اعمال پوشش سرامیکی زیرکونیا (ZrO_2) بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم AA2024 توسط فرایند سل– ژل: بررسی خواص ساختاری و الکتروشیمیایی

سعید مرساق دزفولی[۱]، سعید باغشاهی[۱]، علی شانقی[۲]، علی نعمتی[۱]

[۱] دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران دانشکده مهندسی مواد

[۲] دانشگاه ملایر دانشکده فنی و مهندسی گروه مهندسی مواد

saeidbaghshahi@yahoo.com

چکیده: زیرکونیا یکی از سرامیک‌های مهندسی اکسیدی میباشد که دارای خواص بارزی از جمله مقاومت مکانیکی خوب، خواص سایشی بالا و مقاومت به خوردگی عالی می‌باشد. از این رو در این پژوهش پوشش سرامیکی زیرکونیا توسط فرایند سل- ژل غوطه‌وری بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم AA2024 اعمال شده است. سپس خواص فازی و ساختاری این پوشش توسط GI-XRD، SEM و FT-IR مورد ارزیابی قرار گرفته است. خواص خوردگی این پوشش نیز در محلول NaCl 3.5% بوسیله روش‌های الکتروشیمیایی همانند پلاریزاسیون تافلی ارزیابی شده است. نتایج نشان دهنده بهبود خواص مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیوم AA2024 توسط پوشش تک جزئی زیرکونیا می‌باشد.

کلمات کلیدی: زیرکونیا، فرایند سل- ژل، خواص ساختاری، خواص الکتروشیمیایی، آلیاژ آلومینیوم AA2024

۱- مقدمه

فرآیند سل– ژل امروزه توسط پژوهشگران و محققان برای تهیه انواع گسترده‌ای از مواد جدید، از جمله مواد بالک، فیلم‌ها و الیاف استفاده می‌شود. جذاب ترین خصوصیت این روش امکان پردازش مناسب مواد منحصر به فرد توسط پلیمریزاسیون ترکیبات آلی– فلزی (آلکوکسیدهای فلزی) است. دو واکنش شیمیایی در این فرآیند، یعنی هیدرولیز و بسپارش دخالت دارند. این واکنش‌ها معمولا به طور همزمان و با استفاده از یک اسید مناسب و یا کاتالیست پایه کنترل می‌شود. از آنجا که ترکیبات آلی– فلزی و آب قابل حل نمی‌باشد، از الکل به عنوان حلال نیز در این فرایند استفاده می‌شود. آلکوکسیدهای فلزات انتقالی، به ویژه آلکوکسیدهای Ti و Zr به طور گسترده‌ای به عنوان پیش ماده‌های مولکولی در تهیه مواد و سرامیک‌ها استفاده می‌شود. رسوب فیلم‌های نازک توسط فرایند سل– ژل بر روی بسترهای مختلف اعمال می‌شود. فرایند سل– ژل بطور گسترده برای اعمال پوشش‌های سرامیکی و آلی استفاده می‌شود. این فرایند در مقایسه با دیگر فرایندهای پوشش‌دهی همانند رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار، پلاسما اسپری و...دارای مزایایی همانند پایین بودن هزینه‌ها، سهولت اعمال، پوشش‌دهی اشکال پیچیده و ایجاد پوشش‌های همگن با قابلیت کنترل ریزساختار است. همچنین این فرایند روشی مناسب برای به دست آوردن پوشش‌های تک جزئی و یا چند جزء اکسیدی است. به طور خاص، فیلم‌های نازک مبتنی بر زیرکونیا کاربردهای امیدوار کننده در اپتیک و موانع به عنوان محافظ دارد. همچنین برای جلوگیری از خوردگی و اکسیداسیون در فلزات مورد استفاده می‌باشد[۱]. همچنین زیرکونیا یکی از سرامیک‌های مهم می‌باشد که به دلیل دارا بودن خواص ضد خوردگی و خواص سایشی خوب، ضریب انبساط حرارتی نزدیک به بسیاری از فلزات و پایداری شیمیایی خوب در صنعت پوشش‌دهی مورد توجه قرار گرفته است. خوردگی فلز یکی از مخرب‌ترین فرآیندهایی است که منجر به شکستن مواد می‌شود و سالانه ضررهای اقتصادی عظیمی را باعث می‌گردد. از میان رویکردهای مختلف برای کنترل

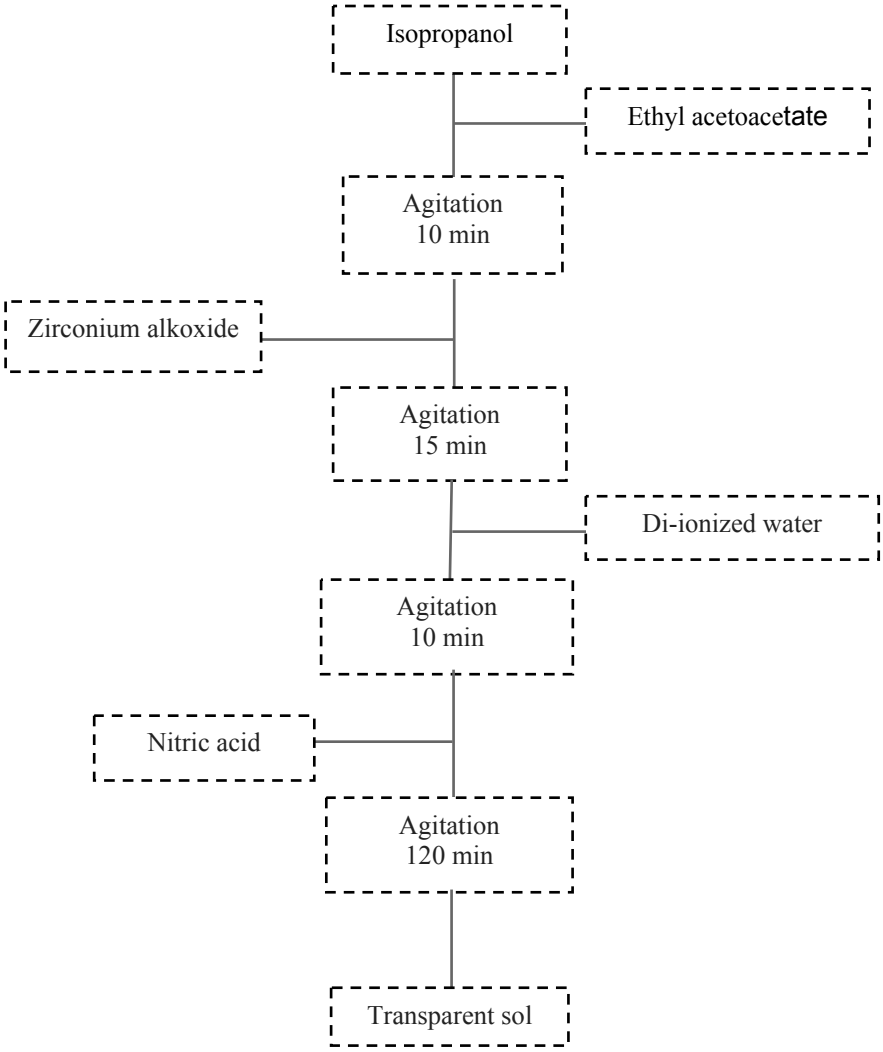
[Downloaded from jicers.ir on 2024-04-25]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.1.45.5.6]

خوردگی، به کارگیری پوشش بر روی اشیاء ساده‌ترین استراتژی برای به وجود آوردن عملکردهای محافظتی در برابر خوردگی در زیرلایه‌های فلزی است. پوشش کاری یک لایه‌ی سدی مستقیم را برای جداسازی فلز زیری از محیط خورنده‌ی خارجی فراهم می‌آورد [۲]. بنابراین در این پژوهش پوشش سرامیکی زیرکونیا (ZrO_2) توسط فرایند سل- ژل سنتز و بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم AA2024 اعمال شده است. سپس خواص فازی و ساختاری این پوشش توسط GI-XRD[1]، SEM و FT-IR مورد ارزیابی قرار گرفته است. خواص خوردگی این پوشش نیز در محلول 3.5% NaCl بوسیله روش‌های الکتروشیمیایی همانند پلاریزاسیون تافلی ارزیابی شده است.

۲- روش انجام آزمایش

در این پژوهش از فرایند سل- ژل جهت سنتز پوشش استفاده شده است. در این روش از پیش‌ماده‌ی الکوکسیدی جهت منبع تامین ماده پوشش استفاده گردیده است. از الکوکسید ایزو پروپوکساید زیرکونیوم جهت منبع تامین زیرکونیا، اتیل استواستات بعنوان عامل پایدار کننده، از ایزوپروپانول[2] نیز به عنوان حلال استفاده شده است. جهت سنتز محلول زیرکونیا پیش ماده الکوکسیدی با میزان مناسب به حلال افزوده شده و پس از هم زدن، اتیل استواستات جهت پایداری محلول اضافه شده است و پس از هم زدن، مقدار بسیار کمی آب مقطر افزوده شده و همچنین چند قطره اسید نیتریک افزوده و محلول تحت هم زدن قرار گرفته است. در نهایت یک محلول شفاف تهیه شده است. مراحل تهیه محلول زیرکونیا در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- مراحل تهیه محلول زیرکونیا

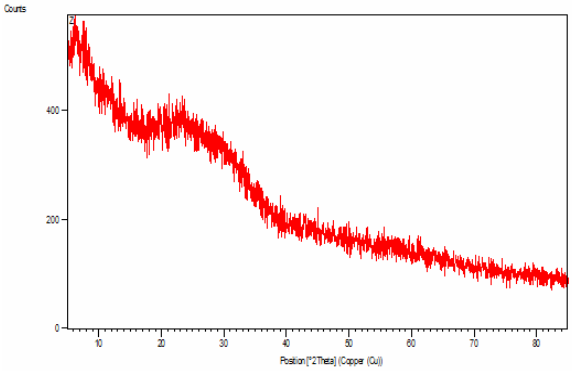
[1] Grazing Incidence X-ray Diffraction
[2] isopropanol (C_3H_8O)

[Downloaded from jicers.ir on 2024-04-25]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.1.45.5.6]

نمونه‌های آلومینیومی AA2024 در ابتدا تهیه شده است و سپس جهت صیقل دادن سطح نمونه‌ها، نمونه‌ها توسط کاغذ سمباده با مش ۸۰ تا ۳۰۰۰ سمباده زنی شده است. سپس نمونه‌ها پولیش شده و پس از شستشو با استون، الکل و آب مقطر، پوشش سرامیکی زیرکونیا با استفاده از روش پوشش‌دهی غوطه‌وری با سرعت ۲۵ mm/min بر روی سطح نمونه‌ها اعمال شده است. نمونه‌ها پس از خشک شدن در هوا تحت عملیات حرارتی به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵۰ °C با نرخ ۱ °C/min قرار گرفته است. سپس خواص فازی و ساختاری این پوشش توسط GIXRD، SEM و FT-IR مورد ارزیابی قرار گرفته است. خواص خوردگی این پوشش نیز در محلول 3.5% NaCl بوسیله روش‌های الکتروشیمیایی همانند پلاریزاسیون تافلی ارزیابی شده است.

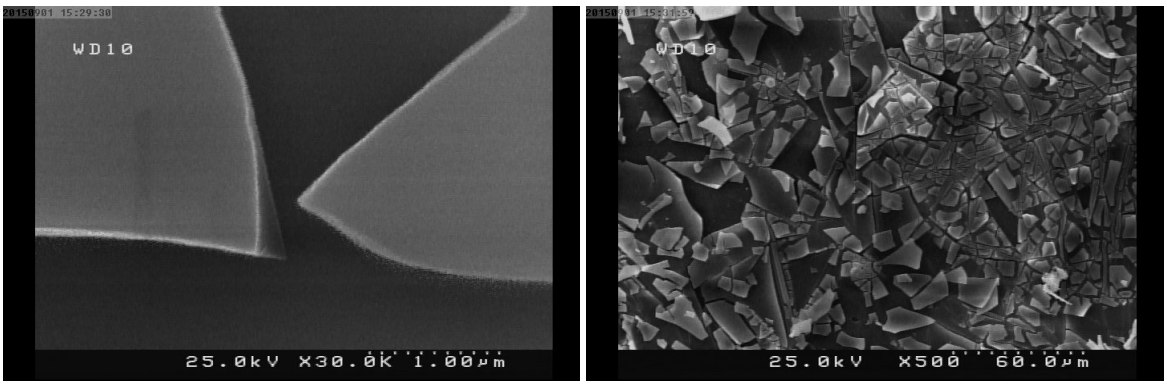
۳- نتایج و بحث

الگوی GI-XRD مربوط به پوشش تک جزئی زیرکونیا در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی GI-XRD یک پیک پهن و گسترده در زوایای بین ۲۰ تا ۴۰ درجه را نشان می‌دهد و بیان گر آمورف بودن پوشش و عدم تشکیل ساختار کریستالی می‌باشد [۳].



شکل ۲- الگوی GI-XRD از پوشش زیرکونیا را نشان می‌دهد.

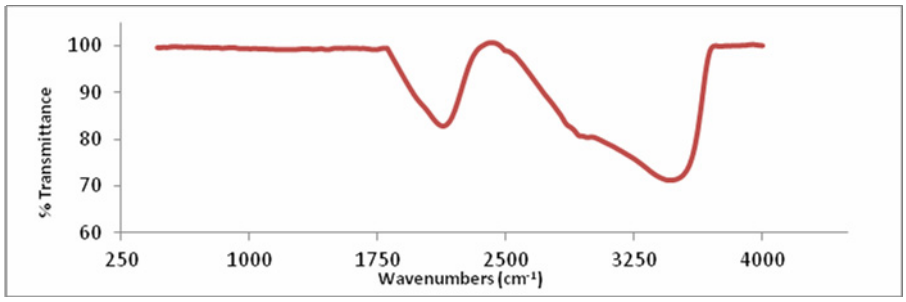
یکنواختی، توزیع دانه و نقص در سطح پوشش‌ها توسط SEM بررسی شده است. شکل ۳ تصاویر SEM از پوشش زیرکونیا در بزرگنمایی ۵۰۰ و ۳۰۰۰۰ برابر نشان داده شده است. تصاویر نشان دهنده ترک دار بودن پوشش می‌باشد. با توجه به ضریب انبساط حرارتی بالای زیرکونیا، این ترک‌ها را می‌توان ناشی از عملیات حرارتی و تبخیر حلال دانست[۴].



شکل ۳- تصاویر SEM از پوشش زیرکونیا را نشان می‌دهد.

نمودار FT-IR مربوط به پوشش تک جزئی زیرکونیا در شکل ۴ نشان داده شده است. باندهای جذبی ناشی از پیوندهای Zr-O-Zr در نزدیکی ۶۵۰ cm^{-1} قابل مشاهده هستند. باندهای مشخص شده در ۱۴۵۰ cm^{-1} و ۱۵۵۰ cm^{-1} بیانگر پیوندهای Zr-O-C هستند[۵]. همچنین پیک مربوط به پیوندهای Zr-O در طول موج حدود ۴۷۰ cm^{-1} مشخص می‌باشد[۶]. باند جذب در ۳۳۸۰-۳۴۱۰cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیل ناشی از آب و الکل باقیمانده می‌باشد.

[Downloaded from jicers.ir on 2024-04-25]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.1.45.5.6]

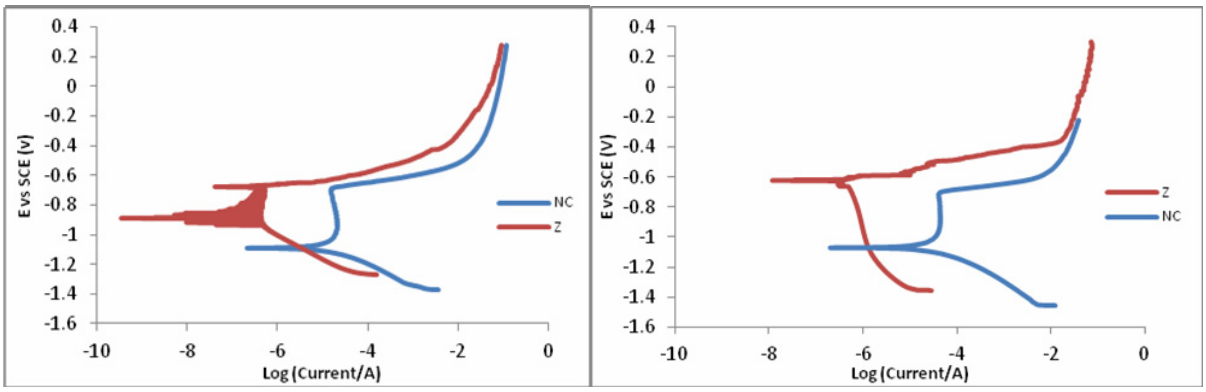


شکل ۴– نمودار FT-IR از پوشش تک جزئی زیرکونیا را نشان می‌دهد.

در شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون آندی در مدت زمان‌های ۱ و ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl نشان داده شده است و نتایج آن توسط نرم افزار IviumSoft در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۱– کد گذاری نمونه‌ها

NC	**نمونه بدون پوشش**
Z	**پوشش زیرکونیا**



ب الف

شکل ۵– منحنی‌های پلاریزاسیون در مدت زمان‌های
الف) ۱ ساعت و ب) ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl را نشان می‌دهد.

جدول ۲–فاکتورهای موثر بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون

نمونه	E.Corr (V)	i.Corr (A/Cm^2)	C.Rate (mm/year)	Rp (Ohm)
آلومینیوم AA2024 در ۱ ساعت غوطه‌وری	-1.0887	2.892E-5	0.3154	1371
پوشش زیرکونیا در ۱ ساعت غوطه‌وری	-0.6285	4.727E-7	0.0051	4.31E4
آلومینیوم AA2024 در ۱۲۰ساعت غوطه‌وری	-1.1252	2.142E-5	0.2337	1928
پوشش زیرکونیا در ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری	-0.8335	9.533E-8	0.001	3.671E5

[Downloaded from jicers.ir on 2024-04-25]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.1.45.5.6]

تغییر در منحنی‌های قطبش (کاتدیک و آندی) به سمت پتانسیل نجیب تر و جریان خوردگی کمتر در حال حاضر بیشتر پس از اعمال پوشش دیده می‌شود[۷]. واکنش‌های کاتدی که بر روی سطح آلیاژ رخ می‌دهند شامل کاهش اکسیژن و کاهش آب هستند[۸]. روند تغییرات الکتروشیمیایی از نمونه بدون پوشش به نمونه پوشش دار به وضوح قابل مشاهده می‌باشد. مطابق با نتایج نمونه پوشش‌دار در مقایسه با نمونه بدون پوشش مقاومت به خوردگی بهتری را از خود نشان داده است. نتایج نشان می‌دهد که پوشش تک جزئی زیرکونیا در مدت زمان ۱ ساعت غوطه‌وری به میزان قابل توجهی شدت جریان خوردگی (i.corr) کاهش یافته است و مقاومت پوشش (Rp) افزایش یافته است. همچنین پتانسیل خوردگی (E.coor) پوشش تک جزئی زیرکونیا نسبت به نمونه بدون پوشش به تغییرات قابل توجهی داشته است و دارای پتانسیل نجیب تر بوده و آهنگ خوردگی (C.Rate) به میزان قابل ملاحضه‌ای کاهش یافته است. همچنین رفتار خوردگی پوشش در ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری مقاومت خوبی در برابر خوردگی از خود نشان داده است. پوشش تک جزئی زیرکونیا در مقایسه با نمونه بدون پوشش پتانسیل مثبت تر و شدت جریان خوردگی کمتری را نشان می‌دهد که می‌توان این نتیجه را ناشی از ایجاد لایه‌های سرامیکی اکسیدی روئین (Passive) دانست که منجر به افزایش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود [۷]. همچنین پوشش‌های سرامیکی بر خلاف پوشش‌های پلیمری، همانند مواد دی‌الکتریک عمل کرده و نفوذ ناپذیر هستند و الکترولیت تنها از طریق نقص و ترک‌های موجود در آن‌ها، می‌تواند به سطح زیرلایه برسد[۹].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش خواص مختلف پوشش تک جزئی زیرکونیا اعمال شده توسط فرایند سل- ژل مورد بررسی قرار گرفته است. تصاویر گرفته شده از سطح پوشش زیرکونیا نشان دهنده ایجاد پوششی ترک دار و ناپیوسته است که این امر ناشی از ضریب انبساط حرارتی بالای زیرکونیا می‌باشد. نتایج ناشی از آزمایش پلاریزاسیون نیز نشان دهنده بهبود خواص خوردگی و افزایش مقاومت در برابر خوردگی نمونه پوشش دار می‌باشد.

مراجع

[1] Antonio Díaz-Parralejo, Antonio Macías-García, José Sánchez-González, M. Ángeles Díaz-Díez, Eduardo M. Cuerda-Correa, “Influence of the experimental parameters on the synthesis process of yttria-doped zirconia sol–gel films” Surface & Coatings Technology 204 (2010) 2257–2261.

[2] Jinglei Yang, Mingxing Huang,”One-Part Self-Healing Anticorrosive Coatings” Intelligent Coatings for Corrosion Control, 2015.

[3] Baiwen Zeng, Dinglin Xu, Minghua Tang, Yongguang Xiao, Yuzhou Zhou, Rongxin Xiong, Zheng Li and Yichun Zhou, “Improvement of resistive switching performances via an amorphous ZrO2 layer formation in TiO2-based forming-free resistive random access memory”, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 116, 124514 (2014).

[4] L. Paussa, N.C. Rosero Navarro, “ZrO2 sol–gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060” Progress in Organic Coatings 74 (2012) 311–319.

[5] M. atik,M. A. Aegerter “corrosion resistant sol-gel ZrO2 coatings on stainless steel”, journal of Noncrystalline solids147&148 (1992) 813-819.

[6] Y.Hao, J. Li, “Preparation of ZrO2–Al2O3 composite membranes by sol–gel process and their characterization”, Materials Science and Engineering. 367 (2004) 243–247.

[7] S. K. Tiwari, Manju Tripathi, Raghuvir Singh, “Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol–gel method”, Corrosion Science 63 (2012) 334–341.

[8] F. Andreatta, P. Aldighieri , L. Paussa , R. Di Maggio, S. Rossi , L. Fedrizzi, “Electrochemical behaviour of ZrO2 sol–gel pre-treatments on AA6060 aluminium alloy”, Electrochimica Acta 52 (2007) 7545–7555.

[9] S. K. Tiwari, Jhuma Adhikary, T.B. Singh, Raghuvir Singh, “Preparation and characterization of sol–gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L”, Thin Solid Films 517 (2009) 4502–4508.

[Downloaded from jicers.ir on 2024-04-25]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.1.45.5.6]