

بهبود رفتار خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ به وسیله اعمال پوشش هیبریدی نانوساختار کامپوزیتی تیتانیا-آلومینا-بنزوتریازول با روش سل-ژل

مریم السادات شریفیان، علی شانقی*، هادی مرادی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، مواد دانشگاه ملایر

a.shanaghi@malayeru.ac.ir

چکیده:

در تحقیق حاضر پوشش نانو ساختار کامپوزیتی پایه سرامیکی تیتانیا-آلومینا با درصدهای مختلف بنزوتریازول شامل ۱/۲، ۳/۶، ۴/۸، ۷/۳٪، توسط فرایند سل-ژل سنتر و سپس توسط تکنیک غوطه‌وری بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال گردید. رفتار فازی، ساختاری و مورفولوژی سطح به وسیله آزمون‌های XRD، FESEM و رفتار خوردگی، در محلول حاوی ۳/۵ درصد نمک طعام، توسط از من AFM پلاریزاسیون و طیف بینی امپانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار بیشینه‌ی بازدارندگی در غلظت ۳/۶ درصد بنزوتریازول می‌باشد که با افزودن این مقدار بازدارنده به محلول، شدت جریان خوردگی از تیتانیا-آلومینا، فرایند سل ژل، کاهش می‌یابد. این کاهش نرخ خوردگی بیانگر بازده ۶۷ درصد است. همچنین نتایج، یکنواختی و همگنی پوشش و افزایش مقاومت به خوردگی آلومینیوم را، به دلیل رها شدن ممانعت کننده‌های بنزوتریازول، به خصوص در غلظت ۳/۶ درصد بنزوتریازول، نشان داد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۵/۱/۱۵

پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۱۸

کلید واژه:

پوشش نانوساختار کامپوزیتی
تیتانیا-آلومینا، فرایند سل ژل،
بنزوتریازول، آلومینیوم ۲۰۲۴، رفتار
خوردگی

پایه کرومات به عنوان اولین گام ارائه شده است. با وجود اینکه این لایه تشکیل شده حفاظت از خوردگی خوبی ارائه می‌دهد ولی نباید فراموش کرد که ترکیب کرومیوم شش ظرفیتی سمی بوده و باعث ایجاد آلودگی خطناک در محیط می‌شود [۱، ۲]. بخاطر مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش بالا در سرامیک‌ها، از آن‌ها به عنوان پوشش‌های محافظ استفاده می‌شود [۳]. تکنیک سل ژل، به دلیل هزینه پایین، ساده بودن تکنیک، و امکان پوشش‌دهی اشکال پیچیده به صورت یکنواخت و امکان کنترل میکروساختار،

۱- مقدمه

آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به دلیل استحکام بالا و دانسته کم و مقاومت به سایش بالا، به طور گسترده در صنایع مختلف از جمله هواپضا استفاده می‌شود؛ اما متأسفانه این آلیاژ در برابر خوردگی بین‌دانه‌ای و خوردگی تنفسی ضعیف عمل می‌کند. وجود عنصر آلیاژی مس مسئول ایجاد حساسیت به خوردگی موضوعی در آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ است [۱]. حفاظت از خوردگی سطوح آلومینیوم ۲۰۲۴ توسط تشکیل لایه‌هایی بر



غلظت ممانعت‌کننده بر روی خواص مکانیکی و خوردگی پوشش‌ها اثرگذار است؛ بنابراین تعیین غلظت بهینه‌ی ممانعت‌کننده‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است[۱۱]. تا کنون روش‌های خودترمیم‌کنندگی مختلفی معرفی شده است که اکثر آن‌ها برای پوشش‌های پایه پلیمری است و ضخامت پوشش‌های حاصله ناشی از به‌کاربردن این روش‌ها در حد ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر است. در پژوهش حاضر علاوه بر ایجاد خاصیت خودترمیمی در پوشش‌های پایه سرامیکی، امکان تولید پوشش‌هایی خودترمیم شونده با ضخامت‌های کم در حد ۱ تا ۱۰ نانومتر وجود دارد. بنابراین در این مقاله پوشش نانو ساختار پایه سرامیکی تیتانیا-آلومینا حاوی درصدهای مختلف ممانعت‌کننده‌ی آلی بنزوتریازول، بهمنظور بهبود خواص خوردگی بر روی زیر لایه آلومینیومی اعمال شده و سپس خواص فازی، ساختاری و خوردگی آن به ترتیب توسط XRD، FESEM، AFM و منحنی پلاریزاسیون تافلی و طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش چهار محلول مطابق با مقالات [۷-۱۵، ۱۲-۱۷] تهیه شدند، که از محصولات ازمایشگاهی شرکت مرک آلمان به عنوان مواد اویلیه برای آماده سازی سل‌ها استفاده گردید.

محلول ۱ (سترنر سل تیتانیا): برای این منظور ابتدا اتانول و اتیل استواتات را با نسبت مناسب با هم مخلوط کرده، سپس پیش ماده الکوکسیدی ترا بوتیل اورتیتانات را به محلول اضافه و محلول به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. با

به طور گسترده برای تولید و آماده سازی پوشش‌های سرامیکی روی سطح فلزات استفاده می‌شود. از طرفی محققان زیادی پوشش‌های تیتانیا و آلومینا را به عنوان پوشش‌های محافظ خوردگی معرفی کرده‌اند. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم علاوه بر اینکه می‌تواند خاصیت ضد خوردگی را در پوشش بهبود دهد دارای خاصیت فوتوكاتالیستی نیز است که این خاصیت تاثیر قابل توجهی در کاهش خوردگی اتمسفری دارد[۴]. اگر چه تیتانیا به عنوان یک ماده موثر برای کاربردهای جداسازی و فعالیت‌های کاتالیستی شناخته شده است اما مساحت سطح پایین و ناپایداری این ساختار در دمای بالا (مثلث بی ثباتی ساختار آناتاز) از محدودیت‌های آن است. در چند دهه اخیر مطالعاتی در جهت افزایش خواص ضد خوردگی این نانو ذرات انجام شده است که در نتیجه آن، اکسید تیتانیم را با سایر اکسیدها ترکیب کردنده[۵، ۶]. آلومینا (تولید شده به روش سل ژل) از نظر ساختاری، پایدار و مساحت سطح ویژه بیشتری دارد[۷، ۸، ۹]، به علاوه اکثر محققان، پوشش‌های تیتانیا و آلومینا را به عنوان پوشش‌های محافظت‌کننده خوردگی معرفی کرده‌اند[۹]. آلومینا مقاومت به سایش و اکسایش خوبی دارد که مقاومت به خوردگی عالی را فراهم کند [۹، ۱۰]. اما مکانیزم حفاظتی این پوشش‌ها تا زمانی است که پوشش دچار عیب نشده باشد و به محض ایجاد کوچک‌ترین عیب دچار خوردگی می‌شوند به ویژه ترک‌های ریز که منشا داخلی دارند و با چشم دیده نمی‌شوند، می‌توانند رشد کنند و باعث تخریب سازه‌ی فلزی شوند. استفاده از ممانعت‌کننده‌ها برای بهبود خواص ضد خوردگی پوشش‌ها و ایجاد حفاظت از خوردگی فعل می‌تواند راهگشای خوبی باشد. از طرفی



بنزوتریازول که سه محلول با درصد های مختلف بنزوتریازول بود اضافه شد، سپس به مدت ۱۵۰ دقیقه هم زدن صورت گرفت و به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی انجام شد. در نهایت، محلول نهایی برای پوشش، شامل ۴ محلول بود که سه تای آنها حاوی درصد های مختلف بنزوتریازول و یک محلول بدون بنزوتریازول بود.

بعد از آماده سازی سطحی نمونه ها (سباده زنی، پولیش کاری و تمیز کاری در الکل و استون)، اعمال پوشش دهی توسط فرایند غوطه وری بوسیله دستگاه مدل dp1200s ساخت شرکت فنی ایرمان تک سپاهان، با سرعت ورود و خروج ۲۵ mm/min روی سطح زیر لایه انجام گرفت، سپس نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه در هوا خشک شدند، اعمال پوشش به دفعات تکرار شد تا پوشش مناسب اعمال گردد. برای به دست آمدن فیلم محافظ چگال، نمونه های پوشش داده شده تحت عملیات حرارتی به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند.

خواص فازی، ساختاری و خوردگی آن به ترتیب توسط XRD (Unisantis XMD300)، FESEM (XSEM TESCAN) ساخت کشور جمهوری چک، استفاده از دو روش الکترون ثانویه و الکترون برگشتی و همچنین برای نمایش تصویری پیشرفه و بهبود یافته به صورت سه بعدی از نرم افزار j Image استفاده شد، به منظور بررسی توبوگرافی سطح از AFM (مدل Full plus) ساخت شرکت آرا پژوهش و اسکن AFM در حالت تماسی با روش گری از جنس سیلیکون) و منحنی پلاریزاسیون تافلی و طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی (توسط دستگاه پتانسیوم استات- گالوانو استات IVIUMSTAT همراه با نرم افزار

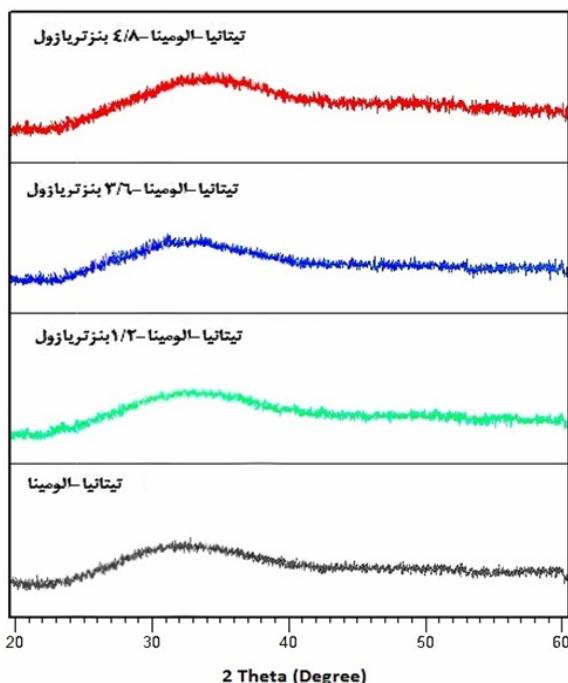
استفاده از مخلوط آب دی یونیزه و اتانول، واکنش های هیدرولیز و کندانسیون را کنترل کرده و در اخر چند قطره اسید نیتریک اضافه شد و ۱۲۰ دقیقه همزدن صورت گرفت تا سل شفاف و پایدار ایجاد شود.

محلول ۲ (سل آلومینا): برای تهیه این سل ابتدا اتانول و اتیل استواتات را با نسبت مناسب با هم مخلوط کرده، سپس پیش ماده آلومینیوم تری سک بوتیلات را به محلول اضافه و محلول به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سپس اسید نیتریک را به صورت قطره ای اضافه و محلول به مدت ۶۰ دقیقه همزده شد. بعد از آن رفلاکس به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد انجام شد تا سل شفاف و پایدار، ایجاد شود.

محلول ۳ (سل حاوی ممانعت کننده): در این قسمت سه سل با درصد های مختلف بنزوتریازول آماده شد که شامل $1/2$ و $3/6$ و $4/8$ گرم بنزوتریازول است. برای تهیه سل اول حاوی $1/2$ درصد بنزوتریازول، ابتدا $1/2$ درصد بنزوتریازول را به اتانول (۴۰ درجه سانتی گراد) با نسبت مناسب اضافه و سپس اسید نیتریک را با اندازه مناسب اضافه کرده و به مدت ۴۵ دقیقه همزدن صورت گرفت. برای تهیه دو سل دیگر، مشابه آنچه گفته شد عمل می کنیم با این تفاوت که به جای $1/2$ درصد بنزوتریازول، $3/6$ و $4/8$ درصد بنزوتریازول را اضافه کردیم، به این ترتیب سه سل با سه غلظت متفاوت تهیه شد. محلول ۴ (سل کامپوزیتی تیتانیا-آلومینا حاوی بازدارنده): برای تهیه محلول کامپوزیتی، 80% از محلول تیتانیا (محلول ۱) با 20% از محلول آلومینا (محلول ۱) به مدت ۴۵ دقیقه همزده شد، سپس عامل تری متوكسی سیلان به عنوان عامل کپسوله کننده اضافه گردید و بعد از آن محلول اماده شده



ضعیفی به هم متصل شده‌اند و کانال‌ها و نواحی سطحی ایجاد کرده‌اند که باعث جذب بازدارنده‌های خوردگی می‌شود. ترک خوردگی پوشش‌ها را می‌توان بخارطه‌نشانی انقباضی ناشی از عملیات حرارتی و تبخیر حلال دانست. اگر چه وجود ترک‌ها در سطح پوشش می‌تواند به افزایش نرخ خوردگی کمک کند، اما میزان بیشتری از بنزوتریازول می‌تواند در این ترک‌ها ذخیره شود و اثر منفی مقاومت به خوردگی را جبران کند.



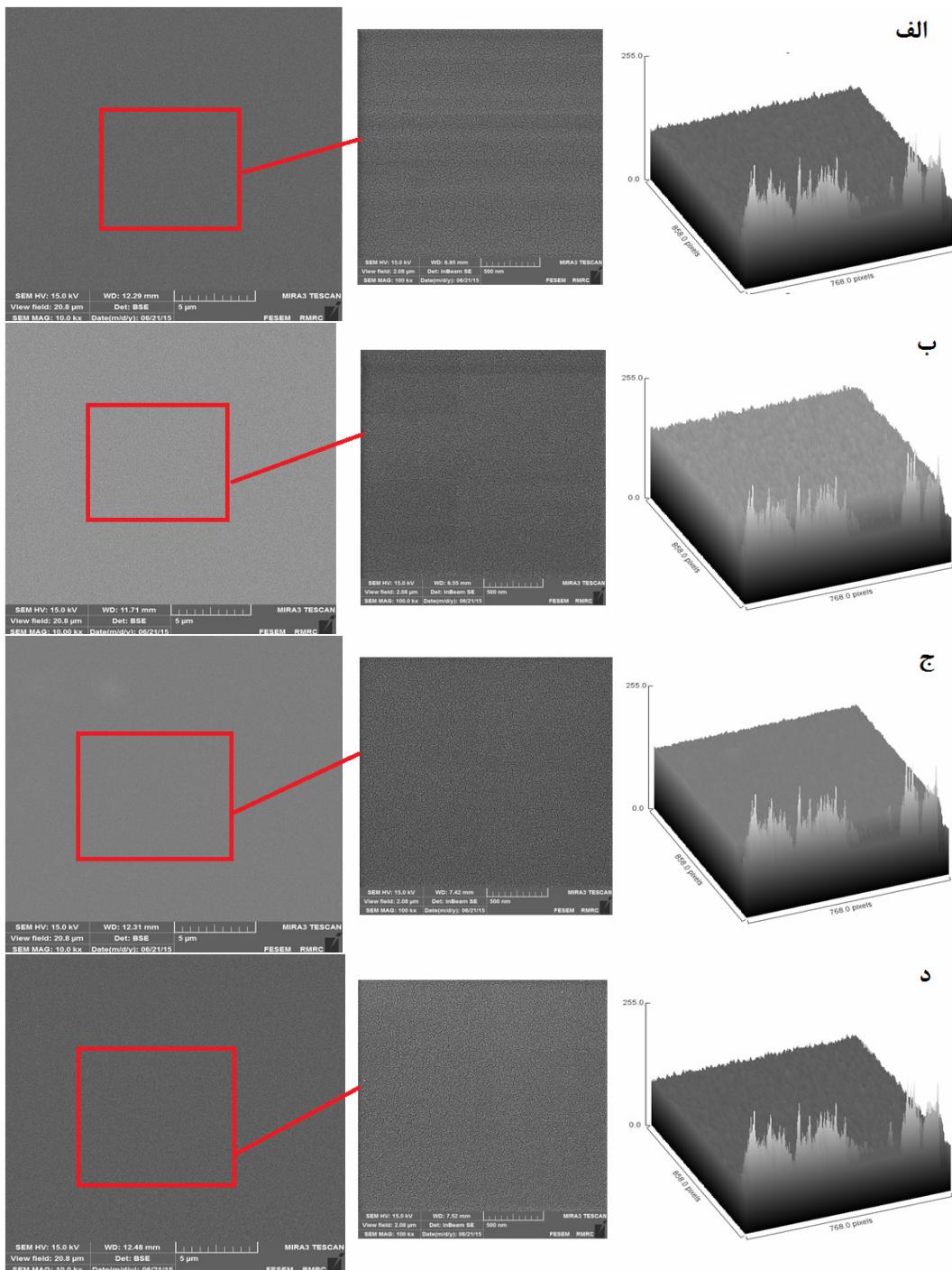
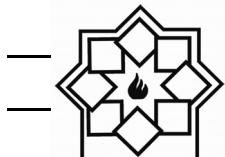
شکل ۱- الگوی پراش اشعه X پوشش نانو کامپوزیتی تیتانیا-آلومینا با درصدی‌های مختلف بنزوتریازول.

ZView و IVIUMSOFT امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz و آزمایش پلاریزاسیون در محدوده ۷۰۰ mV-۱۰۰۰ mV تا ۱۰۰۰ mV نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت روبش ۰.۱V/S در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl ارزیابی شد.

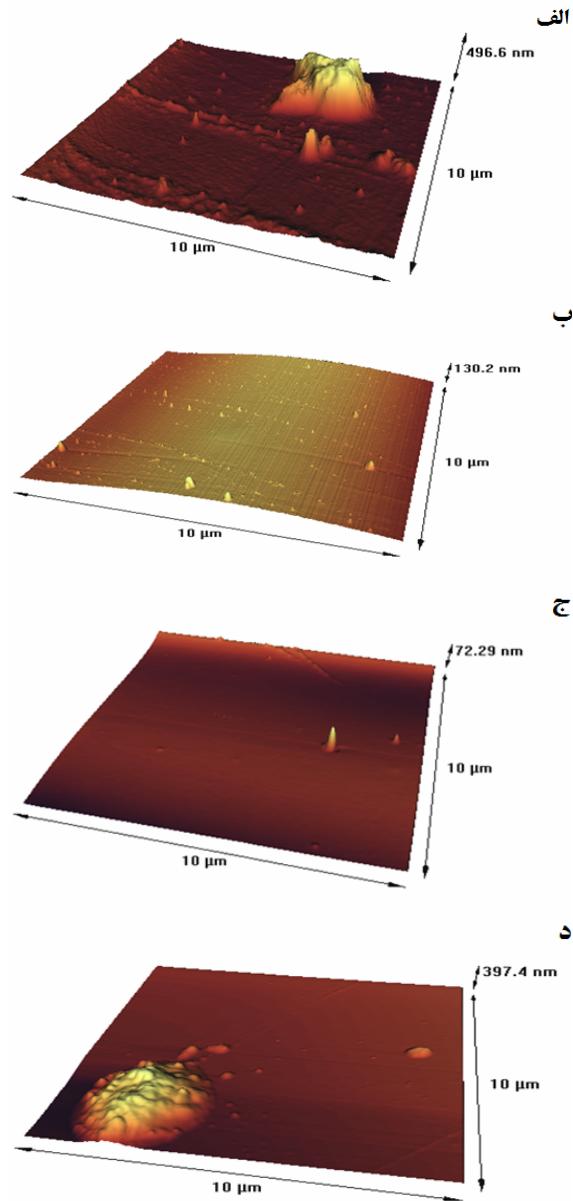
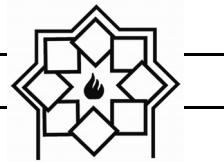
۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ وجود نواحی بلوری درون فیلم کامپوزیتی توسط منحنی‌های XRD نشان داده شده است. پهن شدن و گسترده‌گی منحنی دلالت بر آمورف بودن ساختار پوشش دارد. با توجه به اینکه دمای عملیات حرارتی انتخاب شده در این تحقیق ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و دمای بلوری شدن تیتانیا حدود ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد [۱۳] و دمای بلوری شدن آلومینا حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد [۱۴]، می‌توان گفت نباید انتظار بلوری شدن داشت.

شکل ۲ تصاویر به دست آمده از آزمون FESEM در دو بزرگنمایی ۱۰/۰۰۰ و ۱۰۰/۰۰۰ را نشان می‌دهد که مطابق تصاویر در بزرگنمایی ۱۰/۰۰۰ نشان دهنده‌ی پوشش کاملاً نانو ساختار و تقریباً همگن می‌باشد. مورفولوژی پوشش نمونه‌های حاوی بنزوتریازول نسبت به نمونه‌ای که بدون بنزوتریازول است همگن‌تر و همووارتر است. در واقع بنزوتریازول باعث کاهش چسبندگی ذرات به یکدیگر شده است. تصویری که از همین پوشش‌ها در بزرگنمایی ۱۰۰/۰۰۰ گرفته شده حاوی کانال‌ها و میکروترک‌های ریزی است، در واقع نانو ذرات به هم چسبیده و باعث تشکیل این نوع مورفولوژی شده‌اند، این ذرات به طور



شکل ۲- نمونه های پوشش داده شده با درصد های مختلف بنزوتریازول در بزرگ نمایی ۱۰,۰۰۰ (تصویر سمت چپ توسط الکترون برگشتی) و ۱۰۰,۰۰۰ (محدوده بزرگ شده قرمز رنگ توسط الکترون ثانویه) الف-پوشش تیتانیا-آلومینا. ب-پوشش تیتانیا-آلومینا-آلومینا-۱/۲ درصد بنزوتریازول. ج- پوشش تیتانیا-آلومینا-۳/۶ بنزوتریازول. د- پوشش تیتانیا-آلومینا-۴/۸ بنزوتریازول.



شکل ۳- تصاویر AFM (الف) پوشش تیتانیا-آلومینا.
ب) پوشش تیتانیا-آلومینا حاوی $1/2$ درصد بنزوتربیازول.
ج) پوشش تیتانیا-آلومینا حاوی $3/6$ بنزوتربیازول.
د) پوشش تیتانیا-آلومینا حاوی $4/8$ بنزوتربیازول.

به طور کلی افزودن $1/2$ درصد بنزوتربیازول باعث پر شدن ترک‌ها در سطح پوشش شده و ساختار همگن‌تری نسبت به نمونه‌ای بدون بنزوتربیازول ایجاد نموده است؛ همچنین با افزودن $3/6$ درصد بنزوتربیازول همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود ساختار نمونه همگن‌تر و ترک‌های بیشتری توسط بنزوتربیازول ترمیم شده‌اند که این ناشی از غلظت مناسب ممانعت‌کننده و توزیع یکنواخت آن در ساختار پوشش است؛ اما حضور $4/8$ درصد بنزوتربیازول در پوشش سطح، منجر به ایجاد ناهمگنی در سطح پوشش گردیده، که این به علت افزایش بیش از حد ممانعت‌کننده همراه با ایجاد عیوب در ساختار پوشش می‌باشد.

به منظور بررسی دقیق‌تر و کسب اطلاعات بیشتر از خواص سطحی پوشش، از میکروسکوپ نیروی اتم (AFM) استفاده شد، که تصاویر آن در شکل ۳ نشان داده شده و داده‌های مربوط به زیری سطح به طور خلاصه در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- پارامتر زیری سطح (Ra) به دست آمده از تصاویر AFM برای پوشش‌ها.

نمونه	Ra(nm)
تیتانیا-آلومینا	۲۰/۷۸
تیتانیا-آلومینا- $1/2$ بنزوتربیازول	۰/۱۳۲۵
تیتانیا-آلومینا- $3/6$ بنزوتربیازول	۰/۰۲۹۵۴
تیتانیا-آلومینا- $4/8$ بنزوتربیازول	۰/۱۹۱۹



غلظت بالا باعث کاهش استحکام در شبکه سل ژل و ایجاد لایه لایه شدگی و فشار اسمزی در پوشش و ایجاد عیب در شبکه‌های پلیمری فیلم‌های سل ژل می‌شود [۲].

شکل ۴ منحنی پلاریزاسیون پوشش سرامیکی تیتانیا-آلومینا حاوی درصدهای $1/2$, $3/6$, $4/8$ بنسوتربیازول بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول $3/5$ درصد نمک طعام نشان می‌دهد و پارامترهای الکتروشیمیایی مانند پتانسیل خوردگی، دانسیته جریان خوردگی شیب منحنی پلاریزاسیون اندی و کاتدی با استفاده از اکستراپولاسیون منحنی‌های پلاریزاسیون به دست آمد. راندمان بازدارندگی ($\eta p\%$) را می‌توان به وسیله رابطه (۱) نمایش داد.

$$\eta p(\%) = \{(i^0_{corr} - i_{corr}) / i^0_{corr}\} \times 100 \quad (1)$$

که در آن i^0_{corr} چگالی جریان در حضور بازدارنده و i_{corr} چگالی جریان بدون حضور بازدارنده است که در جدول ۲ آورده شده است [۱۴].

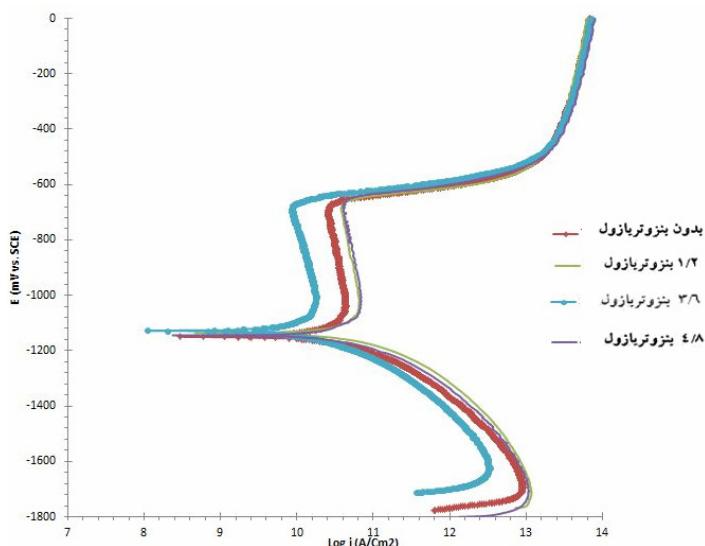
منحنی پلاریزاسیون (شکل ۴) و داده‌های به دست آمده از جدول ۲ نشان می‌دهد، پوشش حاوی $3/6$ و $4/8$ درصد بنسوتربیازول شدت جریان خوردگی کمتری نسبت به پوشش $3/6$ بدون ممانعت‌کننده دارد. در واقع پوشش حاوی $3/6$ بنسوتربیازول بدلیل غلظت مناسب مکان‌های خوردگی بیشتری را مسدود و منجر به افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. در حالی که افزودن $1/2$ درصد بنسوتربیازول تاثیر منفی روی افزایش مقاومت به خوردگی دارد و پوشش شدت جریان خوردگی بیشتری را نسبت نمونه‌ی بدون بنسوتربیازول نشان می‌دهد. اثر بازدارندگی به دو مرحله اساسی وابسته است: اول رسیدن بازدارنده به فصل مشترک فلز- محلول و سپس جذب بازدارنده روی سطح فلز. جذب بازدارنده در

نقشه توزیع ذرات تیتانیا-آلومینا در سطح پوشش کامپوزیت در شکل ۳-الف آورده شده، که زمینه به رنگ سیاه و آلومینا به صورت رنگی نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیا-آلومینا، توزیع نسبتاً مناسبی از ذرات آلومینا در زمینه‌ی تیتانیا وجود دارد (شکل ۳-الف). توزیع غیر یکنواخت ذرات آلومینا در ساختار می‌تواند منجر به ناهمگنی ساختار گردد که این موضوع می‌تواند خواص ساختار نظری استحکام و چسبندگی پوشش را تحت تاثیر قرار دهد. لذا توزیع یکنواخت ذرات در فاز زمینه یک امر ضرری است. با افزودن بنسوتربیازول همان‌طور که مشاهده می‌شود (شکل ب-د)، پوشش همگن‌تر و توزیع ذرات یکنواخت‌تر می‌گردد در واقع می‌توان گفت اضافه کردن بنسوتربیازول باعث رهایش آن از عوامل کپسوله و حرکت به سمت ترک‌ها و کانال‌های سطحی موجود در پوشش شده و لایه‌ای را روی سطح ایجاد کرده که باعث ایجاد سطح هموار و صاف شده است، تغییرات Ra (میانگین زبری سطح یا انحرافات عمودی سطح از شکل ایده‌آل) در جدول ۱ نیز این موضوع را تایید می‌کند. در واقع کمیت زبری سطح می‌تواند چگونگی واکنش یک شی واقعی، با محیط اطرافش را پیش‌گویی کند، به طوری که بالا بودن مقدار زبری و ناهمواری، سطح را برای ایجاد ترک‌ها و تخریب لایه آمده کند. مطابق داده‌های مربوط به جدول ۱، میزان زبری سطح پوشش کامپوزیتی حاوی بازدارنده نسبت به نمونه‌ی بدون بازدارنده کمتر است. بهترین چسبندگی مربوط به پوشش حاوی $3/6$ درصد بنسوتربیازول است و افزودن بیشتر از این مقدار همان‌طور که دیده می‌شود در غلظت $4/8$ باعث کاهش چسبندگی می‌گردد. در واقع



خوردگی حفره‌ای و یا به دلیل تشکیل نشدن کامل فیلم پسیو ایجاد خوردگی موضعی کرده و خوردگی افزایش یابد [۲] همچنین در غلظت‌های بالا باعث ایجاد عیب و تخلل در پوشش و کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود؛ بنابراین استفاده از غلظت‌های مناسب در افزایش راندمان کاری، نقش به سزاگی دارد. مقادیر (ηp) اثرات غلظت‌های مختلف روی بازدهی بازدارنده پوشش را نشان می‌دهد، که مقدار منفی به دست آمده به منزله‌ی کاهش راندمان بازدارنده در غلظت $1/2$ درصد بنزوتریازول است. همچنین با مقایسه مشاهده می‌شود با افزودن بنزوپیازول، مقدار پتانسل E_{corr} خوردگی ابتدا افزایش و سپس به سمت مقادیر منفی شیفت پیدا می‌کند که این کاهش و افزایش نشان‌دهنده کاتدی و آندی بودن ممانعت‌کننده بنزوپیازول است. جهت نشان دادن بهتر فرایند مکانیزم ممانعت‌کننده، شماتیک آن در شکل ۵ نشان داده شده است.

عمل جایگزین شدن مولکول‌های آلی بازدارنده در فصل مشترک به جای مولکول‌های آبی است که پیشتر روی سطح فلز جذب شده‌اند، پس از جذب شدن مولکول‌های بازدارنده روی سطح فلز این مولکول‌ها مکان‌های فعال برای خوردگی را مسدود می‌کنند. جذب مولکول‌های بازدارنده عمده‌تا به برخی خواص فیزیکی و شیمیایی مولکول بازدارنده، مانند گروه‌های عاملی، عوامل ممانعت‌کننده فضایی، دانسیته الکترونی در اتم‌های الکترون دهنده و اریتال π الکترون دهنده و همچنین بار الکتریکی سطح فلز بستگی دارد [۱۵-۱۷]. غلظت‌های کمتر از مقدار بحرانی باعث می‌شود پوشش خاصیت از خود ترمیم کننده‌ی ضعیفی از خود نشان دهد، گاهی اوقات استفاده از غلظت‌های کم ممانعت‌کننده، بدتر از هنگامی است که پوشش بدون بازدارنده است. در حالت کلی، این موضوع می‌تواند به دلیل کاهش مناطق آندی نسبت به مناطق کاتدی، باعث ایجاد

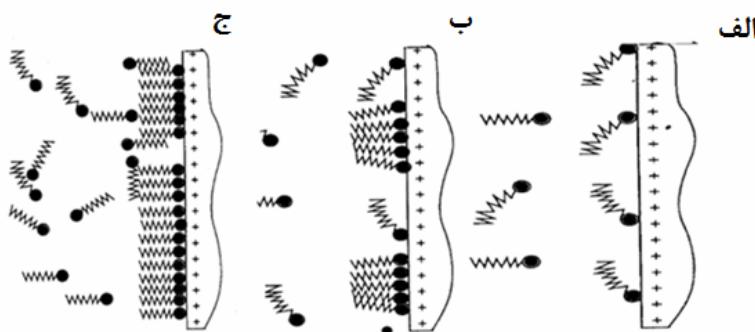


شکل ۴- منحنی پلاریزاسیون پوشش نانوکامپوزیت تیتانیا-آلومینا، بدون بازدارنده و با غلظت‌های مختلف بازدارنده بنزوپیازول بعد از ۹۶ ساعت غوطه وری در ۱/۵ درصد کلرید سدیم.



جدول ۲- پارامترهای پلاریزاسیون و راندمان بازدارنده مربوط به پوشش بدون بازدارنده و حاوی بازدارنده بنزوتریازول

نمونه	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	η_p (%)
تیتانیا-آلومینا	۰/۰۰۶۷۹۷	-۱/۶۵۸۱	۱/۶۶۸	۰/۲۷۷	-
پوشش حاوی ۱/۲ بنزوتریازول	۰/۰۰۷۱۷۸	-۱/۵۶۳۲	۱/۷۱۰	۰/۳۳۲	-۵/۶
پوشش حاوی ۳/۶ بنزوتریازول	۰/۰۰۲۵۲۳	-۱/۴۳۵۳	۰/۹۶۶	۰/۳۲۸	٪۶۲
پوشش حاوی ۴/۸ بنزوتریازول	۰/۰۰۶۷۵۸	-۱/۵۹۱۵	۱/۶۲۶	۰/۲۸۶	۰/۵۷

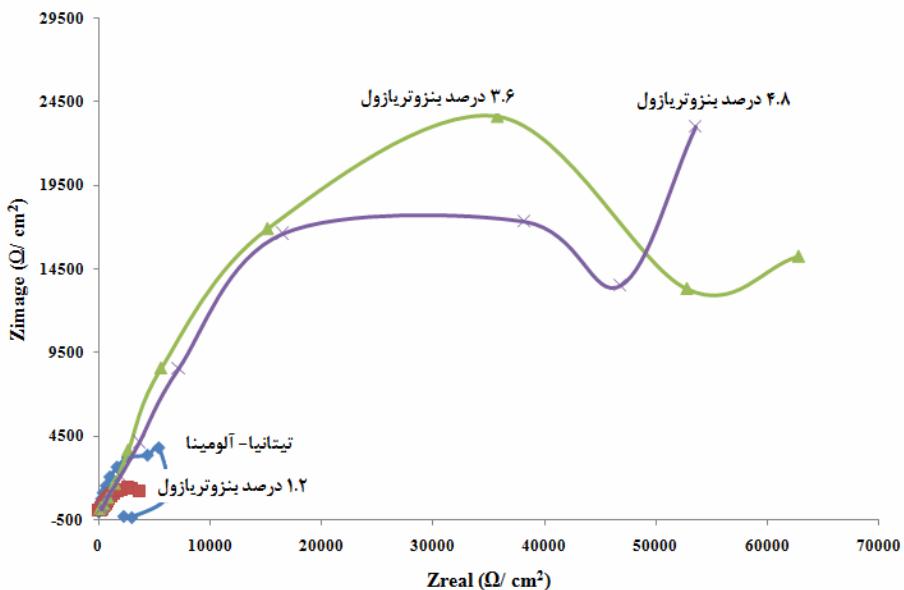
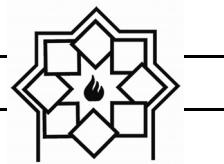


شکل ۵- شماتیک مکانیزم‌های جذب بازدارنده بر سطح فلز.

(الف) غلظت‌های پایین ب) غلظت‌های متوسط (ج) غلظت‌های زیاد [۱۷].

کامپوزیت (R_{coat}) و C_c ظرفیت خازنی پوشش بوده و بیانگر ناحیه‌ای است که پوشش در حین غوطه‌وری در محلول بدون عیب باقی مانده است و نیم‌دایره دوم (فرکانس پایین) مربوط به مقاومت در برابر انتقال بار R_p در فصل مشترک پوشش-فلز و ظرفیت خازن دولایه الکتریکی C_{dl} مربوط می‌شود. نیم‌دایره‌ها، کمان‌ها و یا حلقه‌های ایجاد شده در نمودار نایکوپیست دلایل مختلفی می‌تواند داشته باشد. منابع پیشنهادی زیادی برای این پاسخ غیر ایده‌آل امپدانس وجود دارد و کوشش‌های زیادی برای مدل‌سازی آن انجام شده است. این کمان‌ها و نیم‌دایره‌ها می‌توانند ناشی از ناهمواری‌های سطح، حفره‌دار بودن الکترود، انتقال جرم که امکان وقوع آن حتی در محیط‌های همگن نیز وجود دارد، باشد [۱۹].

در غلظت‌های کم، مولکول‌های بازدارنده که در محلول به صورت یک سر بردار هستند به شکل تک مولکولی و مجزا روی سطح قرار می‌گیرند (شکل الف)، در حالی که در غلظت‌های متوسط بصورت جزیره‌ای (شکل ب) و در غلظت‌های خیلی زیاد به صورت چند لایه (شکل ج) جذب سطح می‌شوند [۱۸]. به منظور بررسی مکانیزم بازدارندگی و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها آزمون امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد. نمودار نایکوپیست مربوط به پوشش کامپوزیت تیتانیا-آلومینا حاوی درصدهای مختلف بنزوتریازول در شکل ۶ آورده شده، این نمودار شامل یک نیم‌دایره در فرکانس‌های بالا و یک نیم‌دایره در فرکانس‌های پایین است. نیم‌دایره اول (فرکانس بالا) مربوط به مقاومت پوشش، در برابر نفوذ الکترولیت به پوشش



شکل ۶- نمودار نایکویست مربوط به پوشش تیتانیا-آلومینا در حضور غلظت‌های مختلف بنزوتزیازول و عدم حضور بنزوتزیازول.

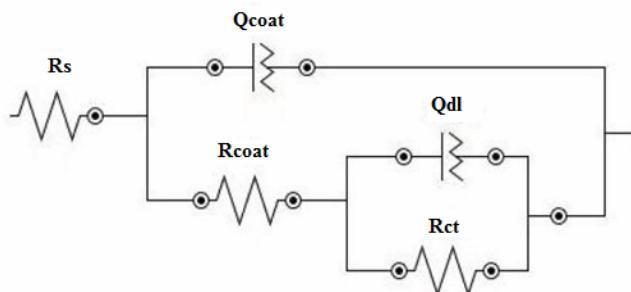
است. بعضی از محققان رفتار القایی را به واکنش‌گرهای جذب شده نسبت داده‌اند [۲۰]. همچنین در پوشش‌های حاوی $\frac{3}{6}$ و $\frac{4}{8}$ درصد بنزوتزیازول در فرکانس‌های پایین شامل یک نیم‌دایره بزرگ است که بیانگر مقاومت بالای پوشش و کنترل آن توسط فرآیند نفوذ یون‌های خورنده است، در مورد سیستم‌های تحت کنترل فرایند نفوذ باید گفت سرعت یک واکنش الکتروشیمیابی می‌تواند شدیداً تحت کنترل نفوذ واکنش‌گرهای به سمت الکترود و یا محصولات واکنش از سطح الکترود به طرف محلول قرار گیرد. این امر اغلب هنگامی روی می‌دهد که گونه‌ها از داخل یک فیلم باید به سمت سطح الکترود منتشر شود البته قبل ذکر است که هرگاه نفوذ به طور کامل مکانیسم واکنش الکتروشیمیابی را تحت تاثیر خود قرار دهد امپدانس و ابرگ به وجود می‌آید. امپدانس و ابرگ معمولاً در سیستم‌های

مدار معادل الکتریکی پوشش‌های تیتانیا-آلومینا در شکل ۷ نشان داده شده و نتایج آن به طور خلاصه در جدول ۳ آورده شده است. R_s مقاومت محلول، R_{coat} مقاومت الکتریکی پوشش، Q_{coat} المان فازی ثابت است (CPE) که دارای دو پارامتر n و Y_0 می‌باشد که پارامتر Y_0 میزان هدایت الکتریکی سیستم و n پارامتر ناهمگنی لایه است مقدار n بین صفر و یک است و هر چه به ۱ نزدیک‌تر می‌شود رفتار المان فازی ثابت بیشتر به رفتار خازن خالص نزدیک می‌شود. R_p بیانگر مقاومت انتقال بار الکتریکی و C_{dl} ظرفیت خازنی لایه دوگانه و بیانگر رفتار فصل مشترک فلز-پایه با پوشش است. در پوشش‌های تیتانیا-آلومینا و تیتانیا-آلومینا-۱/۲ درصد بنزوتزیازول، در فرکانس‌های پایین یکسری حلقه‌های القایی ایجاد شده، که علت عدمه توضیح رفتار القایی فرکانس پایین، فرایند جذب در سطح الکترود



بازدارنده و نمونه حاوی $1/2$ درصد بنزوتریازول نیز بازدارنده روی سطح جذب شده است ولی فیلم محافظت تشکیل شده به علت غلظت نامناسب بازدارنده از مقاومت کمی برخوردار است. در این حالت تنها سیستم تحت کنترل سینیتیک واکنش‌گرها است. قطر دایره‌ها نشان‌دهنده مقاومت پلاریزاسیون و مقاومت در برابر خوردگی است. همان‌طور که از نمودار نایکوئیست بهوضوح پیداست نمونه‌های حاوی $3/6$ و $4/8$ درصد بنزوتریازول مقاومت پلاریزاسیون بیشتری (قطر بیشتر) نسبت به نمونه‌ی بدون بازدارنده و نمونه‌ی حاوی $1/2$ درصد بنزوتریازول دارا هستند، که این مساله اثرباری مثبت بازدارنده خوردگی را نشان می‌دهد.

خوردگی یا هنگام وقوع واکنش اکسایش - کاهش به صورت عمیق در داخل حفره‌های روی یک الکترود حفره‌دار مشاهده می‌شود. در یک واکنش الکتروشیمیابی تحت نفوذ جریان نسبت به پتانسیل اعمالی 45 درجه اختلاف فاز (خارج از فاز) دارد [۲۰]. لازم به ذکر است که در این پژوهش به دلیل عدم کنترل کامل فرایند توسط نفوذ، از محاسبه مقاومت واربرگ صرفنظر شده است. در واقع در مدت زمان 96 ساعت غوطه‌وری ممانعت‌کننده‌ها در غلظت‌های $3/6$ و $4/8$ درصد روی سطح فلز جذب شده‌اند و یک فیلم محافظت تشکیل شده است که از نفوذ یون‌های خورنده به سطح فلز جلوگیری می‌کند؛ اما در نمونه بدون



شکل ۷- مدار معادل الکتریکی استفاده شده برای پوشش‌های کامپوزیتی تیتانیا-آلومینیا بدون و حاوی درصدهای مختلف بنزوتریازول.

جدول ۳- نتایج داده‌های امپدانس نمونه‌ها بعد از 96 ساعت غوطه‌وری در محلول $5/3$ % کلرید سدیم.

نمونه	۹۶ ساعت (روز) غوطه‌وری					
	Qcoat (S. s ⁿ .cm ⁻²)	Rcoat (Ω.cm ²)	n _{coat}	R _{ct} (Ω.cm ²)	C _{dll} (S. s ⁿ .cm ⁻²)	n _{dl}
تیتانیا-آلومینیا	۹/۱	۴۱۶۰	۰/۷۵	۴۱۶۰	۵/۵	۰/۶۱
تیتانیا-آلومینا- $1/2$ درصد بنزوتریازول	۱۵/۱	۳۳۸۸	۰/۶۳	۳۳۸۸	۱۴/۹	۰/۳۲
تیتانیا-آلومینا- $3/6$ درصد بنزوتریازول	۳/۷	۴۶۱۰۰	۰/۸۷	۴۶۱۰۰	۱/۵۱	۰/۸۲
تیتانیا-آلومینا- $4/8$ درصد بنزوتریازول	۳/۸	۴۳۰۰۰	۰/۷۹	۴۳۰۰۰	۱/۵۲	۰/۸۰



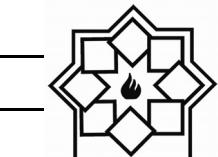
- 2024," Materials Research, vol. 16, pp. 1315-1324, 2013.
- [2] L. Fedrizzi, W. Fürbeth, and F. Montemor, Self-healing Properties of New Surface Treatments (EFC 58): Institute of Materials. Minerals and Mining, 2011.
- [3] C. Shan, X. Hou, and K.-L. Choy, "Corrosion resistance of TiO_2 films grown on stainless steel by atomic layer deposition," Surface and Coatings Technology, vol. 202, pp. 2399-2402, 2008.
- [4] D. Zare-Hosseini-abadi, A. Ershad-Langroudi, and A. Rahimi, "Preparation of anatase nanoparticles thin film coatings by sol-gel method at low temperature and investigation of their photocatalytic activities," J. Color Sci. Technol, vol. 3, pp. 121-129, 2009.
- [5] A. Jenie, D. S. Kusuma, A. Kristiani, J. A. Laksmono, and S. Tursiloadi, "Preparation and characterization of sulfated titania catalysts for the isomerisation of citronellal," International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS, vol. 10, pp. 5-10, 2010.
- [6] A. A. Habibpanah, S. Pourhashem, and H. Sarpoolaky, "Preparation and characterization of photocatalytic titania-alumina composite membranes by sol-gel methods," Journal of the European Ceramic Society, vol. 31, pp. 2867-2875, 2011.
- [7] H. Nakabayashi, "Properties of Acid Sites on TiO_2-SiO_2 and $TiO_2-Al_2O_3$ Mixed Oxides Measured by Infrared Spectroscopy," Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 65, pp. 914-916, 1992.
- [8] G. C. Yang and C.-J. Li, "Preparation of tubular TiO_2/Al_2O_3 composite membranes and their performance in electrofiltration of oxide-CMP wastewater," Desalination, vol. 200, pp. 74-76, 2006.
- [9] H. Vaghari, Z. Sadeghian, and M.

۴- نتیجه‌گیری

گستردگی و پهن شدن منحنی XRD دلالت بر آمورف بودن پوشش‌های کامپوزیتی نانوساختار پایه تیتانیا-آلومینا دارد. پوشش هیبریدی حاوی بنزوتربیازول در حین تماس با نواقص همانند ترک‌ها، حفره‌ها از حلقه‌های زنجیره‌ای خود خارج شده و شروع به واکنش با اکسیژن محیط و کاهش درصد نواقص نموده، در نتیجه از انجام واکنش ما بین محلول و زمینه آلومینیومی جلوگیری می‌نماید. از مقایسه تصاویر AFM و FESEM و همچنین مقایسه داده‌های مربوط به پلاریزاسیون، پوشش حاوی $1/2$ درصد بنزوتربیازول نسبت به پوشش حاوی $4/6$ درصد بنزوتربیازول ساختار و مورفولوژی بهتر اما مقاومت به خوردگی کمتر است و پوشش حاوی $3/6$ درصد بنزوتربیازل علاوه بر ساختار و مورفولوژی مناسب، مقاومت به خوردگی خوبی هم دارد. مقادیر E_{corr} و مقادیر $(\eta p)_{corr}$ نشان می‌دهد که افزایش بنزوتربیازل در غلظت $1/2$ درصد اثر منفی و در غلظت‌های $3/6$ و $4/8$ درصد بنزوتربیازول اثر مشتبی بر روی بهبود راندمان بازدارندگی و مقاومت به خوردگی پوشش دارد و حداقل راندمان بازدارندگی بنزوتربیازول در غلظت $3/6$ درصد، 62 درصد است. همچنین تغییرات E_{corr} نشان دهنده عملکرد بنزوتربیازول به عنوان یک ممانع کننده کاتدی-آندی است.

مراجع

- [1] G. R. Salazar-Banda, K. I. B. Eguiluz, A. J. Motheo, and S. A. S. Machado, "Environmentally friendly sol-gel-based anticorrosive coatings on aluminum alloy



- [18] M. Migahed, M. Abd-El-Raouf, A. Al-Sabagh, and H. Abd-El-Bary, "Effectiveness of some non ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields," *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 4683-4689, 2005.
- [19] C. Schiller and W. Strunz, "The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models," *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 3619-3625, 2001.
- [20] M. O'Rourke, N. Duffy, R. D. Marco, and I. Potter, "Electrochemical impedance spectroscopy—a simple method for the characterization of polymer inclusion membranes containing Aliquat 336," *Membranes*, vol. 1, pp. 132-148, 2011.
- Shahmiri, "Investigation on synthesis, characterisation and electrochemical properties of $TiO_2-Al_2O_3$ nanocomposite thin film coated on 316L stainless steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, pp. 5414-5421, 2011.
- [10] S. Tursiloadi, H. Imai, and H. Hirashima, "Preparation and characterization of mesoporous titania-alumina ceramic by modified sol-gel method," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 350, pp. 271-276, 2004.
- [11] C. G. Dariva and A. F. Galio, "Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications," *Developments in Corrosion Protection*, InTech, 2014.
- [12] A. Shanaghi, P. K. Chu and H. Moradi, "Effect of inhibitor agents addition on corrosion resistance performance of titania sol-gel coatings applied on 304 stainless steel," *Surface Review and Letters*, Inpress, 2016.
- [13] R. Dannenberg and P. Greene, "Reactive sputter deposition of titanium dioxide," *Thin Solid Films*, vol. 360, pp. 122-127, 2000.
- [14] M. Groner, J. Elam, F. Fabreguette, and S. M. George, "Electrical characterization of thin Al_2O_3 films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates," *Thin Solid Films*, vol. 413, pp. 186-197, 2002.
- [15] J. Aljourani, M. Golozar, and K. Raeissi, "The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives," *Materials chemistry and physics*, vol. 121, pp. 320-325, 2010.
- [16] K. Khaled, "The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 2493-2503, 2003.
- [17] J. Aljourani, K. Raeissi, and M. Golozar, "Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution," *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 1836-1843, 2009.