

# بهبود رفتار خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ بوسیله اعمال پوشش خودترمیم شونده توابعی نانوکامپوزیت تیتانیا - آلومین - بنزوتريازول

علیرضا سیمبر<sup>۱</sup>، علی شانقی<sup>۲\*</sup>، هادی مرادی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد

<sup>۲</sup> ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد

<sup>۳</sup> ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد

\* نویسنده مسئول: alishanaghi@gmail.com, a.shanaghi@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۸/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۱۴

## چکیده

امروزه پوشش‌های نانوکامپوزیت خودترمیم شونده راه حل مناسبی برای حفاظت در برابر خوردگی آلیاژهای آلومینیومی هستند. بنابراین، در این پژوهش پوشش توابعی پایه سرامیکی تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول توسط فرآیند سل - ژل و روش غوطه‌وری و با استفاده از پیش ماده‌های آلکوکسیدی تترا بوتیل ارتوتیتانات و آلومینیوم به همراه ممانعت کننده بنزوتريازول با درصدهای مختلف و به صورت توابعی بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال گردیده است. سپس خواص فازی، ساختاری و مورفولوژی به ترتیب با استفاده از FESEM، GIXRD و AFM مورد بررسی قرار گرفته، همچنین رفتار خوردگی و خواص خودترمیم شوندگی پوشش توسط آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم بررسی شد. نتایج FESEM بیانگر تشکیل واکنش‌های تیتانیا، تیتانیا - آلومینا، تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول و توابعی به ترتیب با اندازه دانه‌های ۲۸، ۱۸، ۲۳ و ۲۰ نانومتر است. نتایج پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی نشان دهنده بهترین عملکرد، مقاومت به خوردگی و رفتار خود ترمیم‌شوندگی پوشش توابعی با چگالی جریان خوردگی  $19 \times 10^{-6}$  میلی آمپر بر سانتیمتر مربع و مقاومت انتقال بار  $(R_{ct})$  ۱۷۴۲۸۶ اهم در سانتیمتر مربع در مقایسه با پوشش‌های تیتانیا - آلومینا و تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول که به ترتیب دارای مقاومت انتقال بار  $(R_{ct})$  ۱۰۸۴۶۹، ۹۵۷۶۲ اهم در سانتیمتر مربع است.

**کلمات کلیدی:** پوشش توابعی، نانوکامپوزیت تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول، سل - ژل، رفتار خوردگی؛

# Improvement of Corrosion Behavior of Al 2024 by Applied Titania- Alumina- Benzotriazole Functionally Graded Nanocomposite Self- Healing Coating

A. R. Simbar <sup>1</sup>, A. Shanaghi <sup>2\*</sup>, Hadi Moradi <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

<sup>2</sup> Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

<sup>3</sup> Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

\* Corresponding Author: alishanaghi@gmail.com, a.shanaghi@gmail.com

Submission: 2017, 10, 26      Acceptance: 2018, 09, 05

## Abstract

Nowadays, self healing nanocomposite coatings are the perfect solution for corrosion protection of Al alloys. So, in this paper, tetra butyl orthotitanat and aluminum alkoxide precursor with different percentage and functionally graded of Benzotriazole as an inhibitor used to applied titania- alumina- benzotriazole functionally graded hybrid coating on Al 2024 alloys by the sol-gel method and dipcoating process. Then phase, structure properties and morphology have been investigated by using GIXRD, FESEM and AFM, respectively, as well as the corrosion behavior and self healing properties of the coating was investigated by electrochemical impedance spectroscopy and polarization at 3.5% NaCl solution. The results of FESEM images show the grain size of titania, titania-alumina, titania- alumina- benzotriazole and functionally graded coating are 28, 18, 23 and 20 nm, respectively. Due to the size of the grain surface coatings and electrochemical investigations have been conducted, the results of polarization and electrochemical impedance spectroscopy of functionally graded coating show the best performance, corrosion resistance and self healing behavior with corrosion current density of  $19 \times 10^{-6}$  mA/Cm<sup>2</sup> and charge-transfer resistance ( $R_{ct}$ ) of 174286  $\Omega$ .Cm<sup>2</sup> compared to titania, titania-alumina and titania-alumina-benzotriazole with charge-transfer resistance, 108469, 95762  $\Omega$ .Cm<sup>2</sup>, respectively.

**Keywords:** Functionally graded coating, Nanocomposite, Titania- alumina- benzotriazole, Sol- gel, Corrosion behavior;

## ۱- مقدمه

امروزه واکنش‌ها با قابلیت خودترمیم شوندگی به دلیل بهبود مقاومت به خوردگی و افزایش طول عمر قطعات، مورد توجه صنایع و محققان قرار گرفته‌اند [۱-۲]. در برخی موارد، یک محرک خارجی مانند تغییرات دما [۳-۴]، تابش خارجی [۵-۶]، تغییرات pH، تغییرات فشار و یا عمل مکانیکی [۷-۸] برای شروع و حفظ عمل خودترمیم شوندگی مورد نیاز است. چنین موادی، خودترمیم شونده غیر مستقل هستند. از سوی دیگر مواد خودترمیم شونده بایستی توانایی ترمیم آسیب بدون محرک‌های خارجی را داشته باشند. در میان واکنش‌های خودترمیم شونده، واکنش‌های خودترمیم شونده پایه سرامیکی به دو طریق می‌توانند رفتار خودترمیم شوندگی از خودشان نشان دهند، که عبارتند از [۹-۱۰]:  
۱- استفاده از ممانعت کننده‌های خوردگی با غلظت زیاد و ثابت در پوشش

۲- استفاده از مکانیزم واکنش‌هایی با ساختار توابعی (FGM) و بکارگیری ممانعت کننده‌های خوردگی با غلظت‌های پایین در این میان ساختارهای توابعی با توجه به شرایط و شدت خوردگی محیط، بوسیله رها کردن ممانعت کننده‌ها و انجام واکنش‌های شیمیایی با محیط خورنده منجر به ایجاد محصولات خوردگی در محل تخریب شده، خواهند شد. البته قابل ذکر است که ممانعت کننده‌های خوردگی به محض تماس با محیط سریعاً از طریق محل نواقص پوشش خارج شده و مانع انجام واکنش‌های خوردگی می‌گردند، اما نکته قابل توجه خروج بیش از حد ممانعت کننده از پوشش است که منجر به کاهش کارایی پوشش در مراحل بعدی می‌گردد، بنابراین خروج کنترل شده و تدریجی ممانعت کننده می‌تواند منجر به بهبود کارایی واکنش‌های خودترمیم کننده گردد. روش‌های مختلفی جهت تهیه و اعمال پوشش خودترمیم کننده حاوی ممانعت کننده وجود دارد، که در این میان روش سل - ژل به دلیل دارا بودن مزایایی همانند ساده بودن فرآیند، عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت، کنترل ساده ضخامت، قابلیت پوشش‌دهی زیرلایه با ابعاد مختلف و قابلیت تولید واکنش‌های چند لایه، کاربرد بسیار زیادی است [۱۱-۱۲].

بطور کلی ممانعت کننده‌ها با عملکرد کاتدی یا آنودی و یا هر دو، در هنگام ایجاد نواقص در سطح پوشش منجر به بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می‌شوند، که می‌توانند به دو طریق جذب فیزیکی و یا جذب شیمیایی مکانیزم خوردگی را کنترل نمایند [۱۶-۱۳]. جذب فیزیکی می‌تواند از نوع واندروالس یا الکتروستاتیکی باشد، که ناشی از نیروهای جاذبه ضعیف موجود در تمام سطح فلز

است و یا ناشی از تجزیه ممانعت کننده به یون‌های سازنده خود در محلول باشد، و جذب شیمیایی نیز می‌تواند به دلیل پیوند شیمیایی که حاصل اشتراک گذاری الکترون‌ها است به وجود آید. در میان ممانعت کننده معدنی و آلی، ممانعت کننده‌های آلی دارای همگنی و انطباق‌پذیری خوبی با پیش ماده‌های آلکوکسیدی تیتانیا و آلومینا هستند و در این میان بنزوتریازول، ترکیب حلقه‌ای شامل سه اتم نیتروژن متصل به حلقه بنزن، کاربرد قابل توجهی در بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه‌های آلومینیومی دارد [۱۴-۱۶]. نکته قابل توجه در انتخاب ممانعت کننده، میزان انحلال ممانعت کننده رها شده از پوشش در محیط خورنده است. اگر حلالیت بازدارنده خیلی کم باشد، میزان بازدارنده برای ممانعت از خوردگی کم خواهد بود و همچنین حلالیت بسیار زیاد بازدارنده، باعث انحلال سریع آن در محلول و کاهش کارایی و بازدهی پوشش در مدت زمان‌های زیاد می‌گردد.

بنابراین در این پژوهش واکنش‌های نانو ساختار توابعی تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول به روش سل - ژل بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شده، سپس خواص فازی، ساختاری، مورفولوژی و خوردگی آن به ترتیب توسط، AFM، FESEM، GIXRD و EDS و روش‌های الکتروشیمیایی همانند آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام مورد ارزیابی قرار گرفته شده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- سنتز محلول پوشش‌دهی

جهت تهیه محلول پوشش‌دهی از پیش ماده‌های آلومینیوم تری - سک - بوتیلات (Aluminium tri-sec-butylate) ۹۷٪ و تترا -n- بوتیل ارتوتیتانات (Tetra-n-butyl orthotitanate) ۹۸٪ به ترتیب برای سل آلومینا و سل تیتانیا استفاده شده، همچنین از اتیل استواساتات به عنوان عامل پایدار کننده، اسید نیتریک به عنوان کاتالیزور، آب دیونیزه به عنوان عامل هیدرولیز کننده و تری متوکسی سیلان (Trimethoxysilane) ۹۵٪ به عنوان عامل کپسول کننده استفاده شده است. البته لازم به ذکر است تمامی مواد به کار رفته در این پژوهش ساخت شرکت مرک آلمان می‌باشد. جهت اعمال پوشش مناسب با قابلیت خودترمیم شوندگی، چهار نوع محلول سنتز شد:

محلول شماره ۱ (سل آلومینا): برای تهیه محلول سل آلومینا، اتانول، اتیل استواساتات، پیش ماده آلومینا، آب دی یونیزه و اسید نیتریک با نسبت‌های حجمی به ترتیب ۰/۷۶۱، ۰/۴۳، ۱۸۲/۰، ۰/۰۹ و ۰/۰۰۹ و

محلول شماره ۴ (سل کامپوزیتی): محلول کامپوزیتی متشکل از آلومینا - تیتانیا - بنزوتريازول مطابق با شکل شماره ۱ تهیه شده و به مدت ۲۴ ساعت پیر شده، سپس جهت اعمال پوشش خودترمیم شونده توابعی مورد استفاده قرار گرفته است.

## ۲-۲ - اعمال پوشش بر روی زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴

در این تحقیق آلومینیوم ۲۰۲۴ به عنوان زیرلایه در نظر گرفته شده، که عناصر موجود در این آلیاژ در جدول ۱ ارائه شده است. بعد از آماده سازی سطحی نمونه های آلومینیومی ۲۰۲۴ (سمباده زنی، پولیش کاری و شست و شوی در الکل و استون) پوشش در ۱۰ مرحله به کمک روش غوطه وری و با سرعت ۲۵ mm/min، بسته به نوع پوشش مورد نیاز در محلول های حاضر به مدت ۳۰ ثانیه غوطه ور شدند. در این پژوهش ۴ نوع پوشش مطابق شکل ۲ در نظر گرفته شد، که عبارتند از:

پوشش شماره ۱ (پوشش تیتانیا) - ده لایه پوشش تیتانیا خالص روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴، (شکل ۲ - الف).

پوشش شماره ۲ (پوشش تیتانیا - آلومینا) - ده لایه پوشش کامپوزیتی تیتانیا - آلومینا بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴، (شکل ۲ - ب).

پوشش شماره ۳ (پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول) - دو لایه روی سطح فلز، توسط تیتانیا خالص و هشت لایه بعدی توسط پوشش تیتانیا - آلومینا حاوی درصد های یکسان بنزوتريازول (حدود ۸ درصد) پوشش داده شد، (شکل ۲ - ج).

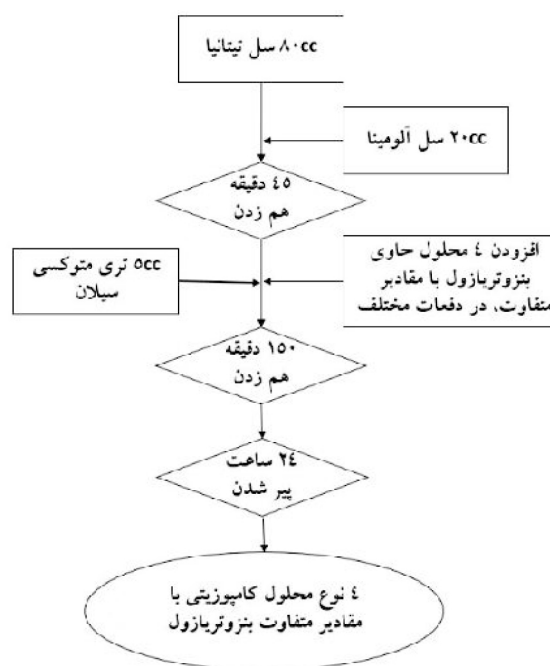
پوشش شماره ۴ (پوشش توابعی) - سطح آلومینیوم ابتدا توسط دو لایه تیتانیا خالص و سپس هشت لایه بعدی به ترتیب توسط پوشش تیتانیا - آلومینا حاوی درصد های متفاوت از بنزوتريازول (۴/۵، ۸، ۱۱/۵ و ۱۵ درصد حجمی) پوشش داده شده است. (شکل ۲ - د)

پس از اعمال هر لایه توسط غوطه وری، برای ایجاد پوششی کاملاً پایدار و بی نقص، نمونه ها تحت سیکل عملیات حرارتی قرار گرفتند. واکنش ها با نرخ دمایی  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $90^{\circ}\text{C}$  درجه گرم شده و به میزان ۱۵ دقیقه در این دما نگهداری شده، سپس دما با همان نرخ تا  $120^{\circ}\text{C}$  درجه افزایش داده شده و به مدت ۱۵ دقیقه در این دما نگهداری شده است. در نهایت پس از افزایش دما تا  $150^{\circ}\text{C}$ ، نمونه ها به میزان ۱۲۰ دقیقه در این

درصد، همچنین به دقت به یکدیگر اضافه شده و در آخر برای پایدار شدن محلول، آن را به مدت ۲ ساعت در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد تحت عملیات فلاکس قرار داده، که در نهایت یک محلول شفاف و پایدار حاصل شده است.

محلول شماره ۲ (سل تیتانیا): تهیه محلول تیتانیا، کاملاً مشابه با روش تهیه محلول آلومینا است، فقط در تهیه محلول تیتانیا به جای پیش ماده آلومینا، از پیش ماده تیتانیا (تترا n- بوتیل ارتوتیتانات) استفاده شده است. البته قابل ذکر است که نسبت حجمی اتانول، اتیل استو استات، پیش ماده تیتانیا، آب دی یونیزه و اسید نیتریک به ترتیب  $0.731$ ،  $0.37$ ،  $2.19$ ،  $0.09$  و  $0.04$  درصد است.

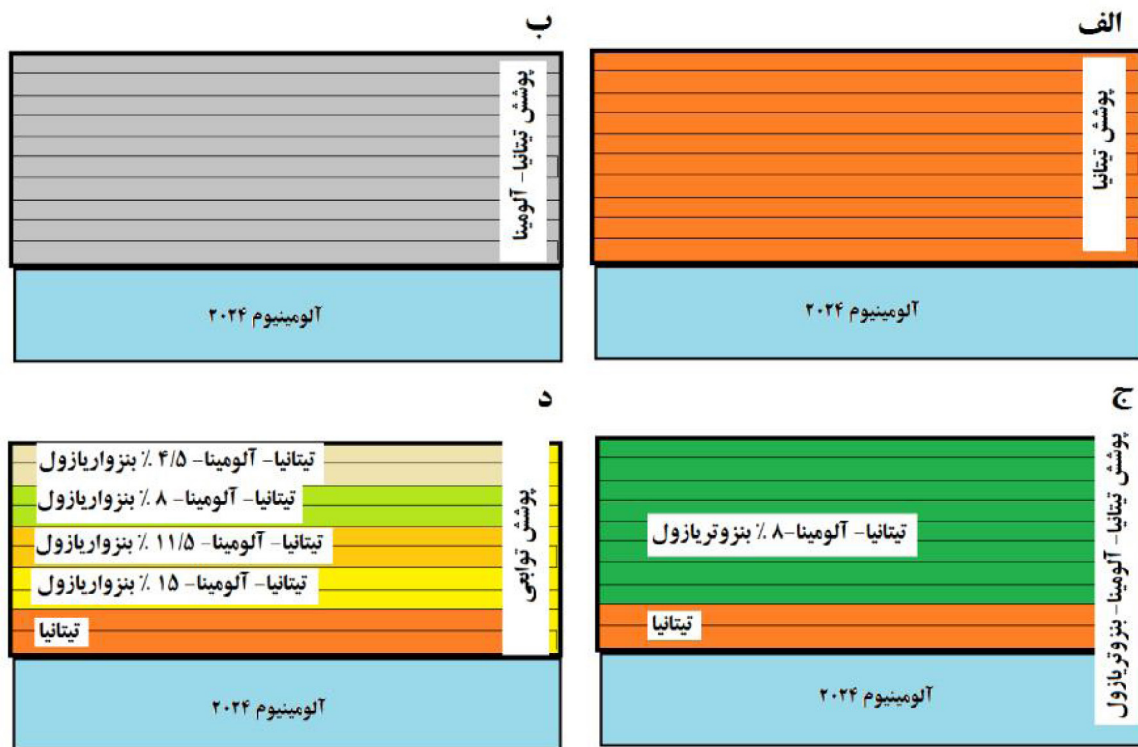
محلول شماره ۳ (محلول حاوی بنزوتريازول): با توجه به طراحی پوشش توابعی، ۴ غلظت مختلف از محلول حاوی بنزوتريازول جهت قرار گیری در لایه های مختلف پوشش مورد مطالعه، در نظر گرفته شده است، به همین جهت، ایزوپروپانول و اسید نیتریک به ترتیب با  $4/5$ ،  $8$ ،  $11/5$  و  $15$  درصد حجمی بنزوتريازول طی مدت زمان ۴۵ دقیقه و تحت دمای  $40^{\circ}\text{C}$  مخلوط و آماده سازی شده است.



شکل ۱ - فلوچارت تهیه محلول کامپوزیتی جهت اعمال پوشش توابعی

جدول ۱ - آنالیز عنصری آلومینیوم ۲۰۲

| عنصر | Cr  | Ti   | Zn   | Si  | Fe  | Mn      | Mg      | Cu      | Al        |
|------|-----|------|------|-----|-----|---------|---------|---------|-----------|
| Wt%  | ۰/۱ | ۰/۱۵ | ۰/۲۵ | ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۹-۰/۳ | ۲/۸-۱/۲ | ۴/۹-۳/۸ | ۹۴/۷-۹۰/۷ |



شکل ۲ - شماتیک واکنش‌های اعمال شده بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴، (الف) پوشش تیتانیا، (ب) پوشش تیتانیا - آلومینا، (ج) پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول، (د) پوشش تابعی

رفتار خوردگی واکنش‌ها بوسیله آزمون‌های پلاریزاسیون (به کمک دستگاه پتانسیواستات Iviumstate ساخت کشور هلند، با سرعت روبش  $1 \text{ mV/s}$  و محدوده روبش پتانسیل  $250 \text{ mV}$  تا  $-250 \text{ mV}$  - نسبت به پتانسیل مدار باز انجام پذیرفت) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (با اعمال ولتاژ متناوب  $10 \text{ mV}$  ولت AC در پتانسیل مدار باز در محدوده فرکانس  $10 \text{ mHz}$  تا  $100 \text{ kHz}$ ) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای تجزیه تحلیل نمودارهای پلاریزاسیون از نرم افزار IviumSoft و برای تحلیل داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی و ارائه مدار معادل از نرم افزار Zview استفاده شده است.

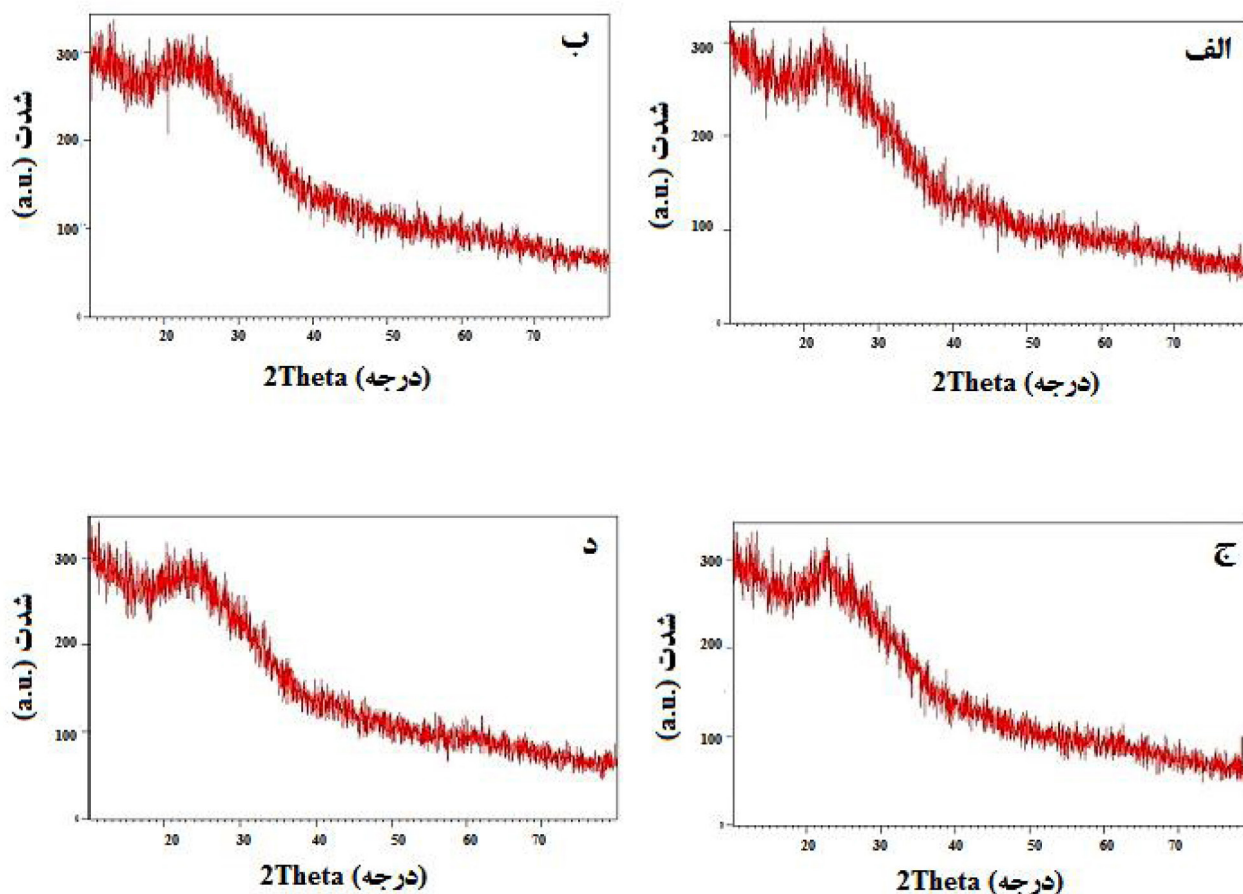
### ۳- نتایج و بحث

در شکل ۳ منحنی GIXRD، ۴ نوع پوشش به کار رفته در این پژوهش نشان داده شده، که هیچگونه پیک یا مشخصه خاصی که نمایانگر فاز کریستالی به وجود آمده در واکنش‌ها باشد، ظاهر نشده است. بنابراین با استناد به این نمودارها و همچنین با توجه به پایین بودن دمای عملیات حرارتی واکنش‌ها، شرایط لازم برای شکل‌گیری فازهای کریستالی در هیچ یک از نمونه‌ها ایجاد نشده، از این جهت تمام واکنش‌ها ساختاری کاملاً آمورف دارند.

دما حفظ می‌شوند تا عملیات حرارتی تکمیل گردد. در ادامه نمونه‌ها داخل کوره سرد شده و به دمای اتاق می‌رسند. لازم به ذکر است مدت زمان سرد شدن نمونه‌ها تا دمای اتاق ۲ ساعت بوده، در نتیجه نرخ سرمایش تقریباً  $1^\circ\text{C/min}$  تخمین زده شده است. هدف از چنین عملیات حرارتی که به صورت پلکانی انجام گرفته، خروج مواد و حلال‌های اضافی درون پوشش با حداقل شوک حرارتی است.

### ۲- ۳- روش‌های ارزیابی واکنش‌ها

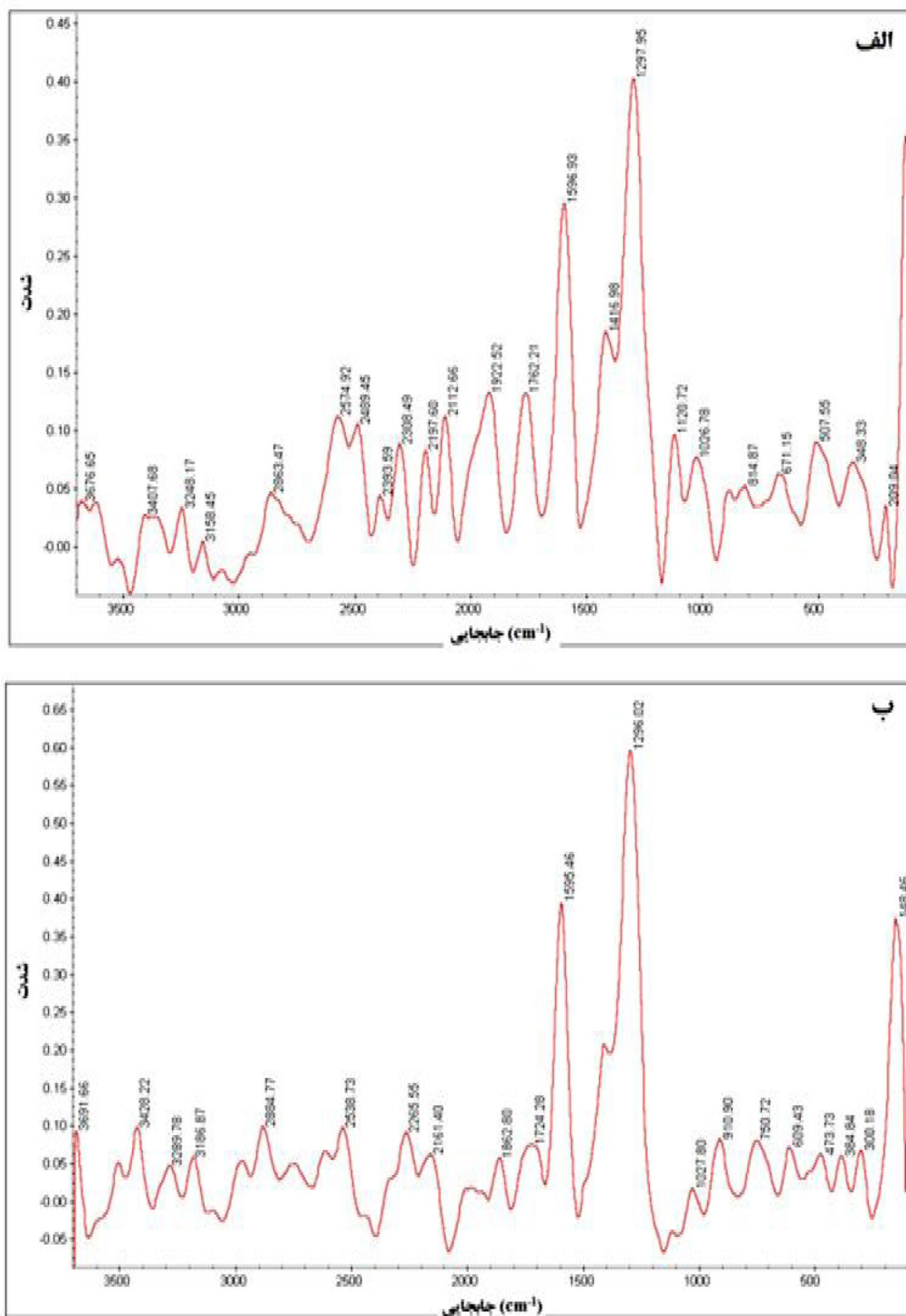
به منظور بررسی فازهای تشکیل شده از آنالیز  $\text{Cu}_\alpha \text{ GIXRD}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) (Philips X>Pert MPD) در محدوده زاویه تفرق  $10^\circ$  تا  $60^\circ$  درجه و تحت زاویه ورودی  $5^\circ$  درجه، با سرعت  $0.1^\circ/\text{sec}$  استفاده شده، همچنین جهت تشخیص نوع پیوندهای ایجاد شده در پوشش از طیف‌سنجی رامان (LabRAM HR80) استفاده شده است. مورفولوژی و ساختار سطحی لایه‌ها نیز بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM و MIRA3TESTSCAN) با ولتاژ  $20 \text{ kV}$  و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, Multi-Mode)، مدل Full Plus ساخت شرکت آرا پژوهش، مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۳ - الگوی GIXRD با زاویه ورودی ۵ درجه برای واکنش‌های الف) تیتانیا، ب) تیتانیا - آلومینا، ج) تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول، و د) توابعی

در شکل ۴ - ب طیف رامان پوشش حاوی بنزوتريازول نشان داده، که پیک‌های مشاهده شده در محدوده  $433\text{ cm}^{-1}$  تا  $473\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای Ti-O-Ti و محدوده  $550\text{ cm}^{-1}$  تا  $650\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای Ti-O می‌باشد، همچنین محدوده  $1008\text{ cm}^{-1}$  تا  $1027\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای C-O-C است. محدوده  $1000\text{ cm}^{-1}$  تا  $1724\text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای حلقه‌ای و زنجیره‌های C-H و C-C وابسته می‌باشد که ناشی از واکنش‌های گروه‌های پایه تیتانیایی - آلومینایی و عامل هیبریدی یا همان تری متوکسی سیلان است، که در واقع بیانگر حضور ترکیبات بنزوتريازول در کنار ترکیب متوکسی سیلان می‌باشند. همچنین محدوده  $3020\text{ cm}^{-1}$  تا  $3691\text{ cm}^{-1}$  که جذب کمی نیز در آن اتفاق افتاده، به گروه‌های هیدروکسیدی حلال و آب دی یونیزه می‌تواند مربوط باشد [۱۸-۱۹]. در شکل ۵ تصاویر آنالیز FESEM واکنش‌های مختلف در

در شکل ۴ ساختار شیمیایی و پیوندهای ایجاد شده در پوشش با استفاده از طیف‌سنجی رامان بررسی شده است. در شکل ۴ - الف طیف رامان پوشش آلومینا - تیتانیا نشان داده شده که جذب گسترده‌ای در حوالی  $3500\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیلی (O-H) ناشی از واکنش ترکیبات آلکوکسید آلومینیوم و تیتانیوم با حلال در حین واکنش‌های هیدرولیز و کندانسین باشد [۱۷-۱۸] و یا ناشی از ترکیبات آب یا رطوبت جذب شده در پوشش باشد [۱۹]. پیک‌های محدوده  $1680\text{ cm}^{-1}$  و  $1716\text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای دوگانه بین C=O و C=C اختصاص دارد و پیک‌های محدوده  $1363\text{ cm}^{-1}$  و  $1384\text{ cm}^{-1}$  به پیوند C-H و یا حالت ارتعاشی پیوند C-O مربوط می‌گردد، همچنین طیف‌های موجود در محدوده بالاتر از  $(400-750)\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ترکیبات تیتانیا - آلومینا و پیوند Ti-O-Al است.



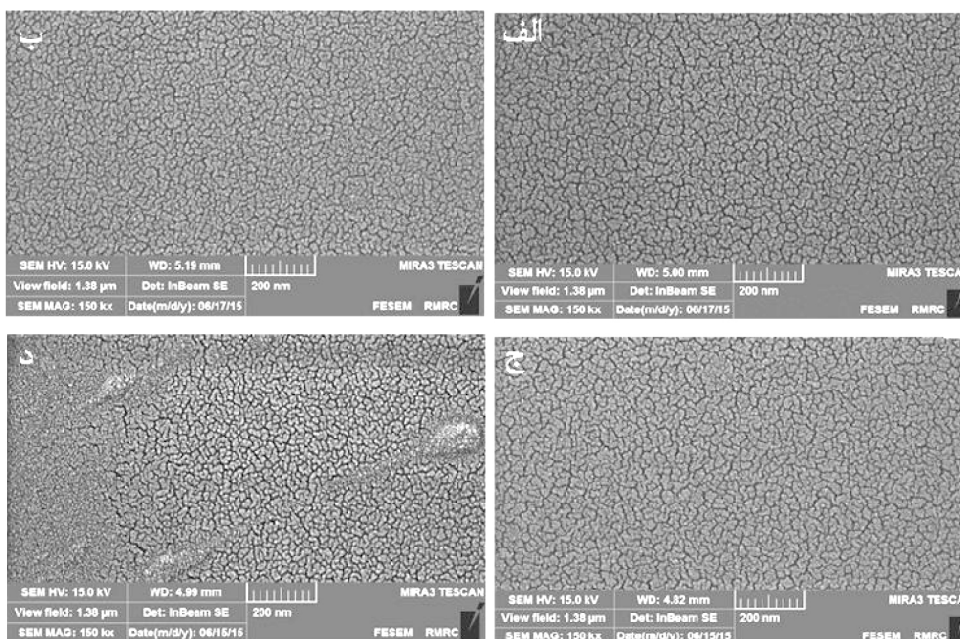
شکل ۴ - طیف سنجی رامان واکنش‌های الف) تیتانیا - آلومینا، ب) تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول

بیشتری نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا برخوردار می‌باشند. در واقع آلومینا باعث کاهش زبری سطحی نسبت به پوشش تیتانیا گردیده و حضور بنزوتريازول موجب کاهش یکنواختی نسبی سطح و به تبع آن زبرتر شدن سطح واکنش‌های حاوی ممانعت کننده نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا گردیده است. همچنین مقایسه دو پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول و توابعی با یکدیگر بیانگر این است که مقادیر کمتر بنزوتريازول در سطح پوشش توابعی نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول منجر به کاهش زبری و بهبود یکنواختی و همگنی سطح شده است.

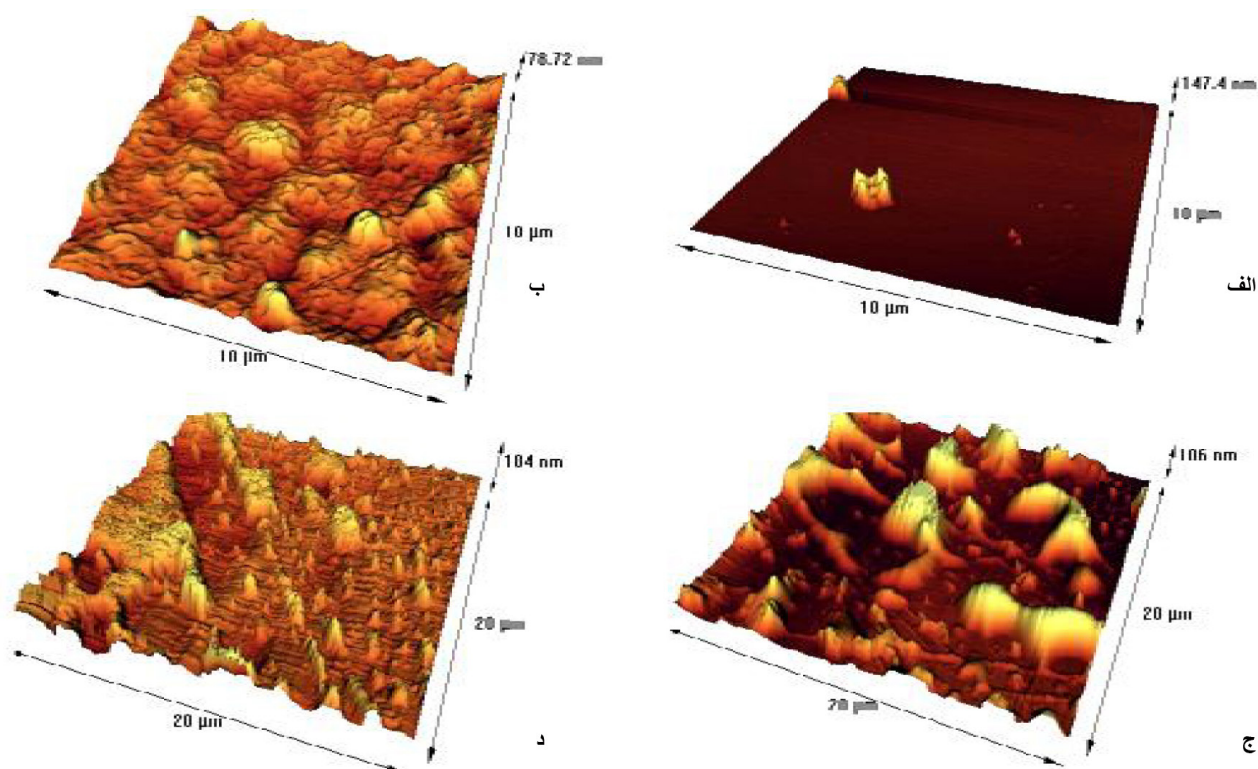
شکل ۷ - الف منحنی‌های پلاریزاسیون واکنش‌ها در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم را پس از یک ساعت غوطه‌وری نشان می‌دهد، که بیانگر حرکت منحنی پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیا - آلومینا به سمت مقادیر کمتر چگالی جریان است. همچنین، شاخه آندی نمودار این پوشش نسبت به نمودار سایر واکنش‌ها بازه بیشتری از پتانسیل را شامل شده و فعل انفعالات خوردگی در طیف وسیع‌تری از پتانسیل اتفاق افتاده است. اطلاعات حاصل از آنالیز این منحنی‌ها توسط روش برون‌یابی تافلی به کمک نرم‌افزار Ivium Soft در جدول ۳ ارائه شده، که  $E_{corr}$ ،  $i_{corr}$  و  $\beta_a$  و  $\beta_c$  به ترتیب بیانگر چگالی جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی، شیب تافلی آندی و شیب تافلی کاتدی هستند. مطابق نتایج ارائه شده پوشش تیتانیا - آلومینا در ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم، کمترین میزان  $i_{corr}$  را دارا می‌باشد. در نتیجه این پوشش در مقایسه با سایر پوشش‌ها، پس از ۱ ساعت غوطه‌وری، کمترین نرخ خوردگی را دارد.

بزرگنمایی ۱۵۰ هزار برابر نشان داده شده، در شکل ۵ - الف و ۵ - ب به ترتیب بیانگر ریزساختار واکنش‌های تیتانیا و تیتانیا - آلومینا با اندازه دانه‌های تقریباً ۲۸ و ۱۸ نانومتر است. بنابراین پوشش تیتانیا نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا درشت دانه‌تر می‌باشد، در واقع حضور آلومینا به عنوان ماده مکمل جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی اندازه دانه‌های تیتانیا را کنترل کرده و موجب کاهش اندازه دانه‌های پوشش تیتانیا - آلومینا نسبت به پوشش تیتانیا گردیده است. همچنین شکل‌های ۵ - ج و ۵ - د به ترتیب اندازه دانه‌های واکنش‌های تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول و توابعی را ۲۳ و ۲۰ نانومتر نشان داده است. در واقع اندازه دانه‌های پوشش توابعی کمتر از پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول می‌باشد، دلیل این امر به طور مشخص حضور مقادیر کمتر بنزوتريازول در لایه سطحی این نمونه (۴/۵٪ حجمی)، نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول (۸٪ حجمی) است.

در شکل ۶ تصاویر AFM توپوگرافی سطح نمونه‌ها نشان داده شده و پارامتر زبری سطح بطور خلاصه در جدول ۲ ارائه شده است. میزان زبری و پستی بلندی‌های سطح بیشتر به حضور و عدم حضور ممانعت کننده در ماتریس واکنش‌ها بستگی دارد. همانطور که جدول ۲ نشان می‌دهد، پوشش تیتانیا، زبرترین و پوشش تیتانیا - آلومینا صاف‌ترین پوشش است. در واقع آلومینا با افزایش پایداری تیتانیا منجر به تشکیل پوششی صاف و همگن گردیده است. همچنین واکنش‌های تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول و توابعی از زبری سطحی کمتری نسبت به پوشش تیتانیا و زبری سطحی



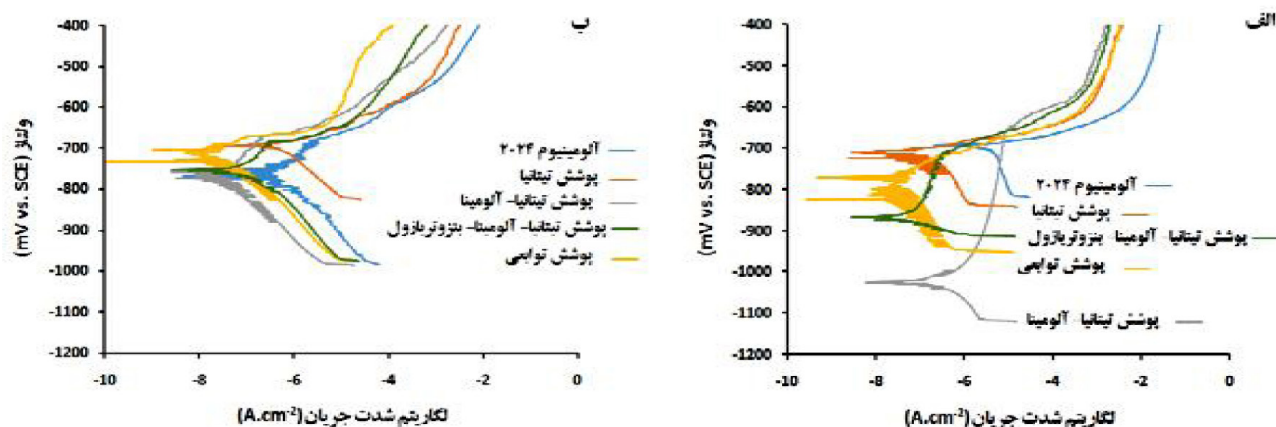
شکل ۵ - تصاویر FESEM پوشش‌های الف) تیتانیا، ب) تیتانیا - آلومینا، ج) تیتانیا - آلومینا - بنزوتريازول، د) توابعی



شکل ۶- تصاویر AFM واکنش‌های مختلف، الف) تیتانیا، ب) تیتانیا-آلومینا، ج) تیتانیا-آلومینا-بنزوتريازول، و د) توابعی

جدول ۲- زبری سطح نمونه‌های پوشش داده شده

| نوع پوشش  |        |                             |                 |         |
|-----------|--------|-----------------------------|-----------------|---------|
| زبری سطحی | توابعی | تیتانیا-آلومینا-بنزوتريازول | تیتانیا-آلومینا | تیتانیا |
| Ra (nm)   | ۴/۱۴   | ۴/۴۰                        | ۲/۳۸            | ۵/۳۳    |



شکل ۷- منحنی‌های پلاریزاسیون واکنش‌های مختلف اعمال شده بر روی آلومینیوم ۲۰۲۴، در محلول خورنده ۳/۵٪ NaCl، پس از الف) ۱ ساعت، و ب) ۹۶ ساعت غوطه‌وری

سديم، پس از ۹۶ ساعت غوطه‌وری نشان داده شده و پارامترهای مربوط به آن در جدول ۴ بطور خلاصه ارائه شده است. با توجه به رفتار آندی مشابه در تمام نمونه‌ها، منحنی مربوط به پوشش توابعی به سمت مقادير کمتر چگالي جريان حرکت نموده که بیانگر نرخ خوردگی کمتر این پوشش در مقایسه با ديگر واکنش‌ها است [۲۰]. لازم به ذکر است، ممانعت کننده‌های کاتدی با افزایش غلظتشان ضمن کاهش چگالي جريان خوردگی، پتانسیل خوردگی را به مقادير منفی‌تر کاهش داده و ممانعت کننده آندی پتانسیل را به مقادير مثبت‌تر سوق می‌دهند [۲۲]. بنابراین نحوه عملکرد بنزوتریازول در محیط ۳/۵ درصد کلرید سديم را می‌توان به صورت آندی در نظر گرفت، به طوری که بنزوتریازول در واکنش آندی وقفه ایجاد

دلیل عدم خودترمیم شوندگی مناسب و به تبع آن کاهش نرخ خوردگی در واکنش‌هایی که حاوی بنزوتریازول هستند، احتمالاً زمان اندک غوطه‌وری می‌باشد، بطوریکه در زمان ۱ ساعت فرصت کافی جهت خروج ممانعت کننده وجود نداشته، بنابراین عمل خودترمیمی به طور کامل صورت نگرفته و سرعت خوردگی بر سرعت ترمیم شوندگی بوسیله ممانعت کننده غلبه داشته است. از طرفی کمتر بودن نرخ خوردگی پوشش توابعی نسبت به پوشش حاوی درصدهای ثابت بنزوتریازول در لایه‌های مختلف (پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول) را می‌توان با مقدار بنزوتریازول موجود در لایه اول مرتبط دانست [۲۱-۲۰]. در شکل ۷ - ب منحنی‌های پلاریزاسیون واکنش‌ها در محلول ۳/۵ درصد کلرید

جدول ۳ - پارامترهای منحنی‌های پلاریزاسیون در ۱ ساعت غوطه‌وری

| نمونه                           | $E_{corr}$<br>(mV) | $i_{corr}$<br>( $\mu A/cm^2$ ) | $\beta_a$<br>(mv/decade) | $\beta_c$<br>(mv/decade) | نرخ خوردگی<br>(mpy)   | راندمان % |
|---------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------|
| بدون پوشش                       | -۶۹۳               | ۱/۵                            | ۱۶                       | ۲۴                       | ۰/۰۰۱۹                | —         |
| تیتانیا                         | -۷۱۵               | ۰/۰۳۰                          | ۲۰                       | ۲۴                       | $۳/۶۹ \times ۱۰^{-۵}$ | ۹۸        |
| تیتانیا-آلومینا                 | -۱۰۲۱              | ۰/۰۱۸                          | ۵                        | ۱۱                       | $۲/۲۱ \times ۱۰^{-۵}$ | ۹۸/۸      |
| آلومینا-تیتانیا-<br>بنزوتریازول | -۸۶۲               | ۰/۰۴۵                          | ۷۷                       | ۴۲                       | $۵/۵۷ \times ۱۰^{-۵}$ | ۹۷        |
| توابعی                          | -۱۰۲۵              | ۰/۰۲۰                          | ۱۳                       | ۳                        | $۲/۴۵ \times ۱۰^{-۵}$ | ۹۸/۶      |

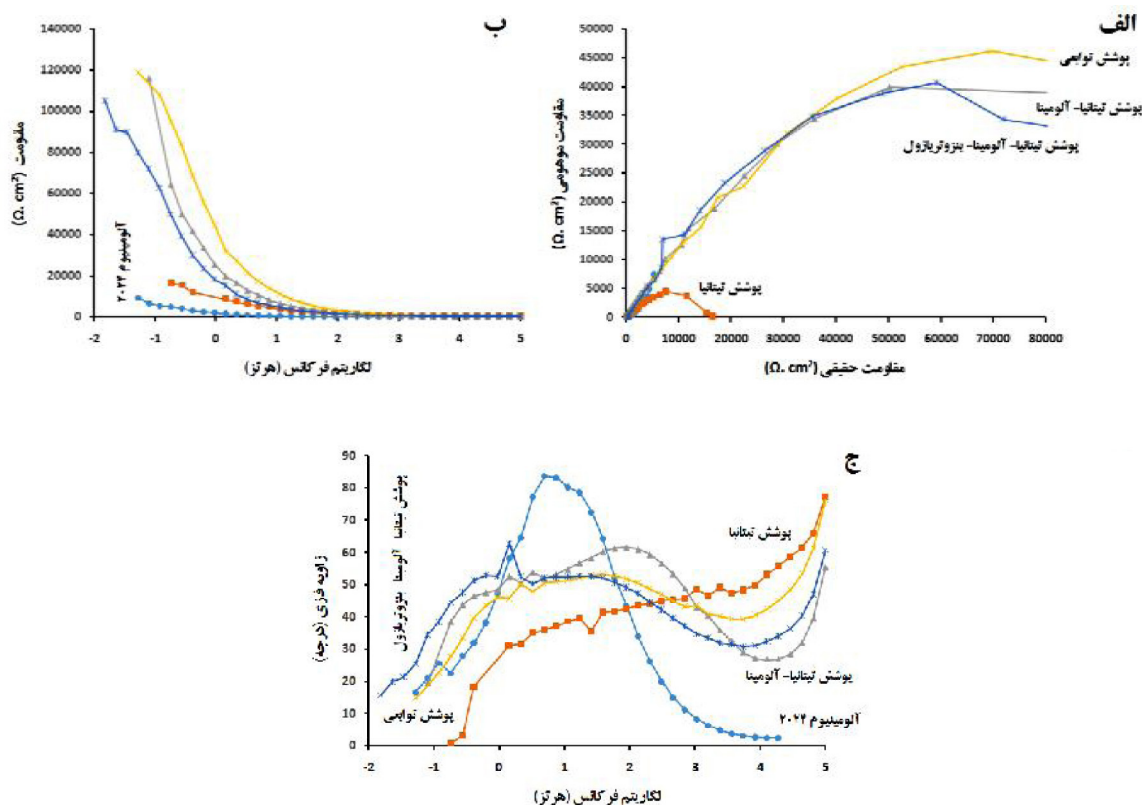
جدول ۴ - پارامترهای پلاریزاسیون در ۹۶ ساعت غوطه‌وری

| نمونه                           | $E_{corr}$<br>(mV) | $i_{corr}$<br>( $\mu A/cm^2$ ) | $\beta_a$<br>(mv/decade) | $\beta_c$<br>(mv/decade) | نرخ خوردگی<br>(mpy)   | راندمان % |
|---------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------|
| بدون پوشش                       | -۷۶۱               | ۰/۳۵                           | ۸۹                       | ۵۶                       | ۰/۰۰۰۴۳۲              | —         |
| تیتانیا                         | -۶۹۱               | ۰/۳۳                           | ۶۵                       | ۲۱                       | ۰/۰۰۰۴۰۰              | ۵/۷       |
| تیتانیا-آلومینا                 | -۷۵۵               | ۰/۳۰                           | ۹۵                       | ۷۳                       | $۳/۶۵ \times ۱۰^{-۵}$ | ۱۴/۲      |
| آلومینا-تیتانیا-<br>بنزوتریازول | -۷۵۳               | ۰/۰۲۵                          | ۲۲                       | ۲۵                       | $۳/۱۲ \times ۱۰^{-۵}$ | ۹۲/۸      |
| توابعی                          | -۷۱۳               | ۰/۰۱۹                          | ۷۳                       | ۴۷                       | $۲/۳۲ \times ۱۰^{-۵}$ | ۹۴/۵      |

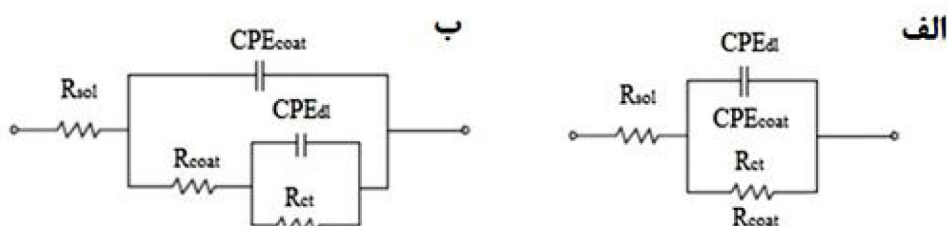
حاوی بنزوتریازول مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان داده‌اند، که این امر نشان دهنده رها شدن ممانعت کننده از پوشش و انجام واکنشهای خودترمیم شونده است.

بنابراین با توجه به نتایج منحنی‌های پلاریزاسیون جهت ارزیابی دقیق‌تر واکنش‌های حاوی ممانعت کننده خوردگی، رفتار خوردگی نمونه‌ها در ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم بوسیله منحنی‌های امپدانس مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۸ منحنی‌های نایکوئیست، بد و بد - فاز نمونه‌های مختلف پس از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم نشان داده که نتایج آن بطور خلاصه در جدول ۵ ارائه شده است.

کرده و تداخل نموده است. در واقع بنزوتریازول با جذب بر روی سطوح آندی و کاتدی در تماس با فصل مشترک، نرخ خوردگی را کاهش می‌دهد، اگرچه بیشترین تاثیر آن بر سطوح آندی است [۲۳]. با مقایسه راندمان خودترمیم شونده واکنش‌ها در ۹۶ ساعت غوطه‌وری (جدول ۴)، اختلاف فاحش بین توانایی محافظت در برابر خوردگی واکنش‌های حاوی بنزوتریازول و پوشش بدون ممانعت کننده مشهود است، که بیانگر اثر مطلوب بنزوتریازول بر کنترل واکنش‌های آندی می‌باشد [۲۴]. همانطور که در شکل ۶ - الف نشان داده شد، واکنش‌های حاوی بنزوتریازول در ساعت اول غوطه‌وری عملکرد مناسبی نشان نمی‌دهند اما با گذشت ۹۶ ساعت از غوطه‌ور شدن در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم، واکنش‌های



شکل ۸ - منحنی‌های، الف) نایکوئیست، ب) بد، و ج) بد - فاز واکنش‌های مختلف در ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم



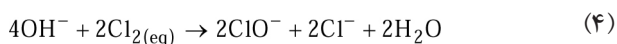
شکل ۹ - مدار معادل جهت بررسی رفتار امپدانس نمونه‌های الف) آلومینیوم خام ۲۰۲۴ و پوشش تیتانیا، ب) پوشش تیتانیا - آلومینا، تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول و توابعی

بازدارنده می تواند بر روی مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار موثر باشد [۲۹-۳۱].

مطابق منحنی های نایکوئیست، بد و بد - فاز و جدول ۵ پوشش توابعی دارای مقاومت پوشش ( $R_{coat}$ ) بیشتری در مقایسه با دیگر واکنش ها است و روند افزایش مقاومت پوشش بصورت ذیل است:

تیتانیا - آلومینا > تیتانیا > تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول > توابعی

که می تواند ناشی از بهبود واکنش احیای اکسیژن در کنار عامل بنزوتریازول و تشکیل ترکیبات هیدروکسید بر روی سطح در تماس با محلول، بهبود رفتار مقاومت به خوردگی و انجام بهتر واکنش های خودترمیم شوندگی در پوشش توابعی باشد [۳۲]. بطور کلی برخی از واکنشهایی که در محیط ۳/۵ درصد کلرید سدیم منجر به خوردگی و یا ایجاد محیط خورنده در نواقصی همانند ترک و حفره می شوند، عبارتند از [۲۳-۳۳]:



علاوه بر واکنش های ذکر شده، متناسب با نقاط سطحی نمونه و همچنین غلظت یون کلر واکنش های دیگری نیز می توان انجام گیرد. به طور کلی وجود ترکیبات بین فلزی در ساختار آلومینیوم ۲۰۲۴ منجر به تشکیل نقاط آندی و کاتدی گردیده

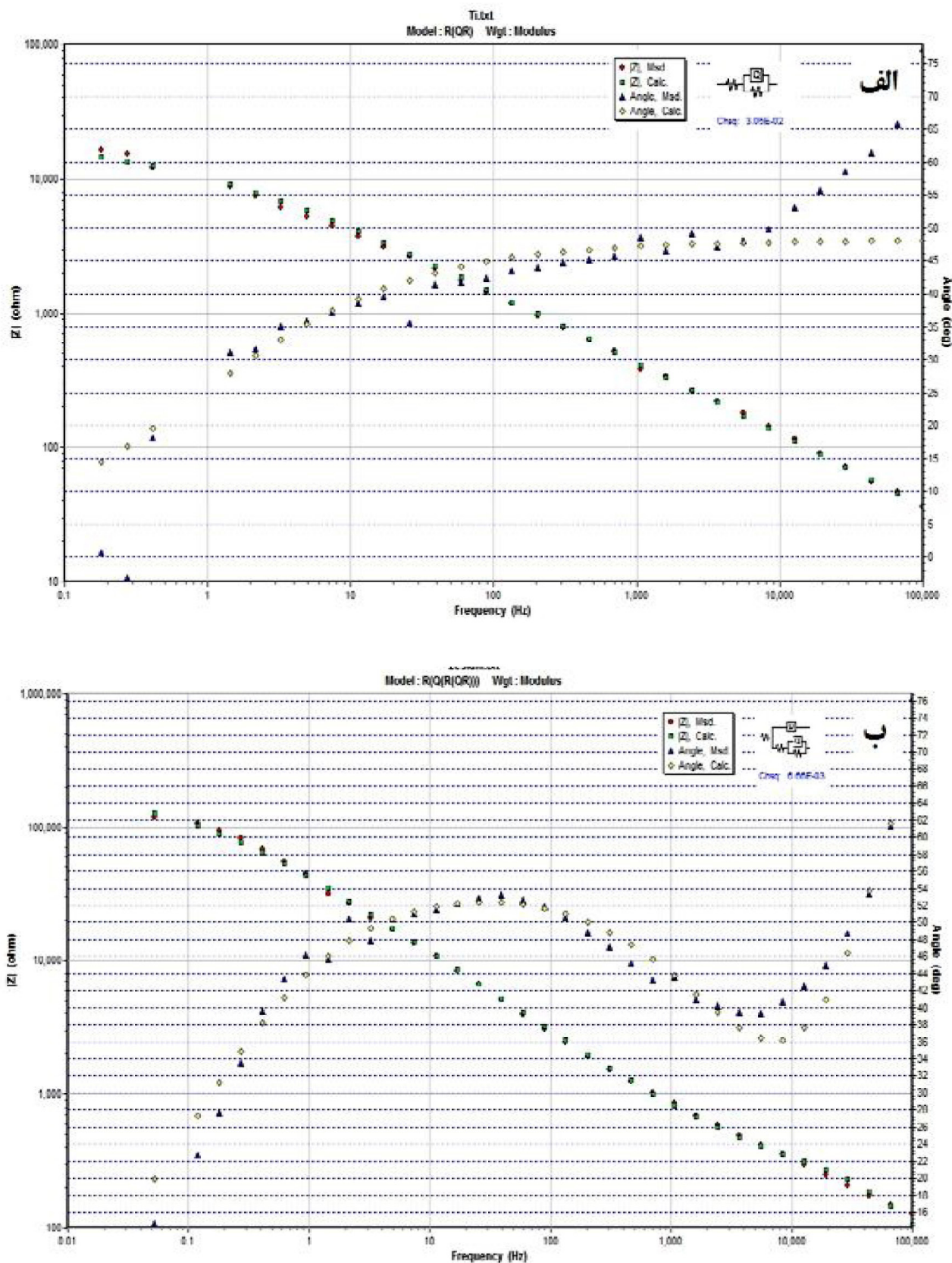
همانطور که در نمودارهای نایکوئیست مشاهده شده، این نمودارها از حالت ایده آل نیم دایره ای شکل خارج شده اند، بگونه ای که نشانگر یک حلقه خازنی ایده آل نیستند که در مدار معادل های شکل ۹، خازن از نظر ریاضی با استفاده از المان فاز ثابت (CPE) شبیه سازی شده اند. مقادیر CPE با استفاده از رابطه شماره ۱ محاسبه شده است.

$$CPE = Y_0(\omega)^{n-1} \quad (۱)$$

که در آن  $Y_0$  ثابت  $CPE$ ،  $\omega$  فرکانس زاویه ای در شرایط حداکثر امپدانس موهومی و  $n$  توان  $CPE$  می باشد. که هرچه مقدار  $n$  به یک نزدیک باشد، نشان دهنده رفتار خازنی بیشتر عنصر  $CPE$  می باشد [۲۷-۲۵]. مدار معادل استفاده شده برای تحلیل نمودارهای نایکوئیست، بد و بد - فاز بدست آمده از آزمون EIS در شکل ۹ نشان داده شده، همچنین نمودارهای هم انطباقی برای پوشش تیتانیا تک ثابت و پوشش توابعی دو ثابت به ترتیب در شکل ۱۰ - الف و ۱۰ - ب نشان داده شده است. لازم به ذکر است نمونه های Al ۲۰۲۴ خام و حاوی پوشش تیتانیا، با انطباق با مدار معادل نشان داده شده در شکل ۹ - الف، و نمونه های حاوی واکنش های تیتانیا - آلومینا، تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول و توابعی با انطباق با مدار معادل نشان داده شده در شکل ۹ - ب مورد ارزیابی قرار گرفتند [۲۸]. با توجه به منحنی های دارای پوشش،  $CPE_{dl}$  و  $CPE_{coat}$  به ترتیب بیانگر رفتار شبه خازنی یون های جذب شده، در پوشش و لایه دوگانه الکتریکی می باشد؛ که تحت عنوان عنصر فاز ثابت معروف است. همچنین  $R_{sol}$ ،  $R_{coat}$  و  $R_{ct}$  نشان داده شده در شکل ۹ - ب به ترتیب بیانگر مقاومت محلول، مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار می باشند، عملکرد

جدول ۵ - نتایج داده های امپدانس حاصل از انطباق نمودارهای امپدانس در ۹۶ ساعت غوطه وری

| نمونه                       | $R_s$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $R_c$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $CPE_c$<br>( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | $n_c$ | $R_c$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $CPE_d$<br>( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | $n_d$ |
|-----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------|-------|
| بدون پوشش                   | ۴۱                                      | -                                       | -                                                 | -     | ۹۲۷۴                                    | ۰/۰۰۰۱۲                                           | ۰/۸۴۸ |
| تیتانیا                     | ۶۳                                      | ۱۸۹۳۷                                   | $۲/۵۵ \times ۱۰^{-۵}$                             | ۰/۵۱۳ | -                                       | -                                                 | -     |
| تیتانیا-آلومینا             | ۱۱۰                                     | ۱۸۶۵۸                                   | $۷/۴۷ \times ۱۰^{-۶}$                             | ۰/۹۴۳ | ۱۰۸۴۶۹                                  | $۹/۷۰ \times ۱۰^{-۶}$                             | ۰/۶۸۹ |
| تیتانیا-آلومینا-بنزوتریازول | ۶۳                                      | ۵۷۸۲۳                                   | $۶/۵۴ \times ۱۰^{-۶}$                             | ۰/۶۲۲ | ۹۵۷۶۲                                   | $۴/۴۵ \times ۱۰^{-۶}$                             | ۰/۶۴۳ |
| توابعی                      | ۷۸                                      | ۶۱۵۴۷                                   | $۵/۱۲ \times ۱۰^{-۶}$                             | ۰/۵۷۹ | ۱۷۴۲۸۶                                  | $۵/۶۰ \times ۱۰^{-۶}$                             | ۰/۶۴۳ |



شکل ۱۰ - نمودار هم انطباقی برای، الف) مدار معادل تک ثابت پوشش تیتانیا، و ب) مدار معادل دو ثابت پوشش توابعی

موجب افزایش چشمگیر مقاومت انتقال بار و در نهایت بهبود رفتار خودترمیم شوندگی گردد. همچنین قابل ذکر است که مقایسه دو پوشش حاوی بنزوتریازول بالاترین میزان  $R_{ct}$  برای پوشش توابعی است که تقریباً ۳۵ درصد بیشتر از مقاومت انتقال بار برای پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول است، که می‌تواند ناشی از:

- ۱ - کم‌تر بودن مقدار بنزوتریازول در لایه اول پوشش توابعی نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول، که منجر به کاهش زبری سطحی گردیده.
- ۲ - رها شدن کنترل شده‌تر بنزوتریازول در پوشش توابعی، که وابسته به خوردندگی محیط و نفوذ محلول خورنده به لایه‌های پوشش است.

و شدت خوردگی موضعی را افزایش می‌دهد. همچنین یون کلر با تخریب لایه سطحی و ایجاد نواقص در پوشش باعث افزایش شدت خوردگی می‌شود، بنابراین پوشش حاوی بنزوتریازول با تشکیل لایه محافظ بر روی سطح نمونه و انجام واکنش با هیدروکسید موجود در سطح، مخصوصاً در نقاط آندی از نفوذ یون کلر جلوگیری نموده و مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشد [۲۳-۲۴]، همین امر منجر به انجام واکنش‌های کاتدی در پتانسیل مثبت‌تر نسبت به واکنش‌های دیگر و افزایش پتانسیل خوردگی در پوشش حاوی بنزوتریازول نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا گردیده است. در واقع غیر قطبی بودن بنزوتریازول باعث می‌شود که سطح فعال کمتری در اختیار محلول خورنده قرار گیرد و همچنین با تشکیل فیلم محافظ در سطح فلز - پوشش

### نتیجه‌گیری

در این مقاله پوشش نانو ساختار تیتانیا، تیتانیا - آلومینا، تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول و پوشش توابعی بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شد. نتایج بیانگر این است که پوشش‌های اعمالی کاملاً همگن و یکنواخت بوده و با افزایش میزان بنزوتریازول از ۴/۵ درصد حجمی به ۸ درصد حجمی در سطح نمونه‌ها، زبری سطحی به دلیل حضور بنزوتریازول نیز حدود ۷ درصد افزایش یافته است. تغییرات شیب‌های تافلی و مقادیر پتانسیل خوردگی در نمونه‌های حاوی بنزوتریازول رفتار این بازدارنده را به صورت آندی نشان داده که پوشش توابعی به دلیل سطح ریز دانه‌تر نسبت به پوشش تیتانیا - آلومینا - بنزوتریازول و رها سازی کنترل شده بنزوتریازول، با مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) ۱۷۴۲۸۶ اهم در سانتیمتر مربع بهترین پوشش خودترمیم شونده با راندمان ۹۴/۵ درصد پس از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام است.

### مراجع

- [1] E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, B.I. Ita, O.E. Offiong, U.J. Ibok, Effect of Molecular Structure on the Efficiency of Amides and Thiosemicarbazones Used for Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid, Materials chemistry and physics, Vol. 60, 1999, Pp.79-90.
- [2] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Foud, Some Pyridine Derivatives as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Medium, Materials chemistry and physics, Vol. 36, 2005, Pp. 84-93.
- [3] A.S. Stoyanova, E.I. Sokolova, S.N. Raicheva, The Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1 M HCL in the Presence of linear and Cyclic Thiocarbamides—Effect of Concentration and Temperature of the Corrosion Medium, Corrosion Science, Vol. 39, 1997, Pp. 1595-1604.
- [4] M. Ismail Awad, Eco Friendly Corrosion Inhibitors: Inhibitive Action of Quinine for Corrosion of Low Carbon Steel in 1 m HCl, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 36, 2006, Pp.1163-1168.
- [5] K.C. Emregül, M. Hayval, Studies on the Effect of Vanillin and Protocatechualdehyde on the Corrosion of Steel in Hydrochloric Acid, Materials Chemistry and Physics, Vol. 83, 2004, Pp. 209-216.
- [6] F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaibi, B. Mernari, H. Vezin, M. Lagrennee, 2,5-Bis(n-methoxyphenyl)-1,3,4-Oxadiazoles Used as Corrosion Inhibitors in Acidic Media: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure, Corrosion Science, Vol. 44, 2002, Pp. 2271-2289.

- [7] E. Naderi, A.H. Jafari, M. Ehteshamzadeh, M.G. Hosseini, Effect of Carbon Steel Microstructure and Molecular Structure of Two New Schiff Base Compounds on Inhibition Performance in 1 M HCl Solution by DC, SEM and XRD Studies, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.120, 2001, Pp.134-141.
- [8] M.S. Morad, A.A. Hermas, Influence of Some Amino Acids and Vitamin C on the Anodic Dissolution of Tin in Sodium Chloride Solution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 76, 2001, Pp. 401-410.
- [9] S. Gupta, M. Vajpeyi, S. N. Pandey, Determination of Corrosion of Stainless Steel(AISI 304) by Mixed Vapours of HCl and HNO<sub>3</sub>, *Corrosion Prevention and Control*, Vol. 33, 1986, Pp.47-58.
- [10] D. D. N. Singh, T. B. Singh, B. Gaur, The Role of Metal Cations in Improving the Inhibitive Performance of Hexamine on the Corrosion of Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Corrosion Science*, Vol. 37, 1995, Pp.1005-1009.
- [11] M.M. Osman, S.S. Abd El Rehim, The Effect of Some Ethoxylated Fatty Acids on Corrosion of Aluminium in Hydrochloric Acid Solutions, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 53, 1998, Pp.34-40.
- [12] S.L. Granese, Study of the Inhibitory Action of Nitrogen-Containing Compounds, *Corrosion*, Vol. 44, 1988, Pp. 322-327.
- [13] M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1, 2, 3-benzotriazole: a review, *Corrosion science*, Vol. 52, No. 9, 2010, Pp. 2737-2749.
- [14] R. Youda, H.Nishihara, K. Aramaki, A SERS study on inhibition mechanisms of benzotriazole and its derivatives for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion science*, Vol. 28, No. 1, 1988, Pp. 87-96.
- [15] S. Marcelin, N. Pébère, Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy: A local electrochemical impedance approach, *Corrosion Science*, Vol. 101, 2015, Pp. 66-74.
- [16] M. Zheludkevich, K.Yasakau, S. Poznyak, M. Ferreira, Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, *Corrosion Science*, Vol. 47, No. 12, 2005, Pp. 3368-3383.
- [17] D. Chen, E. Jordan, M. Gell, Thermal and Crystallization Behavior of Zirconia Precursor Used in the SolutionPrecursor Plasma Spray Process, *Materials Science*, Vol. 42, 2007, Pp. 5576-5580.
- [18] A. Gu, L. Luo, S. Chen, Effect of Calcination Temperature of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixed Oxides on HydridesulphurizationPerformance of Au-Pd Catalysts, *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 16, 2006, Pp. 175-180.
- [19] D. Chen, E.H. Jordan, Sol-Gel Synthesis and Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Powder, *Sol-Gel Science and Technology*, Vol.44, 2009, Pp. 50-59.
- [20] T. Hu, H. Shi, T. Wei, F.Liu, S. Fan, E.H. Han, Cerium Tartrate as a Corrosion Inhibitor for AA 2024-T3, *Corrosion Science*, Vol. 95, 2015, Pp. 152-161.
- [21] M. Huang, J. Yang, Salt Spray and EIS Studies on HDI Microcapsule-Based Self-Healing Anticorrosive Coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, 2014, Pp. 168-175.
- [22] R. H. Housler, *Corrosion Inhibition*, Huston, NACE, 1988.
- [23] S.J. Garcia, T.A. Markley, J.M.C. Mol, A.E. Hughes, Unravelling the Corrosion Inhibition Mechanisms of Bi-Functional Inhibitors by EIS and SEM-EDS, *Corrosion Science*, Vol. 69, 2013, Pp.3346-3508.
- [24] V. Palanivel, Y. Huang, W.J. Van Ooij, Effects of Addition of Corrosion Inhibitors to Silane Films on the

- Performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl Solution, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 53, 2005, Pp. 153-168.
- [25] H. Vaghari, Z. Sadeghian, M. Shahmiri, Investigation on Synthesis, Characterisation and Electrochemical Properties of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Thin Film Coated on 316 L Stainless Steel, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, 2001, Pp. 5414-5421.
- [26] Z. Tao, S. Zhang, W.L.B. Hou, Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solution by Some Oxo-Triazole Derivatives, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, Pp. 2588-2595.
- [27] H. Ashassi-Sorkhabi, N. Ghalebsaz-Jeddi, F. Hashemzadeh, H. Jahani, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid by Some PolyethyleneGlycols, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 2006, Pp. 3848-3854.
- [28] S. Marcelin, N. Pébère, Synergistic Effect Between 8-hydroxyquinoline and Benzotriazole For the Corrosion Protection of 2024 Aluminium Alloy: A Local electrochemical Impedance Approach, *Corrosion Science*, Vol. 101, 2015, Pp. 66-74.
- [29] A. Amirudin, D. Thiery, Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymercoated Metals, *Progress and Organic Coating*, Vol. 26, 1995, Pp. 1-28.
- [30] K.F. Khaled, Application of Electrochemical Frequency Modulation for Monitoring Corrosion and Corrosion Inhibition of Iron by Some Indole Derivatives in Molar Hydrochloric Acid, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, 2008, Pp. 290-300.
- [31] E. Bayol, T. Gürten, A. Ali Gürten, M. Erbil, Interactions of Some Schiff base Compounds With Mild Steel Surface in Hydrochloric Acid Solution, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, 2008, Pp. 624-630.
- [32] A. Shanaghi, A. Zeynalnezhad, H. Moradi, Effect of Benzotriazole Inhibitor Concentration on Corrosion Performance and nano-Mechanical Properties of nano Structure Hybride Coating Base on the Alumina, *Science and Corrosion Engineering*, Vol. 37, 2014, Pp. 59-70.
- [33] K. Zhang, L. Wang, G. Liu, Copper(II) 8-hydroxyquinolate 3D Network Film With Corrosion Ihibitor Embedded for Self-Healing Corrosion Protection, *Corrosion Science*, Vol. 75, 2013, Pp. 38-46.