

چکیده:

در این تحقیق پوشش خود ترمیم کننده پایه آلومینایی حاوی درصدهای مختلف عامل ترمیم کننده بنزو تریازول همانند ۱/۸ درصد، ۳/۶ درصد و ۵/۴ درصد بوسیله فرایند سل ژل و روش غوطه‌وری بر روی زیر لایه آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شده، سپس خواص فازی، ساختاری و مورفولوژی، رفتار خوردگی پوشش در محلول ۳/۵ درصد NaCl و خواص نانومکانیکی پوشش، به ترتیب بوسیله FESEM، GIXRD، روش‌های الکتروشیمیایی همانند پلاریزاسیون تافلی مطابق استاندارد ASTM G59 و امپدانس الکتروشیمیایی و همچنین آزمایش‌های نانو دندانه گذاری و نانو خراش ارزیابی شده است. نتایج نشان دهنده همگنی، یکنواختی پوشش و بهبود مقاومت به خوردگی آلومینیوم بوسیله خروج ممانعت کننده‌های بنزو تریازول از نانو مخازن‌ها و سپس جلوگیری از ایجاد و رشد ترک و همچنین ایجاد ترکیبی با سختی و انعطاف پذیری مناسب، در غلظت بهینه ۳/۶ درصد بنزو تریازول است.

کلمات کلیدی: پوشش خود ترمیم کننده، آلومینا، سل-ژل، بنزو تریازول، رفتار خوردگی، خواص نانومکانیکی.

Effect of Benzotriazole 's concentration on corrosion and nano mechanical properties of alumina hybrid nanostructured coating

Ali Shanaghi^{*1}, Amir Zeynalnejad², Hadi Moradi³

¹Materials engineering Department, Faculty of engineering, Malayer University, Malayer

²Materials engineering Department, Faculty of engineering, Malayer University, Malayer

³Advanced materials institute, Tehran university

*Corresponding Author: alishanaghi@gmail.com, a.shanaghi@malayeru.ac.ir

Submission: 2014,01,01 Acceptance: 2014,06,08

Abstract:

In this paper, alumina hybrid nanostructured coating involving different amount of nano encapsulated organic inhibitor, Benzotriazole, such as, 1.8, 3.6 and 5.4 % has been applied by sol-gel method through a dip-coating process on Aluminium alloy 2024 as a substrate. Phase structural, morphological properties, Corrosion behavior and nano-mechanical properties have been evaluated by using GIXRD, SEM and FESEM, taflé polarization according to ASTM G59 standard and electrochemical impedance spectroscopy in 3.5% NaCl solution, nano indentation and nanoscratch analyses, respectively. The results showed the homogeneity and uniformity of the coating and increasing in the resistance corrosion of Aluminium 2024 by preventing nucleation and growth of cracks through a migration of Benzotriazole inhibitors from the nano-containers, and also improving hardness and ductility, especially at optimum amount 3.6% of Benzotriazole.

Keywords: Self-healing coating, Alumina, Sol-gel method, Benzotriazole, Corrosion behavior, Nano-mechanical properties.

۱- مقدمه

هزینه‌های اقتصادی بالای ناشی از خوردگی سازه‌های فلزی، یک موضوع بسیار مهم در سراسر جهان است. استفاده از پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی، روشی رایج و با هزینه مناسب برای بهبود مقاومت به خوردگی و در نتیجه دوام سازه‌های فلزی در معرض حمله خوردگی همانند پل‌ها، خطوط لوله، تانکرهای ذخیره سازی، اتومبیل‌ها، هواپیماها، کشتی‌ها و تاسیسات دریایی است. در واقع نقش اصلی پوشش‌ها در حفاظت خوردگی، ایجاد سد متراکم در مقابل عامل خورنده است، اما با ایجاد کوچک‌ترین عیب ناشی از جوانه‌زنی و رشد ترک‌های ریز، دیگر قادر به محافظت از سطح نمونه نخواهد بود [۱]. برخی از پوشش‌ها همانند پوشش‌های کرومات‌ها به دلیل مقاومت به خوردگی بالای ناشی از ایجاد لایه اکسید و یا هیدروکسید ایجاد شده بر روی سطح فلز دارای قابلیت خود ترمیم کننده‌گی ترکه‌های بسیار ریز، حفره‌ها و ... هستند، اما امروزه استفاده از پوشش‌های کرومات‌ها محدود شده و در حال جایگزین کردن آنها با مواد جدید همانند پوشش‌های هیبریدی، پلیمری و سرامیکی با قابلیت خود ترمیم کننده‌گی می‌باشند [۲-۳]. در میان روش‌های ایجاد خاصیت خود ترمیم کننده‌گی، کپسوله کردن بازدارنده‌های خوردگی یکی از فرایندهای ایجاد پوشش‌های خود ترمیم کننده مقاوم به خوردگی در محیط‌های خورنده است. بطوریکه در محیط‌های خورنده، کپسول به آهستگی بازدارنده را آزاد کرده و موجب ایجاد حفاظت خوردگی طولانی مدت می‌گردد، اما نکته قابل توجه این است که آزاد سازی بازدارنده‌ها از کپسول فقط هنگامی ممکن است که آن (کپسول) بطور مکانیکی صدمه ببیند. کپسول صدمه دیده به سرعت تمام عامل فعال را بصورت غیر قابل کنترل آزاد می‌سازد، که حال اکثر تحقیقات و پیشرفت‌های انجام شده در زمینه فرایندهای کپسوله کردن و پوشش‌های خود ترمیم شونده بر پایه میکروکپسوله‌ها، کنترل سرعت خروج عوامل خود ترمیم کننده همانند بازدارنده‌ها و قابلیت نشر طولانی مدت آنها است [۴-۷].

در میان پوشش‌های پایه سرامیکی پوشش نانو ساختار آلومینا به دلیل مقاومت به خوردگی بالا [۸] و مقاومت سایشی عالی [۹] دارای کاربرد بسیار وسیعی در صنعت است. همچنین روش‌های مختلفی جهت اعمال پوشش‌های سرامیک وجود دارد، در این میان روش سل-ژل به دلیل کنترل ترکیب شیمیایی در سطح مولکولی و دمای عملی پایین نسبت به روش‌های دیگر برتری داشته، علاوه بر آن میکروساختار فیلم مذکور همانند اندازه حفره‌ها و حجم آنها بوسیله تغییر پارامترهای سل-ژل قابل کنترل می‌باشد [۱۰-۱۴]. بنابراین در این تحقیق پوشش نانو ساختار آلومینا حاوی درصد‌های

مختلف ممانعت کننده آلی، بنزوتریازول، به منظور بهبود رفتار خوردگی بر روی زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شده و سپس خواص فازی، ساختاری، خوردگی و نانو مکانیکی آن به ترتیب توسط GIXRD، FESEM، روش‌های الکتروشیمیایی و AFM ارزیابی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- سنتز محلول پوشش دهی

در این تحقیق آلومینیوم تری سکه بوتیلات ۹۷٪ به عنوان پیش ماده آلکوکسیدی آلومینیوم، پروپوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان ۹۷٪ به عنوان عامل کپسوله کننده، بنزوتریازول ۹۹٪ به عنوان ممانعت کننده خوردگی و عامل ترمیم کننده، اتیل استو استات ۹۸٪ به عنوان عامل کیلیت ساز، پلی اتیلن گلیکول به عنوان متخلخل کننده پوشش و اتانول ۹۹٪ بعنوان حلال مورد استفاده قرار گرفته‌اند، که تمامی آنها از شرکت Merck تهیه گردیده‌اند. جهت اعمال پوشش مناسب با قابلیت خود ترمیم کننده‌گی چهار محلول سنتز شد، که عبارتند از:

محلول شماره ۱ (سل آلومینا): این محلول حاوی اتانول، اتیل استو استات، آلومینیوم تری سکه بوتیلات، آب دی‌یونیزه و اسید نیتریک با نسبت مناسب است، که بصورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده و در نهایت بوسیله پیرسازی محلول به مدت ۴۸ ساعت، یک سل پایدار و مناسب پوشش دهی آلومینا تهیه شده است.

محلول شماره ۲ (سل آلومینا حاوی پلی اتیلن گلیکول): روش سنتز محلول شماره ۱ را تا قسمت اضافه کردن اسید نیتریک ادامه داده، سپس درصد مشخصی پلی اتیلن گلیکول به محلول اضافه شده، که بصورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده و در نهایت بوسیله پیرسازی محلول، یک سل پایدار جهت ایجاد پوشش متخلخل آلومینا تهیه شده است.

محلول شماره ۳ (محلول ممانعت کننده): ممانعت کننده آلی بنزوتریازول و اتانول با نسبت مناسبی با هم مخلوط شده و یک سل شفاف به دست آمده است.

محلول شماره ۴ (سل حاوی ممانعت کننده و عامل کپسوله کننده): روش سنتز محلول شماره ۱ تا مرحله اضافه کردن پیش ماده آلومینیومی ادامه داده شده و سپس عامل کپسوله کننده پروپوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و ممانعت کننده آلی بنزوتریازول در درصد‌های مختلف ۱/۸، ۳/۶ و ۵/۴ درصد به محلول اضافه شده، بدین ترتیب محلول مناسب جهت اعمال پوشش هیبریدی حاوی ممانعت کننده تهیه شده است.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی و درصد حجمی مواد مورد استفاده در تهیه محلول‌های پوشش‌دهی.

محلول شماره ۴	محلول شماره ۳	محلول شماره ۲	محلول شماره ۱	نوع محلول	
				ترکیب (درصد حجمی)	فرمول شیمیایی
۶۱.۵	۹۰	۷۴.۵	۷۷.۵	اتانول	CH ₃ CH ₂ OH
۳.۷۵	-----	۴.۱۳	۴.۳	اتیل استو استات	C ₆ H ₁₀ O ₃
۱۴.۹۵	-----	۱۶.۴۴	۱۷.۱	آلکوکسید آلومینیوم	C ₁₂ H ₂₇ AlO ₃
۰.۵۳	-----	۰.۵۷	۰.۶	اسید نیتریک	HNO ₃
۰.۴۱	-----	۰.۴۸	۰.۵	آب دی یونیزه	H ₂ O
-----	-----	۳.۸۸	-----	پلی ایتن گلیکول	C ₄ H ₁₀ O ₃
۳.۵۳	-----	-----	-----	تری متوکسی سیلان	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si
۱۵.۳۳	۱۰	-----	-----	بنزو تریازول	C ₆ H ₅ N ₃

۱۲۰ درجه سانتیگراد با سرعت ۱ درجه سانتیگراد بر دقیقه و نگهداری به مدت ۶۰ دقیقه در این دما و سپس سرد کردن نمونه ها تا دمای محیط، قرار گرفته اند.

۳- روشهای ارزیابی پوشش

خواص فازی و ساختاری پوشش هیبریدی نانو ساختار آلومینا-ممانعت کننده بوسیله GIXRD با اشعه (Cu K α radiation=1.54 Å) از زاویه ۱۰ تا ۶۰ درجه و تحت زاویه تابش ۵ درجه با سرعت ۰,۱ Degree/S توسط دستگاه Philips و تصویر FESEM و لنتاز ۲۰ کیلو ولت توسط دستگاه مدل S-4160 ساخت شرکت HITACHI ارزیابی شده است. همچنین رفتار خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش و پوشش داده شده مطابق استاندارد ASTM G59 توسط منحنی‌های پلاریزاسیون در سل شامل سه الکتروود کاری با مساحت ۱ سانتیمتر مربع، الکتروود مرجع کالومل، الکتروود کمکی پلاتین و حاوی ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۳/۵ درصد NaCl با استفاده از پتانسیو استات EG&G Instruments Inc, model 273 و نرم افزار آنالیزگر SoftCorr III و روش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در زمانهای مختلف ۱، ۷۲ و ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl در محدوده فرکانسی ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz بوسیله نرم افزار Power suit بررسی شده است. همچنین خواص نانومکانیکی پوشش توسط آزمونهای نانو دندانگذار و نانو خراش بوسیله AFM و نرم افزار Nanoscope III ارزیابی شده است.

۴- نتایج و بحث

در شکل ۱ منحنی GIXRD پوشش خود ترمیم کننده پایه آلومینیومی حاوی بنزو تریازول نشان داده شده، که پهن شدگی منحنی بیانگر نانو ساختار بودن پوشش است. در این منحنی عامل آلومینیومی به همراه

اعمال پوشش بر روی زیر لایه آلومینیوم ۲۰۲۴ در این تحقیق آلومینیوم ۲۰۲۴ بعنوان زیر لایه انتخاب شده است که مشخصات آن بصورت خلاصه در جدول ۲ ذکر شده است.

جدول ۲: عناصر موجود در آلومینیوم ۲۰۲۴.

عنصر	Al	Cu	Mn	Mg	Fe	Si
درصد وزنی	92.61	4.6	0.6	1.5	0.38	0.31

بعد از آماده سازی سطحی نمونه های آلومینیوم ۲۰۲۴ (سمباده زنی، پولیش کاری و تمیز کاری در الکل و استون)، پوشش در ۵ مرحله بوسیله روش غوطه وری با زاویه عمود بر سطح محلول و با سرعت ۱۴۰ میلی متر بر دقیقه بر روی آنها اعمال شد، که عبارتند از:

مرحله ۱: ابتدا نمونه ها بوسیله فرایند غوطه وری در محلول شماره ۱ پوشش داده شده و تحت سیکل عملیات حرارتی مناسب قرار گرفته اند، که نمونه ها با سرعت ۱ درجه سانتیگراد بر دقیقه تا دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد حرارت دیده و به مدت ۳۰ دقیقه در این دما نگهداری شده، سپس تا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد حرارت دیده و به مدت ۶۰ دقیقه در این دما نگهداری شده و در نهایت بطور آهسته تا دمای محیط سرد شده اند.

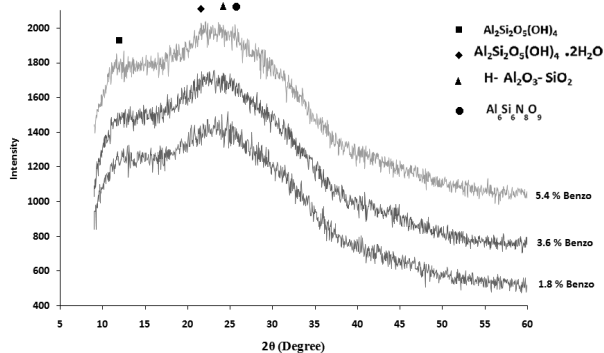
مرحله ۲: در این مرحله نمونه های تهیه شده در مرحله اول، بوسیله فرایند غوطه وری در محلول شماره ۲ پوشش داده شده، و سپس تحت سیکل عملیات حرارتی مناسب قرار گرفته اند.

مرحله ۳: در این مرحله نمونه ها در محلول شماره ۳ غوطه ور شده، سپس نمونه ها در هوا خشک شده است.

مرحله ۴: در این مرحله نمونه ها بوسیله فرایند غوطه وری در محلول شماره ۴ پوشش داده شده، سپس نمونه ها در هوا خشک گردیده و دوباره همین عمل تکرار شده است.

مرحله ۵: در این مرحله دوباره نمونه ها بوسیله محلول شماره ۱ پوشش داده و تحت سیکل عملیات حرارتی مناسب، حرارت دهی تا دمای

درصد بنزوتریازول و عاری از ممانعت دارا هستند، بطوریکه افزایش درصد ممانعت کننده و در نتیجه آن افزایش درصد کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن در پوشش منجر به افزایش درصد مواد فرّار و گازی در حین عملیات حرارتی پوشش و در نهایت افزایش درصد ترکها و نواقص سطحی می گردد.



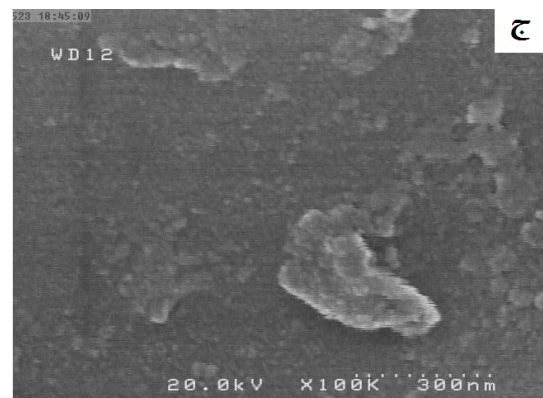
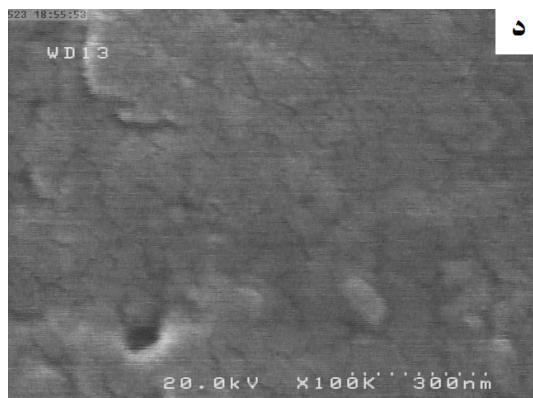
شکل ۱: نمودار GIXRD پوشش سرامیکی پایه آلومینیومی حاوی درصدهای مختلف ممانعت کننده بنزو تریازول، الف) ۱/۸ درصد، ب) ۳/۶ و ج) ۵/۴ درصد.

۴-۲- ارزیابی قابلیت خود ترمیمی

در شکل ۳ تصویر SEM و FESEM پوشش پایه آلومینیومی حاوی

تری متوکسی سیلان جهت کپسوله کردن عامل ترمیم کننده مورد استفاده قرار گرفته و در نتیجه واکنش ما بین عامل آلومینیومی و تری متوکسی سیلان با عامل ترمیم کننده بنزو تریازول، به ترتیب فازهای $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ و $Si_3Al_6O_{12}N_2$ حاصل شده است. در این حالت ممانعت کننده بنزو تریازول با ترکیب آلکوکسیدی وارد واکنش شده و در حلقه های آن محبوس می شود و سپس در ادامه بوسیله گروه هیدروکسی سیلیسیم در محلول کاملاً احاطه گردیده و از محیط اطراف جدا می گردد، حضور ترکیبات نشان داده شده در این نمودارها بیانگر انجام کامل واکنش هیدرولیز و کندانسیون در فرایند سل- ژل است، همچنین به دلیل اینکه حلقه های ایجاد شده دارای ارتباط زنجیره ای با حلقه های اطراف خود می باشند، در نتیجه به طور یکنواخت و همگن در محلول و همچنین پوشش اعمالی پخش شده اند [۱۵].

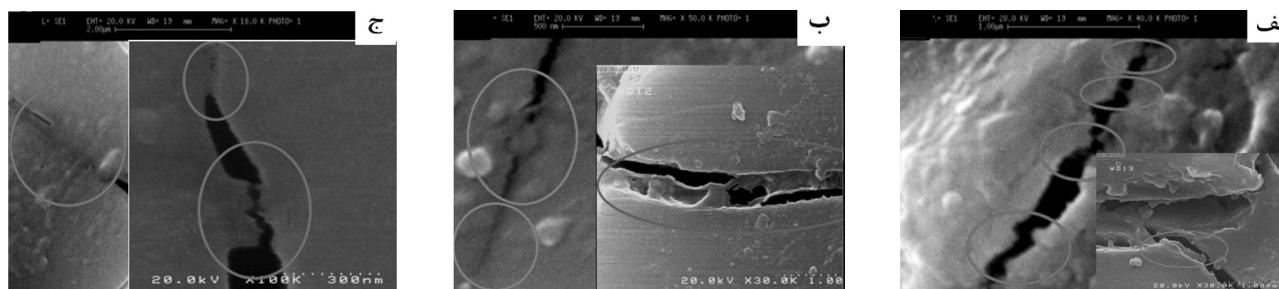
در شکل ۲ تصویر FESEM پوشش آلومینا و پوشش خود ترمیم کننده پایه آلومینایی حاوی درصدهای مختلف بنزوتریازول ۱/۸، ۳/۶ و ۵/۴ درصد نشان داده شده، که اندازه ذرات مشاهده شده در محدوده ۵ تا ۱۰ نانومتر، بیانگر نانو ساختار بودن پوشش ها است. پوشش های حاوی ۱/۸ و ۳/۶ درصد بنزوتریازول همگنی و یکنواختی مورفولوژی بیشتری در مقایسه با پوشش حاوی ۵/۴



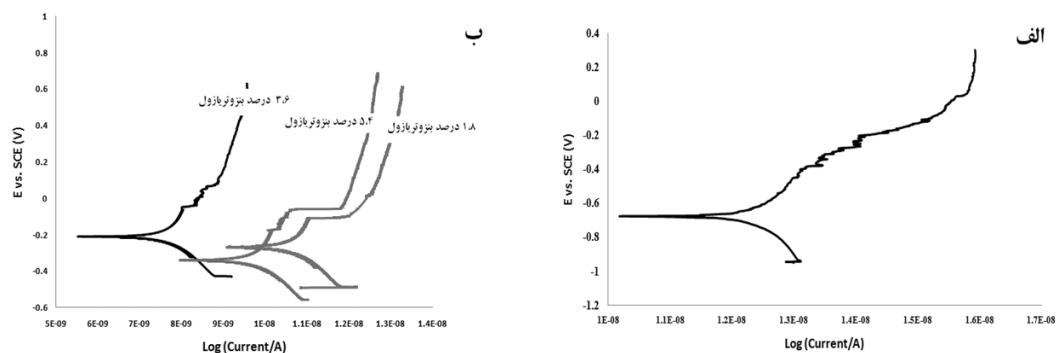
شکل ۲: تصاویر FESEM پوشش های عملیات حرارتی شده با درصد های مختلف بنزوتریازول، الف) بدون عامل ترمیم کننده، ب) ۱/۸، ج) ۳/۶ و د) ۵/۴٪.

در شکل ۴ منحنی پلاریزاسیون پوشش سرامیکی پایه آلومینیومی حاوی درصد‌های مختلف بنزو تریازول همانند ۱/۸، ۳/۶ و ۵/۴ درصد بعد از ۹۶ ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl نشان داده شده و نتایج آن بصورت خلاصه در جدول ۳ بیان شده است. همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده پوشش حاوی ۳/۶ درصد بنزو تریازول دارای کمترین شدت جریان خوردگی، بیشترین مقاومت به خوردگی و همچنین تغییر پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر در مقایسه با دیگر پوششها و آلومینیوم ۲۰۲۴ است، که بیانگر بهبود واکنش احیای اکسیژن و در نتیجه آن بهبود رفتار خوردگی و انجام بهتر واکنشهای خودترمیم کنندگی در غلظت ۳/۶ درصد بنزو تریازول است. در محیط ۳/۵ درصد حاوی یون کلر برخی از واکنشهای آندی عبارتند از [۱۷-۱۸]:

درصد‌های مختلف بنزو تریازول نشان داده شده است. مطابق شکل ۳، ممانعت کننده بنزو تریازول به طور کاملاً همگن و یکنواخت در ساختار پوشش آلومینیومی قرار گرفته و به محض حضور ترک‌ها و نواقص مختلف در مقیاس‌های کوچک، ممانعت کننده بنزو تریازول از ترکیبات پوشش و میکرو حلقه‌های آن خارج شده و شروع به ترمیم آنها، اتصال لبه‌های ترک و پر کردن فضاهای خالی نواقص می‌نماید، البته قابل ذکر است که در بررسی رفتار خود ترمیم کنندگی توجه به دو عامل ضروری است، ۱- زمان فعال شدن و یا عکس العمل نشان دادن عامل خود ترمیم کننده در مواجه شدن با نواقص و یا ترکهای سطحی، ۲- مقدار عامل خود ترمیم کننده [۱۶]. همانطور که در شکل ۳ مشاهده شده، با افزایش درصد ممانعت کننده از ۱/۸ درصد تا ۵/۴ درصد، شدت خود ترمیم کنندگی بهبود یافته است.



شکل ۳: تصاویر SEM و FESEM پوشش هیبریدی نانو ساختار پایه آلومینیومی حاوی درصد‌های مختلف بنزو تریازول، (الف) ۱/۸ درصد، (ب) ۳/۶ درصد و (ج) ۵/۴ درصد.



شکل ۴: منحنی پلاریزاسیون زیر لایه آلومینیومی، (الف) بدون پوشش و (ب) دارای پوشش خود ترمیم کننده پایه آلومینیومی حاوی درصد‌های مختلف بنزو تریازول اعمال شده ۱/۸، ۳/۶ و ۵/۴ درصد در محلول ۳/۵ درصد NaCl.

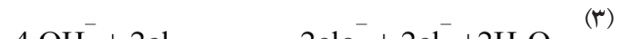
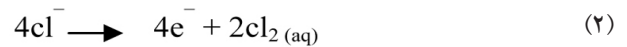
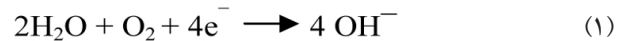
جدول ۳: فاکتورهای مؤثر بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون در رفتار خوردگی پوشش‌های خود ترمیم کننده حاوی درصد مختلف بنزو تریازول.

C.R (mpy)	R _p (Ohm/cm ²)	β _c (mV/dec)	β _a (mV/dec)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/cm ²)	نمونه
۹.۲۱۳	۵۹۸.۱۴	۵۴	۶۵	-۶۷۶	۲۱.۴۴	آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش
۵.۰۵۴	۸۸۸۸۲	۴۲	۵۶	-۲۶۸	۱۱.۴۷	پوشش حاوی ۱/۸٪ بنزو تریازول
۲.۷۸۹	۱۶۲۰.۵۵	۴۱	۵۹	-۲۰۰	۶.۴۹	پوشش حاوی ۳/۶٪ بنزو تریازول
۴.۲۲۴	۱۰۶۵.۴۲	۳۹	۶۳	-۳۳۸	۹.۸۳	پوشش حاوی ۵/۴٪ بنزو تریازول

۴۶- میلی ولت، شدت انجام واکنشهای خوردگی سریع افزایش یافته، خط افقی تشکیل شده در منحنی، سپس در ادامه تحت تاثیر انجام واکنشهای خود ترمیم کنندگی ناشی از خروج بنزوتریازول و تشکیل یک لایه سطحی نازک، لایه‌های پسیو کوچکی تشکیل شده تا آنجاییکه که در پتانسیل بالاتری حدود ۶۲ میلی ولت لایه پسیو شکسته شده و دوباره سرعت خوردگی افزایش یافته است.

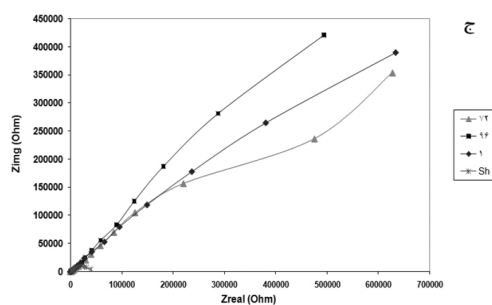
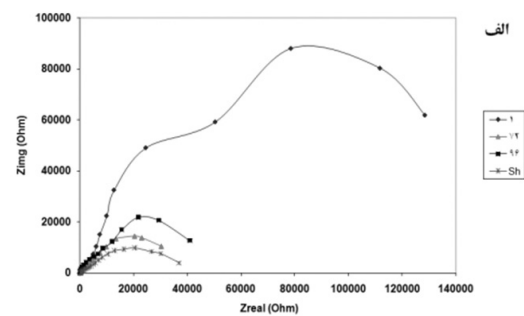
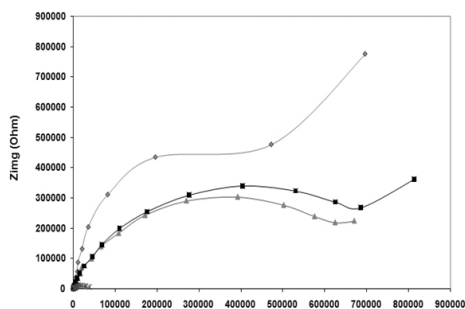
همین رفتار نیز برای منحنی پلاریزاسیون ۵/۴ درصد بنزوتریازول مشاهده شده، با این تفاوت که پتانسیل‌هایی که منجر به افزایش سرعت خوردگی و شروع تشکیل لایه پسیو و همچنین شکست لایه پسیو شده‌اند به ترتیب عبارتند از ۱۸۰- میلی ولت و ۶۰- میلی ولت. اما نکته قابل توجه رفتار منحنی پلاریزاسیون ۱/۸ درصد بنزوتریازول است که احتمالاً عدم کافی بودن مقدار بنزوتریازول از تشکیل لایه نازک و پسیو جلوگیری نموده است. تشکیل لایه‌های پسیو منقطع و متوالی با دامنه ولتاژی کوچک نیز بیانگر برابر بودن نرخ انجام واکنشهای خود ترمیم کنندگی و ترمیم نواقص ناشی از نفوذ یون کلر و ایجاد نواقص و ترک در پوشش خود ترمیم کننده است.

بنابراین مطابق نتایج ارائه شده یک عامل مهم در نرخ خود ترمیم کنندگی پوشش، مقدار بهینه بنزوتریازول، بعنوان بازدارنده آندی است [۱۶].



علاوه بر واکنشهای ذکر شده، واکنشهای آندی دیگر نیز متناسب نقاط سطحی نمونه و همچنین غلظت یون کلر در محلول می‌توانند انجام شوند. بطور کلی حضور ترکیبات بین فلزی در ساختار آلومینیوم ۲۰۲۴ منجر به تشکیل نقاط آندی و کاتدی گردیده و شدت خوردگی موضعی را افزایش می‌دهد و همچنین یون کلر با تخریب لایه سطحی و ایجاد نواقص در پوشش باعث افزایش شدت خوردگی می‌گردد، حال ممانعت کننده بنزوتریازول با تشکیل لایه‌ای محافظ بر روی سطح نمونه و بخصوص در نقاط آندی از نفوذ یون کلر جلوگیری نموده و مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشد [۱۷-۱۸].

شکل ۴- ب بیانگر تشکیل لایه‌های پسیو متعدد در شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون بوسیله خروج بنزوتریازول از پوشش در محل نواقص و انجام واکنشهای خود ترمیم کنندگی در سطح پوشش‌های حاوی ۳/۶ و ۵/۴ درصد بنزوتریازول می‌باشد [۱۷-۱۸]. همانطور که در منحنی‌های نمونه‌های حاوی ۳/۶ و ۵/۴ درصد بنزوتریازول مشاهده شده، در پتانسیل خاص



شکل ۵: منحنی امپدانس در زمانهای مختلف ۱، ۷۲ و ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl، برای زیر لایه آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش و دارای پوشش خود ترمیم کننده پایه آلومینیومی حاوی درصد های مختلف بنزو تریازول، الف) ۱/۸ درصد، ب) ۳/۶ درصد و ج) ۵/۴ درصد.

ترمیم کنندگی در محل نواقص و ترکهای موجود در سطح پوشش و همچنین $pol R$ و Cdl به ترتیب مقاومت لایه دو گانه و ظرفیت لایه دو گانه ناشی از انجام واکنشهای خوردگی هستند. در شکل ۶ ابتدا یک لایه همگن و یکنواخت، مطابق مدار معادل نشان داده شده بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد $NaCl$ ایجاد شده، $Roxide$ و $CPE oxide$ بوسیله انجام واکنشهای خود ترمیم کنندگی ظاهر گشته اما با گذشت زمان تا ۷۲ ساعت و شروع واکنشهای خوردگی در اثر نفوذ یونهای کلر موجود در محلول، شدت واکنشهای خوردگی افزایش یافته که منجر به ایجاد Rdl و $CPE dl$ در مدار معادل گردیده، سپس در ادامه با گذشت زمان تا ۹۶ ساعت و افزایش سرعت انجام واکنشهای خوردگی، نرخ انجام واکنشهای خود ترمیم کننده نیز افزایش یافته و منجر به ایجاد یک لایه همگن و یکنواخت در محل نواقص ناشی از نفوذ یونهای کلر در پوشش گردیده است.

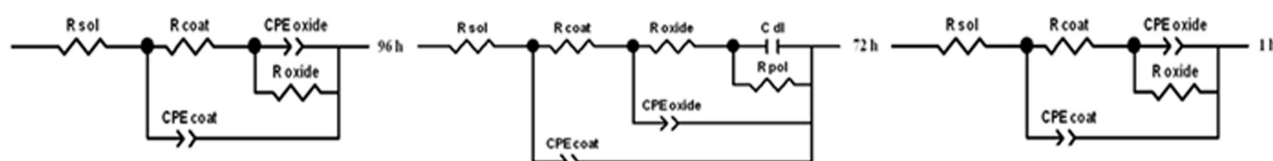
۴-۳- ارزیابی خواص نانومکانیکی

در روش دندانانه گذاری پوشش تحت بارگذاری ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ و ۱۲۰۰۰۰ میکرو نیوتن قرار گرفته، سپس بوسیله رسم منحنی نیروی اعمالی بر حسب جابجایی، نشان داده شده در شکل ۷، سختی و مدول الاستیک نمونه آلومینیومی بدون پوشش و حاوی پوشش خود ترمیم کننده در درصدهای مختلف ممانعت کننده بنزو تریازول همانند ۱/۸، ۳/۶ و ۵/۴ درصد تعیین شده، که بصورت خلاصه در جدول ۴ آورده شده است. همانطور که در شکل ۷-ب مشاهده می شود، پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۱/۸ درصد بنزو تریازول دارای بیشترین سختی و استحکام (مدول الاستیک) در مقایسه با پوششهای حاوی ۳/۶ و ۵/۴ درصد بنزو تریازول است، دلیل این پدیده احتمالاً می تواند ناشی از کم بودن درصد بنزو تریازول در حالت ۱/۸ درصد باشد، زیرا بنزو تریازول بعنوان یک ترکیب آلی می تواند منجر به بهبود خاصیت انعطاف پذیری پوشش گردد.

بنابراین با افزایش درصد ممانعت کننده، عمق نفوذ فرورنده افزایش و سختی پوشش و مدول الاستیک پوشش حاوی ۵/۴ درصد بنزو تریازول در مقایسه به ۳/۶ درصد کاهش یافته است. همانطور که در مقالات ذکر شده، یکی از سیستم های خود ترمیم کنندگی

در شکل ۵ منحنی امپدانس پوشش خود ترمیم کننده حاوی درصدهای مختلف، ۱/۸، ۳/۶ و ۵/۴ درصد بنزو تریازول در زمانهای مختلف غوطه‌وری همانند ۱، ۷۲ و ۹۶ ساعت در محلول ۳/۵ درصد $NaCl$ نشان داده شده است. در هنگام بررسی رفتار خود ترمیم کنندگی پوشش دو نکته مدنظر است: الف- انجام واکنشهای خود ترمیم شوندگی و ایجاد محصولات فشرده و همگن در محل نواقص، ب) سرعت واکنشهای خود ترمیم شوندگی که وابسته به خروج عوامل خود ترمیم کننده بنزو تریازول است. مطابق شکل ۵ رفتار خود ترمیم کنندگی برای هر سه درصد مختلف بنزو تریازول، بعد از گذشت ۷۲ ساعت غوطه‌وری در الکترولیت ۳/۵ درصد $NaCl$ مشاهده شده و اما تفاوت آنها با یکدیگر سرعت و مقدار بهبود رفتار خود ترمیم کنندگی است که با افزایش درصد بنزو تریازول افزایش یافته است. در شکل ۵-الف، مشاهده دو نیم دایره، بیانگر بهبود رفتار خوردگی پس از گذشت ۱ ساعت غوطه‌وری بوسیله تشکیل لایه‌های بسیار نازک و روین کننده بر روی سطح پوشش است که با گذشت ۷۲ ساعت این لایه‌ها شکسته شده و یا نواقصی در آنها بوجود آمده است، اما منحنی نایکویست ۹۶ ساعت بیانگر انجام واکنشهایی خود ترمیم شوندگی در نواقص پوشش است که در نهایت منجر به بهبود مقاومت به خوردگی پوشش گردیده است. اما در شکل‌های ۵-ب و ج، حضور بنزو تریازول در لایه‌های سطحی منجر به انجام واکنشهای خود ترمیم شوندگی در محل نواقص و بهبود رفتار خوردگی پوشش گردیده، که در ادامه این لایه توسط یونهای مهاجم همانند کلر تخریب شده و سپس دوباره در زمان ۹۶ ساعت مکانهای صدمه دیده توسط واکنشهای خود ترمیم شوندگی، ترمیم شده و باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش گردیده اند [۱۹-۲۰]. جهت ارزیابی مکانیزم بهبود مقاومت به خوردگی و انجام واکنشهای خود ترمیم کننده با توجه مقالات و منحنی‌های امپدانس [۲۱-۲۶] مدار معادل آنها در شکل ۶ نشان داده شده است.

در این مدار $Rsol$ مقاومت الکترولیت در تماس با سطح پوشش خود ترمیم کننده، $Rcoat$ و $CPE coat$ به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی پوشش خود ترمیم کننده، $Roxide$ و $CPE oxide$ به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی محصولات ناشی از انجام واکنشهای خود



شکل ۶: مدار معادل پوشش خود ترمیم کننده در زمانهای مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد $NaCl$.

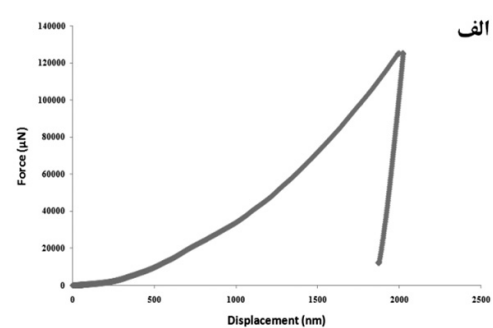
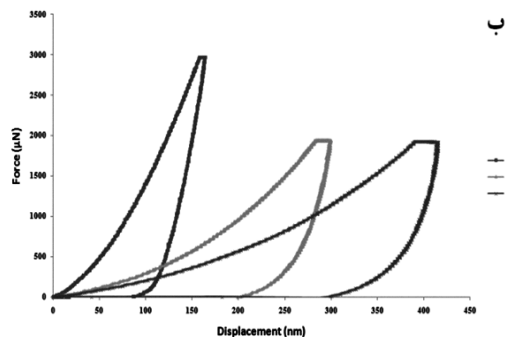
ثابت گردیده است [۲۸-۳۰]. با افزایش درصد بنزو تریازول، مقدار تحریک پذیری و زمان شروع انجام واکنش خود ترمیم کننده تحت نیروی کمتر حدود ۲۰۰۰ میکرو نیوتن صورت پذیرفته و همچنین میزان جابجایی تحت نیروی ثابت که می تواند بیانگر مقدار فاز نرم باشد، افزایش یافته است و این نتایج بخوی در منحنی دندانانه گذاری پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۵/۴ درصد بنزو تریازول نشان داده شده است.

در شکل ۸- الف، رفتار ضریب اصطکاک پوشش خود ترمیم کننده و در شکل ۸- ب، تغییرات نیروی مماسی حاصل از آزمایش نانو خراش نشان داده شده، که رفتار ضریب اصطکاک پوششهای خود ترمیم کننده حاوی ۳/۶ و ۵/۴ درصد بنزو تریازول با یکدیگر مشابه و متفاوت با رفتار ضریب اصطکاک پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۱/۸ درصد بنزو تریازول است.

جهت بررسی رفتار ضریب اصطکاک پوشش نمودار ضریب اصطکاک را به دو بخش تقسیم نموده، که عبارتند از: الف- رفتار ضریب اصطکاک در ۲۰ ثانیه اول، ب- رفتار ضریب اصطکاک در محدوده ۲۰ تا ۵۰ ثانیه.

بر اساس میزان انعطاف پذیری پوشش پلیمری اعمالی و قدرت برگشت پذیر بودن آن است، بطوریکه اکثر رنگها و پوششهای مورد استفاده در صنعت اتومبیل های دارای پوششهای خود ترمیم کننده بر این اساس است. بنابراین علاوه بر مکانیزم خود ترمیم کنندگی بر اساس حضور کپسولهای (نانو مخازن) حاوی مواد خود ترمیم کننده، که بصورت همگن و یکنواخت در پوشش توزیع شده باشند، قابلیت انعطاف پذیری پوشش اعمالی عامل مهمی در بهبود و تقویت خاصیت خود ترمیم کنندگی پوشش می باشد [۵-۷ و ۲۷].

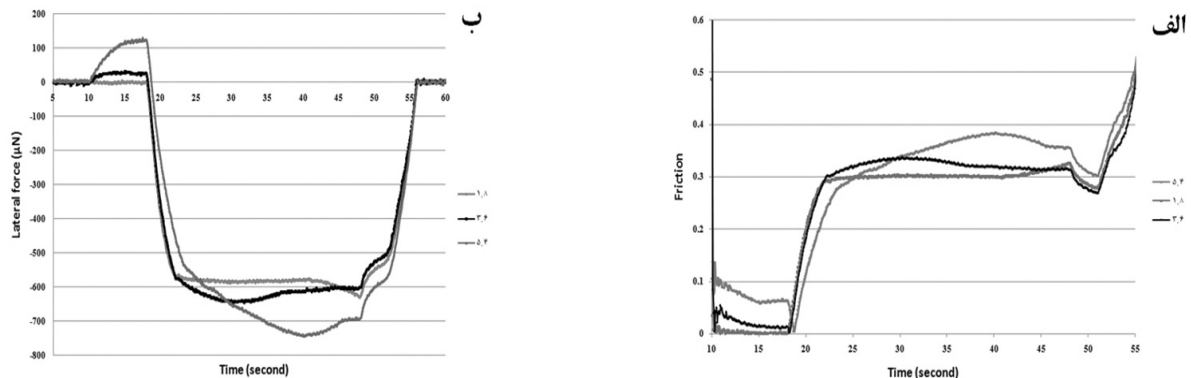
شکل ۷- ب نشان دهنده یک منطقه کاملاً افقی در منحنی های دندانانه گذاری پوشش خود ترمیم کننده حاوی درصدهای مختلف بنزو تریازول است، اما نکته قابل توجه طول این منطقه است که در منحنی پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۱/۸ درصد بنزو تریازول حدود ۸ نانومتر و با افزایش درصد بنزو تریازول به مقادیر ۲۰ و ۲۵ نانومتر افزایش یافته است. در واقع برای مرحله بارگذاری به تدریج با افزایش نیرو و ایجاد دندانانه در سطح آزادسازی عوامل خود ترمیم کننده شروع شده، بطوریکه در بیشترین نیرو این فرایند خود ترمیم کنندگی توسط بنزو تریازول صورت پذیرفته و منجر به ایجاد یک فاز نرم و همچنین افزایش عمق نفوذ در یک نیروی



شکل ۷: منحنی نانو دندانانه گذاری، الف) آلومینیوم بدون پوشش و ب) پوشش خود ترمیم کننده حاوی درصدهای مختلف بنزو تریازول.

جدول ۴: خواص نانومکانیکی پوشش خود ترمیم کننده.

نمونه	عمق نفوذ (nm)	سختی (GPa)	مدول الاستیک برگشتی (GPa)	طول جابجایی (nm)
آلومینیوم بدون پوشش	۲۰۴۸	۱.۴۵	۸۲.۱	۰
پوشش حاوی ۱.۸ درصد بنزو تریازول	۱۵۶	۶.۵۹	۱۰۱.۵	۸
پوشش حاوی ۳.۶ درصد بنزو تریازول	۲۸۳	۱.۴	۳۶.۸	۲۰
پوشش حاوی ۵.۴ درصد بنزو تریازول	۴۱۷	۰.۵۱	۲۲	۲۵



شکل ۸: الف) ضریب اصطکاک پوشش خود ترمیم کننده در درصد های مختلف بنزو تریازول، ب) منحنی تغییرات نیروی مماس سطح بر حسب زمان پوشش خود ترمیم کننده.

مرحله الف

در این مرحله، مطابق شکل ۸-الف، پوشش حاوی ۱/۸ درصد بنزو تریازول در ابتدا دارای کمترین ضریب اصطکاک در حد صفر است که بخوبی بوسیله صفر بودن نیروی مماسی در شکل ۸-ب قابل توجیح است، اما در پوشش های خود ترمیم کننده حاوی ۳/۶ و ۵/۴ درصد بنزو تریازول، ضریب اصطکاک و نیروی مماسی متناظر با افزایش مقدار بنزو تریازول افزایش یافته است.

مرحله ب

در این مرحله که پوشش دچار خراش شده و ضریب اصطکاک شدیداً افزایش یافته، پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۱/۸ درصد بنزو تریازول دارای کمترین ضریب اصطکاک حدود ۰/۳ و همچنین مقدار نیروی مماسی ۵۸۰- میکرونیوتن است و مقدار هر دوی آنها تا زمان ۵۰ ثانیه ثابت مانده است، که این نوع رفتار بیانگر استحکام بالا و سختی بالای پوشش است. اما با افزایش درصد عامل خود ترمیم کننده به مقادیر ۳/۶ و ۵/۴ درصد مقدار ضریب اصطکاک و نیروی مماسی به ترتیب به ۳/۴ و ۳/۸ و همچنین ۶۴۵- و ۷۳۰- میکرونیوتن افزایش یافته است.

بررسی نیروی مماسی سطح و ضریب اصطکاک در هنگام تست خراش، تعیین خواص سایشی پوشش خود ترمیم کننده در مقیاس نانومتری است. بطور کلی بر اساس مکانیزم های ارائه شده و شکل های ۸-الف و ۸-ب، مکانیزم غالب سایشی پدیده سایش خراشان به همراه پدیده مکانیزم برشی می باشد [۲۷ و ۳۱-۳۲]. همچنین احتمال وقوع تحولات الاستیکی نسبت به تحولات پلاستیکی در محل تماس سطوح پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۱/۸ درصد بنزو تریازول در مقایسه با دیگر پوششها بخصوص پوشش خود ترمیم کننده حاوی ۵/۴ درصد بنزو تریازول، بسیار زیاد است.

نتیجه گیری

حضور ترکیبات آلومینیوم - هیدروکسی سیلیسیم پوشش در $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ و همچنین حضور ترکیبات آلومینیوم و هیدروکسی سیلیسیم و بنزو تریازول $(Si_3Al_6O_{12}N_2)$ بیانگر انجام کامل واکنش هیرولیز و کندانسین در فرایند سل-ژل و در نتیجه همگنی و یکنواختی مواد آلی بنزو تریازول در محلول پوشش دهی و در نهایت پوشش سرامیکی است، گستردگی و پهن شدن منحنی GIXRD دلالت بر نانو ساختار بودن، همگنی و یکنواختی ساختار پوشش در مقیاس نانومتری می باشد. پوشش حاوی بنزو تریازول در حین تماس با نواقص سطحی همانند ترک، حفره ها، از حلقه های زنجیره ای خارج شده و شروع به انجام واکنش با اکسیژن محیط و کاهش درصد نواقص نموده، در نتیجه از انجام واکنش های مابین محلول و زمینه آلومینیومی جلوگیری می نماید. تشکیل لایه های پسیو منقطع و متوالی با دامنه ولتاژی کوچک در مقدار بهینه ۳،۶ درصد بنزو تریازول، بیانگر انجام واکنش های خود ترمیم کنندگی و ترمیم نواقص ناشی از نفوذ یون کلر است. همچنین پوشش خود ترمیم کننده بایستی دارای نسبت مناسبی ما بین سختی و انعطاف پذیری باشد و هر گونه انحراف از ۳/۶ درصد ممانعت کننده منجر به کاهش سختی و یا انعطاف پذیری پوشش خود ترمیم کننده گردیده، که در نهایت بازده خود ترمیم کنندگی پوشش را کاهش می دهد.

منابع

- [1] S.M.A. Hosseini, A.H. Jafari, E. Jamalizadeh, Self-healing corrosion protection by nanostructure sol-gel impregnated with propargyl alcohol, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, Pp. 7207–7213.
- [2] W. Feng, S. H. Patel, M-Y. Young, J. L. Zunino and M. Xanthos, Smart polymeric coatings—recent advances, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 26, 2007, Pp. 1–13.
- [3] W. Li, L. M. Calle, Proc. Conf. the US Army Corrosion Summit 2006, Clearwater Beach, FLorida, 2006.
- [4] S. Kumar Ghosh, Self healing materials, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009, Pp. 1-25.
- [5] X. Liu, H. Zhang, J. Wang, Z. Wang, S. Wang, Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, 2012, Pp. 4976-4980.
- [6] Y. Zhao, W. Zhang, L. Liao, S. Wang, W. Li, Self-healing coatings containing microcapsule, *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, Pp. 1915-1918.
- [7] T. Nesterova, K. Dam-Johansen, S. Kiil, Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 70, 2011, Pp. 342-352.
- [8] J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzski, K. Nitsch and P. Gluszek, Improvement in corrosion resistance of the 316l stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, Vol.349, 1999, Pp. 186-190.
- [9] A. Igual Muñoz, L. Casabán Julián, Influence of electrochemical potential on the tribocorrosion behaviour of high carbon CoCrMo biomedical alloy in simulated body fluids by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, No. 19, 2010, Pp. 5428–5439.
- [10] C. Garzella, E. Comini and E. Tempesti., TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications, *Sensors and Actuators B*, Vol.68, 2006, Pp. 189–196.
- [11] A. Shanaghi, A. Sabour Rouhaghdam, T. Shahrabi, M. Aliof khazrai, Study of Sol-gel Method for Preparation TiO₂ Nanoparticle Coating for Corrosion Protection, *Materials Science*, Vol. 44, 2007, Pp. 233-247.
- [12] A. Shanaghi, A. Sabour Rouhaghdam, T. Shahrabi, M. Aliofkhazraei, Corrosion Protection of Mild Steel by Applying TiO₂ Nanoparticle Coating via Sol-Gel Method, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 45, 2009, Pp. 305-311.
- [13] A. Shanaghi, A. Sabour Rouhaghdam, T. Shahrabi, Proc. Conf. International congress on corrosion, Iran, 2007.
- [14] C. J. Brinker, G. W. Schere, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Sol-Gel Science, Academic Press, New York, 1990.
- [15] S.H. Sonawane, B.A. Bhanvase, A.A. Jamali, S.K. Dubey, S.S. Kale, D.V. Pinjari, R.D. Kulkarni, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Improved active anticorrosion coatings using layer-by-layer assembled ZnO nanocontainers with benzotriazole, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 189–190, 2012, Pp. 464-472.
- [16] M. Huang, J. Yang, Salt spray and EIS studies on HDI microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, No. 1, 2014, Pp. 168-175.
- [17] S.J. Garcia, T.A. Markley, J.M.C. Mol, A.E. Hughes, Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM–EDS, *Corrosion Science*, Vol. 69, 2013, Pp. 346–358.
- [18] K. Zhang, L. Wang, G. Liu, Copper(II) 8-hydroxyquinolinate 3D network film with corrosion inhibitor embedded for self-healing corrosion protection, *Corrosion Science*, Vol. 75, 2013, Pp. 38–46.

- [19] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 2005, Pp. 208–217.
- [20] A. S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, Smart self-healing anti-corrosion vanadia coating for magnesium alloys, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 72, 2011, Pp. 387–393.
- [21] A.S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, Smart self-healing anti-corrosion vanadia coating for magnesium alloys, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 72, No. 3, 2011, Pp.387-394.
- [22] V. Sauvart-Moynot, S. Gonzalez, J. Kittel, Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, Vol.63, 2008, Pp. 307–315.
- [23] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Miranda Salvado, M.G.S.Ferreira, Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, 2006, Pp. 3084-3094.
- [24] Y.H. Han, A. Taylor, K.M. Knowles, Characterisation of organic-inorganic hybrid coatings deposited on aluminium substrates, *Surface and Coatings Technology*, Vol.202, 2008, Pp. 1859-1868.
- [25] N.C. Rosero-Navarro, L. Paussa, F. Andreatta, Y. Castro, A. Durán, M. Aparicio, L. Fedrizzi, Optimization of hybrid sol-gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 69, 2010, Pp. 167-174.
- [26] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, O.V. Karavai, M.G.S. Ferreir, Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 63, 2008, Pp. 352-361.
- [27] W. Ni, Y. Cheng, D. S. Grummon, Wear resistant self-healing tribological surfaces by using hard coatings on NiTi shape memory alloys, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, Pp. 1053-1057.
- [28] E. Bayraktar, I. Marines Garcias, C. Bathias, Failure mechanisms of automotive metallic alloys in very high cycle fatigue range, *International Journal of Fatigue*, Vol. 28, 2006, Pp.1590-1602.
- [29] K. Sadananda, A.K. Vasudevan, Fatigue crack growth mechanisms in steels, *International Journal of Fatigue*, Vol. 25, 2003, Pp. 899-914.
- [30] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGRAW-HILL Book Company, New York Toronto London 1961.
- [31] R. Consiglio, N.X Randall, B Bellaton, J von Stebut, The nano-scratch tester (NST) as a new tool for assessing the strength of ultrathin hard coatings and the mar resistance of polymer films, *Thin Solid Films*, Vol. 332, 1998, Pp. 151-156.
- [32] L. Huang, J. Lu, K. Xu, Elasto-plastic deformation and fracture mechanism of a diamond-like carbon film deposited on a Ti-6Al-4V substrate in nano-scratch test, *Thin Solid Films*, Vol. 466, 2004, Pp. 175-182.