



## پوشش‌های هیبریدی نانوکامپوزیتی فوتوکاتالیستی با نانوذرات هسته/پوسته $TiO_2-SiO_2$ : تهیه و بررسی مقاومت هوازدگی و خوردگی

حسین عبداللهی<sup>۱</sup>، امیر ارشاد لنگرودی<sup>۲\*</sup>، علی سلیمی<sup>۳</sup>، اعظم رحیمی<sup>۴</sup>

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه رنگ، رزین و روکش‌های سطح، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۲- دانشیار، گروه رنگ، رزین و روکش‌های سطح، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۳- استادیار، رنگ، رزین و روکش‌های سطح، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۴- استاد، گروه علوم پلیمر، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵

تاریخ دریافت: ۹۱/۳/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۲/۱۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۶/۲۰

### چکیده

پوشش‌های هیبرید آلی- معدنی با نانوذرات هسته/پوسته  $TiO_2-SiO_2$  به منظور توسعه پوشش‌های خودتمیزشونده و مقاوم در برابر خوردگی تهیه شدند. نانوذرات  $TiO_2$  آناتاز توسط روش سل-ژل در دو شرایط دمایی بالا و دمایی پایین تهیه شده و جهت تأیید ساختار بلوری به وسیله آزمون تفرقی پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی اندازه و شکل ذرات در سل  $TiO_2$  بی‌شکل و نیز برای مشاهده ضخامت لایه سیلانی بر روی نانوذرات آناتاز از آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش‌ها توسط تخریب متیلن آبی تحت نور فرابنفش بررسی و با نمونه شامل دی‌اکسید تیتانیم صنعتی دگوسا P25 مقایسه شد. نتایج نشان داد که فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش‌ها به میزان بلورینگی و اندازه نانوذرات آناتاز مربوط می‌شود. برای بررسی تأثیر فعالیت فوتوکاتالیستی بر میزان مقاومت خوردگی پوشش‌ها، نمونه‌ها به مدت ۱۰۸۰ ساعت در معرض نور فرابنفش قرار داده شد. نمودارهای تافل نمونه‌ها نشان داد که هرچه فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش بیشتر باشد به همان اندازه از میزان مقاومت خوردگی پوشش با گذشت زمان در معرض نور فرابنفش کاسته می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پوشش‌های هیبریدی، خوردگی، سل-ژل، فوتوکاتالیست، نانوذرات هسته/پوسته، آناتاز.

## Photocatalyst Nanocomposite Hybrid Coatings Based on $TiO_2-SiO_2$ Core/Shell Nanoparticles: Preparation and Investigation of Weathering and Corrosion Resistance

H. Abdollahi<sup>1</sup>, A. Ershad-Langroudi<sup>2\*</sup>, A. Salimi<sup>1</sup>, A. Rahimi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Polymer Processing Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box: 14965/115, Tehran, Iran.

<sup>2</sup> Polymer Science Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box: 14965/115, Tehran, Iran.

Received: 03-06-2012

Accepted: 05-03-2013

Available online: 10-06-2013

### Abstract

Inorganic-organic hybrid coatings with  $TiO_2-SiO_2$  core/shell nanoparticles were prepared in order to develop the self-cleaning and corrosion resistant coatings. As proved in XRD test, the anatase  $TiO_2$  nanoparticles were prepared by sol-gel method in two different thermal conditions namely high temperature and low temperature process. The size and the shape of the particles in amorphous  $TiO_2$  sol and the thickness of  $SiO_2$  layer on the anatase nanoparticles revealed a core/shell structure by transmission electron microscopy. The photocatalytic activities of the coatings using the prepared  $TiO_2-SiO_2$  nanoparticles were investigated via the decomposition of methylene blue (MB) under UV-radiation and compared with those samples prepared using commercial  $TiO_2$ , i.e. P25 Degussa. It was found that the photocatalytic activity of the coatings was significantly attributed to the crystallinity and the particle size of anatase nanoparticles. To find out the effect of photocatalytic activity on the corrosion resistance, the nanocomposites coatings were exposed under UV for 1080 h. The Tafel curves of the samples showed lower corrosion resistance for the coatings of higher photocatalytic activity. J. Color Sci. Tech. 7(2013), 151-164 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Hybrid coatings, Corrosion, Sol-gel, Photocatalyst, Core/shell nanoparticles, Anatase.

## ۱- مقدمه

کشف شد. از آن سال به بعد تحقیقات گسترده در این زمینه آغاز شد که منجر به گسترش زمینه‌های کاربردی این ماده در فوتوولتائیک، فوتوکاتالیست، فوتوالکتروکرومیک و حسگر گردید [۷، ۸]. به خاطر پایداری بیولوژیکی و شیمیایی نیمه هادی دی‌اکسید تیتانیوم، از خاصیت فوتوکاتالیستی تحت تابش نور فرابنفش برای تجزیه بسیاری از مواد شیمیایی خطرناک، کاهش یون‌های فلزات سنگین، تخریب نوری باکتری و ویروس استفاده می‌شود [۹]. دی‌اکسید تیتانیوم سه حالت بلوری دارد که شامل ساختارهای بلوری آناتاز، روتایل و بروکلیت است که هر کدام ساختار و خصوصیت متفاوتی دارد [۱۰]. تحقیقات انجام شده توسط مولفین نشان می‌دهد که ساختار روتایل پایدارترین ساختار بعد از عملیات حرارتی در دمای بالاتر از  $800^{\circ}\text{C}$  بوده و در دماهای بین  $800^{\circ}\text{C}$  -  $650^{\circ}\text{C}$  و  $650^{\circ}\text{C}$  -  $450^{\circ}\text{C}$  به ترتیب ترکیبی از روتایل-آناتاز و آناتاز پایدار هستند. روش‌های مختلفی برای تهیه دی‌اکسید تیتانیوم فوتوکاتالیست استفاده می‌شود که هر کدام نتیجه متفاوتی در پی دارد. به علت کثرت روش‌های سنتز و عوامل دخیل در آن، تقسیم‌بندی آنها به گروه‌های مشخص مشکل است. به هر حال می‌توان این روش‌ها را به دو دسته کلی تقسیم‌بندی کرد: روش شیمی تر مانند روش سل-ژل و روش‌های خشک مانند روش ابروسل. روش شیمی تر رایج‌ترین روش برای سنتز این مواد هستند. تکتور و همکارانش [۱۱] با استفاده از روش سل-ژل اقدام به سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آناتاز از پیش ماده‌های تیتانیوم ایزوپروکساید و تیتانیوم اتوکساید کرده و از آنها در پوشش هیبرید آلی- معدنی تشکیل شده از GPTMS استفاده نمودند. آنان از این پوشش در منسوجات خود تمیز شونده استفاده نمودند. در تحقیقی دیگر یو و همکارانش [۱۲] از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آناتاز صنعتی  $P25$  در سه نوع پوشش آلی، آلی- معدنی و معدنی استفاده نمودند و مشاهده کردند بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی در پوشش آلی حاصل می‌شود. از طرفی متوجه شدند که تخریب مواد آلی موجود در خود پوشش، غیر قابل اجتناب است.

تاکنون بسیاری از محققین نشان دادند که فیلم حاوی ذرات  $\text{TiO}_2$  می‌تواند به عنوان یک پوشش محافظ عمل کند [۱۳، ۱۴]. امروزه از پوشش‌های حاوی  $\text{TiO}_2$  آناتاز به دلیل خواص فوتوکاتالیستی به عنوان پوشش‌های محافظ نیز استفاده می‌شود. در اثر تابش نور فرابنفش زوج‌های الکترون-حفره در ذرات آناتاز ایجاد می‌شود. این الکترون‌ها به سطح فلز منتقل شده و سبب محافظت کاتدی سطح بستر فلز در مقابل خوردگی می‌شوند [۱۳]. به این ترتیب این نانو پرکننده‌ها می‌توانند اثر حائل در پوشش ایجاد نمایند، همچنین از طریق حفاظت کاتدی می‌توانند در افزایش مقاومت خوردگی بستر فلزی ایفای نقش کنند [۱۵].

در بررسی‌های مختلفی تاثیر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آناتاز بر روی خواص مقاومت خوردگی پوشش‌هایی از جمله پلی آنیلین [۱۶]

فرآیند خوردگی یکی از مشکلات برجسته دنیای امروز است که موجب زوال و تخریب سازه‌های فلزی مانند آلومینیم از طریق تغییرات شیمیایی و الکتروشیمیایی می‌شود. جلوگیری کامل از خوردگی غیرممکن است ولی می‌توان با به کارگیری روش‌های مناسب کنترل خوردگی، از شدت آن کاست [۱]. در گذشته جهت جلوگیری از خوردگی سطح آلیاژ آلومینیم، از روش اصلاح سطح برای ایجاد لایه روپین بر روی سطح آلیاژ آلومینیم استفاده می‌شد. از انواع متداول این روش می‌توان به لایه‌های تشکیل شده بر پایه کرومات که معمولاً از مخلوط اسید کرومیک و نمک کرومیک محلول تهیه می‌شدند، اشاره کرد. نتیجه واکنش اکسیداسیون-احیاء این مخلوط و سطح آلومینیم، تشکیل لایه کرومیک سه ظرفیتی غیر قابل حل در آب و ترکیب کرومیوم شش ظرفیتی محلول است [۲]. با وجود اینکه این لایه تشکیل شده در مقابل خوردگی بسیار موثر است ولی نباید فراموش کرد که ترکیب کرومیک شش ظرفیتی سمی بوده و منجر به ایجاد آلودگی خطرناک در محیط می‌شود [۳]. به همین دلیل مطالعات گسترده‌ای در این زمینه انجام شده و هنوز نیز ادامه دارد که نتیجه آنها منجر به تهیه پوشش‌های مختلف برای جایگزین کردن با این ترکیبات سمی است [۴]. اخیراً محققین متوجه شده‌اند که ترکیبات سیلانی نیز می‌توانند در برابر خوردگی فلزات مقاومت خوبی فراهم کنند [۵، ۱]. ترکیبات سیلانی اصلاح شده آلی (اورموسرها<sup>۱</sup>) مواد هیبریدی آلی-معدنی هستند که بوسیله واکنش‌های آبکافت-تراکم ترکیبات سیلیکاتی اصلاح شده آلی با پیش ماده آلکوکسیدی به روش سل-ژل تهیه می‌شوند. این مواد دارای خواص منحصر به فردی هستند که در نتیجه ادغام شیمیایی و مکانیکی جزء آلی و معدنی حاصل می‌شود. یکی از این ترکیبات، اورموسرها<sup>۲</sup> اصلاح شده با ۳-گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTMS) است که محققین کاربردهای مختلفی از آن گزارش کرده‌اند [۵-۱].

از طرفی استفاده از نانوذرات در پوشش‌های مختلف جهت افزایش مقاومت خوردگی آنها گزارش شده است. یکی از نانوذرات متداول دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) است. Weng و همکارانش از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  برای بهبود خواص خوردگی پوشش‌های پلی ایمیدی استفاده کردند و دریافتند که افزایش میزان این نانوذره (به دلیل ایجاد خاصیت حائل<sup>۲</sup> در برابر عبور عوامل خوردنده از درون پوشش) موجب بهبود خواص مقاومت خوردگی می‌شود [۶].

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم علاوه بر اینکه می‌توانند خاصیت ضدخوردگی را در پوشش بهبود دهند، دارای خواص فوتوکاتالیستی نیز هستند که در سال ۱۹۷۲ میلادی توسط فوجی شیما و هوندا

1- Ormoser  
2- Barrier Property

شبکه پلیمری در هم تنیده سیلیکون-پلی پیرول [۱۷] و رزین پلیمری MP-۲۵ (کوپلیمر وینیل کلراید-وینیل ایزو بوتیل اتر) [۱۸] استفاده شده و به ترتیب بر روی سطوح آلیاژ آلومینیم T3-۲۰۲۴، فولاد نرم و فولاد زنگ‌نزن مورد بررسی قرار گرفته است. در تحقیقی جداگانه، اثر نانوذرات آنتاز هسته/پوسته روی افزایش مقاومت به خوردگی و پایداری حرارتی پوشش‌های هیبریدی نانوکامپوزیتی روی آلیاژ آلومینیم T3-۲۰۲۴ مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد این ذرات می‌توانند سبب بهبود کارایی پوشش شوند [۱۹].

در چند دهه اخیر مطالعاتی در جهت افزایش خواص ضدخوردگی و قدرت فوتوکاتالیستی این نانوذرات انجام شده است. بدین منظور دی‌اکسید تیتانیم را با ترکیباتی نظیر اکسید سیلیسیم اصلاح و مشاهده شده است که سبب بهبود خواص ضدخوردگی [۲۰] و فوتوکاتالیستی می‌شود [۲۱].

## ۲-۲- روش کار

آماده‌سازی نانوذرات هسته/پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ : ابتدا به منظور کنترل واکنش آبکافت تترا n-بوتیل اورتو تیتانات عامل کی‌لیت‌ساز استیل استون در حلال اتانل اضافه شد. سپس تترا n-بوتیل اورتو تیتانات در مخلوط فوق رقیق شده و مخلوط حاصل به مدت ۳ ساعت با سرعت ۲۰۰ rpm در شرایط محیطی هم زده شد تا محلول زرد رنگ همگن حاصل شود. آبکافت تترا n-بوتیل اورتو تیتانات با افزودن تدریجی و قطره قطره محلول آب اسید (pH=۲) صورت گرفت. در ادامه برای رسیدن به ساختار بلوری آنتاز دی‌اکسید تیتانیم به دو صورت اقدام شد. در حالت اول سامانه تحت تقطیر بازگشتی و هم زدن در محیط کنترل شده اسیدی و دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۸ ساعت قرار داده شد. در حالت دیگر سل سنتز شده بجای قرار گرفتن تحت تقطیر بازگشتی، در کوره تحت دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت قرار گرفت تا در اثر عملیات حرارتی به صورت ساختار آنتاز نوبلور شود. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم عملیات حرارتی شده به صورت پودر نرم در آورده شد. از سوی دیگر برای تهیه سل دی‌اکسید سیلیسیم ابتدا ترکیب تترا اتیل اورتو سیلیکات در اتانل رقیق شده و برای همگن شدن به مدت ۱ ساعت سامانه با سرعت ۲۰۰ rpm در شرایط محیطی هم‌زده شد. آبکافت محلول با افزودن قطره قطره محلول آب اسید (pH=۲) و به مدت ۲ ساعت صورت گرفت. نسبت‌های مولی اتانل، استیل استون و آب به کار رفته برای تهیه محلول سل دی‌اکسید تیتانیم به ترتیب ۴۰:۱، ۱:۱ و ۱۰۰:۱ است.

نانوذرات تقطیر بازگشتی شده به همان حالت سل در واکنش هسته/پوسته شدن استفاده شد و نانوذرات پودر آنتاز تهیه شده و P۲۵ در اتانل به نسبت ۱ به ۴۰ توسط فراصوت پخش و توزیع شدند. سه نمونه حاوی نانوذرات آنتاز به صورت جداگانه در سه سل از دی‌اکسید سیلیسیم به نسبت مولی ۱:۱ اضافه شده و به مدت ۳۲ ساعت در دمای محیط و برای تکمیل واکنش تراکم نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیم بی‌شکل بر روی نانوذرات آنتاز به مدت ۸ ساعت در دمای  $50^\circ\text{C}$  تحت تقطیر بازگشتی و هم‌زدن قرار داده شدند. در میان سل‌های هسته/پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ، نمونه‌های حاوی نانوذرات آنتاز تهیه شده در دمای پایین توسط تکنیک تقطیر بازگشتی دارای شفافیت بالایی است.

آماده‌سازی پوشش‌های نانوکامپوزیت هیبریدی: برای تهیه سل

در این تحقیق پوشش‌های هیبرید آلی- معدنی بر پایه GPTMS با نانوذرات هسته/پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  به منظور توسعه پوشش‌های خودتمیز شونده و مقاوم در برابر خوردگی تهیه شدند. نانوذرات  $\text{TiO}_2$  آنتاز توسط روش سل-ژل در دو شرایط دمای بالا و دمای پایین تهیه شد. از جمله نوآوری‌های این تحقیق تهیه ساختار هسته/پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  از نانوذرات آنتاز فوق و استفاده از آنها در پوشش‌های هیبریدی جهت تهیه پوشش‌های فوتوکاتالیست است. علاوه بر این پوشش‌های فوق مقاومت خوردگی خوبی در برابر محیط خورنده بستر فلزی (آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰) دارند که به واسطه حضور این نانوذرات است. از آنجا که فعالیت این نانوذرات به عنوان فوتوکاتالیست در اثر نور فرابنفش، موجب تخریب خود پوشش نیز می‌شود در این تحقیق اقدام به بررسی خواص مقاومت خوردگی این پوشش‌ها، قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض نور فرابنفش شد. در نهایت ساخت پوشش‌های فوق به منظور دستیابی به دو هدف زیر است:

۱- تهیه پوشش‌های آلی- معدنی شامل نانوذرات هسته/پوسته آنتاز- سیلیس به روش سل-ژل و مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی آنها با نمونه دارای نانوذرات آنتاز صنعتی P۲۵ دگوسا

۲- بررسی خواص هوازدگی و ضدخوردگی پوشش‌های تهیه شده و تاثیر نور فرابنفش بر میزان مقاومت خوردگی این پوشش‌ها

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

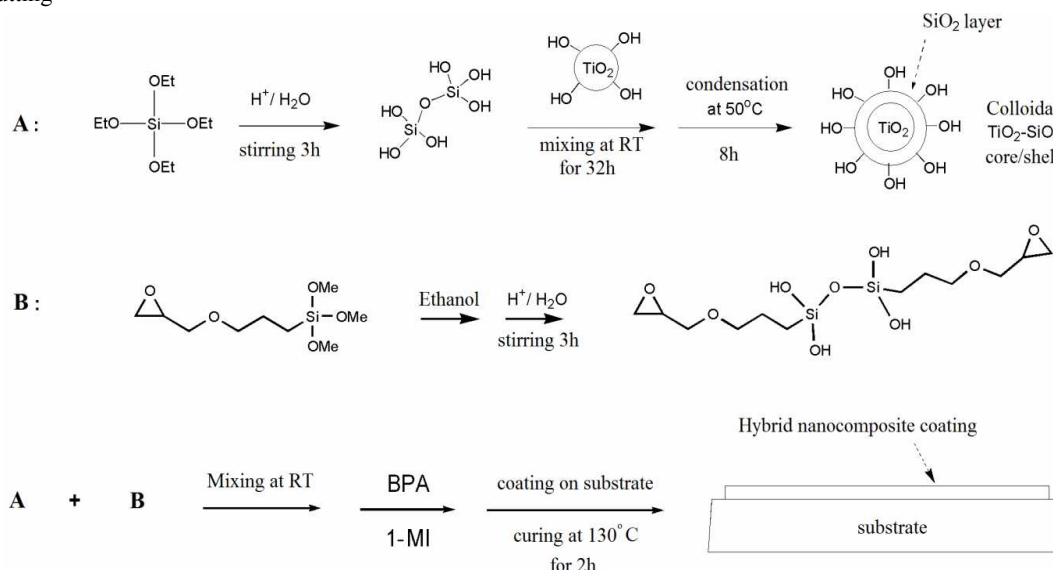
در این تحقیق از ترکیب GPTMS به عنوان رزین آلی- معدنی از شرکت آلفا ایسر تهیه و استفاده شد. ترکیبات تترا n-بوتیل اورتوتیتانات و تترا اتیل اورتو سیلیکات (به ترتیب به عنوان پیش ماده اولیه برای تهیه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم هسته و دی‌اکسید سیلیسیم پوسته)، بیس فنل آ (BPA)، اسید نیتریک (۷۰٪)، استیل استون (AcAc) و اتانل با درجه خلوص بالا همگی از شرکت مرک

**جدول ۱:** ترکیب شیمیایی و نسبت‌های مولی به کار رفته برای تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیت هیبریدی با نانو پرکننده‌های هسته/پوسته  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ .

نمونه	GPTMS/TEOS	GPTMS/BPA	Ti(O-n-Bu) <sub>4</sub> /TEOS	TiO <sub>2</sub> P25/TEOS
S1	۸:۱	۲:۱	۰:۱	۰:۱
S2	۸:۱	۲:۱	۱:۱	۰:۱
S3	۸:۱	۲:۱	۱:۱	۰:۱
S4	۸:۱	۲:۱	۰:۱	۱:۱

در مرحله بعد عمل حک شیمیایی قلیایی<sup>۱</sup> بر روی نمونه‌ها صورت گرفت، بدین ترتیب که نمونه‌ها درون محلول ۵ درصد وزنی سود سوزآور در آب مقطر در دمای  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  به مدت ۳ دقیقه قرار گرفته و سپس سطح آنها توسط آب مقطر آبکشی شد. پس از این مرحله جهت برطرف نمودن رسوبات سطحی ناشی از عمل حک شیمیایی، نمونه‌ها در محلول ۵ درصد حجمی هیدروکلریک اسید در آب مقطر در دمای محیط به مدت ۱ دقیقه قرار گرفتند تا عمل رسوب زدایی سطحی<sup>۲</sup> صورت گیرد. در پایان پس از شستشوی سطح نمونه‌ها توسط آب مقطر، جهت چربی‌زدایی نهایی و از بین بردن آلودگی‌های احتمالی بر روی سطح آنها، از محلول هگزان/متانول (به نسبت حجمی ۴۰:۱) استفاده شد. لام‌های شیشه‌ای با ابعاد  $24.5 \times 76.2 \times 1.2$  mm با محلول آب و صابون چربی‌زدایی شده سپس با آب مقطر و استون آبکشی و با هوای داغ قبل از پوشش‌دهی کاملاً خشک شدند.

- 1- Etching
- 2- Desmutting



شکل ۱: واکنش تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیت هیبریدی با نانو پرکننده‌های هسته/پوسته  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ .

ترکیب GPTMS بعد از رقیق کردن آن در اتانل و هم زدن به مدت ۱ ساعت در دمای محیط، واکنش آبکافت با اضافه کردن قطره قطره آب اسید انجام شد.

نانوذرات هسته/پوسته تهیه شده به محلول سل فوق افزوده شده و به مدت ۲۵ دقیقه با سرعت  $200 \text{ rpm}$  هم زده شد. پس از این مرحله، ترکیب بیس فنل آ جهت ایجاد پیوندهای عرضی بین گروه‌های اپوکسی ترکیب GPTMS، به محلول اضافه گردید و محلول به مدت ۳ ساعت به هم زده شد و در نهایت محلول شفاف و کاملاً تک فازی حاصل شد. در پایان جهت افزایش سرعت ایجاد پیوندهای عرضی و نیز افزایش سرعت فرآیند پخت، از کاتالیزور آمینی n-متیل ایمیدازول (به میزان ۱٪ وزنی نسبت به GPTMS) استفاده شد. پس از افزودن این ترکیب، محلول به مدت ۵ دقیقه دیگر هم زده شد و سپس جهت پوشش دادن بسترهای فلزی و لام شیشه‌ای به روش غوطه‌ورسازی، مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۱ و جدول ۱ به ترتیب نمای واکنش و نسبت‌های مورد استفاده را نشان می‌دهد.

نانوذرات تهیه شده در دمای پایین (تقطیر بازگشتی شده)، دمای  $50^\circ\text{C}$ ، نانوذرات صنعتی P25 و نانوذرات هسته/پوسته تهیه شده از نانوذرات کلسینه شده در دمای  $500^\circ\text{C}$  به ترتیب با T1، T2، T3 و TS2 نشان داده شده است. همچنین پوشش تهیه شده بدون نانوذرات هسته/پوسته و پوشش‌های دارای سه نانوذره فوق به ترتیب با کدهای S1، S2، S3 و S4 مشخص شده‌اند.

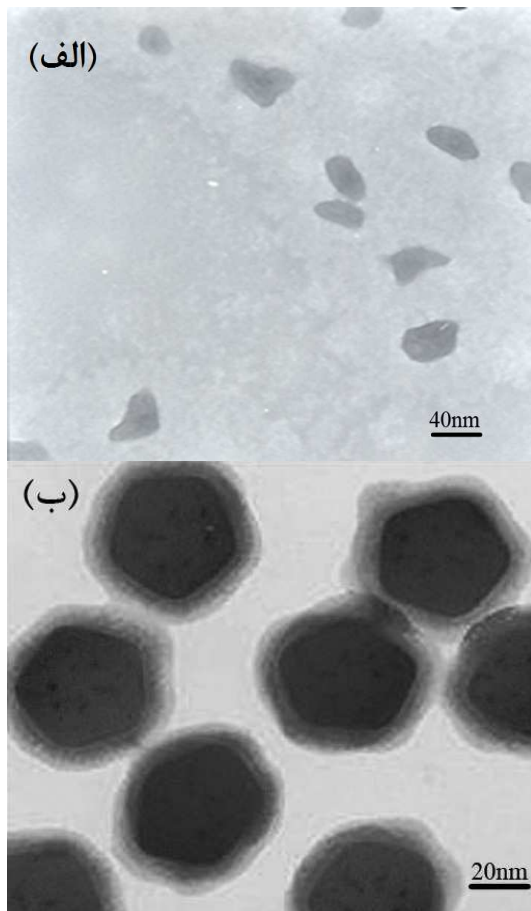
جهت آماده‌سازی نمونه‌های فلزی در ابتدا، سطح نمونه‌ها توسط کاغذ سنباده شماره ۴۰۰ و ۶۰۰ پولیش داده شده و سپس جهت حذف چربی‌ها و آلودگی توسط محلول شوینده و در انتها با آب مقطر سطح آنها شستشو داده شد.

۵ میلی‌ولت بر ثانیه بر روی حداقل پنج الکتروود تهیه شده از هر نمونه انجام شد. همچنین برای بررسی کیفی مقاومت پوشش‌های تهیه شده از آزمون پاشش مه-نمک ساخت شرکت PARS HORM مدل SV5V109 مطابق با شرایط استاندارد ASTM B117 (محلول ۰.۵٪ وزنی نمک بدون ید و دمای  $1 \pm 35^\circ\text{C}$ ) انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- اندازه ذرات

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری گرفته شده از سل حاوی نانوذرات قبل از واکنش بلوری شدن (تصویر ۲-الف) و نانوذرات هسته/پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (تصویر ۲-ب) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تهیه شده قبل از واکنش بلوری شدن، به صورت بی‌شکل و اندازه ذرات آن



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری سل حاوی نانوذرات الف) دی‌اکسید تیتانیوم بی‌شکل و ب) هسته/پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

برای بررسی اندازه ذرات محلول سل دی‌اکسید تیتانیوم، شکل نانوذرات تهیه شده و نیز مشاهده پوسته سیلانی بر روی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آنتاز، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد که توسط دستگاه PHILIPS مدل CM120 ساخت کشور هلند و با ولتاژ شتاب‌دهنده 120KV اندازه‌گیری شد. جهت اندازه‌گیری اندازه سطح موثر ذرات و تاثیر واکنش هسته/پوسته شدن در این ویژگی از ذرات از آزمون BET توسط دستگاه CHEMBET Quantachrom 3000 استفاده شد.

جهت ترسیم طیف‌های زیر قرمز از دستگاه اسپکتروفوتومتر بروکر (FT-IR Equinox 55) در محدوده  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. برای بررسی ساختار بلوری نانوذرات سنتز شده از روش تفرق پرتو ایکس در زوایای 2θ بین 10 تا 90 درجه در دستگاه XRD; PW 1800 PHILIP استفاده گردید. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Tescan VEGA-II برای بررسی ریخت‌شناسی سطح پوشش و اندازه‌گیری ضخامت آن استفاده شد.

در این تحقیق برای بررسی میزان تخریب نمونه‌ها تحت نور فرابنفش، نمونه‌ها در دستگاه شرایط جوی تسریع شده (QUV/Spray) ساخت Q-Panel طبق استاندارد ASTM D4587 به مدت 1080 و 1500 ساعت قرار داده شد. طبق استاندارد فوق نحوه کار دستگاه تحت سیکل تابش لامپ A فلورسنت UV با طول موج 340 نانومتر با شدت تابش  $0.89\text{ W/m}^2$  به مدت 8 ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$  و به مدت 4 ساعت در رطوبت 100٪ و بدون نور در دمای  $50^\circ\text{C}$  است.

برای بررسی مقاومت خوردگی فلز پوشش‌دار از روش‌های مختلفی از جمله طیف‌سنجی امپدانس (ac) الکتروشیمیایی (EIS) [22, 23]، روش مستقیم (dc) الکتروشیمیایی (منحنی پلاریزاسیون یا تافل) [24-26] و آزمون کیفی مه-نمک [4, 27] استفاده می‌شود. در این پژوهش از روش مستقیم الکتروشیمیایی و آزمون مه-نمک برای بررسی مقاومت خوردگی پوشش‌های تهیه شده بر روی سطح فلز آلایژ آلومینیم، استفاده شد. جهت انجام آزمون الکتروشیمیایی، از یک سل سه الکتروودی که شامل الکتروود کار، الکتروود مرجع (Ag/AgCl) و الکتروود کمکی پلاتین است، استفاده شد. الکتروود کار شامل یک نمونه پوشش داده شده و یا بدون پوشش از آلایژ آلومینیم بود که لبه‌های نمونه‌ها توسط موم طبیعی<sup>۱</sup> پوشیده شده است به طوری که یک قسمت  $1\text{ cm}^2$  از آن در معرض محلول 0.5٪ کلرید سدیم برای انجام آزمایشات الکتروشیمیایی قرار گرفت. برای رسیدن به پتانسیل مدار باز (OCP) ثابت، نمونه‌ها به مدت چهار ساعت در محلول آب-نمک قرار داده شدند. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از سامانه الکتروشیمیایی Autolab شامل پتانسیواستات و در محدوده 250- تا 250+ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت روبش

<sup>۱</sup> - Bees wax

### ۳-۲- طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

تحلیل طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه سل سنتز شده قبل و بعد از واکنش آبکافت در شکل ۳ در محدوده  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  نشان داده شده است. در شکل ۳ پیک جذب گسترده‌ای که در محدوده  $3400-3000\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود در نتیجه ارتعاش کششی گروه O-H است [۲۸]. همچنین پیک مشاهده شده در محدوده  $1640-1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به آب موجود در سامانه است. این پیک‌های جذبی مربوط به ارتعاشات خمشی قیچی مانند و رفت و برگشتی مولکول آب است [۲۹، ۳۰]. همان‌طور که در طیف ۳ مشاهده می‌شود پیک‌های شاخص مربوط به گروه‌های آلکوکسیدی (OR) ترکیب تترا n-بوتیل اورتوتیتانات در  $1125$ ،  $1070$  و  $1040\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. از آنجایی که در طیف مربوط به سل، این پیک‌ها مشاهده نمی‌شود و به جای آن پیک‌های مربوط به حلال (اتانل) ظاهر شده است، می‌توان نتیجه گرفت که آبکافت به طور کامل انجام شده است. در طیف فوق پیک‌های مشاهده شده در محدوده  $800-400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های Ti-O و Ti-O-Ti است [۳۱، ۳۲].

برای بررسی تاثیر نور فرابنفش در مدت زمان  $1080$  ساعت، از نمونه S3 در دو حالت قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض نور فرابنفش طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه انعکاسی (ATR-FTIR) در محدوده  $4000-650\text{ cm}^{-1}$  به عمل آمد. نتایج طیف‌سنجی نمونه در دو حالت قبل و بعد از قرار گرفتن در دستگاه شرایط جوی تسریع شده در شکل ۴-الف و ۴-ب نشان داده شده است.

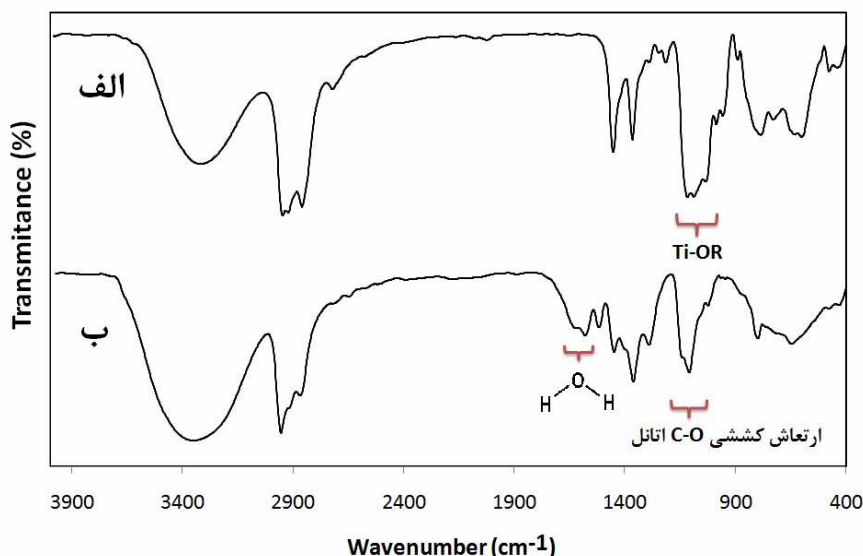
حدود  $35$  نانومتر است. در حالی که در شکل ۲-ب ذرات دارای شکل منظم پنج وجهی هستند که احتمالاً نشان دهنده حالت بلورینه و منتظم ذرات و تشکیل بلورهای آاناتاز در طی تقطیر بازگشتی است. علاوه بر این، شکل ۲-ب به خوبی تشکیل لایه سیلانی بر روی ذرات دی‌اکسید تیتانیم را نشان می‌دهد. طبق این تصویر ضخامت لایه سیلانی تشکیل شده بر روی هسته تیتانی طی مراحل ذکر شده حدود  $15$  نانومتر است.

تشکیل لایه سیلانی بر روی ذرات دی‌اکسید تیتانیم موجب تغییر سطح موثر ذرات خواهد شد. برای بررسی این تغییرات، اندازه سطح موثر ذرات کلسینه شده در دمای  $500^\circ\text{C}$  را قبل و بعد از واکنش هسته/پوسته شدن توسط آزمون BET اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است. طبق این نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود که با تشکیل لایه سیلانی بر روی هسته دی‌اکسید تیتانیم اندازه سطح موثر ذرات به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است.

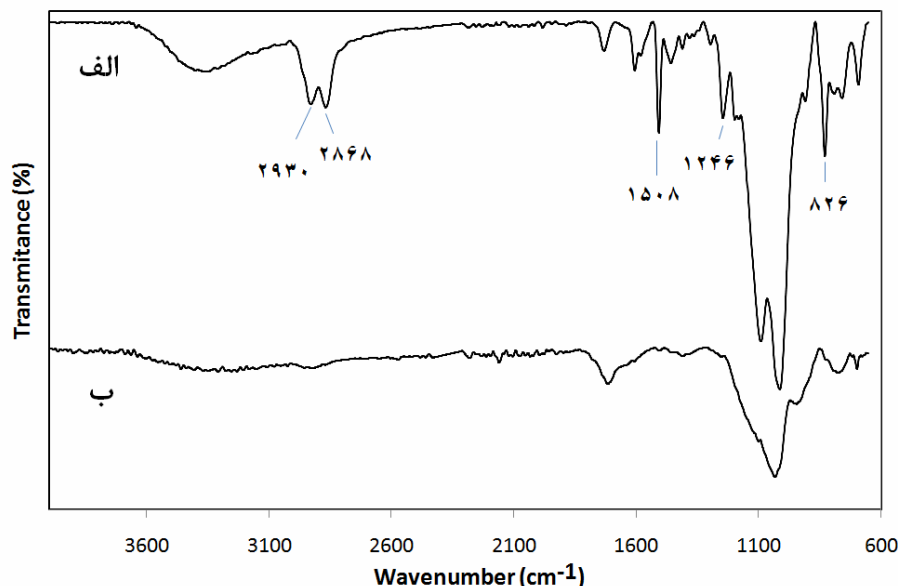
جدول ۲: نتایج حاصل از آزمون BET و XRD.

نانو ذره	نوع فاز بلوری	مساحت سطح موثر ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
T1	آاناتاز	۲۷۸،۵۳
T2	آاناتاز	۷۸،۳۶
T3*	آاناتاز-روتایل	۵۱،۲۱
TS2	آاناتاز	۱۳۶،۵۸

\* طبق اطلاعات مربوط به محصول، فاز بلوری آن آاناتاز-روتایل و مساحت سطح موثر  $(\text{m}^2/\text{g})$  برابر  $50 \pm 15$  ذکر شده است.

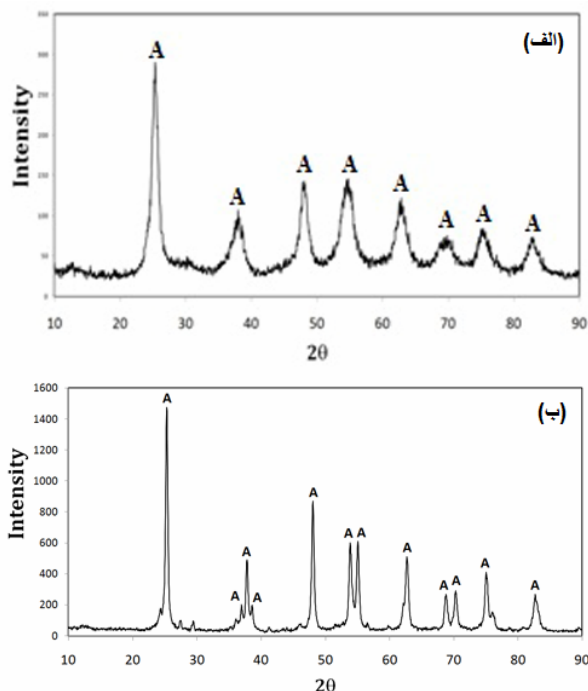


شکل ۳: نمودار طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (الف) تترا n-بوتیل اورتوتیتانات و (ب) سل  $\text{TiO}_2$  بعد از واکنش آبکافت.



شکل ۴: نمودار طیف‌سنجی ATR-FTIR نمونه S3 (الف) قبل و (ب) بعد از قرار گرفتن در معرض نور فرابنفش به مدت ۱۰۸۰ ساعت.

محققین نشان دادند که با افزایش دما تا  $650^\circ\text{C}$  میزان بلورینگی افزایش می‌یابد و از این دما به بعد تبدیل فاز بلوری از آناتاز به روتایل اتفاق می‌افتد [۳۴، ۳۰]. اندازه بلور نانوذرات به دست آمده از پهنای پیک شاخص  $25,31$  درجه برای نانوذرات مورد استفاده در نمونه‌های S2 و S3 به ترتیب برابر ۲۸ و ۴۹ نانومتر تخمین زده شد.



شکل ۵: الگوهای تفرق نور نانوذرات آنیل شده در (الف) تقطیر بازگشتی تحت دمای  $80^\circ\text{C}$  و (ب) دمای  $500^\circ\text{C}$ .

در شکل ۴-الف پیک‌های موجود در محدوده  $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به جذب‌های کششی  $\text{C}=\text{C}$  حلقه‌های آروماتیک عامل پخت بیس فنل آ به صورت جفتی است و ارتعاش خمشی خارج از صفحه‌ای (OOP) پیوند  $\text{C}=\text{H}$  در  $826\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. همچنین پیک‌های ظاهر شده در  $1246\text{ cm}^{-1}$  و محدوده  $2930\text{-}2868\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای  $\text{C}-\text{O}$  و  $\text{C}-\text{H}$  ترکیب آلی-معدنی است [۳۳]. با مقایسه دو طیف به دست آمده مشاهده می‌شود که در اثر تابش نور فرابنفش در حضور نانوذرات هسته/پوسته پیک‌های مربوط به پیوندهای موجود در پوشش به طور کامل حذف شده است که این نتیجه نشان‌دهنده گسسته شدن پیوندها و تخریب پوشش است.

### ۳-۳- آزمون تفرق پرتو ایکس

الگوهای تفرق پرتو ایکس نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تهیه شده، در شکل ۵ نشان داده شده است. بررسی‌ها تشکیل فاز بلور از نانوذرات بی‌شکل موجود در سل را تأیید می‌کند. زوایای تفرق  $2\theta$  نانوذرات T1 و T2 در  $37,81$ ،  $25,31$  و  $53,91$  است که به ترتیب نشان‌دهنده صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴) و (۱۰۵) مربوط به ساختار بلوری آناتاز می‌باشد. بنابراین از هر دو حالت به فاز بلوری آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم می‌توان دست یافت با این تفاوت که در حالت آنیل کردن تحت تقطیر بازگشتی به ذراتی با اندازه بلورهای ریز منجر می‌شود که حاصل آن سل شفاف از ذرات آناتاز می‌باشد. در صورتی که نانوذرات آنیل شده در دمای بالا ( $500^\circ\text{C}$ ) منجر به نانوذرات با بلورینگی بالا می‌شود.

دست آمده، به روشنی می‌توان دریافت که خاصیت فوتوکاتالیستی تاثیر چشم‌گیری بر پایداری پوشش‌ها از خود نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل می‌توان مشاهده کرد نمونه S1 کمترین تخریب در اثر تابش نور فرابنفش را دارد در حالی که در نمونه‌های دارای نانوذرات هسته/پوسته  $TiO_2-SiO_2$  این تخریب به مراتب بیشتر شده است. در بین نمونه‌های که دارای هسته/پوسته  $TiO_2-SiO_2$  هستند نمونه S3 به همان ترتیب که دارای بیشترین قدرت فوتوکاتالیستی بود، بیشترین تخریب را نیز متحمل شده است. وجود حفره‌ها و ترک‌ها در سطح در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ۷-ماید این تاثیرات فوتوکاتالیستی است. در حالی که اندازه و تعداد این حفره‌ها و ترک‌ها در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌های S2 و S4 کمتر بوده و در بین این دو نمونه S2 کمترین تخریب را متحمل شده است. عکس‌های تهیه شده از سطح نمونه‌های S3 و S4 بعد از قرار گرفتن نمونه‌ها در دستگاه شرایط جوی تسریع شده به مدت ۱۵۰۰ ساعت در شکل ۸ تخریب پوشش S3 را به خوبی تایید می‌کند. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده از سطح مقطع لام شیشه‌ای (۷-ز) و آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰ (۷-ج) نشان‌دهنده اتصال خوب پوشش بر روی این سطوح و ضخامت حدود ۱۰ و ۲۰ میکرومتری پوشش هیبریدی (از نمونه S1) اعمال شده به ترتیب بر روی لام شیشه‌ای و آلیاژ آلومینیومی به روش پوشش‌دهی غوطه‌ورسازی را نشان می‌دهد.

### ۳-۶- بررسی مقاومت خوردگی پوشش‌های تهیه شده

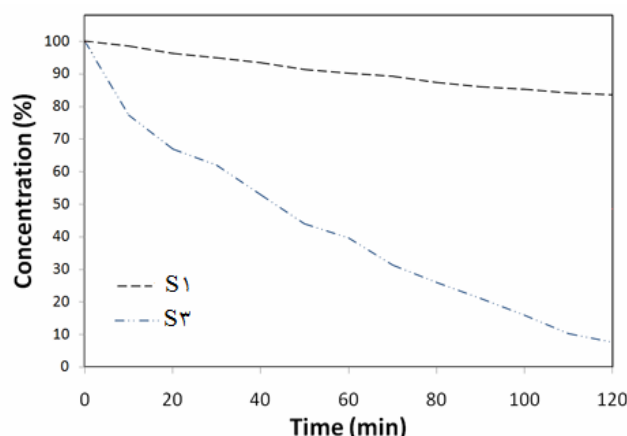
#### ۳-۶-۱- آزمون پاشش مه-نمک

مقاومت خوردگی نمونه‌ها به کمک آزمایش پاشش مه-نمک به مدت ۱۰۸۰ ساعت و مطابق با استاندارد ASTM B117 بررسی و بر اساس استاندارد ASTM D1654-05 ارزیابی شد. آزمون روی هر نمونه که شامل دو پلیت بود انجام شد. پلیت‌ها بعد از آماده‌سازی از کنارها بوسیله موم طبیعی پوشیده شد. توسط تیغ بر روی سطح صفحه خراشی به صورت ضربدر زده شد و نمونه‌ها در مخزن دستگاه و در معرض مه-نمک قرار گرفتند. مطابق استاندارد فوق. ارزیابی نمونه از صفر تا ده است و نمونه‌های S1، S2، S3 و S4 به ترتیب ۳، ۵، ۱۰ و ۸ ارزیابی شدند. مشاهدات حاکی از مقاومت بهتر نمونه S3 در میان بقیه نمونه‌ها است. چون این آزمایش جنبه کیفی دارد عکس نمونه‌ها در شکل ۹ به صورت تابعی از زمان آزمون آورده شده است.

همان‌طور که از شکل ۹ می‌توان مشاهده نمود ضعیف‌ترین نمونه در برابر خوردگی نمونه S1 است و این نشان می‌دهد وجود نانوذرات هسته/پوسته  $TiO_2-SiO_2$  موجب افزایش مقاومت خوردگی در نمونه‌های S2، S3 و S4 نسبت به نمونه فاقد این نانوذرات شده است. در بین سه نمونه فوق، نمونه S2 به عنوان ضعیف‌ترین نمونه عمل کرده است و با گذشت زمان از چندین محل علامت زده شده مورد

### ۳-۴- بررسی اثر فوتوکاتالیستی پوشش‌ها

یکی از مشخصه‌های ویژه ساختار بلوری آناتاز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، خاصیت فوتوکاتالیستی آنها است که در سامانه پوشش‌های خود تمیز شونده و یا به صورت لایه نازک از آنها استفاده می‌شود [۳۵، ۱۱]. ساختار بلوری، اندازه سطح موثر (که رابطه عکس با اندازه ذرات دارد) و وجود ساختارهای متخلخل از عوامل موثر در میزان خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آناتاز است [۳۶]. تغییرات غلظت متیلن آبی به صورت تابعی از زمان در حضور پوشش‌های S1 و S3 در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل می‌توان دریافت تجزیه متیلن آبی بدون حضور فوتوکاتالیست حتی بعد از ۱۲۰ دقیقه قابل توجه نیست اما با استفاده از پوشش S3 بعد از ۱۵۰ دقیقه تجزیه تقریباً کاملی صورت گرفته است. در مورد تهیه و بررسی نمونه‌ها و مطالعه تفاوت قدرت فوتوکاتالیستی آنها با هم در مقاله قبلی به طور کامل بحث شده است [۳۷].



شکل ۶: بررسی اثر فوتوکاتالیستی پوشش‌های هیبریدی تهیه شده با

نانوپرکننده‌های هسته/پوسته  $TiO_2-SiO_2$ .

### ۳-۵- بررسی ریخت‌شناسی توسط میکروسکوپ الکترونی

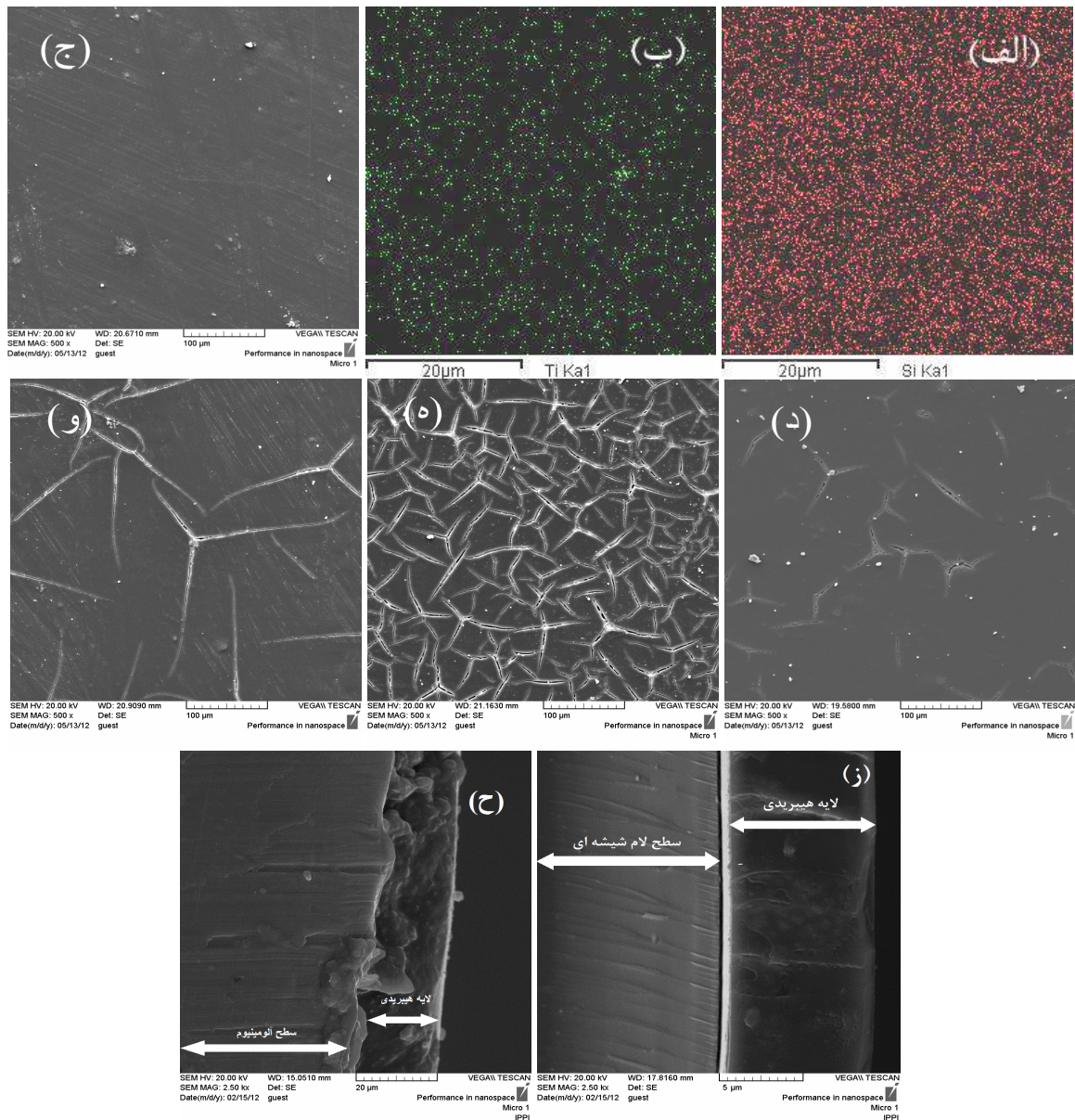
#### رویشی و روش انرژی تفرق فلورسانس پرتو ایکس (EDXRF)

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و روش انرژی تفرق فلورسانس پرتو ایکس (EDXRF) از سطح نمونه‌های آلومینیم بعد از قرار گرفتن در دستگاه شرایط جوی تسریع شده و همچنین سطح مقطع نمونه‌های لام شیشه‌ای و آلومینیم پوشش داده شده را نشان می‌دهد. شکل‌های ۷-الف و ۷-ب مربوط به تصاویر EDXRF از سطح نمونه S2 است و به خوبی توزیع خوب ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید سیلیسیم را در این نمونه نشان می‌دهد. همچنین شکل‌های ۷-ج تا ۷-و به ترتیب مربوط به نمونه‌های S1، S2، S3 و S4 بعد از قرار گرفتن در دستگاه شرایط جوی تسریع شده به مدت ۱۰۸۰ ساعت است. براساس آنچه از تصاویر و نتایج حاصل از تخریب متیلن آبی به

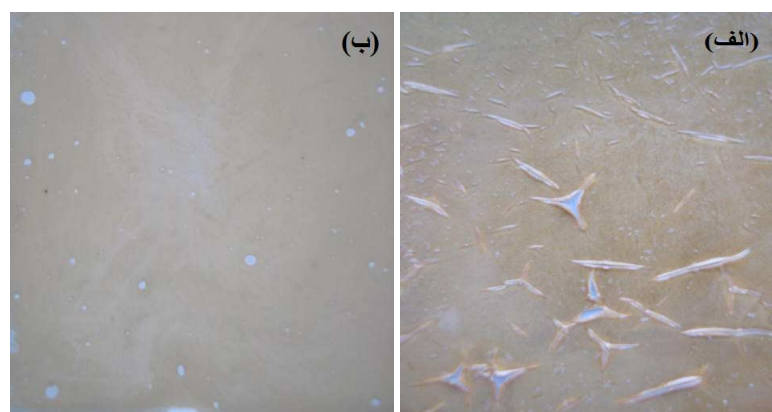


باعث طولانی‌تر شدن مسیر نفوذ عوامل خوردنده نظیر رطوبت و اکسیژن در پوشش می‌شود) نسبت به نمونه  $S_4$  دارای مقاومت خوبی در برابر خوردگی می‌باشد. مقایسه نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM D1654-05 در جدول ۳ انجام شده است.

تهاجم مه-نمک قرار گرفته است. دلیل این امر وجود استیل استون و حلال می‌باشد که موجب آب‌دوستی و ایجاد تخلخل می‌شود [۳۸] ولی دو نمونه  $S_3$  و  $S_4$  به دلیل نداشتن استیل استون و حلال اضافی مقاومت به خوردگی بهتری از خود نشان می‌دهند. در بین دو نمونه فوق نیز نمونه  $S_3$  به دلیل دارا بودن نانوذرات با اندازه ذرات ریزتر (که



شکل ۷: تصویر EDXRF (الف) Si و (ب) Ti از سطح نمونه  $S_2$ . تصویر سطح پوشش‌های (ج)  $S_1$ ، (د)  $S_2$ ، (ه)  $S_3$  و (و)  $S_4$  بعد از قرار گرفتن در دستگاه شرایط جوی تسریع شده به مدت ۱۰۸۰ ساعت با میکروسکوپ الکترون روبشی. تصویر سطح مقطع پوشش  $S_1$  بر روی سطوح (ز) لام شیشه‌ای و (ح) آلومینوم



شکل ۸: عکس‌های مربوط به سطح پوشش‌های (الف) S۳ و (ب) S۴ بعد از قرار در دستگاه شرایط جوی تسریع شده به مدت ۱۵۰۰ ساعت.

نمونه‌ها زمان آزمون	آلیاژ آلومینیم بدون پوشش	S۱	S۲	S۳	S۴
قبل از آزمون					
۱۶۸ ساعت					
۵۰۴ ساعت					
۱۰۸۰ ساعت					

شکل ۹: عکس نمونه‌ها به صورت تابعی از زمان آزمون پاشش مه-نمک.

جدول ۳: نتایج به دست آمده از آزمون مه-نمک نمونه‌ها بعد از گذشت ۱۰۸۰ ساعت در داخل دستگاه مه-نمک.

نمونه	نتایج	ارزیابی نمونه‌ها
S1	تاول‌زدگی شدید در اطراف خراش و عمق نفوذ تاول‌زدگی از محل خراش به زیر لایه پوشش ۷ الی ۱۰ میلی‌متر	۳
S2	تاول‌زدگی زیاد در اطراف خراش و عمق نفوذ تاول‌زدگی از محل خراش به زیر لایه پوشش ۲ الی ۳ میلی‌متر	۵
S3	هیچ تاولی بر روی سطح نمونه نانوکامپوزیتی مشاهده نشد و نفوذ تاول‌زدگی از محل خراش وجود ندارد	۱۰
S4	تعداد ۲ عدد تاول‌زدگی در اطراف خراش و عمق نفوذ تاول‌زدگی از محل خراش به زیر لایه پوشش ۰/۵ الی ۱ میلی‌متر	۸

جدول ۴: مقادیر پارامترهای خوردگی به دست آمده از آزمون الکتروشیمیایی انجام شده بر روی نمونه‌ها.

قبل از قرار گرفتن در دستگاه شرایط جوی تسریع شده			
نمونه	$i_{corr}(\text{A cm}^{-2})$	$E_{corr}(\text{V})$	P%
S1	$1,995 \times 10^{-8}$	-۰,۸۱۱۰	٪۸۲,۲۷
S2	$3,948 \times 10^{-9}$	-۰,۶۰۹۷	٪۸۹,۱۰
S3	$2,581 \times 10^{-11}$	-۰,۳۴۶۵	٪۹۸,۳۲
S4	$3,654 \times 10^{-10}$	-۰,۵۲۸۴	٪۹۲,۷۶
بعد از قرار گرفتن در دستگاه شرایط جوی تسریع شده			
S1	$6,101 \times 10^{-7}$	-۰,۹۳۷۷	٪۷۳,۱۴
S2	$3,654 \times 10^{-6}$	-۰,۷۷۴۴	٪۶۸,۶۱
S3	$2,524 \times 10^{-4}$	-۰,۸۱۰۹	٪۵۷,۲۳
S4	$5,294 \times 10^{-5}$	-۰,۸۲۸۷	٪۶۱,۷۶

با توجه به نمودارهای تافل در شکل ۱۰ می‌توان مشاهده کرد که با اضافه شدن نانوذرات هسته/پوسته  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  به ترکیب هیبرید آلی- معدنی موجب کاهش شدت جریان خوردگی و نیز جابجایی پتانسیل خوردگی در جهت مقادیر مثبت‌تر نسبت به پتانسیل خوردگی حاصل از نمونه S1 می‌شود. در بین سه نمونه شامل نانوذرات، بهترین مقاومت خوردگی را نمونه S3 دارد که دلیل آن وجود نانوذرات با اندازه کوچک‌تر و در نتیجه سطح موثر بالاتر نسبت به نمونه S4 است. در مقابل نمونه S2 ضعیف‌تر از دو نمونه دیگر عمل کرده است که دلیل آن وجود ترکیب استیل استون و حلال اضافی در سامانه و مستعد بودن شرایط برای نفوذ مواد خورنده مانند رطوبت و یون‌ها است. نتایج حاصل از آزمون پاشش مه-نمک به خوبی این نتایج را تایید می‌نماید.

شکل ۱۱ نمودار تافل مربوط به نمونه‌های قرار گرفته در معرض نور فرابنفش در دستگاه شرایط جوی تسریع شده را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از این نمودار و جدول ۴ نشان می‌دهد که به طور کلی وجود نانوذرات هسته/پوسته آنتا-سیلیس سبب تخریب پوشش در نتیجه تابش نور فرابنفش و در نتیجه موجب کاهش مقاومت خوردگی پوشش‌ها شده است. مطابق نتایج به دست آمده نمونه S1 نسبت به سایر نمونه‌ها کمترین تاثیر را در کاهش مقاومت متحمل شده است که دلیل آن نبود عامل فوتوکاتالیست آنتا-سیلیس در سامانه است. در بین سه نمونه دیگر نیز نمونه S2 بهترین مقاومت را در برابر تابش نور فرابنفش داشته و تغییرات در جهت کاهش مقاومت خوردگی کمتری دارد. نمونه S3 به دلیل داشتن نانوذرات با خواص فوتوکاتالیستی بالا نسبت به دو نمونه دیگر بیشترین تغییرات در جهت کاهش مقاومت خوردگی را دارا است. این نتایج به خوبی با نتایج حاصل از آزمون بررسی تخریب متیلن آبی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح نمونه‌ها قابل توجیه است.

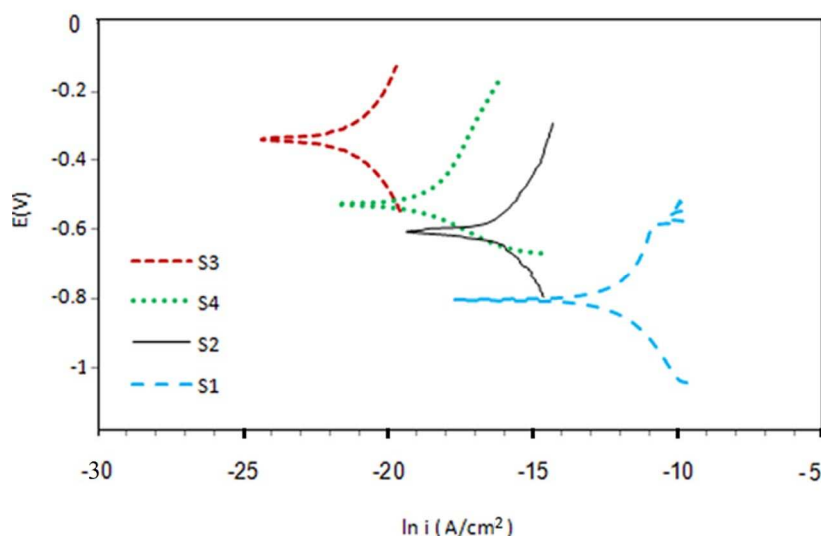
### ۳-۱-۶-۳- بررسی منحنی‌های تافل

به طور کلی سه دلیل برای از بین رفتن پوشش‌های ضد خوردگی وجود دارد. (۱) نیروی ضعیف ترکیب بین پوشش و بستر فلزی که موجب جدایی راحت‌تر پوشش از سطح می‌شود (۲) از دست رفتن خاصیت محافظتی پوشش به علت تخریب آلوده‌گرهای خورنده مانند اسیدها و نمک‌ها (۳) دلیل سوم که مهم‌ترین دلیل به شمار می‌آید از دست رفتن مقاومت خوردگی پوشش به دلیل رخ دادن خوردگی الکتروشیمیایی به خاطر نفوذ یون‌هایی مانند  $\text{Cl}^-$  و  $\text{Na}^+$  است [۱]. در مقابل دو راه اصلی برای افزایش کارایی این پوشش‌ها وجود دارد. اولی استفاده از رزین‌های مادر با کارایی بالا که می‌تواند خواص ذاتی پوشش را بهبود دهد و دوم اضافه کردن مواد پرکننده که آن نیز خواص ذاتی پوشش را افزایش می‌دهد. نانوذرات به دلیل اثر small-scale و اثر سطح می‌توانند موجب بهبود کارایی پوشش شوند [۳۹ و ۴۰].

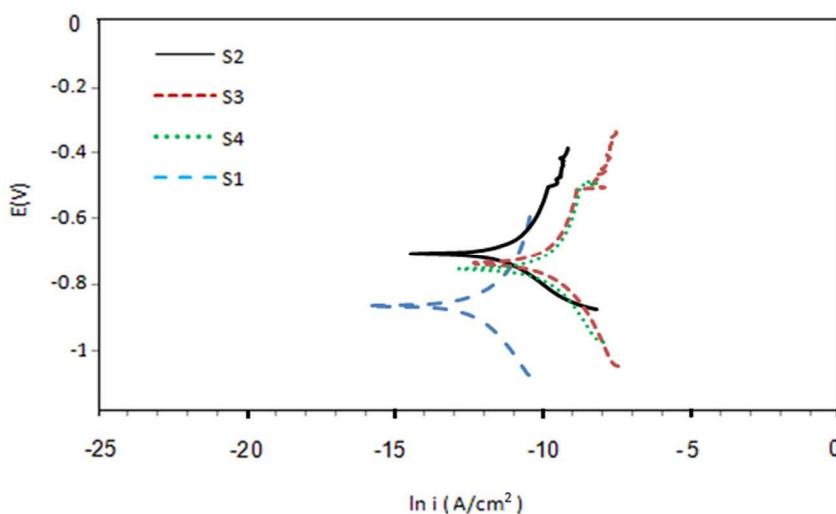
شکل‌های ۱۰ و ۱۱ به ترتیب منحنی تافل نمونه‌ها قبل و بعد از قرار گرفتن در دستگاه شرایط جوی تسریع شده در محیط ٪۵ نمک سدیم کلراید را نشان می‌دهد. پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی از قبیل پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) و جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) از روی منحنی‌های تافل و درصد بازدارندگی از رابطه ۱ محاسبه شد [۴]:

$$P(\%) = [1 - (i_{corr} / i_{corr}^0)] \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه  $i_{corr}$  و  $i_{corr}^0$  به ترتیب چگالی شدت جریان خوردگی در حضور و غیاب پوشش بر روی سطح آلومینیوم ۱۰۵۰ است. از رابطه فوق برای به دست آوردن درصد بازدارندگی پوشش‌های تهیه شده استفاده شد. نتایج در جدول ۴ آورده شده است.



شکل ۱۰: منحنی تافل نمونه‌ها قبل از قرار گرفتن در دستگاه شرایط جوی تسریع شده.



شکل ۱۱: منحنی تافل نمونه‌ها بعد از قرار گرفتن در دستگاه شرایط جوی تسریع شده.

ذرات آناناز است. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری تشکیل لایه سیلانی با ضخامت حدود ۱۵ نانومتر بر روی ذرات دی‌اکسید تیتانیوم را نشان داد. نانوذرات تهیه شده در بستر پلیمر هیبریدی توزیع شدند و پوشش‌های تهیه شده توسط پوشش‌دهی غوطه‌ورسازی بر روی سطح مورد نظر اعمال گردیدند. نتایج مربوط به تجزیه متیلن آبی، برتری خاصیت فوتوکاتالیستی را برای نمونه عملیات حرارتی شده اثبات کرد [۳۷]. برای بررسی مقاومت خوردگی پوشش‌های تهیه شده بر روی بستر آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰ از آزمون‌های الکتروشیمیایی و پاشش مه-نمک استفاده شد. نتایج آزمون الکتروشیمیایی نشان داد که نمونه‌های تهیه شده محافظت خوردگی بالای ۸۰ درصد را برای بستر فلزی ایجاد

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با ساختار بلوری آناناز با دو روش دمای پایین (تحت تقطیر بازگشتی در دمای  $80^{\circ}\text{C}$ ) و دمای بالا ( $500^{\circ}\text{C}$ ) تهیه و توسط دی‌اکسید سیلیسیم به صورت هسته/پوسته در آورده شد. الگوهای تفرق پرتو ایکس نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تهیه شده، تشکیل فاز بلور از نانوذرات بی‌شکل موجود در سل را تایید می‌کند. زوایای تفرق  $2\theta$  نانوذرات در  $25.31$ ،  $37.81$  و  $53.91$  می‌باشد بنابراین از هر دو حالت به فاز بلوری دی‌اکسید تیتانیوم آناناز می‌توان دست یافت با این تفاوت که در حالت تحت تقطیر بازگشتی به ذراتی با اندازه بلورهای ریز منجر می‌شود که حاصل آن سل شفاف از

پوشش‌ها، نمونه‌ها به مدت ۱۰۸۰ ساعت در معرض نور فرابنفش قرار داده شد. نمودارهای تافل نمونه‌ها نشان داد که هرچه فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش بیشتر باشد به همان اندازه از میزان مقاومت خوردگی پوشش با گذشت زمان در معرض نور فرابنفش کاسته می‌شود. به طوری که نمونه‌ای با درصد محافظت ۹۲ و ۹۸ بعد از قرار در معرض نور فرابنفش به ترتیب به ۶۱ و ۵۷ درصد کاهش یافت.

می‌کند. این مقدار برای نمونه پایه حدود ۸۲ درصد محاسبه شد که با ورود نانوذرات هسته/پوسته این مقدار بسته به روش تهیه نانوذرات، تا ۹۸ درصد افزایش یافت. نتایج به دست آمده از آزمون پاشش مه-نمک مطالعات الکتروشیمیایی را تایید نمود. البته مرور زمان و قرار گرفتن در معرض نور نمونه‌های شامل این نانوذرات را تحت تاثیر قرار داد. برای بررسی تاثیر فعالیت فوتوکاتالیستی بر میزان مقاومت خوردگی

## ۵- مراجع

- R. Zandi-zand, A. Ershad-langroudi, A. Rahimi, Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy. *J. Non-Cryst. Solids*. 351(2005), 1307-1311.
- T. L. Metroke, R. Parkhill, E. T. Knobbe, Synthesis of hybrid organic-inorganic sol-gel coatings for corrosion resistance. *MRS-Proceedings*. 576(1999), 293-298.
- T. L. Metroke, O. Kachurina, E. T. knobbe, Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO-TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition. *Prog. Org. Coat.* 44(2002), 295-305.
- R. Zandi-zand, A. Ershad-langroudi, A. Rahimi, Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection. *Prog. Org. Coat.* 53(2005), 286-291.
- A. N. Khrarov, V. N. Balbyshev, N. N. Voevodin, M. S. Donley, Nanostructured sol-gel derived conversion coatings based on epoxy- and amino-silanes. *Prog. Org. Coat.* 47(2003), 207-213.
- A. J. Weng, J. Y. Huang, K. Y. Huang, Y. S. Jhuo, M. H. Tsai, J. M. Yeh, Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive polyimide- $\text{TiO}_2$  hybrid nanocomposite materials. *Electrochim. Acta*. 55(2010), 8430-8438.
- Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 238(1972), 37-38.
- A. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda,  $\text{TiO}_2$  photocatalysts and diamond electrodes. *Electrochim. Acta*. 45(2000), 4683-4690.
- N. Negishi, K. T Akeuchi, Preparation of  $\text{TiO}_2$  thin film photocatalysts by dip coating using a highly viscous solvent. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 22(2001), 23-31.
- N. Barati, M. A. Faghihi Sani, Coating of titania nanoparticles on stainless steel using an alkoxide precursor. *Prog. Color Colorants Coat.* 2(2009), 71-78.
- T. Textor, F. Schroter, E. Schollmeyer, Thin coatings with photo catalytic activity based on inorganic-organic hybrid polymers modified with anatase nanoparticles. *Macromol. Symp.* 254(2007), 196-202.
- D. S. Yu, J. W. Ha, Photodegradation of isopropyl alcohol in  $\text{TiO}_2$ -coating conditions on POF. *J. Appl Chem.* 9(2005), 93-96.
- G. X. Shen, Y. C. Chen, C. J. Lin, Corrosion protection of 316 L stainless steel by a  $\text{TiO}_2$  nanoparticle coating prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*. 489(2005) 130-136.
- J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzski, K. Nitsch, P. Gluszek, Improvement in corrosion resistance of the 316l stainless steel by means of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films*. 349(1999) 186-190.
- M. J. Zhou, Z. O. Zeng, L. Zhong, Photogenerated cathode protection properties of nano-sized  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  coating. *Corros. Sci.* 51(2009), 1386-1391.
- O. Zubillaga, F. J. Cano, I. Azkarate, I. S. Molchan, G. E. Thompson, P. Skeldon, Anodic films containing polyaniline and nanoparticles for corrosion protection of AA2024T3 aluminium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 203(2009), 1494-1501.
- A. M. Kamalan Kirubaharan, M. Selvaraj, K. Maruthan, D. Jeyakumar, Synthesis and characterization of nanosized titanium dioxide and silicon dioxide for corrosion resistance applications. *J. Coat. Technol. Res.* 9(2012), 163-170.
- A. Xiang, Z. Shengtao, H. Wenzhang, H. Baorong, Effect of nano- $\text{TiO}_2$  on mp-25 resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 107(2008), 1598-1603.
- A. Ershad-Langroudi, H. Tahmouresi-nezhad, H. Abdollahi, A. Rahimi, Corrosion protection of titania/silica core shell hybrid nanocomposite coating on 2024 aluminum alloy. *Prog. Org. Coat.* (2012), POC-D-12-00209, to be appeared.
- M. Atik, P. D. L. Neto, M. A. Aegerter, L. A. Avaca, Sol-gel thin films for corrosion protection. *J. Appl. Electrochem.* 21(1995) 403-406.
- K. Y. Jung, S. B. Park, Enhanced photoactivity of silica-embedded titania particles prepared by sol-gel process for the decomposition of trichloroethylene. *Appl. Catal., B* 25(2000), 249-256.
- N. Bahrami Panah, Study of the anticorrosive properties of polypyrrole/polyaniline composite (as a conductive polymer) via electrochemical techniques. *J. Color Sci. Technol.* 1(2007), 57-65.
- M. Sabouri, T. Shahrabi, H. R. Faridi, M. G. Hosseini, Polypyrrole and polypyrrole-tungstate electropolymerization coatings on carbon steel and evaluating their corrosion protection performance via electrochemical impedance spectroscopy. *Prog. Org. Coat.* 64(2009), 429-434.
- H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabi, A. A. Sabbagh Alvani, H. Sameie, R. Salimi, Anti-corrosion and morphological analysis of a conversion coating based on nanoceramic hexafluorozirconic acid on a steel substrate. *J. Color Sci. Technol.* 6(2012), 9-18.
- R. Amini, A. A. Sarabi, S. M. Kassiriha, Influence of sodium dodecyl sulfate on structure and anti-corrosive properties of phosphate coating on az31 magnesium alloy. *J. Color Sci. Technol.* 4(2010), 183-189.
- N. Pirhady Tavandashti, S. Sanjabi, T. Shahrabi, Corrosion protection evaluation of silica/epoxy hybrid nanocomposite coatings to AA2024. *Prog. Org. Coat.* 65(2009), 182-186.
- Y. Haji Ali Akbari, A. A. Sarabi, M. Khorassani, S. M. Naseri Kandloo, Epoxy-montmorillonite nanocomposites: the influence of hardener reactivity on morphology and corrosion resistance properties. *J. Color Sci. Technol.* 6(2012), 125-134.

28. M. Karbassi, A. Nemati, M. Hosseini Zori, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in reverse microemulsion and microstructural changes of particles during calcination. *J. Color Sci. Technol.* 5(2011), 43-50.
29. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, A comparison study on corrosion behavior of zinc phosphate and potassium zinc phosphate anticorrosive pigments. *Prog. Color Colorants Coat.* 5(2012), 91-99.
30. D. Zare-Hosseini-abadi, A. Ershad-Langroudi, A. Rahimi, S. Afsar, Photo-generated activities of nanocrystalline tio<sub>2</sub> thin films. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 20(2010), 250-257.
31. S. Rasouli, F. Oshani, S. M. Hashemi, Effect of various fuels on structure and photo-catalytic activity of nano-crystalline TiO<sub>2</sub> prepared by microwave-assisted combustion method. *Prog. Color Colorants Coat.* 4(2011), 85-94.
32. Z. Mesgari, M. Gharagozlou, A. Khosravi, K. Gharanjig, Synthesis and characterization of novel hybrid nanocomposite containing modified titanium dioxide nanoparticles and tetraisoindole organic pigment. *J. Color Sci. Technol.* 5(2011), 227-233.
33. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kaiz, Introduction to spectroscopy. Western Washington. 1996, 35-57.
34. H. Ahmadi Moghaddam, S. H. Jazayeri, R. Y. Saghakhaneh, The production of titanium dioxide in anatase crystallographic structure, as an opacifier for glazes by the sulphate method. *J. Color Sci. Technol.* 2(2008), 95-101.
35. D. Zare-Hosseini-abadi, A. Ershad-Langroudi, 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.* 3(2008), 121-129.
36. Y. Hu, C. Yuan, Low-temperature Preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films on polymer substrates by direct deposition from anatase sol. *J. Mater. Sci. Technol.* 22(2006), 239-244.
37. H. Abdollahi, A. Ershad-Langroudi, A. Rahimi, Photocatalytic coating using Titania-Silica core/shell nanoparticles. *Polym. Adv. Technol.* (2013), PAT-13-410, to be appeared
38. M. Zaharesu, A. Barau, L. Predoana, M. Gartner, M. Anatesuc, J. Mrazek, I. Kasik, V. Matejec, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sol-gel hybride films and their sensitivity to gaseous toluene. *J. Non-Cryst. Solids.* 354(2008), 693-699.
39. T. Qing, S. Zhi, Y. Chun-long, A. Yun-qi, Impact mechanism of nano-sized TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> on corrosion resistance of electric arc spraying sealing coat. *Procedia Earth Planet. Sci.* 1(2009), 851-856.