



## تهیه پوشش سرامیکی نانوکامپوزیتی سیلیکا/تیتانیای اعمالی به روش سل-ژل روی فولاد کربنی و مطالعه خواص آن در برابر یون خورنده موجود در فاضلاب تصفیه شده سید بهنام عبدالمهدی براهی<sup>1</sup>، مهدی اسماعیلی بیدهندی<sup>2\*</sup>، داریوش افزلی<sup>3</sup>، رامین هاشمی<sup>4</sup>

1- دانشجوی دکتری، بیومواد، دانشگاه تهران، تهران

2- استادیار، محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران

3- دانشیار، محیط زیست، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان

4- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

\* Esmailib@ut.ac.ir, 14155-6135، صندوق پستی

### چکیده

### اطلاعات مقاله

دریافت: 95/11/30

پذیرش: 96/2/4

### کلیدواژگان:

نانوکامپوزیت، پوشش دهی

حفاظت از خوردگی

سل-ژل

منحنی‌های پلاریزاسیون

با توجه به کمبود منابع آبی، استفاده از فاضلاب تصفیه شده بعنوان یک راهکار پایدار مد نظر صنایع مختلف بویژه واحدهای خنک کننده صنعتی و دیگ‌های بخار فعال در صنایع قرار گرفته است. لیکن استفاده از فاضلاب تصفیه شده، مشکلات خاص خود نظیر خوردگی قطعات فلزی که اغلب از فولاد کربنی ساخته شده‌اند را به همراه دارد. لذا روش‌های مختلفی نظیر پوشش‌دهی توسط بهره‌برداران صنعتی به منظور کاهش خوردگی مورد استفاده قرار گرفته است. در این پژوهش، پوشش سرامیکی نانوکامپوزیتی سیلیکا / تیتانیا به روش سل-ژل تولید و به روش غوطه‌وری به مدت 100 ثانیه بر روی فولاد کربنی نشانده شد و ساختار و خواص خوردگی پوشش‌های ایجاد شده بررسی گردید. نتایج نشان دادند که پوشش مذکور خواص خوردگی فولاد کربنی را بهبود می‌دهد. سپس به منظور بهبود خواص عملکرد پوشش، نسبت‌های مولی اجزای سازنده و فاکتورهای موثر بر عملکرد پوشش بررسی شدند تا پوشش بهینه با ساختار نانویی و بیشترین میزان حفاظت از خوردگی تهیه گردد. جهت بررسی عملکرد حفاظت از خوردگی پوشش‌ها، منحنی‌های پلاریزاسیون و جهت بررسی مورفولوژی سطح، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی به کار گرفته شد. به منظور بررسی نوع پیوندها و گروه‌های عاملی موجود در سل بهینه تهیه شده، از طیف مادون قرمز استفاده گردید. میزان حفاظت از خوردگی پوشش بهینه، در محلول سدیم کلراید 3.5 درصد مورد بررسی شد و نتایج حاصل نشان دادند که پوشش بهینه‌ی تهیه شده، حفاظت موثر برای سطح فولاد کربنی در برابر خوردگی در محلول سدیم کلراید 3.5 درصد را فراهم می‌کند.

## Preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ceramic nano composite coating by sol-gel method on carbon steel and study the properties of it against corrosive ion in treated wastewater

Seyyed Behnam Abdollahi-Boraei<sup>1</sup>, Mehdi Esmaili-Bidhendi<sup>2\*</sup>, Daryoush Afzali<sup>3</sup>, Ramin Hashemi<sup>4</sup>

1- Department of Life science Engineering, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran

2 Faculty of Environment, University of Tehran, Iran

3- Department of Chemistry, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

4- School of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

\* P.O.B. 14155-6135, Tehran, Iran, Esmailib@ut.ac.ir

### Keywords

Nano composite coating  
Corrosion Protection  
Sol-Gel  
Polarization curves

### Abstract

Nowadays due to water shortage, the use of treated wastewater as sustainable solution has been considered by industrial units; especially in industrial cooling units and boilers. However the use of treated wastewater also has its own problems such as corrosion of metal parts that they are often made of carbon steel. Therefore different methods such as coating have been considered by the industrial user of treated wastewater in order to reduce corrosion. So in this study, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Ceramic Nano composite coatings was put on Carbon Steel plates by Sol-Gel method and by dipping process for 100 seconds and microstructure and properties of produced ceramic coatings were investigated. The results showed that ceramic Nano composite coatings improved corrosion properties of Carbon Steel. In order to improve the properties and performance of the coating, the molar ratio of components and factors affecting performance of coating were evaluated till optimum coating with Nano structure and highest level of corrosion protection is provided. To evaluate the performance of coatings for corrosion protection, polarization curves and to determine the surface morphology, scanning electron microscope was used. In order to study the bonds type and functional groups in the optimal sol, infrared spectrum was used. The optimum corrosion protection coatings were studied in 3.5% sodium chloride solution. The results showed that the ceramic optimal deposited coating provides effective protection for the surface of Carbon Steel against corrosion in 3.5% sodium chloride solution.

### 1-مقدمه

کاهش کمی منابع آب در دسترس از یک سو و از سوی دیگر ظهور آلاینده‌های جدید و به تبع آن افت کیفی منابع مذکور بوده‌ایم.

در چند دهه گذشته با افزایش لجام گسیخته جمعیت و به دنبال آن برداشت بی‌رویه از منابع محدود آب موجود و نیز تغییرات اقلیمی گسترده، شاهد

Please cite this article using:

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

Abdollahi-Boraei, S. B. Esmaili-Bidhendi, M. Afzali, D. and Hashemi R., "Preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ceramic nano composite coating by sol-gel method on carbon steel and study the properties of it against corrosive ion in treated wastewater", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 1, pp. 33-40, 2018.

این امر در کنار افزایش قابل توجه درجه حرارت آب مذکور از یک سو و از سوی دیگر ماهیت فلزی اجزای سازنده سامانه های خنک کننده صنعتی و دیگ های بخار، منجر به ظهور و افزایش فرآیند خوردگی در واحدهای مذکور می گردد [8,7]؛ فرآیندی که یکی از عوامل مهم تخریب سازه ها و قطعات فلزی به شمار رفته و از نقطه نظر اقتصادی عاملی هزینه بر به شمار می آید. همچنین در صورت استفاده از فاضلاب های تصفیه شده شهری به عنوان منبع تامین کننده آب سامانه های خنک کننده صنعتی و دیگ های بخار، حضور یون هایی چون کلرید، سولفید و یا سولفات در فاضلاب های تصفیه شده، پتانسیل ایجاد خوردگی موضعی را افزایش داده و بر سرعت فرآیند خوردگی فلزات به کار رفته در واحدهای مذکور می افزاید [10,9]. علاوه بر ترکیبات فوق، حضور آمونیاک و نیترات در فاضلاب های شهری تصفیه شده نیز باعث ایجاد و افزایش فرآیند خوردگی در سامانه های فوق الذکر می گردند [11]. لذا به کارگیری روش های مختلف به منظور جلوگیری و یا کاهش فرآیند خوردگی در فلزات به کار رفته در واحدهای مذکور از ضروریات فعالیت های صنعتی به شمار می رود؛ امری که در سالیان اخیر پیشرفت های قابل توجهی را شاهد بوده است [12]. یکی از روش های مهندسی مقابله با خوردگی فلزات، ایجاد پوشش هایی با مقاومت بالا و بر سطح فلزی مورد نظر می باشد؛ عاملی که در کنار حفاظت از قطعات فلزی در برابر خوردگی، بهبود خواص، حفظ ویژگی ها و خواص ماده و بهبود کارایی قطعات مورد نظر را نیز به همراه دارد. امروزه روش های متفاوتی برای پوشش دهی با توجه به خواص مورد نیاز پوشش و جنس مواد اصلی (پایه) و نیز محدودیت های فنی، وجود دارد، اما نکته مشترک در همه ی این روش ها، دستیابی به خواص بهینه تر و هزینه تمام شده ی کمتر، با تغییر پارامترهای موثر در هر روش است [13]. به طور کلی در فرآیند پوشش دهی، پیدایش الکتروود فنا شونده داخلی، از زیر لایه محافظت کرده و خواص ممانعت کنندگی بوسیله یک جزء پر کننده افزایش می یابد. حال اگر نانوذرات به عنوان پرکننده مورد استفاده قرار گیرند، پوشش، خواص حفاظتی خیلی بهتری ارائه می دهد [14].

اخیراً پوشش های نانو کامپوزیتی، به دلیل ترکیب مواد بطور تکنولوژیکی و ایجاد خواص مطلوب مخلوط (مانند: سختی بالا، مدول الاستیک پایین و سایش کم)، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [15]. در این میان، استفاده از پوشش های سرامیکی نانو کامپوزیتی یک روش خوب برای بدست آوردن مزیت هایی از جمله: خواص مکانیکی بالا (مقاومت به سایش و استحکام و سختی بالا)، در حالی که فلز را از خوردگی مصون می دارد، می باشند [16]. در سال 2011، پائز و همکارانش، اقدام به ساخت پوشش نانو کامپوزیتی پایه سیلانی به منظور محافظت آلیاژ آلومینیوم AA2024 توسط روش سل-ژل کردند [17]. همچنین در سال 2012، کارسوناکیس و همکارانش، پوشش چند لایه ی آلی- معدنی پایه هیبریدی شامل نانو محتویات را به منظور حفاظت از خوردگی آلیاژهای فلزی تولید کردند که خواص حفاظتی را افزایش داد [18].

پوشش نانو کامپوزیتی TiSiN در سال 2011 توسط مونروئه و همکارانش سنتز گردید، خواص خوردگی پوشش را بر زیر لایه ی فولاد ابزار بررسی کردند که در حضور این پوشش، مانع موثری در برابر حملات خوردگی بوجود آمد، اما در زمان های طولانی مجاورت، خوردگی حفره ای مشاهده شد [19]. اولاد و همکارانش، در سال 2011، پوشش نانو کامپوزیتی Zn/epoxy/PANI را با استفاده از نانو ذرات Zn برای تعیین رفتار خوردگی آهن تولید کردند که حضور نانو ذرات Zn تأثیری مثبت روی رفتار خوردگی آهن نشان داد [20]. از انواع روش های پوشش دهی می توان به رسوب شیمیایی بخار، رسوب

لذا در دو دهه اخیر و در پاسخ به نیاز آبی جوامع بشری در حوزه های مختلف نظیر شرب، صنعت و کشاورزی از یک طرف و از طرف دیگر لزوم تحقق مفهوم توسعه پایدار، استفاده مجدد از فاضلاب تصفیه شده به عنوان یک منبع آب غیر متعارف، مد نظر سیاست گزاران و مدیران فعال در حوزه آب قرار گرفته است؛ امری که در طی سالیان اخیر منجر به استفاده گسترده از این منبع غیر متعارف و پایدار، چه به عنوان یک جایگزین و چه به عنوان تقویت کننده منابع آب موجود شده است [2,1]. این تغییر رویکرد در استفاده از منابع آب غیر متعارف، در حوزه صنعت به علت میزان قابل توجه آب مصرفی که عمدتاً صرف فرآیندهای مختلف تولید، سامانه های خنک کننده و دیگ های بخار می شود [3-6]، از اهمیت ویژه ای برخوردار است؛ چرا که از یک سو حفاظت از محیط زیست به عنوان یکی از شاخص های اصلی پایداری توسعه در بخش صنعت مطرح بوده و از سوی دیگر کاهش هزینه های ناشی از تامین منابع آب خام تازه، برای مدیران واحدهای صنعتی از جذابیت بسیاری برخوردار است.

در این راستا، دو رویکرد عملیاتی مطرح می باشد که رویکرد نخست استفاده از فاضلاب های شهری تصفیه شده در دسترس را به عنوان منابع آب جایگزین صنعت مطرح ساخته و رویکرد دوم تصفیه فاضلاب تولید شده در واحدهای صنعتی و استفاده مجدد از آنها توسط همان واحدها را به عنوان یک راهکار پایدار مد نظر قرار می دهد. لیکن دو نکته مهم در استفاده مجدد از فاضلاب تصفیه شده برای واحدهای صنعتی فارغ از منبع تامین آن، کیفیت فاضلاب تصفیه شده در دسترس و هزینه تامین و انتقال آن می باشد. از منظر کیفی بخش ها و پتانسیل های مختلف آب بر موجود در صنعت، هر یک استاندارد خاصی را جهت آب مصرفی داشته و ملزم به رعایت آن در راستای افزایش بهره وری و ایمنی و کاهش مخاطرات و جلوگیری از تحمیل هزینه های ناخواسته ناشی از تعمیرات و حوادث می باشند. استانداردهای کیفی مذکور در پاره ای از موارد نظیر واحدهای رنگ بدنه خودرو در صنایع خودروسازی، از کیفیت فاضلاب تصفیه شده در دسترس واحد صنعتی بالاتر بوده و در برخی از موارد نظیر سامانه های خنک کننده صنایع فولاد که بیش از 90٪ آب مصرفی در این صنعت را به خود اختصاص می دهند بعضاً پایین تر می باشند [6].

از منظر اقتصادی نیز، صنایع در راستای استفاده مجدد از فاضلاب تصفیه شده عمدتاً با دو چالش مهم و تأثیرگذار روبرو هستند که هزینه هر متر مکعب آب تامین شده از این طریق را در قیاس با منابع مرسوم افزایش خواهند داد؛ چالش نخست که ریشه در کیفیت آب مورد نظر دارد، ناشی از لزوم اعمال فرآیندهای تصفیه پیشرفته بر روی منابع فوق الذکر و در راستای نیل به کیفیت مطلوب می باشد و چالش بعدی به هزینه تامین (خرید) و انتقال منابع مذکور تا نقطه مصرف بر می گردد.

لذا با توجه به موارد فوق الذکر رویکرد غالب واحدهای صنعتی مختلف بر استفاده مجدد از فاضلاب های تولید شده توسط خود این واحدها استوار می باشد؛ این امر در خصوص سامانه های خنک کننده و دیگ های بخار مورد استفاده در صنعت نمود بیشتری دارد چرا که آب خام مورد استفاده در این واحدها پس از مصرف و تغییر کیفیت، با اعمال فرآیند تصفیه مناسب، می تواند مجدد به طور مستقیم به عنوان آب خنک کننده مورد استفاده قرار بگیرد و از این طریق کاهش قابل توجه هزینه ها را به دنبال داشته باشد. لیکن در واحدهای خنک کننده صنعتی، حسب ماهیت فرآیند، آب مورد استفاده چندین بار تبخیر شده که این امر باعث افزایش غلظت ترکیبات موجود در آن می گردد؛ ترکیباتی که عمده ترین آنها را نمک ها تشکیل می دهند. متأسفانه

**2- مواد و روش تحقیق****2-1- آماده سازی نمونه ها**

در این مطالعه از نمونه  $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  فولاد کربنی استفاده شد. نمونه قبل از آزمون تا سمباده 1200 پولیش گردید. سپس خواص اولیه آلیاژ فولاد کربنی استفاده شده توسط آنالیز کوانتومتری بدست آمد که در جدول 1، ارائه شده است.

**جدول 1** خواص اولیه آلیاژ فولاد کربنی**Table 1** Specifications of Carbon steel Alloy

عنصر	درصد وزنی
Fe	پایه
Si	0.21
Cu	0.17
P	0.014
C	0.15
Cr	0.09
Mn	0.7
Co	0.01
Other	0.15

**2-2- مواد و روش ایجاد سل**

نمونه‌ها به ترتیب در استون، اتانول و آب مقطر چربی‌زدایی شدند. برای تولید سل از آلکوکسیدهای سیلیسیم و تیتانیوم، اتانول، اتیل استواتات و اسید نیتریک استفاده شد. شایان ذکر است کلیه مواد و محلول‌های شیمیایی به کار رفته در این پژوهش با خلوص آزمایشگاهی و از برند مرک آلمان تهیه گردیده است.

**2-2-1- تهیه سل بدون نانوذرات تیتانیوم**

برای تهیه این سل، ابتدا به 2 میلی‌لیتر اتانول، 0.7 میلی‌لیتر تترا اتیل اورتو سیلیکات اضافه گردید، سپس اسید نیتریک به عنوان کاتالیزور به محلول اضافه و محلول حاصل به مدت یک ساعت در حمام اولتراسونیک هم زده شد؛ این سل با نام S معرفی شده است.

**2-2-2- تهیه سل حاوی نانوذرات تیتانیوم**

برای ساخت این سل، دو سل جداگانه ساخته و سپس با هم مخلوط شدند؛ روش تهیه سل 1 همانند سل S بود و برای تهیه سل 2 که حاوی نانوذرات تیتانیا است، ابتدا 2 میلی‌لیتر اتانول برداشته شد و به منظور ایجاد اتصالات عرضی از 0.2 میلی‌لیتر اتیل استواتات استفاده گردید. سپس اسید نیتریک به عنوان کاتالیزور به محلول اضافه شد. پس از آن محلول آلکوکسید تیتانیوم با حجم های 0.15، 0.2، 0.25 و 0.3 میلی‌لیتر به محلول اضافه و در نهایت محلول حاصل به مدت یک ساعت در حمام اولتراسونیک هم زده شد.

پس از ساخت سل 1 و 2، این دو سل را با یکدیگر مخلوط کرده و محلول نهایی به مدت یک ساعت در حمام اولتراسونیک هم زده شد. سل های حاصل با توجه به حجم‌های آلکوکسید تیتانیوم ذکر شده در بالا، به نام‌های T1، T2، T3 و T4 معرفی شدند [23].

فیزیکی بخار، الکترولس، آباری الکتریکی، پاشش پلاسمایی و سل-ژل را نام برد.

سل-ژل یکی از روش‌های پر کاربرد پوشش‌دهی است که امروزه به تولید صنعتی رسیده است و از لحاظ اقتصادی بسیار مقرون بصره است. اصطلاح sol-gel مخفف عبارت solution-gelling است. سل از پراکندگی ذرات کلئیدی حاصل می‌شود که برای تولید این ذرات، پیش ماده های حل شده در یک مایع از طریق زنجیره‌ای از واکنش‌های شیمیایی که شامل پلیمریزاسیون در دمای اتاق است، به حالت جامد تبدیل می‌شوند. ژل یک شبکه پلیمری به هم پیوسته است که از تجمع سل تشکیل شده است [21].

روش سل-ژل خود یک روش تولید نانوذرات می‌باشد، بدین صورت که با استفاده از آلکوکسیدهای فلزی در روش سل-ژل، ساختاری سه بعدی و در ابعاد نانو تولید می‌گردد که این از مزایای روش سل-ژل می‌باشد که در آن نیازی به استفاده از روش‌های هزینه بر برای تولید نانوذرات نمی‌باشد. بنابراین می‌توان این نکته را نتیجه گرفت که روش سل-ژل از کم هزینه ترین و ساده ترین روش‌های پوشش‌دهی فلزات می‌باشد که در میان روش‌های ذکر شده در بالا از زمان کمتری برای پوشش‌دهی استفاده می‌گردد؛ بطور کل می‌توان گفت که زمان لازم برای پوشش‌دهی به روش سل-ژل در حدود چند دقیقه می‌باشد؛ به طور مثال اتاق‌های رنگ در صنایع ماشین‌سازی زیر مجموعه‌ای از روش سل-ژل می‌باشند. از جمله مزایای دیگر استفاده از روش سل-ژل می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد:

- دمای فرایند سل-ژل پایین و خیلی اوقات نزدیک به دمای اتاق است، بنابراین تبخیر حرارتی و تخریب گونه های وارد شده در سل-ژل، مانند بازدارنده های آلی حداقل می‌شود.
- از آنجا که در این فرایند از پیش ماده های مایع استفاده می‌شود می‌توان این پوشش‌ها را به آسانی بر روی موادی با اشکال پیچیده بکار برد.
- در تولید فیلم های سل-ژل ناخالصی در محصول نهایی وارد نمی‌شود، در نتیجه این روش بدون مواد زائد است و نیازی به مرحله شستشو ندارد.

- هزینه‌ی تهیه ی این پوشش‌ها پایین است [22].

لذا در این پژوهش، برای اولین بار از لوله‌های از جنس فولاد کربنی مورد استفاده در برج خنک‌کننده نیروگاه سیکل حرارتی استفاده گردید. در تحقیقات گذشته پوشش نانو کامپوزیتی سیلیکا/تیتانیا بر روی آلیاژهای دیگری از فولاد، آلومینیوم، نیکل، مس و ... نشانده شده بود، اما بر روی فولاد کربنی برج‌های خنک‌کننده، تحقیقی ملاحظه نشد.

فولاد مورد استفاده به دلیل استفاده گسترده در بخش های مختلف صنعت و بویژه واحدهای خنک‌کننده و دیگ‌های بخار به عنوان ماده فلزی مورد نظر جهت بررسی میزان خوردگی در اثر تماس با یون‌های کلر، به عنوان یکی از عوامل خوردنده موجود در فاضلاب تصفیه شده که در اثر فرآیند گندزدایی و به منظور حذف میکروارگانیزم ها وارد فاضلاب می‌گردد، انتخاب و پوشش‌های نانو کامپوزیتی از آلکوکسیدهای سیلیسیم و تیتانیوم با استفاده از روش سل-ژل بر روی صفحات مذکور ایجاد شدند. سپس نمونه‌های فلزی حاوی پوشش نانو کامپوزیتی به مدت زمان مشخص در محلول حاوی یون‌های کلر قرار گرفتند و سرعت خوردگی نمونه‌ها با استفاده از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفتند.

کربن (C-C) است. باند جذبی در  $1053 \text{ cm}^{-1}$  دلالت بر پیوندهای کربن - اکسیژن (C-O) می‌باشد. همچنین پیک‌های زیر  $1000 \text{ cm}^{-1}$  به علت پیوندهای اکسید فلزی Ti-O و Si-O است [29-27].

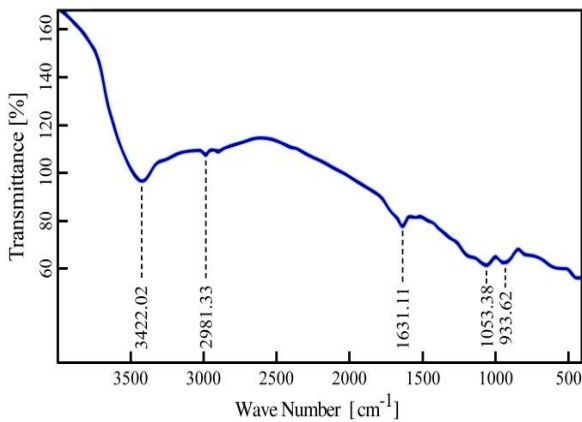


Fig. 1 FTIR Analysis from Resulted Powder of the Sol

شکل 1 طیف حاصل از آنالیز FTIR پودر حاصل از سل

#### 2-4- آزمایش‌های الکتروشیمیایی

خواص الکتروشیمیایی پوشش‌های سل - ژل، اطلاعات اولیه اساسی را در مورد عملکرد پوشش‌ها در محیط‌های خورنده ارائه می‌دهند. پلاریزاسیون پتانسیودینامیک یک تکنیک با جریان مستقیم (Direct Current) است که اطلاعات مفیدی را در مورد توانایی پوشش‌ها برای جلوگیری از خوردگی در برابر گرادین ولتاژ ارائه می‌دهد [30]. حال به منظور آنالیز خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده و بدون پوشش، نمونه‌ها طبق جدول 2، نام‌گذاری شدند، همانطور که مشاهده می‌گردد برای انجام آزمایشات 6 نمونه آماده‌سازی شدند و برای هر نمونه 3 بار تکرار صورت گرفت.

جدول 2 نامگذاری نمونه‌های خوردگی

Table 2 Naming of Corrosion Samples

نمونه A	فولاد آماده‌سازی شده‌ی فاقد پوشش
نمونه B	فولاد آماده‌سازی شده و پوشش داده شده با سل Si
نمونه C	فولاد آماده‌سازی شده و پوشش داده شده با سل Si - 0.15 Ti
نمونه D	فولاد آماده‌سازی شده و پوشش داده شده با سل Si - 0.2 Ti
نمونه E	فولاد آماده‌سازی شده و پوشش داده شده با سل Si - 0.25 Ti
نمونه F	فولاد آماده‌سازی شده و پوشش داده شده با سل Si - 0.3 Ti

#### 3-4- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

با استفاده از پلاریزاسیون پتانسیودینامیک می‌توان اطلاعات مفیدی را در مورد خواص پوشش‌های نازک ارائه داد. پارامترهای الکتروشیمیایی مانند دانسیته جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) و پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) با روش تافل بدست آمدند و مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) با استفاده از معادله استرن - گری محاسبه شده است.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

#### 3-2- عملیات پوشش‌دهی

نمونه‌های آماده شده تحت زاویه‌ی 45 درجه به منظور افزایش ضخامت لایه‌ی پوشش با سرعت 2 m/s در سل نهایی غوطه‌ور و پس از 100 ثانیه با همان سرعت بیرون کشیده شدند. پس از خشک شدن، نمونه‌ها در آن و در دمای 90 درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت قرار داده شدند [24].

#### 3-3- روش‌های مشخصه‌یابی پوشش‌های سرامیکی نانو کامپوزیتی

##### 3-3-1- میکروسکوپ الکترونی روبشی

در این آزمایش، نمونه‌ها مانند روش پلاریزاسیون آماده گردید و سپس مورفولوژی پوشش‌های تولید شده، توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل EM-3200 ساخت کشور چین مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از قرار دادن نمونه در داخل دستگاه در شرایط خلاء و در ولتاژ 26 کیلو ولت با آشکارسازی الکترون‌های ثانویه و الکترون‌های برگشتی، تصاویر میکروسکوپی از پوشش‌ها با بزرگنمایی مختلف تهیه گردید.

##### 3-3-2- طیف سنجی مادون قرمز با تبدیلات فوریه

طیف‌سنجی مادون قرمز روشی سودمند برای شناسایی ترکیبات آلی و گروه‌های عاملی آنها می‌باشد؛ همچنین از این روش برای تعیین پیوند های شیمیایی مواد مختلف نیز استفاده می‌شود. این آنالیز برای هر ماده‌ای، طول موج متفاوتی را ارائه می‌دهد. لذا برای تحقیق پیش رو از پودرهای سل T2 برای آنالیز از طریق طیف سنجی مادون قرمز استفاده گردید.

##### 3-3-3- آزمایشات خوردگی

در این پروژه برای ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها، آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام گردید. از آنجایی که آماده‌سازی سطح و زمان غوطه‌وری بر منحنی‌های پلاریزاسیون تأثیر بسیار دارند، لذا سعی شد تا حد امکان شرایط برای تمام نمونه‌ها یکسان باشد. در این آزمایش‌ها از یک سل شیشه‌ای با سه الکترواد استفاده گردید؛ از الکترواد پلاتین صفحه‌ای به عنوان الکترواد کمکی و از الکترواد کالومل اشباع (Saturated Calomel Electrode) به عنوان الکترواد مرجع و از نمونه فولاد کربنی فاقد پوشش و پوشش داده شده به عنوان الکترواد کار استفاده شده است [26,25]. در این سل حدود 100 میلی لیتر محلول سدیم کلرید 3.5 درصد ریخته شد و الکتروادهای کار، کمکی و مرجع در جای خود قرار گرفته و با سیم رابط به دستگاه پتانسیواستات متصل گردیدند. قبل از انجام آزمایش‌های پلاریزاسیون، نمونه‌های پوشش داده شده در زمان 1 ساعت در محلول سدیم کلرید 3.5 درصد غوطه‌ور شدند. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک توسط دستگاه پتانسیواستات در محدوده ولتاژ 250mV - تا 250mV و با سرعت روبش  $100\text{mVs}^{-1}$  بدست آمد. برای هر نمونه سه بار تکرار صورت پذیرفت و میانگین آنها در نتایج جدول 3 ذکر گردید و با توجه به میانگین بدست آمده، انحراف معیار استاندارد جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) نیز محاسبه گردید.

#### 4- نتایج و بحث

##### 4-1- طیف سنجی مادون قرمز با تبدیلات فوریه

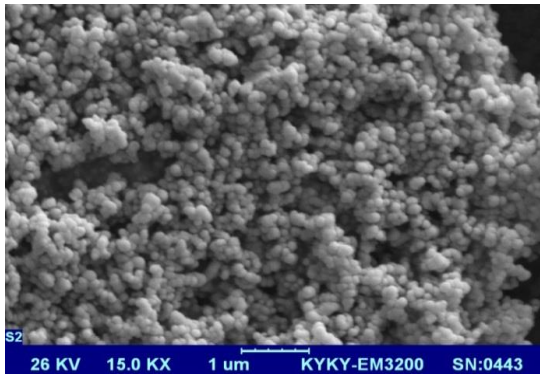
نتایج بررسی سل T2 که حاوی 0.2 میلی لیتر تیتانیا می‌باشد، با استفاده از تست FTIR در شکل 1، آمده است. با توجه به شکل، پیک از 2800 تا  $3600 \text{ cm}^{-1}$  گواه بر حضور گروه‌های هیدروکسیل در ساختار سل است. پیک جذبی حدوداً در  $1631 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده حضور پیوندهای کربن-

جدول 3 پارامترهای بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده

**Table 3** Parameters Obtained from Polarization Curves for Uncoated and Coated Samples

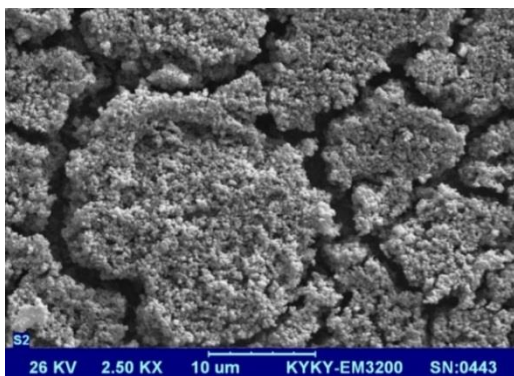
نمونه	نمونه	نمونه	نمونه	نمونه	نمونه	پارامترهای الکتروشیمیایی
F	E	D	C	B	A	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
3.29	3.20	2.88	3.75	26.48	75.85	Standard deviation of $i_{\text{corr}}$
0.13	0.18	0.43	0.7	4.96	4.7	$E_{\text{corr}}$ (mV)
-790.43	-877.92	-677.26	-560.08	-731.04	-746.40	$\beta_{\alpha}$ (mV/decade)
36.94	18.85	24.35	55.64	84.23	76.92	$\beta_{\text{c}}$ (mV/decade)
26.39	18.71	24.13	65.20	195.64	324.24	

با توجه به تصاویر SEM در شکل 3 و شکل 4، پوشش بدون عملیات حرارتی، پوششی با دانه بندی ریز و تقریباً یکنواخت و هموار است که با حفظ گروه‌های آلی، پلاستیسیته مناسبی دارد اما پس از عملیات حرارتی در 450 درجه سانتی‌گراد، از این یکنواختی و همواری پوشش کاسته شده که این به دلیل از دست رفتن گروه‌های آلی، ایجاد کرنش و از دست رفتن پلاستیسیته در پوشش سرامیکی نانو کامپوزیتی می‌باشد.



**Fig. 3** Nano composite Ceramic Coating without Heat Treatment at 15,000 Times Magnifications

شکل 3 پوشش سرامیکی نانو کامپوزیتی بدون عملیات حرارتی شده در بزرگنمایی 15000 برابر

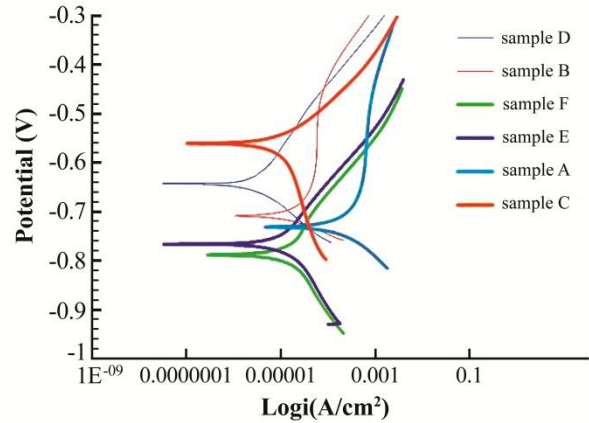


**Fig. 4** Nano composite Ceramic Coating with Heat Treatment at 450 °C, at 15,000 Times Magnifications

شکل 4 پوشش سرامیکی نانو کامپوزیتی عملیات حرارتی شده در کوره در دمای 450 درجه سانتی‌گراد به مدت 1 ساعت در بزرگنمایی 15000 برابر

در معادله بالا، B ثابت تناسب است که با استفاده از شیب کاتدی ( $\beta_{\text{c}}$ ) و شیب آندی ( $\beta_{\alpha}$ ) با به کار بردن معادله ذیل محاسبه می‌شود [31].

$$B = \frac{\beta_{\alpha}\beta_{\text{c}}}{2.303(\beta_{\alpha}+\beta_{\text{c}})}$$



**Fig. 2** Polarization Curves for Samples of Uncoated and Coated with S, T1, T2, T3 and T4

شکل 2 منحنی‌های پلاریزاسیون بدست آمده برای نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده با سل های S, T1, T2, T3, T4.

همان‌طور که در نتایج شکل 2 مشاهده می‌شود، نمونه بدون پوشش دارای سرعت خوردگی خیلی بالاتری نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده می‌باشد. منحنی‌های پلاریزاسیون و جدول 3 نشان می‌دهند که دانسیته جریان خوردگی برای نمونه A که بدون پوشش می‌باشد، بسیار بیشتر از نمونه دارای 0.15 میلی‌لیتر تیتانیا (C) و همچنین بیشتر از نمونه‌ی با پوشش سیلیکایی (B) است، در نمونه D که دارای 0.2 میلی‌لیتر تیتانیا می‌باشد، بیشترین حفاظت از خوردگی مشاهده شد که این عملکرد بهتر به دلیل وجود مقدار مناسب نانوذره در این پوشش است، که از طریق واکنش‌های هیدرولیز و تراکم آلکوکسید تیتانیای موجود در سل T2، وارد پوشش شده است.

بعد از مخلوط کردن دو سل (بدون نانو ذره و حاوی نانو ذره)، نانوذرات به طور شیمیایی با تشکیل پیوندهای Ti-O-Si به ماتریکس سل - ژل پیوند می‌شوند [32]. بنابراین وارد کردن نانوذرات در سل ها سبب تقویت شبکه زمینه، افزایش یکنواختی و کاهش ترک در پوشش‌ها می‌شود. نانو ذرات باعث انسداد منافذ در پوشش نیز می‌توانند شوند و در نتیجه خواص محافظتی و ممانعتی پوشش افزایش یافته و حفاظت در برابر خوردگی بهبود می‌یابد. اما پوشش‌های بدون نانو ذرات، درجه تخلخل بالایی دارند و بنابراین نسبت به پوشش‌های حاوی نانو ذرات، حفاظت از خوردگی کمتری را ارائه می‌دهند.

تجمعاتی از تیتانیا در زمینه‌ی سیلیسیم در نمونه‌های E و F به دلیل مقدار نامناسب و زیاد تیتانیا در سل‌ها به وجود می‌آید که باعث افزایش عدم انطباق انبساط حرارتی زمینه سیلیکایی با نانو ذرات تیتانیا، غیر یکنواختی و به وجود آمدن محل‌های مساعد به خوردگی موضعی می‌شود که در نتیجه‌ی آن، میکرو ترک‌هایی به وجود می‌آید که باعث ایجاد خسارات سطحی به پوشش می‌شود. با خشک کردن پوشش در خشک کن و در دمای 90 درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت، تمام گروه‌های آلی در پوشش سل - ژل حضور دارند و طبق نتایج FTIR، سازنده‌های آلی در حفظ پلاستیسیته پوشش کاملاً مفید هستند.

## 5- نتیجه گیری

پوشش دهی توسط فرایند سل - ژل با موفقیت با نسبت های مولی متفاوت از نانو ذرات تیتانیا انجام شد و پس از اتمام فرایند و ایجاد پوشش نانو کامپوزیتی سیلیکا / تیتانیا خوردگی فولاد کربنی اندازه گیری شد که افزایش قابل ملاحظه مقاومت به خوردگی مشاهده شد. کاهش ترک و تقویت زمینه و انسداد منافذ در نتیجه وارد کردن نانوذرات در سل ها می باشد، که این امر باعث افزایش و بهبود خواص ممانعت کنندگی پوشش در برابر نفوذ یون ها شده و نرخ خوردگی را کاهش می دهد. به بیان دیگر، فرآیند پوشش دهی باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی نمونه های پوشش داده شده در محلول سدیم کلرید 3.5 درصد می شود. بعلاوه پوشش های بدون نانو ذرات، بدلیل درجه تخلخل بالاتری که نسبت به پوشش های حاوی نانوذرات دارند، حفاظت از خوردگی کمتری از خود نشان می دهند.

## 6- تقدیر و تشکر

نگارندگان بر خود لازم می دانند از حمایت های فنی، مالی و معنوی دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان و همچنین دانشگاه تهران تقدیر و تشکر نمایند.

## 7- مراجع

- [13] Hosseini, M. G. Jafari, M. and Najjar, R., "Effect of Polyaniline-Montmorillonite Nanocomposite Powders Addition on Corrosion Performance of Epoxy Coatings on Al 5000" Surface and Coatings Technology, Vol. 206, No. 2, pp. 280-286, 2011.
- [14] Radhakrishnan, S. Siju, C. R. Mahanta, D. Patil, S. and Madras, G., "Conducting Polyaniline-nano-TiO<sub>2</sub> Composites for Smart Corrosion Resistant Coatings" Electrochimica Acta, Vol. 54, No. 4, pp. 1249-1254, 2009.
- [15] Polychronopoulou, K. Baker, M. A. Reiboldt, C. Neidhardt, J. O'Sullivan, M. Reiter, A. E. and Mitterer, C., "The Nanostructure, Wear and Corrosion Performance of Arc-Evaporated CrB x N y Nanocomposite Coatings" Surface and Coatings Technology, Vol. 204, No. 3, pp. 246-255, 2009.
- [16] Shabani-Nooshabadi, M. Ghoreishi, S. M. and Behpour, M., "Direct Electrosynthesis of Polyaniline-Montmorillonite Nanocomposite Coatings on Aluminum Alloy 3004 and Their Corrosion Protection Performance" Corrosion Science, Vol. 53, No. 9, pp. 3035-3042, 2011.
- [17] Gonzalez, E. J. Pavez, I. Azocar, J. H. Zagal, X. Zhou, F. Melo, G. E. Thompson, and M. A. Pérez., "A Silanol-Based Nanocomposite Coating for Protection of AA-2024 Aluminium Alloy." Electrochimica Acta, Vol. 56, No. 22, 7586-7595, 2011.
- [18] Kartsonakis, I. A. Koumoulos, E. P. Balaskas, A. C. Pappas, G. S. Charitidis, C. A. and Kordas, G. C., "Hybrid Organic-Inorganic Multilayer Coatings Including Nanocontainers for Corrosion Protection of Metal Alloys." Corrosion Science Vol. 57, 56-66, 2012.
- [19] Ahmed, M.S. Munroe, P. Jiang, Z.T. Zhao, X. Rickard, W. Zhou, Z.F. Li, L.K.Y. and Xie, Z., "Corrosion Behaviour of Nanocomposite TiSiN Coatings on Steel Substrates." Corrosion Science, Vol. 53, pp.3678-3687, 2011.
- [20] Olad, A. Barati, M. and Behboudi, S., "Preparation of PANI/epoxy/Zn Nanocomposite Using Zn Nanoparticles and Epoxy Resin as Additives and Investigation of its Corrosion Protection Behavior on Iron." Progress in Organic Coatings, Vol. 74, No. 1, 221-227, 2012.
- [21] Brook, R., "Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes. Edited by LC Klein. Noyes Publications, New Jersey, USA 1988. xxi, 407 pp., bound, US \$72.- ISBN 0-8155-1154-X." Advanced Materials 1.8-9 (1989): 309-309.
- [22] Wang, D. and Bierwagen, G.P., "Sol-gel Coatings on Metals for Corrosion Protection." Progress in organic coatings Vol. 64, No. 4, 327-338, 2009.
- [23] Vaghari, H. Sadeghian, Z. and Shahmiri, M., "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 316L Stainless Steel" Surface and Coatings Technology, Vol. 205, No. 23, pp. 5414-5421, 2011.
- [24] Collazo, A. Covelo, A. Izquierdo, M. Nóvoa, X. R. and Pérez, C., "Effect of the Experimental Setup in the Behaviour of sol-gel Coatings" Progress in Organic Coatings, Vol. 63, No. 3, pp. 291-298, 2008.
- [25] Zandi-Zand, R. Ershad-Langroudi, A. and Rahimi, A., "Silica Based Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection" Progress in Organic Coatings, Vol. 53, No. 4, pp. 286-291, 2005.
- [26] Zhong, W. H., "Nanoscience and Nanomaterials: Synthesis, Manufacturing and Industry Impacts" DEStech Publications, Inc, 2012.
- [27] Zhong, X. Li, Q. Chen, B. Wang, J. Hu, J. and Hu, W., "Effect of Sintering Temperature on Corrosion Properties of sol-gel Based Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings on Pre-treated AZ91D Magnesium Alloy" Corrosion Science, Vol. 51, No. 12, pp. 2950-2958, 2009.
- [28] Hu, X. Guery, G. Musgraves, J. D. VanDerveer, D. Boerstler, J. Carlie, N. and Richardson, K., "Processing and Characterization of Transparent TeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO Glass Ceramics" Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 357, No. 21, pp. 3648-3653, 2011.
- [29] Ruchi, G. Modi, O. P. Sinha, A. S. K. and Singh, I. B., "Effect of Sintering Temperatures on Corrosion and Wear Properties of sol-gel Alumina Coatings on Surface Pre-treated Mild Steel" Corrosion science, Vol. 50, No. 3, pp. 639-649, 2008.
- [30] Sobhani, M. Rezaie, H. R. and Naghizadeh, R., "Sol-gel Synthesis of Aluminum Titanate (Al<sub>2</sub> TiO<sub>5</sub>) Nano-particles" Journal of materials processing technology, Vol. 206, No. 1, pp. 282-285, 2008.
- [1] Asano, T. Burton, F. Leverenz, H. Tsuchihashi, R. and Tchobanoglous, G., "Water Reuse" McGrawHill, New York, USA, 2007.
- [2] Miller, G. W., "Integrated Concepts in Water Reuse: Managing Global Water Needs" Desalination, Vol. 187, No. 1, pp. 65-75, 2006.
- [3] Wijesinghe, B. Kaye, R. B. and Fell, C. J. D., "Reuse of Treated Sewage Effluent for Cooling Water Make up: A Feasibility Study and a Pilot Plant Study" Water Science and Technology, Vol. 33, No. 10-11, pp. 363-369, 1996.
- [4] Gray, H. J. McGuigan, C. V. and Rowland, H. W., "Treated Sewage Serves as Tower Makeup. Power", NY, United States, Vol. 117, No. 5, 1973.
- [5] Vidic, R. D. Dzombak, D. A. Hsieh, M. K. Li, H. Chien, S. H. Feng, Y. and Monnell, J. D., "Reuse of Treated Internal or External Wastewaters in the Cooling Systems of Coal-Based Thermoelectric Power Plants" Department of Energy, Grant DEFC26-06NT42722. Pittsburgh, PA: National Energy Technology Laboratory, 2009.
- [6] Zhang, Y. Hou, D. and Li, Y. S., "Researches on The Corrosion Factors of The Circulating Cooling Water System for Which Municipal Wastewater is Reused" Industrial Water Treatment-Tianjin, Vol. 21, No. 3, pp. 1-3, 2001.
- [7] Li, H. Hsieh, M. K. Chien, S. H. Monnell, J. D. Dzombak, D. A. and Vidic, R. D., "Control of Mineral Scale Deposition in Cooling Systems Using Secondary-Treated Municipal Wastewater" water research, Vol. 45, No. 2, pp. 748-760, 2011.
- [8] Selby, K. A. Puckorius, P. R. and Helm, K. R., "The Use of Reclaimed Water in Electric Power Stations and other Industrial Facilities" Water, Air, and Soil Pollution, Vol. 90, No. 1-2, pp. 183-193, 1996.
- [9] Hsieh, M. K. Li, H. Chien, S. H. Monnell, J. D. Chowdhury, I. Dzombak, D. A. and Vidic, R. D., "Corrosion Control When Using Secondary Treated Municipal Wastewater as Alternative Makeup Water for Cooling Tower Systems" Water Environment Research, Vol. 82, No. 12, pp. 2346-2356, 2010.
- [10] Bogaerts, W. F. and Van Haute, A. A., "Chloride Pitting and Water Chemistry Control in Cooling or Boiler Circuits" Corrosion science, Vol. 25, No. 12, pp. 1149-1161, 1985.
- [11] Herbert, H. Uhlig., "Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering" 2nd ed., J. Wiley, New York, NY, 1971.
- [12] Olad, A. and Naseri, B., "Preparation, Characterization and Anticorrosive Properties of a Novel Polyaniline/Clinoptilolite Nanocomposite" Progress in Organic Coatings, Vol. 67, No. 3, pp. 233-238, 2010.

- [31] Varma, P. R. Colreavy, J. Cassidy, J. Oubaha, M. Duffy, B. and McDonagh, C., "Effect of Organic Chelates on the Performance of Hybrid sol-gel Coated AA 2024-T3 Aluminium Alloys" *Progress in Organic Coatings*, Vol. 66, No. 4, pp. 406-411, 2009.
- [32] Hoebbel, D. Nacken, M. and Schmidt, H., "A NMR Study on the Hydrolysis, Condensation and Epoxide Ring-opening Reaction in Sols and Gels of the System Glycidoxypropyltrimethoxysilane-water-Titaniumtetraethoxide" *Journal of sol-gel science and technology*, Vol. 12, No. 3, pp. 169-179, 1998.

