

بهبود مقاومت خوردگی پوشش های هیبریدی آلی - معدنی بر پایه اپوکسی - سیلیس با استفاده از عامل پخت دیول آروماتیک

Improvement of Corrosion Resistance of Organic-inorganic Hybrid Coatings Based on Epoxy-silica via Aromatic Diol Curing Agent

روح انگیز زندگی زند، امیر ارشاد لنگرودی*، اعظم رحیمی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه رنگ، رزین و روکش های سطح

صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۳/۴/۲۲، پذیرش: ۸۳/۸/۵

چکیده

پوشش های هیبریدی آلی - معدنی تهیه شده به کمک فرایند سل - ژل به دلیل داشتن شبکه آلی - معدنی در ساختار خود دارای مجموعه ای از خواص مکانیکی و شیمیایی اند بنابراین، برای محافظت از خوردگی مورد توجه قرار گرفته اند. این پوشش ها طی دو فرایند آبکافت و تراکم ترکیبات سیلانی ۳ - گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTMS) و تترا متوکسی سیلان (TMOS) در مجاورت کاتالیزور اسیدی و عامل پخت بیس فنول A (BPA) که دیولی آروماتیک است تهیه شدند. سطح فیلم های تشکیل شده به کمک تصاویر میکروسکوپ نوری و پیوندهای ایجاد شده بین عامل اپوکسی ترکیب سیلانی و عامل پخت و نیز عامل پخت و لایه اکسیدی سطح بستر فلزی به وسیله طیف سنجی ATR-IR بررسی شد. مقاومت خوردگی این پوشش ها نیز به وسیله آزمایش های الکتروشیمیایی و آزمایش شتاب یافته خوردگی (پاشش مه نمک) مطالعه شد. نتایج بررسی تصاویر میکروسکوپ نوری و طیف سنجی ATR-IR نشان داد که سطح این پوشش ها عاری از هرگونه ترک است و کاهش شدت پیک های جذبی در ناحیه ۷۵۰ و 906 cm^{-1} وجود پیک جذبی در ناحیه 936 cm^{-1} را به ترتیب می توان به تشکیل پیوندهای عرضی بین عامل پخت و عامل اپوکسی ترکیب سیلانی و لایه اکسیدی سطح بستر فلزی نسبت داد. بررسی نتایج آزمایش های الکتروشیمیایی و آزمایش شتاب یافته خوردگی نشان داد که این ترکیبات مقاومت خوبی در برابر خوردگی از خود نشان می دهند همچنین، کامل نشدن واکنش آبکافت در اثر کاهش محتوای آب و بیشتر شدن میزان تخلخل در اثر افزایش محتوای سیلانی باعث کاهش مقاومت خوردگی این پوشش ها می شود.

واژه های کلیدی

مقاومت خوردگی، الکتروشیمی،
هیبرید آلی - معدنی، سیلیس،
سل - ژل

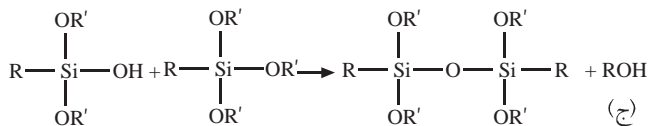
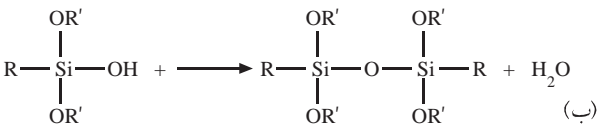
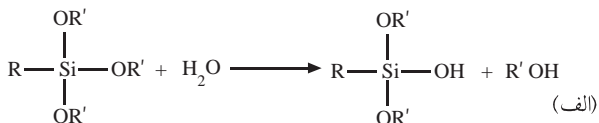
مقدمه

نمی توان بطور کامل جلوگیری کرد ولی می توان با استفاده از روش های کنترل خوردگی این واکنش ها را به تأخیر انداخت و یا از شدت آنها کاست [۱]. یکی از این فنون، استفاده از فیلم های محافظ و یا پوشش هاست که می توان آنها را از ترکیبات آلی و یا معدنی تهیه کرد.

یکی از مشکلات موجود در صنایع مشکل خوردگی است که عبارت از انهدام، فساد و یا تغییر و دگرگونی در خواص و مشخصات مواد (عموماً فلزات) است که می تواند در اثر انجام واکنش های الکتروشیمیایی در سطح مواد با محیط ایجاد شود. از واکنش های خوردگی

Key Words

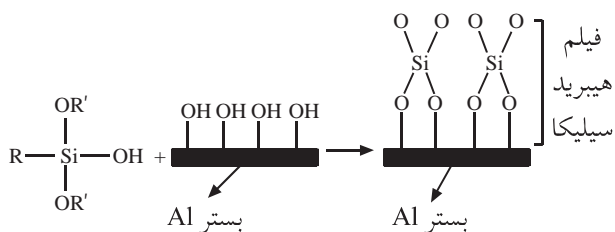
corrosion resistance, electrochemistry,
organic-inorganic hybrid, silica,
sol-gel



طرح ۱ - فرایند سل - ژل آلکوکسی سیلان ها.

اسیدی و بازی انجام شوند. در مجاورت کاتالیزور اسیدی و نسبت آبکافت کم به آلکوکسی سیلان، سرعت واکنش آبکافت سریعتر از واکنش تراکمی بوده، در نتیجه محصولی خطی با شاخه های جانبی بسیار کم تولید خواهد شد (شکل ۱ الف). اما، در مجاورت کاتالیزور بازی و نسبت آبکافت بیشتر به آلکوکسی سیلان سرعت واکنش تراکمی نسبت به آبکافت بیشتر بوده، در نتیجه قبل از تکمیل واکنش آبکافت، واکنش تراکم آغاز می شود و محصول بدست آمده به شکل خوشه ای با شاخه های جانبی بسیار زیاد است (شکل ۱ ب) که این پدیده در اکثر موارد باعث ژل شدن محلول سل شده و در نتیجه روکش کردن سطح بستر فلزی را با مشکل مواجه خواهد کرد. به همین دلیل اکثر واکنش های سل - ژل که در آنها آبکافت کامل گروه های آلکوکسی و تشکیل شبکه پلیمر خطی مد نظر است در محیط کاتالیزور اسیدی انجام می گیرد.

فیلم های تهیه شده به وسیله این ترکیب ها دارای کاربردهای مختلفی اند، از جمله به عنوان پوشش های ضد خش، ضد سایش و ضد آلودگی روی بسترهای مختلف استفاده می شوند و همچنین به دلیل داشتن ساختار آلی - معدنی باعث تولید فیلمی پایدار، انعطاف پذیر با چگالی زیاد می شوند [۲]. این مواد به دلیل داشتن شبکه آلی - معدنی در ساختار خود دارای مجموعه ای از خواص مکانیکی و شیمیایی اند و به



طرح ۲ - نمای تشکیل فیلم هیبریدی روی بستر آلومینیمی.

پوشش های تهیه شده از ترکیب های آلی دارای خاصیت انعطاف پذیری خوبی اند ولی به دلیل نفوذپذیری زیاد نسبت به آب و یون های خورنده مثل کلر و اکسیژن مقاومت خوبی در برابر هوازدگی، رطوبت و خوردگی ندارند. در مقابل پوشش های تهیه شده از ترکیبات معدنی مانند پوشش های دارای ترکیب های کروم، مقاومت خوبی در برابر خوردگی دارند. این پوشش ها از مخلوط کرومیک اسید و نمک محلول کروم تهیه می شوند که در نتیجه واکنش اکسایش - کاهش این مخلوط با سطح فلز لایه ای پیوسته از ترکیب های کروم سه ظرفیتی و شش ظرفیتی روی سطح تشکیل می شود [۲]. ولی این پوشش ها نیز به دلیل داشتن ترکیب کروم شش ظرفیتی، سمی و سرطان زا هستند و باعث آلودگی خاک و آب های زیرزمینی می شوند. به همین دلیل قوانین زیست محیطی بر حذف این ترکیب ها و جانشین شدن آنها با مواد بی ضرر تأکید فراوانی دارد [۳، ۴].

در سال های اخیر، مشخص شده که سیلان ها می توانند سطح فلزها را در برابر خوردگی محافظت کنند و به همین دلیل پژوهش های ویژه ای روی این ترکیب ها و نیز سازگاری آنها با محیط زیست انجام گرفته است. گزارش ها نشان می دهد که این مواد بعد از آبکافت کامل می توانند در ترکیب فیلم های نازک بکار رفته و باعث بهتر شدن مقاومت در برابر خوردگی آنها شوند. اما این ترکیب ها به دلیل نداشتن گروه عاملی نمی توانند پیوند خوبی با بسیاری از پلیمرها بدهند [۵]. به همین دلیل استفاده از ترکیب های سیلانی عامل دار که مواد هیبریدی آلی - معدنی اند پیشنهاد شد که دارای فرمول عمومی $\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$ و $\text{Si}(\text{OR})_3-\text{R}-\text{Si}(\text{OR})_3$ اند که می توانند با ایجاد پیوندهای عرضی بین سطح فلز و پلیمر و در پی آن واکنش گروه R' عامل آلی با ماده پلیمری باعث تقویت چسبندگی فیلم با سطح فلز و افزایش مقاومت آن در برابر خوردگی شوند. اما برای اینکه ترکیب های یاد شده بتوانند پیوندهای عرضی مستحکمی با سطح فلز برقرار کنند باید در دو واکنش آبکافت و تراکم شرکت کنند: در مرحله آبکافت گروه های آلکوکسی در مجاورت آب و کاتالیزور اسیدی به گروه های سیلانول تبدیل شده (طرح ۱ الف) و الکی نیز به عنوان محصول جانبی واکنش در محیط تشکیل خواهد شد. مرحله بعد واکنش تراکمی است که در این مرحله گروه های سیلانول (طرح ۱ ب) و یا گروه سیلانول با گروه آلکوکسی (طرح ۱ ج) با یکدیگر واکنش داده و پیوندهای Si-O-Si را تشکیل می دهند.

از طرف دیگر گروه های سیلانول می توانند با گروه های OH موجود در سطح فلز (که از قبل سطح آن آماده سازی شده است) نیز پیوندهای عرضی ایجاد کرده و باعث تشکیل فیلمی محافظ و پایدار روی سطح فلز شوند (طرح ۲).

واکنش های آبکافت و تراکم می توانند در هر دو محیط کاتالیزور



(ب)



(الف)

شکل ۱ - اثر محیط کاتالیزور اسیدی و بازی بر ساختار محصول هیبریدی.

در تهیه آنها استفاده شده است متمرکز بوده، نتایج تقریباً مشابهی گزارش شده است و مطالعات کمتری روی عوامل پخت دیگر مثل دیول ها انجام گرفته است.

هدف از انجام این پژوهش، بررسی مقاومت خوردگی پوشش های هیبریدی آلی - معدنی تهیه شده به وسیله روش سل - ژل با استفاده از GPTMS و TMOS در مجاورت دیولی آروماتیک، به عنوان عامل پخت است. نتایج نشان داد که پوشش های هیبریدی حاصل بطور چشمگیری می توانند باعث افزایش مقاومت خوردگی آلیاژ آلومینیم شوند. اما میزان مقاومت خوردگی این پوشش ها تحت تأثیر عوامل متعددی است که از جمله مهمترین آنها، ترکیب شیمیایی محلول سل است. در این مطالعه میزان اثر محتوای آب و سیلان موجود در ترکیب شیمیایی محلول سل پوشش های هیبریدی بر مقاومت خوردگی آنها نیز بررسی و نتایج حاصل گزارش شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، ۳ - گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTMS) و تترا متوکسی سیلان (TMOS) از شرکت Fluka، بیس فنول A (BPA)، سدیم کلرید و کلریدریک اسید از شرکت Merck بدون هیچ گونه خلص سازی استفاده شد. همچنین، آلیاژ آلومینیم سری ۱۰۵۰ محصول شرکت آلومینیم اراک پس از آماده سازی به عنوان بستر بکار رفت.

دستگاه ها

در این پژوهش، سیستم الکتروشیمیایی Autolab شامل پتانسیواستات

این دلیل برای محافظت خوردگی بسیار مورد توجه اند [۴]. ترکیب GPTMS از جمله موادی است که مطالعات فراوانی روی آن انجام شده است. به عنوان مثال اتین [۶] و همکارانش روی خاصیت اصطکاکی پلاستیک های شفاف مطالعه کردند و دریافتند که این خاصیت با اضافه کردن پلی سیلوکسان به پوشش بهبود می یابد و همچنین چو [۷] و همکارانش دریافتند که GPTMS می تواند به عنوان پیونددهنده در پوشش های سیلانی استفاده شود که منجر به افزایش چگالی، ضخامت فیلم و بهتر شدن چسبندگی آن به سطح پلیمر می شود. اشمیت و همکارش [۸] دریافتند که نانوکامپوزیت های آلی - معدنی تهیه شده از سیلان های دارای عامل اپوکسی به عنوان پوششی سخت روی پلیمرها و همچنین به شکل پوشش های ضد خش و سایش روی شیشه عمل می کنند. آنان دریافتند که با کنترل واکنش باز شدن حلقه اپوکسی می توان مقاومت در برابر هوازگی را افزایش و با استفاده از دیول برای ایجاد پیوندهای عرضی می توان باعث بهتر شدن مقاومت خوردگی، سایش و همچنین انعطاف پذیری پوشش های هیبریدی آلی - معدنی شد. متروک و همکارانش [۲،۳] پوشش های هیبریدی تهیه شده به وسیله روش سل - ژل را با استفاده از GPTMS و TMOS در مجاورت عامل پخت آمینی و با نسبت آبکافت زیاد به آلوکسی سیلان مطالعه کردند. نتایج آزمایش های آنها نشان داد که محتوای ترکیب آلی و نسبت آبکافت اثر بسیار زیادی روی مقاومت خوردگی فیلم های هیبریدی دارد. آنها دلیل کم بودن مقاومت خوردگی پوشش های تهیه شده را ایجاد خوردگی حفره ای در نمونه های خود ذکر کردند و دریافتند که وجود گروه های آبدوستی همچون گروه های سیلانول که در واکنش تراکم شرکت نکرده اند باعث کاهش مقاومت خوردگی پوشش ها شده، آنها را نسبت به آب و یون های خورنده نفوذپذیر کرده است. تاکنون بیشتر مطالعات خوردگی روی پوشش های هیبریدی که از عوامل پخت آمینی

محلول سود باقیمانده روی سطح نمونه ها، از محلول کلریدریک اسید ۵ درصد استفاده شد و در نهایت پس از شستشوی مجدد با آب مقطر در محلول هگزان/متانول برای چربی گیری نهایی فرو برده، سپس با جریان هوای گرم سطح آنها خشک و برای روکش کردن آماده شد.

برای پوشش دادن نمونه ها از روش غوطه ورسازی استفاده شد به این ترتیب که هر یک از نمونه ها به مدت ۳۰s درون محلول سل تهیه شده قرار گرفت و سپس به آرامی از درون محلول خارج و به مدت ۳۰min در محیط برای خروج حلال و خشک شدن سطح پوشش قرار داده شد. سپس نمونه های پوشش داده شده برای پخت به گرمخانه در دمای محیط منتقل شد. زمان پخت ۹۰min در نظر گرفته شد که از این مدت ۳۰min برای گرم شدن گرمخانه و رسیدن آن به دمای ۱۳۰°C و ۶۰min باقیمانده برای کامل شدن فرایند پخت است. پس از این مدت نمونه ها به آرامی سرد شده و برای تجزیه الکتروشیمیایی آماده شدند.

طیف سنجی ATR-IR

برای بررسی ایجاد پیوندهای عرضی بین عامل پخت BPA و عامل اپوکسی، پوشش هیبریدی و اکسید فلزی موجود در سطح بستر فلزی از فیلم نازک هیبریدی که به وسیله آماده سازی سطح آلومینیم با محلول سل هیبریدی بدست آمده بود طیف ATR-IR گرفته شد.

تجزیه الکتروشیمیایی

اندازه گیری الکتروشیمیایی در سل سه الکترودی شامل الکتروکاتود، الکتروکاتود مرجع (Ag/AgCl) و الکتروکاتود کمکی (پلاتین) انجام گرفت. الکتروکاتود کار شامل نمونه پوشش دار و یا بدون پوشش از آلایز آلومینیم بود که لبه های نمونه ها به وسیله چسب تفلونی پوشیده شده بود بطوری که ۱ cm^۲ از آن در معرض محلول ۳ درصد NaCl برای انجام آزمایش های الکتروشیمیایی قرار گرفت. اندازه گیری های الکتروشیمیایی در محدوده ۲۰۰۰- تا ۲۰۰۰ mV+ و با سرعت روبش ۱ mV/s روی حداقل سه نمونه انجام شد.

مدل ۳۰ Pgstat برای انجام آزمایش های الکتروشیمیایی، دستگاه پاشش مه - نمک (Salt Spray) مدل SV۵ V۱۰۹ ساخت شرکت پارس هرم برای انجام آزمایش شتاب یافته خوردگی، دستگاه ATR-IR مدل ۴۸۴ Bruker IFS برای بررسی پیوندهای عرضی بین عامل پخت و عامل اپوکسی و نیز ایجاد پیوند بین پوشش هیبریدی و لایه اکسیدی سطح بستر فلزی و دستگاه میکروسکوپ نوری Jenavert ساخت شرکت Carlzeiss برای تهیه تصاویر میکروسکوپی از سطح فیلم های تشکیل شده روی آلایز آلومینیم با بزرگنمایی ۵۰ برابر استفاده شد.

روش ها

آماده سازی محلول سل

سه محلول A، B و C با استفاده از آغازگرهای سیلانی یعنی GPTMS و TMOS به کمک فرایندی دو مرحله ای و در مجاورت کاتالیزور اسیدی (۱ درصد HCl) تهیه شد. برای تهیه هر یک از محلول ها ابتدا مقدار معینی از GPTMS با مقدار مشخصی آب و کاتالیزور اسیدی درون بشر ریخته و به مدت ۳۰min با سرعت ثابت ۲۴۰rpm در دمای محیط همزده شد. بعد از یکنواخت شدن محلول، BPA اضافه و به مدت ۹۰min دیگر همزده شد. به این ترتیب محلول تک فاز و شفاف بدست آمد. سپس به آن مقدار مشخصی TMOS (مطابق با جدول ۱) اضافه و محلول مجدداً به مدت ۱۸۰min دیگر همزده و برای پوشش دادن صفحات آلومینیم آماده شد. جدول ۱ ترکیب شیمیایی و نسبت مولی هر یک از اجزای محلول های A، B و C را نشان می دهد.

آماده سازی و پوشش دادن نمونه

برای تجزیه الکتروشیمیایی نمونه هایی از آلایز آلومینیم ۱۰۵۰ با ضخامت ۰/۳mm و به ابعاد ۲×۲ cm^۲ تهیه شد. برای آماده سازی نمونه ها ابتدا سطح آنها با کاغذ سمباده شماره ۴۰۰ و ۶۰۰ صیقل و سپس با آب مقطر شستشو داده شد. برای چربی زدایی سطح نمونه ها از محلول سود ۵ درصد استفاده شد به این ترتیب که ابتدا نمونه ها درون محلول سود فرو برده، سپس خارج و با آب مقطر شستشو داده شد. برای از بین بردن

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی و نسبت مولی اجزای محلول های سل A، B و C.

H ₂ O/TMOS	H ₂ O/GPTMS	GPTMS/BPA	GPTMS/TMOS	محلول سل
۰	۴:۱	۲:۱	۲:۰	A
۰	۱/۵:۱	۲:۱	۲:۰	B
۴:۱	۳:۱	۲:۱	۲:۱	C

آزمایش شتاب یافته خوردگی (پاشش مه - نمک)

مقاومت خوردگی بسترهای آلومینیمی پوشش دار و بدون پوشش، در اتمسفر آب - نمک که به وسیله محلول ۵ درصد سدیم کلرید و مطابق با استاندارد ASTM B۱۱۷ در دمای $35 \pm 1^\circ\text{C}$ تهیه شده بود، ارزیابی شدند. بسترهای آلومینیمی پوشش دار و بدون پوشش به مدت ۱۰۰۰h در این اتمسفر قرار گرفت و میزان مقاومت خوردگی آنها بررسی شد.

نتایج و بحث

آلیاژهای آلومینیم پوشش داده شده با پوشش هیبریدی آلی - معدنی در اثر تشکیل فیلمی محافظ پایدار، پیوسته و با چسبندگی خوب بر سطح فلز مقاومت خوردگی خوبی دارند [۴]. پوشش هیبریدی آلی - معدنی به کمک فرایندی دو مرحله ای تولید می شود: مرحله اول تشکیل ذرات آلی - معدنی است که در این مرحله گروه های متوکسی GPTMS و TMOS (در محلول C) در مجاورت کاتالیزور اسیدی، آبکافت شده و تبدیل به گروه های سیلانول می شود سپس، این گروه ها با هم متراکم شده و شبکه سیلیکا تشکیل می دهند. حلقه اپوکسی GPTMS هم می تواند باز شده و پلیمر شود و شبکه آلی پلی اتیلن اکسید را تشکیل بدهد. مرحله دوم تشکیل پیوندهای عرضی است که این پیوندها یا به روش واکنش مستقیم گروه های سیلانول با حلقه اپوکسی و یا به وسیله متراکم شدن سیلانول ها با هیدروکسیل حلقه باز اپوکسی ایجاد می شود. اما پوشش های تهیه شده از ترکیبات سیلانی بسیار شکننده و تردند به همین دلیل ترکیبی آلی باید با حلقه اپوکسی واکنش دهد و پیوندهای عرضی تشکیل شود که در این پژوهش از دیول آروماتیک (BPA) استفاده شده است (طرح ۳).

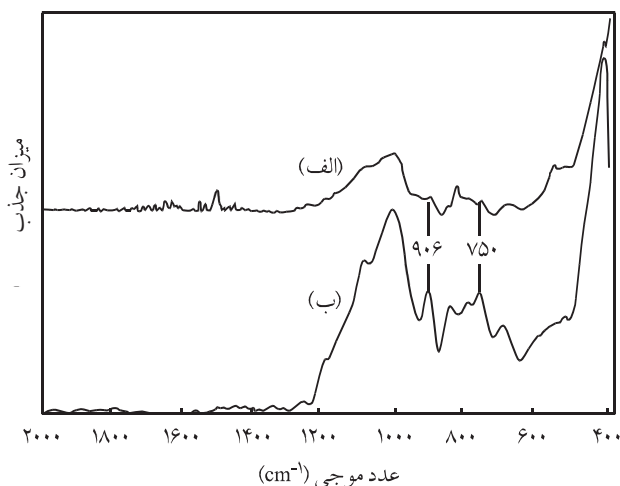
ایجاد پیوندهای عرضی در شبکه هیبرید آلی - معدنی بین عامل پخت

دیول و عامل اپوکسی به کمک طیف سنجی ATR-IR بررسی شد. شکل ۲ طیف ATR-IR فیلم های تهیه شده از این پوشش ها را بر بستر آلومینیمی بدون عامل پخت و در مجاورت عامل پخت BPA نشان می دهد. وجود پیک جذبی در ناحیه ۹۰۶ و 750cm^{-1} را می توان به حلقه اپوکسی نسبت داد. همان طور که در شکل دیده می شود بعد از افزودن عامل پخت از شدت آنها کاسته شده است که این امر می تواند دلیلی بر ایجاد برهم کنش بین حلقه اپوکسی و عامل پخت BPA و ایجاد پیوندهای عرضی باشد.

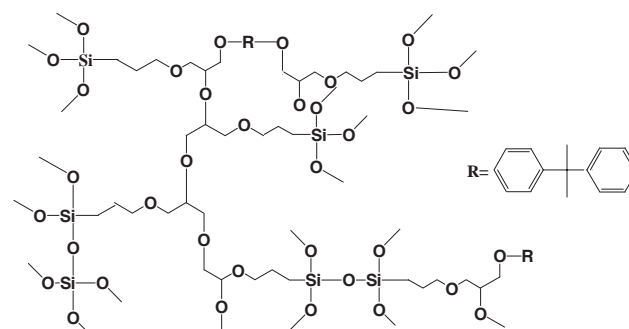
در عمل تشکیل پیوندهای عرضی بین دیول و گروه اپوکسی و نیز تشکیل شبکه سیلیکا زمانی اتفاق می افتد که پس از نشان دادن فیلم روی سطح آلیاژ آلومینیم حلال تبخیر شود و در نتیجه فیلم کامپوزیتی تشکیل می شود. تشکیل این فیلم باعث افزایش چسبندگی فیلم به سطح فلز و در نتیجه افزایش مقاومت خوردگی آلیاژ آلومینیم می شود.

لایه اکسیدی موجود در سطح بستر آلومینیمی می تواند با شبکه سیلیسی پیوندهای عرضی ایجاد کند، در نتیجه تعدادی از پیوندهای Si-O-Si با پیوندهای Si-O-Al جایگزین می شود که این امر باعث افزایش چسبندگی فیلم هیبریدی روی بستر آلومینیمی می گردد. شکل ۳ طیف ATR-IR تهیه شده از نمونه های آماده سازی شده با محلول هیبریدی را نشان می دهد. وجود پیک جذبی در ناحیه 936cm^{-1} را می توان به پیوند Si-O-Al نسبت داد که نشانگر ایجاد پیوندهای عرضی بین لایه اکسیدی سطح بستر فلزی و پوشش هیبریدی است.

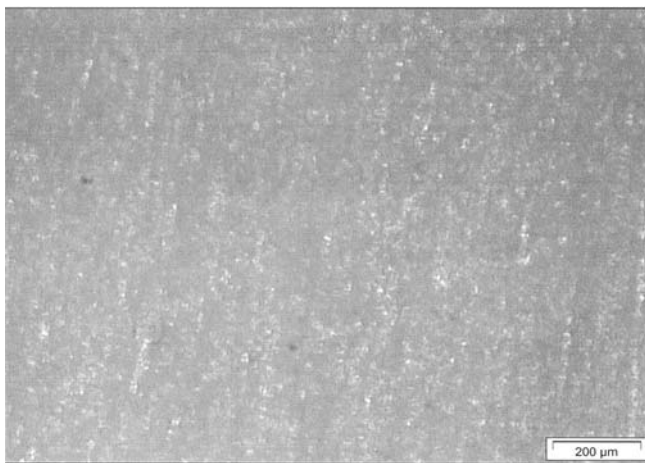
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری آلیاژهای آلومینیم پوشش داده شده با فیلم های هیبریدی آلی - معدنی تهیه شده از سه محلول سل A، B و C را نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود سطح



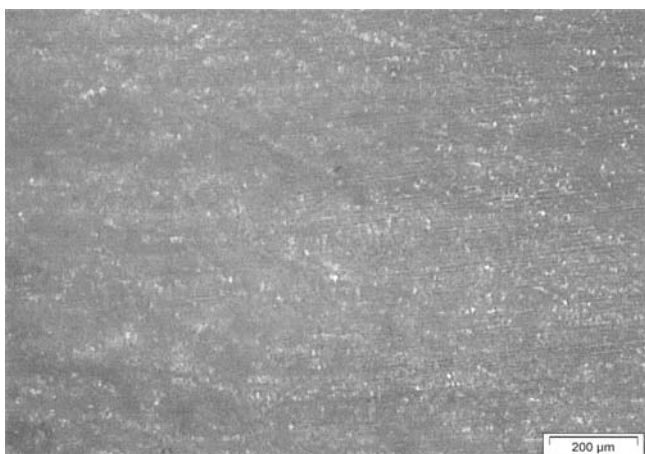
شکل ۲ - طیف ATR-IR فیلم های هیبریدی تهیه شده از محلول سل : (الف) دارای عامل پخت و (ب) بدون عامل پخت.



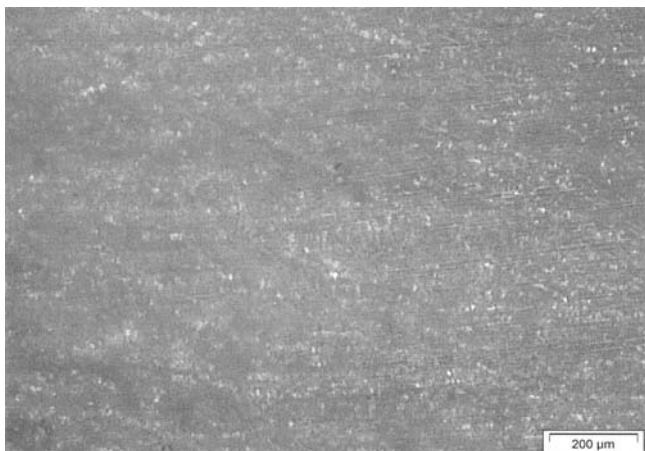
طرح ۳ - نمای واکنش و ایجاد پیوندهای عرضی بین عامل اپوکسی ترکیب سیلانی و بیس فنول A.



(الف)

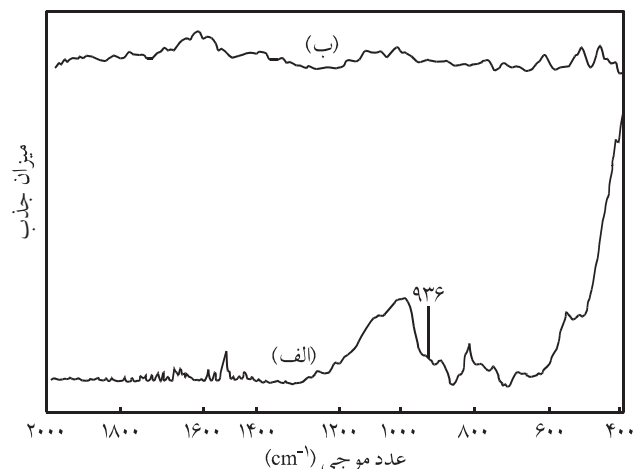


(ب)



(ج)

شکل ۴ - تصاویر میکروسکوپ نوری آلیاژهای آلومینیم پوشش داده شده با فیلم های هیبریدی آلی - معدنی تهیه شده از محلول سل : (الف) A ، (ب) B و (ج) C.

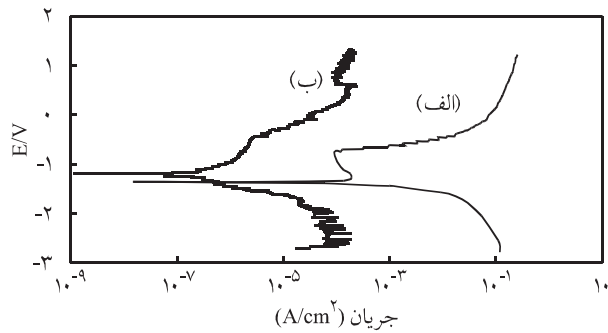


شکل ۳ - طیف ATR-IR نمونه بستر آلومینیمی آماده سازی شده : (الف) با محلول هیبریدی و (ب) بستر آلومینیمی بدون پوشش.

فیلم یکنواخت و عاری از هر گونه ترک است که خود این امر از جمله دلایل مقاومت خوردگی خوب این پوشش هاست [۹].

مقاومت خوردگی این پوشش ها به وسیله آمیزش های الکتروشیمیایی پتانسیل پایایی بررسی شد. به کمک این روش عوامل مهمی همچون E_{corr} ، I_{corr} و R_{corr} را می توان محاسبه کرد که روش محاسبه آنها و همچنین واکنش های احتمالی که در مناطق کاتدی و آندی روی می دهد در شکل ۵ (الف و ب) نشان داده شده است. همان طور که از این شکل پیداست می توان با محاسبه شیب نمودار جریان - پتانسیل و همچنین محاسبه شیب تافل (Tofel) نمودار لگاریتم شدت جریان - پتانسیل به ترتیب مقاومت خوردگی و شدت جریان خوردگی را محاسبه کرد.

شکل ۶ نمودارهای الکتروشیمیایی نمونه آلیاژ آلومینیمی بدون پوشش و پوشش داده شده به کمک محلول سل A را نشان می دهد. همان طور که از شکل پیداست نمودارهای قطبش دو نمونه با یکدیگر تفاوت زیادی دارند. در ابتدا می توان مشاهده کرد که میزان پتانسیل مدار باز نمونه پوشش داده شده به میزان قابل توجهی بیشتر از پتانسیل مدار باز نمونه بدون پوشش است که این موضوع نشان دهنده حفاظت کاتدی و آندی نمونه آلومینیمی به وسیله پوشش سیلانی است و همچنین وجود محدوده روئینگی (passivation) نسبتاً خوب و شدت جریان روئینگی کم (حدود $10^{-6} A/cm^2$) نشان دهنده این است که پوشش های هیبریدی تهیه شده به وسیله روش سل - ژل در واقع سدی در برابر واکنش های الکتروشیمیایی ایجاد می کنند، بطوری که این سد فقط در پتانسیل های زیاد یعنی حدود $0.288V$ شکسته و دچار انحلال می شود. نمودار قطبش نمونه آلومینیم بدون پوشش منطقه روئینگی قابل



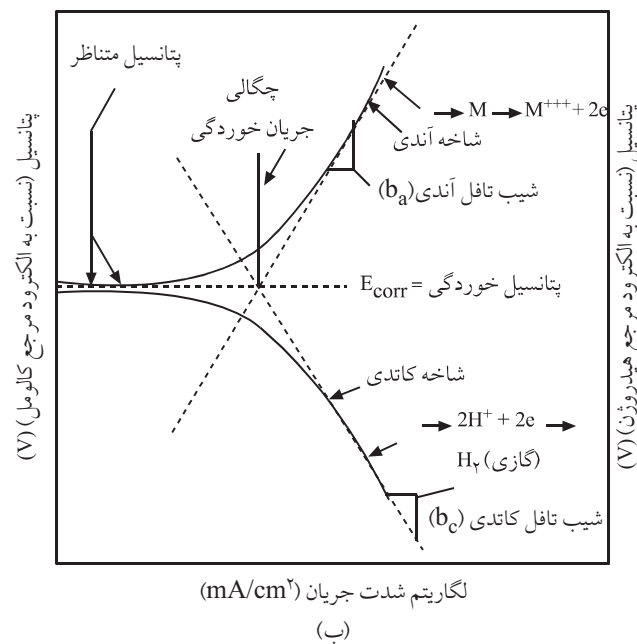
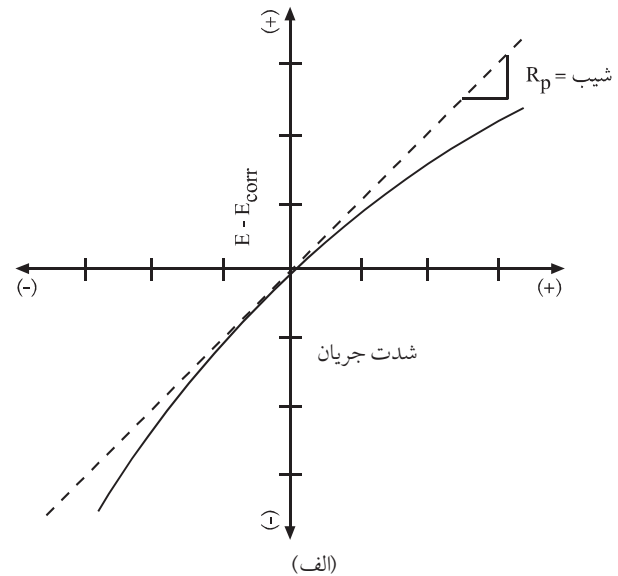
شکل ۶- نمودار قطبش نمونه: (الف) بدون پوشش و (ب) نمونه پوشش داده شده به وسیله محلول سل A.

رابطه تافل بدست می آید [۱۰] و با استفاده از آن می توان درصد حفاظت شدگی (%P) نمونه را به کمک معادله ۱ محاسبه کرد:

$$\%P = 100 \cdot (1 - i_{\text{corr}} / i_{\text{corr}}^0) \quad (1)$$

که در این معادله i_{corr} و i_{corr}^0 به ترتیب شدت جریان خوردگی نمونه بدون پوشش و نمونه پوشش دار است [۹] که میزان درصد حفاظت شدگی پوشش هیبریدی آل - معدنی تهیه شده به کمک محلول سل A، حدود ۹۹/۸۳ درصد بدست آمد. مقاومت خوردگی نمونه های بدون پوشش و پوشش دار به کمک آزمایش پاشش مه نمک نیز ارزیابی شد و نتایج نشان داد که تا حدود ۱۰۰۰h هیچ گونه علائم خوردگی در نمونه پوشش دار مشاهده نشده است (شکل ۷).

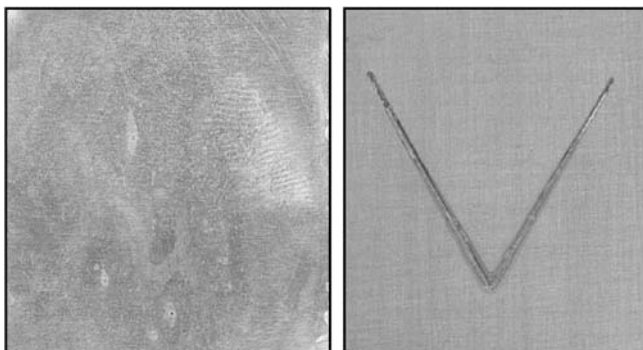
همان طور که قبلاً ذکر شد، مقاومت خوردگی پوشش های هیبریدی آل - معدنی به وسیله روش سل - ژل تحت تأثیر عوامل متعددی است که



شکل ۵- روش محاسبه مقاومت (الف) و شدت جریان خوردگی (ب) با استفاده از نمودارهای قطبش [۱۰].

توجهی نشان نمی دهد. همان طور که از شکل پیداست بعد از پتانسیل مدار باز شدت جریان سرعت افزایش می یابد که نشان دهنده واکنش الکتروشیمیایی فعال در سطح نمونه است. روند افزایش شدت جریان در محدوده پتانسیل روئینگی یعنی حدود ۷۲۳۳۷- کند شده و شدت جریان کمتر می شود. این روند تا شدت جریان روئینگی یعنی 10^{-4} A/cm^2 ادامه یافته و بعد از آن دوباره شدت جریان افزایش می یابد.

نکته دیگری که نشان دهنده میزان اثر پوشش در افزایش مقاومت خوردگی آلیاژ آلومینیم است، میزان شدت جریان خوردگی است که از



شکل ۷- نمونه ها پس از قرار گرفتن در اتمسفر مه نمک به مدت ۱۰۰۰h: (الف) نمونه های پوشش دار و (ب) بدون پوشش.

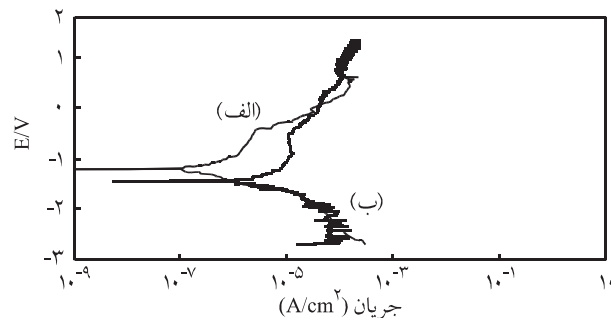
شکل ۷- نمونه ها پس از قرار گرفتن در اتمسفر مه نمک به مدت ۱۰۰۰h: (الف) نمونه های پوشش دار و (ب) بدون پوشش.

محلول C را نشان می‌دهد. میزان پتانسیل خوردگی پوشش دوم (۷۵۰۴۷-) به میزان قابل توجهی کمتر از پوشش اول است (۷۲۰۵۷-) و نیز میزان مقاومت خوردگی پوشش دوم ($10^4 \Omega \times 2/473$) تفاوت قابل توجهی با پوشش اول ($10^5 \Omega \times 7/816$) را نشان می‌دهد. توجه مسأله این است که پوشش تهیه شده به کمک محلول سل C احتمالاً تخلخل بیشتری نسبت به پوشش تهیه شده به وسیله محلول سل A دارد که در اثر افزایش محتوای سیلان به محلول سل پوشش است. افزایش محتوای سیلان منجر به تشکیل شبکه‌های سیلیکای قویتری می‌شود که می‌توانند در برابر نیروهایی که باعث فروریختن ساختار به هنگام خروج حلال می‌شوند مقاومت کرده، در نتیجه میزان تخلخل افزایش و در پی آن مقاومت خوردگی پوشش در برابر عوامل خورنده مانند یون‌های کلر و اکسیژن کاهش می‌یابد [۹].

بررسی نتایج آزمایش‌های الکتروشیمیایی نشان داد که پوشش‌های هیبریدی آلی - معدنی تهیه شده به وسیله ترکیبات سیلانی عامل دار (GPTMS) که به شکل کامل و در محیط اسیدی آبکافت شده باشند، در مجاورت دیولی آروماتیک (BPA) (به عنوان عامل پخت)، می‌توانند سدی غیر قابل نفوذ در برابر عوامل خورنده روی آلیاژ آلومینیم ایجاد کنند و باعث افزایش میزان مقاومت خوردگی آن شوند که می‌توان دلیل آن را پخش ذرات آلی در میان شبکه معدنی و در نتیجه بیشتر شدن میزان آبگریزی پوشش دانست که این امر سبب راندن عوامل خورنده از سطح پوشش و افزایش مقاومت آن در برابر خوردگی می‌شود [۳].

نتیجه‌گیری

بررسی نتایج آزمایش‌های الکتروشیمیایی، آزمایش شتاب یافته خوردگی و همچنین نتایج طیف‌سنجی ATR-IR نشان داد که عامل پخت BPA به عنوان دیولی آروماتیک نقش مؤثری در بهبود مقاومت خوردگی پوشش‌های هیبریدی آلی - معدنی بر پایه اپوکسی - سیلیس دارد. این ترکیب با داشتن گروه‌های قطبی OH و ایجاد پیوندهای عرضی Si-O-Al بین پوشش هیبریدی و لایه اکسیدی سطح بستر آلومینیمی موجب افزایش تماس پوشش هیبریدی و لایه اکسیدی سطح بستر می‌شود و همچنین واکنش بین گروه OH عامل پخت با عامل اپوکسی ترکیب سیلانی و تشکیل پیوندهای عرضی بین آنها سدی غیر قابل نفوذ در برابر عوامل خورنده روی آلیاژ آلومینیم ایجاد خواهد کرد. از طرفی بررسی محتوای آبکافت و سیلان موجود در ترکیب شیمیایی محلول سل این پوشش‌ها در محیط کاتالیزور اسیدی، به وسیله آزمایش‌های الکتروشیمیایی نشان داد که کامل شدن واکنش آبکافت در

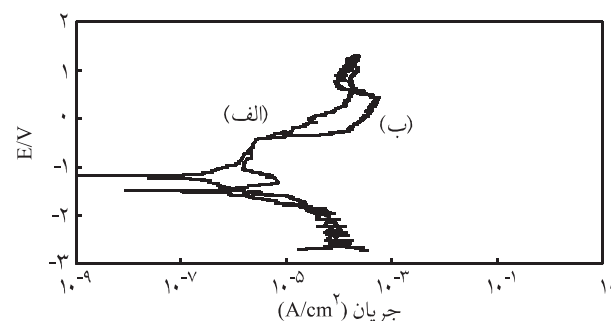


شکل ۸- نمودار قطبش نمونه پوشش داده شده با محلول سل: (الف) A و (ب) B.

از مهمترین آنها می‌توان به ترکیب شیمیایی محلول سل اشاره کرد که در این پژوهش اثر محتوای آب و سیلان موجود در پوشش بررسی شده است. شکل ۸ نمودار قطبش نمونه پوشش داده شده به وسیله محلول A (دارای مقدار استوکیومتری آب) و نمونه پوشش داده شده به وسیله محلول B (دارای ۵۰ درصد مقدار استوکیومتری آب) را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست نمونه پوشش داده شده با محلول سل A پتانسیل مدار باز بیشتری نسبت به نمونه پوشش داده شده با محلول سل B نشان می‌دهد (به ترتیب ۷۲۰۵- و ۷۴۵۶۷-). همچنین میزان شدت جریان خوردگی آنها نیز به ترتیب $10^{-7} \times 725$ و $10^{-7} \times 9/481$ است که البته تفاوت چشمگیری با یکدیگر ندارند ولی میزان مقاومت خوردگی آنها (به ترتیب $7/816 \times 10^5 \Omega$ و $2/473 \times 10^4 \Omega$) تفاوت قابل توجهی نشان می‌دهد.

این نتایج بیانگر این مطلب است که میزان آبکافت گروه‌های آلکوکسی و تبدیل آنها به گروه‌های سیلانول نقش اساسی در میزان مقاومت خوردگی پوشش‌های هیبریدی دارد و هر چه آبکافت گروه‌های آلکوکسی کاملتر شود میزان مقاومت خوردگی پوشش نیز بیشتر می‌شود.

شکل ۹ نمودار قطبش نمونه‌های پوشش داده شده با محلول A و



شکل ۹- نمودار قطبش نمونه پوشش داده شده: (الف) با محلول سل A و (ب) با محلول سل C.

ترکیبات سیلانی عامل دار (GPTMS) که به شکل کامل و در محیط اسیدی آبکافت شده باشند، در مجاورت دیولی آروماتیک مانند BPA مقاومت خوبی در برابر خوردگی دارند.

اثر کاهش محتوای آب و همچنین بیشتر شدن میزان تخلخل در اثر افزایش محتوای سیلانی، باعث کاهش مقاومت خوردگی این پوشش ها می شود. از این رو پوشش های هیبریدی آلی - معدنی تهیه شده به وسیله

مراجع

1. Ananda K.S., Aiagar M. and Mohan S., Corrosion Resistance of Siliconized-epoxy Coatings, *Technol. Bus.*, **5**, 64-67, 1999.
2. Metroke T.L., Parkhill R. and Knobbe E.T., Synthesis of Hybrid Organic-inorganic Sol-gel Coatings for Corrosion Resistance, *Mater. Res. Soc. Symp.-Proceed.*, **576**, 293-298, 1999.
3. Metroke T.L., Kachurina O. and Tknobbe E., Spectroscopic and Corrosion Resistance Characterization of GLYMO-TEOS Ormocil Coatings for Aluminum Alloy Corrosion Inhibition, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 295-305, 2002.
4. Khranov A.N., Balbyshev V.N., Voevodin N.N. and Donley M.S., Nanostructured Sol-gel Derived Conversion Coatings Based on Epoxy-and Amino- silanes, *Prog. Org. Coat.*, **47**, 207-213, 2003.
5. Ooij W.J.V., Zhu D.Q., Prasad G., Jayaseelan S., Fu Y. and Tere-desai N., Silane Based Chromate Replacements for Corrosion Control, Paint Adhesion, and Rubber Bonding, *Surf. Eng.*, **16**, 386-396, 2000.
6. Etienne P., Denape J., Paris Y., Phalippou J. and Sempere R., Tribological Properties of Ormosil Coating, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **6**, 287-297, 1996.
7. Chu L., Daniels M.W. and Francis L.F., Use of Glicidoxypyropy-trimethoxysilane as a Binder in Colloidal Silica Coatings, *Chem.Mater.*, **9**, 2577-2582, 1997.
8. Kasemann R. and Schmidt H., Coatings for Mechanical and Chemical Protection Based on Organic-inorganic Sol - gel Composites, *New J. Chem.*, **18**, 1117-1123, 1994.
9. Chou T.P., Chandrasekaran C., Limmer S.J., Seraji S., Wu Y., Farbess M.J., Nguyen C. and Cao G.Z., Organic-inorganic Hybrid Coatings for Corrosion Protection, *J. Non-Cryst. Solids.*, **290**, 153-162, 2001.
10. Standard Practice for Convention Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, *Annual Book of ASTM Standards*, G3-89, **03-02**, 30-37, 1995.