فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۵، شماره‌ی ۲، تابستان ۱۳۹۵

بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی هیبریدی زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول اعمال شده بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم AA2024 به روش سل- ژل

سعید مرساق دزفولی[۱]، سعید باغشاهی*[۱]، علی شانقی[۲]، علی نعمتی[۳]

[۱] دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران

[۲] گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر

[۳] دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

* baghshahi@eng.ikiu.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۱۰

پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۱۸

کلید واژه:

زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول، پوشش هیبریدی، فرایند سل- ژل، آلیاژ آلومینیوم AA2024

چکیده:

زیرکونیای پایدار شده دارای خواص بارزی از جمله سختی بالا، پایداری شیمیایی بالا و ضریب انبساط حرارتی نزدیک به فلزات دارد. بنابراین در این پژوهش پوشش هیبریدی پایه زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول به روش سل- ژل برروی سطح آلیاژ آلومینیوم AA2024 اعمال شده است. ابتدا محلول‌های زیرکونیا و زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول با استفاده از پیش ماده آلکوکسیدی سنتز شده و سپس به‌روش غوطه‌وری پوشش مناسب اعمال شده و تحت عملیات حرارتی مناسب در دمای ۱۵۰°C قرار گرفته است. خواص فازی، مورفولوژی و نوع پیوندها توسط GIXRD، FESEM و FTIR مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین خواص خوردگی این پوشش‌ها نیز در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام به‌وسیله روش‌های الکتروشیمیایی همانند پلاریزاسیون و امپدانس ارزیابی شده است. نتایج نشان دهنده یکنواختی، همگنی و عاری از ترک بودن پوشش هیبریدی زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول است، که مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان داده است.

۱- مقدمه

آلومینیوم دارای کاربردهای وسیع و متنوعی است که این موضوع را مدیون ترکیب قابل ملاحظه‌ای از خصوصیاتی مثل چگالی کم، شکل پذیری، مقاومت برتر در برابر خوردگی و رسانایی الکتریکی/گرمایی بالای آن است. خوردگی آلومینیوم به صورت نرمال ماهیتی موضعی دارد و می‌تواند به وسیله‌ی مکانیسم‌های مختلفی ایجاد شود. خسارات ناشی از خوردگی یکی از مهم‌ترین فرایندهای تخریبی هستند که می‌بایست به وسیله‌ی سطوح فعال برای

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.2.4]

کاهش زیان‌های سرمایه‌گذاری و افزایش امنیت حمل و نقل‌های زمینی و هوایی از آن‌ها جلوگیری شود [۱]. از میان رویکردهای مختلف برای کنترل خوردگی، به کارگیری پوشش بر روی اشیاء ساده‌ترین استراتژی برای به وجود آوردن عملکردهای محافظتی در برابر خوردگی در زیرلایه‌های فلزی است. اگر پوشش بتواند به طور مستقل و خودکار به زوال و نقص پاسخ بدهد عملکرد حفاظتی نیز طولانی‌تر خواهد شد. موادی که توانایی بازیابی خودبه‌خود دارند مواد خودترمیم کننده[1] هستند. معمولاً از بین رفتن پوشش از زمان تشکیل ریزترک‌ها آغاز می‌شود. ریز ترک‌ها مخازن تعبیه شده را دچار گسیختگی می‌کند و در آنجا عوامل ترمیم کنندگی ذخیره گردیده‌اند و عوامل ترمیم کننده در صفحه‌ی ترک جاری می‌شوند و واکنش ترمیم‌کنندگی را می‌گذراند و با ترک‌های پوشش خودترمیم کننده پیوند مجدد می‌یابند [۲]. به منظور بهبود خواص حفاظت در برابر خوردگی پوشش، زمانی که آسیب می‌بینند، اختلاط بازدارنده‌های خوردگی فعال به پوشش مورد نیاز است. بازدارنده‌های خوردگی آلی نامزدهای امیدوار کننده‌ای هستند [۳]. آسبورن و همکارانش جنبه‌های مختلف شرکت بازدارنده‌ها را در ماتریکس‌های سل- ژل مورد بحث قرار داده‌اند [۴]. از بازدارنده‌های نیترات سریوم با پوشش‌های سل- ژل نیز استفاده شده است و عملکرد مثبتی از سریوم برروی مقاومت در برابر خوردگی زیر لایه‌های آلیاژ آلومینیوم نشان داده‌است. ترکیبات آلی پتانسیل زیادی را در جایگزینی بازدارنده‌های مبتنی بر کرومات در صنعت نشان داده‌است. بسیاری از تحقیقات به بررسی عملکرد خوردگی سیستم‌های مبتنی بر سل- ژل از جمله بازدارنده‌های آلی مختلف از قبیل: تولیل-تریازول، بنزوتریازول، ۲- مرکاپتوبنزوتیازول، مرکاپتو بنزی میدازول و غیره پرداخته‌است. تحقیقات مختلف اثرات مثبت دخیل نمودن بازدارنده‌های آلی در ماتریکس سل- ژل را برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی در آلیاژهای آلومینیوم گزارش نموده است. در تحقیقات دیگر، بازدارنده‌ی بنزوتریازول به عنوان اصلاح کننده‌ی شبکه‌ی سل- ژل در نظر گرفته شده است [۱]. در این میان پوشش‌های سل- ژل دارای مزایای متعددی هستند. چندین ویژگی مهم آن‌ها به شرح زیر است : ۱- دما در فرایند سل- ژل پایین است و غالبا به دمای اتاق نزدیک است. بنابراین تبخیر حرارتی و تخریب گونه‌های محصور شده مانند بازدارنده‌های آلی، به حداقل می‌رسد. ۲- به دلیل استفاده ازپیش ماده‌های مایع امکان پوشش‌دهی اشکال پیچیده و تولید فیلم‌های نازک بدون نیاز به پردازش و یا ذوب شدن امکان پذیر است. ۳- در این روش به دلیل استفاده از پیش ماده‌های با خلوص بالا و کنترل مواد آغازین، وجود ناخالصی‌ها حداقل بوده و این روش بدون ضایعات است [۵]. از میان کاربردهای زیاد مواد هیبریدی سل- ژل، پوشش‌های سل- ژل به عنوان پیش ماده‌هایی در حفاظت از خوردگی مفید تشخیص داده شده است. نقش اصلی پیش ماده‌های سل- ژل بهبود چسبندگی بین زیرلایه‌ی فلزی و پوشش پلیمری آلی است [۶]. زیرکونیا یکی از سرامیک‌های مهندسی اکسیدی است که مقاومت مکانیکی، پایداری حرارتی، سایش و مقاومت در برابر خوردگی بالایی دارد. تغییر حجم کم به زیاد نتایج تبدیل درجه حرارت در تنش‌های داخلی در پوشش ZrO_2

[1] Self-healing

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31]

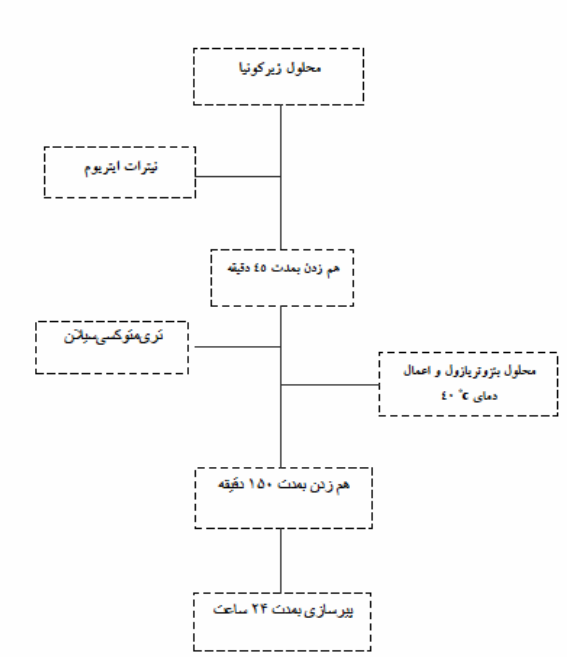
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.2.4]

است که باعث شکست و یا تضعیف قابل توجهی در پوشش می‌شود. به علاوه از کاتیون‌های خارجی (مانند Y^{3+}، Mg^{2+}، Ca^{2+} و غیره)، ساختار تتراگونال و یا مکعبی را می‌توان در دماهای پایین که به نوبه خود، بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی از مواد تثبیت شده است. این تثبیت کننده حل شده و محلول‌های جامد با زیرکونیا ایجاد می‌شود [۷].

بنابراین هدف پژوهش سنتز و مشخصه‌یابی پوشش‌های پایه زیرکونیا توسط فرایند سل- ژل است. در این پژوهش همچنین رفتار خوردگی این پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفته است و اثر دو عامل پایدارکننده ایتریا و بازدارنده خوردگی بنزوتریازول بر رفتار خوردگی پوشش زیرکونیا مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

در تهیه محلول‌ها، ایزوپروپانول به عنوان حلال، اتیل استواستات به عنوان عامل پایدارکننده سل، آلکوکسید زیرکونیوم $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ به عنوان پیش ماده زیرکونیا، ایتریوم نیترات هگزاهیدرات به عنوان منبع تامین ایتریا و بنزوتریازول به عنوان عامل بازدارنده خوردگی و از تری‌متوکسی‌سیلان ($C_9H_{20}O_5Si$) به عنوان پایدارکننده و کپسوله‌کننده استفاده شد. در این فرایند برای کمک به فرایند هیدرولیز محلول، از آب دیونیزه استفاده شد. برای سنتز محلول زیرکونیا پیش ماده آلکوکسیدی به میزان ۲۰ میلی‌لیتر به حلال افزوده شده است و پس از هم زدن، اتیل استواستات به میزان ۴ میلی‌لیتر برای پایداری محلول اضافه شد و پس از هم زدن توسط هم‌زن مغناطیسی، مقدار بسیار کمی آب دیونیزه اضافه شد. سپس چند قطره اسید نیتریک افزوده شد و محلول تحت هم زدن قرار گرفت. در ادامه پس از تهیه محلول زیرکونیا، ۲ گرم نیترات ایتریوم به محلول زیرکونیا افزوده شد و برای ۴۵ دقیقه هم زده شد. سپس محلول بنزوتریازول پس از اضافه کردن ۵ میلی‌لیتر تری‌متوکسی‌سیلان به محلول اضافه شد و در دمای $40^{o}C$ قرار داده شد. در نهایت محلول به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی شد. مراحل تهیه محلول هیبریدی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- شماتیک مراحل تهیه محلول هیبریدی

نمونه‌های آلومینیومی AA2024 در ابتدا تهیه شد و سپس برای صیقل دادن سطح نمونه‌ها، نمونه‌ها توسط کاغذ سنباده با مش ۸۰ تا ۳۰۰۰ سنباده‌زنی شدند. پس از سنباده‌زنی، نمونه‌ها پولیش شدند. پس از شستشو با استون، الکل و آب مقطر، هردو پوشش زیرکونیا و زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول با استفاده از روش پوشش‌دهی غوطه‌وری با سرعت ۲۵mm/min اعمال شدند. نمونه‌ها پس از خشک شدن در

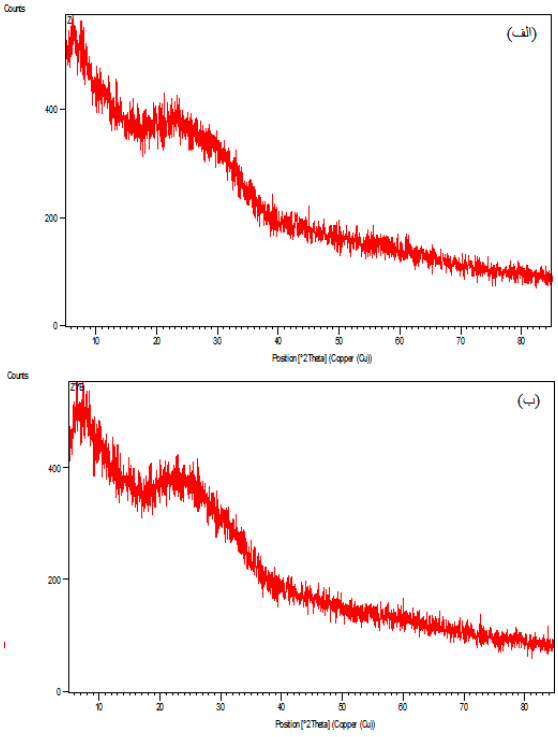
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.2.4]

هوا، تحت عملیات حرارتی به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵۰°C با نرخ ۱ °C/min قرار داده شدند. سپس از آنالیز پراش اشعه X برای بررسی تاثیر دما و میزان بلورینگی پوشش‌ها و نوع فازها استفاده شد. در این تحقیق از دستگاه پراش اشعه X از روش GIXRD باطول موج ka= ۱/۵۴A و زوایای ۱۰-۸۰ درجه برای بررسی خواص فازی پوشش‌ها استفاده شد. برای ارزیابی مورفولوژی پوشش‌ها از FESEM استفاده شد. در ادامه برای بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS[1]) که یک ابزار قدرتمند برای آزمایش فرایندهای فیزیکی و شیمیایی در محلول‌ها، جامدات و آنالیز مواد الکتروشیمیایی است استفاده شد. عبارت امپدانس به معنای جلوگیری از عبور الکترون‌ها یا جریان است. در این تحقیق به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی و خوردگی پوشش‌ها، اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی همانند امپدانس و پلاریزاسیون مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz و آزمایش پلاریزاسیون در محدوده ۲۵۰ mV- تا ۲۵۰mV+ و با سرعت روبش ۰/۰۰۱ V/S انجام شد.

۳- نتایج و بحث

الگوهای GI-XRD[2] (با زاویه ورودی ۳ درجه) مربوط به پوشش‌های تک جزئی زیرکونیا و هیبریدی زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوها یک پیک پهن و گسترده در زوایای بین ۲۰ تا ۴۰ درجه را نشان می‌دهدکه بیان‌گر آمورف بودن پوشش‌ها و عدم تشکیل ساختار بلوری است [۸].

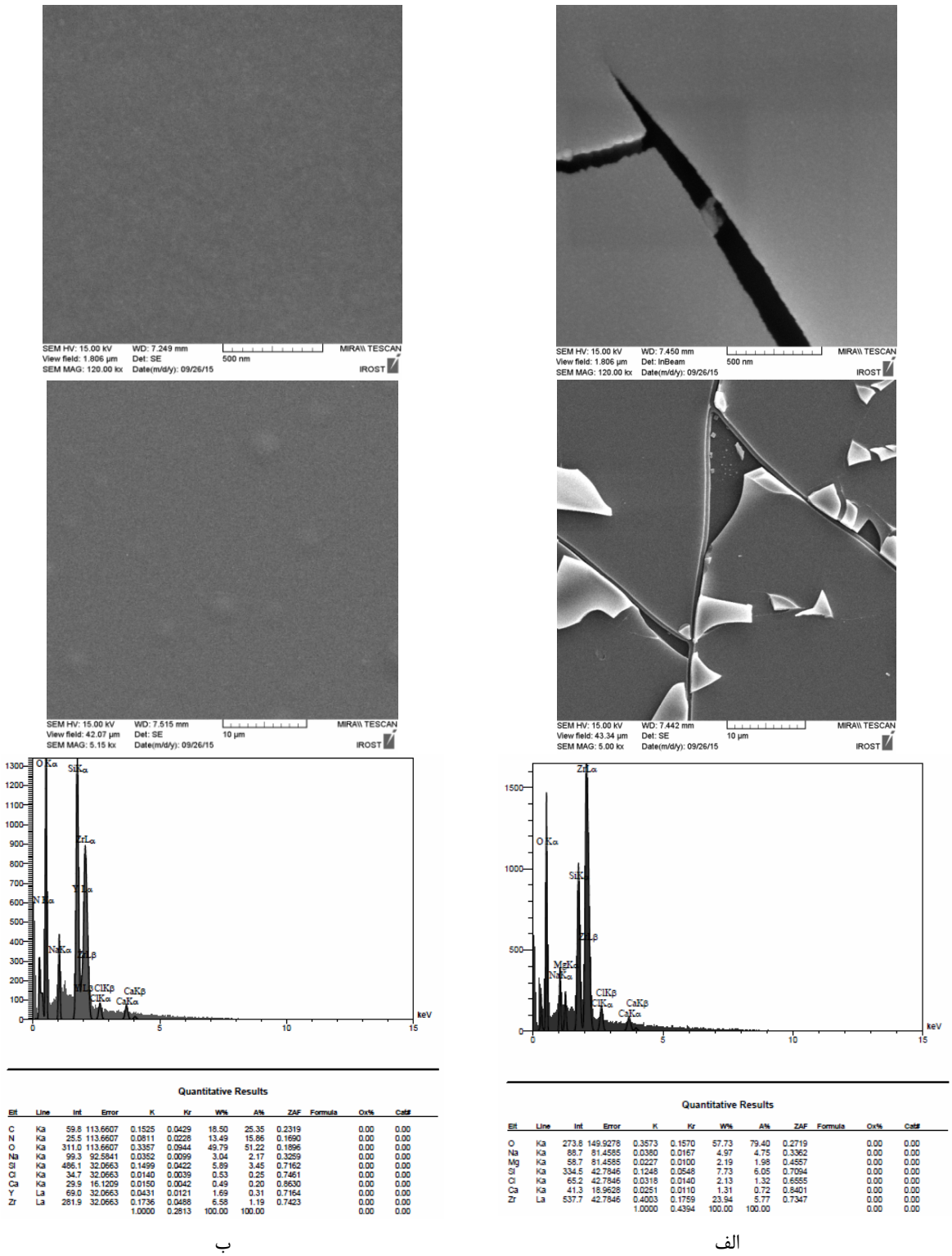


شکل ۲- الگوهای GI-XRD مربوط به پوشش (الف) زیرکونیا (ب) زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول

برای بررسی ساختار و مورفولوژی پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) استفاده شد. ساختار و ضخامت لایه‌های ZrO_2 بر روی آلیاژهای آلومینیومی به‌طور قوی تحت تأثیر پارامترهای فرایند از جمله تعداد رسوب گذاری‌ها، عملیات حرارتی اعمال شده بر روی لایه‌ها، سرعت خروج و ترکیب محلول سل- ژل است. این لایه‌ها عمدتاً شامل اکسید زیرکونیوم است، همچنین مواد آلی باقیمانده می‌توانند وجود داشته باشند که این امر بستگی به زمان و دمای عملیات حرارتی دارد. به طور کلی، مقدار مواد باقیمانده‌ی آلی در لایه‌ها در صورتی که زمان و دما افزایش یابند، دچار کاهش می‌شود [۶]. تصاویر مربوط به هر دو پوشش زیرکونیا و زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول در بزرگنمایی‌های ۵۰۰۰ و ۱۲۰۰۰۰ در شکل ۳ نشان داده شده است.

[1] Electrochemical Impedance Spectroscopy
[2] Grazing Incidence X-ray Diffraction

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.2.4]



ب الف

شکل ۳- تصاویر FE-SEM و آنالیز EDS الف) پوشش زیرکونیا ب) پوشش هیبریدی زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول

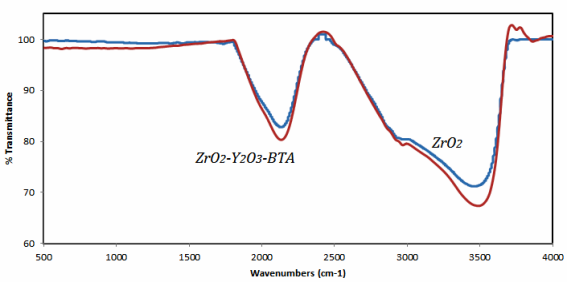
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.2.4]

تصاویر نشان دهنده ایجاد ترک و عدم یکنواختی در پوشش تک‌جزئی زیرکونیا است. از آنجایی که زیرکونیا دارای ضریب انبساط حرارتی بالایی است، این ترک‌ها ناشی از عملیات حرارتی و همچنین تبخیر حلال است [۹]. قابل ذکر است، یکی از معایب پوشش‌های سل- ژل زیرکونیا، ترک خوردگی به هنگام عملیات حرارتی است، بنابراین از عوامل پایدار ساز همانند ایتریا برای جلوگیری از ترک خوردگی استفاده می‌شود. همچنین فیلم‌های اکسیدی، پوشش‌هایی ترد هستند و رسیدن به لایه‌ای بدون ترک مشکل است. تصاویر FE-SEM مربوط به پوشش هیبریدی در مقایسه با پوشش تک‌جزئی زیرکونیا همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمایان‌گر ایجاد پوششی همگن و عاری از ترک ناشی از حضور عامل پایدار کننده ایتریا است. حضور عامل پایدارکننده ایتریا باعث تشکیل محلول جامد با زیرکونیا شده و مانع از ایجاد ترک‌ها حین عملیات حرارتی می‌شود [۷]. همچنین حضور عامل بازدارنده بنزوتریازول و تعامل آن با اجزای پوشش می‌تواند باعث جلوگیری از ایجاد و رشد ترک‌ها شود. قابل ذکر است که بروز ترک با ایجاد تنش بر اثر حرارت در فیلم‌ها ایجاد می‌شود. همچنین ترک‌های ماکروسکپی در فیلم‌های سل- ژل در مرحله گرم کردن و دمای شروع ترک خوردگی به‌وسیله میزان حرارت، ضخامت، نسبت آب به آلکوکسید و رطوبت، تحت تاثیر آن‌ها رخ می‌دهد. دو روش برای افزایش ضخامت فیلم و ایجاد فیلم بدون ترک خوردگی وجود دارد. ۱- تکرار روش پوشش‌دهی و ۲- جلوگیری از شکل‌گیری ترک با اضافه کردن پلیمرهای آلی به ترکیبات آغازی است [۱۰]. بنابراین همان‌طور که مشاهده می‌شود، پوشش هیبریدی نیز فاقد ترک و نقص است.

نمودارهای EDS در شکل ۳ نیز نشان داده شده است. نمودار (الف) نمایانگر حضور عناصر زیرکونیوم و اکسیژن و نمودار (ب) نشان دهنده نشان دهنده عناصر زیرکونیم، ایتریا، اکسیژن و همچنین عناصر نیتروژن و کربن ناشی از حضور بنزوتریازول است. همچنین پیک مربوط به عناصر اکسیژن و نیتروژن در پوشش هیبریدی شارپ‌تر است و گویای حضور عامل بازدارنده بنزوتریازول است. عناصر دیگر نشان داده شده مربوط عناصر تشکیل دهنده زیرلایه شیشه‌ای است.

نمودارهای FT-IR مربوط به پوشش‌های اعمالی در شکل ۴ نشان داده شده است. طیف‌های FT-IR باندهای مشخصه $(OH)/H_2O$ و گروه‌های آلی را نشان می‌دهد. باند جذب در $3410-3380\ cm^{-1}$ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل ناشی از آب و الکل باقی‌مانده



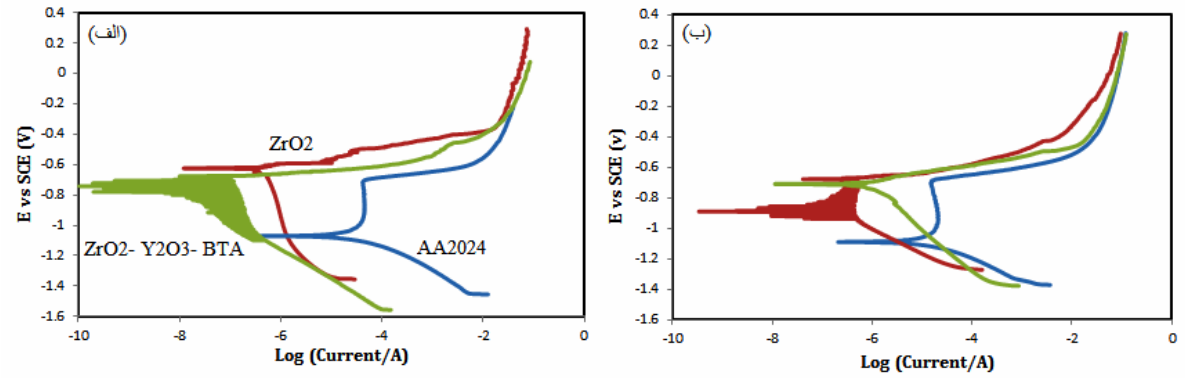
شکل ۴- نمودار FT-IR مربوط به هر دو پوشش اعمال شده

است. طیف گسترده در $3450 cm^{-1}$ ممکن است اختصاص به گروه هیدروکسیل (OH^-) داشته باشد [۷]. همچنین باندهای گسترده در $3600-3200\ cm^{-1}$ مربوط به پیوندهای Zr-OH است. مطابق با گزارش‌های قبلی می‌توان دریافت که پیک مربوط به پیوندهای N-H در بنزوتریازول در $1521 cm^{-1}$ قابل مشاهده است [۱۱]. باندهای جذبی خفیفی ناشی از پیوندهای Zr-O-C و Zr-O در نزدیکی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.2.4]

$1084cm^{-1}$ و ۱۰۳۸ قابل مشاهده است [۱۲]. باندهای جذبی در $519cm^{-1}$ بیانگر پیوندهای Zr-O است [۱۳]. برای مقایسه رفتار پوشش‌ها و بررسی رفتار خوردگی و خواص خودترمیم‌کنندگی نمونه‌ها در طولانی مدت با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی از جمله روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و روش پلاریزاسیون در مدت زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام مطابق استاندارد ASTM G59 در سل شامل سه الکترود کاری، مرجع و کمکی با استفاده از پتانسیواستات EG&G Instruments Inc, model 273 بررسی گردیده است. آزمون‌های امپدانس و پلاریزاسیون پس از گذشت زمان‌های ۱و۱۲۰ ساعت از غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول 3.5% NaCl انجام شده است. در شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون آندی در مدت زمان‌های ۱ و ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl نشان داده شده است و نتایج آن توسط نرم افزار Ivium Soft در جداول ۱ و ۲ ذکر شده است.



شکل ۵- منحنی‌های پلاریزاسیون در مدت زمان‌های الف) ۱ ساعت و ب) ۱۲۰ ساعت از غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl

جدول ۱- فاکتورهای موثر بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون در ۱ ساعت از غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl

نمونه	E.Corr (V)	i.Corr (A/cm^2)	Rp (Ohm)	C.Rate (mm/year)
AA2024	-1.1002	3.128E-5	730.6	0.038
Z	-0.6137	4.62E-7	3.05E4	0.00056
Z-Y-B	-0.6845	2.896E-8	2.477E5	3.51E-5

جدول ۲- فاکتورهای موثر بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون در ۱۲۰ ساعت از غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl

نمونه	E.Corr (V)	i.Corr (A/cm^2)	Rp (Ohm)	C.Rate (mm/year)
AA2024	-1.1355	2.861E-5	1388	0.035
Z	-0.8845	2.573E-7	2.711E5	0.000312
Z-Y-B	-0.6947	9.407E-7	2.519E4	0.00114

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.2.4]

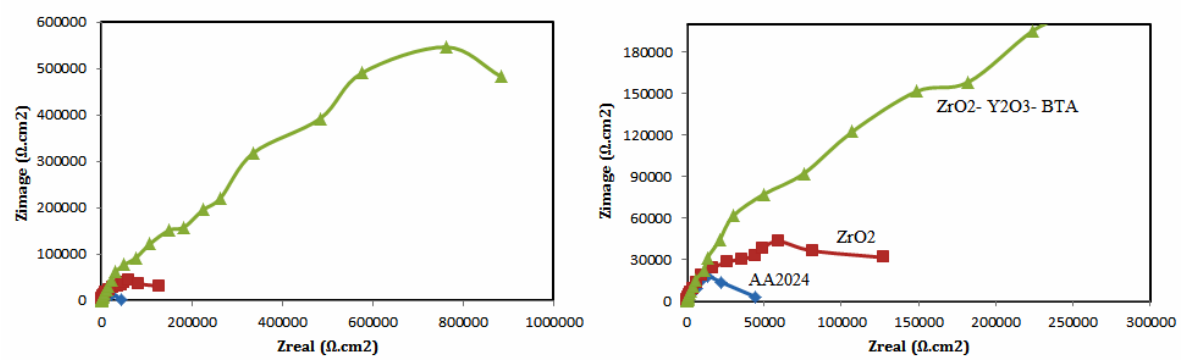
برای بررسی جریان و نرخ خوردگی از آزمون پلاریزاسیون استفاده شده است. مطابق با نتایج نمونه‌های پوشش‌دار در مقایسه با نمونه بدون پوشش مقاومت به خوردگی بهتری را از خود نشان داده است. نتایج نشان می‌دهد که پوشش هیبریدی در مدت زمان ۱ ساعت غوطه‌وری به میزان قابل توجهی شدت جریان خوردگی (i.corr) را کاهش، مقاومت پوشش (Rp) را افزایش و نرخ خوردگی را به میزان قابل توجهی کاهش داده است که این امر می‌تواند ناشی از ایجاد لایه‌های کامپوزیتی متراکم ناشی از حضور ایتریا و بنزوتریازول در پوشش باشد. همچنین پتانسیل خوردگی (E.coor) در پوشش هیبریدی نسبت به نمونه بدون پوشش تغییرات قابل توجهی داشته است و دارای پتانسیل نجیب تر است. مطابق نتایج رفتار خوردگی پوشش هیبریدی در ۱۲۰ ساعت از غوطه‌وری مقاومت خوبی در برابر خوردگی از خود نشان داده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش ترکیبی، پوششی بدون نقص و یکنواخت است و همین امر نفوذ الکترولیت به بستر را محدود می‌کند و شیفت پتانسیل خوردگی (Ecorr) به طرف نجیب‌تر و چگالی جریان خوردگی منفی‌تر شده است و نیز سرعت خوردگی کاهش یافته است [۱۴]. معمولا از بین رفتن پوشش‌ها از زمان تشکیل ریزترک‌ها آغاز می‌شود. حضور ترک و نقص در پوشش باعث نفوذ عوامل خورنده به سطح فلز می‌شود و فرایند خوردگی را آغاز می‌کند و جریان و نرخ خوردگی را افزایش می‌دهد. با توجه به منحنی‌های پلاریزاسیون روند تغییرات الکتروشیمیایی از نمونه بدون پوشش به نمونه‌های پوشش‌دار به وضوح قابل مشاهده است. ماهیت کاتدیک و همچنین بخش آندی منحنی‌های قطبش زیر لایه بدون پوشش به طور کامل با استفاده از پوشش‌های سل- ژل تغییر یافته است. تغییر در منحنی‌های قطبش (کاتدیک و آندی) به سمت پتانسیل (Ecorr) نجیب‌تر و جریان خوردگی (Icorr) کم‌تر در حال حاضر بیش‌تر پس از اعمال پوشش دیده می‌شود [۷]. شکل ۶ نمودارهای نایکوئیست مربوط به پوشش‌ها در دوره‌های زمانی ۱ و ۱۲۰ ساعت از غوطه‌وری را نشان می‌دهد. نمودارهای نایکوئیست نیم‌دایره‌های فشرده شده‌ای (Depressed semi circles) را نشان می‌دهد که مرکز آن‌ها زیر محور افقی قرار دارد. این نیم‌دایره (حلقه امپدانس) مشخصه وجود المان فاز ثابت (CPE) است‌که نشان‌گر اثر ناهمگونی سطح روی لایه دوگانه الکتریکی موجود در فصل مشترک فلز- محلول است [۱۵]. شعاع نیم دایره‌ها بیانگر مقاومت پلاریزاسیون سیستم است.

برای بررسی مقاومت پوشش‌ها از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شده است. مطابق با نمودارهای نایکوئیست و بد در شکل ۶ و ۷ همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش هیبریدی در ۱ ساعت از غوطه‌وری، مقاوت به خوردگی قابل توجهی از خود نشان داده است که این امر ناشی از ایجاد لایه‌های متراکم کامپوزیتی و بدون نقص بودن پوشش بر روی سطح آلیاژ است. همچنین با توجه به منحنی‌های بد، سیستم احتمالا دارای دو ثابت زمانی است. با گذشت زمان از ۱ ساعت به ۱۲۰ ساعت از غوطه‌وری، همان‌طور که مشاهده می‌شود مقاومت به خوردگی پوشش هیبریدی کاهش قابل توجهی یافته است که این امر ناشی از خروج بنزوتریازول از ساختار پوشش هیبریدی در اثر تماس مستقیم عامل خورنده با سطح پوشش حاوی بنزوتریازول و همچنین تخریب عوامل کپسوله و در نهایت تخریب پوشش است. در اثر غوطه‌وری

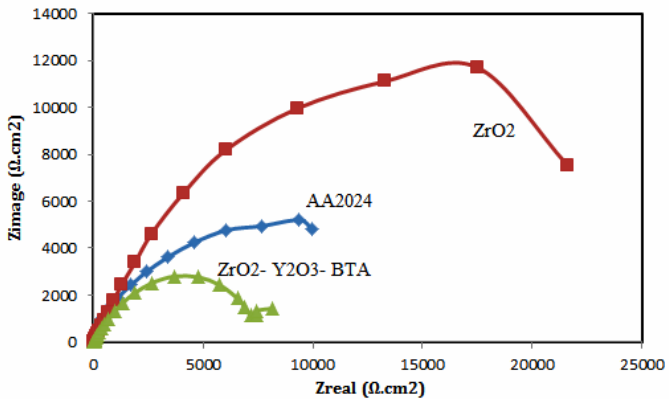
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.2.4]

در محلول NaCl و رشد نواقص در سطح پوشش‌ها، مسیر برای نفوذ گونه‌های خورنده و آب به سطح آلیاژ آسان می‌شود و آب و گونه‌های خورنده علت شروع فرایند خوردگی هستند [۱۶].



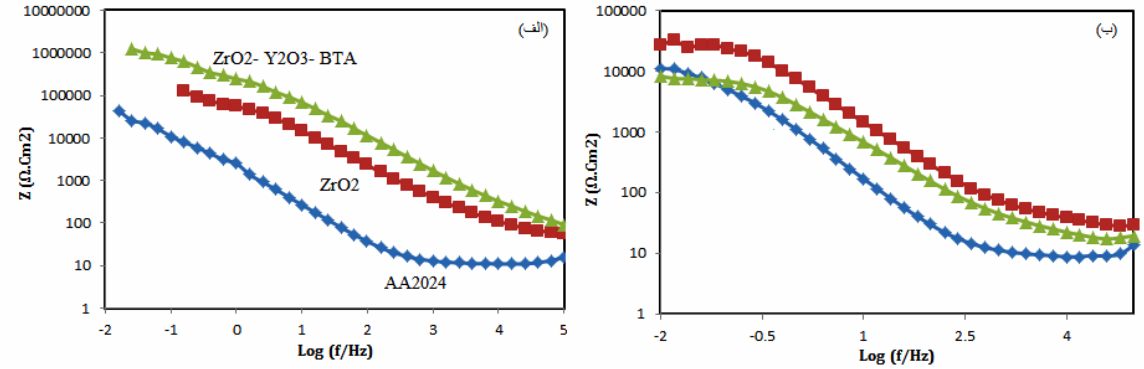
الف



ب

شکل ۶- نمودارهای نایکوئیست مربوط به پوشش‌ها در دوره‌های زمانی مختلف غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl

الف) ۱ساعت ب) ۱۲۰ ساعت



شکل ۷- نمودارهای بد مربوط به پوشش‌ها در دوره‌های زمانی مختلف غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl

الف) ۱ساعت ب) ۱۲۰ ساعت

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.2.4]

با توجه به مستعد بودن زیرکونیا برای تشکیل لایه‌های اکسیدی پسیو، همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش تک جزئی زیرکونیا پس از گذشت ۱۲۰ ساعت از غوطه‌وری، مقاومت بهتری در برابر خوردگی از خود نشان داده است. لایه‌های منفعل یا روئین، لایه‌های نازکی هستند که ضخامت آن‌ها بین ۱۰ تا۱۰۰ انگستروم است و باعث کاهش جریان خوردگی و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی می‌شوند. کاهش خواص حفاظتی پوشش هیبریدی در ۱۲۰ ساعت از غوطه‌وری می‌تواند ناشی از ایجاد ترک‌ها و یا نقص به‌دلیل خروج بنزوتریازول از ساختار پوشش هیبریدی در اثر تماس مستقیم عامل خورنده با سطح پوشش حاوی بنزوتریازول و همچنین تخریب عوامل کپسوله و در نهایت تخریب پوشش باشد بنابراین یون‌های الکترولیت و عوامل خورنده و مولکول‌های آب به راحتی نفوذ و به لایه‌های فلزی می‌رسند [۱۷]. همچنین افت خواص حفاظتی پوشش هیبریدی در ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری گویای ایجاد فرایندهای خوردگی در لایه‌های فلزی و زوال تدریجی پوشش و در نهایت افت خواص ضد خوردگی پوشش هیبریدی است [۹].

برای بررسی دقیق‌تر رفتار پوشش‌های تهیه شده مدار معادل مقاومت- خازنی مطابق با مکانیزم فیزیکی سامانه که به بهترین نحو ممکن داده‌های بدست آمده را مدل‌سازی می‌کند، طراحی شده و توسط نرم افزار IviumSoft مدل‌سازی شده است. مدار معادل‌های استفاده شده در شکل ۸ نشان داده شده است. همچنین نتایج حاصل از آنالیز پارامترهای شیمیایی در جداول ۳ و ۴ نشان داده شده است. در مدار معادل Rs مقاومت محلول در تماس با سطح پوشش، Rcoat و CPEcoat به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی پوشش، Rct مقاومت انتقال بار و CPEdl المان فازی ثابت است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بهترین نتایج مربوط به پوشش هیبریدی در ۱ ساعت غوطه‌وری است و بیش‌ترین مقاومت در برابر خوردگی را نشان می‌دهد. استفاده از CPE در مدار معادل امپدانس نه تنها خطا را به حداقل می‌رساند بلکه اطلاعات بیش‌تری در مورد خواص دی‌الکتریک پوشش را فراهم می‌کند. با توجه به اینکه در فرایندهای واقعی الکتروشیمیایی به ندرت رفتار کاملا خازنی دیده می‌شود، از این رو از یک المان فازی ثابت (CPE) استفاده می‌شود که به کمک ادمیتانس (Y0) و شاخص توانی (n) در معادله $Y=Y0(j\omega)^n$ تعریف می‌شود. اگر n=0 رفتار آن مقاومتی است و اگر n=1 رفتار خازنی خواهد داشت و هرچقدر به ۱ نزدیک‌تر باشد رفتار المان فازی ثابت بیش‌تر به رفتار خازن خالص نزدیک می‌شود [۱۸].

جدول ۳- نتایج حاصل از آنالیز پارامترهای الکتروشیمیایی مدار معادل نمونه بدون پوشش و پوشش دار در ۱ ساعت از غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl

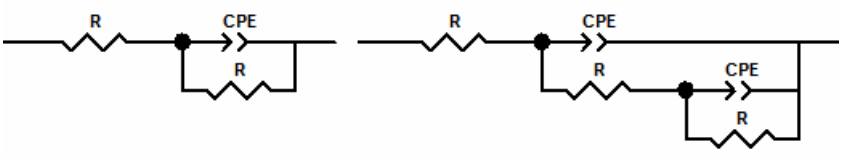
نمونه	Rs ($\Omega.cm^2$)	Rcoat ($\Omega.cm^2$)	Rct ($\Omega.cm^2$)	CPEcoat ($\mu f.cm^{-2} s^{n-1}$)	n	CPEdl ($\mu f.cm^{-2} s^{n-1}$)	n
AA2024	2.345E+02		3.335E+04			7.167E-06	0.8
Z	2.525E+04	1.275E+04		3.756E-04	0.85		
Z-Y-B	2.554E+03	1.300E+06	4.586E+12	2.100E-07	0.88	1.439E+04	0.92

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.2.4]

جدول ۴- نتایج حاصل از آنالیز پارامترهای الکتروشیمیایی مدار معادل نمونه بدون پوشش و پوشش دار در ۱۲۰ ساعت از غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl

n	CPEdl ($\mu f.cm^{-2} s^{n-1}$)	n	CPEcoat ($\mu f.cm^{-2} s^{n-1}$)	Rct ($\Omega.cm^2$)	Rcoat ($\Omega.cm^2$)	Rs ($\Omega.cm^2$)	نمونه
0.72	9.876E-06			1.547E+04		3.823E-01	**AA2024**
		0.8	2.203E-06		2.925E+04	6.538E+01	**Z**
0.78	1.010E-03	0.79	9.562E-06	2.136E+03	6.951E+03	6.969E+01	**Z-Y-B**



شکل ۸- مدار معادل الکتریکی استفاده شده برای نمونه بدون پوشش و پوشش دار

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش خواص مختلف پوشش‌های سل- ژل زیرکونیا و زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول مورد بررسی قرار گرفته است. تصاویر FE-SEM گرفته شده از سطح پوشش کامپوزیتی زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول، نشان دهنده فاقد ترک بودن پوشش هیبریدی در مقایسه با پوشش تک جزئی زیرکونیا است، که این موضوع را میتوان ناشی از حضور ایتریا و بنزوتریازول و تعامل آن‌ها با اجزای پوشش دانست. همچنین حضور ایتریا می‌توان عامل پایدارکننده و بنزوتریازول می‌توان بازدارنده خوردگی در پوشش زیرکونیا باعث ایجاد خواص حفاظتی قابل توجهی در ۱ ساعت از غوطه‌وری در محلول خورنده نمک طعام شده است.

مراجع

[1] K. A. Yasakau, J. Tedim, M. L. Zheludkevich and M. G. S. Ferreira, "Smart self-healing coatings for corrosion protection of aluminium alloys", University of Aveiro, Portugal, Handbook of Smart Coatings for Materials Protection, 2014 Woodhead Publishing Limited.

[2] Jinglei Yang, Mingxing Huang, "One-part self-healing anticorrosive coatings: design strategy and examples", Intelligent Coatings for Corrosion Control, chapter 14, 2015.

[3] A. N. Khramov, N. N. Voevodinb, V. N. Balbyshev, R. A. Mantz, "Sol–gel-derived corrosion-protective coatings with controllable release of incorporated organic corrosion inhibitors", Thin Solid Films, 483, 191–196 (2005).

[4] J. H. Osborne, K. Y. Blohowiak, S. R. Taylor, C. Hunter, G. Bierwagen, B. Carlson, D. Bernard and, M. S. Donley, "Testing and evaluation of nonchromated coating systems for aerospace applications", Prog. Org. Coat, 41, 217–225, 2001.

[5] D. Wang, G. P. Bierwagen, "Sol–gel coatings on metals for corrosion protection", Prog. Org. Coat., 64, 327–338, (2009).

[6] F. Andreatta, P. Aldighieri, L. Paussa, R. Di Maggio, S. Rossi, L. Fedrizzi, "Electrochemical behaviour of ZrO_2 sol–gel pre-treatments on AA6060

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.2.4]

aluminium alloy", Electroch. Acta 52, 7545–7555, (2007).

[7] S. K. Tiwari, M. Tripathi, R. Singh, "Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol–gel method", Corr. Sci., 63, 334–341, (2012).

[8] B. Zeng, D. Xu, M. Tang, Y. Xiao, Y. Zhou, R. Xiong, Z. Li and Y. Zhou, "Improvement of resistive switching performances via an amorphous ZrO_2 layer formation in TiO_2-based forming-free resistive random access memory", J. Appl. Phys., 116, 124514 (2014).

[9] L. Paussa, N. C. Rosero Navarro, "ZrO_2 sol–gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060", Prog. Org. Coat., 74, 311–319, (2012).

[10] S. Sakka, "Sol-Gel Process and Applications" Professor Emeritus of Kyoto University, Japan, Handbook of Advanced Ceramics, Chapter 11.1.2, 2013.

[11] Sh. Peng, W. Zhao, "The enhancement of benzotriazole on epoxy functionalized silica sol–gel coating for copper protection" Appl. Sur. Sci., article in press, 2013.

[12] O. P. GazalaRuhi, , I.B Modi, Singh, "Hot Corrosion Behavior of Sol-Gel Nano Structured Zirconia Coated 9Cr1Mo Ferritic Steel in Alkali Metal Chlorides and Sulphates Deposit Systems at High Temperatures", J. Sur. Eng. Mat. Adv. Tech., 3, 55-60, 2013.

[13] V. R. Chinchamalatpure, S. M. Chore, S. S. Patil, G. N. Chaudhari, "Synthesis and Electrical Characterization of ZrO_2 Thin Films on Si(100)", J. Mod. Phys., 3, 69-73, 2012.

[14] S. K. Tiwari, R. K. Sahu, A. K. Pramanick, R. Singh, "Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al_2O_3 coating for enhancement of corrosion resistance", Sur. Coat. Tec., 205, 4960–4967, (2011).

[15] F. Mauvy, P. Lenormand, C. Lalanne, F. Ansart, J.M. Bassat, J.C. Grenier, "Electrochemical characterization of YSZ thick films deposited by dip-coating process", J. Power Sources, 171, 783–788, (2007).

[16] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, O. V. Karavai, M. G. S. Ferreira, "Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol–gel coatings on AA2024" Prog. Org. Coat., 63, 352–361, (2008).

[17] E. D. Mekeridis, I. A. Kartsonakis, G. Kordas, "Electro-deposited sol-gel coatings containing ceramic nanocontainers loaded with Inhibitors for the corrosion protection of AA2024-T3", Adv. Ceram. Sci. Eng., 1, 1-8,(2012).

[18] H. Shi, F. Liu, E. Han, "Corrosion behaviour of sol–gel coatings doped with cerium salts on 2024-T3 aluminum alloy", Mat. Chem. Phys., 124, 291–297, (2010).

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.2.4]