



بررسی رفتار فازی و ساختاری پوشش خود ترمیم کننده تیتانیا- بنزوتریازول اعمال شده با فرایند سل-ژل بر روی سطح آلومینیوم ۷۰۷۵

مریم کدخدایی^۱، علی شانقی^۲، هادی مرادی^۳

^۱. ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد (دانشجوی کارشناسی ارشد)

^۲. ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد (استادیار)

^۳. تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی مواد (کارشناس ارشد)

چکیده

در این تحقیق پوشش های خود ترمیم کننده پایه تیتانیومی حاوی بنزوتریازول به منظور بهبود خواص سطحی آلومینیوم به وسیله فرایند سل-ژل تحت روش غوطه وری بر روی سطح آلومینیوم ۷۰۷۵ اعمال شده است. خواص فازی، ساختاری، مورفولوژی و توپوگرافی سطح به ترتیب توسط روشهای FESEM، FTIR، GIXRD، AFM و الپسومتری مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین رفتار خوردگی پوشش در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید بوسیله امپدانس ارزیابی شده است. نتایج نشان دهنده اعمال پوشش کاملاً همگن، یکنواخت و عاری از ترک بر روی سطح آلومینیوم ۷۰۷۵ است که در نهایت منجر به بهبود قابل توجهی در مقاومت به خوردگی پوشش شده است.

واژه های کلیدی: پوشش خود ترمیم کننده، تیتانیا-بنزوتریازول، سل-ژل، آلومینیوم ۷۰۷۵.

^۱. maryam.kadkhodaie@gmail.com

مقدمه

پوشش دهی یکی از مهمترین بخش های مهندسی سطح است که رقابت صنایع مختلف به پشتیبانی این رشته از آنها بستگی دارد و از نظر اقتصادی نیز بسیار مهم و حیاتی می باشد. مهندسی سطح عبارت است از طراحی و ساخت همزمان سطح وزیر لایه به صورت سیستمی با ارتقای عملکرد آنها که از لحاظ اقتصادی به صرفه باشد. هدف مهندسی سطح این است که به ویژگی های مورد نظر سطح در طراحی برای یک کاربرد خاص برسد، بطوری که از لحاظ کیفیت و قیمت بسیار مفید و موثر باشد. هدف از ایجاد این گونه پوشش ها ایجاد و یا ارتقای خصوصیات مهندسی سطح با کارایی و کیفیت مناسب می باشد. امروزه دامنه جدیدی از پوشش ها با ساختار نانومتری توسعه یافته است که می توان خواص مهندسی ویژه ای را در لایه های سطحی بوجود آورد که در روش های معمولی مقدور نیست. آلومینیوم یکی از مهم ترین و پرکاربردترین فلزات در عرصه صنعت است. ویژگی های منحصر به فرد آلومینیوم اعم از غیر سمی بودن، پارامغناطیس بودن و دانسیته کم، این فلز را در زمره ی پرمصرف ترین فلزات قرار داده است. آلیاژهای آلومینیوم به دلیل وزن کم و رسانایی حرارتی بالایشان در تجهیزات مکانیکی مورد استفاده قرار می گیرند. البته سختی کم و ضعف در مقاومت سایشی باعث محدودیت در استفاده از آلومینیوم در برخی زمینه های کاری بالقوه دیگر شده است. جهت رفع ضعف در مقاومت سایشی باعث محدودیت در استفاده از آلومینیوم در برخی زمینه های کاری بالقوه دیگر شده است. جهت رفع فیزیکی، تخلیه ریز قوسی و غیره قرار می دهند [۱]. بررسی های منتشر شده در سال ۲۰۰۸ به وسیله وو و همکارانش^۱ [۲]، در سال ۲۰۱۰ به وسیله مورفی و وودل^۲ [۳]، بوراتینی و همکاران^۳ [۴] و صمدزاده و همکاران [۵] و در سال ۲۰۱۱ به وسیله گارسیا و همکارانش^۴ [۶]، یافته ها را خلاصه کرده اند. از میان روش های مختلف پوشش دهی سطوح مانند رسوب بخار فیزیکی، رسوب بخار شیمیایی، سل - ژل و رسوبدهی الکتریکی، روش سل - ژل به دلیل مزایای فراوان مانند سادگی فرآیند و تجهیزات، سنتز دمای پایین و قابلیت پوشش دهی زیر لایه هایی با اشکال پیچیده، بسیار مورد توجه می باشد. در این روش محلول حاصل از واکنش های هیدرولیز و تراکمی پیش ماده های آلکوکسید فلزی سنتز شده و سپس به روش های مختلفی مانند پوشش دهی غوطه وری و پوشش دهی چرخشی، فرآیند لایه نشانی صورت می گیرد. ضخامت لایه های رسوب داده شده، عمدتاً متأثر از سرعت بیرون کشیدن زیر لایه از سل، و همچنین ویسکوزیته سل می باشد [۷]. برای بهبود خواص ضد خوردگی این پوشش ها معمولاً از بازدارنده های آلی و غیر آلی استفاده میشود. همچنین ایجاد پوشش های نانو ساختار متخلخل بوسیله این روش، می تواند مکانی مناسب برای دوپ کردن عوامل بازدارنده درون ساختار پوشش را فراهم آورد [۸]. در این میان روش سل - ژل به دلیل کنترل ترکیب شیمیایی در سطح ملکولی و دمای اعمالی پایین نسبت به روش های دیگر دارای مزایای ویژه ای است، علاوه بر آن

^۱.Woow et al^۲.Morfi & wodell.^۳.Boratiny^۴.Garsiya

میکروساختار فیلم مذبور همانندسایز حفره‌ها و حجم آن‌ها بوسیله تغییر پارامترهای سل-ژل قابل کنترل می‌باشد [۹-۱۱]. بنابراین در مقاله پوشش هیبریدی تیتانیا- بنزوتریازول به روش سل ژل در درصدهای مختلف ماده آلی بنزوتریازول بر روی زیر لایه آلومینیوم ۷۰۷۵ اعمال شده و سپس پیوندهای موجود در پوشش هیبریدی و همچنین جهت شناسایی پیوندهای سطحی و ضخامت پوشش، ساختار و مورفولوژی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

سنتز محلول پوشش دهی

در این مقاله آلکوکسید تتران- n بوتیل ارتو تیتانات (TBT)^۱ بعنوان پیش ماده تیتانیوم، اتانول بعنوان حلال، بنزو تریازول بعنوان بازدارنده، تری متوکسی سیلان بعنوان پایدار کننده و کپسول کننده، اتیل استواسات بعنوان عامل پایدار کننده به همراه آب دی یونیزه در سنتز محلول پوشش دهی مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از درصدهای بهینه مواد اولیه، نحوه اضافه کردن آنها به یکدیگر و کنترل واکنشهای هیدرولیز و کندانسین در سنتز محلول شیمیایی کاملا پایدار و شفاف از اهمیت بسزایی برخوردار است. محلول تهیه شده در این مقاله دارای رنگ زرد شفاف و عاری از هرگونه رسوب می‌باشد.

اعمال پوشش نانو ذرات اکسید تیتانیوم

زیر لایه‌های آلومینیوم ۷۰۷۵ با ابعاد $۲ * ۳۰ * ۵۰$ میلی متر بوسیله فرایندهای سنباده زنی و پولیش کاری و سپس تمیزکاری آلتراسونیک در استن، الکل و آب مقطر جهت اعمال پوشش آماده شدند [۱۲]. بعد از آماده سازی سطحی نمونه‌ها، پوشش نانو ذرات اکسید تیتانیوم بوسیله روش غوطه وری و با سرعت ورود و خروج ۲۵ میلی متر بر دقیقه بر روی سطح زیر لایه اعمال شده، سپس با بکاربردن روشهای مناسب خشک کردن، اعمال پوشش چندین بار صورت گرفته تا پوشش با ضخامت مناسب اعمال شود، در نهایت نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفته اند. سپس رفتار فازی، ساختاری، مورفولوژی و ضخامت پوشش به ترتیب بوسیله روشهای GIXRD، FTIR، FESEM، AFM و الیپسومتری مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین رفتار خوردگی پوشش بوسیله آزمون الکتروشیمیایی امپدانس در سل شامل سه الکتروود کاری، مرجع و کمکی و حاوی ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید با استفاده از پتاسیو استات - گالوانواستات و نرم افزار آنالیز گر مورد بررسی قرار گرفته است.

نتایج و بحث

بررسی خواص فازی پوشش

پوشش خود ترمیم کننده تیتانیا- بنزوتریازول کاملا شفاف، همگن و دارای چسبندگی خوبی با زیر لایه آلومینیوم ۷۰۷۵ است. در شکل ۱ طیف های GIXRD پوشش هیبریدی پایه تیتانیومی عاری از بنزوتریازول و حاوی

^۱ Tetra botil titanat

بنزوتريازول نشان داده شده، در شکل ۱- الف، فازهای آاناتاز در زوایای تقریباً ۲۲ و ۲۷ درجه مشاهده شده و گستردگی پیکها بیانگر نانو بودن کریستالهای اکسید تیتانیوم موجود در پوشش است، اما نکته قابل توجه این است که، فاز آمورف همواره دارای مقاومت به خوردگی بهتری در مقایسه با ساختارهای کریستالی است، بنابراین همانطور که در شکل ۱- ب مشاهده می‌گردد، حضور بنزوتريازول از تشکیل تیتانیا کریستال تقریباً جلوگیری نموده است. برای ارزیابی بهتر پوشش و نوع پیوندهای موجود منحنی FTIR پوشش تیتانیا- بنزوتريازول در شکل ۲ نشان داده شده، حضور پیوندهای Si-O-Si در 460 cm^{-1} و 800 cm^{-1} و پیوندهای C-H، ترکیبات Si-O و پیوندهای Ti-O، بیانگر کپسوله شده و حضور ترکیبات بنزوتريازول بصورت محبوس و همگن در ساختار پوشش تیتانیا است. در واقع، استفاده از ترکیب آلکوکسید تیتانیوم به همراه ترکیب هیدروکسی سیلیسیم می‌تواند منجر به واکنش ممانعت کننده بنزوتريازول با ترکیب آلکوکسیدی شده و در حلقه های آن محبوس گردد و سپس در ادامه به دلیل حضور گروه هیدروکسی سیلیسیم در محلول کاملاً احاطه گردیده و از محیط اطراف جدا می‌گردد، اگرچه این حلقه های ایجاد شده دارای ارتباط زنجیره ای با حلقه های اطراف خود می‌باشند، در نتیجه به طور یکنواخت و همگن در محلول و همچنین پوشش اعمالی پخش شده‌اند. اصولاً هر همچنین پیک ۱۶۳۵ مربوط به گروه عاملی O-H می‌باشد، که می‌تواند تصدیق کننده نکات ذکر شده باشد.

بررسی ساختار و مورفولوژی پوشش

در شکل ۳ ساختار و مورفولوژی پوشش تیتانیا حاوی و عاری از بنزوتريازول در بزرگنمایی ۱۵۰.۰۰۰ هزار نشان داده شده، که بیانگر ایجاد پوشش هیبریدی تیتانیا- بنزوتريازول کاملاً همگن، یکنواخت، نانو ساختار و عاری از ترک در مقایسه با پوشش تیتانیا است. همچنین برای بررسی بهتر مورفولوژی سطحی در حالت میکرو، تصاویر AFM پوشش هیبریدی تیتانیا- بنزوتريازول در مقیاس ۱۰ میکرومتر در شکل ۴ نشان داده شده، که بیانگر همگنی تقریباً خوب پوشش است. همچنین سطح آلومینیوم ۷۰۷۵ توسط اکسید کروم پوشیده شده و دارای اختلاف ضریب انبساط حرارتی کم با تیتانیا است، در نتیجه بدست آوردن پوشش نهایی با همگنی و یکنواختی بالا بر روی آلومینیوم ۷۰۷۵ نسبت به فلزات دیگر مانند آلومینیوم آلیاژی ساده تر است و تحت ضخامت های کمتر می‌توان به این همگنی در ابعاد نانومتری، دست یافت.

ضخامت پوشش ۴ لایه تیتانیا و تیتانیا- بنزوتريازول اندازه گیری شده توسط آزمایش الپسومتری، به ترتیب حدود ۸۵/۴۳ nm و ۱۶۰/۴۳ nm است، که این امر می‌تواند ناشی از ویسکوزیته بالا محلول پوشش دهی تیتانیا- بنزوتريازول باشد [۲].

بررسی رفتار خوردگی پوشش

در شکل ۵ منحنی نایکوئیست پوشش اکسید تیتانیوم و پوشش تیتانیا حاوی بنزوتريازول اعمال شده بر روی زیر لایه آلومینیومی ۷۰۷۵ در زمان ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید نشان داده شده، که تعداد حلقه‌ها و مقاومت ظاهری پوشش هیبریدی تیتانیا- بنزوتريازول در مقایسه با پوشش اکسید تیتانیوم افزایش

یافته است. دلیل این امر می‌تواند ناشی از انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در سطح پوشش هیبریدی باشد که منجر به ایجاد محصولات مناسب و اکسیدی در نواقص و مراکز نفوذ پوشش گردیده و مقاومت پوشش را در مقابل نقل و انتقال الکترون افزایش داده است.

نتیجه‌گیری

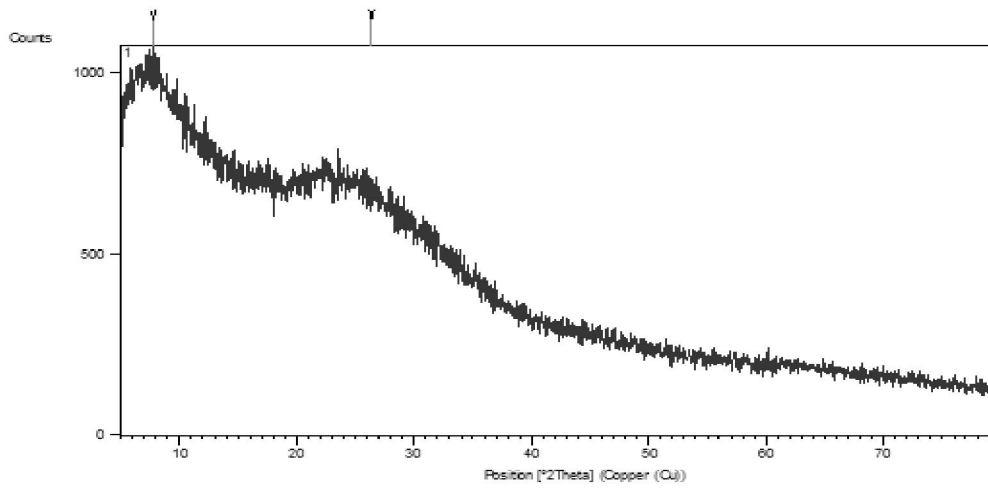
(۱) فاز آمورف همواره دارای مقاومت به خوردگی بهتری در مقایسه با ساختارهای کریستالی است، بنابراین حضور بنزوتریازول از تشکیل تیتانیا کریستال تقریباً جلوگیری نموده و در نهایت منجر به بهبود رفتار خوردگی پوشش تیتانیا-بنزوتریازول گردیده است.

(۲) پوشش هیبریدی تیتانیا-بنزوتریازول کاملاً همگن، یکنواخت، نانو ساختار و عاری از ترک در مقایسه با پوشش تیتانیا است و ضخامت پوشش ۴ لایه تیتانیا و تیتانیا-بنزوتریازول به ترتیب حدود ۸۵/۴۳ nm و ۱۶۰/۴۳ nm است.

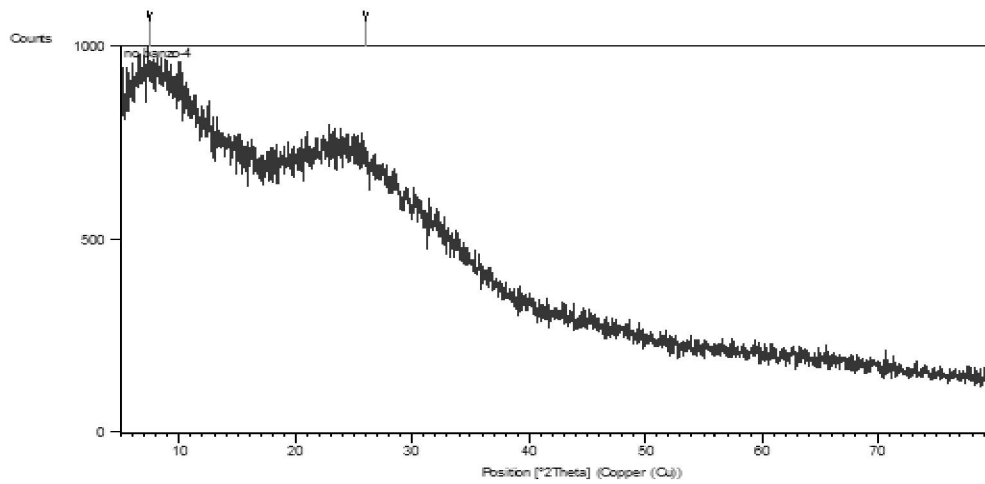
(۳) پوشش اعمالی آمورف، همگن و دارای توزیع یکنواخت بنزوتریازول است که در حین تماس با نواقص سطحی همانند ترک، حفره‌ها، از حلقه‌های زنجیره‌ای خارج شده و شروع به انجام واکنش با اکسیژن محیط و کاهش درصد نواقص نموده و در نهایت منجر به بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می‌گردد.

مراجع

۱. A. Gessner and G. Hawley, 'The Condensed Chemical Dictionary', ۱۵th Edition, ۲۰۰۷.
۲. D. Wu and S. Meure and D. Solomon, "Self-healing polymeric materials: a review of recent developments", Progress. Polymer. Sincedirect, ۳۳, ۲۰۰۸, ۴۷۹-۵۲۲.
۳. E.B. Murphy and F. Wudl, "The world of smart healable materials", Progress. Polymer, ۳۵, ۲۰۱۰, ۲۲۳-۲۵۱.
۴. S. Burattini and B. Greenland and D. Chappell and et al, "Healable polymeric materials: a tutorial review", Chemical. Social Security. Rev, ۶, ۲۰۱۰, ۱۹۷۳-۱۹۸۵.
۵. M. Samadzadeh and S. Boura and M. Peikari and et al, "A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules", Progrss. Organic. Coating, ۶۸, (۲۰۱۰), ۱۵۹-۱۶۴.
۶. S. Garca and H. Fischer and S. Zwaag, "A critical appraisal of the potential of self healing polymeric coatings", Progress. Organic. Coating, ۷۲, ۲۰۱۱, ۲۱۱-۲۲۱.
۷. P R. Schunk and A.J. Hurd and C.J. Brinker, Free-Meniscus.Coating Processes, in: Liquid Film Coat-ing, London: Chapman & Hall, ۶۷۲, ۱۹۹۷.
۸. S. V. Lamaka and M. L. Zheludkevich and K. A. Yasakau, "TiOx self-assembled networks prepared by templating approach as nanostructured reservoirs for self-healing anticorrosion pre-treatments", Electrochemistry Communications, ۸, ۲۰۰۶, ۴۲۱-۴۲۸.
۹. C. Brinker and G. Schere, Sol-Gel Science, Academic Process, New York, ۱۹۹۰.
۱۰. E. Duyuet, "Introduction to Hybrid Organic-Inorganic Materials", Mater. Letter, ۴۲, ۲۰۰۰, ۳۰۵-۳۱۰.
۱۱. Chol Park and et al, "Imaging carbon nanotubes in High performance polymer composites via magnetic Force Microscopy", Langley Research Center, ۴۸, ۲۰۰۲, ۶۵۶-۶۵۸.
۱۲. F. Andreatta and P. Aldighieri and L. Paussa and R. Di Maggio and S. Rossi and L. Fedrizzi, "Electrochemical behaviour of TiO₂ sol-gel pre-treatments on AA۶۰۶۰ aluminium alloy", Electro chemical Acta, ۵۲, ۲۰۰۷, ۷۵۴۵-۷۵۵۵.

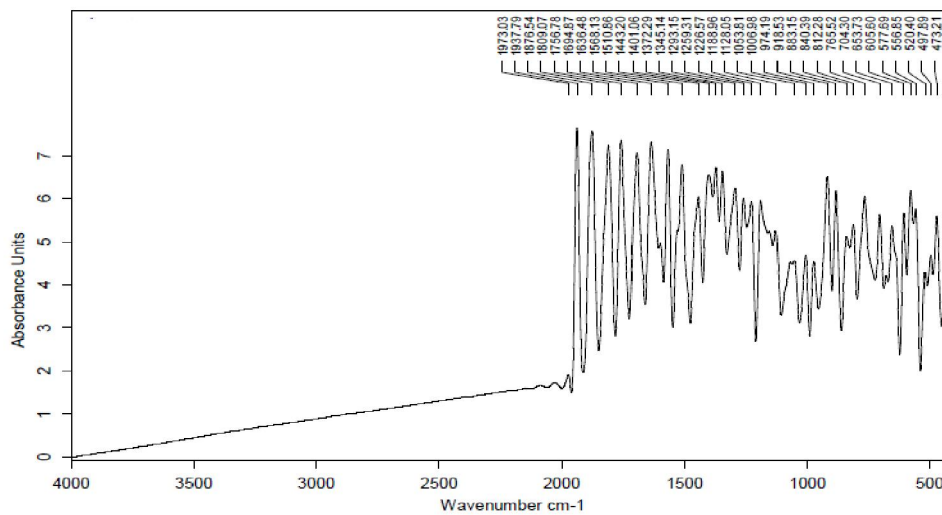


(الف)

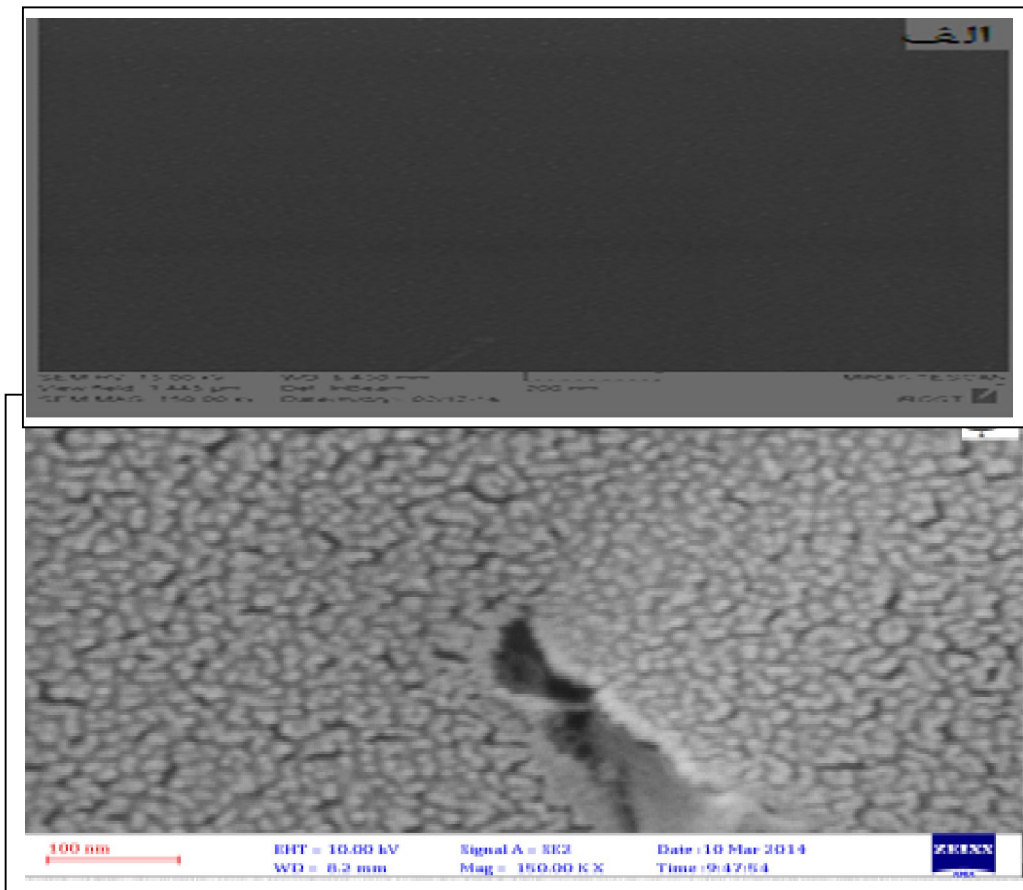


(ب)

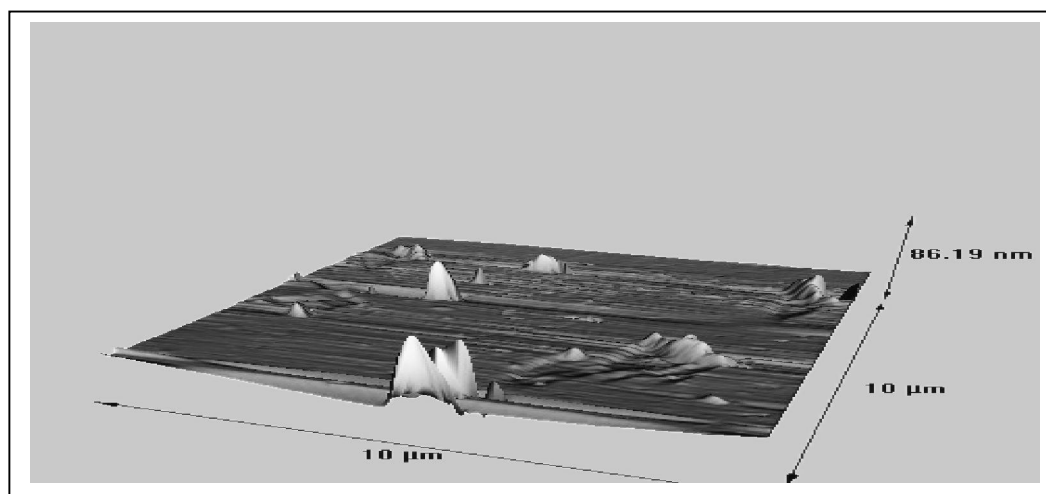
شکل ۱: تصویر GIXRD (الف) پوشش تیتانیا (ب) پوشش هیبریدی تیتانا- بنزوتریازول



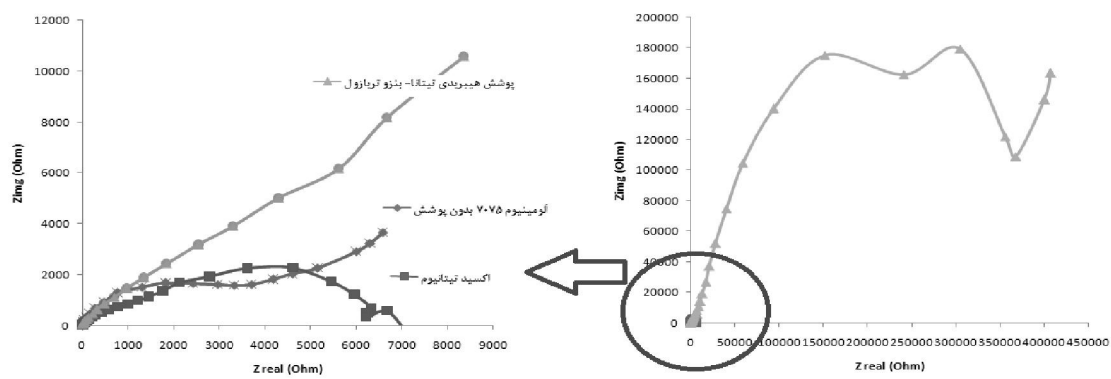
شکل ۲: نمودار FTIR پوشش خود ترمیم کننده تیتانا- بنزوتریازول.



شکل ۳: تصاویر FESEM پوشش تیتانیا، الف) حاوی بنزوتریازول، ب) عاری از بنزوتریازول.



شکل ۴: تصویر AFM پوشش هیبریدی تیتانا-بنزوتریازول.



شکل ۵: منحنی نایکوئیست پوشش نانو ساختار تیتانیا و پوشش خود ترمیم کننده تیتانا - بنزوتریازول پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید.