

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

سعید موساق دزفولی^۱، سعید باغشاهی^{*۱}، علی شانقی^۲، علی نعمتی^۳

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

^۲گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر

^۳دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

^{*}baghshahi@eng.ikiu.ac.ir

چکیده:

زیرکونیای پایدار شده دارای خواص بارزی از جمله سختی بالا، پایداری شیمیایی بالا و ضربه انبساط حرارتی نزدیک به فزرات دارد. بنابراین در این پژوهش پوشش هیبریدی پایه زیرکونیا-ایتریا-بنزوتریازول به روش سل-ژل بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم AA2024/عملال شده است. ابتدا محلول‌های زیرکونیا و زیرکونیا-ایتریا-بنزوتریازول با استفاده از پیش ماده آلكوکسیدی سنتز شده و سپس به روش غوطه‌وری پوشش مناسب اعمال شده و تحت عملیات حرارتی مناسب در دمای ۱۵۰°C قرار گرفته است. خواص فازی، مورفوگلوبی و نوع پیوندها توسط FTIR و FESEM/GIXRD مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین خواص خوردگی این پوشش‌ها نیز در محلول ۲/۵ درصد نمک طعام به وسیله روش‌های الکتروشیمیایی همانند پلازما اسیون 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.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۱۰

پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۱۸

کلید واژه:

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

خوردگی و رسانایی الکتریکی/اگرمایی 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 می‌باشد به وسیله‌ی سطوح فعال برای

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

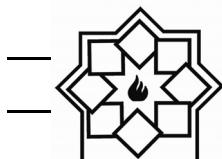
۱- مقدمه



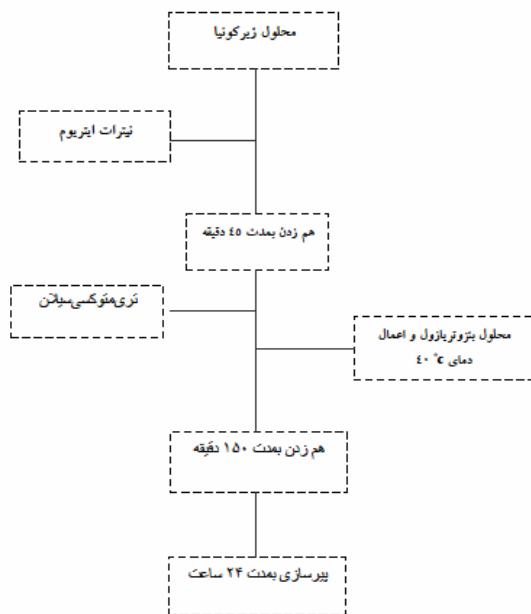
تحقیقات به بررسی عملکرد خوردگی سیستم‌های مبتنی بر سل-ژل از جمله بازدارنده‌های آلی مختلف از قبیل: تولیل-تریازول، بنزوتریازول، ۲-مرکاپتوبنزوتریازول، مرکاپتو بنزی میدازول و غیره پرداخته است. تحقیقات مختلف اثرات مثبت دخیل نمودن بازدارنده‌های آلی در ماتریکس سل-ژل را برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی در آلیاژهای 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 غالباً به دمای اتاق نزدیک است. بنابراین تبخیر حرارتی و تخریب گونه‌های محصور شده مانند بازدارنده‌های آلی، به حداقل می‌رسد. ۲- به دلیل استفاده از پیش 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 تاییج تبدیل درجه حرارت در تنش‌های داخلی در پوشش ZrO_2

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 محافظتی نیز طولانی‌تر خواهد شد. موادی که توانایی بازیابی خودبه‌خود دارند مواد خودترمیم کننده^۱ هستند. معمولاً از بین رفتان پوشش از زمان تشکیل ریزترک‌ها آغاز می‌شود. ریزترک‌ها مخازن تعییه شده را دچار گسیختگی می‌کند و در آنجا عوامل ترمیم کننده‌ی ذخیره گردیده‌اند و عوامل ترمیم کننده در صفحه‌ی ترک جاری می‌شوند و واکنش ترمیم کننده‌ی را می‌گذراند و با ترک‌های پوشش خودترمیم کننده پیوند مجدد می‌یابند [۲]. به منظور بهبود خواص حفاظت در برابر خوردگی پوشش، زمانی که آسیب می‌بیند، اختلاط بازدارنده‌های خوردگی فعال به پوشش مورد نیاز است. بازدارنده‌های خوردگی‌آلی 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 زیرلایه‌های آلیاژ آلومینیوم نشان داده است. ترکیبات آلی پتانسیل زیادی را در جایگزینی بازدارنده‌های مبتنی بر کرومات در صنعت نشان داده است. بسیاری از

^۱ Self-healing



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 میلی لیتر تری متوكسی سیلان به محلول اضافه شد و در دمای 40°C قرار داده شد. در نهایت محلول به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی شد. مراحل تهیه محلول هیریدی در شکل ۱ نشان داده شده است.



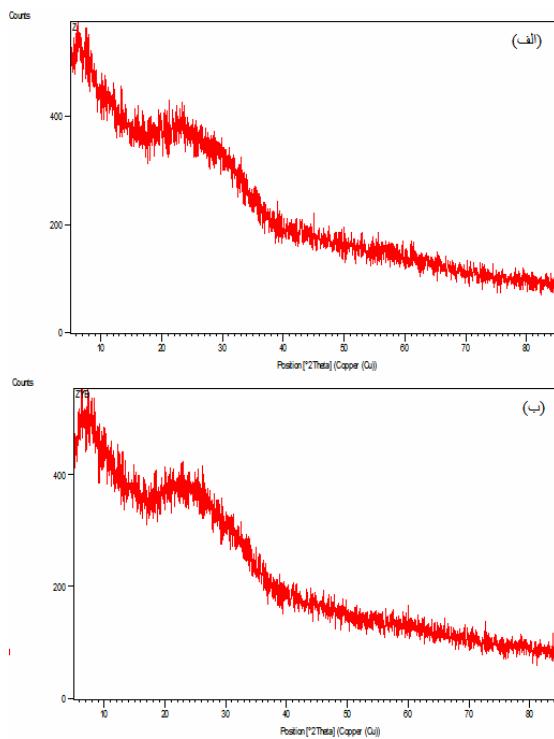
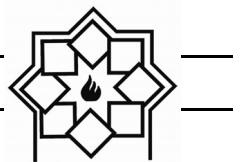
شکل ۱- شماتیک مراحل تهیه محلول هیریدی

نمونه‌های آلومنیومی AA2024 در ابتدا تهیه شد و سپس برای صیقل دادن سطح نمونه‌ها، نمونه‌ها توسط کاغذ سنباده با مش 80 تا 3000 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 25mm/min اعمال شدند. نمونه‌ها پس از خشک شدن در

است که باعث شکست و یا تضعیف قابل توجهی در پوشش می‌شود. به علاوه از کاتیون‌های خارجی (مانند Mg^{2+} , Y^{3+} , Ca^{2+} و غیره)، ساختار تراگونال و یا مکعبی را می‌توان در دماهای پایین که به نوبه خود، بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی از مواد ثبیت شده است. این ثبیت کننده حل شده و محلول‌های جامد با زیرکونیا ایجاد می‌شود [۷]. بنابراین هدف پژوهش سنتز و مشخصه‌یابی پوشش‌های پایه زیرکونیا توسط فرایند سل-زل 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 استواتات به عنوان عامل پایدارکننده سل، آلكوکسید زیرکونیوم $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ به عنوان پیش ماده زیرکونیا، ایتریوم نیترات هگزاہیدرات به عنوان منبع تامین ایتریا و بنزوتریازول به عنوان عامل بازدارنده خوردگی و از تری متوكسی سیلان $(\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si})$ به عنوان پایدارکننده و کپسوله کننده استفاده شد. در این فرایند برای کمک به فرایند هیدرولیز محلول، از آب دیونیزه استفاده شد. برای سنتز محلول زیرکونیا پیش ماده آلكوکسیدی به میزان 20 میلی لیتر به حلال افزوده شده است و پس از هم زدن، اتیل استواتات به میزان 4 میلی لیتر 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



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

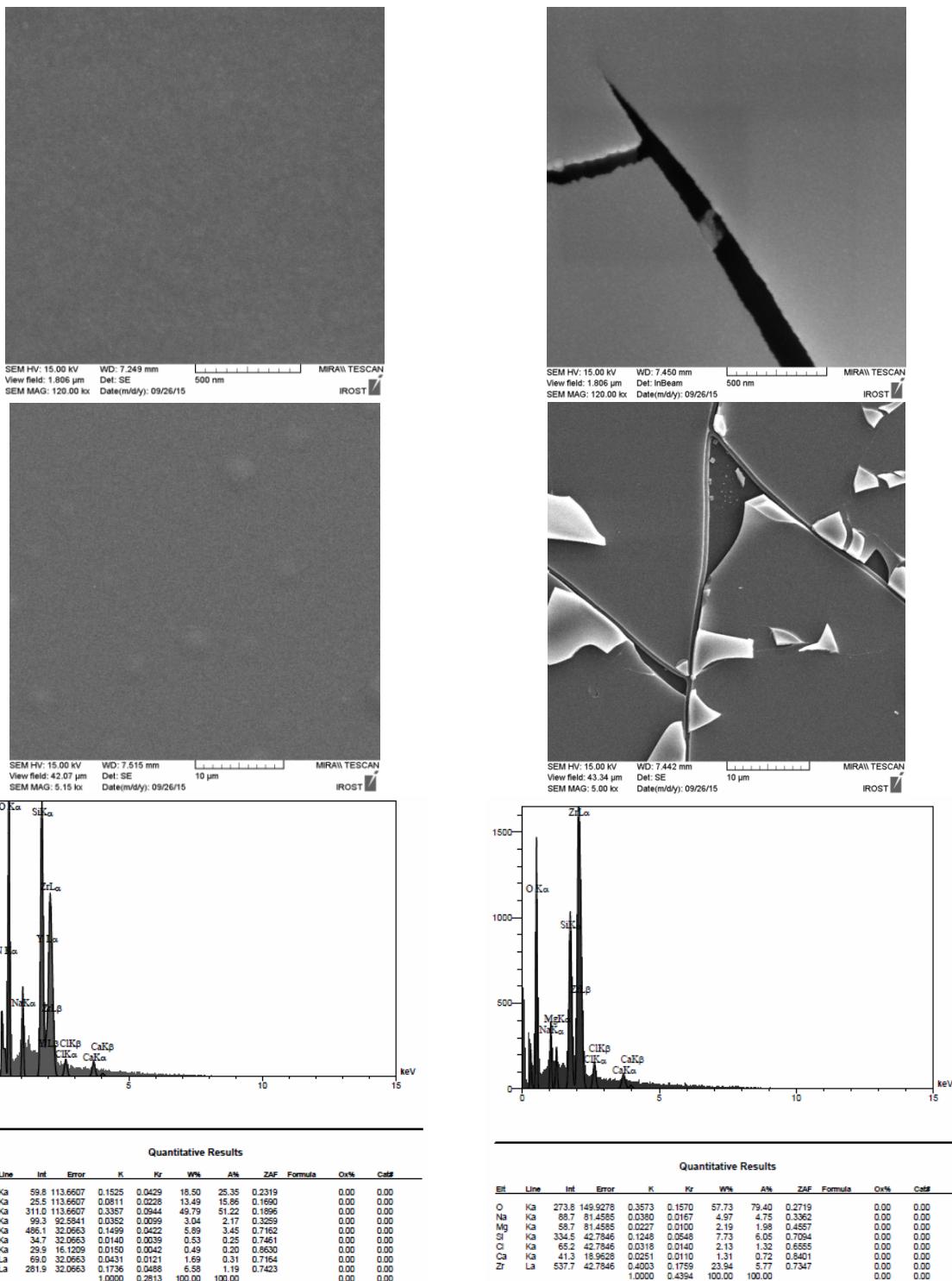
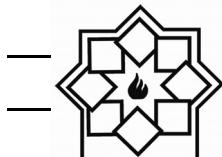
برای بررسی ساختار و مورفولوژی پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) استفاده شد. ساختار و خاصیت لایه‌های ZrO_2 بر روی آلیاژهای آلمینیومی به طور قوی تحت تأثیر پارامترهای فرایند از جمله تعداد رسوب گذاری‌ها، عملیات حرارتی اعمال شده بر روی لایه‌ها، سرعت خروج و ترکیب محلول سل- ژل است. این لایه‌ها عمدتاً 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 ۱۲۰۰۰ در شکل ۳ نشان داده شده است.

هواء تحت عمليات حراري به مدت ۲ ساعت در دمای 150°C با نرخ $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار داده شدند. سپس از آنالیز پراش اشعه X برای بررسی تاثير دما و ميزان بلوريتگي پوشش‌ها و نوع فازها استفاده شد. در اين تحقيق از دستگاه پراش اشعه X از روش GIXRD با طول موج $\lambda = 0.154\text{ \AA}$ و زواياي $80-10^{\circ}$ درجه برای بررسی خواص فازی پوشش‌ها استفاده شد. برای ارزیابی مورفولوژی پوشش‌ها از FESEM استفاده شد. در ادامه برای بررسی رفتار خودگی پوشش‌ها از طيف‌سنجه امپدانس الکتروشيمياي (EIS)^۱ که يك ابزار قدرتمند برای آزمایش فرائيندهای فيزيکي و شيمياي در محلول‌ها، جامدات و آناليز مواد الکتروشيمياي است استفاده شد. عبارت امپدانس به معنای جلوگيري از عبور الکترون‌ها يا جريان است. در اين تحقيق به منظور بررسی رفتار الکتروشيمياي و خودگي پوشش‌ها، اندازه‌گيری‌های الکتروشيمياي همانند امپدانس و پلاريزاسيون مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش امپدانس الکتروشيمياي در محدوده فرکانس 100 mHz تا 100 kHz و آزمایش پلاريزاسيون در محدوده -250 mV تا $+250\text{ mV}$ و با سرعت روش $V/S = 0.01\text{ V}/\text{s}$ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

الگوهای GI-XRD^۲ (با زاویه ورودی 3° درجه) مربوط به پوشش‌های تک جزئی زیرکونیا و هیبریدی زیرکونیا- ایتریا- بنزوتریازول در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوها يك پيك پهن و گستردگي در زواياي بین 20 تا 40° درجه را نشان مي‌دهد که بيان گر آمورف بودن پوشش‌ها و عدم تشکيل ساختار بلوري است [۸].

¹ Electrochemical Impedance Spectroscopy
² Grazing Incidence X-ray Diffraction



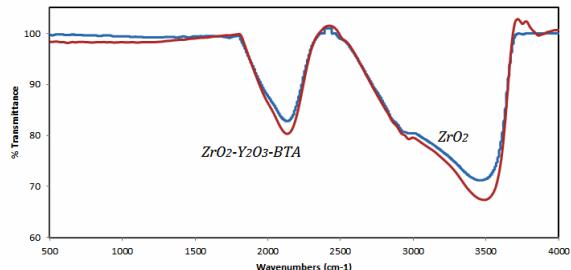
شکل ۳- تصاویر FE-SEM و آنالیز EDS (الف) پوشش هیبریدی زیرکونیا- ایتریا- بنزو تریا زول

الف



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.

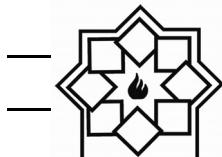
نمودارهای FT-IR مربوط به پوشش‌های اعمالی در شکل ۴ نشان داده شده است. طیف‌های FT-IR باندهای مشخصه $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ و گروه‌های آلی را نشان می‌دهد. باند جذب در $3410-3380 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل ناشی از آب و الكل باقی‌مانده



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

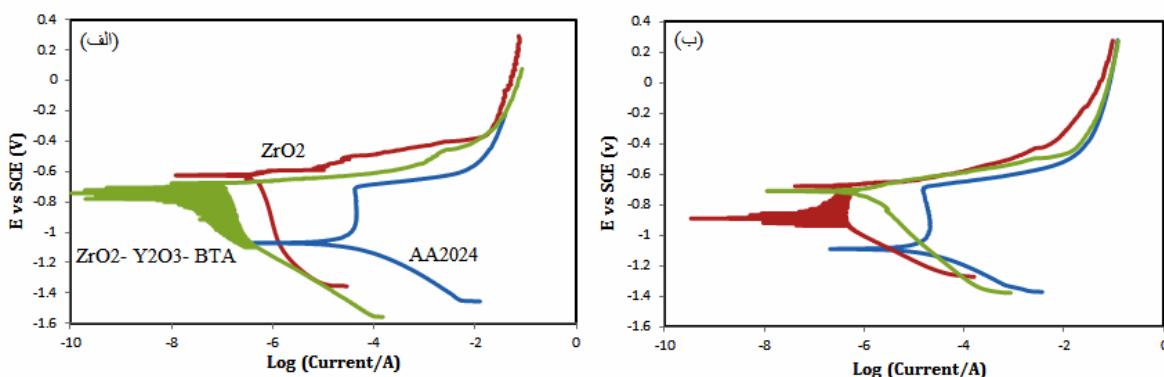
است. طیف گستردده در 3450 cm^{-1} ممکن است اختصاص به گروه هیدروکسیل (OH^-) داشته باشد [۷]. همچنین باندهای گستردده در $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای Zr-OH است. مطابق با گزارش‌های قبلی می‌توان دریافت که پیک مربوط به پیوندهای N-H در بنزوتریازول در 1521 cm^{-1} قابل مشاهده است [۱۱]. باندهای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

تصاویر نشان دهنده ایجاد ترک و عدم یکنواختی در پوشش تک‌جزئی زیرکونیا است. از آنجایی که زیرکونیا دارای ضربی انبساط حرارتی بالایی است، این ترک‌ها ناشی از عملیات حرارتی و همچنین تبخیر حلal 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 تنفس بر اثر حرارت در فیلم‌ها ایجاد می‌شود. همچنین ترک‌های ماکروسکوپی در فیلم‌های سل-ژل در مرحله گرم کردن و دمای شروع ترک خوردگی به‌وسیله میزان حرارت، ضخامت، نسبت آب به آلكوکسید 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 قادر ترک و نقص است.



استفاده از پتانسیومتر EG&G Instruments Inc, model 273 بررسی گردیده است. آزمون های امپدانس و پلاریزاسیون پس از گذشت زمان های ۱۰ و ۱۲۰ ساعت از غوطه وری نمونه ها در محلول ۳.۵% NaCl انجام شده است. در شکل ۵ منحنی های پلاریزاسیون آن دی در مدت زمان های ۱ و ۱۲۰ ساعت غوطه وری در محلول ۳.۵% NaCl نشان داده شده است و نتایج آن توسط نرم افزار Ivium Soft در جداول ۱ و ۲ ذکر شده است.

۱۰۸۴cm⁻¹ و ۱۰۳۸ قابل مشاهده است [۱۲]. باندهای جذبی در ۵۱۹cm⁻¹ بیانگر پیوندهای Zr-O است [۱۳]. برای مقایسه رفتار پوشش ها و بررسی رفتار خوردگی و خواص خودترمیم کنندگی نمونه ها در طولانی مدت با استفاده از آزمون های الکتروشیمیایی از جمله روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و روش پلاریزاسیون در مدت زمان های مختلف غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام مطابق استاندارد ASTM G59 در سل شامل سه الکترود کاری، مرجع و کمکی با



شکل ۵- منحنی های پلاریزاسیون در مدت زمان های (الف) ۱ ساعت و (ب) ۱۲۰ ساعت از غوطه وری در محلول ۳.۵% NaCl

جدول ۱- فاکتورهای موثر بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون در ۱ ساعت از غوطه وری در محلول ۳.۵% NaCl

نمونه	E.Corr (V)	i.Corr (A/cm ²)	R _p (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 منحنی های پلاریزاسیون در ۱۲۰ ساعت از غوطه وری در محلول ۳.۵% NaCl

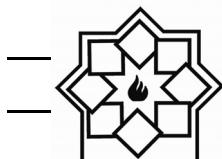
نمونه	E.Corr (V)	i.Corr (A/cm ²)	R _p (Ohm)	C.Rate (mm/year)
AA2024	-1.1355	2.861E-5	1388	0.035
Z	-0.8845	2.573E-7	2.711E5	0.000312
Z-Y-B	-0.6947	9.407E-7	2.519E4	0.00114



سل- ژل تغییر یافته است. تغییر در منحنی های قطبیش (کاتدیک و آندی) به سمت پتانسیل (Ecorr) نجیب تر و جریان خوردگی (Icorr) کمتر در حال حاضر بیشتر پس از اعمال پوشش دیده می شود [۷]. شکل ۶ نمودارهای نایکوئیست مربوط به پوشش ها در دوره های زمانی ۱ و ۱۲۰ ساعت از غوطه وری را نشان می دهد. نمودارهای نایکوئیست نیم دایره های فشرده شده ای (Depressed semi circles) را نشان می دهد که مرکز آن ها زیر محور افقی قرار دارد. این نیم دایره (حلقه امپدانس) مشخصه وجود المان فاز ثابت (CPE) است که نشان گر اثر ناهمگونی سطح روی لایه دوگانه الکتریکی موجود در فصل مشترک فلز- محلول است [۱۵].

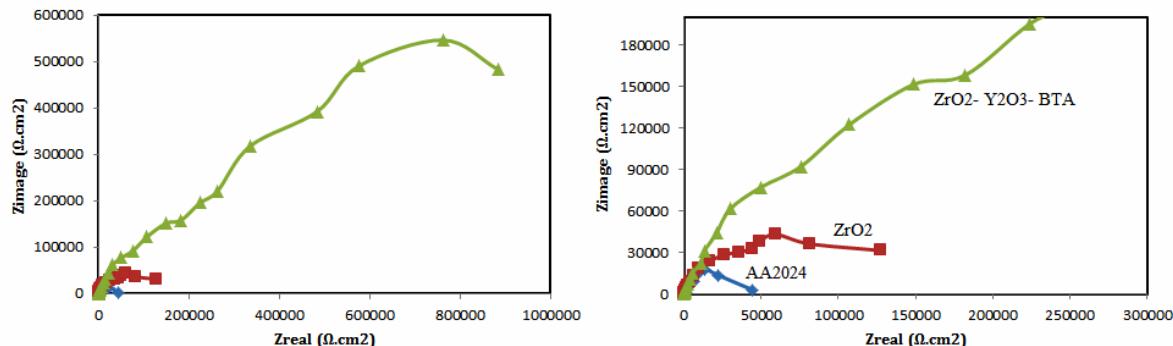
شعاع نیم دایره ها بیانگر مقاومت پلاریزاسیون سیستم است. برای بررسی مقاومت پوشش ها از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شده است. مطابق با نمودارهای نایکوئیست و بد در شکل ۶ و ۷ همان طور که مشاهده می شود پوشش هیبریدی در ۱ ساعت از غوطه وری، مقاومت به خوردگی قابل توجهی از خود نشان داده است که این امر ناشی از ایجاد لایه های متراکم کامپوزیتی و بدون نقص بودن پوشش بر روی سطح آلیاژ است. همچنین با توجه به منحنی های بد، سیستم احتمالاً دارای دو ثابت زمانی است. با گذشت زمان از ۱ ساعت به ۱۲۰ ساعت از غوطه وری، همان طور که مشاهده می شود مقاومت به خوردگی پوشش هیبریدی کاهش قابل توجهی یافته است که این امر ناشی از خروج بنزوترویازول از ساختار پوشش هیبریدی در اثر تماس مستقیم عامل خورنده با سطح پوشش حاوی بنزوترویازول و همچنین تخریب عوامل کپسوله و در نهایت تخریب پوشش است. در اثر غوطه وری

برای بررسی جریان و نرخ خوردگی از آزمون پلاریزاسیون استفاده شده است. مطابق با نتایج نمونه های پوشش دار در مقایسه با نمونه بدون پوشش مقاومت به خوردگی بهتری را از خود نشان داده است. نتایج نشان می دهد که پوشش هیبریدی در مدت زمان ۱ ساعت غوطه وری 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 می تواند ناشی از ایجاد لایه های کامپوزیتی متراکم ناشی از حضور ایتریا و بنزوترویازول در پوشش باشد. همچنین پتانسیل خوردگی (E.corr) 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 غوطه وری مقاومت خوبی در برابر خوردگی از خود نشان داده است. همان طور که مشاهده می شود پوشش ترکیبی، پوششی بدون نقص و یکنواخت است و همین امر نفوذ الکترولیت به بستر را محدود می کند و شیفت پتانسیل خوردگی (Ecorr) به طرف نجیب تر و چگالی جریان خوردگی منفی تر شده است و نیز سرعت خوردگی کاهش یافته است [۱۴]. معمولاً از بین رفتن پوشش ها از زمان تشکیل ریزترک ها آغاز می شود. حضور ترک و نقص در پوشش باعث نفوذ عوامل خورنده به سطح فلز می شود و فرایند خوردگی را آغاز می کند و جریان و نرخ خوردگی را افزایش می دهد. با توجه به منحنی های پلاریزاسیون روند تغییرات الکتروشیمیایی از نمونه بدون پوشش به نمونه های پوشش دار به وضوح قابل مشاهده است. ماهیت کاتدیک و همچنین بخش آندی منحنی های قطبیش زیر لایه بدون پوشش به طور کامل با استفاده از پوشش های

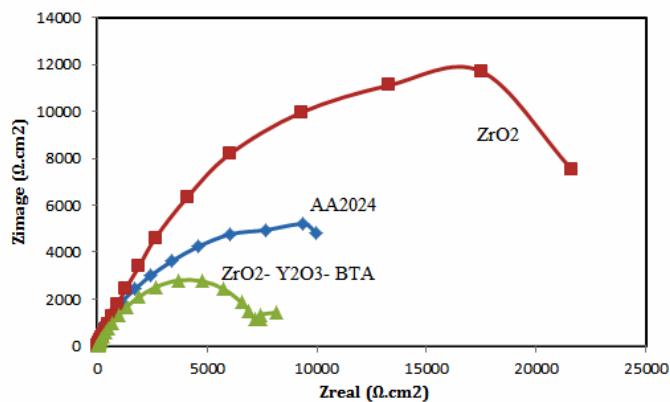


می‌شود و آب و گونه‌های خورنده علت شروع فرایند خوردگی هستند [۱۶].

در محلول NaCl و رشد نواقص در سطح پوشش‌ها، مسیر برای نفوذ گونه‌های خورنده و آب به سطح آلیاژ آسان

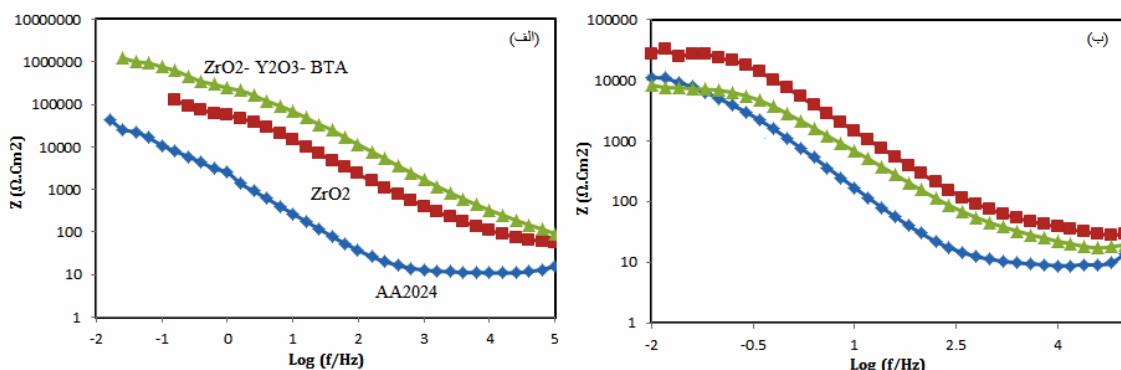


الف



ب

شکل ۶- نمودارهای نایکوئیست مربوط به پوشش‌ها در دوره‌های زمانی مختلف غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl
الف) ۱ ساعت ب) ۱۲۰ ساعت



شکل ۷- نمودارهای بد مربوط به پوشش‌ها در دوره‌های زمانی مختلف غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl
الف) ۱ ساعت ب) ۱۲۰ ساعت



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، $CPEcoat$ و $Rcoat$ 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 خطرا 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 کاملاً خازنی (CPE) دیده می‌شود، از این رو از یک المان فازی ثابت (Y_0) و شاخص استفاده می‌شود که به کمک ادمیتانس (Y_0) و شاخص $n=0$ توانی (n) در معادله $Y=Y_0(j\omega)^n$ تعریف می‌شود. اگر 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

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 تا ۱۰۰ 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 بنزوتربیازول از ساختار پوشش هیبریدی در اثر تماس مستقیم عامل خورنده با سطح پوشش حاوی بنزوتربیازول و همچنین تخریب عوامل کپسوله و در نهایت تخریب پوشش باشد بنابراین یون‌های الکتروولیت و عوامل خورنده و مولکول‌های آب به راحتی نفوذ و به لایه‌های فلزی می‌رسند [۱۷]. همچنین افت خواص حفاظتی پوشش هیبریدی در لایه‌های فلزی و زوال 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

غوطه‌وری در محلول

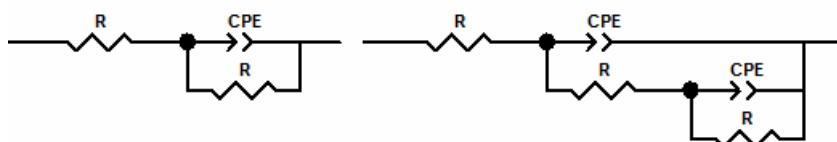
3.5% NaCl

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



جدول ۴- نتایج حاصل از آنالیز پارامترهای الکتروشیمیایی مدار معادل نمونه بدون پوشش و پوشش دار در ۱۲۰ ساعت از غوطه‌وری در محلول ۳.۵٪ NaCl

n	CPEdl ($\mu\text{f} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	n	CPEcoat ($\mu\text{f} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	Rct ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Rcoat ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	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

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. Balbyshев, 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 ZrO₂ sol-gel pre-treatments on AA6060

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 فقد 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



- 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).
- 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. GazalaRuhı, , 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.