

ارزیابی رفتار خوردگی پوشش نانوساختار هیبریدی اعمال شده با فرایند سل-ژل بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴

علی شانقی*^۱، هادی مرادی^۲

^۱ استادیار گروه مهندسی مواد-سرامیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر

^۲ کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: alishanaghi@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۵/۳۰

چکیده

پوشش نانو ساختار اکسید تیتانیوم به دلیل دارا بودن خواص اپتیکی، مقاومت به اکسایش، خوردگی و سایش امروزه به میزان زیادی مورد توجه قرار گرفته است. روشهای مختلفی برای اعمال نانو پوششها وجود دارد همانند فرایند CVD، PVD، سل-ژل و... در این میان روش سل-ژل به دلیل در بر داشتن مزایایی نظیر سهولت کارایی، همگنی و یکنواختی بالای ترکیب شیمیایی از جایگاه ویژه ای در صنعت پوشش دهی بر خوردار است. بنابراین در این مقاله پوشش میانی، چسبده و متخلخل نانو ساختار اکسید تیتانیوم به عنوان مخازن نگهدارنده ممانعت کننده سریومی بوسیله روش سل-ژل تحت فرایند غوطه وری بر روی آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شده و در ادامه یک لایه کاملاً همگن، یکنواخت و فشرده اکسید تیتانیوم بر روی لایه میانی اعمال شده است. سپس خواص ساختاری، مورفولوژی و ترکیب پوشش بوسیله XRD، FESEM و AFM ارزیابی گردیده و خواص خوردگی پوشش نیز در محلول 3.5% NaCl بوسیله روشهای الکتروشیمیایی همانند پلاریزاسیون نافلی و امپدانس ارزیابی شده است. نتایج نشان دهنده همگنی، یکنواختی و عاری از ترک بودن پوشش و کاهش شدت جریان خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ از ۳۶ به ۲۴۴۹ (KOhmcm²) به میزان تقریباً ۶۸ برابر است، که این رفتار می تواند به دلیل تولید هیدروکسید سریوم حاصل از انجام مکانیزم خود ترمیم کنندگی و خروج ممانعت کننده های سریومی از نانو مخازن جهت جلوگیری از ایجاد ترک و رشد آنها باشد.

کلمات کلیدی: پوشش نانو ساختار، اکسید تیتانیوم، ممانعت کننده، سل-ژل، آلومینیوم ۲۰۲۴، رفتار خوردگی.

Investigation Corrosion Behavior of Nanostructured Hybrid Coating Applied by Sol- Gel Method on Al 2024

Ali Shanaghi^{1*}, Hadi Moradi²

¹ Assistant Professor, Materials engineering Department, Faculty of engineering, Malayer University

² Advanced materials institute, Tehran University, Tehran

* Corresponding Author: alishanaghi@gmail.com

Submission: February 14, 2013 Acceptance: August 21, 2013

Abstract

Nanostructured titanium oxide coating due to the optical properties, resistance to oxidation, corrosion, and erosion has become highly regarded. There are different ways for applying nanostructure coating such as CVD, PVD, sol - gel and so on. Among of these methods, the sol - gel method was used more application, due to the ease of having such benefits as efficiency, homogeneity and uniformity of the chemical composition of the coating. So, in this paper, the intermediate coating, adhesive and porous nanostructured titanium oxide, as maintenance reserves cerium inhibitor, applied by sol - gel method on aluminum 2024, after that a layer of homogeneous, uniform and compact titanium oxide applied on the middle layer, then the structural properties, morphology and coating composition were investigated by XRD, FESEM and AFM and corrosion properties of the coatings in 3,5% NaCl solution was measured by electrochemical techniques such as polarization and impedance measured. The results showed homogeneity, uniformity and free crack coating and also improving the corrosion resistance of Al 2024 from ۳۶ to ۲۴۴۹ ($K\Omega cm^2$), about ۶۸ times. These effects can be due to self-healing mechanism of nano cerium inhibitors by releasing and producing cerium hydroxide and finally prevent cracks propagation.

Keywords: Nanostructure Coating, Titanium oxide, Inhibitor, Sol-Gel, Al2024, Corrosion behavior.

۱-مقدمه

پوشش‌های محافظ سطح و مقاوم در برابر خوردگی، هنگامیکه دچار آسیب همانند ترک، خش، حفره و غیره نشده باشند، از سطح فلز محافظت نموده، اما با ایجاد کوچک‌ترین عیب ناشی از جوانه‌زنی و رشد ترک‌های ریز، دیگر قادر به محافظت از سطح نمونه نخواهند بود. برخی از پوشش‌ها همانند پوشش‌های کروماته به دلیل مقاومت به خوردگی بالای ناشی از ایجاد لایه اکسید و یا هیدروکسیدی ایجاد شده بر روی سطح فلز دارای قابلیت خودترمیم‌کنندگی ترک‌های بسیار ریز، حفره‌ها و ... می‌باشند [۱]، اما امروزه استفاده از پوشش‌های کروماته و ترکیبات آن به دلیل سرطان‌زا و مضر بودن این ترکیبات، محدود شده و در حال جایگزین شدن با پوشش‌های جدید همانند پوشش‌های هیبریدی، پلیمری و سرامیکی با قابلیت خودترمیم‌کنندگی می‌باشند. در میان پوشش‌های دارای قابلیت خودترمیم‌کنندگی، پوشش‌های طراحی شده پایه سرامیکی نانوساختار علاوه بر مقاومت سایش و خواص مکانیکی خوب، قابلیت ترمیم نواقص سطحی در حال شروع و یا ترک‌های بسیار ریز را در حین کار بصورت خودکار دارا هستند، همچنین در میان پوشش‌های پایه سرامیکی، پوشش نانو ساختار اکسید تیتانیوم دارای کاربرد بسیار وسیعی می‌باشد که عبارتند از: پوشش‌های ضد انعکاس در سل‌های خورشیدی [۲-۴]، حسگرهای رطوبت [۵-۶]، حسگرهای گازی [۷]، پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی [۸] و غیره. البته قابل ذکر است که با ایجاد پوشش نانوساختار اکسید تیتانیوم تمام خواص مذکور به میزان قابل توجهی بهبود پیدا می‌کند. روش‌های مختلفی برای تولید پوشش نانو ساختار اکسید تیتانیوم وجود دارد، همانند اسپاترینگ، CVD [۹-۱۰]، لیزر پالسی [۱۱] و روش سل-ژل [۱۲-۱۴]. در این میان روش سل-ژل به دلیل کنترل ترکیب شیمیایی در سطح ملکولی و دمای اعمالی پایین نسبت به روش‌های دیگر دارای مزایای ویژه‌ای است، علاوه بر آن میکرو ساختار پوشش همانند سائز حفره‌ها و حجم آنها بوسیله تغییر پارامترهای سل ژل قابل کنترل می‌باشد [۱۵]. مهمترین نکته

در حفاظت از خوردگی فلزات وابسته به دو نوع فصل مشترک می‌باشد: ۱- فصل مشترک بین فلز و پوشش ۲- فصل مشترک بین پوشش و محیط. بنابراین کنترل واکنش بین فصل مشترک‌ها هنگامی که در حد ملکولی انجام پذیرد، می‌تواند تاثیر بالایی در حفاظت از خوردگی ایجاد شده توسط پوشش اعمالی داشته باشد.

در این مقاله پیش ماده آلکوکسیدی، به دلیل در برداشتن خواص فیزیکی و شیمیایی همانند گروه‌های هیدروکربنی با طول زنجیره بالا و قابلیت مخلوط شدن در حد ملکولی، همراه با ممانعت‌کننده معدنی جهت افزایش مقاومت به خوردگی پوشش در فصل مشترک ما بین پوشش و محلول و همچنین ایجاد فیلم عاری از ترک انتخاب گردیده است. به دلیل کاربرد بسیار وسیع آلومینیوم ۲۰۲۴ در صنعت، پوشش لایه نازک نانوساختار اکسید تیتانیوم حاوی ممانعت‌کننده معدنی به منظور بهبود خواص خوردگی بر روی آن اعمال شده و سپس خواص ساختاری پوشش توسط XRD، FESEM و AFM ارزیابی شده و همچنین رفتار خوردگی آن بوسیله منحنی پلاریزاسیون Tafel و امپدانس ارزیابی شده است.

۲-مواد و روش تحقیق

در این مقاله پیش ماده اولیه آلکوکسیدی تترا - بوتیل ارتو تیتانات (TBT) در تهیه محلول سل-ژل استفاده شده است [۱۳]. ابتدا اتانول و اتیل استو استات (EAcAc) در دمای اتاق با نسبت مناسب با هم مخلوط شده، سپس TBT به محلول اضافه شده و محلول به مدت ۳۰ دقیقه به شدت هم زده شده است. در ادامه با استفاده از آب دی یونیزه واکنش‌های آب‌کافت^۱ و چگالش^۲ کنترل گردیده و ممانعت‌کننده معدنی (سریوم حل شده با نسبت مشخص در محلول هیدروکسی سیلسیم) به محلول نهایی اضافه گردیده و در نهایت بوسیله پیرسازی محلول، یک سل پایدار و مناسب پوشش‌دهی تهیه شده است. بعد از آماده سازی سطحی

^۱ Hydrolysis^۲ Condensation

مورد بررسی قرار گرفته، با توجه به ضخامت بسیار کم پوشش اعمالی (حدود ۲ میکرون، ضخامت در هر مرحله پوشش دهی در محدوده ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر) و حضور عوامل ممانعت کننده بصورت ترکیبی در پوشش و همچنین یکنواختی این ترکیبات در سطح پوشش، برای ارزیابی دقیق تر و کاملتر رفتار فازی پوشش، زوایای ورودی مختلف تابش اشعه ایکس همانند سه و نه درجه و حالت نرمال بررسی و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است.

نکته قابل توجه درباره ممانعت کننده معدنی (سریومی)، استفاده از ترکیب آلکوکسیدی تیتانیوم به همراه ترکیب هیدروکسی سیلیسیم است، که در این حالت ممانعت کننده سریومی با ترکیب آلکوکسیدی تیتانیومی وارد واکنش شده و در داخل حلقه‌های آن محبوس گردیده و سپس در ادامه به دلیل حضور گروه هیدروکسی سیلیسیم در محلول کاملاً احاطه گردیده و از محیط اطراف جدا می‌گردد، البته این حلقه‌های ایجاد شده دارای ارتباط زنجیره‌ای با حلقه‌های اطراف خود هستند، در نتیجه بطور یکنواخت و همگن در محلول و همچنین پوشش اعمالی پخش شده‌اند [۱۶-۱۸].

بنابراین همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد، فازهای ناشی از واکنش ممانعت کننده سریومی با ترکیبات تیتانیومی مطابق با استاندارد JCPDS 12-0477 در زوایای 2θ برابر با ۲۸.۹۷ و ۳۳.۶۱ مشاهده گردیده [۱۹] و فازهای مربوط به واکنش تری متوکسی سیلان و سریوم نیز در زوایای 2θ برابر با ۲۵.۶۱ و ۲۸.۵۱ مشاهده گردیده‌اند [۲۰-۲۱]، همچنین فاز اکسید تیتانیوم مطابق با استاندارد JCPDS 49-1433 در شکل ۱-الف مشاهده شده است. در زوایای تابش ۳ درجه (شکل ۱-الف) تنها فازهای مربوط به واکنش مابین ترکیب آلکوکسیدی تیتانیوم و سریوم (Ce_2TiO_5) و واکنش هیدروکسی سیلیسیم و سریوم (Ce_2SiO_5)، مربوط به حلقه‌های هیدروکسی احاطه کننده ممانعت کننده سریومی مشاهده گردیده و با افزایش عمق نفوذ در زاویه تابش ۹ درجه، شدت فازهای مربوط به واکنش مابین ترکیب آلکوکسیدی تیتانیوم و سریوم (Ce_2TiO_5) افزایش یافته، تمام فازهای ذکر شده بطور خلاصه در شکل ۱-ب نشان داده شده است.

نمونه‌ها (سمباده زنی)، پولیش کاری و تمیزکاری آلتراسونیک در استون و الکل)، پوشش سرامیکی حاوی ممانعت کننده معدنی بوسیله روش غوطه‌وری و با سرعت ۱۴۰ میلی متر بر دقیقه بر روی زیر لایه آلومینیومی ۲۰۲۴ اعمال شده و بعد از خشک شدن طبیعی در جریان هوای اتاق، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار داده شده‌اند. این مراحل چندین بار تکرار شده تا ضخامت مورد نظر حاصل گردد. در مرحله نهایی به منظور حذف ترکیبات آلی باقیمانده، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند.

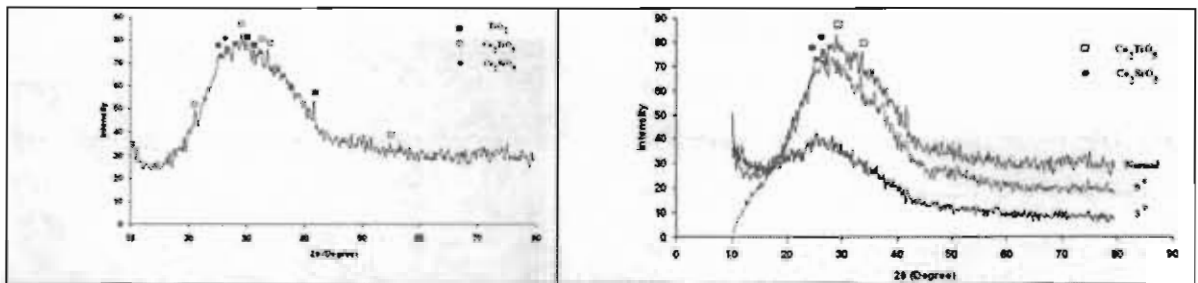
خواص فازی و ساختاری پوشش نانو ساختار اکسید تیتانیوم-ممانعت کننده، بوسیله تفرق اشعه ایکس (GIXRD) با اشعه ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ Cu Ka radiation) از زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه با زوایای ورودی ۳، ۹ درجه و نرمال، تصاویر FESEM و AFM ارزیابی شده است. همچنین رفتار خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ پوشش داده شده و بدون پوشش مطابق استاندارد ASTM G59 توسط منحنی‌های پلاریزاسیون و امپدانس در سل شامل سه الکتروود کاری، مرجع، کمکی و حاوی ۲۵۰ mL محلول ۳.۵ درصد NaCl در دمای ۲۷ درجه سلسیوس با استفاده از پتانسیو استات EG&G Instruments Inc, model 273 بررسی شده است.

البته قبل از اندازه‌گیری خواص الکتروشیمیایی، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در محلول ۳.۵ درصد NaCl به منظور پایدار شدن، نگهداری شده‌اند. منحنی امپدانس نیز در محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل مدار باز بدست آمده و سپس داده‌های بدست آمده بوسیله نرم افزار Power suit و برنامه Zview مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند.

۳- نتایج و بحث

رفتار فازی و ساختار کریستالی پوشش سرامیکی اکسید تیتانیوم حاوی ممانعت کننده سریومی توسط روش GIXRD

^۱. Grazing Incidence X-Ray Diffraction

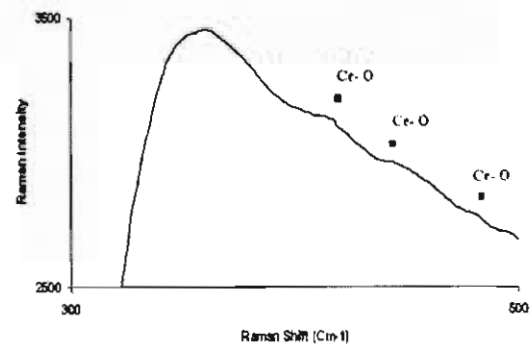
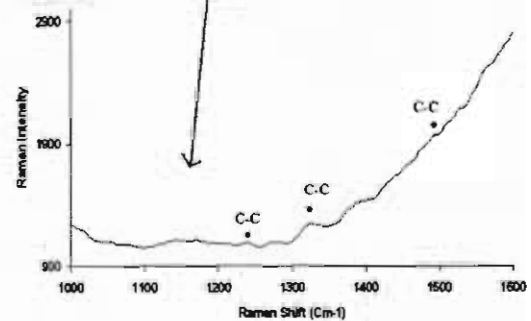
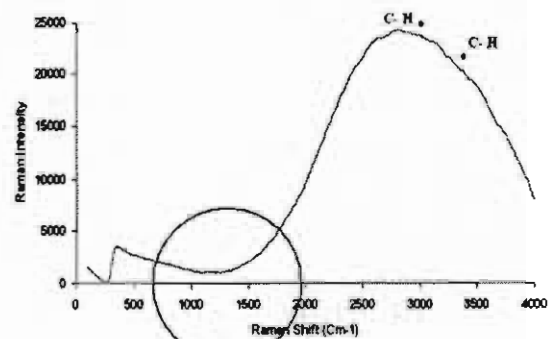


شکل ۱- نمودار GIXRD پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی ممانعت کننده سریومی، الف) سه زاویه مختلف ۳ و ۹ درجه و حالت نرمال و ب) حالت نرمال.

همچنین در شکل ۲- الف منحنی رامان پوشش خود ترمیم کننده پایه تیتانیومی حاوی سریوم کپسوله در محدوده ۲۰۰ تا ۴۰۰۰ (Cm⁻¹) نشان داده شده، در این شکل نقاط مشخص شده بیانگر حضور پیوندهای حلقه‌ای و زنجیره‌های (C-C و C-H)، ناشی از واکنش گروه‌های آلی پایه تیتانیومی و عامل هیبریدی (تری متوکسی سیلان) می‌باشند [۲۲-۲۳]، که نشان دهنده کپسوله شدن عامل خود ترمیم کننده معدنی (سریوم) هستند. البته قابل ذکر است که با توجه محدوده رامان در طول موج ۳۰۰ تا ۵۰۰ (Cm⁻¹) پیوند سریوم با اکسیژن موجود در ترکیبات آلی (Ce-O) اثبات شده [۲۴]، که در شکل ۲- ب منحنی رامان پوشش خود ترمیم کننده قابل ملاحظه است.

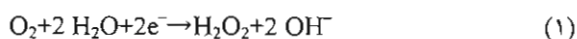
بنابراین حضور ترکیبات تیتانیوم-سریوم در پوشش (Ce₂TiO₅) و همچنین واکنش هیدروکسی سیلیسیم با سریوم (Ce₂SiO₅) بیانگر انجام کامل واکنش آب کافت (هیدرولیز) و چگالش (کندانسیون) در فرایند سل-ژل و در نتیجه همگنی و یکنواختی مواد سریومی در محلول پوشش دهی و در نهایت پوشش سرامیکی است، زیرا یکی از نکات مهم در اعمال پوشش‌های مقاوم به خوردگی حاوی ممانعت کننده، همگنی و یکنواختی پخش عوامل ممانعت کننده در پوشش نهایی است، که در این مقاله ایجاد یک محلول کاملاً همگن، شفاف و پایدار تایید کننده این موضوع می‌باشد.

در شکل ۳- الف تصویر FESEM بیانگر همگنی و یکنواختی پوشش نانو ساختار هیبریدی حاوی نانو مخازن شامل مواد ممانعت کننده، با ضخامت بسیار کم پوشش در حدود ۲۰۰ نانومتر (شکل ۳- ب) است.



شکل ۲- منحنی رامان پوشش خود ترمیم کننده پایه تیتانیومی حاوی سریوم کپسوله شده، الف) در محدوده ۲۰۰ تا ۴۰۰۰ (Cm⁻¹) و ب) در محدوده ۲۰۰ تا ۵۰۰ (Cm⁻¹).

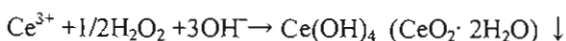
فلزی Al_2CuMg به عنوان مراکز بسیار فعال در انجام واکنشهای خوردگی ضروری است، بطوریکه این نقاط، بسیار فعال جهت احیا اکسیژن در محیطهای خورنده حاوی رطوبت و یون کلر مطابق با رابطه ۱ هستند، که با فراهم نمودن یون هیدروکسید منجر به ایجاد ترکیبات هیدروکسیدی و یا اکسیدی می گردند [۲۵].



در واقع ممانعت کننده های سریومی در حین تماس با نواقص همانند ترکها و حفره ها، از حالت حلقه ای بودن و زنجیره ای خارج شده و شروع به انجام واکنش با اکسیژن و رطوبت محیط و پر کردن نواقص نموده اند و در نهایت ترکها و نواقص سطحی موجود در پوشش سرامیکی راکاهش می دهند. تغییر رنگ مشاهده شده در بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر در محل اتصال دو دیواره ترک، بیانگر تشکیل ترکیبات متفاوت با زمینه است، همچنین واکنشهای مورد نظر جهت ایجاد ترکیبات هیدروکسیدی و یا اکسیدی سریوم در محل نواقص و در نهایت پر کردن نواقص و ترمیم آنها در روابط ۲ و ۳ نشان داده شده است [۲۵].



(۳)



بنابراین مکانیزم کاهش ترکها در پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی مواد خود ترمیم کننده معدنی (سریوم) وابسته به سرعت اکسیداسیون و رشد محصولات اکسیدی و هیدروکسیدی حاصل از تماس مواد ممانعت کننده سریومی با محیط (در اثر حضور نواقص همانند ترک و حفره) می باشد، که به تدریج نواقص را محو می نمایند.

در شکل ۴ تصویر AFM پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی ممانعت کننده سریومی نشان داده شده که بیانگر همگنی و یکنواختی و همچنین جهت دار بودن پوشش است. جهت دار بودن پوششهای سرامیکی حاوی سریوم می تواند دارای ۲ مزیت باشد، که عبارتند از:



شکل ۳- تصاویر FESEM پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی ممانعت کننده سریومی، الف) ساختار کاملاً همگن و یکنواخت پوشش در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر، ب) ضخامت پوشش خود ترمیم کننده، ج) نمایی از عملکرد عامل ممانعت کننده سریومی

در شکل ۳- ج نمایی از مکانیزم ترمیم کنندگی ممانعت کننده در پوشش پایه تیتانیومی حاوی سریوم نشان داده شده، مطابق مقالات و تحقیقات انجام شده در این زمینه، هنگام بررسی مکانیزم خود ترمیم کنندگی پوشش اعمال شده بر روی آلومینیوم ۲۰۲۴، توجه به حضور فازهای بین

۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵٪ NaCl نشان می‌دهد و نتایج آن بصورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده است. شکل ۵-الف، بیانگر ایجاد یک لایه سرامیکی روئین (Passive) همراه با کاهش نواقص سطحی در سطح زیر لایه آلومینیومی است.

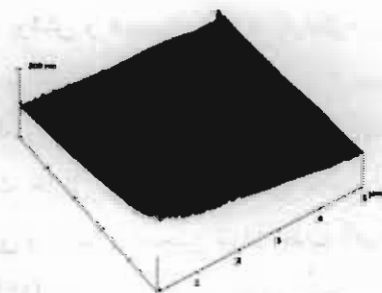
ثابت ماندن شدت جریان خوردگی در محدوده پتانسیلی ۶۰۰- میلی ولت تا ۳۰۰ میلی ولت می‌تواند ناشی از خروج مواد ممانعت کننده از زنجیره‌ها و واکنش آنها با مواد موجود در نواقص بوده که منجر به ایجاد یک لایه نازک در سطح نواقص و تشکیل یک لایه روئین در سنجی پلاریزاسیون گردیده است.

در واقع نفوذ یون کلر محلول ۳.۵ درصد NaCl در پوشش سرامیکی منجر به ایجاد نواقص و ترکهای سطحی در سطح پوشش و آزاد شدن و شکستن پیوندهای سریومی و تشکیل ترکیبات سریومی گردیده، که در نهایت باعث بهبود نواحی صدمه دیده و ترمیم آنها گردیده است. بطوریکه مطابق شکل ۵، منحنی پلاریزاسیون نمونه دارای پوشش خودترمیم کننده حتی بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول نمک طعام، دارای پتانسیل خوردگی مثبت تر (۵۹۳- میلی ولت) و شدت جریان خوردگی به مراتب کمتر ($7.34 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$) در مقایسه با نمونه بدون پوشش آلومینیومی که به مدت ۱ و ۹۶ ساعت در محلول نمک طعام غوطه‌ور بوده، می‌باشد.

الف) به دلیل بافت پوشش، رشد نواقص در جهت‌های دیگر به سختی صورت می‌پذیرد.

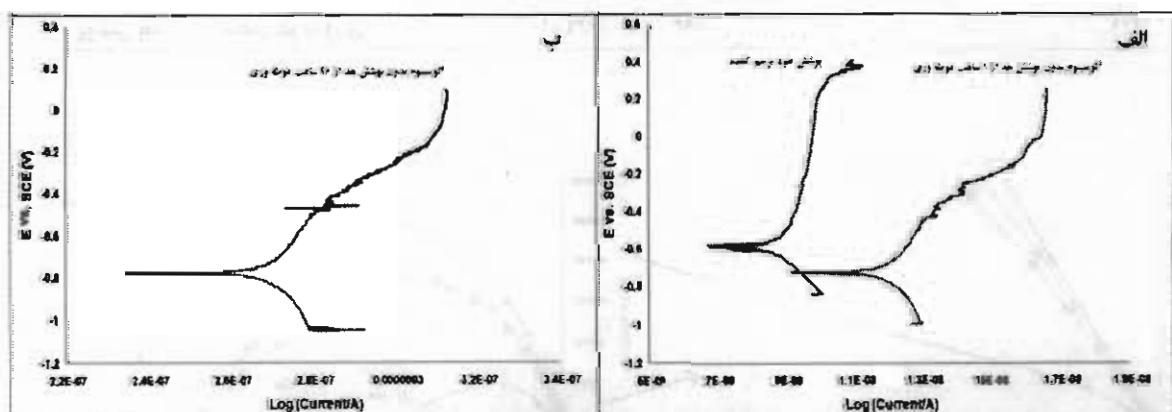
ب) به دلیل تسهیل خارج شدن سریوم‌های موجود در حلقه‌های هیدروکسی سیلیسیم و تیتانیوم، نواقص موجود در جهت بافت پوشش نیز سریعاً بهبود می‌یابند [۲۵].

بنابراین مطابق با مزیت‌های ذکر شده، احتمال حضور ترک، نواقص و رشد آنها در جهت‌های دیگر به سختی صورت می‌پذیرد و همچنین به دلیل حضور کاملاً همگن و یکنواخت ترکیبات سریومی در پوشش سرامیکی، قابلیت کاهش نواقص در تمام جهات یکسان است و مواد ممانعت کننده قادر خواهند بود که از ایجاد ترکها و حفره‌ها در جهات مختلف جلوگیری نمایند.



شکل ۴- تصویر AFM پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی ممانعت کننده سریومی.

شکل ۵ منحنی پلاریزاسیون پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی سریوم بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری و سنجی پلاریزاسیون نمونه آلومینیومی بدون پوشش بعد از ۱ و



شکل ۵- منحنی پلاریزاسیون، الف) پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی حاوی سریوم اعمال شده بر روی زیر لایه آلومینیومی بعد از ۹۶ ساعت و نمونه آلومینیومی بدون پوشش بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد NaCl، ب) نمونه آلومینیومی بدون پوشش بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد NaCl.

شده و در زمان ۹۶ ساعت، بزرگ تر شدن حلقه امپدانس به دلیل تشکیل یک لایه نازک در سطح نواقص ادامه یافته است.

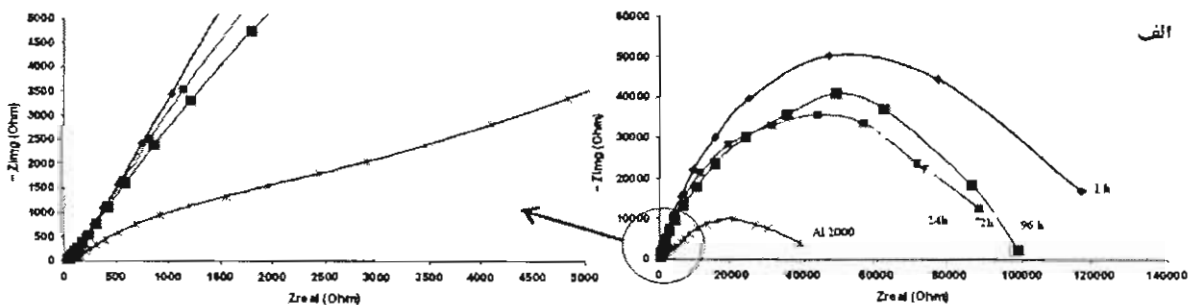
بطور کلی رفتار خوردگی پوشش خود ترمیم کننده در زمانهای مختلف غوطه‌وری بصورت مدارهای معادل در شکل ۷ توصیف شده و نتایج حاصل از آنالیز پارامترهای الکتروشیمیایی بصورت خلاصه در جدول ۲ آورده شده است. در مدار معادل R_p مقاومت محلول در تماس با سطح پوشش خود ترمیم کننده، R_{coat} و CPE_{coat} به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی پوشش خود ترمیم کننده، R_{oxide} و CPE_{oxide} به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی محصولات ناشی از انجام واکنشهای مواد خود ترمیم کننده در محل ترکها و نواقص سطح پوشش و همچنین اکسید آلومینیوم مربوط به نمونه بدون پوشش، و در نهایت R_{dl} و C_{dl} به ترتیب مقاومت لایه دوگانه و ظرفیت لایه دوگانه می‌باشند. مقدار مقاومت و ظرفیت خازنی هر نمونه وابسته به درصد نواقص همانند تخلخل و ترکها و همچنین میزان جذب آب توسط پوشش است [۱۶]

البته قابل ذکر است که پوشش اکسید تیتانیوم به تنهایی قادر به ایجاد لایه روئین نمی باشد، زیرا فرایند سل-ژل مستعد به ایجاد ترک و نواقص سطحی است، بنابراین لایه روئین ایجاد شده، می تواند در اثر فعل و انفعالات انجام شده در اثر حضور و آزاد شدن سربوم باشد، همچنین حرکت پتانسیل خوردگی از ۷۷۸- به ۵۹۳- میلی ولت، احتمال افزایش واکنش رابطه ۱ و پیرو آن افزایش واکنشهای رابطه ۲ و ۳ و در نهایت ایجاد ترکیبات اکسیدی و هیدروکسیدی جهت ترمیم نواقص سطحی را در بر دارد.

در شکل ۶ منحنی امپدانس پوشش خود ترمیم کننده و نمونه آلومینیومی ۲۰۲۴ بدون پوشش در زمانهای مختلف غوطه‌وری نشان داده شده، که بیانگر بهبود مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده در مقایسه با نمونه بدون پوشش است، اما با گذشت زمان به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول نمک طعام، مقاومت پوشش خود ترمیم کننده کاهش یافته، با این حال از این مرحله به بعد با شروع واکنشهای خود ترمیم کنندگی و خروج سربوم از نانو مخازن، حلقه امپدانس در مدت زمان ۷۲ ساعت بزرگ تر

جدول ۱- فاکتورهای موثر بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون.

نمونه	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p ($K\Omega cm^2$)
نمونه آلومینیومی بدون پوشش بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری	1.14×10^{-8}	-۷۲۸	۶۵	۵۴	۱۱۲۴
نمونه آلومینیومی بدون پوشش بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری	2.82×10^{-7}	-۷۷۸	۵۱	۴۳	۳۶
پوشش بعد از ۹۶ ساعت غوطه‌وری	7.34×10^{-9}	-۵۹۳	۱۰۸	۶۷	۲۴۴۹



شکل ۶- منحنی امپدانس نمونه حاوی پوشش خود ترمیم کننده پایه تیتانیومی حاوی سربوم اعمال شده و نمونه آلومینیومی ۲۰۲۴ بدون پوشش در زمانهای مختلف ۱، ۲۴، ۷۲ و ۹۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد NaCl.

جدول ۲- نتایج حاصل از آنالیز پارامترهای الکتروشیمیایی مدارهای معادل پوشش خود ترمیم کننده پایه تیتانیومی

زمان	نمونه	غوطه وری (h)	R_s ($\Omega \text{ Cm}^2$)	R_{coat} ($k\Omega \text{ Cm}^2$)	CPE_{coat} ($\mu\text{F Cm}^{-2}$)	n_c	R_{oxide} ($k\Omega \text{ Cm}^2$)	CPE_{oxide} ($\mu\text{F Cm}^{-2}$)	n_{oxide}	C_{dl} ($\mu\text{F/cm}^2$)	R_{pol} ($k\Omega \text{ Cm}^2$)
۱	آلومینیوم ۲۰۲۴	۱	۵۱				۴۱	۳.۶۷۱	۰.۷۸	۱.۷۳۵	۳.۱۴۸
۱		۱	۱۲۱	۱۸۷	۲۷.۰۲	۰.۹۱	۲۲۳	۳.۵۶	۰.۸۲		
۲۴	پوشش حاوی	۲۴	۱۲۳	۲۴	۲.۵	۰.۷۸	۴۱	۰.۸	۰.۸۹	۱.۰۳	۶۹.۲۱
۷۲	ممانعت کننده	۷۲	۱۱۴	۳۲	۳.۷	۰.۷۸	۵۷	۱.۲	۰.۹۱	۱.۰۱	۷۹.۵۸
۹۶	سریومی	۹۶	۱۱۹	۶۸.۳	۷.۴۶	۰.۸۴	۱۸۹	۲.۳۷	۰.۹۳		

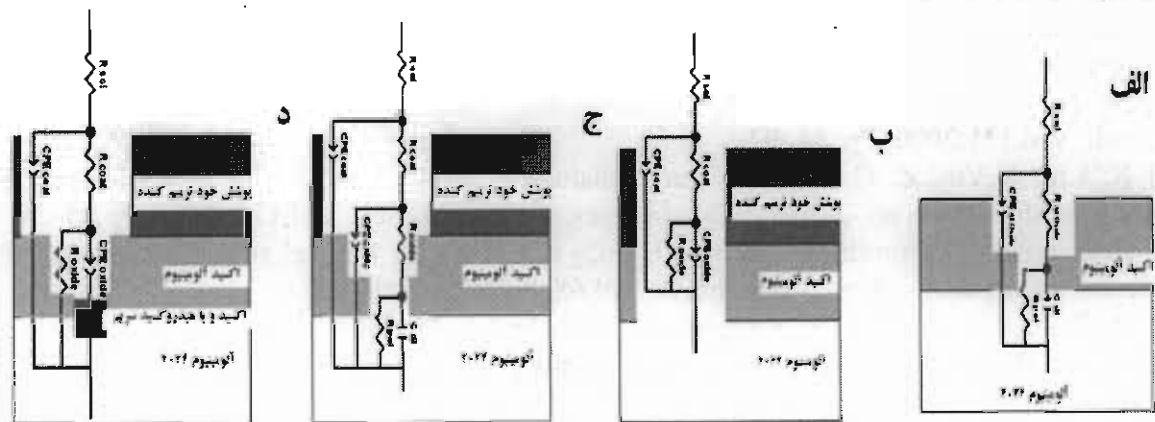
پوشش با ابعادی در حدود میکرو همانند ترکهای سطحی و حفره‌ها می باشد، با گذشت زمان تا ۲۴ و ۷۲ ساعت، نشان داده شده در شکل ۷-ج سرعت انجام واکنشهای خوردگی ناشی از حضور یونهای کلر موجود در محلول نیز افزایش یافته، سپس در ادامه با گذشت ۹۶ ساعت غوطه وری، مدار معادل نشان داده شده در شکل ۷-د، سرعت انجام واکنشهای خود ترمیم کنندگی در محل نواقص نسبت به واکنشهای خوردگی افزایش یافته، نواقص ترمیم گشته و در نهایت منجر به ایجاد یک پوشش عاری از نواقص گردیده است.

۴- نتیجه گیری

حضور ترکیبات Ce_2SiO_5 و Ce_2TiO_5 در پوشش بیانگر انجام کامل واکنش آب کافت و چگالش محلول پوشش دهی و در نهایت توزیع و پخش کاملاً همگن و یکنواخت ممانعت کننده سریومی در پوشش سرامیکی پایه تیتانیومی است.

مطابق نتایج جدول ۲، مقاومت و ظرفیت خازنی پوشش بعد از گذشت ۱ ساعت غوطه وری در محلول ۳.۵ درصد NaCl ، تا زمان ۲۴ ساعت غوطه وری دارای روند کاهشی است و سپس روند افزایشی پیدا نموده و به بیشترین مقدار خود در زمان ۷۲ ساعت رسیده است، دلیل این امر می تواند ناشی از خروج ممانعت کننده سریومی در نواقص و انجام واکنشها و سپس ایجاد محصولات اکسیدی و هیدروکسیدی در نواقص پوشش باشد [۱۶].

در شکل ۷- الف مدار معادل نمونه آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش، بیانگر حضور لایه اکسیدی آلومینیوم و شکسته شدن این لایه پسو در حضور یون کلر و انجام واکنشهای خوردگی در نواقص سطحی است، همانطور که در شکل ۷-ب مشاهده گردیده، مدار معادل پوشش بعد از ۱ ساعت غوطه وری در محلول ۳.۵ درصد NaCl بیانگر شروع واکنشهای خود ترمیم کنندگی در محل نواقص موجود در



شکل ۷- مدار معادل الف) نمونه آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش بعد از ۱ ساعت غوطه وری در محلول ۳.۵ درصد نمک طعام، و مدار معادل نمونه دارای پوشش خود ترمیم کننده پایه تیتانیومی در زمانهای مختلف غوطه وری (ب) ۱ ساعت، (ج) ۲۴ و ۷۲ ساعت و (د) ۹۶ ساعت.

زنجیره‌ای و ایجاد یک لایه نازک در سطح نواقص منجر به تشکیل یک لایه پسیو شده است. اعمال پوشش خود ترمیم کننده منجر به بهبود عالی مقاومت به خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ در محلول ۳.۵ درصد نمک طعام از ۳۶ به ۲۴۴۹ (KOhmcm^2) به میزان تقریباً ۶۸ برابر گردیده است.

گسترده‌گی و پهن شدن منحنی‌های XRD پوشش حاوی سریوم دلالت بر نانو ساختار بودن، همگنی و یکنواختی ساختار پوشش در مقیاس نانومتری می‌باشد. پوشش خود ترمیم کننده در حین تماس با نواقص سطحی همانند ترک‌ها و حفره‌ها، با خروج سریوم از حلقه‌های

مراجع

- [1] S.M.A. Hosseini, A.H. Jafari, E. Jamalizadeh, Self-healing corrosion protection by nanostructure sol-gel impregnated with propargyl alcohol, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, Pp. 7207–7213.
- [2] N. Bonini, M. C. Carotta, A. Chiorini, et al., Doping of a nanostructured titania thick film: structural and electrical investigations, *Sens. Actuators B: Chem.*, Vol.68, 2000, Pp. 274–280.
- [3] T. Ivanova, A. Harizanova, M. Surtchev, and Z. Nenova, Investigation of sol-gel derived thin films of titanium dioxide doped with vanadium oxide, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol 76, 2003, Pp.591–598.
- [4] V. P. S. Perera, P. V. V. Jayaweera, P. K. D. D. P. Pitigala, et al., Construction of a photovoltaic device by deposition of thin films of the conducting polymer polythiocyanogen, *Synth. Met.*, Vol. 143,2004, Pp. 283–287.
- [5] R. Fretwell and P. Douglas, An active, robust, and transparent nanocrystalline anatase TiO_2 thin film—preparation, characterization, and the kinetics of photodegradation of model pollutants, *J. Photochem. Photobrol. A: Chem.*, Vol.143, 2001, Pp.229–240.
- [6] W. P. Tai and J. H. Oh, Fabrication and humidity sensing properties of nanostructured $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ thin films, *Sens. Actuators B: Chem.*, Vol.85, 2002, Pp.154–157.
- [7] M. I. Baraton and L. Merhari, Surface chemistry of TiO_2 nanoparticles: influence on electrical and gas sensing properties, *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol.24,2004, Pp. 1399–1404.
- [8] G. X. Shen, Y. C. Chen, and C. J. Lin, Corrosion protection of 316L stainless steel by a TiO_2 nanoparticle coating prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, Vol.489, 2005, Pp.130–136.
- [9] A.Tuan ,M.Yoon ,V.Medvedev ,Y.Ma,J.W.Rogres Jr., Interface control in the chemical vapor deposition of titanium dioxide on silicon(100), *Thin Solid Films*, Vol. 377-378, 2000, Pp. 766-771.
- [10] B. C. Kang, S. B. Lee, and J. H. Boo, Growth of TiO_2 thin films on Si (100) substrates using single molecular precursors by metal-organic chemical-vapor deposition, *Surf. Coat. Technol.*, Vol.131,2000, Pp. 88–92.
- [11] X. Liu, J. Yin, Z. G. Liu, Structural characterization of TiO_2 thin films prepared by pulsed laser deposition on GaAs (100) substrates, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.174, 2001, Pp.35–39.
- [12] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, TiO_2 thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications, *Sens. Actuators B*, Vol.68, 2006, Pp.189–196.
- [13] A. Shanaghi, A. SabourRouhaghdam, T. Shahrabi, M. Aliofkhazrai, Study of Sol-gel Method for Preparation TiO_2 Nanoparticle Coating for Corrosion Protection, *Mater. Sci.*, Vol.44, 2007, Pp. 233-247.
- [14] A. Shanaghi, A. SabourRouhaghdam, T. Shahrabi, M. Aliofkhazraei, Corrosion Protection of Mild Steel by Applying TiO_2 Nanoparticle Coating via Sol-Gel Method, *Protec. Metals Phys. Chem. Surf.*, Vol.45, 2009, Pp.305-311.

- [15] C. J. Brinker and G. W. Schere, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Sol-Gel Science, Academic Press, New York, 1990.
- [16] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, R. Serra, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability, *Prog. Org. Coat.*, Vol. 58, 2007, Pp. 127-135.
- [17] N.C. Rosero-Navarro, M. Curioni, Y. Castro, M. Aparicio, G.E. Thompson, A. Durán, Glass-like Ce_xO_y sol-gel coatings for corrosion protection of aluminium and magnesium alloys, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, 2011, Pp. 257-264.
- [18] M. Huang, H. Zhang, J. Yang, Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings, *Corrosion Science*, 2012, in press.
- [19] T. Kidchob, L. Malfatti, D. Marongiu, S. Enzo, P. Innocenzi, Formation of cerium titanate, $CeTi_2O_6$, in sol-gel films studied by XRD and FAR infrared spectroscopy, *J Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol.52, 2009, Pp. 356-361.
- [20] A. Cuneyt Tas, M. Akinc, Phase Relations in the System $Ce_2O_3-Ce_2Si_2O_7$ in the Temperature Range 11 50" to 1970°C in Reducing and Inert Atmospheres, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.77, 1994, Pp. 2953-2960.
- [21] S. Zec, S. Bošković, Ž. Bogdanov, N. Popović, Low temperature $Ce_2Si_2O_7$ polymorph formed by mechanical activation, *Mater. Chem. and Phys.*, Vol. 95, 2006, Pp. 150-153.
- [22] V. V. Ganbavle, U. K.H. Bangi, S. S. Lathe, S. A. Mahadik, A. Venkateswara Rao, Self-cleaning silica coatings on glass by single step sol-gel route, *Surf. Coat. Technol.*, 205, 2011, Pp. 5338-5344.
- [23] F. X. Liu, K. L. Yao, Z. L. Liu, Raman spectroscopy of a-C:H:N films deposited using ECR-CVD with mixed gas, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, 2007, Pp. 6957-6962.
- [24] A. Banerji, V. Grover, V. Sathe, S.K. Deb, A.K. Tyagi, $CeO_2-Gd_2O_3$ system: Unraveling of microscopic features by Raman spectroscopy, *Solid State Commun.*, Vol. 149, 2009, Pp. 1689-1692.
- [25] 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.*, Vol. 63, 2008, Pp. 352-360.