فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۵، شماره‌ی ۳، پاییز ۱۳۹۵

بهبود رفتار خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ به‌وسیله 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

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

چکیده:

در تحقیق حاضر پوشش نانو ساختار کامپوزیتی پایه سرامیکی تیتانیا- آلومینا با درصدهای مختلف بنزوتریازول شامل ۱/۲٪، ۳/۶٪، ۴/۸٪، توسط فرایند سل- ژل سنتز و سپس توسط تکنیک غوطه‌وری بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال گردید. رفتار فازی، ساختاری و مورفولوژی سطح به وسیله آزمون‌های XRD، FESEM، AFM و رفتار خوردگی، در محلول حاوی ۳/۵ درصد نمک طعام، توسط آزمون پلاریزاسیون و طیف بینی امپدانس 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 ۰/۰۰۶۷۹۷mA به ۰/۰۰۲۵۲۳mA کاهش می‌یابد. این کاهش نرخ خوردگی بیانگر بازده ۶۷ درصد است. همچنین نتایج، یکنواختی و همگنی پوشش و افزایش مقاومت به خوردگی آلومینیوم را، به‌دلیل رها شدن ممانعت‌کننده‌های بنزوتریازول، به‌خصوص در غلظت ۳/۶ درصد بنزوتریازول، نشان داد.

۱- مقدمه

آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به دلیل استحکام بالا و دانسیته کم و مقاومت به سایش بالا، به‌طور گسترده در صنایع مختلف از جمله هوافضا استفاده می‌شود؛ اما متأسفانه این آلیاژ در برابر خوردگی بین‌دانه‌ای و خوردگی تنشی ضعیف عمل می‌کند. وجود عنصر آلیاژی مس مسئول ایجاد حساسیت به خوردگی موضعی در آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ است[۱]. حفاظت از خوردگی سطوح آلومینیوم ۲۰۲۴ توسط تشکیل لایه‌هایی بر پایه کرومات به‌عنوان 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 خطرناک در محیط می شود[۲,۱]. بخاطر مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش بالا در سرامیک‌ها، از آن‌ها به‌عنوان پوشش‌هایِ محافظ استفاده می‌شود[۳]. تکنیک سل ژل، به‌دلیل هزینه پایین، ساده بودن تکنیک، و امکان پوشش‌دهی اشکال پیچیده به‌صورت یکنواخت و امکان کنترل میکروساختار،

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]

به‌طور گسترده برای تولید و اماده سازی پوشش‌های سرامیکی روی سطح فلزات استفاده می‌شود. از طرفی محققان زیادی پوشش‌های تیتانیا و آلومینا را به‌عنوان پوشش‌های محافظ خوردگی معرفی کرده‌اند. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم علاوه بر اینکه می‌تواند خاصیت ضد خوردگی را در پوشش بهبود دهد دارای خاصیت فوتوکاتالیستی نیز است که این خاصیت تاثیر قابل توجهی در کاهش خوردگی اتمسفری دارد[۴]. اگر چه تیتانیا به‌عنوان یک ماده موثر برای کاربردهای جداسازی و فعالیت‌های کاتالیستی شناخته شده است اما مساحت سطح پایین و ناپایداری این ساختار در دمای بالا (مثلا بی‌ثباتی 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 تیتایم را با سایر اکسیدها ترکیب کردند[۶،۵]. آلومینا (تولید شده به روش سل ژل) از نظر ساختاری، پایدار و مساحت سطح ویژه بیشتری دارد[۸،۷]، به‌علاوه اکثر محققان، پوشش‌های تیتانیا و آلومینا را به‌عنوان پوشش‌های محافظت‌کننده خوردگی معرفی کرده‌اند[۹]. آلومینا مقاومت به سایش و اکسایش خوبی دارد که مقاومت به خوردگی عالی را فراهم کند [۱۰،۹]. اما مکانیزم حفاظتی این پوشش‌ها تا زمانی است که پوشش دچار عیب نشده باشد و به محض ایجاد کوچک‌ترین عیب دچار خوردگی می‌شوند به‌ویژه ترک‌های ریز که منشا داخلی دارند و با چشم دیده نمی‌شوند، می‌توانند رشد کنند و باعث تخریب سازه‌ی فلزی شوند. استفاده از ممانعت کننده‌ها برای بهبود خواص ضد خوردگی پوشش‌ها و ایجاد حفاظت از خوردگی فعال می‌تواند راهگشای خوبی باشد. از طرفی 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 به‌عنوان مواد اولیه برای آماده سازی سل‌ها استفاده گردید.

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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]

استفاده از مخلوط آب دی یونیزه و اتانول، واکنش‌های 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 استواستات 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 به‌صورت قطره‌ای اضافه و محلول به‌مدت ۶۰ دقیقه همزده شد. بعد از آن رفلاکس به‌مدت ۲ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد تا سل شفاف و پایدار، ایجاد شود.

محلول ۳ (سل حاوی ممانعت‌کننده): در این قسمت سه سل با درصدهای مختلف بنزوتریازول آماده شد که شامل ۱/۲، ۳/۶ و ۴/۸ گرم بنزوتریازول است. برای تهیه سل اول حاوی ۱/۲ درصد بنزوتریازول، ابتدا ۱/۲ درصد بنزوتریازول را به اتانول (۴۰ درجه سانتی گراد) با نسبت مناسب اضافه و سپس اسید نیتریک را با اندازه مناسب اضافه کرده و به‌مدت ۴۵ دقیقه همزدن صورت گرفت. برای تهیه دو سل دیگر، مشابه آنچه گفته شد عمل می‌کنیم با این تفاوت که به جای ۱/۲ درصد بنزوتریازول، ۳/۶ و ۴/۸ 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، ۸۰٪ از محلول تیتانیا (محلول ۱) با ۲۰٪ از محلول آلومینا (محلول ۱) به مدت ۴۵ دقیقه هم‌زده شد، سپس عامل تری متوکسی‌سیلان به‌عنوان عامل کپسوله کننده اضافه گردید و بعد از آن محلول اماده شده‌ی بنزوتریازول که سه محلول با درصدهای مختلف بنزوتریازول بود اضافه شد، سپس به مدت ۱۵۰ دقیقه هم زدن صورت گرفت و به‌مدت ۲۴ ساعت پیرسازی انجام شد. در نهایت، محلول نهایی برای پوشش، شامل ۴ محلول بود که سه تای آن‌ها حاوی درصدهای مختلف بنزوتریازول و یک محلول بدون بنزوتریازول بود.

بعد از آماده‌سازی سطحی نمونه‌ها (سنباده‌زنی، پولیش‌کاری و تمیزکاری در الکل و استون)، اعمال پوشش‌دهی توسط فرایند غوطه‌وری بوسیله‌ی دستگاه مدل dp1200s ساخت شرکت فنی ایرمان تک سپاهان، با سرعت ورود و خروج ۲۵ mm/ min روی سطح زیر لایه انجام گرفت، سپس نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در هوا خشک شدند، اعمال پوشش به دفعات تکرار شد تا پوشش مناسب اعمال گردد. برای به‌دست آمدن فیلم محافظ چگال، نمونه‌های پوشش داده شده تحت عملیات حرارتی به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.

خواص فازی، ساختاری و خوردگی آن به‌ترتیب توسط XRD (Unisantis XMD300)، FESEM (مدل 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 Image j استفاده شد.)، به منظور بررسی توپوگرافی سطح از AFM (مدل Full plus ساخت شرکت آرا پژوهش و اسکن AFM در حالت تماسی با روبش‌گری از جنس سیلیکون) و منحنی پلاریزاسیون تافلی و طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی (توسط دستگاه پتانسیواستات–گالوانواستات IVIUMSTAT همراه با نرم‌افراز

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

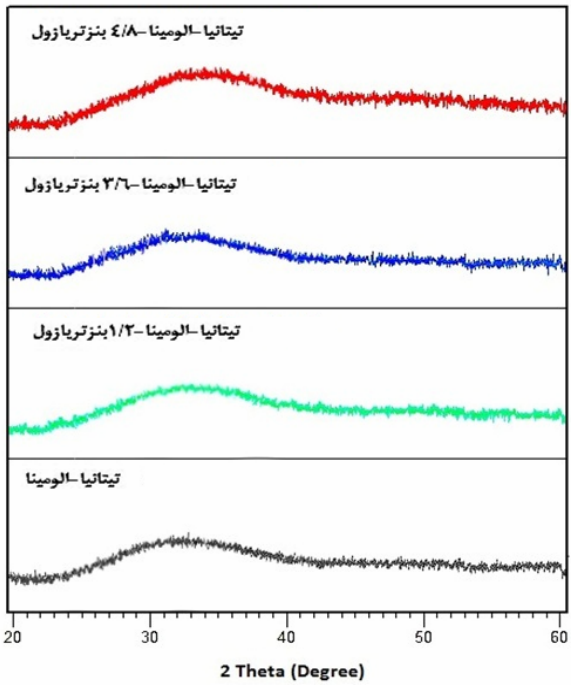
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]

IVIUMSOFT و ZView امپـدانس الکتروشـیمیایی در محـدوده فرکـانس ۱۰mHz تـا ۱۰۰ kHz و آزمـایش پلاریزاسیون در محدوده ۷۰۰mV- تا ۱۰۰۰mv نسبت بـه پتانسیل مدار باز و با سرعت روبـش ۰/۰۰۱V/S در محلـول ۳/۵ درصد وزنی NaCl) ارزیابی شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ وجود نواحی بلوری درون فیلم کامپوزیتی توسـط منحنی‌های XRD نـشان داده شـده اسـت. پهـن شـدن و گستردگی منحنی دلالت بر آمـورف بـودن سـاختار پوشـش دارد. با توجه به اینکه دمای عملیات حرارتی انتخاب شده در این تحقیق ۱۵۰ درجه سـانتی‌گـراد و دمـای بلـوری شـدن تیتانیا حدود ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد [۱۳] و دمای بلوری شدن آلومینا حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد [۱۴]، می‌تـوان گفت نباید انتظار بلوری شدن داشت.

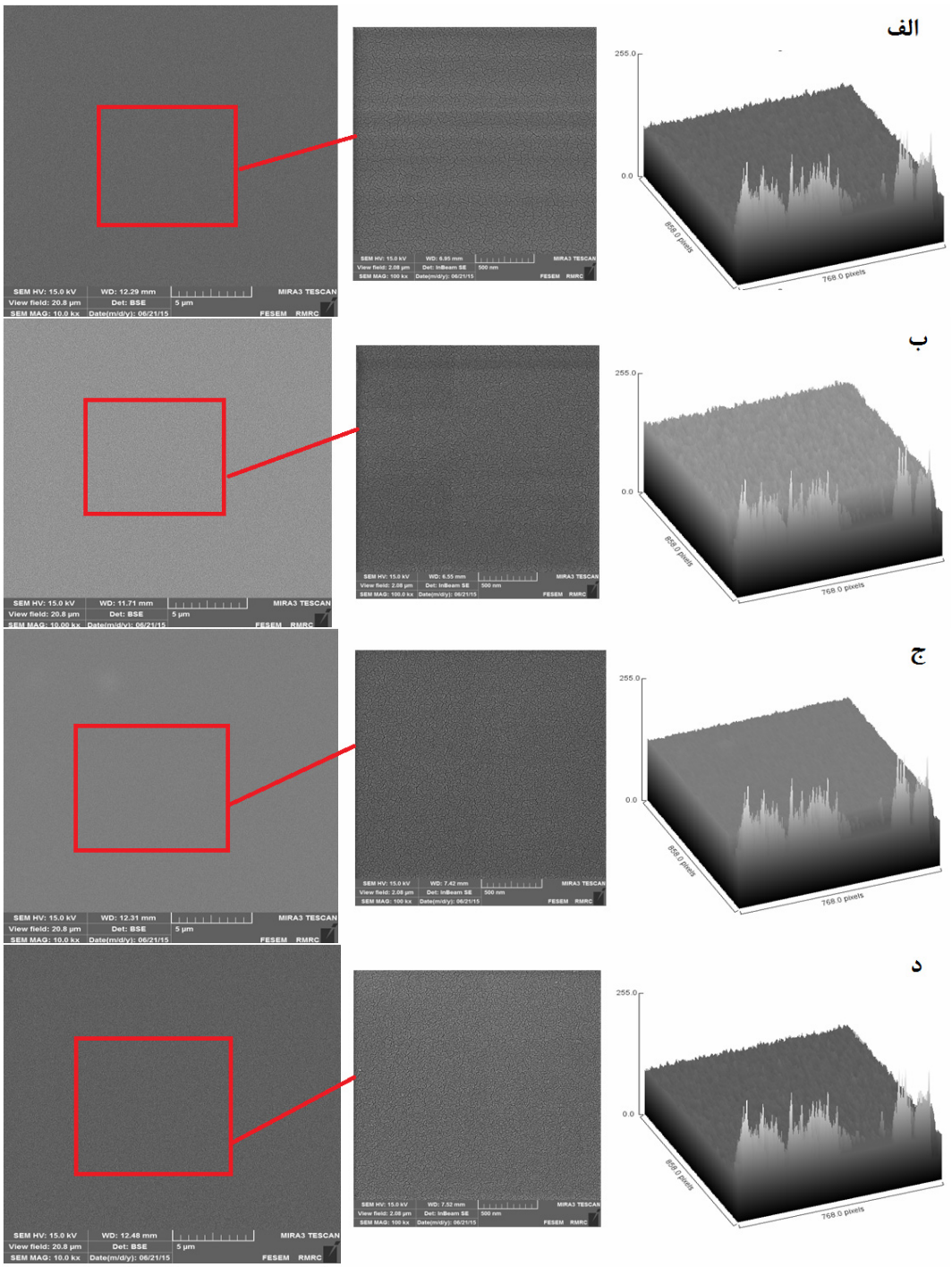
شکل ۲ تصاویر به دسـت آمـده از آزمـون FESEM در دو بزرگنمایی ۱۰/۰۰۰ و ۱۰۰/۰۰۰ را نشان می‌دهد که مطابق تصاویر در بزرگنمایی ۱۰/۰۰۰ نشان دهنده‌ی پوشش کـاملا نانو ساختار و تقریبا همگـن مـی‌باشـد. مورفولـوژی پوشـش نمونه‌های حاوی بنزوتریازول نسبت به نمونـه‌ای کـه بـدون بنزوتریـازول اسـت همگـن‌تـر و همـوارتر اسـت. در واقـع بنزوتریازول باعث کاهش چسبندگی ذرات به یکـدیگر شـده است. تـصویری کـه از همـین پوشـش‌هـا در بـزرگ‌نمـایی ۱۰۰/۰۰۰ گرفته شده حاوی کانـال‌هـا و میکـروتـرک‌هـای ریزی اسـت، در واقـع نـانو ذرات بـه‌هـم چـسبیده و باعـث تشکیل این نـوع مورفولـوژی شـده‌انـد، ایـن ذرات بـه‌طـور ضعیفی به هم متصل شده‌اند و کانال‌هـا و نـواحی سـطحی ایجاد کرده‌انـد کـه باعـث جـذب بازدارنـده‌هـای خـوردگی می‌شـود. تـرک خـوردگی پوشـش‌هـا را مـی‌تـوان بخـاطر تنش‌های انقباضی ناشی از عملیات حرارتی و تبخیـر حـلال دانست. اگر چه وجود ترک‌ها در سطحِ پوشش می‌توانـد بـه افزایش نرخ خـوردگی کمـک کنـد، امـا میـزان بیـشتری از بنزوتریازول می‌تواند در این ترک‌ها ذخیره شود و اثـر منفـی مقاومت به خوردگی را جبران کند.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه x پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیا-آلومینا با درصدهای مختلف بنزوتریازول.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]



شکل ۲- نمونه‌های پوشش‌داده شده با درصدهای مختلف بنزوتریازول در بزرگ‌نمایی 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-۱/۲ درصد بنزوتریازول. ج- پوشش تیتانیا-آلومینا-۳/۶ بنزوتریازول. د- پوشش تیتانیا-آلومینا-۴/۸ بنزوتریازول.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

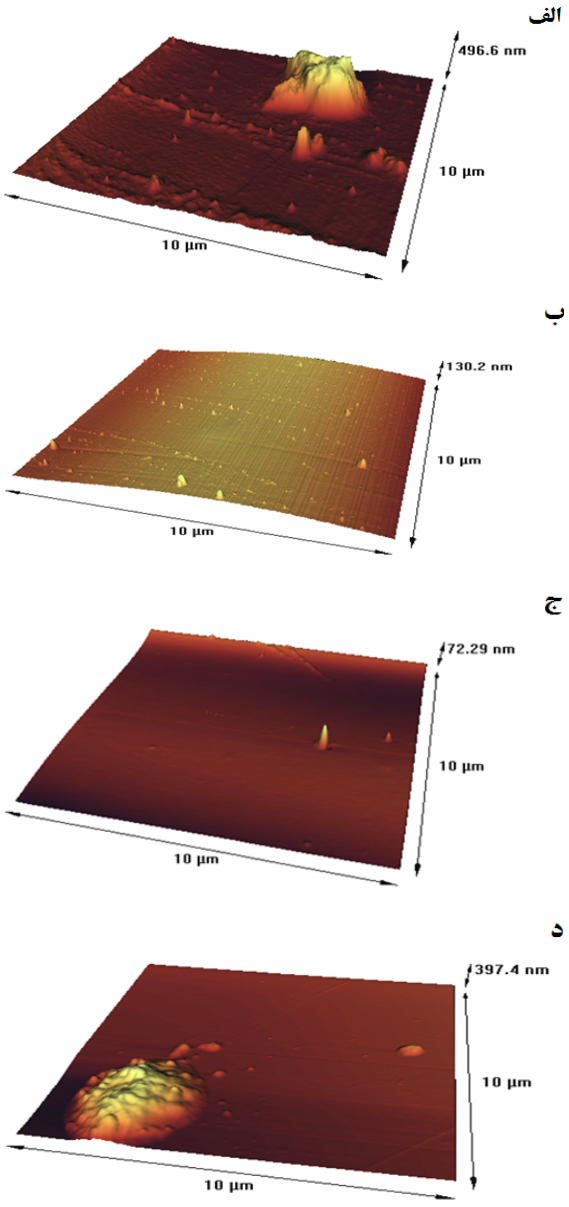
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]

به‌طور کلی افزودن ۱/۲ درصد بنزوتریازول باعث پـر شـدن ترک‌ها در سطح پوشش شده و ساختار همگن‌تری نسبت به نمونه‌ای بدون بنزوتریازول ایجاد نموده اسـت؛ همچنـین بـا افزودن ۳/۶ درصد بنزوتریازول همان‌طـور کـه در شـکل ۲ مشاهده می‌شود ساختار نمونه همگن‌تر و ترک‌های بیشتری توسط بنزوتریازول ترمیم شده‌اند کـه ایـن ناشـی از غلظـت مناسـب ممانعـت‌کننـده و توزیـع یکنواخـت آن در سـاختار پوشش است؛ اما حضور ۴/۸ درصد بنزوتریـازول در پوشـش سطح، منجر به ایجاد ناهمگنی در سطح پوشش گردیده، که این به‌علت افزایش بیش از حد ممانعت کننده همراه با ایجاد عیب در ساختار پوشش می‌باشد.

به‌منظور بررسی دقیق تر و کسب اطلاعات بیشتر از خـواص سـطحی پوشـش، از میکروسـکوپ نیـروی اتـم (AFM) استفاده شد، که تـصاویر آن در شـکل ۳ نـشان داده شـده و داده‌های مربوط به زبری سطح به‌طور خلاصـه در جـدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- پارامتر زبری سطح (Ra) به‌دست آمده از تصاویر AFM برای پوشش‌ها.

Ra(nm)	نمونه
۲۰/۷۸	تیتانیا–آلومینا
۰/۱۳۲۵	تیتانیا–آلومینا– ۱/۲ بنزوتریازول
۰/۰۲۹۵۴	تیتانیا–آلومینا– ۳/۶ بنزوتریازول
۰/۱۹۱۹	تیتانیا–آلومینا– ۴/۸ بنزوتریازول



شکل ۳- تصاویر AFM الف) پوشش تیتانیا-آلومینا. ب) پوشش تیتانیا-آلومینا حاوی ۱/۲ درصد بنزوتریازول. ج) پوشش تیتانیا-آلومینا حاوی ۳/۶ بنزوتریازول. د) پوشش تیتانیا-آلومینا حاوی ۴/۸ بنزوتریازول.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]

نقشه توزیع ذرات تیتانیا- آلومینا در سطح پوشش کامپوزیت در شکل ۳-الف آورده شده، که زمینه به رنگ سیاه و آلومینا به‌صورت رنگی نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیا-آلومینا، توزیع نسبتا 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 نظیر استحکام و چسبندگی پوشش را تحت تاثیر قرار دهد. لذا توزیع یکنواخت ذرات در فاز زمینه یک امر ضرری است. با افزودن بنزوتریازول همان‌طور که مشاهده می‌شود (شکل ب-د)، پوشش همگن‌تر و توزیع ذرات یکنواخت تر می‌گردد در واقع می‌توان گفت اضافه کردن بنزوتریازول 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 ایده‌ال) در جدول ۱ نیز این موضوع را تایید می‌کند. در واقع کمیت زبری سطح می‌تواند چگونگی واکنش یک شی واقعی، با محیط اطرافش را پیش گویی کند، به‌طوری‌که بالا بودن مقدار زبری و ناهمواری، سطح را برای ایجاد ترک‌ها و تخریب لایه آماده 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 ۳/۶ درصد بنزوتریازول است و افزودن بیشتر از این مقدار همان‌طور که دیده می‌شود در غلظت ۴/۸ باعث کاهش چسبندگی می‌گردد. در واقع 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 ۱/۲، ۳/۶، ۴/۸ بنزوتریازول بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ 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 به‌دست آمد. راندمان بازدارندگی ($\eta p\%$) را می‌توان به‌وسیله رابطه (۱) نمایش داد.

$$\eta p(\%)=\{(i^0_{corr}-i_{corr})/i^0_{corr}*\}100 \qquad (۱$$

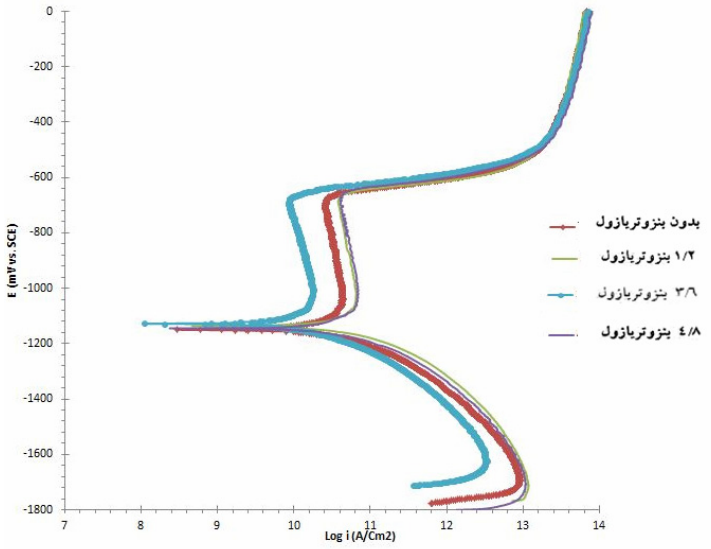
که در آن i_{corr} چگالی جریان در حضور بازدارنده و i^0_{corr} چگالی جریان بدون حضور بازدارنده است که در جدول ۲ آورده شده است [۱۴].

منحنی پلاریزاسیون (شکل ۴) و داده‌های به‌دست آمده از جدول ۲ نشان می‌دهد، پوشش حاوی ۳/۶ و ۴/۶ درصد بنزوتریازول شدت جریان خوردگی کمتری نسبت به پوشش بدون ممانعت‌کننده دارد. در واقع پوشش حاوی ۳/۶ بنزوتریازول به‌دلیل غلظت مناسب مکان‌های خوردگی بیشتری را مسدود و منجر به افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. در حالی‌که افزودن ۱/۲ درصد بنزوتریازول تاثیر منفی روی افزایش مقاومت به خوردگی دارد و پوشش شدت جریان خوردگی بیشتری را نسبت نمونه‌ی بدون بنزوتریازول 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]

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 عمدتا به برخی خواص فیزیکی و شیمیایی مولکول بازدارنده، مانند گروه‌های عاملی، عوامل ممانعت‌کننده فضایی، دانسیته الکترونی در اتم‌های الکترون دهنده و اربیتال 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 کنندگی 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 به‌دلیل کاهش مناطق آندی نسبت به مناطق کاتدی، باعث ایجاد خوردگی حفره‌ای و یا به‌دلیل 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 سزایی دارد. مقادیر (ηp) اثرات غلظت‌های مختلف روی بازدهی بازدارندگی پوشش را نشان می‌دهد، که مقدار منفی به‌دست آمده به منزله‌ی کاهش راندمان بازدارندگی در غلظت ۱/۲ درصد بنزوتریازل است. همچنین با مقایسه Ecorr مشاهده می‌شود با افزودن بنزویازول، مقدار پتانسل خوردگی ابتدا افزایش و سپس به سمت مقادیر منفی شیفت پیدا می‌کند که این کاهش و افزایش نشان‌دهنده‌ی کاتدی و آندی بودن ممانعت‌کننده‌ی بنزوتریازول است. جهت نشان دادن بهتر فرایند مکانیزم ممانعت‌کننده، شماتیک آن در شکل ۵ نشان داده شده است.



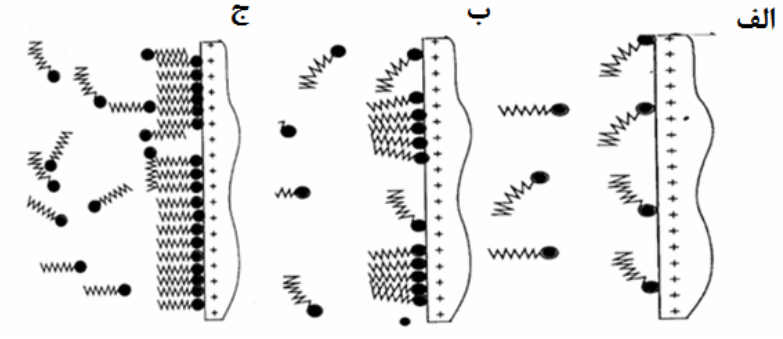
شکل ۴- منحنی پلاریزاسیون پوشش نانوکامپوزیتیت تیتانیا-آلومینا، بدون بازدارنده و با غلظت‌های مختلف بازدارنده بنزوتریازول بعد از ۹۶ ساعت غوطه وری در ۱/۵ درصد کلرید سدیم.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]

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)	βa (V/ dec)	βc(V/ dec)	ηp(٪)
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



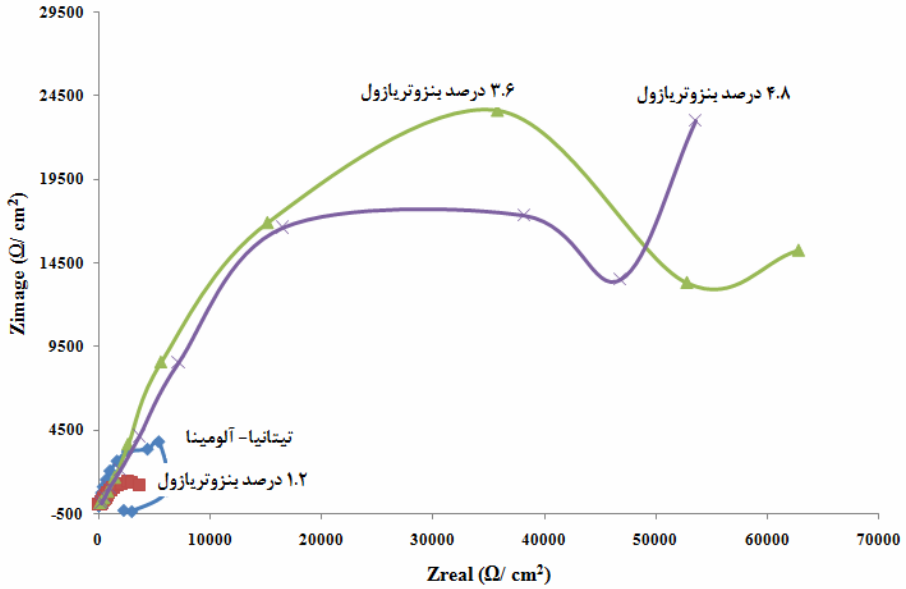
شکل ۵- شماتیک مکانیزم‌های جذب بازدارنده بر سطح فلز.

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

در غلظت‌های کم، مولکول‌های بازدارنده که در محلول به‌صورت یک سر باردار هستند به شکل تک مولکولی و مجزا روی سطح قرار می‌گیرند (شکل الف)، در حالی‌که در غلظت‌های متوسط بصورت جزیره‌ای (شکل ب) و در غلظت‌های خیلی زیاد به‌صورت چند لایه (شکل ج) جذب سطح می‌شوند [۱۸]. به‌منظور بررسی مکانیزم بازدارندگی و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها آزمون امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد. نمودار نایکویست 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 نیم دایره در فرکانس‌های پایین است. نیم‌دایره اول (فرکانس بالا) مربوط به مقاومت پوشش، در برابر نفوذ الکترولیت به پوشش 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 Rp در فصل مشترک پوشش- فلز و ظرفیت خازن دولایه الکتریکی Cdl مربوط می‌شود. نیم‌دایره‌ها، کمان‌ها و یا حلقه‌های ایجاد شده در نمودار نایکویست دلایل مختلفی می‌تواند داشته باشد. منابع پیشنهادی زیادی برای این پاسخ غیر ایده‌ال امپدانس وجود دارد و کوشش‌های زیادی برای مدل‌سازی آن انجام شده است. این کمان‌ها و نیم‌دایره‌ها می‌تواند ناشی از ناهمواری‌های سطح، حفره‌دار بودن الکترود، انتقال جرم که امکان وقوع آن حتی در محیط‌های همگن نیز وجود دارد، باشد [۱۹].

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]



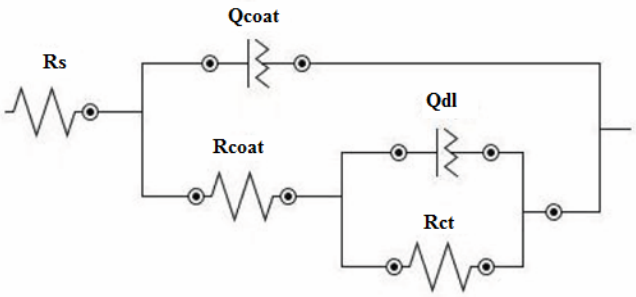
شکل ۶- نمودار نایکویست مربوط به پوشش تیتانیا-آلومینا در حضور غلظت‌های مختلف بنزوتزیازول و عدم حضور بنزوتریازول.

مدار معادل الکتریکی پوشش‌های تیتانیا- آلومینا در شکل ۷ نشان داده شده و نتایج آن به‌طور 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 Y0 می‌باشد که پارامتر Y0 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 بنزوتریازول، در فرکانس‌های پایین یکسری حلقه‌های القایی ایجاد شده، که علت عمده توضیح رفتار القایی فرکانس پایین، فرایند جذب در سطح الکترود است. بعضی از محققان رفتار القایی را به واکنش‌گرهای جذب‌شده نسبت داده‌اند [۲۰]. همچنین در پوشش‌های حاوی ۳/۶ و ۴/۸ درصد بنزوتریازول 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 الکتروشیمیایی می‌تواند شدیدا تحت کنترل نفوذ واکنش‌گرها به سمت الکترود و یا محصولات واکنش از سطح الکترود به طرف محلول قرار گیرد. این امر اغلب هنگامی روی‌می‌دهد که گونه‌ها از داخل یک فیلم باید به سمت سطح الکترود منتشر شود البته قابل ذکر است که هرگاه نفوذ به‌طور کامل مکانیسم واکنش الکتروشیمیایی را تحت تاثیر خود قرار دهد امپدانس واربرگ به وجود می‌آید. امپدانس واربرگ معمولا در سیستم‌های

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]

خوردگی یا هنگام وقوع واکنش اکسایش- کاهش به‌صورت عمیق در داخل حفره‌های روی یک الکترود حفره‌دار مشاهده می‌شود. در یک واکنش الکتروشیمیایی تحت نفوذ، جریان نسبت به پتانسیل اعمالی ۴۵ درجه اختلاف فاز (خارج از فاز) دارد [۲۰]. لازم به ذکر است که در این پژوهش به‌دلیل عدم کنترل کامل فرایند توسط نفوذ، از محاسبه مقاومت واربرگ صرفنظر شده است. در واقع در مدت زمان ۹۶ ساعت غوطه‌وری ممانعت‌کننده‌ها در غلظت‌های ۳/۶ و ۴/۸ درصد روی سطح فلز جذب شده‌اند و یک فیلم محافظ تشکیل شده است که از نفوذ یون‌های خورنده به سطح فلز جلوگیری می‌کند؛ اما در نمونه بدون بازدارنده و نمونه حاوی ۱/۲ درصد بنزوتریازول نیز بازدارنده روی سطح جذب شده است ولی فیلم محافظ 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 به وضوح پیداست نمونه‌های حاوی ۳/۶ و ۴/۸ درصد بنزوتریازول مقاومت پلاریزاسیون بیشتری (قطر بیشتر) نسبت به نمونه‌ی بدون بازدارنده و نمونه‌ی حاوی ۱/۲ درصد بنزوتریازول دارا هستند، که این مساله اثرگذاری مثبت بازدارندگی خوردگی را نشان می‌دهد.



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

جدول ۳- نتایج داده‌های امپدانس نمونه‌ها بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.

نمونه	۹۶ ساعت (۴ روز) غوطه‌وری					
	Qcoat ($S.s^n.cm^{-2}$)	Rcoat ($\Omega.cm^2$)	ncoat	Rct ($\Omega.cm^2$)	Cdl ($S.s^n.cm^{-2}$)	n_{dl}
تیتانیا-آلومینا	۹/۱	۴۱۶۰	۰/۷۵	۴۱۶۰	۵/۵	۰/۶۱
تیتانیا-آلومینا- ۱/۲ درصد بنزوتریازول	۱۵/۱	۳۳۸۸	۰/۶۳	۳۳۸۸	۱۴/۹	۰/۳۲
تیتانیا-آلومینا- ۳/۶ درصد بنزوتریازول	۳/۷	۴۶۱۰۰	۰/۸۷	۴۶۱۰۰	۱/۵۱	۰/۸۲
تیتانیا-آلومینا-۴/۸ درصد بنزوتریازول	۳/۸	۴۳۰۰۰	۰/۷۹	۴۳۰۰۰	۱/۵۲	۰/۸۰

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]

۴- نتیجه‌گیری

گستردگی و پهن شدن منحنی XRD دلالت بر آمورف بودن پوشش‌های کامپوزیتی نانوساختار پایه تیتانیا- آلومینا دارد. پوشش هیبریدی حاوی بنزوتریازول 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 FESEM و AFM و همچنین مقایسه داده‌های مربوط به پلاریزاسیون، پوشش حاوی ۱/۲ درصد بنزوتریازول نسبت به پوشش حاوی ۴/۶ درصد بنزوتریازول ساختار و مورفولوژی بهتر اما مقاومت به خوردگی کمتر است و پوشش حاوی ۳/۶ درصد بنزوتریازل علاوه بر ساختار و مورفولوژی مناسب، مقاومت به خوردگی خوبی هم دارد. مقادیر i_{corr} و مقادیر ($\eta p\%$) نشان می‌دهد که افزایش بنزوتریازل در غلظت ۱/۲ درصد اثر منفی و در غلظت‌های ۳/۶ و ۴/۸ درصد بنزوتریازول اثر مثبتی بر روی بهبود راندمان بازدارندگی و مقاومت به خوردگی پوشش دارد و حداکثر راندمان بازدارندگی بنزوتریازول در غلظت ۳/۶ درصد، ۶۲ درصد است. همچنین تغییرات E_{corr} نشان دهنده عملکرد بنزوتریازول به‌عنوان یک ممانعت کننده‌ی 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 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-Hossein-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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]

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 stanless 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.

[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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.3.4.8]