

# بررسی اثر تعداد لایه های اعمالی بر بهبود مقاومت به خوردگی پوشش زیرکونیا با روش سل-ژل

سمانه رضایی<sup>۱</sup>، غلامرضا راشد\*<sup>۲</sup>، محمدعلی گلعداز<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی ایمنی بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت آبادان

<sup>۲</sup> استادیار، گروه ایمنی و بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت آبادان

<sup>۳</sup> استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

\* نویسنده مسئول: Rashed\_gholamreza@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۰/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۵/۱۵

## چکیده

در این مقاله اثر تعداد لایه های اعمالی بر رفتار الکتروشیمیایی پوشش زیرکونیا پایدار شده با ایتریا و تهیه شده با روش سل-ژل بر زیرلایه آلیاژ زیرکونیوم در محیط سولفوریک اسید یک نرمال بررسی شده است. فرایند تشکیل پوشش با آنالیز حرارتی، آنالیز عنصری پوشش با آنالیز EDX، ترکیب شیمیایی پوشش با آنالیز XRD، مورفولوژی سطحی پوشش با تصاویر SEM و رفتار الکتروشیمیایی با آزمون های پلاریزاسیون و EIS بررسی شده است. آنالیز EDX حضور تقریباً ۷۲wt.% ایتریا را در پوشش اثبات کرد. با استناد به نتایج XRD کریستالی شدن در دمای تقریباً ۴۰۰°C رخ داده است. تصاویر SEM بالاترین کیفیت سطحی را در سه لایه پوشش نشان داد. آزمون های الکتروشیمیایی نیز سه لایه را به عنوان تعداد بهینه به اثبات رساند که در بیشتر از آن مقاومت الکتروشیمیایی پوشش افت داشت.

**کلمات کلیدی:** فرایند سل-ژل، زیرکونیا پایدار شده، پوشش چند لایه.

# Effect of Different Number of Sol-Gel Derived YSZ Layers on Corrosion Protection of Zircaloy-4

Samane Rezaee<sup>1</sup>, Gholamreza Rashed<sup>2\*</sup>, Mohamad Ali Golozar<sup>3</sup>

<sup>1</sup> M.Sc. Student, Technical Inspection Engineering Department, Petroleum University of Technology, Abadan

<sup>2</sup> Assistant Professor, Technical Inspection Engineering Department, Petroleum University of Technology, Abadan

<sup>3</sup> Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

\* Corresponding Author: Rashed\_gholamreza@yahoo.com

Submission: January 17, 2013      Acceptance: August 6, 2013

## Abstract

The aim of this paper is to investigate the influences of different number layers of sol-gel derived YSZ coating on the electrochemical behavior of zircaloy-4 in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. The coating formation process was investigated by thermal analysis (TG-DTA), elemental composition was studied by EDX, chemical composition was obtained by XRD, and surface morphology was studied by SEM. The corrosion behavior was investigated using Tafel and EIS tests. EDX results confirmed the presence of about 8 wt. % Yttria in the coating. XRD results showed the crystallization occurs at about 400°C. According to SEM images, the best surface quality corresponds to 3 layers coating. The electrochemical results also confirmed the micro structural studies and the best corrosion protection performance were obtained for 3 layered coating.

**Keywords:** Sol-Gel process, Yttria stabilized zirconia, Multi layered coating.

## ۱- مقدمه

پوشش های سرامیکی مختلف بر روی زیرلایه های مختلفی همچون آلیاژهای منیزیم [۲،۱]، آلومینیوم [۳]، تیتانیوم [۴]، فولاد کربنی تجاری [۵] و فولاد زنگ نزن [۶] با روش های مختلفی مانند رسوب دهی بخار شیمیایی [۸،۷]، رسوب دهی بخار فیزیکی [۹]، پاشش [۱۰]، پلاسما [۱۱]، رسوب دهی الکتروشیمیایی [۱۲،۱۳] و سل-ژل [۲،۱] و [۱۴-۱۹] اعمال شده اند. فرایند سل-ژل به دلیل مزیت هایی همچون پایین بودن دمای کاری، یکنواختی شیمیایی و خلوص زیاد پوشش حاصل، کنترل ترکیب شیمیایی پوشش با افزودن مواد اولیه مطلوب به سل، ساده بودن روش های اعمال پوشش و مهمتر از همه قابلیت تهیه جامدهایی با ساختار مطلوب از طریق تغییر پارامترها یکی از بهترین روش های سنتز لایه های پوششی است [۵، ۲۶-۲۰]. پوشش های سل-ژل جهت بهبود خواص زیرلایه ها نظیر مقاومت به خوردگی [۱، ۲، ۵، ۶، ۱۵، ۱۷، ۱۸، ۲۷ و ۲۸]، اکسایش [۱۶، ۲۹، ۳۰]، حفاظت حرارتی [۳۱] و کاربردهای نوری [۳۲-۳۴] استفاده می شود. در این میان پوشش سرامیکی زیرکونیا پایدار شده با ایتریا (YSZ) به دلیل دارا بودن خواص بسیار مطلوبی نظیر ضریب انبساط حرارتی نزدیک به بسیاری از فلزات و آلیاژها، مقاومت سایشی زیاد با چقرمگی متوسط، کارایی بهتر از نظر خواص مختلف ضد خوردگی، حفاظت حرارتی، خواص نوری، آماده سازی راحت تر سل نسبت به سایر پوشش ها بیشتر استفاده شده است [۵، ۱۶، ۱۸]. مشکل عمده پوشش های حاصل از فرایند سل-ژل، ترک دار شدن حین عملیات حرارتی است. طبق کارهای قبلی انجام شده [۳۵] ضخامت پوشش زیرکونیا یک پارامتر بحرانی موثر بر کنترل ایجاد ترک و رفتار خوردگی و اکسایش زیرلایه است و یک پوشش چندلایه بهتر از یک پوشش تک لایه است [۳۶]. پارامترهایی که بر ضخامت پوشش اثر می گذارند شامل زاویه و سرعت بیرون کشیدن نمونه از درون سل، نرخ حرارت دادن پوشش، زمان غوطه وری، ویسکوزیته سل، رطوبت نسبی روی حمام سل و... هستند. بر اساس نتایج کارهای قبلی [۵، ۳۷، ۲۷] خشک کردن در دماهای بالاتر

پوشش های متراکم تری ایجاد می کند و با کاهش ترک ها، مقاومت به خوردگی و چسبندگی افزایش میابد. پائوسا<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۵] نشان دادند که با افزایش سرعت بیرون کشیدن نمونه از درون سل، ضخامت پوشش افزایش میابد که اگر از ضخامت بحرانی پوشش فراتر رود به ایجاد ترک در پوشش می انجامد. دیاز-پاراليجو<sup>۲</sup> و همکارانش [۲۰، ۳۸] نشان دادند که نوع و میزان حلال مورد استفاده بر ویسکوزیته سل، ضخامت و ایجاد ترک در پوشش اثر می گذارد. نتایج بررسی های میکروسکوپی بارون<sup>۳</sup> و همکارانش [۳۹] نشان داد که در حضور کاتالیست بازی ترک های کمتری نسبت به کاتالیست اسیدی در پوشش ایجاد میشود.

در این مقاله اثر اعمال پوشش های چند لایه زیرکونیا به نسبت به پوشش های تک لایه بر کاهش ترک و تقویت مقاومت به خوردگی زیر لایه آلیاژ زیرکونیوم ۴ (Zircaloy-4) بررسی خواهد شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

نمونه های زیرلایه از ورقه آلیاژ زیرکونیوم ۴ با ضخامت ۱mm به ابعاد  $20 \times 10 \text{ mm}^2$  برش داده شده اند و جهت سهولت در غوطه وری درون سل، سوراخی به قطر  $0.5 \text{ mm}$  در بالا- وسط آن ایجاد شده است. صیقل دادن به کمک سنباده های ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ انجام شد، سپس به کمک استون چربی زدایی شده و پس از شست و شو با آب مقطر توسط فشار هوا خشک شد و تا زمان اعمال پوشش درون خشکخانه<sup>۴</sup> نگه داری شدند. ترکیب عنصری زیرلایه آلیاژ زیرکونیوم ۴ در جدول ۱ آمده است.

برای تهیه محلول پوشش دهی، استیل استون به عنوان عامل کمپلکس کننده به آلکوکسید زیرکونیوم-۴ پروپوکسید (۷۰ wt.% در ۱-پروپانول) اضافه شد. سپس اتانول به عنوان حلال به مخلوط قبلی افزوده شد و بلافاصله مخلوط حاصل با کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. در حالی که هم زدن

<sup>1</sup> Paussa

<sup>2</sup> Antonio Diaz-Parralajo

<sup>3</sup> Baron

<sup>4</sup> Desicator

فرایند تشکیل پوشش مانند تبخیر آب و حلال و تبدیل فازهای کریستالی از طریق انجام آزمون های حرارتی TA-TG (مدل L81, 1750, Linseis, Germany) از دمای اتاق تا دمای  $800^{\circ}\text{C}$  در هوا و با آهنگ حرارت دادن  $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  به دست آمد. مقاومت به خوردگی پوشش های تهیه شده در محلول یک نرمال سولفوریک اسید در دمای اتاق از طریق انجام آزمون های پتانسیل مدار باز، تافل و امپدانس الکتروشیمیایی با دستگاه پتانسیو استات (مدل Galvanostat/AutolabPGSTAT302NPotentiosat) و در پیل استاندارد الکتروشیمیایی متشکل از الکتروود کالومل (Ag/AgCl) به عنوان الکتروود مرجع و پلاتین به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد ارزیابی شد. محدوده فرکانس آزمون امپدانس الکتروشیمیایی 100 KHz تا 10 mHz، دامنه ولتاژ 20 mV و سطح نمونه های قرار گرفته درون الکتروولیت  $1/8\text{ cm}^2$  بود. ضخامت پوشش با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی از مقطع نمونه پوشش دار اندازه گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

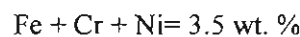
#### ۳-۱- آنالیز حرارتی

فرایند خشک شدن پوشش و تبدیل فازهای انجام شده ضمن حرارت دادن از طریق آزمون های حرارتی TG-DTA بر روی ژل پودر شده به دست آمد. ابتدا ژل تا دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت در یک کوره حرارت داده شده و پس از پودر کردن آن از دمای اتاق تا دمای  $800^{\circ}\text{C}$  با آهنگ  $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  آنالیز حرارتی شد. مطابق شکل ۱ که نمودار آزمون های TG-DTA پودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا را نشان می دهد، کاهش وزن در دمای  $330^{\circ}\text{C}$  پایان میابد. کاهش وزن در محدوده  $180-300^{\circ}\text{C}$  به تبخیر آب موجود در ژل مربوط می شود که پیک های گرماگیر آن ها در دماهای  $50^{\circ}\text{C}$  و  $90^{\circ}\text{C}$  در نمودار DTA به ترتیب به تبخیر آب های سطحی و درون ساختاری بر می گردد. با افزایش دما، دو پیک در محدوده دمایی  $180-480^{\circ}\text{C}$  مشخص میشود که با کاهش شدید وزن همراه است. این کاهش شدید

ادامه داشت با افزودن مقدار کافی آب مقطر فرایند آب کافت<sup>۱</sup> آلکوکسید انجام گرفت. نسبت های مولی آلکوکسید: استیل استون: آب به ترتیب ۱:۴:۳ بود و اتانول به میزانی که برای تهیه حجم معینی از محلول با غلظت 0/5M از Zr لازم باشد اضافه شد. مقدار لازم از ایتریوم کلرید (پودر فاقد آب 99/99wt.% خلوص) به عنوان عامل پایدار کننده فاز زیرکونیا برای تهیه پوشش زیرکونیای پایدار شده با 8wt.% ایتریا اضافه شد. پس از تقریباً نیم ساعت هم زدن، یک محلول زرد رنگ و پایدار به دست آمد. محلول به مدت ۱۲ ساعت درون خشکانه (دسیکاتور) نگه داری شده تا فرایند پیرسازی صورت گیرد. این محلول تا حدود ۱۰ ماه پایدار باقی می ماند.

جدول ۱- ترکیب عنصری زیر لایه آلیاژ زیرکونیوم (zircaloy-4)

عنصر	Sn	Fe	Cr	Ni	Zr
درصد وزنی	0/05	0/1	0/15	1/55	balance



زیر لایه ها توسط یک بالابر الکتریکی ساده با سرعت  $1\text{mm.s}^{-1}$  به درون محلول فرو برده شدند و پس از سه دقیقه نگه داری درون محلول با همان سرعت از محلول بیرون کشیده شدند. نمونه های پوشش داده شده پس از هر بار پوشش دهی تا دمای حدود  $250^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شدند و پس از آخرین مرحله پوشش دهی تا دمای  $700^{\circ}\text{C}$  با آهنگ  $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  خشک شدند.

#### ۳-۲- مشخصه یابی:

مورفولوژی سطحی پوشش قبل از آزمون های خوردگی به کمک میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM مدل VEGA\TESCAN-LMU) بررسی شد. آنالیز عنصری پودر پوشش با استفاده از طیف نگاری تفکیکی انرژی (EDX) و ترکیب شیمیایی و تبدیل فاز کریستالی آن با استفاده از طیف نگاری اشعه ایکس (XRD، مدل Bruker, D8ADVANCE, Germany X-Ray Tube Anode: Cu, Wavelength: 1.5406 Å ( $\text{CuK}\alpha$ )) در سه دمای مختلف  $150^{\circ}\text{C}$ ،  $420^{\circ}\text{C}$  و  $700^{\circ}\text{C}$  به دست آمد. مسیر

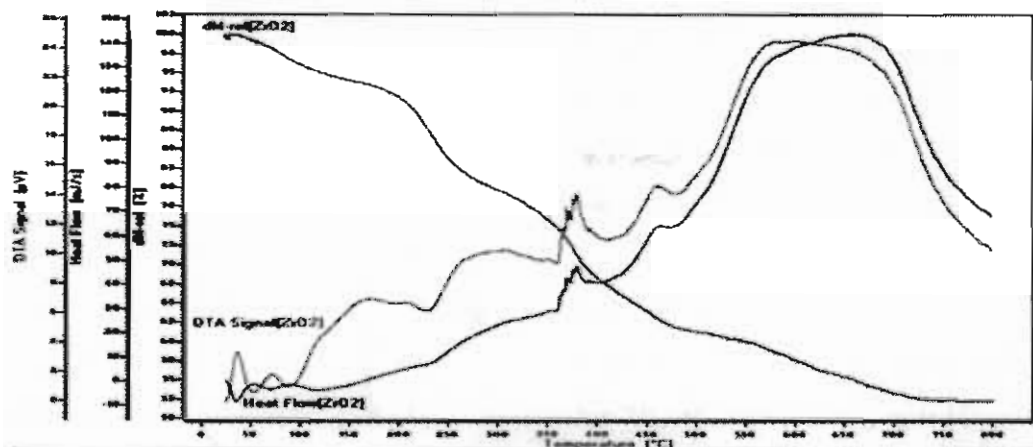
<sup>1</sup> Hydrolysis

## ۲-۳- آنالیز تفرق اشعه ی ایکس (XRD)

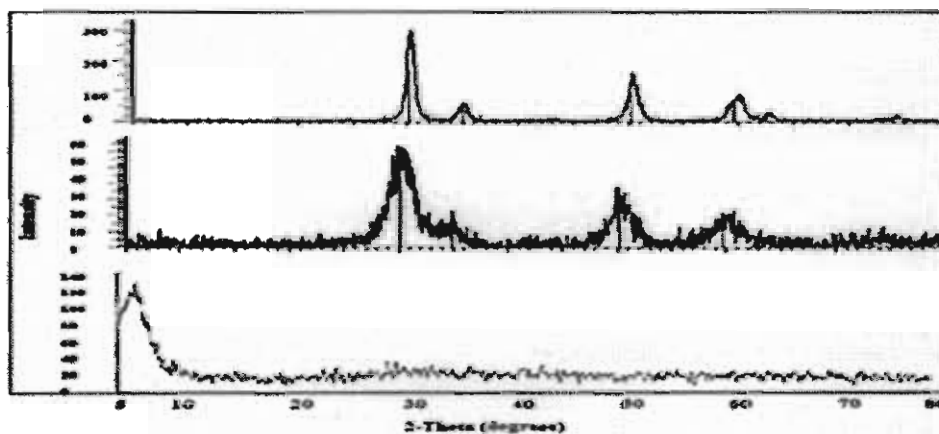
شکل ۲ نتایج آنالیز XRD پودر ژل که در سه دمای ۱۵۰، ۴۲۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس خشک شده است را نشان می دهد. در دمای ۱۵۰°C پودر آمورف است. نزدیک دمای ۴۲۰°C پودر کریستالی شده است. نتایج کارهای قبل [۵، ۶، ۲۷، ۴۲] هم دمای تقریباً مشابهی را برای کریستالی شدن زیرکونیا و تبدیل از آمورف به فاز تتراگونال به اثبات رسانده اند. در دمای ۷۰۰°C شدت پیک ها بیشتر شده است که به معنای افزایش درصد کریستالی شدن است. اندازه کریستالی نمونه توسط معادله دبی-شرر [۶، ۲۷] محاسبه شد.

$$D_{hkl} = \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

به تبخیر بیشتر مواد آلی در این محدوده بر می گردد. پیک گرمزایی که در نزدیکی دمای ۳۸۰°C به دست آمده به تبدیل فاز آمورف به کریستالی مربوط می شود که توسط نتایج تفرق اشعه ایکس هم تایید میشود. تیواری [۴۰] و مان تنگ سو [۴۱] نیز به پیک های مشابهی در آنالیز حرارتی ژل پودر شده زیرکونیا دست یافتند. کاهش وزن آهسته در محدوده دمایی ۷۳۰-۴۸۰°C در نمودار TGA قابل رویت است و پیک گرمزای عریض که از دمای ۵۵۰ تا ۷۳۰°C کشیده شده مربوط به رشد کریستال های زیرکونیا در این محدوده است. این رشد کریستالی با نتایج XRD هم اثبات می شود. ۴۷ درصد از وزن ژل اولیه تا دمای ۷۳۰°C کاهش میابد و پس از آن کاهش وزن خاتمه میابد که به معنای خروج تمام مواد آلی موجود در ساختار است.



شکل ۱- نمودار آنالیز حرارتی TG-DTA مربوط به ژل پودر شده از دمای اتاق تا دمای ۸۰۰°C با آهنگ ۱۰°C min<sup>-1</sup>



شکل ۲- نمودار آنالیز تفرق اشعه ی ایکس از پودر خشک شده در سه دمای (الف) ۱۵۰°C، (ب) ۴۲۰°C و (ج) ۷۰۰°C

### ۳-۴- مورفولوژی سطحی پوشش

با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورفولوژی سطحی پوشش در شکل ۴ (الف) تا (ج) نشان داده شده است. نمونه تک لایه دارای بیشترین ترک است. سطح نمونه سه لایه دارای ترک های کمتری است. اگرچه انتظار می رود که بر اثر تکرار پوشش دهی و پوشیده شدن ترک های زیرین به وسیله لایه های رویی، سطح نمونه شش لایه دارای ترک های کمتری نسبت به نمونه سه لایه باشد اما از آنجایی که این نمونه تحت سیکل های پوشش دهی و حرارتی بیشتری قرار گرفته است، دچار تنش های بیشتری شده و ترک های بیشتری در آن ایجاد شده است. احتمال حضور این ترک ها در لایه های درونی بیشتر است که با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی که از سطح نهایی پوشش گرفته شده است قابل رویت نیست. در شکل ۴ (د) مقطع نمونه پوشش دار با ۱۵ لایه جهت تعیین ضخامت پوشش نشان داده شده است. ضخامت اندازه گیری شده ۹۰۰ nm است بنابراین ضخامت هر لایه به طور متوسط ۶۰ nm است.

### ۳-۵- آزمون های پلاریزاسیون

آزمون های پلاریزاسیون تافل جهت ارزیابی اثر تعداد لایه نشانی های مختلف با روش غوطه وری بر واکنش های آندی و کاتدی و رفتار مقاومت به خوردگی پوشش های بدست آمده در محیط سولفوریک اسید ۱N انجام شده است. آزمون در محدوده پتانسیل ۱/۵ V تا ۱/۵ V نسبت به پتانسیل مدار باز و با آهنگ روبش (۵ mV.sec<sup>-1</sup>) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. پارامترهای مورد نظر شامل چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی با استفاده از روش تافل و در محدوده ۰/۵ V ± از پتانسیل مدار باز به دست آمد.

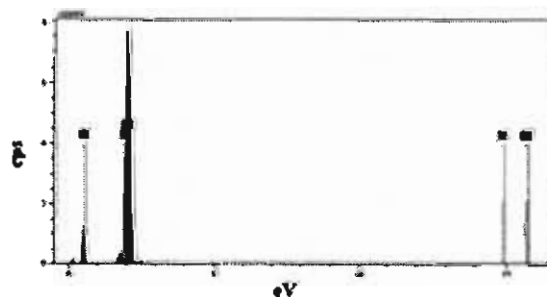
مقاومت پلاریزاسیون با معادله ی استرن-گری [۴۳] محاسبه شد.

$$i_{corr} = B / R_{pol} \quad (2)$$

در این معادله  $D_{hkl}$  اندازه متوسط کریستالی،  $k=0/94$  فاکتور شکل،  $\lambda=0/154$  nm طول موج اشعه ایکس B,Cu K $\alpha$  عرض پیک در نصف ارتفاع پیک با حداکثر شدت بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه براگ است. اندازه کریستالی متوسط محاسبه شده به ترتیب در دماهای ۴۲۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس برابر ۵/۶۴ nm و ۱۰/۲۲ nm است که کمتر از اندازه کریستالی بحرانی تبدیل فاز تتراگونال به فاز نامطلوب مونوکلینیک، در حدود ۳۰ nm [۱۳]، است. با افزایش دما از ۴۲۰ به ۷۰۰ درجه سلسیوس رشد کریستالی اتفاق افتاده است که در توافق با نتایج آنالیز حرارتی است.

### ۳-۳- آنالیز تفکیک انرژی (DEX)

طیف تفکیک انرژی نمونه پوشش داده شده و تا دمای ۷۰۰°C کلسینه شده در شکل ۳ آورده شده است که با کمک آن می توان نوع و درصد عناصر موجود در پوشش را به دست آورد. این نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

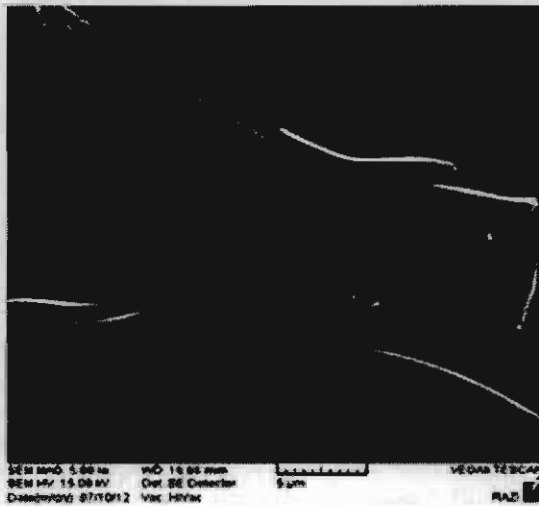


شکل ۳- طیف پراکندگی انرژی نمونه پوشش داده شده با زیرکونیا پایدار شده با ایتریا

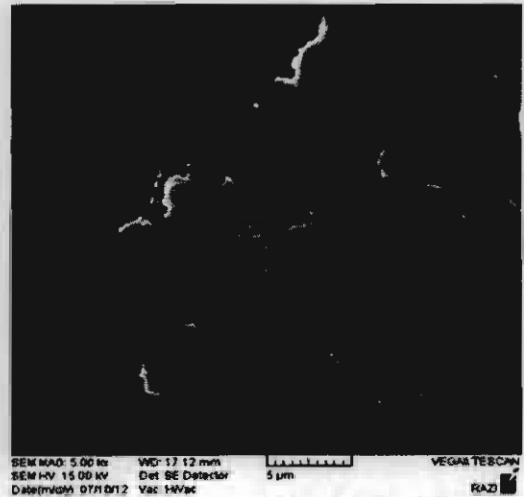
درصد وزنی ایتریا در پوشش زیرکونیا پایدار شده تقریباً ۷/۲۲ درصد می باشد که منطبق بر آماده سازی اولیه سل است. زیرکونیوم و اکسیژن دیگر اجزای موجود در پوشش  $ZrO_2-Y_2O_3$  هستند.

جدول ۲- نوع و درصد عناصر موجود در پوشش زیرکونیا پایدار شده با ۸ درصد وزنی ایتریا

عناصر	سری	درصد وزنی	درصد اتمی
اکسیژن	K	۱۸/۴۵	۵۲/۸
ایتریوم	L	۷/۲۲	۳/۷۲
زیرکونیوم	L	۸۶/۶۲	۴۳/۴۹



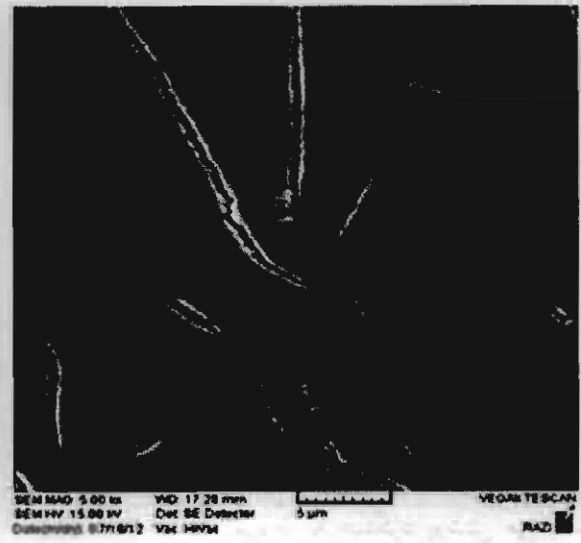
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح و مقطع نمونه های پوشش داده شده (الف) تک لایه (ب) سه لایه (ج) شش لایه (د) مقطع پوشش ۱۵ لایه.

نفوذ ناپذیر هستند و الکترولیت تنها از طریق ترک ها یا تخلخل های موجود در آنها می تواند به سطح زیر لایه برسد [۲۷]. با افزایش تعداد لایه های اعمال شده، ترک ها یا تخلخل های موجود در هر لایه با اعمال لایه های بعدی پوشیده می شوند و احتمال اینکه ترک های لایه جدید روی ترک های قبلی بیفتد بسیار کم است از این رو تخریب زیر لایه کاهش میابد. بنابراین با افزایش تعداد لایه های اعمالی از یک لایه به سه لایه چگالی جریان خوردگی کاهش یافته و همزمان پتانسیل مثبت تر شده است. اما همان طور که در نمودار شکل ۵ دیده می شود با افزایش تعداد لایه ها به

در این معادله  $\alpha_{corr}$  چگالی جریان خوردگی،  $R_{pol}$  مقاومت پلاریزاسیون و  $B$  ثابت تناسب است که برای یک سامانه خاص با استفاده از شیب های کاتدی ( $\beta_c$ ) و آنودی ( $\beta_a$ ) در معادله زیر [۴۳] محاسبه می شود

$$B = \beta_c \beta_a / 2.303(\beta_c + \beta_a) \quad (۳)$$

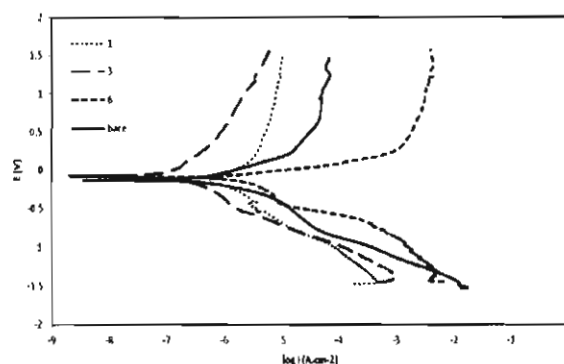
منحنی های پلاریزاسیون برای نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش دار در شکل ۵ نمایش داده شده است و پارامترهای مربوط به آنها در جدول ۳ آمده است. پوشش های سرامیکی بر خلاف پوشش های پلیمری

دارای پوشش شش لایه خوردگی بیشتری نسبت به نمونه بدون پوشش رخ داده است.

### ۳-۶- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی یکی از روش هایی است که به طور همزمان سازوکار خوردگی و میزان حفاظت از سطح را نشان می دهد. این روش تابع فرکانس است و به کمک شبیه سازی سیستم فیزیکی مورد نظر با مدارهای معادل الکتریکی به اندازه گیری کمی مقاومت به خوردگی پوشش می پردازد. نمونه های پوشش دار و بدون پوشش پس از حدود یک ساعت غوطه وری درون سولفوریک اسید یک نرمال در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  ارزیابی شدند. نمودارهای نایکوئیست و باد مربوط به نمونه های پوشش دار با تعداد لایه های مختلف و نمونه بدون پوشش در شکل ۶ (الف) و (ب) نشان داده شده است. به طور کلی پارامتر مورد بررسی در این نمودارها امپدانس است. در شکل ۶ (الف) نمونه سه لایه دارای بزرگترین حلقه و بنابراین بیشترین امپدانس در تمام محدوده فرکانس مورد بررسی است و این به معنای مقاومت به خوردگی بیشتر آن است. پوشش های یک و شش لایه تقریباً عملکرد مشابهی دارند و در فرکانس های ۱-۱۰۰ KHZ که مربوط به عملکرد پوشش می باشد پوشش یک لایه امپدانس بالاتری نشان می دهد. جهت بررسی دقیق تر رفتار پوشش های تهیه شده مدار معادل مقاومت-خازنی مطابق با مکانیزم فیزیکی سامانه که به بهترین نحو ممکن داده های به دست آمده را مدل سازی می کند طراحی شده است و توسط نرم افزار Zsim مدل سازی شد. این مدار معادل در شکل ۷ نشان داده شده است.

شش لایه، چگالی جریان خوردگی افزایش یافته و پتانسیل خوردگی آن هم منفی تر شده است که با نتیجه قبلی در تناقض است. با توجه به اینکه پس از هر بار غوطه وری نمونه در محلول باید آن را تحت عملیات حرارتی تا دمای  $250^{\circ}\text{C}$  قرار داد، بر اثر تکرار عملیات حرارتی احتمال افزایش تنش درون پوشش وجود دارد و این می تواند منجر به ترک دار شدن بیشتر لایه های درونی، کاهش استحکام و چسبندگی و در نهایت کنده شدن پوشش شود. از سوی دیگر ترک های ایجاد شده در پوشش که محل نفوذ الکترولیت محسوب می شوند نسبت به محل های فاقد ترک همچون آند عمل می کنند.



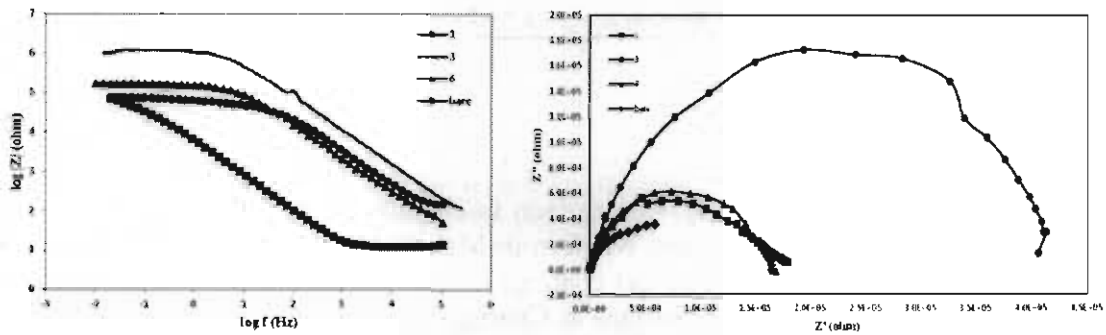
شکل ۵- نمودار پلاریزاسیون نمونه فاقد پوشش و نمونه های پوشش داده شده با تعداد لایه های مختلف در سولفوریک اسید ۱ N در دمای اتاق

بنابراین نقاط آندی و کاتدی روی سطح ایجاد می شود و بر اثر وجود سطح کوچک آند در برابر کاتد بزرگ تر خوردگی شدیدی روی سطح ایجاد می گردد. به همین دلیل خوردگی نمونه های دارای پوشش یک و شش لایه نزدیک به نمونه فاقد پوشش است و در نمونه

جدول ۳- پارامترهای خوردگی آزمون پلاریزاسیون نمونه های پوشش دار و بدون پوشش

نمونه	چگالی جریان خوردگی ( $\text{A.cm}^{-2}$ )	پتانسیل خوردگی (V)	شیب کاتدی ( $\text{V.dec}^{-1}$ )	شیب آندی ( $\text{V.dec}^{-1}$ )	مقاومت پلاریزاسیون (ohm)	آهنگ خوردگی ( $\text{mm.year}^{-1}$ )
بدون پوشش	$5.1 \times 10^{-8}$	-0.126	0.37	0.44	$4.37 \times 10^3$	$5.8 \times 10^{-4}$
۱ لایه	$8.7 \times 10^{-8}$	-0.12	0.37	0.69	$7.01 \times 10^3$	$1.7 \times 10^{-4}$
۳ لایه	$9.73 \times 10^{-9}$	-0.07	0.45	0.59	$7.02 \times 10^4$	$3.4 \times 10^{-5}$
۶ لایه	$1.7 \times 10^{-7}$	-0.09	0.34	0.31	$1.59 \times 10^3$	$2.03 \times 10^{-3}$





شکل ۶ نمودارهای (الف) نایکونیست و (ب) داد، نمونه های پوشش دار و فاقد پوشش غوطه ور شده در محلول اسید سولفوریک ۱N به مدت ۱ ساعت

جدول ۴- پارامترهای آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه های پوشش دار و بدون پوشش در سولفوریک اسید یک نرمال در دمای ۲۵ °C

نمونه	$R_s$ (ohm)	$CPE_{dl} Y_0 n$ ( $F \cdot cm^{-2}$ )	$R_{ct}$ (ohm)
بدون پوشش	۱۲/۰۰	$۳.۳E-۵ \cdot ۰/۸۹$	$۷/۲E۰۴$
۱ لایه	۱/۳۵	$۳/۶E-۵ \cdot ۰/۶۷$	$۲/۲E۰۴$
۳ لایه	۰/۰۱	$۳/۲E-۰۳/۹۷$	$۴/۹E۱۰$
۶ لایه	۰/۰۱	$۳/۵۸E-۸ \cdot ۰/۸۰$	$۱/۵E۰۵$

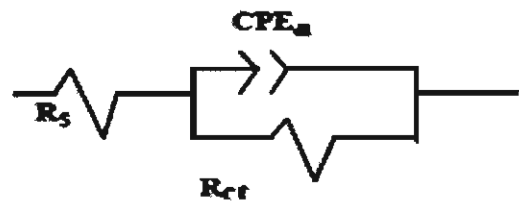
#### ۴- نتیجه گیری

با تکرار غوطه‌وری نمونه در پیش ماده مورد استفاده و عملیات حرارتی نظیر آن در فرایند سل-ژل با روش غوطه‌وری، بسیاری از ترک ها توسط لایه های اعمال شده بعدی پوشیده می شوند و این به افزایش خاصیت حفاظت کنندگی پوشش منتهی می شود. اما در این میان باید توجه داشت که افزایش سیکل های پوشش دهی به ایجاد تنش های زیادی درون پوشش می انجامد که ناشی از تکرار عملیات حرارتی است. این تنش ها منجر به ایجاد ترک های بیشتر، کاهش استحکام و چسبندگی پوشش و در نهایت کنده شدن آن می شود. ترک های حاصل به عنوان آیندهایی عمل می کنند که سطح کوچکی در برابر نقاط پوشش دار کاتدی دارند و این خوردگی شدیدی در نمونه ایجاد خواهد کرد. بنابراین دستیابی به تعداد لایه های بهینه در فرایند پوشش دهی غوطه وری با آلکوکسیدها بسیار مهم است که در این مقاله سه لایه به عنوان تعداد بهینه بدست آمد.

با توجه به اینکه در فرایندهای واقعی الکتروشیمیایی به ندرت رفتار کاملاً خازنی مشاهده می شود، از این رو از یک المان فازی ثابت (CPE) استفاده می شود که به کمک ادمیتانس  $(Y_0)$  و شاخص توانی (n) در معادله زیر [۴۳] تعریف می شود.

$$Y = Y_0 (j\omega)^n \quad (۴)$$

در صورتی که  $n=0$  رفتار آن مقاومتی است و اگر  $n=1$  رفتار خازنی خواهد داشت.  $R_s$  مقاومت الکترولیت است.  $CPE_{dl}$  و  $R_{ct}$  زیر لایه را شبیه سازی می کنند. مقادیر مربوط به همه عناصر در جدول ۴ نشان داده شده است.



شکل ۷ مدار معادل مربوط به نمونه های پوشش دار و فاقد پوشش پس از ۱ ساعت غوطه وری در سولفوریک اسید ۱N در دمای ۲۵ °C

با توجه به تعاریف فوق از عناصر استفاده شده،  $R_{ct}$  که مقاومت در برابر ورود یون های موجود در الکترولیت را ارزیابی می کند مهمترین پارامتر است. بیشترین مقدار  $R_{ct}$  مربوط به نمونه سه لایه است.

## مراجع:

- [1] Wang Zhen-lin, Zeng Rong-chang, Comparison in characterization of composite and sol-gel coating on AZ31 magnesium alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, V. 20, 2010, Pp. 665-669.
- [2] A.J. Lopez, J. Rams, A. Urena, Sol-gel coatings of low sintering temperature for corrosion protection of ZE41 magnesium alloy, *Surface & Coatings Technology*, V. 205, 2011, Pp. 4183-4191.
- [3] Shinji Hirai, Kazuyoshi Shimakage, Motoi Sekiguchi, Zirconium Oxide Coating on Anodized Aluminum by the Sol-Gel Process Combined with Ultraviolet Irradiation at Ambient Temperature, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, V. 82, N. 8, Pp. 2011-16.
- [4] M. Jokinen, M. Patsi, H. Rahiala, T. Peltola, M. Ritala, J. B. Rosenholm, Influence of sol and surface properties on in vitro bioactivity of sol-gel-derived TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films deposited by dip-coating method, *John Wiley & Sons*, V. 98, 1998, Pp. 295-298.
- [5] M.A. Dominguez-Crespo, A. Garcia-Murillo, A.M. Torres-Huerta, F.J. Carrillo-Romo, E. Onofre-Bustamante, C. Yanez-Zamora, Characterization of ceramic sol-gel coatings as an alternative chemical conversion treatment on commercial carbon steel, *Electrochimica Acta*, V. 54, 2009, Pp. 2932-2940.
- [6] A. Balamurugan, S. Kannan, S. Rajeswari, Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia film on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment, *Materials Letters*, V. 57, 2003, Pp. 4202-4205.
- [7] L. Cadoret, N. Reuge, S. Pannala, M. Syamlal, C. Rossignol, J. Dexpert-Ghys, C. Coufort, B. Causat, Silicon Chemical Vapor Deposition on macro and submicron powders in a fluidized bed, *Powder Technology*, V. 190, 2009, Pp. 185-191.
- [8] M. Brunet, H. Mafhoz Kotb, L. Bouscayrol, E. Scheid, M. Andrieux, C. Legros, S. Schamm Chardon, Nanocrystallized tetragonal metastable ZrO<sub>2</sub> thin films deposited by metal-organic chemical vapor deposition for 3D capacitors, *Thin Solid Films*, V. 519, 2011, Pp. 5638-5644.
- [9] C. Giolli, F. Borgioli, A. Credi, A. D. Fabio, A. Fossati, M. M. Miranda, S. Parmeggiani, G. Rizzi, A. Scrivani, S. Troglia, A. Tolstoguzov, A. Zoppi, U. Bardi, Characterization of TiO<sub>2</sub> coatings prepared by a modified electric arc-physical vapour deposition system, *Surface & Coatings Technology*, V. 202, 2007, Pp. 13-22.
- [10] R. Lopez Ibanez, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, Optimization of spray pyrolysis zirconia coatings on aluminized steel, *Surface & Coatings Technology*, V. 200, 2006, Pp. 6368-6372.
- [11] G. D. Girolamo, C. Blasi, L. Pagnotta, M. Schioppa, Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing, *Ceramics International*, V. 36, 2010, Pp. 2273-2280.
- [12] Yu-Jun Xue, Hong-Bin Liu, Ming-Ming Lan, Ji-Shun Li, Hang Li, Effect of different electrodeposition methods on oxidation resistance of Ni-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coating, *Surface & Coatings Technology*, V. 204, 2010, Pp. 3539-3545.
- [13] X. Xia, I. Zhitomirsky, J. R. McDermid, Electrodeposition of zinc and composite zinc-yttrium stabilized zirconia coatings, *Journal of Materials Processing Technology*, V. 209, 2009, Pp. 2632-2640.

- [14] N.N. Voevodin, N.T. Grebasch, W.S. Soto, L.S. Kasten, J.T. Grant, F.E. Arnold, M.S. Donley, An organically modified zirconate film as a corrosion-resistant treatment for aluminum 2024-T3, *Progress in Organic Coatings*, V. 41, 2001, Pp. 287–293.
- [15] L. Paussa, N.C. Rosero Navarro, D. Bravin, F. Andreatta, A. Lanzutti, M. Aparicio, A. Duran, L. Fedrizzi, ZrO<sub>2</sub> sol-gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060, *Progress in Organic Coatings*, V. 74, 2012, Pp. 311–319.
- [16] H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, S. Wang, Oxidation protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings, *Materials Letters*, V. 51, 2001, Pp. 320–324.
- [17] P. Kiruthika, R. Subasri, A. Jyothirmayi, K. Sarvani, N.Y. Hebalkar, Effect of plasma surface treatment on mechanical and corrosion protection properties of UV-curable sol-gel based GPTS-ZrO<sub>2</sub> coatings on mild steel, *Surface & Coatings Technology*, V. 204, 2010, Pp. 1270–1276.
- [18] R. Ugas-Carrion, F. Sittner, C.J. Ochs, S. Flege, W. Ensinger, Characterization of the porosity of thin zirconium oxide coatings prepared at low temperatures, *Thin Solid Films*, V. 517, 2009, Pp. 1967–1969.
- [19] D.Q. Peng, X.D. Bai, X.W. Chen, Q.G. Zhou, X.Y. Liu, R.H. Yu, Comparison of electrochemical behavior of zirconium and zircaloy-4 implanted with Y and Ce ions, *Applied Surface Science*, V. 221, 2004, Pp. 259–271.
- [20] A. Diaz-Parralejo, A. Macias-Garcia, Jose Sanchez-Gonzalez, M. Angeles Diaz-Diez, E. M. Cuerda-Correa Influence of the experimental parameters on the synthesis process of yttria-doped zirconia sol-gel films, *Surface & Coatings Technology*, V. 204, 2010, Pp. 2257–2261.
- [21] Alyssa E. Markowitz, Optimization of Sol-Gel Composite Films through Chemical and Thermal Processing, Queen's University, 1998.
- [22] Peter Billson Kirk, sol-gel-derived zirconia thin film coatings for Ti-6Al-4V and 316L stainless steel implant applications, University of Toronto, 1997.
- [23] Debasish Sarkar, Synthesis and Thermo-Mechanical Properties of Sol-Gel Derived Zirconia Toughened Alumina Nanocomposite, National Institute of Technology, 2007.
- [24] P. Du, S.S. Wang, H. Chen, Z. Wang, J.C. Sun, Z. Han, W. Schmidt, H.W. Neumuller, Microstructure and texture evolution of CeO<sub>2</sub> buffer layers prepared via dip-coating sol-gel method on IBAD-YSZ/Hastelloy substrates, *Physica C*, V. 463, 2007, Pp. 580–583.
- [25] M. Luo, K. Cheng, W. Weng, C. Song, P. Du, G. Shen, G. Xu, G. Han, Preparation of high-density TiO<sub>2</sub> nanodots on Si substrate by a novel method, *Materials Letters*, V. 62, 2008, Pp. 1965–1968.
- [26] C. Viazzi, J.P. Bonino, F. Ansart, Synthesis by sol-gel route and characterization of Yttria Stabilized Zirconia coatings for thermal barrier applications, *Surface & Coatings Technology*, V. 201, 2006, Pp. 3889–3893.
- [27] L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio, The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films, *Electrochimica Acta*, V. 46, 2001, Pp. 3715–3724.
- [28] R. Ugas-Carrion, F. Sittner, M. Yekehtaz, S. Flege, J. Brotz, W. Ensinger, Influence of stabilizing agents on structure and protection performance of zirconium oxide films, *Surface & Coatings Technology*, V. 204, 2010, Pp. 2064–2067.
- [29] W. Liu, Y. Chen, C. Ye, P. Zhang, Preparation and characterization of doped sol-gel zirconia films, *Ceramics International*, V. 28, 2002, Pp. 349–354.

- [30] H. Buscail, C. Issartel, F. Riffard, R. Rolland, S. Perrier, A. Fleurentin, C. Josse, Effect of various lanthanum sol-gel coatings on the 330Cb(Fe-35Ni-18Cr-1Nb-2Si) oxidation at 900 °C *Applied Surface Science*, V. 258, 2011, Pp. 678–686.
- [31] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stover, Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, V. 83, N.8, 2000, Pp. 2023–2028.
- [32] M. Zevin, R. Reisfeld, I. Oehme, O. S. Wolfbeis, Sol-gel-derived optical coatings for determination of chromate, *Sensors and Actuators B*, V. 38, 1997, Pp. 235–238.
- [33] W. Que, Z. Sun, Y. Zhou, Y.L. Lam, S.D. Cheng, Y.C. Chan, C.H. Kam, Preparation of hard optical coatings based on an organic-inorganic composite by sol-gel method, *Materials Letters*, V. 42, 2000, Pp. 326–330.
- [34] W. Que, X. Hu, Optical and mechanical properties of sol-gel silica-titania hard optical coatings derived from methyltrimethoxysilane and tetrapropylorthotitanate as precursors, *Optical Materials*, V. 22, 2003, Pp. 31–37.
- [35] E. Nouri, M. Shahmiri, H. Reza Rezaie, F. Talayian, A comparative study of heat treatment temperature influence on the thickness of zirconia sol-gel thin films by three different techniques: SWE, SEM and AFM, *Surface & Coatings Technology*, V. 206, 2012, Pp. 3809–3815.
- [36] Sumio Sakka, *Handbook of sol-gel science and technology*, Kluwer academic publishers, 2005.
- [37] Q. Li, X. Zhong, J. Hu, W. Kang, Preparation and corrosion resistance studies of zirconia coating on fluorinated AZ91D magnesium alloy, *Progress in Organic Coatings*, V. 63, 2008, Pp. 222–227.
- [38] A. Diaz-Parralejo, A. L. Ortiz, R. Caruso, F. Guiberteau, Effect of type of solvent alcohol and its molar proportion on the drying critical thickness of  $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$  films prepared by the sol-gel method, *Surface & Coatings Technology*, V. 205, 2011, Pp. 3540–3545.
- [39] Y.S. Baron, A. Ruiz, Sol-gel coating to reduce 1.25Cr-0.5Mo steel oxidation at 700 °C: Catalyst type effect, *Corrosion Science*, V. 53, 2011, Pp. 1060–1065.
- [40] S.K. Tiwari, J. Adhikary, T.B. Singh, R. Singh, Preparation and characterization of sol-gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L, *Thin Solid Films*, V. 517, 2009, Pp. 4502–4508.
- [41] M. T. Soo, N. Prastomo, A. Matsuda, G. Kawamura, H. Muto, A. Fauzi Mohd Noor, Z. Lockman, K. Y. Cheong, Elaboration and characterization of sol-gel derived  $ZrO_2$  thin films treated with hot water, *Applied Surface Science*, V. 258, 2012, Pp. 5250–5258.
- [42] E. Nouri, M. Shahmiri, H. R. Rezaie, F. Talayian, Investigation of structural evolution and electrochemical behaviour of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol-gel process, *Surface & Coatings Technology*, V. 205, 2011, Pp. 5109–5115.
- [43] P.C. Rajath Varma, Brendan Duffy, John Cassidy, Influence of magnesium nitrate on the corrosion performance of sol-gel coated AA2024-T3 aluminium alloy, *Surface & Coatings Technology*, V. 204, 2009, Pp. 277–284.