

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

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۵/۱/۱۵

پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۱۸

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 AFM، FESEM، XRD 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، به دلیل رها شدن ممانعت‌کننده‌های بنزوتریازول، به خصوص در غلظت ۳/۶ درصد بنزوتریازول، نشان داد.

کلید واژه:

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

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 می‌شود [۲، ۱]. بخاطر مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش بالا در سرامیک‌ها، از آن‌ها به‌عنوان پوشش‌های محافظ استفاده می‌شود [۳]. تکنیک سل-ژل، به دلیل هزینه پایین، ساده بودن تکنیک، و امکان پوشش‌دهی اشکال پیچیده به‌صورت یکنواخت و امکان کنترل میکروساختار،



به طور گسترده برای تولید و آماده سازی پوشش های
سرامیکی روی سطح فلزات استفاده می شود. از طرفی
محققان زیادی پوشش های تیتانیا و آلومینا را به عنوان
پوشش های محافظ خوردگی معرفی کرده اند. نانو ذرات دی
اکسید تیتانیوم علاوه بر اینکه می تواند 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 به عنوان یک ماده موثر
برای کاربردهای جداسازی و فعالیت های کاتالیستی شناخته
شده است اما مساحت سطح پایین و ناپایداری این ساختار
در دمای بالا (مثلا بی ثباتی ساختار آنتاز) از محدودیت های
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
کردند [۵، ۶]. آلومینا (تولید شده به روش سل ژل) از نظر
ساختاری، پایدار و مساحت سطح ویژه بیشتری دارد [۷، ۸]،
به علاوه اکثر محققان، پوشش های تیتانیا و آلومینا را
به عنوان پوشش های محافظت کننده خوردگی معرفی
کرده اند [۹]. آلومینا مقاومت به سایش و اکسایش خوبی دارد
که مقاومت به خوردگی عالی را فراهم کند [۹، ۱۰]. اما
مکانیزم حفاظتی این پوشش ها تا زمانی است که پوشش
دچار عیب نشده باشد و به محض ایجاد کوچک ترین عیب
دچار خوردگی می شوند به ویژه ترک های ریز که منشا داخلی
دارند و با چشم دیده نمی شوند، می توانند رشد کنند و باعث
تخریب سازه های فلزی شوند. استفاده از ممانعت کننده ها
برای بهبود خواص ضد خوردگی پوشش ها و ایجاد حفاظت
از خوردگی فعال می تواند راهگشای خوبی باشد. از طرفی

غلظت ممانعت کننده بر روی خواص مکانیکی و خوردگی
پوشش ها اثرگذار است؛ بنابراین تعیین غلظت بهینه ی
ممانعت کننده ها از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۱۱].
تا کنون روش های خودترمیم کنندگی مختلفی معرفی شده
است که اکثر آن ها برای پوشش های پایه پلیمری است و
ضخامت پوشش های حاصله ناشی از به کار بردن این روش ها
در حد ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر است. در پژوهش حاضر علاوه بر
ایجاد خاصیت خودترمیمی در پوشش های پایه سرامیکی،
امکان تولید پوشش هایی خودترمیم شونده با ضخامت های
کم در حد ۱ تا ۱۰ نانومتر وجود دارد. بنابراین در این مقاله
پوشش نانو ساختار پایه سرامیکی تیتانیا- آلومینا حاوی
درصد های مختلف ممانعت کننده ی آلی بنزوتریازول،
به منظور 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- فعالیت های تجربی

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

محلول ۱ (سنتز سل تیتانیا): برای این منظور ابتدا اتانول و
اتیل استواسات 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 هم زده شد. با



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

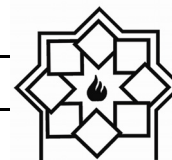
محلول ۲ (سل آلومینا): برای تهیه این سل ابتدا اتانول و اتیل استواسات را با نسبت مناسب با هم مخلوط کرده، سپس پیش ماده آلومینیوم تری سک بوتیلات را به محلول اضافه و محلول به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس اسید نیتریک را به صورت قطره‌ای اضافه و محلول به مدت ۶۰ دقیقه هم‌زده شد. بعد از آن رفلاکس به مدت ۲ ساعت 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 سانتی‌گراد) 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 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 متوکسی سیلان به عنوان عامل کپسوله کننده اضافه گردید و بعد از آن محلول آماده شده‌ی

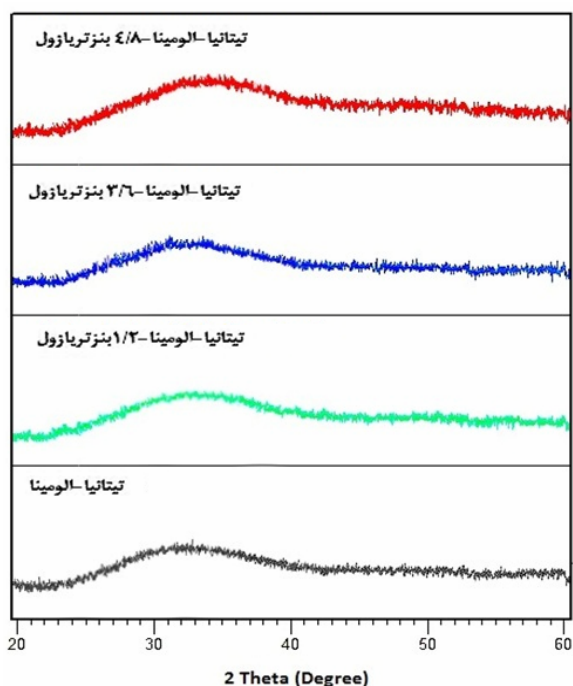
بنزوتریازول که سه محلول با درصدهای مختلف بنزوتریازول بود اضافه شد، سپس به مدت ۱۵۰ دقیقه هم‌زدن صورت گرفت و به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی انجام شد. در نهایت، محلول نهایی برای پوشش، شامل ۴ محلول بود که سه تای آن‌ها حاوی درصدهای مختلف بنزوتریازول و یک محلول بدون بنزوتریازول بود.

بعد از آماده‌سازی سطحی نمونه‌ها (سنباده‌زنی، پولیش کاری و تمیزکاری در الکل و استون)، اعمال پوشش دهی 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 به دست 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 به ترتیب توسط XRD (Unisantix XMD300)، FESEM (مدل TESCAN ساخت کشور جمهوری چک، استفاده از دو روش الکترون ثانویه و الکترون برگشتی و همچنین برای نمایش تصویری پیشرفته 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 نرم‌افزار



ضعیفی به هم متصل شده‌اند و کانال‌ها و نواحی سطحی ایجاد کرده‌اند که باعث جذب بازدارنده‌های خوردگی می‌شود. ترک خوردگی پوشش‌ها را می‌توان بخاطر تنش‌های 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.



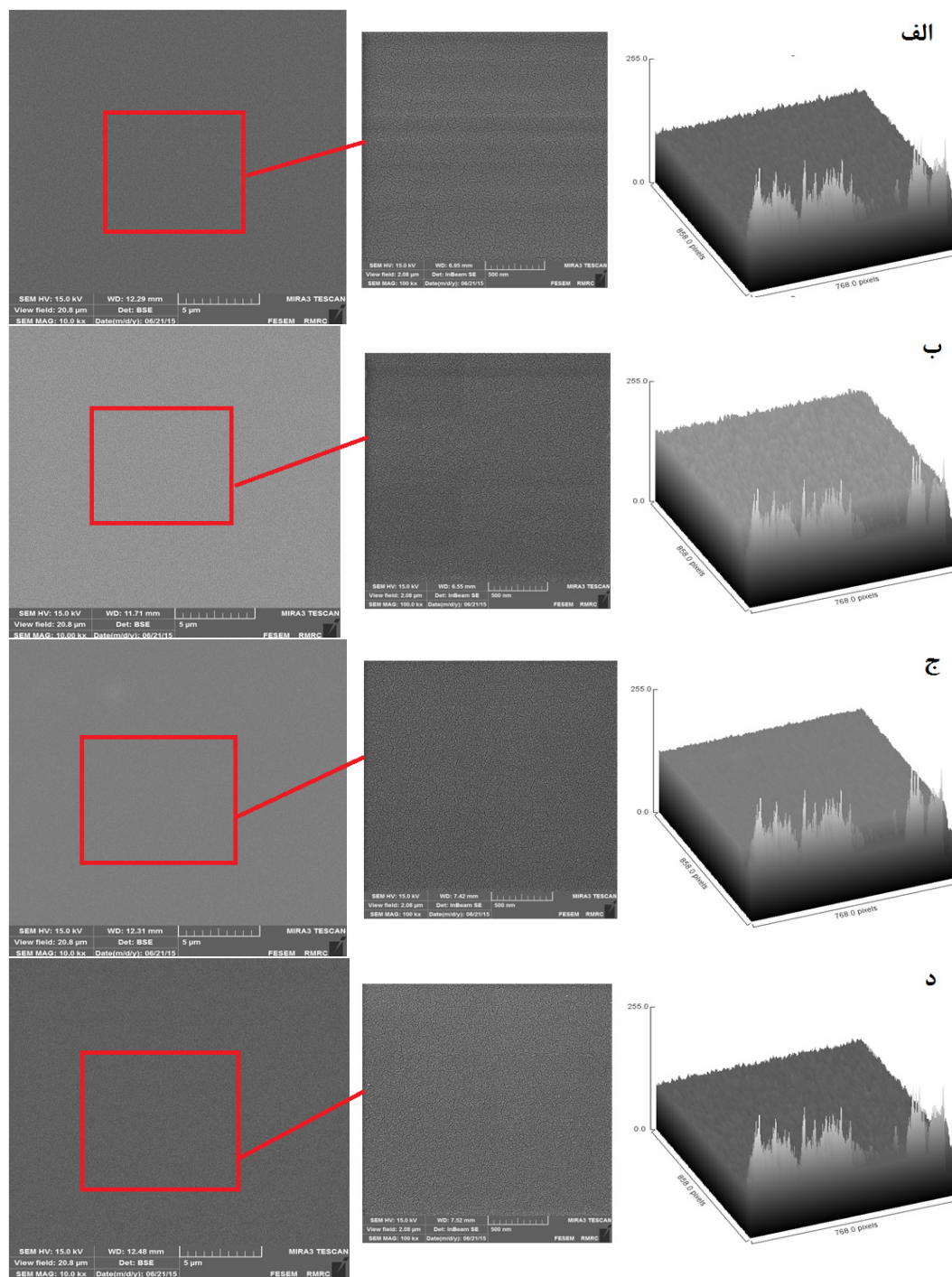
شکل ۱- الگوی پراش اشعه x پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیا-آلومینا با درصدهای مختلف بنزوتریازول.

IVIUMSOFT و ZView امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰mHz تا ۱۰۰ kHz و آزمایش پلاریزاسیون در محدوده -۷۰۰mV تا ۱۰۰۰mV نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت روبش ۰/۰۰۱V/S در محلول ۳/۵ درصد وزنی (NaCl) ارزیابی شد.

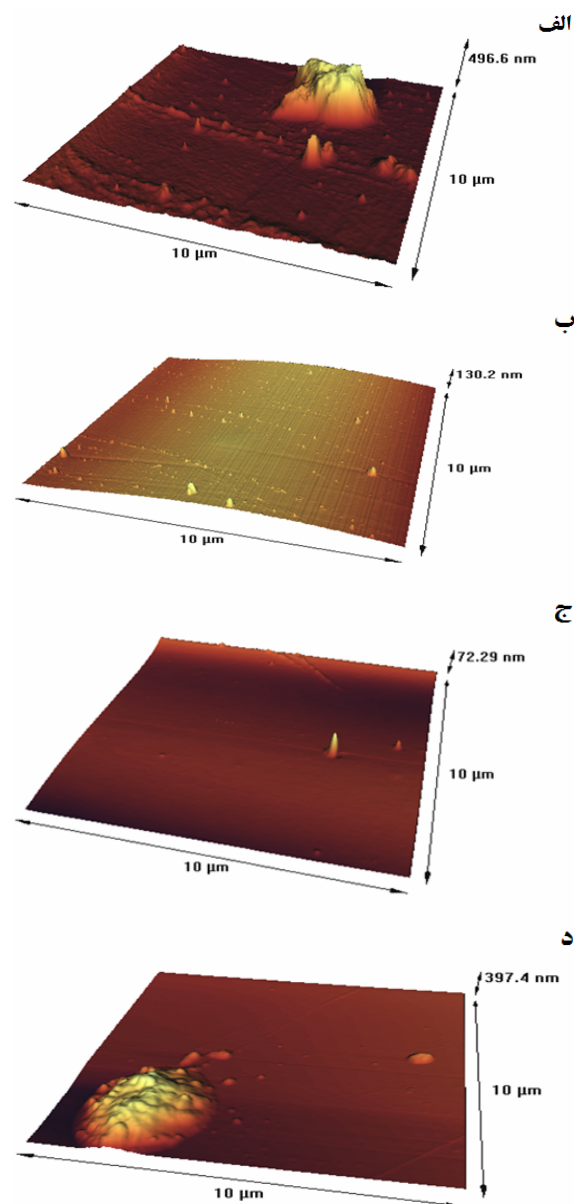
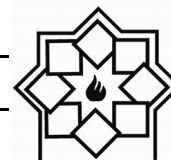
۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ وجود نواحی بلوری درون فیلم کامپوزیتی توسط منحنی‌های XRD نشان داده شده است. پهن شدن و گستردگی 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 هموارتر 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 میکروتورک‌های ریزی است، در واقع نانو ذرات به هم چسبیده و باعث تشکیل این نوع مورفولوژی شده‌اند، این ذرات به‌طور



شکل ۲- نمونه‌های پوشش داده 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.



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

به طور کلی افزودن ۱/۲ درصد بنزوتريازول باعث پر شدن ترک‌ها در سطح پوشش شده و ساختار همگن‌تری نسبت به نمونه‌ای بدون بنزوتريازول ایجاد نموده است؛ همچنین با افزودن ۳/۶ درصد بنزوتريازول همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود ساختار نمونه همگن‌تر و ترک‌های بیشتری توسط بنزوتريازول ترمیم شده‌اند که این ناشی از غلظت مناسب ممانعت‌کننده و توزیع یکنواخت آن در ساختار پوشش است؛ اما حضور ۴/۸ درصد بنزوتريازول در پوشش سطح، منجر به ایجاد ناهمگنی در سطح پوشش گردیده، که این به علت افزایش بیش از حد ممانعت‌کننده همراه با ایجاد عیب 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 زبری سطح به طور خلاصه در جدول ۱ آورده شده است.

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

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



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. همان گونه که مشاهده می شود، 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 می تواند منجر به ناهمگنی ساختار گردد که این موضوع می تواند خواص ساختار نظیر استحکام و چسبندگی پوشش را تحت تاثیر قرار دهد. لذا توزیع یکنواخت ذرات در فاز زمینه یک امر ضروری است. با افزودن بنزوتریازول همان طور که مشاهده می شود (شکل ب-د)، پوشش همگن تر و توزیع ذرات یکنواخت تر می گردد در واقع می توان گفت اضافه کردن بنزوتریازول باعث رهایش آن از عوامل کپسوله و حرکت به سمت ترک ها و کانال های سطحی موجود در پوشش شده و لایه ای 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 می کند. در واقع کمیت زبری سطح می تواند چگونگی واکنش یک شی واقعی، با محیط اطرافش را پیش گویی کند، به طوری که بالا بودن مقدار زبری و ناهمواری، سطح را برای ایجاد ترک ها و تخریب لایه آماده کند. مطابق داده های مربوط به جدول ۱، میزان زبری سطح پوشش کامپوزیتی حاوی بازدارنده نسبت به نمونه ی بدون بازدارنده کمتر است. بهترین چسبندگی مربوط به پوشش حاوی ۳/۶ درصد بنزوتریازول است و افزودن بیشتر از این مقدار همان طور که دیده می شود در غلظت ۴/۸ باعث کاهش چسبندگی می گردد. در واقع

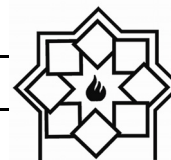
غلظت بالا باعث کاهش استحکام در شبکه سل ژل و ایجاد لایه لایه شدگی و فشار اسمزی در پوشش و ایجاد عیب در شبکه های پلیمری فیلم های سل ژل می شود [۲].

شکل ۴ منحنی پلاریزاسیون پوشش سرامیکی تیتانیا-آلومینا حاوی درصد های ۱/۲، ۳/۶، ۴/۸ بنزوتریازول بعد از ۹۶ ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام نشان می دهد و پارامترهای الکتروشیمیایی مانند پتانسیل خوردگی، دانسیته جریان خوردگی شیب منحنی پلاریزاسیون اندی و کاتدی با استفاده از اکستراپولاسیون منحنی های پلاریزاسیون به دست آمد. راندمان بازدارندگی (%) را می توان به وسیله رابطه (۱) نمایش داد.

$$\eta p(\%) = \{ (i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}) / i_{\text{corr}}^0 * \} 100 \quad (1)$$

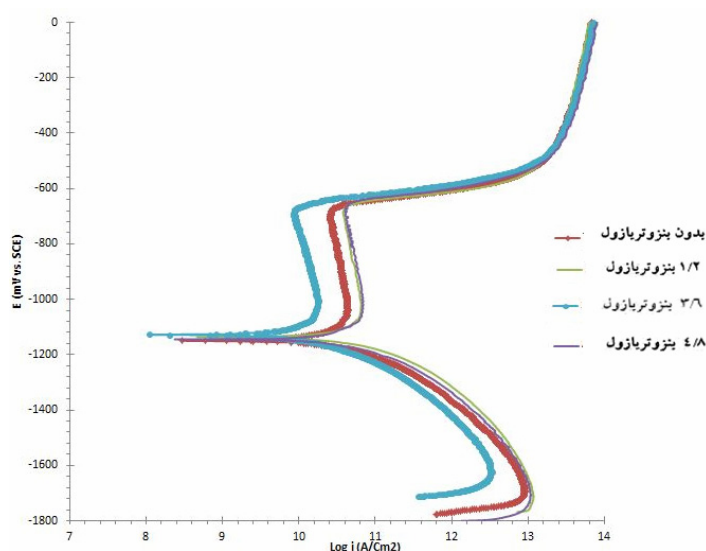
که در آن i_{corr} چگالی جریان در حضور بازدارنده و i_{corr}^0 چگالی جریان بدون حضور بازدارنده است که در جدول ۲ آورده شده است [۱۴].

منحنی پلاریزاسیون (شکل ۴) و داده های به دست آمده از جدول ۲ نشان می دهد، پوشش حاوی ۳/۶ و ۴/۶ درصد بنزوتریازول شدت جریان خوردگی کمتری نسبت به پوشش بدون ممانعت کننده دارد. در واقع پوشش حاوی ۳/۶ بنزوتریازول به دلیل غلظت مناسب مکان های خوردگی بیشتری را مسدود و منجر به افزایش مقاومت به خوردگی می شود. در حالی که افزودن ۱/۲ درصد بنزوتریازول تاثیر منفی روی افزایش مقاومت به خوردگی دارد و پوشش شدت جریان خوردگی بیشتری را نسبت نمونه ی بدون بنزوتریازول نشان می دهد. 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



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 سزایی دارد. مقادیر (η_p) اثرات غلظت‌های مختلف روی بازدهی بازدارندگی پوشش را نشان می‌دهد، که مقدار منفی به دست آمده به منزله‌ی کاهش راندمان بازدارندگی در غلظت $1/2$ درصد بنزوتریازول است. همچنین با مقایسه E_{corr} مشاهده می‌شود با افزودن بنزوتریازول، 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.

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 عمدتاً به برخی خواص فیزیکی و شیمیایی مولکول بازدارنده، مانند گروه‌های عاملی، عوامل ممانعت‌کننده فضایی، دانسیته الکترونی در اتم‌های الکترون دهنده و ارییتال π الکترون دهنده و همچنین بار الکتریکی سطح فلز بستگی دارد [۱۵-۱۷]. غلظت‌های کمتر از مقدار بحرانی باعث می‌شود پوشش خاصیت از خود ترمیم‌کنندگی 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

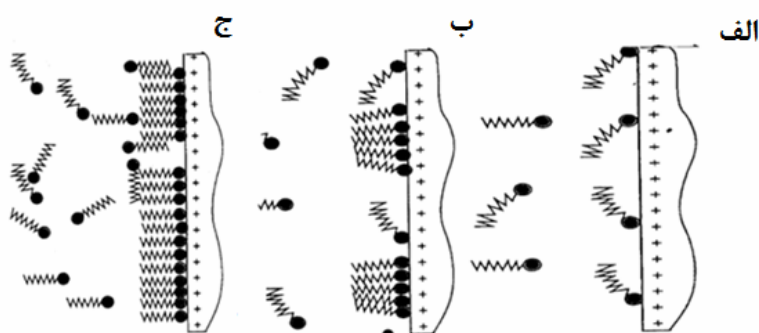


شکل ۴- منحنی پلاریزاسیون پوشش نانوکامپوزیتیت تیتانیا-آلومینا، بدون بازدارنده و با غلظت‌های مختلف بازدارنده بنزوتریازول بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در ۱/۵ درصد کلرید سدیم.



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

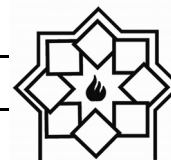


شکل ۵- شماتیک مکانیزم‌های جذب بازدارنده بر سطح فلز.

(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 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 ایده‌آل 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].

در غلظت‌های کم، مولکول‌های بازدارنده که در محلول به صورت یک سر باردار 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 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 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 بنزوتریازول و عدم حضور بنزوتریازول.

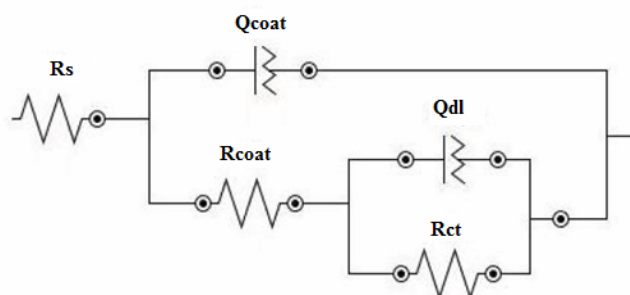
است. بعضی از محققان رفتار القایی را به واکنش‌گرهای جذب‌شده نسبت داده‌اند [۲۰]. همچنین در پوشش‌های حاوی ۳/۶ و ۴/۸ درصد بنزوتریازول در فرکانس‌های پایین شامل یک نیم‌دایره بزرگ است که بیانگر مقاومت بالای پوشش و کنترل آن توسط فرآیند نفوذ یون‌های خورنده است، در مورد سیستم‌های تحت کنترل فرایند نفوذ باید گفت سرعت یک واکنش الکتروشیمیایی می‌تواند شدیداً تحت کنترل نفوذ واکنش‌گرها به سمت الکتروود و یا محصولات واکنش از سطح الکتروود به طرف محلول قرار گیرد. این امر اغلب هنگامی روی می‌دهد که گونه‌ها از داخل یک فیلم باید به سمت سطح الکتروود 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 معمولاً در سیستم‌های

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 Y_0 و n 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 بنزوتریازول، در فرکانس‌های پایین یکسری حلقه‌های القایی ایجاد شده، که علت عمده توضیح رفتار القایی فرکانس پایین، فرایند جذب در سطح الکتروود



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 سینتیک 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.

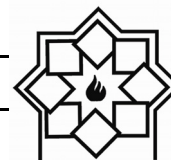
خوردگی یا هنگام وقوع واکنش اکسایش- کاهش به صورت عمیق در داخل حفره‌های روی یک الکتروود حفره‌دار مشاهده می‌شود. در یک واکنش الکتروشیمیایی تحت نفوذ، جریان نسبت به پتانسیل اعمالی ۴۵ درجه اختلاف فاز (خارج از فاز) دارد [۲۰]. لازم به ذکر است که در این پژوهش به دلیل عدم کنترل کامل فرایند توسط نفوذ، از محاسبه 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



شکل ۷- مدار معادل الکتریکی استفاده شده برای پوشش‌های کامپوزیتی تیتانیا- آلومینا 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 (Ω.cm ²)	ncoat	Rct (Ω.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



۴- نتیجه گیری

گسترده‌گی 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 بنزوتریازول علاوه بر ساختار و مورفولوژی مناسب، مقاومت به خوردگی خوبی هم دارد. مقادیر i_{corr} و مقادیر $(\eta_p\%)$ نشان می‌دهد که افزایش بنزوتریازول 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 به عنوان یک ممانعت 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 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.
- [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 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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.