



## Research Paper;

### Synthesis and characterization of the microstructure and electrochemical properties of the modified epoxy coating by natural inhibitors made on aluminum alloy 2024 and 7075

hossein doosti irani<sup>1</sup>, sara sadat hashemi<sup>2</sup>, ehsan sorati ashtiani<sup>3</sup>

1 Master student

2 Department of Materials Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

3 department of UAV

#### Article Information

#### Abstract

**Accepted:**  
2023/00/00

**Received:**  
2023/00/00

#### Keywords:

Corrosion,  
Aluminum alloy,  
Al2024, Al7075,  
Epoxy coating,  
Tangerine peel  
extract

#### Abstract

In this study, the performance of anticorrosion coatings was evaluated through an integrated approach combining standards analysis, IRIA F operational data, and aircraft case studies. The results of potentiodynamic polarization and EIS tests in a 3.5 wt.% sodium chloride solution showed that the epoxy coating containing mandarin peel extract achieved protection efficiencies of 94% and 93% for aluminum alloys 2024 and 7075, respectively. Microscopic analyses and FTIR confirmed the stability of the coating, while MD simulations revealed the inhibitor adsorption mechanism. Based on these findings, practical guidelines were proposed for inspection, application of anticorrosion coatings, and optimization of storage conditions to enhance aircraft service life and operational readiness.

#### Corresponding Author:

**Email:**  
abcdef@  
ut.ac.ir

hossein doosti irani, sara sadat hashemi, ehsan sorati ashtiani.(2025). Synthesis and characterization of the microstructure and electrochemical properties of the modified epoxy coating by natural inhibitors made on aluminum alloy 2024 and 7075. *Journal of Aerospace Defense*, Vol4(Issue3), Page48-65.



## فصلنامه علمی دفاع هوافضایی

دوره ۴، شماره ۳  
پاییز  
صفحات ۶۵-۴۸.



مقاله پژوهشی؛ 

# سنتز و مشخصه یابی میکروساختاری و الکتروشیمیایی پوشش اپوکسی اصلاح شده با بازدارنده های طبیعی ایجاد شده بر روی آلیاژهای آلومینیم

۲۰۲۴ و ۷۰۷۵

حسین دوستی ایرانی<sup>۱</sup>، سارا سادات هاشمی<sup>۲</sup>، احسان سرعتی اشتیانی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی هوافضا.

۲. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.

۳. دانشکده خلبانی پهپاد دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری.

### چکیده

### اطلاعات مقاله

**چکیده** در این پژوهش با ترکیب تحلیل استانداردها، داده های عملیاتی نهجا و مطالعه موردی هواپیماها، عملکرد پوشش های ضد خوردگی بررسی شد. نتایج آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و EIS در محلول ۳.۵٪ کلرید سدیم نشان داد پوشش اپوکسی حاوی عصاره پوست نارنگی برای آلیاژهای ۲۰۲۴ و ۷۰۷۵ به ترتیب ۹۴٪ و ۹۳٪ بازده حفاظتی دارد. آنالیزهای میکروسکوپی و FTIR پایداری پوشش را تأیید کرده و شبیه سازی های MD سازوکار جذب مهارکننده را نشان دادند. بر این اساس، دستورالعمل هایی برای بازرسی، استفاده از پوشش های ضد خوردگی و بهینه سازی انبارداری جهت افزایش عمر و آمادگی عملیاتی هواپیماها ارائه شد.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۰/۰۰

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۰/۰۰

**کلیدواژه ها:**

خوردگی، آلیاژ آلومینیوم، آلومینیوم ۲۰۲۴، آلومینیوم ۷۰۷۵، پوشش اپوکسی، عصاره پوست نارنگی

نویسنده مسئول:

ایمیل:

abcdef@  
ut.ac.ir

**استناد:** دوستی ایرانی، حسین؛ هاشمی، سارا سادات؛ سرعتی اشتیانی، احسان. (۱۴۰۴). سنتز و مشخصه یابی میکروساختاری و الکتروشیمیایی پوشش اپوکسی اصلاح شده با بازدارنده های طبیعی ایجاد شده بر روی آلیاژهای آلومینیم ۲۰۲۴ و ۷۰۷۵. *دفاع هوافضایی*، دوره ۴ (شماره ۳)، صفحه ۶۵-۴۸.



## ۱- مقدمه

آلیاژهای آلومینیوم ۲۰۲۴ و ۷۰۷۵ به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا و مقاومت مناسب به خستگی، از مواد اصلی در ساخت هواپیماهای نظامی اف-۴ و میراژ اف-۱ هستند. آلیاژ ۲۰۲۴ به علت وجود فازهای بین‌فلزی غنی از مس، مستعد خوردگی گالوانیکی، حفره‌ای و بین‌دانه‌ای است [۱-۳]. آلیاژ ۷۰۷۵ نیز به دلیل ترکیبات حاوی روی، در محیط‌های کلریدی و مرطوب دچار خوردگی موضعی می‌شود [۴-۶].

این مسئله در مناطق گرمسیری ایران، به‌ویژه در پایگاه‌های نه‌اجا، به دلیل دمای بالا، رطوبت و املاح تشدید شده و موجب کاهش عمر سازه، افزایش هزینه‌های تعمیر و افت آمادگی عملیاتی می‌شود. با توجه به اینکه خوردگی می‌تواند هزینه‌های نگهداری را تا ۳۰ درصد افزایش دهد [۷]، حفاظت از این آلیاژها اهمیت بالایی دارد. هرچند پوشش‌های کروماتی و آنودایزینگ مؤثرند، به دلیل پیامدهای زیست‌محیطی، به‌ویژه سمیت کروم شش‌ظرفیتی، استفاده از آن‌ها محدود شده است [۸،۹].

از این‌رو، استفاده از پوشش‌های اپوکسی حاوی بازدارنده‌های طبیعی مانند عصاره پوست نارنگی<sup>۱</sup> به‌عنوان گزینه‌ای پایدار مورد توجه قرار گرفته است. مطالعات نشان داده‌اند این پوشش‌ها در محلول ۳.۵ درصد وزنی سدیم کلرید<sup>۲</sup> برای آلومینیوم ۲۰۲۴ و ۷۰۷۵ به‌ترتیب تا ۹۴ و ۹۳ درصد بازده حفاظتی ایجاد می‌کنند [۱۴-۱۶]. نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی، میکروسکوپی و طیف‌سنجی، پایداری این پوشش‌ها را تأیید کرده‌اند و شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی نیز سازوکار جذب بازدارنده‌ها را در مقیاس اتمی نشان داده‌اند [۱۴، ۱۷، ۱۸]. با این حال، به‌کارگیری یکپارچه این روش‌ها برای تدوین دستورالعمل نگهداری هواپیما در شرایط گرمسیری هنوز محدود است [۱۹].

## ۲- الگوسازی نظری یا تجربی

### ۲-۱ ساخت و آماده‌سازی زیر لایه‌های آلومینیوم

ورق‌های آلیاژی تجاری آلومینیوم ۲۰۲۴ و ۷۰۷۵ (ترکیب شیمیایی در جدول ۱ و جدول ۲) با برش دقیق به نمونه‌های مستطیلی با ابعاد  $25\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  بریده شدند تا یکنواختی ابعادی و ثبات سطح تضمین شود. آماده‌سازی سطح برای افزایش چسبندگی پوشش شامل حذف آلاینده‌ها و اکسید طبیعی بود: نمونه‌ها ابتدا چربی‌زدایی با استون به مدت ۱۰ دقیقه، سپس شستشو به ترتیب در اتانول و آب دیونیزه انجام شد. پولیش مکانیکی با کاغذهای ساینده کاربید سیلیکون<sup>۳</sup> از گریت ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ انجام و در پایان با دوغاب آلومینا (آلومینا  $0.05\ \mu\text{m}$ ) پولیش نهایی صورت گرفت تا زبری متوسط (Ra) کمتر از  $0.1\ \mu\text{m}$  حاصل شود. پس از پولیش، نمونه‌ها ۵ دقیقه در اتانول به‌صورت اولتراسونیک تمیز و در هوای گرم خشک شدند.

<sup>۱</sup>. TPE

<sup>۲</sup>. NaCl

<sup>۳</sup>. SiC

در ادامه، فعال سازی شیمیایی انجام شد: غوطه‌وری ۲ دقیقه‌ای در محلول هیدروکسید سدیم<sup>۱</sup> ۵ درصد وزنی برای حکاکی سطح، سپس خنثی سازی ۱ دقیقه‌ای در اسید نیتریک<sup>۲</sup> ۳۰ درصد وزنی برای حذف محصولات باقی مانده و فعال سازی شیمیایی سطح. پس از شستشوی نهایی با آب دیونیزه، نمونه‌ها بلافاصله خشک شدند تا از اکسیداسیون مجدد جلوگیری شود.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ [۴۶].

| Element | Cu  | Cr  | Fe  | Mg  | Mn  | Si  | Ti   | Zn   | Other | Al      |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-------|---------|
| Wt%     | 4.9 | 0.1 | 0.5 | 1.8 | 0.9 | 0.5 | 0.15 | 0.25 | 0.15  | Balance |

جدول ۲- تجزیه عنصری آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ [۴۷].

| Element | Cu  | Cr  | Fe  | Mg  | Mn   | Si  | Ti  | Zn  | Al      |
|---------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|---------|
| Wt%     | 2.0 | 0.4 | 0.5 | 2.9 | 0.03 | 0.4 | 0.2 | 6.1 | Balance |

## ۲-۲ سنتز پوشش‌های محافظ و استخراج بازدارنده

برای ارزیابی راهکارهای پایدار حفاظت در برابر خوردگی آلیاژهای آلومینیوم ۲۰۲۴ و ۷۰۷۵، سه سیستم پوشش شامل آندایزینگ<sup>۳</sup>، اپوکسی خالص و اپوکسی حاوی عصاره پوست نارنگی در دو غلظت ۴۰۰ و ۸۰۰ ppm به‌عنوان مهارکننده زیستی سنتز شدند. انتخاب این پوشش‌ها با هدف ایجاد محافظت مؤثر در برابر خوردگی و جایگزینی پوشش‌های سمی مبتنی بر کرومات با گزینه‌های زیست‌سازگار مشتق از ضایعات کشاورزی انجام شد.

تمام مراحل سنتز با تمرکز بر تکرارپذیری، مقیاس‌پذیری و کاهش اثرات زیست‌محیطی بهینه‌سازی گردید و در صورت امکان از حلال‌های کم‌خطر و فرآیندهای کم‌انرژی استفاده شد. مهارکننده زیستی استخراج‌شده از پوست نارنگی، سرشار از ترکیبات فعال شامل لیمونن، فلاونوئیدها و پلی‌فنول‌ها است که توانایی بالایی در جذب بر سطح آلیاژهای آلومینیومی داشته و رویکرد شیمی سبز<sup>۴</sup> را تقویت می‌کند [۲۰].

استخراج عصاره با استفاده از روش اولتراسونیک با کمک حلال<sup>۵</sup> انجام شد تا ضمن افزایش بازده، ساختار ترکیبات زیست‌فعال حفظ شود. مراحل این فرآیند در شکل شماتیک ۱ نشان داده شده است.

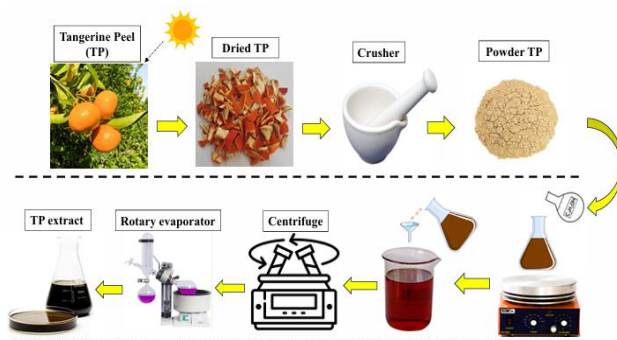
<sup>1</sup>. NaOH

<sup>2</sup>. HNO<sub>3</sub>

<sup>3</sup>. Anodizing

<sup>4</sup>. Green Chemistry

<sup>5</sup>. Ultrasonic-Assisted Extraction



شکل ۱ نمایش شماتیک فرآیند آماده‌سازی TPE.

پوست تازه نارنگی حاصل از ضایعات کشاورزی محلی ایران، پس از شستشو با آب دیونیزه، به مدت ۴۸ ساعت در آفتاب خشک شد تا رطوبت آن به کمتر از ۱۰ درصد وزنی برسد. سپس به پودر با اندازه ذره ۵۰ تا ۱۰۰ میکرومتر تبدیل شد. برای استخراج، ۵۰ گرم پودر در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر (۱:۱۰ وزنی/حجمی) پراکنده و با حمام اولتراسونیک<sup>۱</sup> در ۳۷ کیلوهرتز، ۸۰ وات، ۴۰ درجه سانتی‌گراد و ۶۰ دقیقه استخراج شد.

پس از فیلتراسیون با واتمن ۱ و سانتریفیوژ با دستگاه Hettich Universal 320R در ۵۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه، محلول در آون خلأ Memmert VO 200 در ۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۰.۱ بار به مدت ۲۴ ساعت تغلیظ شد و عصاره پوست نارنگی با بازده ۱۵ تا ۲۰ درصد وزنی به دست آمد. آزمون FTIR حضور گروه‌های (OH-)، (O=C) و (C=C) را تأیید کرد [۲۱].

برای آندایزینگ، زیرلایه‌ها در محلول اسید سولفوریک ۱۵ درصد وزنی (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) در ۲۰ درجه سانتی‌گراد، تحت ولتاژ ثابت ۱۵ ولت به مدت ۳۰ دقیقه آندایز شدند؛ سپس پس از شستشو، ۱۰ دقیقه در آب جوش آب‌بندی شدند. ضخامت لایه اکسید آندی حدود ۱۰ تا ۱۵ میکرومتر و بر اساس FESEM تعیین شد [۲۲].

پوشش اپوکسی خالص از دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول A (DGEBA) و دی‌اتیلن‌تری‌آمین (DETA) با نسبت وزنی ۲:۱ تهیه شد. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه در ۳۰۰ دور بر دقیقه هم زده، ۵ دقیقه تحت خلأ گاززدایی و سپس به روش غوطه‌وری با سرعت خروج ۵ میلی‌متر بر ثانیه اعمال شد. پخت در ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت انجام شد و ضخامت فیلم ۵±۵۰ pm میکرومتر به دست آمد [۲۳]. برای پوشش اپوکسی حاوی مهارکننده، TPE در غلظت‌های ۴۰۰ و ۸۰۰ پی‌پی‌ام (ppm) پیش از افزودن سخت‌کننده به رزین اضافه شد. عصاره ابتدا در ۵ میلی‌لیتر اتانول حل و سپس ۱۵ دقیقه به صورت اولتراسونیک پراکنده شد. مراحل اعمال و پخت مشابه اپوکسی خالص بود. همه نمونه‌ها پیش از آزمون، ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شدند.

<sup>1</sup>. Elma Elmasonic S 30H

### ۳- نتایج و بحث

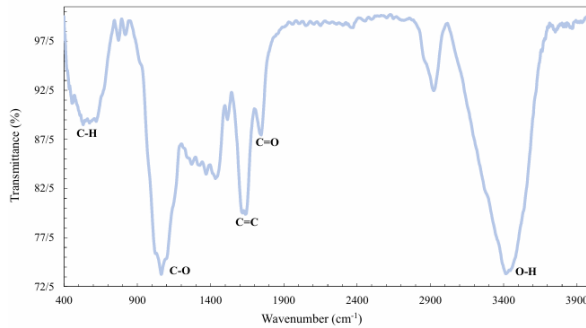
#### ۳-۱ نتایج FTIR عصاره پوست نارنگی

برای تعیین ترکیب شیمیایی TPE و شناسایی گروه‌های عاملی مؤثر در جذب روی آلومینیوم و ادغام در اپوکسی، از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. شکل ۲ طیف عبوری در  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد که حضور ترکیبات زیست‌فعال مانند فلاونوئیدها، پلی‌فنول‌ها و ترپنوئیدها را مشخص می‌کند. یک باند پهن در حدود  $3400 \text{ cm}^{-1}$  به کشش O-H (گروه‌های فنلی یا رطوبت جذب‌شده) مربوط است. پیک‌های تیز نزدیک  $2900 \text{ cm}^{-1}$  به کشش C-H آل‌یفاتیک/آروماتیک تعلق دارند. پیک برجسته  $1700 \text{ cm}^{-1}$  از کشش C=O در فلاونوئیدها یا استرها ناشی می‌شود و باند  $1600 \text{ cm}^{-1}$  به کشش C=C آروماتیک مربوط است. همچنین پیک‌های  $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$  به کشش C-O الکل‌ها/اترها نسبت داده می‌شوند که می‌توانند از گروه‌های متوکسی در ترکیباتی مانند تانگرتین حاصل شوند.

این گروه‌های عاملی در عملکرد بازدارندگی خوردگی TPE نقش اصلی دارند: O-H و C=O با قابلیت پیوند هیدروژنی و هماهنگی با یون‌های فلزی، جذب قوی روی سطح آلومینیوم ایجاد کرده و لایه‌ای محافظ تشکیل می‌دهند که انحلال آندی و واکنش‌های کاتدی را کاهش می‌دهد [۲۴]. این فرآیند با غیرفعال‌سازی مکان‌های فعال به‌ویژه در آلیاژهای حساس آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ و آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ از ایجاد حفره در محیط‌های کلریدی جلوگیری می‌کند. حضور ساختارهای آروماتیک C=C نیز برهم‌کنش‌های  $\pi$  و چسبندگی سطحی را تقویت می‌کند. تانگرتین، به عنوان پلی‌متوکسی‌فلاون شاخص پوست نارنگی، با افزایش آب‌گریزی و توانایی اهدای الکترون احتمالاً در تقویت این اثرات نقش دارد؛ موضوعی که در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی بررسی می‌شود [۲۵]. افزودن TPE در غلظت‌های ۴۰۰ و ۸۰۰ ppm به اپوکسی نیز احتمال افزایش چگالی اتصالات عرضی و بهبود سدگری پوشش را بالا می‌برد.

نتایج FTIR با مطالعات پیشین همخوانی دارد. در پژوهش اسدی و همکاران [۲۶] پیک‌های مشابه در عصاره پوست نارنگی مشاهده و به فلاونوئیدهایی مانند هسپریدین نسبت داده شد که تا ۹۰٪ راندمان مهارکنندگی روی فولاد نرم در محیط اسیدی ایجاد کردند.

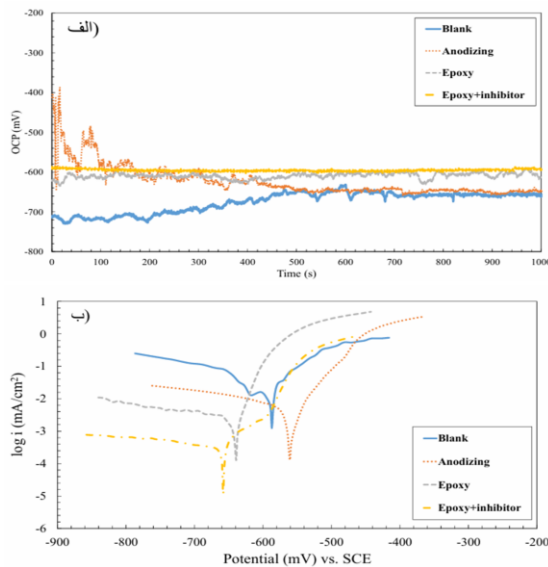
همچنین در عصاره *Cardiospermum halicacabum* وجود گروه‌های O-H و C=O باعث کاهش محسوس خوردگی در محیط‌های آبی گزارش شد [۲۷]. تمایز رویکرد حاضر، ادغام مستقیم ترکیبات زیستی در ماتریس پلیمری است که موجب هم‌افزایی بین عملکرد سدگری اپوکسی و مهار مولکولی TPE می‌شود.



شکل ۲ طیف‌های FIR مربوط به TPE.

### ۳-۲ نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی

اندازه‌گیری‌های پتانسیل مدار باز<sup>۱</sup> و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک<sup>۲</sup> برای ارزیابی جامع مقاومت خوردگی پوشش‌های آندایزینگ، اپوکسی و اپوکسی-مه‌ارکننده (TPE) روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ در محلول ۳.۵٪ وزنی NaCl انجام شد. مقادیر OCP طی دوره غوطه‌وری ۲۴ ساعته ثبت و پایداری اولیه سطح را سنجیدند (شکل ۳-الف). نمودارها بخش ۱۰۰۰ ثانیه نخست را برجسته می‌کنند تا رفتار اولیه و فرایند تثبیت پتانسیل در زمان غوطه‌وری نمایش داده شود.



شکل ۳- الف) تکامل OCP در طول زمان و ب) منحنی‌های قطبش تاغل برای نمونه‌های آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش و پوشش داده شده در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl پس از ۲۴ ساعت.

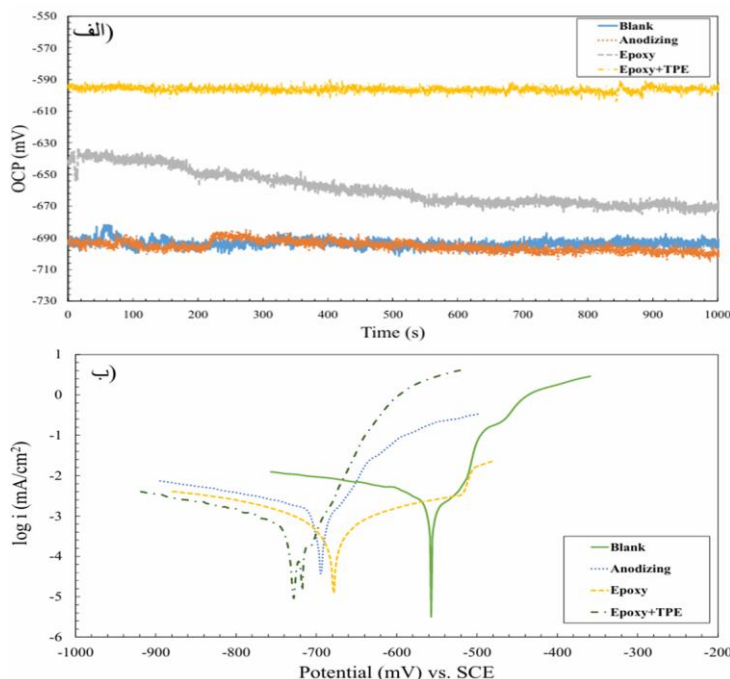
پایش OCP نشان داد پتانسیل‌ها تا ۲۴ ساعت پایدار باقی می‌مانند که بیانگر دوام پوشش‌ها در محیط خورنده است. آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش به سرعت به پتانسیل‌های منفی‌تر منتقل شده و در حدود

۷۰۰- میلی‌ولت (در برابر SCE) تثبیت شد که نشان‌دهنده خوردگی فعال ناشی از حفره‌دار شدن کلریدی است [۲۸]. در مقابل، نمونه‌های پوشش‌دار پتانسیل‌های پایدارتر و کمتر منفی نشان دادند: آندایزینگ ۵۵۰- میلی‌ولت، اپوکسی ۶۰۰- میلی‌ولت و اپوکسی-مه‌ارکننده ۵۹۰- میلی‌ولت که بیانگر تقویت غیرفعال‌سازی سطح و اثر سدگری و در نتیجه کاهش انحلال آندی است. منحنی‌های قطبش تافل (شکل ۳-ب) با اسکن پتانسیل از ۲۵۰- تا ۲۵۰+ میلی‌ولت نسبت به OCP پایدارشده، با نرخ ۰.۵ میلی‌ولت بر ثانیه و سطح  $1\text{ cm}^2$  ثبت شدند. پارامترهای استخراج‌شده در جدول ۳ شامل:  $E_{\text{CORR}}$ ،  $I_{\text{CORR}}$ ، شیب‌های  $\beta_a$  و  $\beta_c$ ، مقاومت قطبش  $R_p$  و بازده مه‌ار  $R\%$  است که کاهش نرخ خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار نسبت به زیرلایه آلومینیومی را بر اساس  $I_{\text{CORR}}$  نشان می‌دهد.

جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی از قطبش تافل برای نمونه‌های آلومینیوم ۲۰۲۴ در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl.

| Sample (Al 2024)  | E <sub>corr</sub> vs. SCE (mV) | I <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | $\beta_a$ (mV/decade) | $\beta_c$ (mV/decade) | R <sub>p</sub> (Kohm.cm <sup>2</sup> ) | %R |
|-------------------|--------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|--|----|
| Blank             | -656.3                         | 0.0780                                  | 184.2                 | -242.1                | 75.22                                  | 0  |
| Anodizing         | -559                           | 0.0082                                  | 51.3                  | -404.5                | 4.24                                   | 89 |
| Epoxy             | -640.3                         | 0.0010                                  | 108.2                 | -173.4                | 5.44                                   | 98 |
| Epoxy + inhibitor | -591.4                         | 0.00005                                 | 107.7                 | -287.7                | 1.09                                   | 99 |

نمونه بدون پوشش مقدار  $E_{\text{CORR}}$  برابر ۶۵۳- میلی‌ولت و  $I_{\text{CORR}}$  برابر با ۰.۰۷۸۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع را نشان داد که بیانگر حساسیت بالای آن به خوردگی است. اعمال پوشش‌ها این مقادیر را به‌طور چشمگیری بهبود داد: آندایزینگ  $E_{\text{CORR}}$  را به ۵۵۹- میلی‌ولت با  $I_{\text{CORR}}$  برابر با ۰.۰۰۸۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع ( $R=89\%$ ) اپوکسی به ۶۰۳- میلی‌ولت و ۰.۰۰۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع ( $R=98\%$ ) و اپوکسی-بازدارنده به ۵۹۱- میلی‌ولت و ۰.۰۰۰۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع ( $R=99\%$ )،  $\beta_a$  (۵۱.۳ mV/decade برای آندایزینگ)، منفی‌تر شدن  $\beta_c$  (۲۸۷.۷ mV/decade) برای بازدارنده اپوکسی) و افزایش  $R_p$  تا  $1.09\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$  نشان‌دهنده سرکوب سینتیک واکنش‌ها و افزایش مقاومت انتقال بار است. جابه‌جایی نجیب‌تر OCP و  $E_{\text{CORR}}$  (حدود ۶۲ میلی‌ولت برای اپوکسی-مه‌ارکننده) همراه با افت شدید  $I_{\text{CORR}}$ ، عملکرد برتر سیستم حاوی TPE را تأیید می‌کند که به یک مکانیسم مه‌ار مختلط با غالبیت آندی نسبت داده می‌شود [۲۸]. این رفتار ناشی از اثر هم‌افزای سدگری اپوکسی و جذب TPE و تشکیل لایه‌ای متراکم و آب‌گریز است که انحلال آندی و واکنش‌های کاتدی را محدود می‌کند [۲۹]. در مقایسه با ادبیات، راندمان ۹۹٪ و پایداری طولانی‌مدت این پوشش از نتایج گزارش‌شده برای پوشش‌های اپوکسی (۹۰٪) [۳۰] و مه‌ارکننده‌های مرکباتی (۹۵٪) [۲۹] فراتر بوده و آن را به گزینه‌ای سازگار با محیط‌زیست و امیدوارکننده برای حفاظت از آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ در شرایط تهاجمی، به‌ویژه کاربردهای هوافضا، تبدیل می‌کند. برای آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ نیز رفتار الکتروشیمیایی با اندازه‌گیری‌های OCP و قطبش تافل در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری بررسی شد. تغییرات OCP در ۱۰۰۰ ثانیه نخست (شکل ۵-الف) تفاوت معنادار در پایداری سامانه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش را نشان می‌دهد.



شکل ۵- الف) تغییرات زمانی OCP و (ب) نمودارهای قطبش تافل برای نمونه‌های آلومینیوم ۷۰۷۵ بدون پوشش و پوشش داده شده در محیط ۳.۵ درصد وزنی NaCl پس از ۲۴ ساعت.

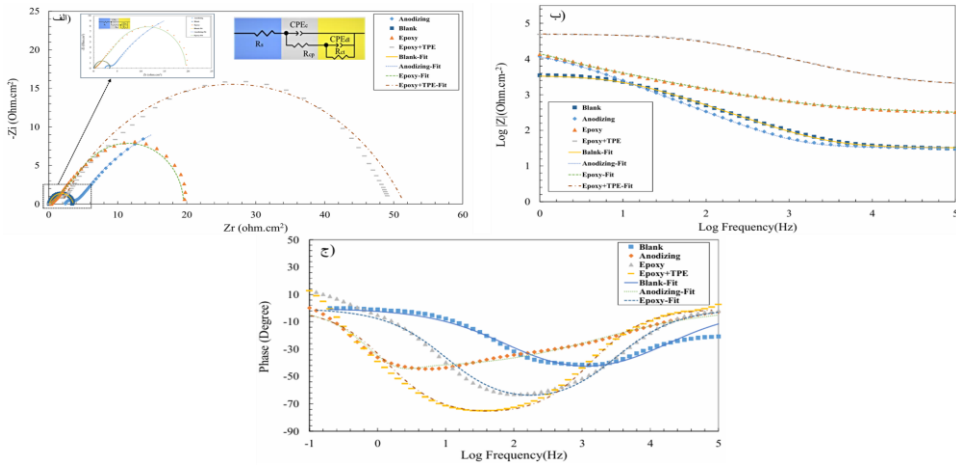
آلباژ بدون پوشش به دلیل تخریب لایه غیرفعال توسط کلریدها و حضور رسوبات  $MgZn_4$ ، پتانسیل منفی  $-700\text{ mV}$  (خوردگی حفره‌ای) نشان داد [۳۱]. در مقابل، نمونه‌های آندایزینگ ( $-550\text{ mV}$ )، اپوکسی ( $-600\text{ mV}$ ) و اپوکسی-مه‌ارکننده ( $-590\text{ mV}$ ) با تقویت اثر سدگری و مه‌ار شیمیایی، پایداری را بهبود بخشیدند. این نتایج با عملکرد پوشش‌های هیبریدی و سل-ژل گزارش شده در منابع [۲۰] همسو بوده و کارایی سیستم اپوکسی-مه‌ارکننده را در حفاظت هوافضا تأیید می‌کند. یافته‌های تافل (شکل ۵-ب و جدول ۴) نیز مؤید این رفتار است.

جدول ۴- نتایج EIS برای نمونه‌های آلومینیوم ۲۰۲۴ غوطه‌ور شده در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl.

| Sample (Al 2024) | $R_s$ (ohm $\text{cm}^{-2}$ ) | $R_c$ (ohm $\text{cm}^{-2}$ ) | $CPE_c$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ ) | $n_c$ | $CPE_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ ) | n    | $R_{ct}$ (ohm $\text{cm}^{-2}$ ) | %R |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------|--------------------------------------|------|----------------------------------|----|
| Blank            | 32.5                          | -                             | -                                 | -     | 51.75                                | 0.70 | 6.146                            | -  |
| Anodizing        | 34.3                          | 3.5                           | 35                                | 0.75  | 37.14                                | 0.75 | 17.6                             | 65 |

زیرلایه بدون پوشش بالاترین چگالی جریان خوردگی ( $I_{CORR} = 0.0053\text{ mA/cm}^2$ ) و کمترین مقاومت قطبش ( $R_p = 7.72\text{ k}\Omega$ ) نشان داد که بیانگر خوردگی فعال است. آندایزینگ  $I_{CORR}$  را به  $0.0023\text{ mA/cm}^2$  و پوشش اپوکسی آن را به  $0.0015\text{ mA/cm}^2$  با  $R_p = 48.71\text{ k}\Omega$  کاهش داد. سیستم اپوکسی-مه‌ارکننده با  $I_{CORR} = 0.001\text{ mA/cm}^2$  و راندمان حفاظتی ۹۸٪، اثر هم‌افزای





شکل ۶- الف) نایکوئیست، (ب) باد، و (ج) نمودارهای زاویه فاز حاصل از EIS برای پوشش‌های بدون تیمار، آنودایز شده، اپوکسی و پوشش‌های یکبارچه با بازدارنده اپوکسی روی آلومینیوم ۷۰۷۵ در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl پس از ۲۴ ساعت قرار گرفتن در معرض آن.

نمودار نایکوئیست نشان داد اپوکسی- مهارکننده بیشترین  $R_{ct} = 51.11 \Omega \cdot \text{cm}^2$  و بهترین حفاظت را دارد، در حالی که نمونه بدون پوشش کمترین مقدار ( $3.52 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) را نشان داد؛ آندایزینگ و اپوکسی عملکردی میانی داشتند. نمودارهای Bode و زاویه فاز (تا حدود  $70^\circ$ ) نیز بر سدگری و رفتار خازنی برتر سیستم مهارکننده تأکید کردند. پارامترها با مدار معادل ( $R_s / [CPE_{coat}, R_c] / [CPE_{dl}, R_{ct}]$ ) استخراج شدند [۳۶].

جدول ۶- نتایج EIS برای نمونه‌های آلومینیوم ۷۰۷۵ غوطه‌ور در محیط ۳.۵ درصد وزنی NaCl.

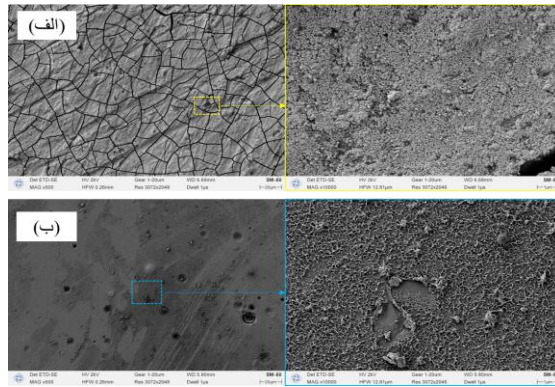
| Sample (Al 7075)  | $R_s$ (ohm $\text{cm}^{-2}$ ) | $R_c$ (ohm $\text{cm}^{-2}$ ) | $CPE_c$ ( $\mu\text{F} \text{cm}^{-2}$ ) | $n_c$ | $CPE_{dl}$ ( $\mu\text{F} \text{cm}^{-2}$ ) | n    | $R_{ct}$ (ohm $\text{cm}^{-2}$ ) | %R |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|-------|---|------|----------------------------------|----|
| Blank             | 32.04                         | -                             | -  | -     | 18.76                                       | 0.57 | 3.52                             | -  |
| Anodizing         | 32.53                         | 12                            | 50                                       | 0.72  | 9.67  | 0.65 | 14.91                            | 76 |
| Epoxy             | 32.71                         | 45                            | 15                                       | 0.80  | 9.54  | 0.82 | 19.51                            | 82 |
| Epoxy + inhibitor | 29.27                         | 110                           | 5  | 0.95  | 3.12  | 0.89 | 51.11                            | 93 |

مقاومت محلول  $R_s$  در همه نمونه‌ها تقریباً ثابت (۲۹-۳۲  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) بود، اما مقاومت پوشش  $R_{ct}$  از آندایزینگ (۱۲) به اپوکسی (۴۵) و در اپوکسی- مهارکننده به  $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$  افزایش یافت. کاهش  $CPE_{coat}$  تا  $5 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  و مقدار  $n_c = 0.95$  یکنواختی پوشش را نشان داد [۳۷]، در حالی که کمترین  $CPE_{coat}$  ( $3.12 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) بیانگر جذب آب کمتر بود. راندمان مهار به ۹۳٪ رسید که با بالای  $R_{ct}$

سیستم اپوکسی - TPE سازگار است. مقایسه با مطالعات پیشین [۳۸] نشان می‌دهد این سیستم زیستی عملکردی برابر یا بهتر (حدود ۸۵-۹۰٪) ارائه می‌دهد و در عین حال گزینه‌ای سبزتر برای حفاظت آلومینیوم در محیط کلریدی محسوب می‌شود [۳۹].

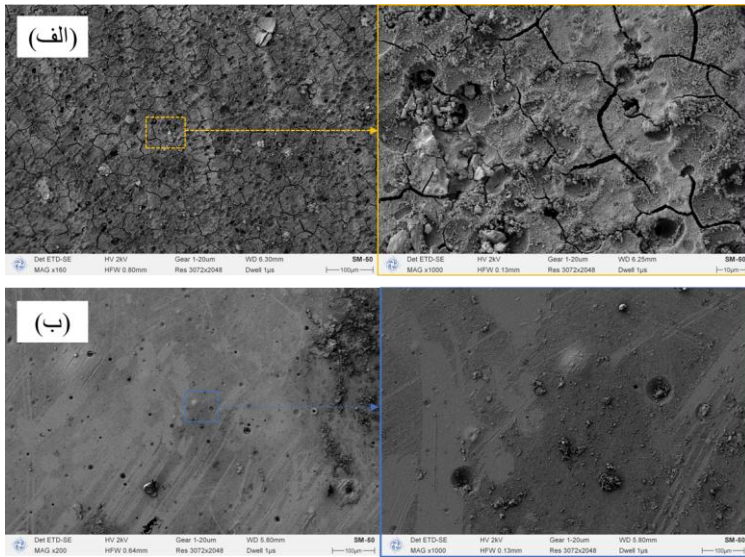
### ۳-۳ نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر FESEM پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در ۳.۵٪ NaCl نشان دادند که سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ آنودایز شده به شدت تخریب شده و دارای ترک‌های گسترده، حفرات و مورفولوژی نامنظم است. مقایسه اولیه بیانگر حفاظت ضعیف آندایزینگ در برابر خوردگی و برتری پوشش اپوکسی-مه‌ارکننده است.



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (FESEM) از سطوح آلومینیوم ۲۰۲۴ پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl: (الف) پوشش آنودایز شده، (ب) پوشش اپوکسی با بازدارنده TPE.

پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در ۳.۵٪ NaCl، سطح آندایز شده آلومینیوم‌های ۲۰۲۴ و ۷۰۷۵ به‌طور شدید دچار خوردگی موضعی، ترک خوردگی، حفره‌زایی و جداشدگی فیلم اکسیدی شد؛ نشانه‌ای از نفوذ سریع یون کلرید، ناپایداری لایه  $Al_2O_3$  و تشکیل محصولات خوردگی. این مورفولوژی تخریب‌شده نشان می‌دهد آندایزینگ در محیط کلریدی تهاجمی پایداری کافی ندارد [۴۰]. در مقابل، پوشش اپوکسی-مه‌ارکننده (TPE) سطحی صاف، یکنواخت و تقریباً بدون نقص ایجاد کرد؛ تنها حفرات بسیار محدود مشاهده شد [۴۱]. عملکرد بهتر ناشی از جذب مه‌ارکننده طبیعی، تشکیل لایه پایدار و جلوگیری از نفوذ  $Cl^-$  است. تصاویر FESEM و EDS هر دو آلیاژ نشان دادند که این پوشش نسبت به آندایزینگ سدگری بسیار قوی‌تری فراهم کرده و از خوردگی حفره‌ای جلوگیری می‌کند [۴۲، ۴۳].



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطوح آلومینیوم ۷۰۷۵ پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محیط ۳.۵ درصد وزنی NaCl: (الف) لایه آنودایز شده، (ب) پوشش اپوکسی حاوی بازدارنده TPE.

### ۳-۴ دینامیک مولکولی

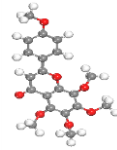
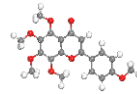
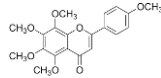
شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی برای روشن کردن پایداری ساختاری و رفتار جذب مولکول‌های پوشش روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴، همانطور که در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است، انجام شد و بینش‌های کمی در جدول ۷ ارائه شده است. جدول ۷- ویژگی‌های انرژی و بینش‌های برهمکنش مولکولی برای پوشش‌های آنودایزینگ، اپوکسی و اپوکسی - بازدارنده.

| Coating molecules | Total energy | Adsorption energy | Rigid adsorption energy | Deformation energy | DGEBA:dEad/dNi | DETA:dEad/dNi | Tangeretin:dEad/dNi |
|-------------------|--------------|-------------------|-------------------------|--------------------|----------------|---------------|---------------------|
| Anodizing         | -            | -106.3            | -26.8                   | -149.5             | -              | -             | -                   |
| Epoxy             | -            | -124.9            | -120.1                  | -47.7              | -90.6          | -39.1         | -                   |

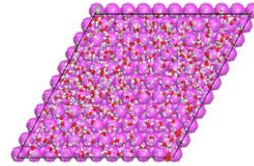
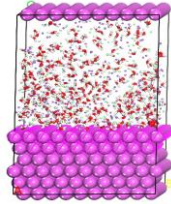
| Coating molecules  | 2D Molecular Structure | Before Optimized | After Optimized |
|--|------------------------|------------------|-----------------|
| Anodizing (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                    |                        |                  |                 |
| Epoxy (DGEBA: C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ) |                        |                  |                 |
| (DETA: C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> )         |                        |                  |                 |

Epoxy +inhibitor  
(C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>)

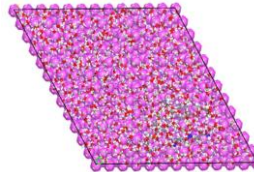
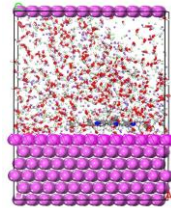


شکل ۹- ساختارهای مولکولی دوبعدی و صورت‌بندی‌های سه‌بعدی بهینه‌شده‌ی آن‌ها قبل و بعد از بهینه‌سازی.

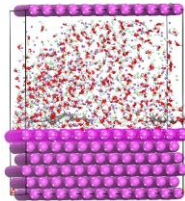
Anodizing



Epoxy



Epoxy  
+inhibitor



شکل ۱۰- نمای جانبی و بالایی از آرایش‌های مولکولی برای پوشش‌های آندایزینگ، اپوکسی و اپوکسی-بازدارنده روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴.

شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی رفتار جذب پوشش‌های آندایزینگ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، اپوکسی (DGEBA/DETA) و اپوکسی-مهارکننده (حاوی لیمونن) را روی آلومینیوم ۷۰۷۵ بررسی کردند. ساختارهای بهینه‌شده سه‌بعدی نشان‌دهنده آرایش متراکم‌تر و پایدارتر سیستم اپوکسی-مهارکننده بودند.

نتایج انرژی (جدول ۷) نشان داد این سیستم کمترین انرژی کل (۱۴۳.۲-) و بیشترین انرژی جذب (۲۴۱.۵kcal/mol-) را دارد، همراه با انرژی تغییر شکل منفی و مقادیر بالای dE<sub>ab</sub>/dN<sub>i</sub>، که بیانگر برهمکنش سطحی قوی و پایداری بالاتر است. در مقایسه، آندایزینگ سازگاری کمتری و اپوکسی عملکرد متوسطی نشان داد. به‌طور کلی، شبیه‌سازی‌ها برتری اپوکسی-مهارکننده را تأیید کرده و نقش دینامیک مولکولی را در پیش‌بینی عملکرد ضد خوردگی در مقیاس اتمی برجسته می‌کنند [۴۴].

| Coating molecules   | 2D Molecular Structure | Before Optimized | After Optimized |
|---|------------------------|------------------|-----------------|
| Anodizing<br>(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                    |                        |                  |                 |
| Epoxy<br>(DGEBA: C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ) |                        |                  |                 |
| (DETA: C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> )            |                        |                  |                 |
| Epoxy +inhibitor<br>(C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )            |                        |                  |                 |

شکل ۱۱- چارچوب‌های مولکولی دوبعدی در کنار پیکربندی‌های سه‌بعدی اصلاح‌شده‌ی آن‌ها قبل و بعد از بهینه‌سازی.

در شبیه‌سازی سطح (۱۱۱) Al، آندایزینگ به صورت لایه اکسیدی نسبتاً شل با حفره‌ها، اپوکسی به صورت شبکه پلیمری متراکم‌تر و اپوکسی-مهارکننده به صورت ساختار هیبرید متراکم با پرشدن حفره‌ها توسط لیمونن مشاهده شد که نفوذ حلال را کاهش می‌دهد. از نظر انرژی، آندایزینگ پایدار متوسطی دارد (E<sub>total</sub> = -۴۰۵.۸, E<sub>ads</sub> = -۲۷.۲ kcal/mol)، در حالی که اپوکسی جذب قوی‌تری نشان می‌دهد (E<sub>total</sub> = -۱۳۳.۹, E<sub>ads</sub> = -۱۲۵.۸ kcal/mol)، بیانگر چسبندگی سطحی بالاتر.

جدول ۸- ویژگی‌های انرژی و بینش‌های برهمکنش مولکولی برای پوشش‌های آندایزینگ، اپوکسی و مهارکننده اپوکسی.

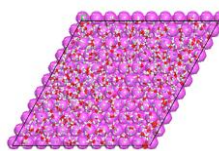
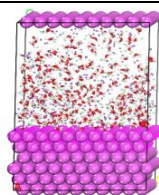
| Coating molecules | Total energy | Adsorption energy | Rigid adsorption energy | Deformation energy | DGEB: dE <sub>ad</sub> /dN <sub>i</sub> | DETA: dE <sub>ad</sub> /dN <sub>i</sub> | Limone: dE <sub>ad</sub> /dN <sub>i</sub> |
|-------------------|--------------|-------------------|-------------------------|--------------------|---|---|---|
| Anodizing         | -405.8       | -27.2             | -27.3                   | -0.031             | -                                       | -                                       | -   |
| Epoxy             | -133.9       | -125.8            | -119.9                  | -5.87              | -91.1                                   | -40.4                                   | -   |
| Epoxy +inhibitor  | -141.7       | -168.4            | -162.8                  | -5.62              | -91.3                                   | -38.5                                   | -44.4                                     |

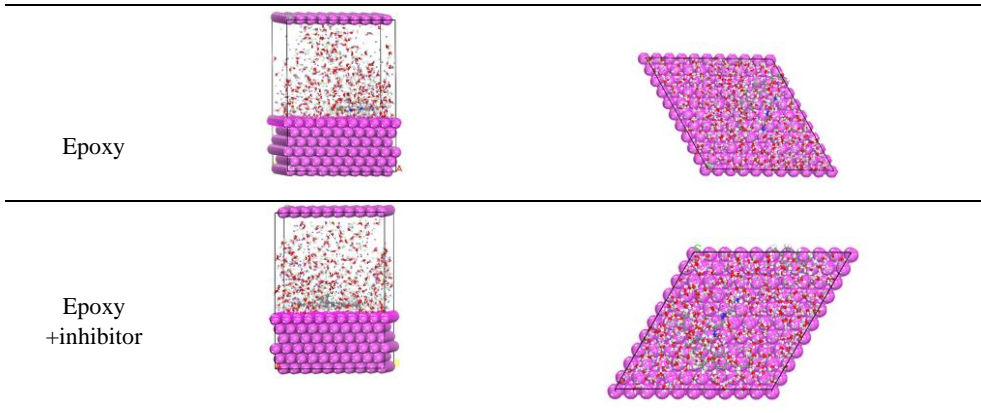
Coating molecules

Side view

Top view

Anodizing





شکل ۱۲- نمای جانبی و بالای سر از پیکربندی‌های مولکولی برای لایه‌های آنودایز شده، اپوکسی و اپوکسی-بازدارنده روی زیرلایه آلومینیوم ۷۰۷۵.

اپوکسی-مهارکننده با منفی‌ترین مقادیر انرژی کل (۱۴۱.۷-) و انرژی جذب (۱۶۸.۴ kcal/mol)، کمترین کرنش ساختاری (۵.۶۲-) و مقادیر منفی  $dE_{ad}/dN$  برای همه مولکول‌ها، بهترین جذب خودبه‌خودی و پایدارترین برهمکنش سطحی را نشان می‌دهد. الکترون‌های  $\pi$  لیمنون جذب فیزیکی قوی ایجاد کرده که با راندمان بازدارندگی ۹۳-۹۸٪ همسو است [۴۵].

#### ۴- بحث و نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای حفاظت هواپیماهای نه‌جا در مناطق گرمسیری، عملکرد پوشش‌های آندایزینگ، اپوکسی و اپوکسی-مهارکننده طبیعی بر آلیاژهای آلومینیوم ۲۰۲۴ و ۷۰۷۵ بررسی شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی و شبیه‌سازی‌های MD نشان دادند پوشش اپوکسی-مهارکننده با تشکیل لایه یکنواخت و پایدار، نرخ خوردگی را به‌طور چشمگیر کاهش داده و بازده حفاظتی بالای (۹۰٪) ایجاد می‌کند؛ جذب قوی مهارکننده‌ها نیز نفوذ یون‌های خورنده را محدود کرده و پایداری سطح را افزایش می‌دهد.

#### ۵- تشکر و قدردانی

در این قسمت نویسندگان می‌توانند در صورت لزوم مراتب تشکر و قدردانی خود را از حامیان تحقیق که به صورت غیرمستقیم در پیشبرد آن نقش داشته‌اند، بیان کنند.

#### ۶- تعارض منافع

نویسنده(گان) اعلام می‌دارند که در مورد انتشار این مقاله تضاد منافع وجود ندارد. علاوه بر این، موضوعات اخلاقی شامل سرقت ادبی، رضایت آگاهانه، سوء رفتار، جعل داده‌ها، انتشار و ارسال مجدد و مکرر توسط نویسندگان رعایت شده است.

## ۷- دسترسی آزاد

این نشریه دارای دسترسی باز است و اجازه اشتراک (تکثیر و بازآرایی محتوا به هر شکل) و انطباق (بازترکیب، تغییر شکل و بازسازی بر اساس محتوا) را می‌دهد.

## ۸- منابع

- [1] Vukmirovic, M., Dimitrov, N., Sieradzki, K. (2002). *J. Electrochem. Soc.*, 149(9), B428.
- [2] Wei, H., Chuan, W., Wei, K. (2013). *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 23(4), 1199–1208.
- [3] Hu, T. et al. (2019). *Appl. Surf. Sci.*, 467, 1011–1032.
- [4] Williams, M. (2011). *Univ. of Rhode Island*.
- [5] Fernandes, J.S., Ferreira, M. (1992). *Surf. Coat. Technol.*, 53(1), 99–100.
- [6] Khan, A.A. et al. (2023). *RSC Adv.*, 13, 21008–21020.
- [7] Koch, G. (2017). In: *Trends in Corrosion Research*, 3–30.
- [8] Belsanti, L. et al. *Chromium-free coatings*.
- [9] Vaghefinazari, B. et al. (2022). *Materials*, 15, 8676.
- [10] Charles-Granville, U.-E. et al. (2020). *J. Electrochem. Soc.*, 167, 111507.
- [11] Varghese, J. et al. (2023). *SN Appl. Sci.*, 5, 29.
- [12] Luciano, G. et al. (2017). *Prog. Org. Coat.*, 110, 78–85.
- [13] Balaskas, A. et al. (2012). *Prog. Org. Coat.*, 74, 418–426.
- [14] Mohamedien, H.A. et al. (2022). *Sci. Rep.*, 12, 13333.
- [15] Ech-chihbi, E. et al. (2023). *Mater. Today Sustainability*, 24, 100524.
- [16] Zhao, S. et al. (2021). *RSC Adv.*, 11, 17558–17573.
- [17] Liu, M. et al. (2019). *Molecules*, 24, 4284.
- [18] Sanni, O. et al. (2022). *ACS Omega*, 7, 40740–40749.
- [19] Ozoemena, C.P., Charles, M. (2019). *GJPACR*, 7, 25–46.
- [20] Sun, Q. et al. (2022). *J. Alloys Compd.*, 911, 165009.
- [21] Ituen, E. et al. (2020). *J. Mol. Struct.*, 1207, 127819.
- [22] Dhanish, S. et al. (2020). *Surf. Coat. Technol.*, 402, 126316.
- [23] Wang, C.-X. et al. (2024). *Surf. Coat. Technol.*, 485, 130930.
- [24] Obot, I. et al. (2015). *Corros. Sci.*, 99, 1–30.
- [25] Omer, R.A. et al. (2025). *J. Fluoresc.*
- [26] Asadi, N. et al. (2019). *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 95, 252–272.
- [27] Veal, L. (2021). *US EPA*.
- [28] Oguzie, E.E. (2007). *Corros. Sci.*, 49, 1527–1539.
- [29] Deyab, M. (2015). *Prog. Org. Coat.*, 85, 146–150.
- [30] Ramezanzadeh, B. et al. (2014). *Corrosion*, 70, 56–65.
- [31] Goswami, R. (2019). *Light Metals*, 341–348.
- [32] Montemor, M.F. (2014). *Surf. Coat. Technol.*, 258, 17–37.
- [33] Gou, R. et al. (2024). *Compos. Sci. Technol.*, 255, 110711.

- [34] Zhang, K. et al. (2018). *J. Colloid Interface Sci.*, 517, 52–60.
- [35] Alibakhshi, E. et al. (2018). *J. Mol. Liq.*, 255, 18–34.
- [36] Behzadnasab, M. et al. (2011). *Corros. Sci.*, 53, 89–98.
- [37] Deyab, M. (2014). *J. Power Sources*, 268, 50–55.
- [38] Eissa, M.E. et al. (2025). *Int. J. Electrochem. Sci.*, 20, 100882.
- [39] Verma, C. et al. (2017). *Sci. Rep.*, 7, 44432.
- [40] de Sousa Araujo, J.V. (2024). *Mater. Corros.*, 75, 599–613.
- [41] Wang, S. et al. (2017). *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12, 11195–11211.
- [42] Huang, I., Evan, W. (2016). Ohio State Univ.
- [43] Parhizkar, N. et al. (2017). *Corros. Sci.*, 123, 55–75.
- [44] Guo, L. et al. (2017). *Appl. Surf. Sci.*, 406, 301–306.
- [45] Merimi, I. et al. (2019). *Mater. Today Proc.*, 13, 1008–1022.
- [46] Chen, D.-D. et al. (2011). *J. Mater. Metallurgy*, 10, 220–225.
- [47] Sun, Q. et al. (2022). *J. Alloys Compd.*, 911, 165009