

تهیه و مشخصه‌یابی پوشش‌های هیبریدی سیلیکا- زیرکونیا حاوی

بازدارنده سریم بر آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱

مژگان بهرامی*، غلامحسین برهانی، سعیدرضا بخشی و علی قاسمی
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱۰/۱۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۰۷/۰۸)

چکیده - در این پژوهش پوشش‌های هیبریدی آلی- غیر آلی به روش سل- ژل تهیه و بر آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ اعمال شد. مشخصه‌یابی پوشش‌ها با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. چسبندگی پوشش به زیرلایه به دو روش کمی و کیفی مورد بررسی قرار گرفت. آزمون پتانسیودینامیک چرخه‌ای و قطبش خطی برای ارزیابی رفتار خوردگی انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار زیرکونیوم تتراپروپوکساید و سریم استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه افزایش یافت. بررسی رفتار خوردگی نشان داد که چگالی جریان خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده 10^3 تا 10^7 برابر نسبت به آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ بدون پوشش کاهش یافت. با افزایش مقدار زیرکونیوم و سریم در ترکیب پوشش چگالی جریان خوردگی کاهش و مقاومت قطبش افزایش یافت. پوشش‌های بدون ترک بر خلاف آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ مستعد به حفره‌دار شدن نبودند.

واژگان کلیدی: پوشش هیبریدی، سل- ژل، استحکام چسبندگی، خوردگی

Synthesis and Characterization of Hybrid Silica-Zirconia Coatings with Cerium Inhibitor on Aluminum 6061

M. Bahrami*, G.H. Borhani, S.R. Bakhshi and A. Ghasemi

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Isfahan

Abstract: Organic-inorganic hybrid coatings were prepared by sol-gel method and deposited on aluminum alloy 6061. Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used for structural study of the hybrid coatings. Adhesive strength of sol-gel coatings to the substrate was evaluated

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: m.bahrami@mut-es.ac.ir

quantitatively and qualitatively. Corrosion behavior of the samples was studied by cyclic potentiodynamic and linear polarization tests. Results showed that adhesion strength of the coatings to the substrates was increased with increasing tetrapropoxide of zirconium (TPOZ) and cerium content. Corrosion tests showed that corrosion current density of coated samples were decreased three to seven orders of magnitude in comparison with uncoated aluminum alloy 6061. Decreasing in corrosion current density and increasing in polarization resistance was observed by increasing zirconia and cerium content. Unlike the uncoated aluminum alloy 6061, the crack-free coatings did not show pitting tendency.

Keywords: Hybrid coating, Sol-gel, Adhesion strength, Corrosion

فهرست علائم

(۱)	I_{corr}	جریان خوردگی (میکروآمپر)	(۱)	A	سطح نمونه (سانتی متر مربع)
(۳)	i_{corr}	چگالی جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده (آمپر بر سانتی متر مربع)	(۱)	C	ثابت تبدیل
(۳)	i_{corr}°	چگالی جریان خوردگی زیرلایه (آمپر بر سانتی متر مربع)	(۱)	C.R	نرخ خوردگی (میلی اینچ بر سال)
(۲)	n_i	ظرفیت یون i	(۱)	d	چگالی نمونه (گرم بر سانتی متر مکعب)
(۲)	w_i	وزن اتمی عنصر i	(۱)	EW	وزن اکسی والان (گرم بر اکسی والان)
(۲)			(۲)	f_i	کسر جرمی یون i

۱- مقدمه

آلیاژهای سری 6xxx رسوب‌های ناشی از پیرسازی و مرزدانه‌ها به‌عنوان مناطق اصلی آندی برای آغاز خوردگی محسوب می‌شوند. مهمترین فعالیت خوردگی آلیاژهای سری 6xxx مربوط به Mg_2Si است که در محیط کلریدی بسیار فعال است [۴]. یک راه عمومی برای حفاظت آلومینیوم از خوردگی، اعمال پوشش‌های محافظ است. مؤثرترین سیستم حفاظت آلومینیوم در برابر خوردگی شامل کرومات‌هاست [۵]. تا به امروز حفاظت از آلیاژهای آلومینیوم در برابر خوردگی به‌طور گسترده بر پایه پوشش‌های کروم شش ظرفیتی بوده است. ترکیب‌های حاوی کروم شش ظرفیتی گونه‌های سنتی از بازدارنده‌های خوردگی هستند که مقاومت به خوردگی بهتری در مقایسه با دیگر بازدارنده‌ها به‌دلیل خواص اکسیداسیون شدید کروم دارند اما به دلیل سمی بودن و هزینه بالا، تلاش‌هایی در جایگزینی این نوع پوشش‌ها شده است. یکی از گزینه‌های مؤثر برای جایگزینی پوشش‌های کرومات در صنعت در آینده فیلم‌های نازک مشتق شده از روش سل-ژل است. تکنیک سل-ژل روشی است که امکان رسوب یک فیلم اکسیدی نازک را در

آلیاژهای آلومینیوم یکی از پرکاربردترین آلیاژهای غیر آهنی در صنایع مختلف به‌ویژه صنایع هوا-فضاست. علت کاربرد گسترده این آلیاژها خواص مکانیکی مطلوب و نسبت استحکام به چگالی بالای آن‌هاست. در بین آلیاژهای مختلف آلومینیوم، آلیاژهای آلومینیوم سری 6xxx در صنایع مختلف به‌ویژه سازه‌ها و صنایع هوا-فضا مورد استفاده قرار می‌گیرند و این به دلیل استحکام قابل قبول و قابلیت جوش کاری آن‌هاست. آلیاژهای گروه 6xxx مخصوصاً آلیاژ اکستروود شده Al6061-T6 در مقاطع نازک کاربردهای فراوان و گسترده‌ای را در صنایع دریایی به خود اختصاص داده است [۱، ۲]، اما خواص خوردگی ضعیف آن‌ها در محیط‌های حاوی یون‌های مهاجم نظیر کلریدها یکی از مشکلات اساسی است که استفاده از آن‌ها را با محدودیت روبرو کرده است. خوردگی حفره‌ای و خوردگی تنشی از جمله انواع خوردگی است که در این آلیاژها اتفاق می‌افتد که به‌علت حضور یون‌های کلرید در محیط دریایی و آب و یون‌های کلرید موجود در هوای مرطوب است [۳]. در

دمای نزدیک به دمای اتاق فراهم می‌کند. به طور کلی می‌توان گفت که پوشش‌های مشتق شده از روش سل-ژل بر فلزها و آلیاژهای آن‌ها می‌تواند مقاومت خوردگی را ارتقا بخشد. جایگزینی پوشش‌های سل-ژل سازگار با محیط زیست، غیرسمی و با مقاومت خوردگی بالاتر به جای کرومات‌ها بر سطح فلزها در آینده نزدیک مورد انتظار است. در کنار مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های سل-ژل، می‌توان مقاومت اکسیداسیون بالا، مقاومت سایشی و بسیاری از خواص مفید دیگر ایجاد نمود. پوشش‌های سل-ژل مختلفی برای ارتقای مقاومت خوردگی بررسی شده است [۶-۸]. پوشش‌های اکسیدی غیرآلی می‌تواند محافظت خوبی برای زیرلایه‌های فلزی فراهم نماید ولی از نقطه نظر لایه‌های مقاوم در برابر خوردگی دارای چندین ضعف عمده هستند. محدودیت‌هایی نظیر میکروتورک و محدودیت ضخامت از جمله نقاط ضعف این پوشش‌هاست [۹، ۱۰]. شکنندگی فیلم‌های اکسیدی که دستیابی به پوشش‌های بدون ترک و ضخیم را دشوار می‌کند و دماهای تقریباً بالایی (۴۰۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) که برای رسیدن به خواص مطلوب نیاز است از دیگر محدودیت‌های این پوشش‌هاست. برای غلبه بر محدودیت‌های پوشش‌های سل-ژل غیرآلی خالص پژوهش‌های زیادی در حال انجام است. بخشی از این پژوهش‌ها بر پایه استفاده از اجزای آلی در سل-ژل غیرآلی برای تشکیل پوشش‌های سل-ژل هیبریدی آلی-غیرآلی است. این مواد توجه زیادی را در زمینه پوشش‌دهی در دهه اخیر به خود اختصاص داده‌اند [۱۱-۱۸]. از ویژگی‌های این پوشش‌ها این است که ضخامت آن‌ها می‌تواند به چند ده میکرون برسد و در نتیجه مشکل‌های ناشی از ضخامت کم پوشش‌ها را برطرف کند. هم‌چنین پوشش حاصل متراکم، عاری از ترک، انعطاف‌پذیر و یکنواخت است [۱۹، ۲۰]. مزیت‌های سیستم سل-ژل هیبریدی از قبیل مقاومت به سایش بالا، چسبندگی عالی، مقاومت در برابر خوردگی و مقاومت در برابر ترک خوردگی در مقایسه با سیستم‌های متعارف آلی و معدنی خالص منجر به توسعه سیستم‌های

پوشش‌های آلی-غیرآلی شده است. در این نوع پوشش‌ها در حالی که قسمت معدنی به آسانی پیوند مستحکمی با زیرلایه ایجاد می‌کند بخش آلی به صورت یک شبکه همگن در پوشش خواهد بود. افزودن بازدارنده‌های خوردگی به فیلم‌های اکسیدی می‌تواند خواص حفاظت خوردگی پوشش را در عیوب بهبود بخشد. مهم‌ترین بازدارنده خوردگی برای آلیاژهای آلومینیوم ترکیب‌های عناصر کم‌یاب خاکی به ویژه نمک‌های سریم هستند. نیترات سریم قابلیت حلالیت بالایی در محلول‌های آبی دارد و سریعاً در تماس با محلول آبی از پوشش خارج می‌شود. ترکیب‌های سریم نیازهای اساسی برای جایگزینی بازدارنده‌های خوردگی نظیر کرومات‌ها را تأمین می‌کنند. یون‌های سریم تشکیل هیدروکسیدهای غیرقابل انحلال می‌دهند که قابلیت استفاده به‌عنوان بازدارنده‌های کاتدی را دارا هستند. این ترکیب‌ها در مقایسه با کرومات‌ها کم‌تر سمی و در صنعت دارای فراوانی نسبی‌اند [۲۱]. هدف از انجام این پژوهش اعمال پوشش سیلیکا-زیرکونیا حاوی سریم (که دارای خاصیت بازدارندگی خوردگی است) بر آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ و بررسی رفتار خوردگی آلیاژهای پوشش داده شده است.

خاصیت حفاظت خوردگی پوشش‌های سیلیکا به‌علت سدی است که به‌وسیله شبکه Si-O-Si ایجاد می‌شود و مانع از ورود عوامل خوردنده به سطح زیرلایه می‌شود. چنین پوشش‌هایی حتی در حضور نانوذرات اکسیدی تقویت‌کننده ممکن است طی یک فرایند خوردگی تخریب شوند و در نتیجه آسیب به سطح زیرلایه آغاز شود. به‌منظور حل این مشکل بازدارنده‌هایی نظیر افزودنی‌های آلی و یون‌هایی نظیر سریم یا لانتانیم به پوشش‌های سیلیکا اضافه می‌شود. انتظار می‌رود این پوشش‌ها ترکیبی از خواص حفاظت خوردگی سیلیکا و بازدارندگی خوردگی بازدارنده‌ها را دارا باشند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده سازی زیرلایه

زیرلایه مورد نظر برای پوشش‌دهی در این پژوهش آلیاژ

محلول ۳ میلی‌متر بر ثانیه انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۱۰۰ ثانیه در محلول مورد نظر غوطه‌ور شدند. پس از غوطه‌وری، نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای محیط آویزان و سپس به مدت ۷۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. مشخصات و شرایط تهیه پوشش‌ها در جدول ۲ آمده است.

۲-۳- مشخصه‌یابی پوشش‌ها

به‌منظور بررسی تغییرات پوشش‌های اعمال شده بر زیرلایه و بررسی اثرات متقابل بین پیش ماده‌ها مختلف ATR-FTIR با استفاده از دستگاه طیف سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه با وضوح 16 cm^{-1} در محدوده $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. بررسی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (HITACHI S-4160) انجام گرفت.

۲-۴- بررسی چسبندگی پوشش به زیرلایه

چسبندگی پوشش‌های اعمال شده به صورت کیفی و کمی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی کیفی چسبندگی پوشش‌ها به زیرلایه آلومینیوم ۶۰۶۱، تست نوار مطابق با استاندارد ASTM D3359 [۲۲] انجام شد. استحکام چسبندگی پوشش‌ها طبق استاندارد ASTM D4541 [۲۳] و با استفاده از دستگاه pull off (ATA POSITEST) اندازه‌گیری شد.

۲-۵- آزمون‌های خوردگی

در این پژوهش آزمون پتانسیودینامیک چرخه‌ای با استفاده از دستگاه پتانسیواستات EG&G 273A انجام شد. آزمایش در یک سل تخت و با نرخ رویش ۲ میلی ولت بر ثانیه انجام شد. قبل از شروع آزمون، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در تماس با محلول مورد نظر قرار گرفتند تا به شرایط پایا برسند. متغیرهای الکتروشیمیایی با استفاده از روش برون‌یابی تافل منحنی در خارج از محدوده $E_{\text{ocp}} \pm 30 \text{ (mV)}$ استخراج شد. نرخ خوردگی با استفاده متغیرهای الکتروشیمیایی و با توجه به قانون فاراده از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$C.R = C \left(\frac{EW}{d} \right) \left(\frac{I_{\text{corr}}}{A} \right) \quad (1)$$

آلومینیوم ۶۰۶۱ بود. این آلیاژ مربوط به گروه آلیاژهای Al-Mg-Si (6XXX) است. به‌منظور آماده‌سازی سطح زیرلایه آلومینیوم ۶۰۶۱ ابتدا نمونه‌هایی با ابعاد ۳ سانتی‌متر تهیه شد و سپس سنباده‌زنی با استفاده از کاغذهای کاربید سیلیسیم از شماره ۱۲۰ تا ۲۵۰۰ انجام شد. پس از سنباده زنی شستشو با آب و صابون، شستشو در هیدروکسید سدیم ۰/۳ مولار در دستگاه مافوق صوت به مدت ۱۰ دقیقه و شستشو با استون و آب مقطر انجام شد. اچ کردن نمونه‌ها در اسید نیتریک ۵ درصد حجمی به مدت ۲ دقیقه انجام شد و پس از شستشو با آب مقطر، نمونه‌ها در هوا خشک شدند.

۲-۲- تهیه محلول سل

مشخصات پیش ماده‌های مورد استفاده در تهیه محلول سل در جدول ۱ آمده است. از اسید استیک و آب مقطر نیز به‌عنوان کاتالیزور و حلال استفاده شد.

برای تهیه محلول سل ابتدا تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) و گلیسایداکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTMS) با نسبت مولی ۲ با اسیداستیک با نسبت مولار ۱ به ۳ مخلوط و به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شدند. سپس آب مقطر با نسبت مولار ۴ به ۱ به مخلوط اضافه و به مدت یک ساعت هم زده شد (محلول ۱). در ظرف دیگری زیرکونیوم تترا پروپوکساید (TPOZ) به مقدار مورد نظر (طبق جدول ۲) با نسبت مولار ۱ به ۴ با اسیداستیک مخلوط و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. پس از آن آب مقطر با نسبت مولار ۵ به ۱ به مخلوط اضافه و به مدت یک ساعت هم زده شد (محلول ۲). پس از اینکه هر یک از محلول‌ها به طور جداگانه هم زده شد تا محلولی شفاف و عاری از رسوب به‌دست آید، دو محلول با هم مخلوط و به مدت یک ساعت دیگر هم زده شدند. در این زمان سریم نیترات نیز به محلول اضافه شد. در این پژوهش pH محلول نهایی در محدوده ۲-۳ بود. پس از اینکه محلول به مدت کافی هم زده شد، پیرسازی محلول به‌مدت ۴۸ ساعت انجام شد. پوشش‌دهی به روش غوطه‌وری با سرعت خروج از

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در تهیه محلول سل

نام تجاری	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده	چگالی (g/cm ³)	جرم مولکولی (g)
تترااتیل اورتوسیلیکا (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	Merck	۰/۹۴	۲۰۸/۳۳
گلیسایداکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTMS)	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	Sigma-Aldrich	۱/۰۷	۲۳۶/۳۴
زیرکونیوم تتراپروپوکساید (TPOZ)	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Zr	Sigma-Aldrich	۱/۰۴۴	۳۲۷/۵۷
سرم نیترات هگزا هیدرات	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma-Fluka	۱/۰۵	۴۳۴/۲۳
اسیداستیک	C ₂ H ₄ O ₂	Merck	۱/۰۴۹	۶۰/۰۵

جدول ۲- شرایط تهیه پوشش‌ها

شماره نمونه	نسبت مولار GPTMS:TEOS	زیرکونیوم پروپوکساید (درصد مولی)	سرم نیترات (گرم بر لیتر)	دمای پخت (درجه سانتی‌گراد)	زمان پخت (دقیقه)
۱	۲	۰	۵	۱۳۰	۶۰
۲	۲	۱۰	۰	۱۵۰	۹۰
۳	۲	۱۵	۲۰	۹۰	۱۲۰
۴	۲	۲۰	۱۰	۱۲۰	۱۸۰

که در این رابطه n_i ظرفیت یون i ، f_i کسر جرمی یون i و w_i وزن اتمی عنصر i است.

بازده حفاظت پوشش‌ها با استفاده از داده‌های قطبش و به‌کارگیری رابطه ۳ [۲۱] محاسبه شد.

$$\text{بازده حفاظت} = \left(1 - \left(\frac{i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \right) \right) \times 100 \quad (3)$$

که i_{corr} و i_{corr}^0 به ترتیب چگالی جریان خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده و زیرلایه‌اند. چگالی جریان خوردگی نیز از برون‌یابی قسمت خطی نواحی آندی و کاتدی به‌دست آمد.

به‌منظور اندازه‌گیری مقاومت قطبش، آزمون قطبش خطی با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه و در محدوده پتانسیل OCP ± 20 mV انجام شد. مقاومت قطبش مربوط به هر آزمایش با توجه به شیب نمودار E-I مشخص شد.

که C ثابت تبدیل است و وقتی جریان خوردگی بر حسب میکروآمپر، نرخ خوردگی بر حسب میلی اینچ بر سال (mpy)، EW وزن اکی والان نمونه بر حسب گرم بر اکی والان، سطح نمونه (A) بر حسب سانتی‌متر مربع و چگالی نمونه (d) بر حسب گرم بر سانتی‌متر مکعب بیان شود، مقدار آن برابر با ۰/۱۲۹ خواهد بود. به‌منظور محاسبه وزن اکی والان نمونه‌های پوشش داده شده، پس از آزمون خوردگی محلول‌های کلرید سدیم تحت آزمون یون سنجی پلاسما القایی (ICP-OES, Jobin Yvon, Horiba Group) قرارگرفت و غلظت یون‌های آلومینیوم و منیزیم اندازه‌گیری شد و سپس با استفاده از استاندارد ASTM G102 و رابطه ۲ وزن اکی والان هر نمونه مشخص شد.

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{w_i}} \quad (2)$$

۳- نتایج و بحث

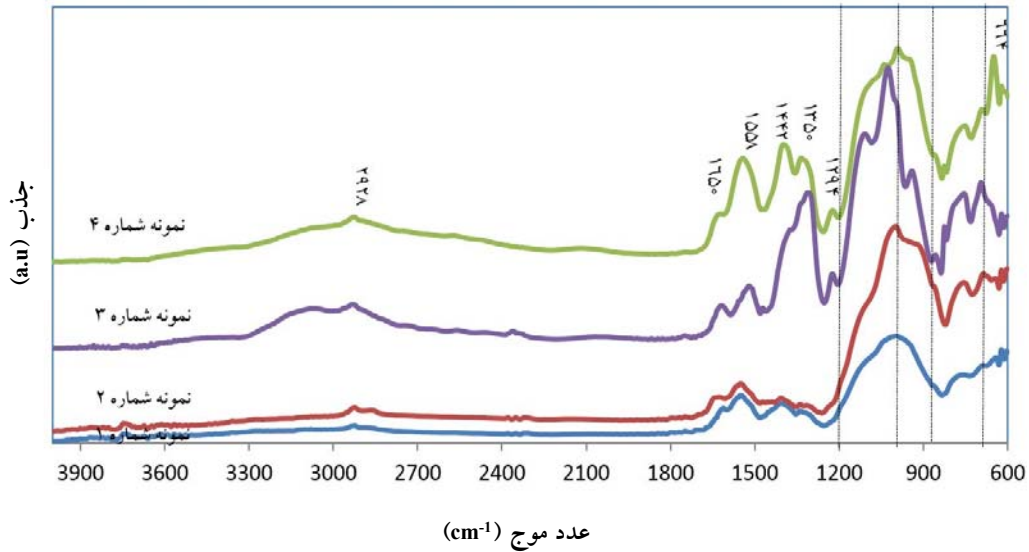
۳-۱- مشخصه‌یابی پوشش‌ها

نتایج حاصل از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز سطح نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

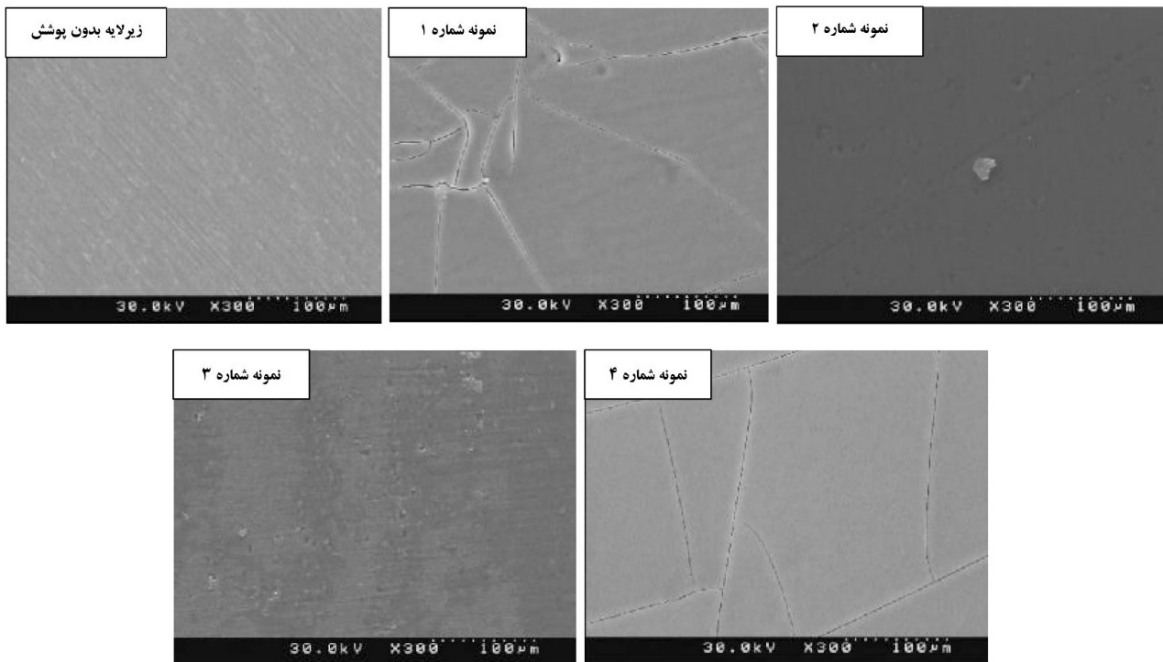
همان‌گونه که در شکل ملاحظه می‌شود در کلیه نمونه‌ها پیک پهنی در محدوده $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است که مربوط به پیوند Si-O-Si و تشکیل اسکلت ساختاری پوشش هیبریدی است [۲۴]. پیک‌های مشاهده شده در محدوده $760-860 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند Si-O-C است. واکنش پیوند متقاطع Si-OH از تترا اتیل اورتوسیلیکا و HO-C از شبکه آلی مربوط به گروه اپوکسی منجر به تشکیل شبکه هیبریدی شده است [۲۵]. پیک مشاهده شده در محدوده $940-980 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند Si-O-Zr است که نشان‌دهنده شبکه هیبریدی حاوی زیرکونیا و سیلیکا در پوشش‌های تشکیل شده است. با افزایش مقدار TPOZ در ترکیب پوشش شدت پیک‌ها در این محدوده افزایش یافته است که نشان‌دهنده تراکم بیش‌تر پوشش است. پیک مشاهده شده در 950 cm^{-1} می‌تواند مربوط به گروه‌های سیلانول و حلقه اپوکسی باز نشده باشد. با افزایش زیرکونیوم یا سریم در ترکیب پوشش، شدت این پیک کاهش می‌یابد یا از بین می‌رود که نشان می‌دهد با افزودن TPOZ و سریم به پوشش، گروه‌های سیلانول باقی‌مانده کاهش می‌یابد و حلقه‌های اپوکسی باز نشده، باز می‌شوند. افزودن سریم به ترکیب پوشش باعث افزایش پلیمریزاسیون از طریق باز شدن حلقه اپوکسی می‌شود [۲۶]. دو پیک در 1442 cm^{-1} و 1558 cm^{-1} به ترتیب مربوط به Zr-O-C و COO-Zr است که ممکن است به دلیل زیاد بودن نسبت Zr/Si و در نتیجه تشکیل کمپلکس‌های کیلیت بین کلاسترهای ZrO_2 و اسید استیک باشد. مقدار زیاد زیرکونیوم در ترکیب پوشش ۴ باعث ایجاد پیک 664 cm^{-1} شده است که مربوط به تشکیل Zr-O-Zr و افزایش کلاسترهای ZrO_2 است که پیوند شیمیایی با زمینه پوشش ندارند. پیک 2928 cm^{-1} مربوط به پیوند C-H باقیمانده

است. این پیوند مربوط به واحد گلیساید اکسی پروپیل ($-\text{CH}_2-$) است. حضور این هیدروکربن نشان می‌دهد که درجه‌ای از صفحه‌ای شدن زنجیره‌های ماکرومولکولی اتفاق افتاده است. با افزایش سریم شدت این پیک افزایش یافته است که می‌تواند هنده افزایش تراکم پوشش باشد. هیچ پیک قابل ملاحظه‌ای در محدوده $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ در هیچ یک از نمونه‌ها مشاهده نشد که می‌تواند نشان‌دهنده تبخیر کامل آب و حلال در زمان خشک کردن باشد. این نشان می‌دهد که دمای خشک کردن و پخت پوشش‌ها مناسب بوده است [۲۷-۲۹]. پیک مشاهده شده در 1294 cm^{-1} می‌تواند مربوط به پیوند Ce-O باشد که در نتیجه باز شدن حلقه اپوکسی تشکیل شده است [۳۰]. پیک 1650 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O-M است که M می‌تواند زیرکونیوم یا سریم باشد [۳۱]. به‌طور کلی پیک پهنی که در محدوده $800-1250 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود نشان‌دهنده تشکیل شبکه سه بعدی SiO_2 , ZrO_2 و ترکیب خوب پیش ماده‌هاست [۳۲].

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطوح آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ بدون پوشش و پوشش داده شده تحت شرایط مختلف را نشان می‌دهد. نمونه‌ها دارای مورفولوژی سطحی تقریباً صاف هستند. ترک‌هایی در سطح نمونه‌های ۱ و ۴ مشاهده شد. حضور زیرکونیا در ترکیب پوشش مانع از ایجاد ترک در پوشش‌های سیلیکا می‌شود [۳۳]. در ترکیب پوشش ۱ عامل زیرکونیا وارد نشده است و این خود می‌تواند باعث ضعیف شدن شبکه سیلیکا و ایجاد ترک در پوشش باشد. زیرکونیا به‌عنوان اصلاح‌کننده شبکه سیلیکا شناخته شده است. افزودن زیرکونیا به ترکیب پوشش باعث تشکیل بیش‌تر باندهای Zr-O-Si می‌شود و پوشش متراکم‌تر و عاری از ترک ایجاد می‌کند [۳۴، ۳۵]. در نمونه ۴ مقدار TPOZ بیشترین مقدار است، با این وجود پوشش دچار ترک شده است. پژوهشگران گزارش داده‌اند که با افزایش مقدار TPOZ در ترکیب پوشش، کلاسترهای ZrO_2 تشکیل می‌شود و جدایش فازی در ساختار پوشش اتفاق می‌افتد. افزایش مقدار TPOZ باعث افزایش جزء غیرآلی در پوشش می‌شود. در نتیجه



شکل ۱- نتایج طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (ATR-FTIR) سطح نمونه های پوشش داده شده تحت شرایط مختلف



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه های آلومینیوم ۶۰۶۱ و نمونه های ۱، ۲، ۳، و ۴

۳-۲- بررسی چسبندگی

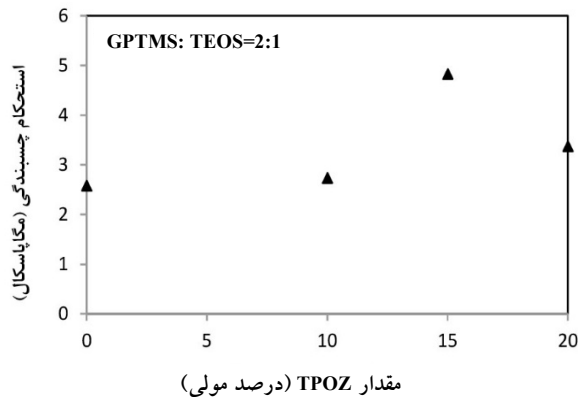
در شکل ۳ و ۴ تأثیر مقدار TPOZ و سریم نیترات موجود در ترکیب پوشش بر استحکام چسبندگی پوشش های اعمال شده نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش مقدار

در زمان خشک کردن، کلاسترهای ZrO_2 با سرعت بیشتری دهیدراته می شوند. ممکن است سرعت انقباض این کلاسترها با شبکه سیلیکا تفاوت داشته باشد و در نتیجه تنش های گرمای ایجاد شده باعث ایجاد ترک در پوشش می شود [۳۶].

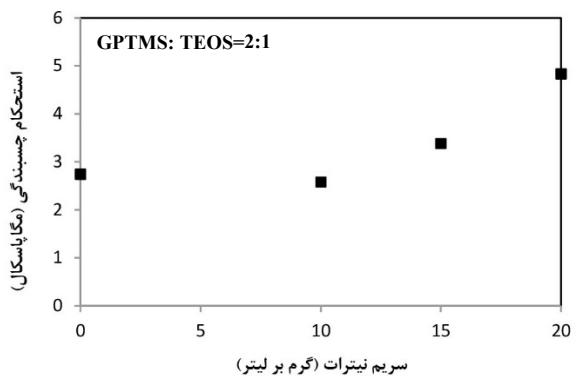
کوالانسی با زیرلایه ایجاد می‌کند. با افزایش مقدار TPOZ در نمونه ۴ استحکام چسبندگی کاهش یافته است. با افزایش مقدار TPOZ در ترکیب پوشش مقدار جزء غیرآلی در پوشش افزایش می‌یابد، اما چنانچه مقدار TPOZ به بیش از یک مقدار بهینه برسد جدایش فازی اتفاق می‌افتد. با افزایش مقدار TPOZ به علت واکنش پذیری بالا کلاسترهای ZrO_2 تشکیل می‌شوند. گفته شده است که این کلاسترها برای پوشش‌دهی سطح فلز مخرب‌اند. در زمان خشک کردن، گرما باعث می‌شود که سیلانول‌های متراکم نشده تشکیل باندهای Si-O-Si دهند که باعث انقباض موضعی می‌شود، ضمن این‌که کلاسترهای ZrO_2 نیز می‌توانند متراکم شده، باندهای Si-O-Zr تشکیل دهند و در زمینه حل شوند. محصول این واکنش‌های متراکم شدن اغلب آب است که به راحتی تبخیر و باعث ایجاد تنش‌های گرمایی می‌شود. کلاسترهای ZrO_2 در پوشش بیش‌تر دهیدراته می‌شوند و در نتیجه ممکن است سرعت انقباض متفاوتی با شبکه سیلیکا داشته باشند، بنابراین تنش‌های داخلی ایجاد شده افزایش می‌یابد [۳۷]. نتایج طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ (شکل ۱) نیز موید حضور ZrO_2 در ترکیب پوشش ۴ بود. آزمون نوار تحت شرایط خشک نیز بر روی نمونه‌ها انجام شد. از نظر کیفی چسبندگی کلیه پوشش‌ها به زیرلایه آلومینیوم ۶۰۶۱ بسیار خوب و معادل "5B" بود.

۳-۳- آزمون خوردگی

متغیرهای الکتروشیمیایی با استفاده از روش برون‌یابی تافل، استخراج شده، در جدول ۳ و شکل ۵ آمده است. مقایسه چگالی جریان خوردگی آلیاژ بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده نشان داد که با اعمال پوشش‌های هیبریدی بر زیرلایه آلومینیوم ۶۰۶۱ چگالی جریان خوردگی 10^3 تا 10^7 برابر کاهش یافته است. با افزایش مقدار TPOZ در ترکیب پوشش، سرعت خوردگی کاهش، تعداد گروه‌های (Zr-O) برای پیوند با سطح زیرلایه افزایش و در نتیجه چسبندگی پوشش به زیرلایه افزایش می‌یابد. چسبندگی بهتر



شکل ۳- تأثیر مقدار TPOZ بر استحکام چسبندگی پوشش

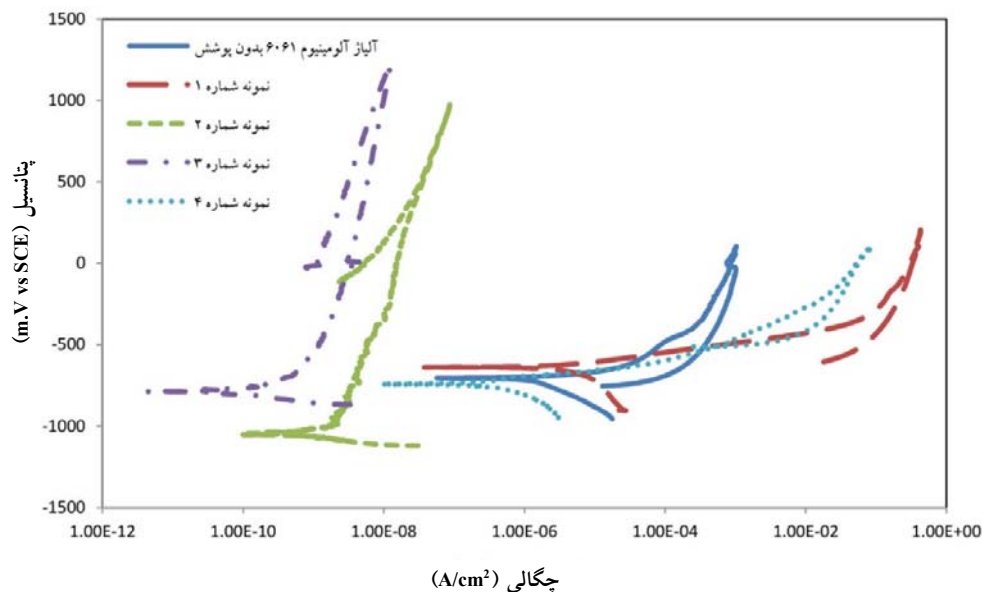


شکل ۴- تأثیر مقدار سریم بر استحکام چسبندگی پوشش

TPOZ استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه افزایش یافته است. با افزودن TPOZ به ترکیب پوشش، TPOZ هیدرولیز می‌شود و در تشکیل پلیمرهای سیلان با متراکم شدن گروه‌های سیلانول شرکت می‌کند. این پلیمرها ترکیبی از محصولات کاملاً هیدرولیز شده GPTMS، TEOS و TPOZ هستند. بنابراین تفاوت اصلی بین پلیمرها در سل حاوی TPOZ و پلیمرها در سل حاوی آلکوکسی سیلان‌ها این است که در سل مخلوط، گروه‌های هیدروکسیل برای پیوند با سطح فلز به اندازه کافی وجود دارد. افزودن TPOZ به ترکیب پوشش باعث اصلاح شبکه سیلیکا می‌شود و پوشش متراکم و یکنواختی را ایجاد می‌کند. TPOZ به‌عنوان عامل واکنشگر به زمینه سیلیکا وارد می‌شود و گروه‌های هیدروکسیل فعال بیش‌تری برای پیوند

جدول ۳- متغیرهای خوردگی به دست آمده از منحنی‌های قطبش نمونه‌های آلومینیوم ۶۰۶۱ و نمونه‌های پوشش داده شده تحت شرایط مختلف

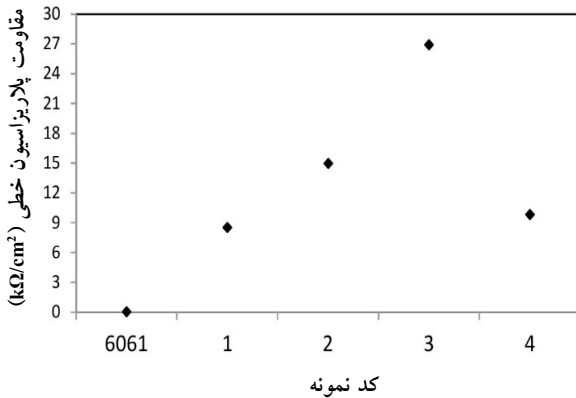
شناسه نمونه	پتانسیل خوردگی (mV)	چگالی جریان خوردگی (A/cm ²)	سرعت خوردگی (mpy)	بازده حفاظت (%)
آلومینیوم ۶۰۶۱	-۷۰۴/۵	$1/527 \times 10^{-6}$	$8/840 \times 10^{-1}$	-
۱	-۷۳۸/۷	$1/286 \times 10^{-6}$	$6/886 \times 10^{-1}$	۱۵/۷۸۳
۲	-۱۰۵۴	$3/145 \times 10^{-10}$	$1/499 \times 10^{-4}$	۹۹/۹۷۹
۳	-۸۰۱/۱	$1/246 \times 10^{-10}$	$5/550 \times 10^{-2}$	۹۹/۹۹۲
۴	-۷۳۷/۸	$1/478 \times 10^{-7}$	$3/988 \times 10^{-2}$	۹۰/۳۲۱



شکل ۵- منحنی‌های آزمون پتانسیودینامیک چرخه‌ای آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ و آلیاژ پوشش داده شده تحت شرایط مختلف

برابر کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از آزمون خوردگی نشان می‌دهد که پوشش‌های حاوی مقدار سریم نیترات بیش‌تر رفتار خوردگی بهتری از خود نشان می‌دهند. نتایج نشان داد که کمترین چگالی جریان خوردگی و کمترین سرعت خوردگی مربوط به نمونه‌های ۲ و ۳ است. بررسی منحنی‌های حاصل از آزمون پتانسیودینامیک چرخه‌ای نشان داد که نمونه آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ بدون پوشش دارای حلقه هیستریزس مثبت است و این آلیاژ مستعد به خوردگی حفره‌ای است. سطح نمونه پس از آزمون نیز خوردگی شدیدی را نشان داد. همانطور که

پوشش به زیرلایه خود می‌تواند دلیلی بر افزایش مقاومت به خوردگی پوشش باشد. وو و همکاران [۳۸] در پژوهشی به مطالعه تأثیر افزودن زیرکونیا به ترکیب پوشش اعمال شده بر زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴ پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزودن زیرکونیا به ترکیب پوشش، پوشش متراکم‌تر و مقاومت به خوردگی بهتر خواهد بود. در پژوهشی که توسط وارما و همکاران [۳۹] انجام شد، نشان داده شد که با افزودن TPOZ به ترکیب پوشش متاکریل اکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (MAPTMS) چگالی جریان خوردگی هزار



شکل ۶- مقایسه مقاومت قطبش نمونه آلومینیوم ۶۰۶۱ و نمونه‌های پوشش داده شده تحت شرایط مختلف

۴- جمع‌بندی

در این پژوهش پوشش‌های هیبریدی سل-ژل با استفاده از TEOS, GPTMS, TPOZ و سریم نیترات بر زیرلایه آلایژ آلومینیوم ۶۰۶۱ اعمال شد. نتایج نشان داد که این پوشش‌ها استحکام چسبندگی مناسبی بر زیرلایه آلومینیوم ۶۰۶۱ داشتند. چگالی جریان آندی این پوشش‌ها چندین برابر کوچک‌تر از آلایژ آلومینیوم ۶۰۶۱ بود. با افزودن TPOZ و سریم نیترات چگالی جریان خوردگی کاهش و مقاومت قطبش افزایش یافت. نتایج نشان داد که با اعمال پوشش‌های ۲ و ۳ بر زیرلایه آلومینیوم ۶۰۶۱ حلقه هیستریز منحنی قطبش چرخه‌ای منفی است و سطح زیرلایه از وقوع خوردگی حفره‌ای محافظت می‌شود.

مشاهده می‌شود منحنی مربوط به نمونه‌های ۱ و ۴ دارای حلقه هیستریز مثبت است. این نشان می‌دهد که این پوشش‌ها نیز علی‌رغم کاهش سرعت خوردگی نتوانسته‌اند از حفره‌دار شدن ممانعت کنند. این رفتار را می‌توان با حضور ترک در این پوشش‌ها مرتبط دانست. وجود ترک در پوشش مسیر مناسبی برای نفوذ الکترولیت به پوشش و انتقال یون‌ها به فصل مشترک پوشش/زیرلایه است. در منحنی نمونه‌های ۲ و ۳ با روبش پتانسیل در جهت عکس حلقه هیستریز منفی ایجاد شده است که نشان می‌دهد این پوشش‌ها می‌توانند محافظ خوبی برای آلایژ آلومینیوم ۶۰۶۱ در برابر خوردگی حفره‌ای باشند.

نتایج حاصل از آزمایش قطبش خطی در شکل ۶ آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با پوشش‌دهی آلایژ آلومینیوم ۶۰۶۱ مقاومت قطبش از ۰/۴ به حداکثر (۲۶/۹ kΩ/cm²) افزایش یافته است. افزایش مقاومت قطبش نشان دهنده افزایش مقاومت در برابر انتقال بار و در نتیجه مقاومت در برابر خوردگی است. در نمونه ۴ حضور ترک باعث افت مقاومت قطبش شده است. ترک‌ها مسیرهای مناسبی برای نفوذ محلول خوردنده به پوشش و انتقال یون‌ها به فصل مشترک پوشش/زیرلایه است. در پوشش‌های عاری از ترک با افزایش مقدار TPOZ و سریم مقاومت قطبش افزایش یافته است. بیشترین مقاومت قطبش مربوط به پوشش حاوی بیشترین مقدار سریم بوده است. پژوهش‌ها نشان داده است که حضور سریم می‌تواند باعث تشکیل یک لایه رسوب و ممانعت از انتقال بار و تشکیل تدریجی لایه محافظ روی سطح زیرلایه شود [۲۱].

مراجع

- Kim, N.J., Totten, G.E., Xie, L. and Fanatani, K., "Designing with Aluminum Alloys", Handbook of Mechanical Alloying Design, Springer, New York, 2004.
- Frommeyer, G., Knippscgeer, S., Totten, G.E. and Mackenzie, D.S., "Aluminum-Based Metal Matrix Composites", Aluminum Handbook, Vol. 2, Marcel Dekker, 2003.
- Yang, Zh., Wei, Zh., Le-Ping, L., Si-Jie, W. and Wu-Jun, L., "Self-Healing Coatings Containing Microcapsule", *Applied Surface Science*, Vol. 258, PP. 1915–1918, 2012.
- Yasakau, K.A., Zheludkevich, M.L., Karavai, O.V. and Ferreira, M.G.S., "Influence of Inhibitor Addition on the Corrosion Protection Performance of Sol-Gel Coatings on AA2024", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 63, PP. 352–361, 2008.
- Osborne, J.H., "Observations on Chromate Conversion Coatings from a Sol-Gel Perspective", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 41, PP. 280-286,

- 2001.
6. Mekeridis, E.D., Kartsonakis, I.A. and Kordas, G., "Electro-Deposited Sol-Gel Coatings Containing Ceramic Nanocontainers Loaded with Inhibitors for the Corrosion Protection of AA2024-T3", *Advances in Ceramic Science and Engineering*, Vol. 1, PP.328-337, 2012.
 7. Giancarlo, R., Salaza, R. and Artur, J., "Anticorrosive Cerium-Based Coatings Prepared by the Sol-Gel Method", *Sol-Gel Science Technology*, Vol. 52, PP. 415-423, 2009.
 8. Fahrenholtz, W.G., OKeefe, M.J., Zhou, H. and Grant, J.T., "Characterization of Cerium-Based Conversion Coatings for Corrosion Protection of Aluminum Alloys", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 155, PP. 208-213, 2002.
 9. Wen, J. and Wikes, G.L., "Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach", *Chemistry of Materials*, Vol. 8, PP. 1667-1672, 1996.
 10. Innocenzi, P., Abdirashid, M.O. and Guglielmi, M., "Corrosion Behavior of Hybrid Sol-Gel Coatings", *Sol-Gel Science Technology*, Vol. 3, PP. 47-56, 1994.
 11. Lamaka, S.V., Montemor, M.F., Galio, A.F., Zheludkevich, M.L., Trindade, C., Dick, L.F. and Ferreira, M.G.S., "Novel Hybrid Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of AZ31B Magnesium Alloy", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, PP.4773-4783, 2008.
 12. Andreatta, F., Paussa, L., Lanzutti, A. and Rosero Navarro, N.C., "Development and Industrial Scale-Up of ZrO₂ Coatings and Hybrid Organic-Inorganic Coatings Used as Pre-Treatments before Painting Aluminum Alloys", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 72, PP. 3- 14, 2011.
 13. Evaggelos, D., Ioannis, A. and George, C., "Multilayer Organic-Inorganic Coating Incorporating TiO₂ Nanocontainers Loaded with Inhibitors for Corrosion Protection of AA2024-T3", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 73, PP.142- 148, 2012.
 14. Collazo, A., Covelo, A., Izquierdo, M. and Novoa, X.R., Perez, C., "Effect of the Experimental Setup in the Behaviour of Sol-Gel Coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 63, PP. 291-298, 2008.
 15. Poznyak, S.K., Zheludkevich, M.L. and Raps, D., "Preparation and Corrosion Protective Properties of Nanostructured Titania-Containing Hybrid Sol-Gel Coatings on AA2024", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 62, PP.226-235, 2008.
 16. Roussi, E., Tsetsekou, A., Tsiourvas, D. and Karantonis, A., "Novel Hybrid Organo-Silicate Corrosion Resistant Coatings Based on Hyperbranched Polymers", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, PP. 3235-3244, 2011.
 17. Phanasaonkar, A. and Raja, V.S., "Influence of Curing Temperature, Silica Nanoparticles- and Cerium on Surface Morphology and Corrosion Behaviour of Hybrid Silane Coatings on Mild Steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, PP. 2260-2271, 2009.
 18. Joshua Dua, Y., Damrona, M., Tang, G., Zheng, H., "Inorganic/Organic Hybrid Coatings for Aircraft Aluminum Alloy Substrates", *Progress in Organic Coating*, Vol. 41, PP. 226-232, 2001.
 19. Sanchez, C., Ribot, F., Lebeau, B., "Molecular Design of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites Synthesized Via Sol-Gel Chemistry", *Materials Chemistry*, Vol. 9, PP. 35-44, 1999.
 20. Sharp, K.G., "Inorganic/Organic Hybrid Materials", *Advanced Materials*, Vol. 10, PP. 1243-1248, 1998.
 21. Buchheit, R.G., Guan, H., Mahajanam, S. and Wong, F., "Active Corrosion Protection and Corrosion Sensing in Chromate-Free Organic Coatings" v, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 47, PP. 174-182, 2003.
 22. ASTM D3359-09, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, 2nd Ed., Vol. 06.01.
 23. ASTM D4541-09, Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, 1st Ed., Vol. 06.02.
 24. Bell, R.J. and Dean, P., "Properties of Vitreous Silica: Analysis of Random Network Models", *Nature*, Vol. 212, PP. 1354-1356, 1966.
 25. Boerio, F.J., "Infrared Spectra of Polymers and Coupling Agents Adsorbed onto Oxidized Aluminum", *Polymer Preprint*, Vol. 22, PP. 297-304, 1983.
 26. Metroke, T.L., Kachurina, O. and Knobbe, E.T., "Spectroscopic and Corrosion Resistance Characterization of GLYMO-TEOS Ormosil Coatings for Aluminum Alloy Corrosion Inhibition", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 44, PP. 295-302, 2002.
 27. Tiwari, S.K., Adhikary, J., Singh, T.B. and Singh, R., "Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived Yttria Doped Zirconia Coatings on AISI 316L", *Thin Solid Films*, Vol. 517, PP. 4502-4508, 2009.
 28. Barglik-Chory, C. and Schubert, U., "Organically Substituted Titanium Alkoxides with Unsaturated Organic Groups", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 5, PP. 135-142, 1995.
 29. Méndez-Vivar, J., Mendoza-Serna, R. and Valdez-Castro. L., "Control of the Polymerization Process of Multicomponent (Si, Ti, Zr) Sols Using Chelating Agents", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 288, PP. 200-209, 2001.
 30. Yang, C., Dong, Q.N., Ren, J. and Sun, Y.H., *Spectroscopic Spectral Analysis*, Vol. 24, PP. 810- , 2004.
 31. Amani, M., Ebrahim and Teresa J. and Bandos, Z., "Carbon Coated Silica Doped With Cerium/Zirconium Mixed Oxides as NO₂ Adsorbent at Ambient Conditions", *Journal of Physical*

- Chemistry*, Vol. 118, PP. 8982–8992, 2014.
32. Gotze, J., Mockel, R., Langhof, N., Hengst, M. and Klinger, M., “Silicification of Wood in the Laboratory”, *Ceramics*, Vol. 52, PP. 268-277, 2008.
 33. Shi, H., Liu, F. and Han, E., “Corrosion Behaviour of Sol-Gel Coatings Doped with Cerium Salts on 2024-T3 Aluminum Alloy”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 124, PP. 291–297, 2010.
 34. Bajet, J.B., Miskovic-Stankovic, V.B. and Kacarevic-Popovic, Z., “Corrosion Stability of Epoxy Coating on Aluminum Pretreated by Vinyltriethoxysilan”, *Journal of Corrosion Science*, Vol. 50, PP. 2078-2008.
 35. Pickup, D.M., Mountjoy, G., Wallidge, G.W., Newport, R.J. and Smith, M.E., “Structure of (ZrO₂)_X (SiO₂)_{1-X} Xerogels (X= 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4) from FTIR, ²⁹Si and ¹⁷O NMR and EXAFS”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 1, PP. 2527-2533, 1999.
 36. May, M., Wang, H., Akid, R., “Bond Strength of Hybrid Sol-Gel Coatings with Different Additives”, *Journal of Coating Technology Research*, Vol. 10, PP. 407–413, 2013.
 37. Fu, C.J., Zhan, Z. W., Yu, M., Li, S.M., Liu, J.H. and Dong, L., “Influence of Zr/Si Molar Ratio on Structure, Morphology and Corrosion Resistance of Organosilane Coatings Doped with Zirconium(IV) n-propoxide”, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 9, PP. 2603–2619, 2014.
 38. Wang, Zh., Wu, L., Qi, Y. and Jiang, Zh., “In-Situ Formation of Al₂O₃-SiO₂-SnO₂ Composite Ceramic Coating by Microarc Oxidation on Al-20%Sn Alloy”, *Applied Surface Science*, Vol. 256, PP. 3443–3447, 2010.
 39. Varma, P.C. R., Colreavy, J., Cassidy, J., Oubaha, M., McDonagh, C. and Duffy, B., “Corrosion Protection of AA 2024-T3 Aluminum Alloys Using 3, 4-Diaminobenzoic Acid Chelated Zirconium-Silane Hybrid Sol-Gels”, *Thin Solid Films*, Vol. 518, PP. 5753–5761, 2010.