

## بررسی اثر ضد خوردگی بر فولاد زنگ‌نزن با پوشش نانولایه‌های تیتانیوم دی‌اکسید فعال نوری تولید شده به روش الکتروشیمیایی

هانی صیاحی<sup>۱\*</sup> و محمد رضا جلالی فراهانی<sup>۲</sup>

۱. استادیار شیمی فیزیک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

۲. مربی شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۸، بازنگری: آذر ۱۳۹۸، پذیرش: دی ۱۳۹۸

**چکیده:** نانولایه‌های تیتانیوم دی‌اکسید با روش الکتروشیمیایی در ولتاژ ثابت بر بستر فولاد زنگ‌نزن، پوشش داده شدند. نانولایه‌های به‌دست آمده با توجه به تغییر ولتاژ و زمان لایه‌نشانی ضخامت‌های متفاوتی از خود نشان می‌دهند. ویژگی‌های فیزیکی نانولایه‌های تیتانیوم دی‌اکسید تهیه‌شده با روش‌های SEM، EDS، AFM، XRD و الیپسومتری بررسی شدند. نتایج بررسی‌های الکتروشیمیایی نانولایه‌ها نشان داد که مقدار مقاومت فولاد زنگ‌نزن در برابر خوردگی تا بیش از ۳ برابر می‌تواند افزایش و سرعت خوردگی فولاد زنگ‌نزن کاهش پیدا کند. از سوی دیگر، انجام عملیات گرمایی می‌تواند باعث بهبود ویژگی بلوری لایه‌ها شود، به شرط آنکه در پوشش‌دهی لایه‌ها اختلالی ایجاد نشود. نتیجه‌های الکتروشیمیایی نشان داد که تابش نور فرابنفش به نانولایه‌های فعال نوری تیتانیوم دی‌اکسید نیز می‌تواند بر ویژگی ضد خوردگی آن اثرگذار باشد. تا جایی که تابش نور فرابنفش باعث می‌شود پتانسیل خوردگی فولاد زنگ‌نزن به سمت مقادیر منفی‌تر برود.

**واژه‌های کلیدی:** تیتانیوم دی‌اکسید، نانولایه، فولاد زنگ‌نزن، خوردگی، لایه‌نشانی الکتروشیمیایی، فعال نوری

### مقدمه

خوردگی است [۱ تا ۵]. یکی از رایجترین روش‌ها در این زمینه، استفاده از پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی محیطی است. در حال حاضر، پوشش‌های سرامیکی نیز به دلیل مقاومت بالایی که در مقابل گرما، خوردگی و سایش از خود نشان می‌دهند، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۶ تا ۸]. در سال‌های اخیر، تیتانیوم دی‌اکسید ( $TiO_2$ ) به دلیل کاربردهای متنوع در سطوح

امروزه بحث خوردگی و آسیب‌های آن به محیط زیست و جوامع بشری بر کسی پوشیده نیست. تاجایی که بسیاری از کشورهای صنعتی، بخش قابل توجهی از تولید ناخالص خود را برای جلوگیری از خوردگی و عوارض ناشی از آن در نظر می‌گیرند. جلوگیری از خوردگی فلزها یکی از عمده‌ترین و مهمترین شاخه‌های دانش

[۲۸ تا ۳۰].

در این پژوهش، آلیاژ فولاد زنگ‌نزن با روش الکتروشیمیایی طی یک فرایند یک مرحله‌ای و ساده با نانولایه تیتانیم دی-اکسید پوشش داده شد. از نظر پایداری در مقابل خوردگی و افزایش مقاومت فولاد زنگ‌نزن، نانولایه‌های تهیه شده بررسی شدند. از آنجایی که فعالیت نوری لایه‌های تیتانیم دی-اکسید می‌تواند بر ویژگی ضد خوردگی آن‌ها تاثیرگذار باشد، این ویژگی لایه‌های سنتز شده در مجاور نور فرابنفش نیز بررسی شد.

### بخش تجربی

فرایند لایه‌نشانی در یک سلول دو الکترودی شامل یک قطعه تیتانیم به ابعاد  $40 \times 20 \times 0.5$  میلی‌مترمکعب (تهیه شده از شرکت Alfa Aesar) و یک قطعه فولاد زنگ‌نزن نوع ۳۰۴ با ابعاد  $30 \times 30 \times 0.5$  میلی‌مترمکعب به ترتیب به‌عنوان الکترودهای آند و کاتد، انجام شد. الکترولیت مورد استفاده شامل محلول ید  $(I_2)$  و استون با غلظت ۱ گرم در لیتر بود. محلول به‌دست آمده به رنگ قهوه‌ای روشن بود. ید در محلول الکترولیت درصد خلوص بالا (۹۹٪) داشت و استون نیز با مقدار آب بسیار ناچیز (۱٪) وزنی) همراه بود. هردو ماده، ساخت شرکت مواد شیمیایی Fluka بودند. فاصله الکترودها از یکدیگر معادل یک سانتی‌متر در نظر گرفته شد. لایه‌نشانی با ولتاژهای مستقیم (DC) به مقدار ۵، ۱۰ و ۱۵ ولت انجام شد که با منبع تغذیه‌ای با اختلاف پتانسیل متغییر تا ۴۰ ولت و شدت جریان ۵ آمپر (ADAK) مدل PS-405 ساخت کشور ایران) تامین شده بود. عملیات گرمایی بر لایه‌های تهیه شده با کوره موازی (CARBOLITR، مدل ۲۴۸۰) در دمای  $500^\circ C$  به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد.

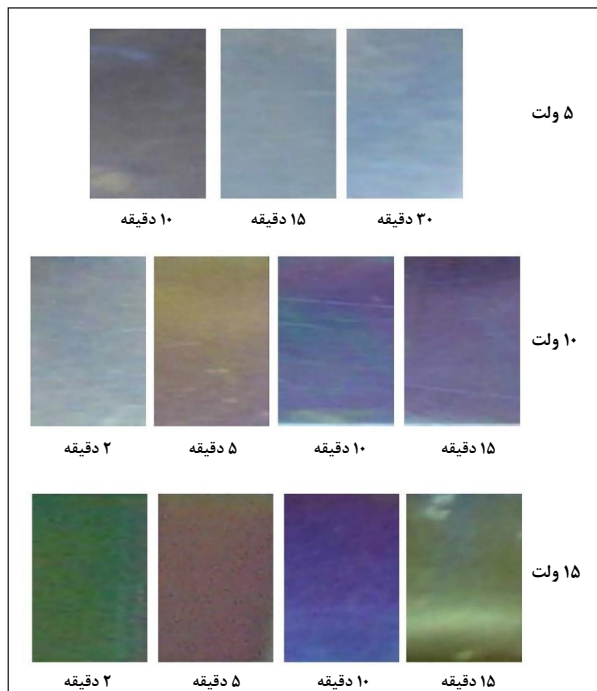
تصاویر SEM با میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل XL-30 شرکت فیلیپس) تهیه و عکس‌های نوری با دوربین عکاسی از لایه‌ها گرفته شد. ضخامت نانولایه‌های تهیه شده با روش طیف‌سنجی الیپسومتری<sup>۸</sup> (دستگاه SE 800، SENTECH) تعیین شد. برای تصویربرداری در بزرگنمایی پایین، میکروسکوپ

خودتمیزکننده، گندزایی، تصفیه آب و هوا، سلول‌های خورشیدی، سامانه‌های زیستی و غیره در پژوهش‌های گسترده از جمله فرایندهای خوردگی مورد توجه قرار گرفته است [۹ تا ۱۱]. در برخی از پژوهش‌ها، مخلوط تیتانیم دی‌اکسید با برخی دیگر از اکسیدهای فلزی مانند سیلیکا ( $SiO_2$ ) و آلومینا ( $Al_2O_3$ ) به‌عنوان پوشش محافظ در مقابل خوردگی فولاد زنگ‌نزن مورد توجه قرار گرفته است [۱۲ تا ۱۵]. استفاده از تیتانیم دی‌اکسید به تنهایی در مقاله‌های بسیار اندکی بررسی شده است. به‌طور معمول لایه‌های مورد استفاده با روش سل-ژل، کندوپاش<sup>۱</sup>، نهشت بخار شیمیایی<sup>۲</sup> یا نهشت بخار فیزیکی<sup>۳</sup> بر سطح فلز پوشش داده می‌شوند [۱۶ تا ۲۳]. به‌طور معمول، این روش‌ها با مشکل‌هایی مانند عدم استحکام بالا (برای روش‌های سل-ژل) و هزینه‌های بالا (روش‌های اسپراترینگ و رسوب‌گذاری شیمیایی و فیزیکی) همراه هستند. از مشکل‌های عمده دیگر این است که لایه‌های پوششی باید پس از لایه‌نشانی تحت عملیات گرمایی<sup>۴</sup> قرار بگیرند. به همین دلیل، برای جلوگیری از اکسایش و آسیب به فلزها نیاز است که عملیات گرمایی در محیط‌های عاری از اکسیژن انجام شود و نیاز به سامانه‌های کوره‌ای پیشرفته که حاوی گاز بی‌اثر هستند، صرف هزینه‌های بالا را به همراه خواهد داشت.

از سوی دیگر، ساختار تیتانیم دی‌اکسید با توجه به کاف نواری<sup>۵</sup> آن ( $3/2$  الکترون ولت)، یک ماده نیم‌رسانا است که در گستره انرژی فرابنفش فعال است. در اثر تابش نور فرابنفش الکترون‌های نوار ظرفیت<sup>۶</sup> تحریک شده و به نوار رسانایی<sup>۷</sup> منتقل می‌شوند. در نتیجه یک ساختار الکترون-حفره تشکیل می‌شود که در اکسایش مستقیم یا غیرمستقیم مولکول‌های آب و اکسیژن محیط وارد می‌شود. این اکسایش به ایجاد ساختارهای  $O_2^-$  و  $OH^\bullet$  می‌انجامد. این ساختارها به شدت اکسنده‌های قوی هستند که می‌توانند بسیاری از مولکول‌های آلی و باکتری‌ها را به راحتی اکسید و به ساختارهایی مانند آب و کربن دی‌اکسید تبدیل کنند [۱۱، ۲۴ تا ۲۷]. برخی از پژوهش‌ها نشان داده‌اند که این ویژگی تیتانیم دی‌اکسید می‌تواند بر ویژگی ضد خوردگی آن نیز موثر باشد

1. Sputtering 2. Chemical Vapour Deposition (CVD) 3. Physical Vapour Deposition (PVD) 4. Annealing 5. Band Gap (BG)  
6. Valence Band 7. Conductive Band 8. Ellipsometry Spectroscopy

حد میکرومتر دارند. لایه‌های میکرومتری با کوچکترین برخوردی از سطح الکتروود فولاد زنگ‌نزن جدا می‌شوند. تفاوت رنگ مشاهده شده ناشی از تفاوت در ضخامت نانولایه‌ی تهیه شده است. با تغییر ضخامت، رنگ لایه‌ها در اثر تغییر در مقدار انکسار نور بازتابشی، تغییر می‌کند [۳۱]. رنگ لایه‌ها نیز به روشنی قابل مشاهده است.



شکل ۱ تصاویر نوری از لایه‌های تیتانیوم اکسید تشکیل شده بر قطعه‌های فولاد زنگ‌نزن در پتانسیل‌ها و زمان‌های متفاوت

شکل ۲ تصاویر لایه‌های بی‌شکل تیتانیوم اکسید بر سطح فولاد زنگ‌نزن که با میکروسکوپ نوری (با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر) تهیه شده است را نشان می‌دهد. در بزرگنمایی بالاتر انکسار نور در بخشی کمی از لایه انجام می‌شود و این مقدار از نور نمی‌تواند جلوه کاملی از نور واقعی را نشان دهد. به همین دلیل، رنگ نانولایه‌های تهیه شده که با چشم غیرمسلح به روشنی قابل مشاهده است، کم‌رنگ‌تر شده است (شکل ۱)، ولی در شکل ۲-ج هنوز رنگ سبز را آشکارا می‌توان دید.

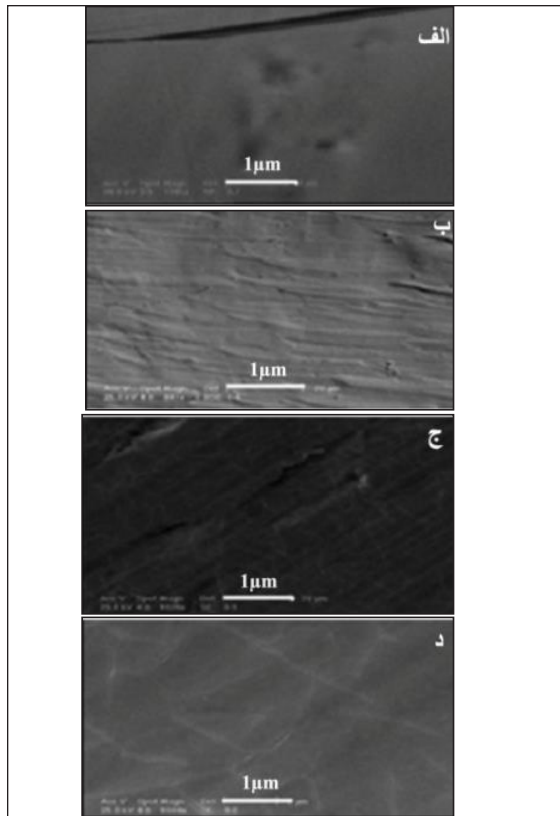
نوری (شرکت Nikon مدل TS-100) به کار گرفته شد. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با میکروسکوپ مدل DSM45 ساخت شرکت DME دانمارک به دست آمد. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه مدل D8 advance ساخت شرکت Bruker آلمان مجهز به لامپ  $Cu K\alpha$  با طول موج تابش  $0.154$  نانگستروم، تهیه شد. تجزیه عنصری نمونه‌های سنتز شده به روش طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) با میکروسکوپ الکترونی روبشی یادشده، انجام شد.

بررسی‌های الکتروشیمیایی لایه‌های تهیه شده، شامل رسم نمودارهای تافل<sup>۲</sup> با روش آمپروولت‌سنجی روبشی خطی<sup>۴</sup> و با دستگاه پتانسیوگالوانو استات Autolab مدل PGSTAT100 و یک سلول سه الکترودی انجام شد. الکتروود اشباع  $Ag/AgCl$ ، صفحه پلاتین با ابعاد  $1 \times 0.5$  سانتیمتر مربع و الکتروود فولاد زنگ‌نزن با پوشش لایه تیتانیوم دی‌اکسید، به ترتیب به عنوان الکتروود مرجع، کمکی و کار به کار گرفته شدند. محلول الکتروولیت شامل محلول ۳٪ وزنی نمک طعام (NaCl) پیش از استفاده با دمیدن گاز آرگون، عاری از اکسیژن شد. برای بررسی ویژگی الکتروشیمیایی در مجاور نور، از لامپ فرابنفش با قدرت ۱۱ وات ساخت شرکت فیلیپس استفاده شد.

## نتیجه‌ها و بحث

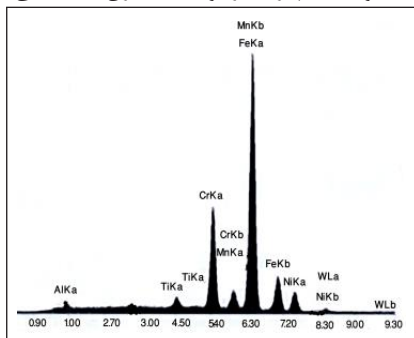
شکل ۱، عکس لایه‌های تیتانیوم دی‌اکسید را که در ولتاژها و در زمان‌های متفاوت تهیه شدند را، نشان می‌دهد. این لایه‌ها با وجود بی‌شکل بودن<sup>۵</sup> و نیز بدون انجام عملیات گرمایی در تهیه آن‌ها، بسیار پایدار و مستحکم بودند. همان‌طور که قابل مشاهده است، برای ولتاژ ۵ ولت، پس از ۱۰ دقیقه لایه تشکیل شده است. در زمان‌های کمتر از ۱۰ دقیقه لایه‌ای تشکیل نمی‌شود، به این دلیل که اکسایش تیتانیوم از سطح الکتروود آند به اندازه کافی برای انتقال به سطح کاتد (الکتروود فولاد زنگ‌نزن) انجام نمی‌شود. برای زمان‌های طولانی‌تر از آنچه در شکل ارایه شده است، لایه‌هایی که تشکیل می‌شوند غیریکنواخت و ضخامتی در

1. Atomic Force Microscope 2. Energy – dispersive spectroscopy 3. Tofel Plot 4. Liner Sweep Voltametry 5. Amorphous



شکل ۳ تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده با ۵ (الف)، ۱۰ (ب) و ۱۵ ولت (ج و د) پس از مدت مناسب برای لایه‌نشانی

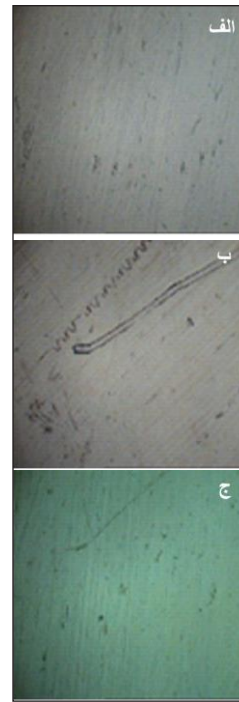
تجزیه عنصری الکترو لایه‌نشانی شده حاکی از آن است که نانولایه تیتانیوم دی‌اکسید بر سطح فولاد زنگ‌نزن تشکیل شده است (شکل ۴). همان‌طور که مشاهده می‌شود، به دلیل ضخامت بسیار کم نانولایه‌ها پیک‌های مربوط به عنصر تیتانیوم در مقایسه با دیگر عناصر موجود در آلیاژ فولاد زنگ‌نزن از شدت کمی برخوردار هستند. ولی با این وجود حضور تیتانیوم بر بستر فولاد زنگ‌نزن را تأیید می‌کند.



شکل ۴ طیف EDS نانولایه تهیه شده با ولتاژ ۱۵ ولت

بر بستر فولاد زنگ‌نزن

سال چهاردهم، شماره ۱، بهار ۹۹



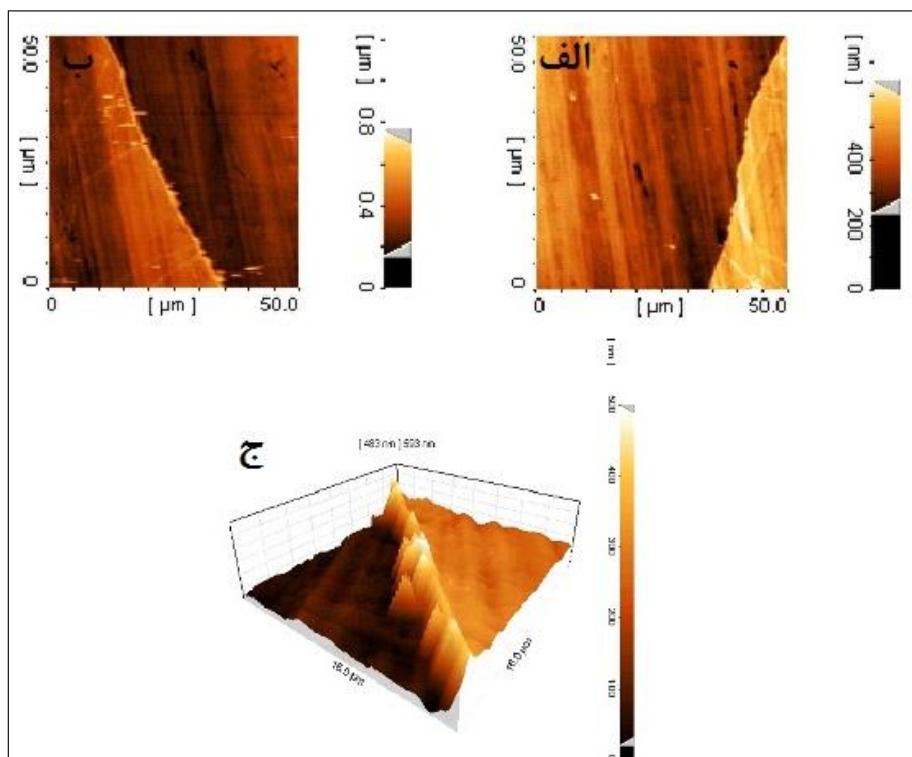
شکل ۲ تصویر لایه‌های تیتانیوم اکسید نشانده شده بر سطح فولاد زنگ‌نزن در اختلاف پتانسیل ۵ (الف)، ۱۰ (ب) و ۱۵ (ج) ولت با بزرگمایی ۴۰۰ برابر با میکروسکوپ نوری

همان‌طور که مشاهده می‌شود، لایه‌های تهیه شده به‌طور کامل یکنواخت هستند. البته خطوطی که بر سطح دیده می‌شود ناشی از خراش‌هایی است که بر سطح فولاد زنگ‌نزن پیش از لایه‌نشانی وجود داشته است. از آنجایی که لایه‌های نشانده شده ضخامت کمی دارند، ناهمواری‌های سطح فولاد زنگ‌نزن هنوز قابل مشاهده است.

تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده (شکل ۳) یکنواختی و بدون خلل و فرج بودن لایه‌های تهیه شده را تأیید می‌کند که با آنچه در شکل ۲ نشان داده شده بود، همخوانی دارد. البته با افزایش ضخامت، احتمال ایجاد ترک خوردگی در برخی مکان‌ها از سطح نانولایه به دلیل تبخیر حلال وجود دارد (شکل ۳-د). به همین دلیل، لایه‌های با ضخامت زیاد (به‌ویژه در مقیاس میکرومتری) به شدت غیریکنواخت و ناپایدار هستند.

سه‌بعدی مربوط به نمونه تهیه شده در ۱۵ ولت، تفاوت بین سطح لایه‌نشانی شده (روشن‌تر) را در مقایسه با سطح فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش (تیره‌تر) را دقیق‌تر نشان می‌دهد. پس از انجام عملیات گرمایی بر لایه‌های تهیه شده، نانولایه‌ها دارای ترک‌های بسیار زیاد می‌شود و به حالت جزیره جزیره درمی‌آید (شکل ۶). این پدیده ناشی از ویژگی انقباض<sup>۲</sup> نانولایه‌ها در دمای بالا است [۳۲]. ترک‌های ایجاد شده ممکن است باعث کاهش عملکرد ضد خوردگی نانولایه‌های تهیه شده شود، به‌ویژه اگر این ترک‌ها تا عمق لایه نفوذ کرده باشد. از سوی دیگر، عملیات گرمایی می‌تواند باعث بهبود ساختار بلوری لایه‌های تیتانیوم دی‌اکسید شود. به همین دلیل، حدس زده می‌شود که این دو ویژگی در رقابت با هم می‌توانند بر ویژگی ضد خوردگی نانولایه‌های تیتانیوم دی‌اکسید تاثیرگذار باشند. البته با انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی این موضوع بهتر بررسی شد.

اندازه‌گیری ضخامت لایه‌ها با روش الیپسومتری نشان داد که ضخامت لایه‌های تهیه شده در مدت ۱۵ دقیقه برای ولتاژهای ۱۰ و ۱۵ ولت و نیز ۳۰ دقیقه برای ولتاژ ۵ ولت به ترتیب و به‌طور تقریبی معادل ۲۳۱، ۲۹۱ و ۱۰۲ نانومتر هستند. این نتایج نانوساختار بودن لایه‌های مورد نظر را تایید می‌کند. تصاویر AFM به‌دست آمده از نمونه‌ها به روشنی تشکیل نانولایه بر سطح فولاد زنگ‌نزن را تایید می‌کنند (شکل ۵). برای این کار، پیش از فرایند لایه‌نشانی، بخش کوچکی از سطح فولاد زنگ‌نزن با لایه تفلونی مقاوم در مقابل استون (PTFE)<sup>۱</sup> پوشانده شد. پس از لایه‌نشانی، قطعه‌ی تفلونی از سطح جدا شده و مرز بین سطح بدون لایه با سطح دارای نانولایه تیتانیوم اکسید مورد رویش قرار می‌گیرد. همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، سطح بی‌پوشش که عمق بیشتری نسبت به سطح با پوشش دارد، رنگ تیره‌تری را نشان می‌دهد. در شکل ۵-ج تصویر



شکل ۵ تصویرهای سه بعدی AFM از لایه تیتانیوم اکسید نشانداده شده بر سطح فولاد زنگ‌نزن در ۵ (الف)، ۱۰ (ب)، ۱۵ (ج) ولت

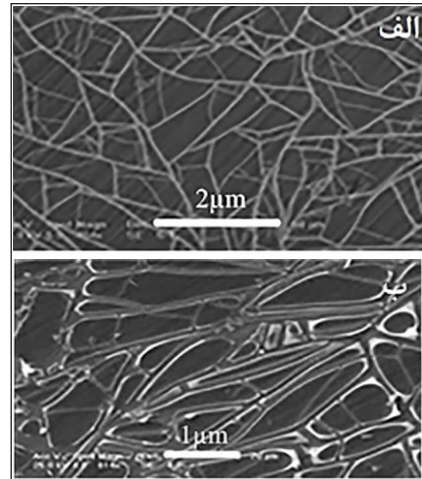
1. Polytetrafluoroethylene 2. Shrink

پوشش دار شده با نانولایه تیتانیوم دی‌اکسید همراه و بدون عملیات گرمایی و نیز در کنار تابش فرابنفش و بدون آن را نشان می‌دهد. اساس نمودارهای قطبش تافل بر طبق معادله باتلر-ولمر است. در این معادله برای محاسبه جریان در هنگام اعمال پتانسیل و رسم نمودارهای قطبش یک معادله کلی را بیان می‌کنند. این معادله در حالت کاتدی به شکل معادله ۱ است و در حالت آندی دو جمله آن از نظر علامت مثبت و منفی تغییر می‌کند [۳۳ و ۳۴].

$$I_{\text{cath}} = I_0 (e^{-\beta\eta F/RT} - e^{(1-\beta)\eta F/RT}) \quad (1)$$

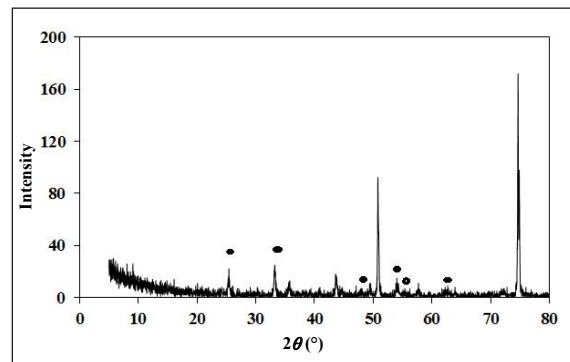
که در آن  $I_{\text{cath}}$  چگالی جریان اعمالی کاتدی،  $I_0$  چگالی جریان تبدیلی،  $\beta$  ضریب کاهش بار در کمپلکس فعال به دست آمده از واکنش آندی و کاتدی،  $F$  عدد فاراده،  $\eta$  مقدار قطبش و  $T$  دما است.

نتایج به دست آمده از برون‌یابی نمودارهای تافل (شکل ۸) در جدول ۱ آورده شده است. در هر دو نمودار هنگام استفاده از نانولایه تیتانیوم دی‌اکسید با و یا بدون عملیات گرمایی، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی‌تر انتقال می‌یابد. به طوری که اگر به نانولایه اکسید مورد نظر نور تابانده شود، پتانسیل خوردگی باز هم به سمت مقادیر منفی‌تر از حالت بدون تابش نور فرابنفش منتقل می‌شود. منفی‌تر شدن پتانسیل خوردگی در نانولایه‌های تیتانیوم دی‌اکسید پس از عملیات گرمایی در کنار تابش نور بیش از همه حالت‌های دیگر مشاهده می‌شود. این در حالی است که هنگام استفاده از فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش، کمترین مقدار پتانسیل منفی مشاهده می‌شود. باید گفت که نتایج این آزمایش‌ها نشان می‌دهد که خوردگی فولاد زنگ‌نزن از نظر ترمودینامیکی پایدارتر شده است، زیرا هرچه پتانسیل خوردگی منفی‌تر باشد، پایداری ترمودینامیکی بیشتر خواهد بود. تاجایی که در حالت استفاده از لایه اکسید با عملیات گرمایی و تابش نور فرابنفش با وجود ترک خوردگی، بیشترین پایداری ترمودینامیکی مشاهده می‌شود [۳۵].



شکل ۶ تصاویر SEM نمونه‌های تهیه‌شده در ۱۰ (الف) و ۱۵ (ب) ولت پس از انجام عملیات گرمایی

الگوی XRD مربوط به نانولایه تهیه شده در ولتاژ ۱۵ ولت پس از عملیات گرمایی، تشکیل ساختار تیتانیوم دی‌اکسید را تأیید می‌کند (شکل ۷). پیک‌های مربوط به ساختار تیتانیوم دی‌اکسید (آناتاز) در شکل نشانه‌گذاری شده‌اند. در الگوی XRD نیز مانند نتایج به دست آمده از طیف EDS، به دلیل ضخامت کم نانولایه‌های تیتانیوم دی‌اکسید پیک‌های مربوط به آلیاژ فولاد زنگ‌نزن از شدت بالایی برخوردار هستند.



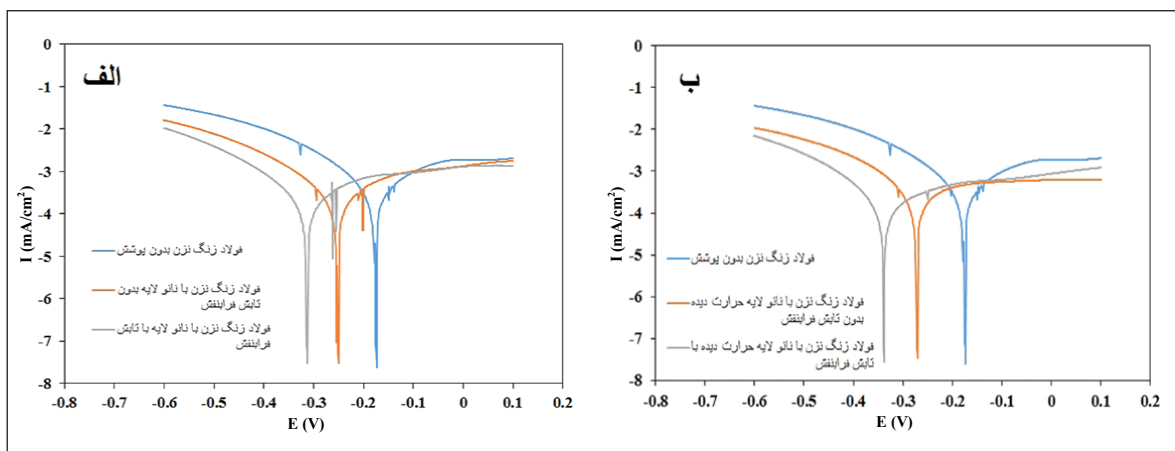
شکل ۷ الگوی XRD نانولایه تیتانیوم دی‌اکسید تهیه شده در ولتاژ ۱۵ ولت (پیک‌های مربوط به فاز آناتاز با «\*» نشانه‌گذاری شده‌اند).

شکل ۸ نمودارهای تافل مربوط به بستر فولاد زنگ‌نزن



به این علت باشد که نانولایه‌های تیتانیوم دی‌اکسید به دلیل داشتن فعالیت نوری، با تابش نور جفت «الکترون-حفره» تشکیل می‌دهند و با افزایش تعداد الکترون‌های تحریر شده، مقدار چگالی جریان نیز نسبت به حالت بدون تابش افزایش می‌یابد. تغییرهای مقاومت قطبش ( $R_p$ ) نانولایه‌های تهیه شده در مقابل خوردگی نشان می‌دهد که فولاد زنگ‌نزن با پوشش نانولایه همراه با عملیات گرمایی بیشتری مقاومت را از خود نشان می‌دهد. تا جایی که، این مقاومت در حدود ۳ برابر بیشتر از مقاومت فولاد زنگ‌نزن به تنهایی است. این پدیده در سرعت خوردگی محاسبه شده از نمودارهای تافل نیز تکرار می‌شود.

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، شدت جریان خوردگی فولاد زنگ‌نزن ( $I_{corrosion}$ ) در حالتی که از لایه تیتانیوم اکسید استفاده می‌شود، در هر دو حالت لایه پس از عملیات گرمایی یا بدون آن، کمتر از زمانی است که از فولاد زنگ‌نزن بدون لایه‌نشانی استفاده می‌شود. با تابش نور فرابنفش جریان خوردگی کاهش بیشتری می‌یابد. شیب نمودار تافل در شاخه کاتدی این موضوع را بهتر نشان می‌دهد. مقایسه مقدار  $R_p$  نمودارهای تافل نشان می‌دهد که فولاد زنگ‌نزن با پوشش، مقاومت قطبش بالاتری نسبت به فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش از خود نشان می‌دهد. از طرف دیگر، با تابش نور فرابنفش این مقدار کاهش می‌یابد. این نتیجه می‌تواند



شکل ۸ نمودارهای آمپروالت‌سنجی تافل فولاد زنگ‌نزن پوشش‌دار شده بدون عملیات گرمایی (الف) و با عملیات گرمایی (ب)

جدول ۱ نتایج به دست آمده از بررسی نمودارهای خوردگی تافل

فولاد زنگ‌نزن یا پوشش				فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش	نمونه‌ها عامل‌ها
همراه با عملیات گرمایی و تابش فرابنفش	همراه تابش فرابنفش (بدون عملیات گرمایی)	همراه با عملیات گرمایی	بدون عملیات گرمایی		
$4.024 \pm 0.70 \times 10^{-4}$	$5.919 \pm 0.70 \times 10^{-4}$	$4.685 \pm 0.70 \times 10^{-4}$	$8.541 \pm 0.60 \times 10^{-4}$	$1.461 \pm 0.60 \times 10^{-3}$	$I_{corrosion}$ (A/cm <sup>2</sup> )
$-0.237 \pm 0.20$	$-0.212 \pm 0.20$	$-0.271 \pm 0.20$	$-0.249 \pm 0.20$	$-0.173 \pm 0.20$	$E_{corr, obs}$ (V)
$-0.282 \pm 0.25$	$-0.220 \pm 0.25$	$-0.254 \pm 0.25$	$-0.268 \pm 0.25$	$-0.190 \pm 0.25$	$E_{corr, calc}$ (V)
$2.252 \pm 0.20 \times 10^{-2}$	$1.528 \pm 0.20 \times 10^{-2}$	$2.546 \pm 0.20 \times 10^{-2}$	$1.569 \pm 0.20 \times 10^{-2}$	$1.126 \pm 0.20 \times 10^{-2}$	$R_p$
$0.726 \pm 0.20$	$0.852 \pm 0.20$	$1.591 \pm 0.20$	$1.125 \pm 0.20$	$1.267 \pm 0.20$	$b_{c^*}$ (V/dec)
$0.255 \pm 0.60$	$0.220 \pm 0.80$	$0.216 \pm 0.50$	$0.245 \pm 0.50$	$0.252 \pm 0.60$	$b_{a^*}$ (V/dec)
$4.221 \pm 0.20 \times 10^{-2}$	$6.271 \pm 0.20 \times 10^{-2}$	$5.042 \pm 0.20 \times 10^{-2}$	$9.192 \pm 0.20 \times 10^{-2}$	$1.572 \pm 0.40 \times 10^{-1}$	سرعت خوردگی (mm/year)

\* ضرایب تافل

## نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که با روش الکتروشیمیایی می‌توان نانولایه‌های تیتانیوم دی‌اکسید را بر فولاد زنگ‌نزن پوشش داد. نانولایه‌های تهیه شده از استحکام بالا و ساختار یکنواختی برخوردار بودند. بهترین لایه، ضخامتی در حدود ۳۰۰ نانومتر داشت که با ولتاژ ثابت ۱۵ ولت و در مدت ۳۰ دقیقه ایجاد شده بود. اندازه‌گیری مقدار مقاومت در مقابل خوردگی در محیط نمکی نشان داد که الکتروود فولاد زنگ‌نزن با پوشش نانولایه

تیتانیوم دی‌اکسید بهینه پس از عملیات گرمایی، مقاومتی بیش از ۳ برابر مقاومت فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش از خود نشان می‌دهد. بررسی‌ها نشان داد که انجام عملیات گرمایی می‌تواند باعث بهبود به‌ویژگی بلوری ساختار نانولایه شود. ولی از سوی دیگر، همین عملیات گرمایی می‌تواند باعث انقباض، ترک خوردگی و کاهش کیفیت نانولایه شود. با این وجود لایه‌های گرمادیده مقاومت در مقابل خوردگی بهتری نسبت به لایه‌های بدون عملیات گرمایی از خود نشان دادند.

## مراجع

- [1] Anderson, M.D.; Aitchison, B.; Johnson, D.C.; ACS Appl Mater Interfaces 8, 30644-30648, 2016.
- [2] Daubert, J.S.; Hill, G.T.; Gotsch, H.N.; Gremaud, A.P.; Ovental, J.S.; Williams, P.S.; Oldham, C.J.; Parsons, G.N.; ACS Appl Mater Interfaces 9, 4192-4, 2017.
- [3] Ros, C.; Andreu, T.; Hernandez-Alonso, M.D.; Penelas-Perez, G.; Arbiol, J.; Morante, J.R.; ACS Appl Mater Interfaces 9, 17932-17941, 2017.
- [4] Shan, C.X.; Hou, X.; Choy, K.L.; Surface and Coatings Technology 202, 2399-2402, 2008.
- [5] Yersak, A.S.; Lewis, R.J.; Liew, L.A.; Wen, R.; Yang, R.; Lee, Y.C.; ACS Appl Mater Interfaces 8, 32616-32623, 2016.
- [6] Kondo, M.; Tada, M.; Ohtsuka, Y.; Hishinuma, Y.; Muroga, T.; Fusion Engineering and Design 146, 2450-2456, 2019.
- [7] Lu, W.; Wang, J.; Pu, W.; Li, K.; Wang, W.; He, S.; Chu, D.; Yang, J.; Zhu, Y.; Corrosion Science 160, 108172, 2019.
- [8] Wang, J.; Yuan, Y.; Chi, Z.; Zhang, G.; Materials Chemistry and Physics 206, 186-192, 2018.
- [9] Zhang, J.; He, X.; Zhu, M.; Guo, Y.; Li, X.; Journal of Alloys and Compounds 747, 729-737, 2018.
- [10] Rajaei, E.; Hosseini Ravandi, S.A.; Valipouri, A.; Optik 158, 514-521, 2018.
- [11] Sayahi, H.; Mohsenzadeh, F.; Hamadianian, M.; Research on Chemical Intermediates 45, 4275-4286, 2017.
- [12] Sun, Y.; Li, Y.; Zhang, L.; Shen, Y.; Yan, M.; Ma, C.; Sun, J.; Materials Chemistry and Physics 239, 122128, 2020.
- [13] Wahab, J.A.; Ghazali, M.J.; Wear 202937, 432-433, 2019.
- [14] Radi, P.A.; Testoni, G.E.; Pessoa, R.S.; Maciel, H.S.; Rocha, L.A.; Vieira, L.; Surface and Coatings Technology 349, 1077-1082, 2018.
- [15] Utu, I.D.; Marginean, G.; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 526, 70-75, 2017.
- [16] Wang, Y.; Zhang, X.; Gao, F.; Liu, Z.; Fang, C.; Yang, J.; Xu, D.; International Journal of Hydrogen Energy 44, 25112-25118, 2019.



- [17] Kozlovskiy, A.; Shlimas, I.; Dukenbayev, K.; Zdorovets, M.; Vacuum 164, 224-232, 2019.
- [18] El-Katori, E.E.; Al Angari, Y.M.; Abousalem, A.S.; Surface and Coatings Technology 374, 852-867, 2019.
- [19] Promphet, N.; Rattanawaleedirojn, P.; Rodthongkum, N.; Surface and Coatings Technology 325, 604-610, 2017.
- [20] Astinchap, B.; Laelabadi, K.G.; Journal of Physics and Chemistry of Solids 129, 217-226, 2019.
- [21] Rasoulnezhad, H.; Kavei, G.; Ahmadi, K.; Rahimipour, M.R.; Applied Surface Science 408, 1-10, 2017.
- [22] Žerjav, G.; Scandura, G.; Garlisi, C.; Palmisano, G.; Pintar, A.; Catalysis Today 35, 112-119, 2019.
- [23] Manova, D.; Arias, L.F.; Hofele, A.; Alani, I.; Kleiman, A.; Asenova, I.; Decker, U.; Marquez, A.; Mändl, S.; Surface and Coatings Technology 312, 61-65, 2017.
- [24] Yamada, K.; Iwase, M.; Yasumitsu, A.; Kamimura, Y.; Eto, Y.; Wakita, H.; Kurisaki, T.; Optik 185, 469-476, 2019.
- [25] Hänel, A.; Janczarek, M.; Lieder, M.; Hupka, J.; Polish Journal of Environmental Studies 28, 1157-1164, 2019.
- [26] Zhang, J.; Nosaka, Y.; Applied Catalysis B: Environmental 166-167, 32-36, 2015.
- [27] Pang, L.X.; Wang, X.Y.; Tang, X.D.; Solid State Sciences 39, 29-33, 2015.
- [28] Azadeh, M.; Parvizy, S.; Afshar, A.; Ceramics International, 45, 13747-13760, 2019.
- [29] Deng, S.H.; Lu, H.; Li, D.; Applied Surface Science 462, 291-302, 2018.
- [30] Zhang, S.; Liang, X.; Gadd, G.M.; Zhao, Q.; Applied Surface Science 490, 231-241, 2019.
- [31] Hrapovic, S.; Luan, B.L.; D'Amours, M.; Vatankhah, G.; Jerkiewicz, G.; Langmuir 17, 3051-3060, 2001.
- [32] Yamazaki, H.; Tsuyama, T.; Kobayashi, I.; Sugimori, Y.; Japanese Journal of Applied Physics 31, 2995-2997, 1992.
- [33] Mars, G.F.; Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Company; 3rd edition (November 1, 1985), 1985.
- [34] Bockris, J.O.M.; Reddy, A.K.N.; Modern Electrochemistry 1, Springer Science+Business Media, New York, 2002.
- [35] Basame, S.B.; White, H.S.; Journal of The Electrochemical Society 147, 1376, 2000.

## Investigating the corrosion resistance of stainless steel coated electrochemically by photoactive titanium dioxide nanolayers

Hani Sayahi<sup>\*1</sup> and Mohammad Reza Jalali Farahani<sup>2</sup>

1. Assistant prof. of Physical Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran
2. Instructor of Organic Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran

Received: September 2019, Revised: November 2019, Accepted: December 2019

**Abstract:** The Titanium dioxide nanolayers were synthesized at constant potentials on stainless steel substrate. The prepared nanolayers had different thicknesses, due to the variation of applied potential. The physical properties of fabricated TiO<sub>2</sub> nanolayers were characterized by SEM, EDS, XRD, and Ellipsometry spectroscopy methods. The corrosion resistance of coated stainless steel were studied using electrochemical voltammetry (Tofel plot). The obtained results showed that the optimized TiO<sub>2</sub> nanolayer had improved the stainless steel corrosion resistance more than 3 times compared to the bare stainless steel at salty ambient. In addition, the electrochemical results displayed ultra-violet light irradiation effect on the corrosion properties of the prepared layers. The UV- light caused the corrosion potential shifted to the more negative voltage.

**Keywords:** Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>), Nanolayer, Stainless Steel, Corrosion, Electrochemical Deposition, Photoactive