تولید و بررسی رفتار خوردگی پوشش اکسیدهای فلزی مخلوط $Al_2O_3/MgO/TiO_2$ به روش سل- ژل روی زیرلایه آلومینیم

زهرا انصاری*[۱]، مصطفی علیزاده[۱و۲] و عباس صادق‌زاده عطار[۳]

۱- گروه مهندسی مواد، دانشکده علوم و فن‌آوری‌های نوین، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فن‌آوری پیشرفته، کرمان

۲- گروه فلزات، پژوهشکده مهندسی مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فن‌آوری پیشرفته، کرمان

۳- گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۸/۹- دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۱۲/۱۴)

چکیده – در این پژوهش، اکسیدهای فلزی مخلوط $Al_2O_3/MgO/TiO_2$ با استفاده از فرایند سل- ژل با دو نسبت مولی Al/Mg/Ti، ۵:۱:۳ و ۳:۴ :۲/۵ بر روی زیرلایه آلومینیم AA1100 پوشش داده شد. مورفولوژی سطح، تحلیل فازی و رفتار خوردگی پوشش با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تفرق اشعه ایکس (XRD) و اندازه‌گیری‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول 3.5 wt% NaCl مورد ارزیابی قرار گرفت. رفتار گرمایی، نوع پیوندها و گروه‌های عاملی نمونه‌های پوشش یافته به‌ترتیب توسط تحلیل گرمایی TG-DTA و آزمون طیف‌نگاری مادون قرمز (FTIR) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که عملیات گرمایی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد باعث افزایش تخلخل و ترک پوشش شده و در نهایت باعث کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود. بهترین مقاومت به خوردگی برای نمونه پوشش یافته با نسبت مولی Al/Mg/Ti برابر با ۵:۱:۳ و بدون عملیات گرمایی به‌دست آمد. ساختار این نمونه غیربلوری بوده و عملیات گرمایی باعث بلوری شدن و کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود.

واژگان کلیدی : پوشش اکسیدهای فلزی مخلوط، فرایند سل- ژل، رفتار خوردگی

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: z.ansari64@gmail.com

Synthesis and Evaluation of Corrosion Behavior of $Al_2O_3/MgO/TiO_2$ Mixed-Metal Oxides Coating by Sol-Gel Method on Al Substrate

Z. Ansari[1*], M. Alizadeh[1,2] and A. Sadeghzadeh Attar[3]

1- Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Science and Modern Technology, Graduate University of Advanced Technology, Iran

2- Department of Metals, Institute of Materials Science and Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Iran

3- Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Kashan, Iran

Abstract: ***In this study, mixed metal oxides $Al_2O_3/MgO/TiO_2$ coatings with Al/Mg/Ti ratios of 5:1:3 and 2.5:3:4 were coated on AA1100 aluminum by sol-gel method. The surface morphology, phase analysis and the corrosion behavior of the $Al_2O_3/MgO/TiO_2$ coatings were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and electrochemical impedance spectroscopy measurements (EIS) in 3.5 wt.% NaCl solution. The thermal behaviors, the bonds configuration, and functional groups of the coated samples were studied by thermo-gravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), respectively. The results demonstrated that heat treatment at 450 °C caused an increase in porosity and coating cracking, finally leading to the decrease of corrosion resistance. The best corrosion resistance was achieved for the sample with Al/Mg/Ti molar ratio of 5:1:3 without any heat treatment. The structure of this sample was amorphous, and heat treatment resulted in crystallization and decrease of the corrosion resistance.***

Keywords: ***Mixed metal oxides coating, Sol-gel method, Corrosion behavior***

۱- مقدمه

فلزاتی مانند آهن، آلومینیم، مس، منیزیم و سایر آلیاژها در هزاران ساختار صنعتی مثل سازه‌های دریایی، هواپیما، نیروگاه‌ها و غیره استفاده می‌شوند. در حالی‌که این فلزات به‌دلیل ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی خود مثل استحکام و سختی بالا مفیداند، در عین حال بسیار مستعد به خوردگی در محیط‌های مختلف هستند، به‌عنوان مثال آلومینیم با داشتن لایه پسیو Al_2O_3 در محیط‌های خورنده حاوی یون کلراید به‌شدت دچار خوردگی می‌شود [۱]. یکی از راه‌های جلوگیری از خوردگی فلزات، اعمال پوشش اکسیدهای فلزی مخلوط است. اکسیدهای فلزی مخلوط با مورفولوژی خاص و پایداری گرمایی بالا در زمینه‌هایی مانند حس‌گرها، علوم پزشکی، الکترونیک، سرامیک‌ها، تبدیل انرژی و پوشش‌های سطحی مقاوم به خوردگی کاربردهای زیادی دارند [۲و۳]. $SnO_2–RuO_2–IrO_2$ [۴]، $TiO_2–ZrO_2$ [۵]، PdO/SnO_2 [۶]، TiO_2/SiO_2 [۷]، TiO_2/Al_2O_3 [۸]، از جمله پوشش‌های اکسید فلزی مخلوط تولید شده در سال‌های اخیر اند. این پوشش‌های اکسیدی را می‌توان به روش‌های مختلف از قبیل رسوب فیزیکی بخار [۹]، رسوب شیمیایی بخار [۱۰]، رسوب الکتروشیمیایی، پاشش پلاسما [۹] و سل- ژل اعمال کرد. از میان این روش‌ها، تکنیک سل- ژل روشی کم هزینه با دمای پایین است که برای تولید لایه‌های متراکم و یکنواخت روی زیرلایه فلزی استفاده می‌شود. مزایای دیگر پوشش‌دهی به روش سل- ژل نسبت به سایر روش‌های پوشش‌دهی یاد شده، سادگی روش، انعطاف‌پذیر بودن، دمای پایین واکنش، سرمایه‌گذاری کم و بازده بالا، خواص همگن و یکنواخت محصول و کنترل آسان پارامترهای مؤثر بر آن است [۵ و ۱۱و۱۲]. در تولید سل- ژل اکسیدهای فلزی مخلوط از آلکوکسیدهای فلزی به‌عنوان پیش ماده استفاده می‌شود و آماده‌سازی محلول پوشش‌دهی براساس اصول واکنش‌های هیدرولیز و تراکم در یک محلول الکلی صورت می‌پذیرد. خواص ساختاری اکسیدهای فلزی مخلوط به‌شدت وابسته به شرایط تولید، ماهیت و ترکیب پیش ماده‌های آلکوکسیدی، حلال، عامل چگالنده، هیدرولیز و شرایط ژلاسیون است [۱ ، ۱۳و۱۴]. از جمله پوشش‌هایی که به روش سل- ژل می‌توان

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ ۱۱۰۰ آلومینیوم مورد استفاده در این مطالعه (درصد وزنی)

آلومینیم	منیزیم	منگنز	مس	آهن	روی	تیتانیم	نیکل	سیلیسیم
۹۹/۱۴۶۴	۰/۰۶۹	۰/۰۲۲	۰/۰۱۲۶	۰/۵۵۱	۰/۰۱	۰/۰۰۵	۰/۰۰۱	۰/۱۸۳

روی زیرلایه آلومینیم اعمال کرد، پوشش‌های اکسید فلزی و هیبریدی آلی- معدنی است [۱]. پوشش‌های اکسیدی سل- ژل مانند سیلیکا [۱۵] و سیلیکا-زیرکونیا [۱۶] روی زیرلایه آلومینیم و تیتانیا- سریا [۱۷] و سیلیکا- تیتانیا [۱۸] روی دیگر زیرلایه‌های فلزی، خواص حفاظتی عالی، پایداری شیمیایی و مقاومت به خوردگی بالایی در محیط‌های خورنده از خود نشان می‌دهند.

هدف از این مطالعه، تولید پوشش اکسیدهای فلزی مخلوط $Al_2O_3/MgO/TiO_2$ به روش سل- ژل روی زیرلایه آلومینیم و بررسی اثر نسبت مولی واکنشگرها و عملیات گرمایی روی عملکرد خوردگی این پوشش در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد است.

۲- روش آزمایشگاهی

۲-۱- آماده‌سازی زیرلایه آلومینیم AA1100

نمونه‌های مورد استفاده در این مطالعه از آلومینیم ۱۱۰۰ با ترکیب شیمیایی مطابق با جدول (۱) و با ابعاد ۰/۳ × ۱/۳ × ۳ سانتی‌مترمکعب تهیه شدند. برای به‌دست آوردن سطحی صاف و مناسب برای چسبندگی بهتر پوشش، سطح نمونه‌های آلومینیم با سنباده ۴۰۰۰ پرداخت شد. پس از صاف و یکنواخت شدن سطح، نمونه‌ها شسته و خشک شدند. در مرحله بعد، نمونه‌ها به‌مدت ده دقیقه در حمام اولتراسونیک با محلول NaOH ۱۰ درصد قرار گرفتند. پیش از قرار دادن نمونه‌ها در محلول سل، آن‌ها با آب مقطر شستشو و به‌طور کامل خشک شدند [۱۴].

۲-۲- آماده‌سازی سل‌ها

سل‌های S_1 و S_2 به‌ترتیب با دو نسبت مولی از Al:Mg:Ti برابر با ۵:۱:۳ و ۲/۵:۳:۴ تهیه شدند. جهت تهیه سل S_1 با نسبت مولی Al:Mg:Ti = ۵:۱:۳، ابتدا ۵ میلی‌مول نیترات آلومینیم در ۶۰ میلی‌لیتر اتانول به‌مدت ۵ دقیقه حل شد. سپس ۳ میلی‌مول ایزوپروپوکساید تیتانیم به محلول اضافه و به‌مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. پس از آن، ۰/۳ میلی‌لیتر استیل استون برای پایداری سل به محلول بالا اضافه و کل محلول به‌مدت یک ساعت مخلوط شد (محلول ۱). سپس در ارلنی جداگانه، ۱ میلی‌مول نیترات منیزیم در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول حل و تا انحلال کامل به آن زمان داده شد (محلول ۲). در نهایت محلول ۱ و۲ با هم مخلوط شد. پس از اضافه کردن ۰/۰۴ میلی‌لیتر اسید نیتریک به محلول، محلول به‌مدت یک ساعت هم زده و سل نهایی در بشر سر بسته‌ای قرار گرفت [۱۹].

برای تهیه سل S_2 با نسبت مولی متفاوت Al:Mg:Ti = ۲/۵: ۳:۴ نیز دقیقاً به روش بالا عمل شد [۱۹].

۲-۳- فرایند پوشش‌دهی به روش غوطه‌وری

برای انجام فرایند غوطه‌وری از دستگاه dip coating استفاده شد که نمونه‌ها را با سرعت تقریبی ۱ میلی‌متر بر ثانیه به شکل عمودی وارد سل و با همان سرعت خارج می‌نمود. عمل خارج‌سازی نمونه‌ها چهار بار متوالی در طی غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول سل تکرار شد. نمونه‌های پوشش داده شده در آون و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۱ ساعت خشک [۲۰] و در دمای ۴۵۰ سانتی‌گراد به‌مدت ۲ ساعت در کوره آنیل شدند [۱۴]. آهنگ گرمایش کوره روی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تنظیم شد.

۲-۴- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

مورفولوژی پوشش اکسیدهای فلزی مخلوط $Al_2O_3/TiO_2/MgO$ قبل و بعد از عملیات گرمایی به وسیله

دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل CamScan 2300 MV با منبع تأمین الکترون کاتد گرم توسط رشته تنگستنی مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از قرار دادن نمونه در داخل دستگاه، در شرایط خلاء در ولتاژ ۱۵ کیلو ولت با آشکارسازی الکترون‌های ثانویه و الکترون‌های برگشتی تصاویر میکروسکوپی از سطح پوشش با بزرگ‌نمایی مختلف تهیه شد. برای شناسایی فازها در پوشش‌های اکسیدهای فلزی مخلوط $Al_2O_3/MgO/TiO_2$، قبل و بعد از عملیات گرمایی، آزمایش پراش پرتو ایکس بر روی نمونه‌های پوشش داده شده انجام گرفت. برای این منظور از دستگاه پراش‌سنجی پرتو ایکس مدل D8 Bruker ساخت شرکت آلمان با هدف مسی و فیلتر نیکلی استفاده شد. در این دستگاه اشعه ایکس با طول موج ۰/۱۵۴ نانومتر، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۴۰ میلی آمپر در بازه ۲۰ تا ۷۰ درجه با سرعت ۰/۰۱ درجه بر ثانیه مورد استفاده قرار گرفت. فازشناسی الگوهای پراش سنجی پرتو ایکس نیز توسط نرم‌افزار X Pert HighScore نسخه 1.0d انجام شد

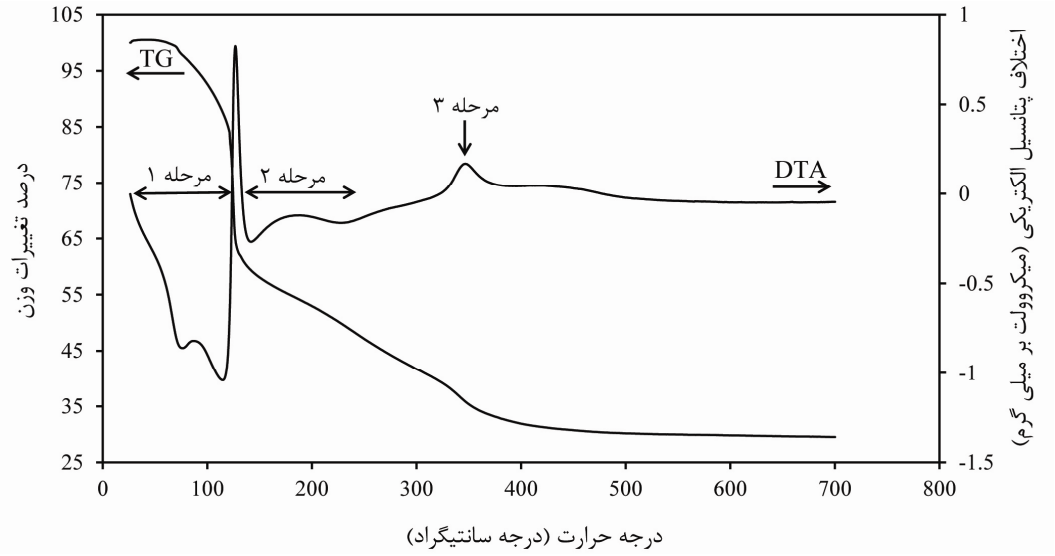
تحلیل FTIR روشی سودمند برای شناسایی ترکیبات آلی و گروه‌های عاملی آن‌ها است. از این روش برای تعیین طول موج‌های مختلف نور پیوندهای شیمیایی استفاده می‌شود. این تحلیل برای هر ماده‌ای طول موج متفاوتی را ارائه می‌دهد. بررسی‌های FTIR سل‌ها با دستگاه مدل TENSOR 27 ساخت کشور آلمان انجام شد.

مطالعه رفتار گرمایی و تحولات فازی نمونه‌های پوشش یافته حین عملیات گرمایی آنیل، با استفاده از دستگاه TG-DTA مدل PC Luxx 409 ساخت کشور آلمان انجام پذیرفت. این دستگاه به‌طور همزمان تحلیل‌های گرمایی افتراقی، DTA و تغییرات وزن، TG را برای تعیین دمای تحول فازها نشان می‌دهد. پس از تهیه سل‌ها، نمونه‌ها خشک و به پودر تبدیل شدند و سپس با نرخ گرمایش ۲ درجه بر دقیقه از دمای محیط تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد تحلیل قرار گرفتند. برای ارزیابی خواص خوردگی نمونه‌های آلومینیم پوشش یافته با اکسید فلزی مخلوط $Al_2O_3/TiO_2/MgO$ با نسبت‌های مولی متفاوت و بررسی تأثیر عملیات گرمایی، آزمون طیف‌نگاری امپدانس الکترو شیمیایی انجام شد. در این آزمون از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل M۲۶۳A محصول شرکت EG&G و یک تحلیل کننده پاسخ فرکانس در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز و با دامنه ۱۰ میلی‌ولت حول پتانسیل مدار باز استفاده شد. محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم در دمای محیط، الکترود مرجع الکترود کالومل فوق اشباع (SCE) و الکترود کمکی پلاتین و زیرلایه فلزی پوشش داده شده به‌عنوان الکترود کاری در نظر گرفته شد. در این آزمون یک سانتی‌مترمربع از سطح مقطع نمونه‌ها در معرض محیط خورنده قرار گرفت و بقیه قسمت‌های آن کاملاً با اپوکسی پوشانده شد. هم‌چنین نمونه‌ها به‌مدت ٦ ساعت در محلول کلرید سدیم غوطه‌ور شدند تا به حالت پایدار برسند. از نرم‌افزار ZSimpWin 3.22 به‌منظور تحلیل نتایج طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد.

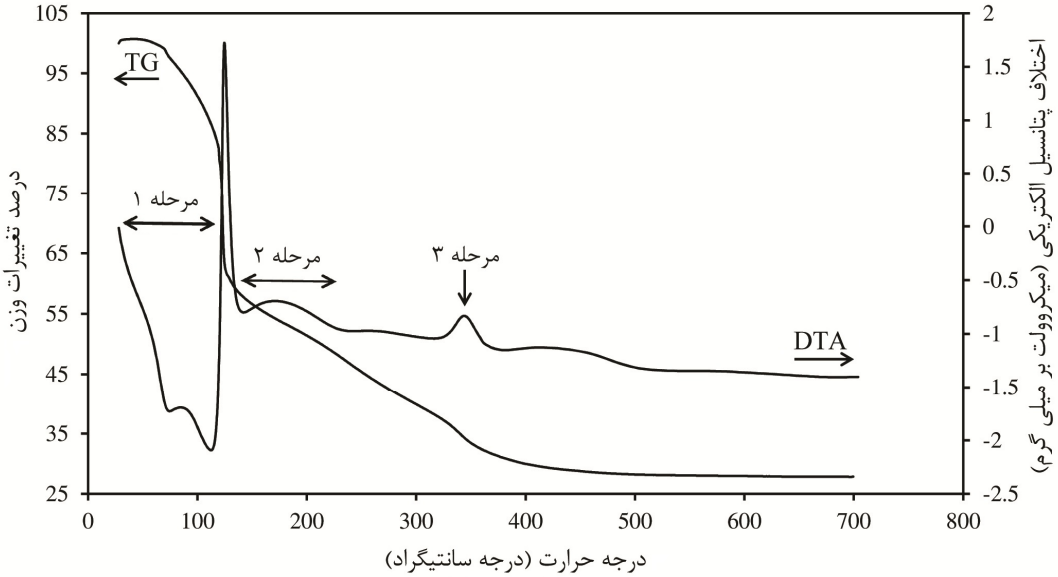
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل گرمایی TG-DTA

با توجه به شکل‌های (۱) و (۲)، رفتار حرارتی پودرهای بدست آمده از سل S_1 و S_2 را می‌توان با استفاده از نتایج حاصل از آنالیز حرارتی TG-DTA مورد ارزیابی قرار داد. در هر دو شکل، تجزیه حرارتی پودرهای بدست آمده در دماهای کمتر از ۴۰۰ درجه سانتیگراد سه مرحله دارد و روند مشابهی را نشان می‌دهند. نمودارها نشان می دهند که مرحله اول کاهش وزن از دمای ۳۰ تا ۱۲۰ درجه سانتیگراد مطابق با فرآیند گرماگیر تدریجی به حذف آب و الکل جذب شده به طور فیزیکی مربوط می‌شود که با کاهش وزنی ۳۵ درصد در منحنی TG همراه است. مرحله دوم در محدوده دمایی ۱۵۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد می‌تواند مربوط به واکنش گرمازای ناشی از تجزیه و سوختن ترکیبات آلی و مواد آلی تشکیل شده در حین فرآیند تولید باشد که با کاهش وزنی ۱۰ درصد همراه است. مرحله سوم از ۳۲۰ تا ۳۷۰ درجه



شکل ۱- نتایج حاصل از تست تحلیل گرمایی TG-DTA برای پودر به‌دست آمده از سل S_1.



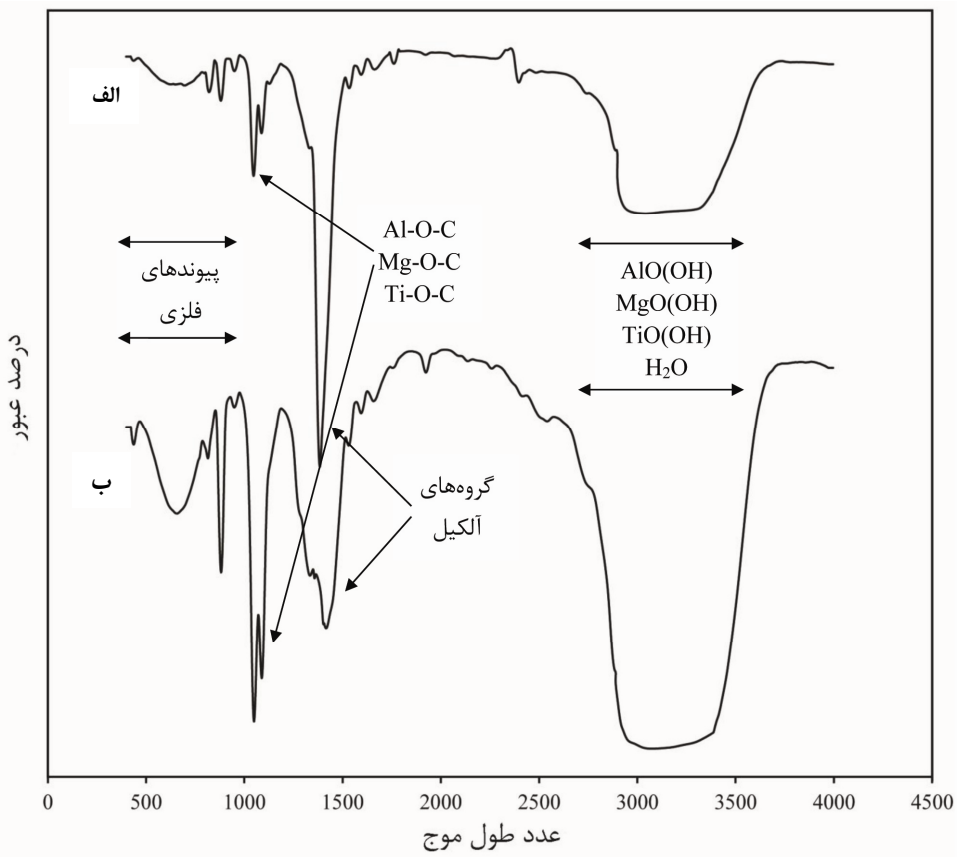
شکل ۲- نتایج حاصل از تست آنالیز حرارتی TG-DTA برای پودر به‌دست آمده از سل S_2.

سانتیگراد که با یک پیک گرما زا در ۳۴۷ درجه سانتیگراد مشخص شده، احتمالاً مربوط به شکستن لیگاندهای کمپلکس حاصل از پیوندهای استیل استون و حذف آنها از سیستم و همچنین تغییر فاز ساختار از آمورف به کریستالی می‌باشد. در منحنی DTA کلیه ترکیبات آلی و کمپلکس‌های تشکیل شده در حین فرآیند قبل از ۴۰۰ درجه سانتیگراد تجزیه و از سیستم خارج می‌شوند تا جایی که بعد از دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد هیچگونه پیک گرما زا یا گرماگیر واضحی در نمودار مشاهده نمی‌شود [۲۲-۲۱].

طبق نتایج تست TG-DTA هر دو نمونه پودر S_1 و S_2 و خواص آلیاژ آلومینیم (دماهای عملیات حرارتی بالا میکرو ساختار اولیه آلومینیم را تغییر می‌دهند)، دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد را به عنوان دمای مناسب عملیات حرارتی انتخاب گردید تا اثر آن را روی خواص خوردگی پوشش سل- ژل $Al_2O_3/TiO_2/MgO$ اعمال شده روی زیرلایه آلومینیم بررسی شود.

جدول ۲- معرفی نمونه‌های آماده شده برای انجام آزمایش‌ها.

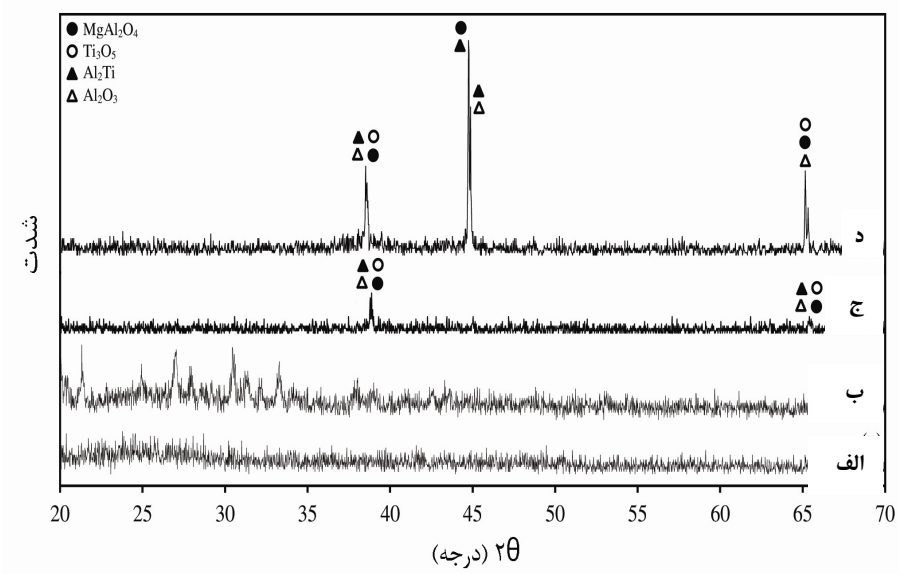
نمونه ۱	زیرلایه آلومینیم پوشش‌یافته در سل S_1 بدون عملیات گرمایی
نمونه ۲	زیرلایه آلومینیم پوشش‌یافته در سل S_2 بدون عملیات گرمایی
نمونه ۳	زیرلایه آلومینیم پوشش‌یافته در سل S_1 عملیات گرمایی شده
نمونه ۴	زیرلایه آلومینیم پوشش‌یافته در سل S_2 عملیات گرمایی شده



شکل ۳- نمودار حاصل از تحلیل FTIR (الف) سل S_1 و (ب) سل S_2.

۳-۲- تحلیل FTIR

نتایج بررسی سل‌های S_1 و S_2 با استفاده از تست FTIR در شکل (۳) آمده است. هر دو نمودار روند مشابهی دارند. محدوده پیک از $2800\ cm^{-1}$ تا ۳۵۰۰ دلالت بر حضور گروه‌های هیدروکسیل مثل AlO(OH)، MgO(OH) و TiO(OH) و هم‌چنین آب باقی‌مانده در ساختار سل است. پیک بعدی تقریباً در $1400\ cm^{-1}$ دلالت بر حضور گروه‌های آلکیل است. پیک ایجاد شده در $1050\ cm^{-1}$ نشان‌دهنده پیوندهای Al-O-C، Mg-O-C و Ti-O-C است. حضور پیک‌های زیر $1000\ cm^{-1}$ به‌علت پیوندهای فلزی مثل Mg-O, Ti-O, Al-O و یا Mg-O-Ti, Al-O-Ti, Al-O-Mg است. تفاوت در شدت پیک‌های سل S_1 و S_2 نیز به‌علت متفاوت بودن تعداد پیوندها و گروه‌های هیدروکسیل و آلکیل به‌علت تفاوت در نسبت مولی واکنش‌گرها در سل S_1 و S_2 است [۲۱و۲۳]. از این پس به‌منظور انجام سایر آزمایشات نمونه‌های تهیه شده طبق جدول (۲) نام گذاری می‌شوند.



شکل ۴- نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نمونه‌های آلومینیم پوشش‌یافته در سل S_1 قبل و بعد از عملیات گرمایی (ب و د) و نمونه‌های آلومینیم پوشش‌یافته در سل S_2 قبل و بعد از عملیات گرمایی (الف و ج).

۳-۳- آزمون پراش اشعه ایکس

شکل (۴) نتایج آزمون پراش پرتو ایکس را برای زیرلایه آلومینیم پوشش یافته در سل S_1 و S_2، قبل و بعد از عملیات گرمایی نشان می‌دهد. بازه تغییرات زاویه در این طیف‌سنجی از ۲۰ تا ۷۰ درجه است. با انجام عملیات گرمایی پیک‌ها در نمودارها ظاهر و شدتشان بیشتر و تیزتر می‌شوند که علت آن تغییر ریز ساختار از غیربلوری به بلوری است. نتایج XRD نشان می‌دهد که هر دو پوشش عملیات گرمایی نشده، غیربلوری هستند، اما پوشش‌های عملیات گرمایی شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد ساختار بلوری دارند و فازهای $MgAl_2O_4$، Ti_3O_5، Al_2Ti و Al_2O_3 تشکیل می‌شوند. هم‌چنین شدت پیک‌های ظاهر شده برای زیرلایه آلومینیم پوشش یافته در سل S_1 بیشتر از شدت پیک‌های زیرلایه آلومینیم پوشش یافته در سل S_2 است. تغییر ساختار پوشش $Al_2O_3/MgO/TiO_2$ از غیربلوری به بلوری را نتایج XRD و TG-DTA تأیید می‌کنند.

۳-۴- بررسی رفتار خوردگی

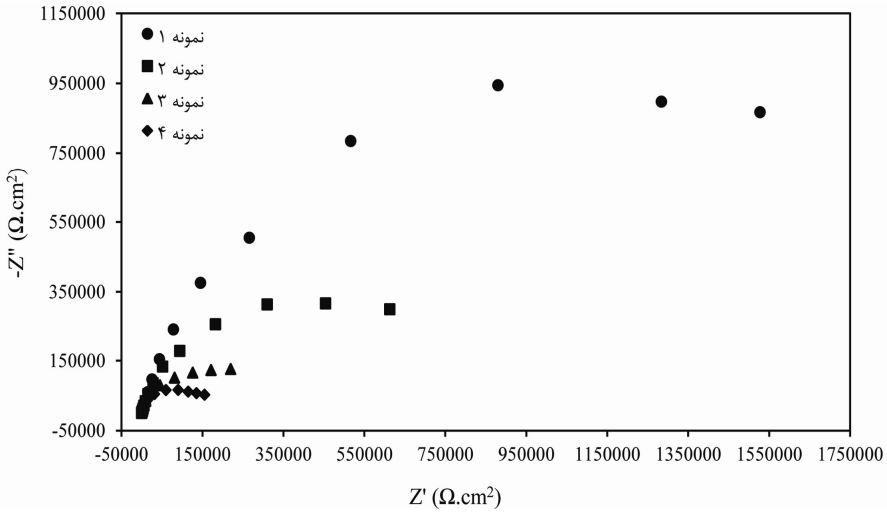
۳-۴-۱- آزمون طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

شکل‌های (۵)، (٦) و (۷) به‌ترتیب منحنی های نایکوئیست، بد و بد- فاز نمونه‌های آلومینیم پوشش‌یافته در سل S_1 و S_2 را قبل و بعد از عملیات گرمایی در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم نشان می‌دهند. طبق داده‌های EIS[۲] که در جدول (۳) مرتب شده است، نمونه پوشش‌یافته در سل S_1 بدون عملیات گرمایی (نمونه ۱) بهترین مقاومت به خوردگی را نسبت به نمونه پوشش یافته در سل S_2 بدون عملیات گرمایی (نمونه ۲) دارد و نمونه‌های پوشش یافته در سل S_1 و S_2 عملیات گرمایی شده (نمونه‌های ۳ و ۴) به‌ترتیب بعد از نمونه‌های ۱ و ۲ رتبه‌بندی شده اند. ساختار غیربلوری به‌دست آمده در نمونه ۱ هدایت یونی و عیوب ساختاری کم‌تری دارد.

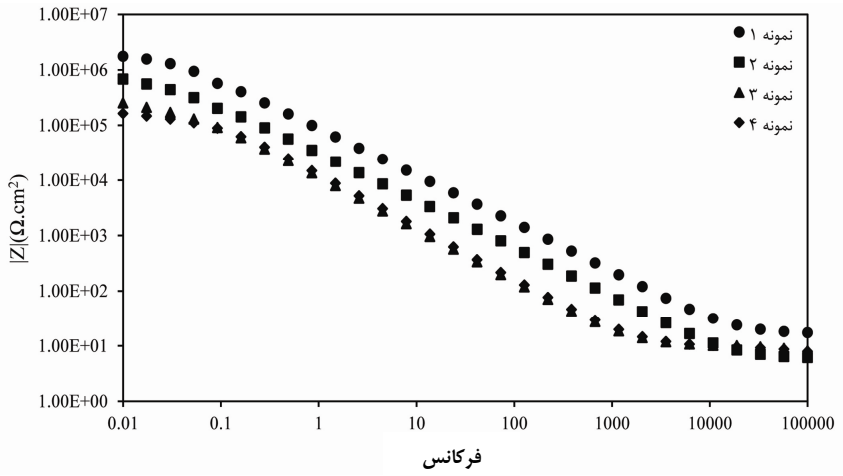
در شکل (۸) مدار معادل شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار ZsimpWin برای نمونه‌های آلومینیم پوشش یافته مشاهده می‌شود. این مدار معادل، سیستم الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد که در آن زیرلایه آلومینیم با پوشش اکسیدی عایق در حال خورده شدن است. اجزاء الکتریکی و امپدانس معادل این مدار به شرح زیر است:

R_s مقاومت محلول الکترولیت است و امپدانس مقاومت خالص به صورت رابطه (۱) است:

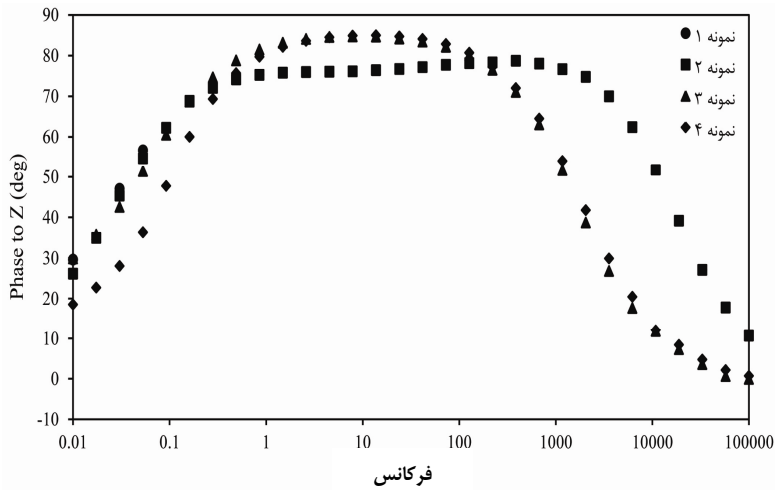
$$Z_R = R \qquad (۱)$$



شکل ۵- منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.



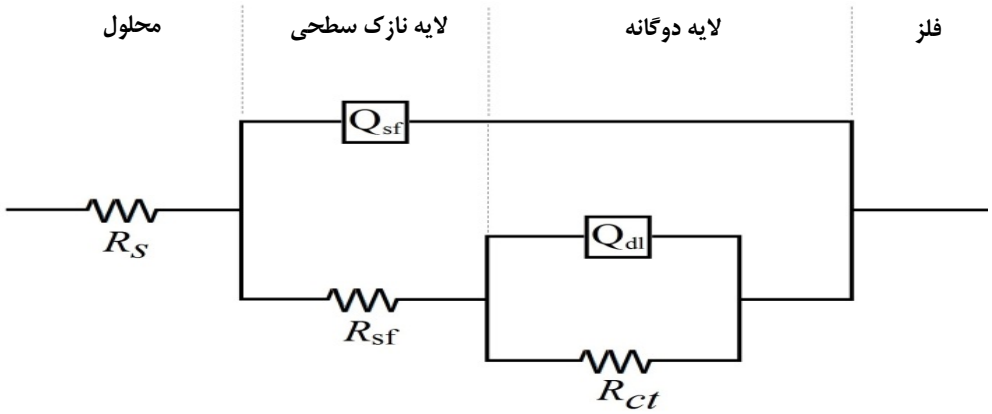
شکل ٦- منحنی‌های بد نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.



شکل ۷- منحنی‌های بد-فاز نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

جدول ۳- نتایج حاصل از منحنی‌های امپدانس نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

Sample	R_s (Ω)	$Y_0 Q_{sf}$ ($\Omega^{-1}S^n$)	n_1 (0<n<1)	R_{sf} (Ω)	$Y_0 Q_{dl}$ ($\Omega^{-1}S^n$)	n_2 (0<n<1)	R_p (Ω)	X^2
نمونه۱	۹/۱۲	۱/۵۱۵E-۶	۰/۹۱۴۳	۷/۷۰۵E۳	۹/۰۸۰E-۷	۰/۷۳۳۶	۱/۳۶۰E۶	۱/۱۱۵E-۳
نمونه۲	۳/۲۲	۴/۲۷۹E-۶	۰/۹۱۴۵	۲/۶۶۷E۳	۲/۵۸۳E-۶	۰/۷۳۳۲	۴/۷۹۵E۵	۲/۶۹۱E-۳
نمونه۳	۵/۳۰	۱/۵۳۴E-۵	۰/۹۴۴۱	۱/۱۷۰E۳	۶/۶۶۸E-۵	۰/۸۱۰۲	۱/۱۴۹E۵	۱/۸۹۷E-۳
نمونه۴	۵/۱۵	۱/۳۸۴E-۵	۰/۹۴۵۶	۸/۱۱۱E۲	۳/۰۷۱E-۴	۰/۹۵۶۴	۳/۰۵۷E۴	۲/۴۲۰E-۳



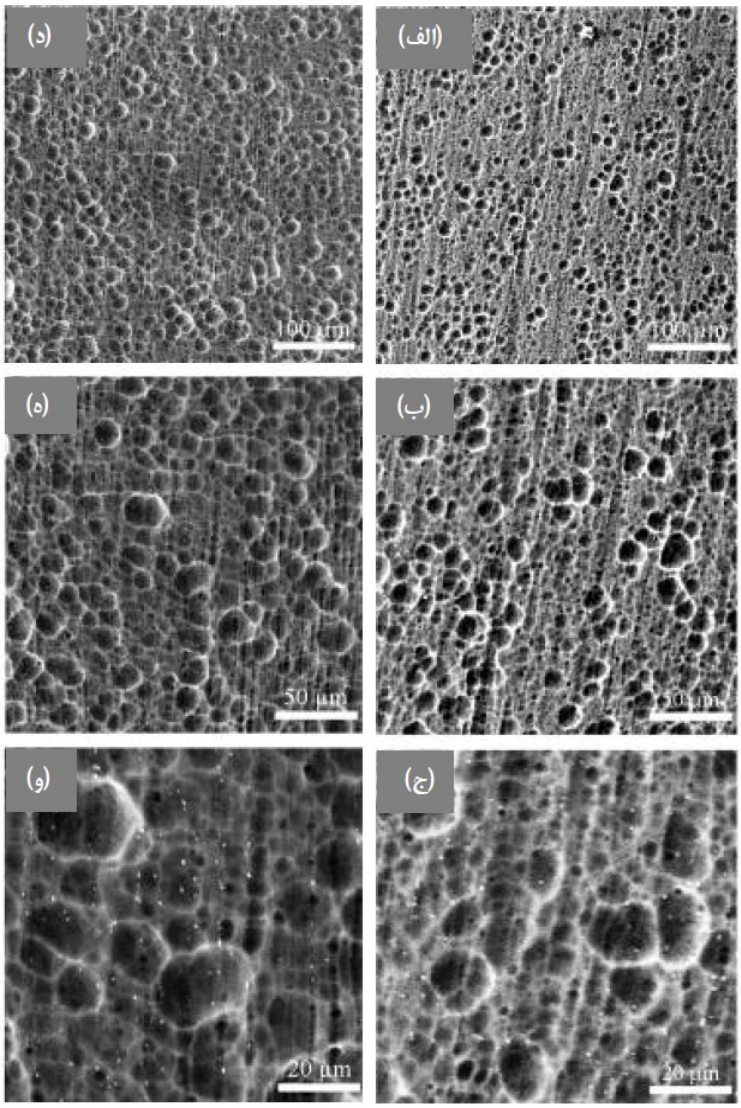
شکل ۸- مدار معادل الکتریکی منحنی امپدانس نمونه‌های پوشش یافته در محلول ۳/۵ درصد کلریدسدیم.

Q حالتی از عنصر فاز ثابت (CPE)[۳] است. هنگامی‌که یک رفتار ظرفیتی را نتوان به‌طور رضایت‌بخشی با یک خازن نشان داد که گاهی در فرایندهای خوردگی این حالت پیش می‌آید به‌جای خازن از یک CPE استفاده می‌شود که تابع امپدانس معادل این عنصر در رابطه (۲) تعریف می‌شود [۱۷]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^n} \qquad (۲)$$

که Y_0، ادمیتانس و n ضریب غیریکنواختی سطح و هر دو پارامترهای مستقل از فرکانس اند و $-1 \le n \le 1$ است در شکل (۸). Q_{dl} عنصر فاز ثابت در لایه دوگانه، R_p مقاومت پلاریزاسیون، Q_{sf} عنصر فاز ثابت در لایه نازک اکسیدی سل ژل و R_{sf} مقاومت لایه نازک اکسیدی سل ژل هستند.

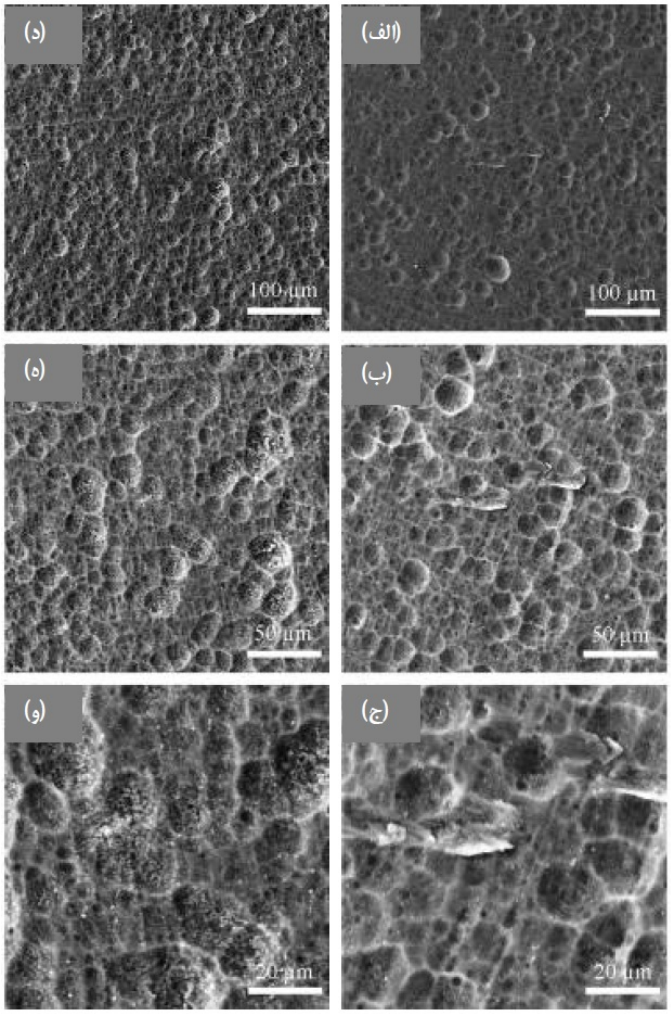
داده‌های حاصل از مدار معادل نمونه‌های پوشش‌یافته در محلول ۳/۵درصد کلرید سدیم در جدول (۳) آورده شده است. همان‌طور که در شکل (۵) منحنی‌های نایکوئیست قابل مشاهده است، شعاع منحنی نمونه پوشش‌یافته در سل S_1 بدون عملیات گرمایی (نمونه ۱)، بسیار بزرگ‌تر از نمونه پوشش‌یافته در سل S_2 بدون عملیات گرمایی (نمونه ۳) است که نشان‌دهنده مقاومت پلاریزاسیون بیش‌تر برای (نمونه ۱) است. این مطلب بیان‌گر آن است که مقاومت پلاریزاسیون با انجام عملیات گرمایی کاهش در نتیجه خوردگی افزایش می‌یابد. در مورد نمونه‌های ۲ و ۴ نیز همین موضوع صادق است. براساس اندازه‌گیری‌های EIS در جدول (۳)، مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه آلومینیمی پوشش‌یافته در سل S_1 قبل از عملیات گرمایی (نمونه ۱) $۱/۳۶۰\times۱۰^{۶}$ اهم است، اما با اعمال عملیات گرمایی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد (نمونه ۳) مقاومت پلاریزاسیون به $۱/۱۴۹\times۱۰^{۵}$ اهم و برای زیرلایه آلومینیمی پوشش‌یافته در سل S_2 قبل از عملیات گرمایی (نمونه ۲) $۴/۷۹۵\times۱۰^{۵}$ اهم است. با اعمال عملیات گرمایی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد (نمونه ۴) مقاومت پوشش به $۳/۰۵۷\times۱۰^{۴}$ اهم می‌رسد که در هر دو مورد حدوداً



شکل ۹- تصاویر SEM نمونه‌های پوشش‌یافته در سل S_1 قبل از عملیات گرمایی(الف،ب،ج) و بعد از عملیات گرمایی (د،ه،و).

۹۰ درصد کاهش مقاومت پلاریزاسیون بعد از انجام عملیات گرمایی وجود داشته است.

همان‌طور که می‌دانیم ریزساختار و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها با انجام عملیات گرمایی تغییر می‌کند. با خشک کردن پوشش در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (پوشش غیربلوری) هنوز گروه‌های آلی در پوشش سل- ژل حضور دارند و طبق نتایج FTIR سازنده‌های آلی در حفظ کشسانی پوشش کاملاً مفید هستند. با توجه به تصاویر SEM در شکل‌های (۹) و (۱۰)، پوشش غیربلوری پوششی با دانه‌بندی ریز و تقریباً یکنواخت و هموار است که به‌علت حفظ گروه‌های آلی، کشسانی مناسبی دارد و طبق نتایج XRD نیز این پوشش بلوری نیست و تنش کششی و میکرو ترک‌ها در آن حداقل است. عملیات گرمایی پوشش در ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد منجر به انتقال فازهای پوشش از غیربلوری به بلوری و حذف گروه‌های آلی شده که تنش کششی را در تشکیل ترک‌ها و تخلخل‌ها افزایش می‌دهند. هم‌چنین انبساط زیرلایه فلزی آلومینیم در طول فرایند عملیات گرمایی نقش مهمی در افزایش تنش کششی ایفا می‌کند. در مجموع ضریب انبساط گرمایی متفاوت بین پوشش سل ژل $Al_2O_3/MgO/TiO_2$ و زیرلایه آلومینیم و انتقال فاز از غیربلوری به بلوری و از بین رفتن



شکل ۱۰- تصاویر SEM نمونه‌های پوشش‌یافته در سل S_2 قبل از عملیات گرمایی (الف،ب،ج) و بعد از عملیات گرمایی (د،ه،و).

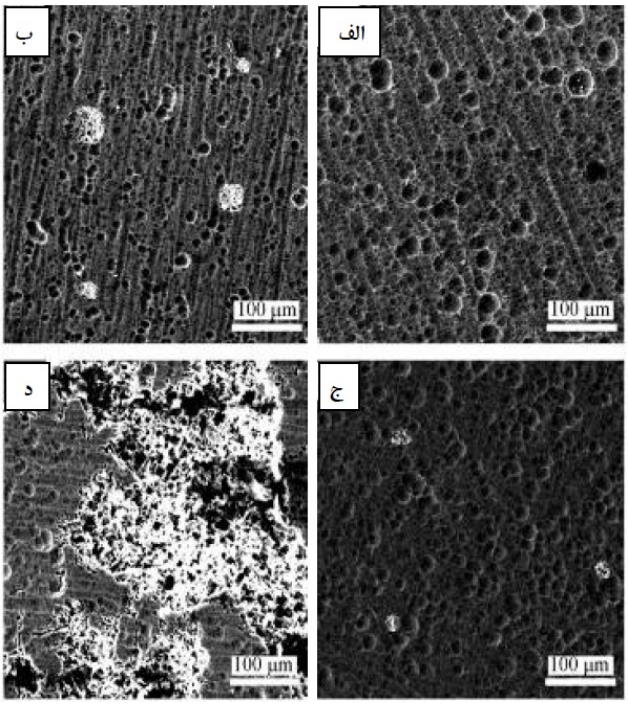
کشسانی پوشش در اثر حذف گروه‌های آلی با ایجاد تنش کششی در طول فرایند عملیات گرمایی منجر به ایجاد پوشش ناهموار، ترک‌های بسیار ریز، تخلخل‌ها و نقایص در پوشش می‌شود. بنابراین رفتار بد خوردگی نمونه‌های ۳ و ۴ را می‌توان به بلوری شدن پوشش $Al_2O_3/MgO/TiO_2$، هدایت یونی و الکترونی خوب این پوشش‌های بلوری، انبساط زیرلایه فلزی آلومینیم در طول فرایند عملیات گرمایی نسبت داد که انتقال فاز از حالت غیربلوری به بلوری همراه با تغییر حجم است و باعث ایجاد تنش و تولید ترک و نقص در پوشش می‌شود. لازم به ذکر است هر چه هدایت یونی پوشش بهتر باشد، در حین انجام تست خوردگی، جابه‌جایی و هدایت یون‌های مخرب کلر روی سطح پوشش راحت‌تر است و پوشش در معرض آسیب بیش‌تری قرار می‌گیرد [۱۷و۱۸].

هم‌چنین مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه آلومینیم پوشش‌یافته در سل S_1 بیش‌تر از مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه آلومینیم پوشش‌یافته در سل S_2 قبل و بعد از عملیات گرمایی است. مقاومت پلاریزاسیون نمونه ۱ تقریباً سه برابر نمونه ۲ و بعد از اعمال عملیات گرمایی مقاومت پلاریزاسیون نمونه ۳ تقریباً چهار برابر نمونه ۴ است که نشان‌دهنده بهینه بودن نسبت مولی واکنشگرهای سل S1 نسبت به سل S2 است. این مطلب با نتایج SEM نیز قابل تأیید است و با توجه به تصاویر SEM که در شکل‌های (۹) و (۱۰) مشاهده می‌شود، نمونه‌های پوشش‌یافته در سل S1 ساختاری ریزتر و یکنواخت‌تر با ناهمواری کم‌تر نسبت به نمونه‌های پوشش‌یافته در سل S2 دارند که بیان‌گر ترکیب بهینه نسبت‌های مولی واکنش‌گرها در سل S1 و بهتر بودن پوشش

است. بنابراین نمونه پوشش‌یافته در سل S2 بعد از عملیات گرمایی (نمونه ۴) نسبت به نمونه پوشش‌یافته در سل S1 بعد از عملیات گرمایی (نمونه ۳) ناهموارتر و پر از ترک و تخلخل است. همین امر موجب نفوذ بیش‌تر محلول الکترولیت در پوشش، افزایش ظرفیت لایه دوگانه و در نتیجه افزایش ناگهانی ادمیتانس می‌شود به‌طوری‌که در نمونه ۴ بیشترین مقدار خوردگی مشاهده می‌شود. به‌طور کلی مقدار ادمیتانس و مقاومت پلاریزاسیون نماینده توانایی پوشش برای حفاظت از زیرلایه در برابر خوردگی است. مقادیر بالای مقاومت پلاریزاسیون و مقادیر کمِ ادمیتانس، بهترین خواص امپدانس اند که به‌ترتیب نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ دارای این خصوصیات اند [۱۷و۲۳].

همان‌طور که در شکل‌های (٦) و (۷) منحنی‌های بد قابل مشاهده است، سه منطقه فرکانس متفاوت نسبت به امپدانس (Z) و زاویه فاز مشاهده می‌کنیم. منطقه فرکانس‌های بالا (بیش‌تر از ۱۰۰۰ هرتز) خواص الکترود مرجع و مقاومت محلول، منطقه فرکانس میانی (۱۰۰۰-۱ هرتز) رفتار ظرفیتی و منطقه با فرکانس پایین (کم‌تر از یک هرتز) مقدار بار انتقالی در فصل مشترک محلول/پوشش را نشان می‌دهد. در شکل (۷)، نمونه ۱و ۲ یک رفتار پهن ظرفیتی با زاویه فاز ۷۵ درجه در منطقه فرکانس میانی دارند که این رفتار ظرفیتی نشان‌دهنده خواص عایقی مطلوب پوشش و خوردگی کم‌تر آن‌ها است. در حالی‌که نمونه‌های ۳ و ۴ در این منطقه فرکانس، رفتار ظرفیتی از خود نشان نمی‌دهند و می‌تواند دلیلی بر خوردگی بیش‌تر آن‌ها باشد. هم‌چنین با استفاده از اندازه‌گیری زاویه فاز در منطقه فرکانس‌های پایین برای نمونه‌های ۱ و ۲ که رفتار ظرفیتی از خود نشان داده‌اند، می‌توان تراکم پوشش را تخمین زد. بنابراین نمونه ۱ با بیشترین زاویه فاز (۳۰ درجه) دارای بهترین تراکم پوشش و کم‌ترین مقدار خوردگی است [۲۳].

شکل (۱۱) نیز تصاویر SEM بعد از آزمون خوردگی را نشان می‌دهد، این تصاویر بیان‌گر این است که پوشش به‌طور قابل ملاحظه‌ای مانع از خوردگی فلز در محلول کلرید سدیم شده است. هم‌چنین نمونه‌های پوشش‌یافته در سل S_1 (هم غیربلوری و هم عملیات گرمایی شده، نمونه ۱ و نمونه ۳) مقدار خوردگی کم‌تری نسبت به نمونه‌های پوشش‌یافته در سل S_2 (هم غیربلوری و هم عملیات گرمایی شده، نمونه ۲ و نمونه ۴) دارند، به‌طوری که کم‌ترین مقدار خوردگی را نمونه ۱ و بیش‌ترین خوردگی و تعداد حفرات را نمونه ۴ دارد. این پوشش‌ها از دیدگاه مقاومت به حفره‌دار شدن نیز قابل بررسی‌اند. به‌طور کلی خوردگی حفره‌ای در آلیاژهای آلومینیوم فرایند پیچیده‌ای دارد که می‌تواند توسط فاکتورهایی مثل pH، دما، نوع آنیون مخرب موجود در محلول و یا خصوصیات فیزیکی- شیمیایی لایه پسیو تحت تأثیر قرار گیرد. جذب سطحی یون‌های مهاجم مثل کلرید و نفوذ و تجمع آن‌ها در نقایص به‌عنوان یکی از فاکتورهای اساسی خوردگی حفره‌ای محسوب می‌شود. خوردگی حفره‌ای در نتیجه فرایند هیدرولیز که باعث کاهش موضعی pH در برخی نقاط می‌شود، گسترش می‌یابد و به نوبه خود از فرایند پسیو شدن مجدد سطح جلوگیری می‌کند. اساساً مدت زمان لازم برای آغازش حفره وابسته به حالت اولیه اکسید سطحی، ضخامت و ساختار لایه اکسیدی و وجود نقایص است. افزایش پتانسیل اعمالی توسط دستگاه پتانسیواستات به سمت مقادیر مثبت‌تر و در نتیجه آن، بالا رفتن غلظت یون‌های مهاجم در مناطق سطحی مستعد به حفره‌دار شدن، منجر به تشکیل حفره و افزایش سرعت رشد حفره‌ها می‌شود. از اینرو، یون‌های کلراید به داخل شبکه اکسیدی نفوذ می‌کنند. جایگزین شدن یون کلراید با یون اکسیژن درون شبکه اکسیدی با افزایش غلظت جاهای خالی یون آلومینیم در شبکه کاتیونی، باعث کاهش مقاومت لایه نازک در برابر انتقال بار یونی می‌شود. از طرف دیگر، در طول فرایند تشکیل حفره، جذب و نفوذ یون‌های کلر در ساختار اکسیدی با افزایش هدایت محیط بیشتر می‌شود که این فرایند در نقایص و عیوب اکسید اتفاق می‌افتد. با ایجاد پوشش اکسیدهای فلزی مخلوط $Al_2O_3/MgO/TiO_2$ روی زیرلایه آلومینیم دسترسی یون مخرب کلراید به سطح کمتر می‌شود و باعث می‌گردد زمان آغازش حفره در سطح با تأخیر بیشتر و هم‌چنین سرعت رشد کمتری رخ دهد که در نهایت باعث افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌های دارای پوشش می‌شود که این امر در نمونه ۱ مشهود است. از طرف دیگر، انجام عملیات گرمایی منجر به پوششی ناهموار و متخلخل با ترک‌های بسیار ریزی می‌شود و



شکل ۱۱- تصاویر SEM بعد از آزمون خوردگی نمونه‌های پوشش‌یافته در سل S_1 قبل از عملیات گرمایی (الف) و بعد از عملیات گرمایی (ب)، نمونه‌های پوشش‌یافته در سل S_2 قبل از عملیات گرمایی (ج) و بعد از عملیات گرمایی (د).

دسترسی یون مخرب کلرید به سطح بیش‌تر و باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش‌ها و ایجاد حفره‌های بیش‌تر می‌شود [۲۵-۲۴].

۴- نتیجه‌گیری

اعمال پوشش اکسیدهای فلزی مخلوط $Al_2O_3/MgO/TiO_2$ روی زیرلایه آلومینیم AA1100 به روش سل- ژل با موفقیت انجام شد. عملیات گرمایی پوشش منجر به انتقال فازهای پوشش از غیربلوری به بلوری، انبساط زیرلایه فلزی آلومینیم، حذف گروه‌های آلی و از بین رفتن موم‌سانی پوشش شده که تنش کششی را در تشکیل ترک‌ها، تخلخل‌ها و نواقص افزایش می‌دهد و لذا پوششی ناهموار با ترک‌های بسیار ریز ایجاد می‌شود. با افزایش تخلخل‌ها و ترک‌ها روی سطح نمونه آلومینیمی پوشش‌یافته، نفوذ الکترولیت در فصل مشترک پوشش/ زیرلایه افزایش می‌یابد که در نتیجه باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود، به‌طوری‌که در نمونه پوشش داده شده در سل S_1 با نسبت مولی (Al:Mg:Ti = ۵:۱:۳) بدون عملیات گرمایی کمترین مقدار خوردگی و در نمونه پوشش داده شده در سل S_2 با نسبت مولی(Al:Mg:Ti = ۲/۵: ۳:۴) و عملیات گرمایی شده بیشترین مقدار خوردگی مشاهده می‌شود. به عبارتی دیگر، با عملیات گرمایی پوشش و بلوری کردن آن، هدایت یونی و الکترونی پوشش افزایش می‌یابد و در نتیجه انتقال یون مخرب کلراید روی سطح پوشش بیشتر و باعث افزایش نرخ خوردگی می‌شود.

تشکر و قدردانی

با تشکر و سپاس از دانشکده علوم و فن‌آوری‌های نوین وگروه مهندسی مواد دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فن‌آوری پیشرفته کرمان که در انجام آزمایشات همکاری کردند.

واژه نامه

1. fourier transform infrared
2. electro chemical impedenca spectroscopy
3. constant phase element

مراجع

1. Wang D., Bierwagen G.P., "Sol–Gel Coatings on Metals for Corrosion Protection," *Progress in Organic Coatings,* Vol. 64, pp. 327–338, 2009.
2. Tantirungrotechai J., Chotmongkolsap P., Pohmakotr M., "Synthesis, Characterization and Activity in Transesterification of Mesoporous Mg–Al Mixed-Metal Oxides," *Microporous and Mesoporous Materials,* Vol. 128, pp. 41–47, 2010.
3. Niederberger M., Pinna N., "*Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*", Springer, Dordrecht Heidelberg London, pp. 8–14, 2009.
4. Makgae M.E., Klink M.J., Crouch A.M., "Performance of Sol–Gel Titanium Mixed Metal Oxide Electrodes for Electro-Catalytic Oxidation of Phenol", *Applied Catalysis B: Environmental,* Vol. 84, pp. 659–666, 2008.
5. Mohammadi M.R., Fray D.J., "Synthesis and Characterization of Nanosized TiO_2–ZrO_2 Binary System Prepared by an Aqueous Sol–Gel Process: Physical and Sensing Properties," *Sensors and Actuators*, Vol. 155, pp. 568–576, 2011.
6. Baker P.G.L., Sanderson R.D., Crouch A.M., "Sol–Gel Preparation and Characterization of Mixed Metal Tin Oxide Thin Films", *Thin Solid Films,* Vol. 515, pp. 6691–6697, 2007.
7. Fallet M., Mahdjoub H., Gautier B., Bauer J.P., "Electrochemical Behavior of Ceramic Sol-Gel Coating on Mild Steel" , *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 293-295, pp. 527–533, 2001.
8. Vaghari H., Sadeghian Z., Shahmiri M., "Investigation on Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of TiO_2–Al_2O_3 Nanocomposite Thin Film Coated on 316L Stainless Steel", *Surface & Coatings Technology,* Vol. 205, pp. 5414–5421, 2011.
9. Brinker C.J., Hurd A.J., Shunrk P.R., Frye G.C., "Review of Sol-Gel Thin Film Formation", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 147, pp. 424–436, 1992.
10. Zhang S., Zhu Y.F., Brodic D.Z., "Photoconducting TiO_2 Prepared by Spray Pyrolysis Using $TiCl_4$," *Thin Solid Films*, Vol. 213, pp. 265–270, 1992.
11. Khaleel A., Shehadi I., Al-Shamisi M., "Structural and Textural Characterization of Sol–Gel Prepared Nanoscale Titanium–Chromium Mixed Oxides", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 356, pp. 1282–1287, 2010.
12. Phani A.R., Santucci S., "Structural Characterization of Iron Titanium Oxide Synthesized by Sol–Gel Spin-Coating Technique", *Materials Letters,* Vol. 50, pp. 240–245, 2001.
13. Koch C.C., "*Nanostructured Materials Processing, Properties and Potential Applications*", Noyes Publication, pp. 20–22, 2002.
14. Raj B., Mudali U.K., Rangarajan S., "*Corrosion Prevention and Control"*, Alpha Science International Ltd, Oxford, U.K, pp. 118–126, 2009.
15. Thim G.P., Oliveria M.A.S., Oliveria E.D.A., Melo F.C.L., "Sol–Gel Silica Film Preparation from Aqueous Solutions for Corrosion Protection", *Non-Crystalline Solids*, Vol. 273, pp. 124–128, 2000.
16. Yang X.F., Tallman D.E., Gelling V.J., Bierwagen G.P., Kasten L.S., Berg J., "Use of Sol-Gel Conversion Coating for Aluminium Corrosion Protection", *Surface and Coating Technology*, Vol.140, pp. 44–50, 2001.
17. Ghasemi A., Shahrabi T., Oskuie A.A., Hasannejad H., Sanjabi S., "Effect of Heat Treatment on Corrosion Properties of Sol–Gel Titania–Ceria Nanocomposite Coating", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 504, pp. 237–242, 2010.
18. Malekmohammadi F., Sabour Rouhaghdam A., Shahrabi T., "Effect of Heat Treatment on Corrosion Properties of Mixed Sol-Gel Silica–Titania (7–3) Coating", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 357, pp. 1141–1146, 2011.
19. Innocenzi P., Martucci A., Armelao L., "Low Temperature Synthesis of $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ Films by Sol–Gel Processing", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 25, pp. 3587–3591, 2005.
20. López A.J., Otero E., Rams J., "Sol–Gel Silica Coatings on ZE41 Magnesium Alloy for Corrosion Protection", *Surface & Coatings Technology,* Vol. 205, pp. 2375–2385, 2010.
21. Zhong X., Li Q., Chen B., Wang J., Hu J., Hu W., "Effect of Sintering Temperature on Corrosion Properties of Sol–Gel Based Al_2O_3 Coatings on Pre-Treated AZ91D Magnesium Alloy", *Corrosion Science,* Vol. 51, pp. 2950–2958, 2009.
22. Sobhani M., Rezaie H.R., Naghizadeh R., "Sol–Gel Synthesis of Aluminum Titanate (Al_2TiO_5) Nano-Particles", *Journal of Materials Processing Technology,* Vol. 206, pp. 282–285, 2008.
23. Ruhi G., Modi O.P., Sinha A.S.K., Singh I.B., "Effect of Sintering Temperatures on Corrosion and Wear Properties of Sol–Gel Alumina Coatings on Surface Pre-Treated Mild Steel", *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 639–649, 2008.
24. Aballe A., Bethencourt M., Botana F.J., Cano M.J., Marcos M., "Localized Alkaline Corrosion of Alloy AA5083 in Neutral 3.5% NaCl Solution", *Journal of Corrosion Science*, Vol. 43, pp. 1657–1674, 2001.
25. Munoz A.G., Bessone J.B., "Pitting of Aluminium in Non-Aqueous Chloride Media", *Journal of Corrosion Science*, Vol. 41, pp. 1447–1463, 1999.