



مروری بر پوشش‌های بر پایه سل-ژل مورد استفاده جهت حفاظت زیرآیندهای فلزی در برابر خوردگی

علی اصغر جاویدپور^۱، بهرام رمضانزاده^{۲*}، ابراهیم قاسمی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، گروه خوردگی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۲- استادیار، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، گروه رنگدانه‌های معدنی و لعاب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۲۳ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۴/۴/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۴/۶/۱۵ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۴/۶/۱۵

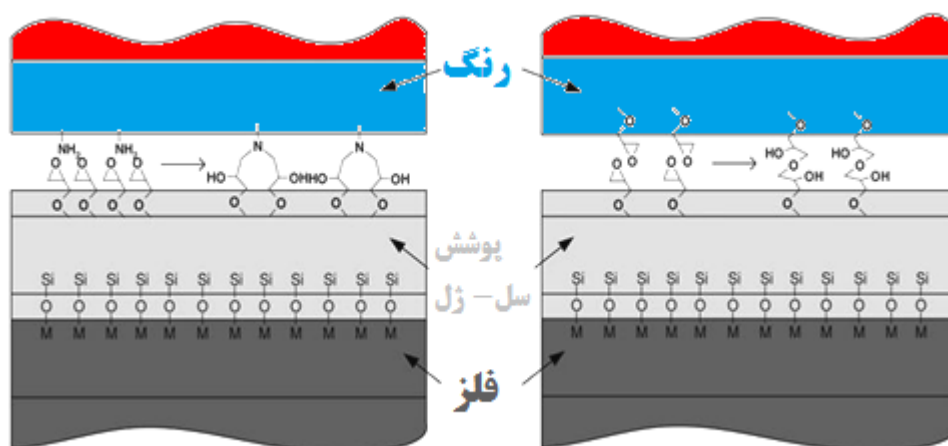
چکیده

اصلاح شیمیایی سطوح فلزی پیش از اعمال پوشش‌های آلی یک راهکار موثر در جهت بهبود خواص چسبندگی و حفاظت از خوردگی پوشش‌ها محسوب می‌گردد. پوشش‌های تبدیلی نظیر کرومات‌ها و فسفات‌ها از جمله ترکیباتی می‌باشند که در سال‌های اخیر به طور گسترده‌ای برای این منظور مورد استفاده قرار گرفته‌اند و نتایج مطلوبی را ایجاد نموده‌اند. اما استفاده از این ترکیبات به دلیل سمیت بالا و مشکلات زیست محیطی امروزه محدود و در بسیاری از موارد ممنوع شده است. در این راستا استفاده از پوشش‌های بر پایه سل-ژل یکی از روش‌های جایگزین ترکیبات سمی محسوب می‌گردد که به دلیل سازگاری با محیط زیست، ارزان و در دسترس بودن تجهیزات و همچنین سهولت اعمال بر سطوح فلزی در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه به بررسی روش‌های تولید، اعمال و عوامل موثر بر خواص این پوشش‌ها پرداخته خواهد شد. در میان خواص مختلف این پوشش‌ها خواص ضد خوردگی آنها بیشتر مورد بررسی قرار می‌گیرد و در پایان محدودیت‌ها و همچنین چشم اندازهای جدید این پوشش‌ها مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

واژه‌های کلیدی

پوشش‌های سل ژل، خوردگی، بازدارنده.

چکیده تصویری





A review on the sol-gel based coatings used for the protection of metal substrates against corrosion

Ali Asghar Javidparvar¹, Bahram Ramezanzadeh^{*2}, Ebrahim Ghasemi³

1- Amirkabir University of Technology, Department of Mining and Metallurgical Engineering, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

2- Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology (ICST), P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

3- Department of Inorganic Pigment and Glazes, Institute for Color Science and Technology (ICST), P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

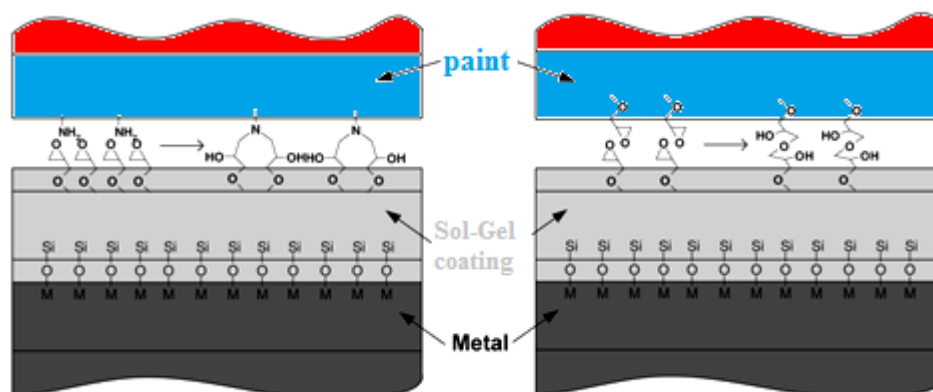
Abstract

Chemical treatment of the metal substrates prior coating application is an effective way of improving the adhesion and corrosion protection properties of the organic coatings. Conversion coatings i.e. chromate and phosphate have been widely used for this purpose and improved the organic coating adhesion and corrosion protection properties significantly. However, the use of such coatings has been strictly restricted in recent years because of its high toxicity and environmental problems. Recently, sol-gel based coatings have been introduced as more environmental friendly alternative, less costly, high accessibility for equipment and easy to application on the metal substrates. In this study, the preparation procedures and application methods of the sol-gel based coatings as well as the main factors affecting their properties will be discussed. Also, the constraints and prospects of this area of research will be discussed.

Keywords

Sol-gel coatings, Corrosion, Inhibitors.

Graphical abstract



*Corresponding author: ramezanzadehbh@icrc.ac.ir

mV -210 (در حالتی که زیرآیند بدون اعمال پوشش در محیط خورنده قرار گرفته است) به mV -145 (در حالتی که پوشش حاوی زیرکونیا در سامانه اعمال شده است) و همچنین افزایش گرانیوی جریان خوردگی در حالت پوشش داده شده با پوشش حاوی زیرکونیا، نشان دهنده آن است که خوردگی فولاد در حضور پوشش حاوی ZrO_2 کاهش چشم‌گیری داشته است. در پژوهشی دیگر هوآیی^۲ و همکارانش به بررسی اثر دمای پخت و گرانیوی سل در پوشش سل ژل Al_2O_3 بر روی خاصیت ضد خوردگی این پوشش پرداختند و به این نتیجه رسیدند که افزایش دمای پخت و همچنین افزایش گرانیوی سل باعث بهبود خاصیت ضد خوردگی این پوشش بر روی زمینه فولادی می‌گردد [۱۳]. کاروالو^۴ و همکارانش [۲۰] نیز با اعمال پوشش اکسید سریم بر روی فولاد ساده کربنی به بررسی اثر دمای کلسینه نمودن پوشش و نرخ گرمایش این پوشش بر خواص ضد خوردگی آن پرداختند. نتایج و منحنی‌های پلاریزاسیون حاصل از این پژوهش در جدول ۲ نشان داده شده است. همانگونه که از جدول ۲ مشخص است، با اعمال پوشش پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت‌تر منتقل شده و گرانیوی جریان خوردگی به شکل چشمگیری کاهش پیدا کرده است که این نشان دهنده کاهش نرخ خوردگی زیرآیند با اعمال پوشش سرامیکی بر روی سطح می‌باشد. همچنین از نتایج این آزمایش می‌توان به این نکته پی برد که بهترین حالت پوشش جهت بهبود خواص ضد خوردگی در دمای $200^\circ C$ و نرخ گرمایش $5^\circ C/min$ می‌باشد که این با توجه به بی شکل‌تر بودن ساختار و همچنین کمتر بودن ترک‌های داخلی پوشش (به دلیل کمتر بودن تنش‌های کششی داخلی) در دماهای پایین‌تر قابل توجه است. همچنین افزایش نرخ گرمایش باعث سرعت بخشیدن به تشکیل لایه اکسیدی شده، فرصت کمتری را به گسترش ترک‌ها در پوشش می‌دهد [۲۰].

برای تبدیل شدن سل به ژل می‌توان غلظت یا pH را تغییر داد [۱۰]. اساساً دو روش آلی و معدنی جهت ایجاد پوشش‌های سل-ژل وجود دارد که در روش معدنی، شبکه‌ها به صورت سوسپانسیون کلوئیدی و سپس ژل شدن سل تا ایجاد شبکه‌ای پیوسته در محیط مایع انجام می‌پذیرد. ولی در اکثر مواقع از روش آلی استفاده می‌شود که در آن از یک محلول حاوی پیش ماده آلی فلزی استفاده می‌شود. این پیش ماده آلکوکسید نامیده می‌شود و به صورت $M(OR)_n$ نشان داده می‌شود درجایی که M، عنصر سازنده شبکه مانند Si، Ti، Zr، Al، Fe، B و غیره بوده و R یک گروه آلیلی (C_nH_{2n+1}) است [۸، ۲]. معمولاً آلکوکسی سیلان‌ها مانند تترا اتوکسی سیلان^۱ (TEOS) و تترامتوکسی سیلان^۲ (TMOS) جهت استفاده در پوشش‌های ضد خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. سل-ژل‌های بر پایه پیش ماده‌های سیلیکون - آلی امروزه بیش از دیگر پیش مواد فلز - آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱، ۱۲]. پوشش‌های ضد خوردگی که توسط روش سل-ژل بر روی زمینه فولادی اعمال می‌گردند را می‌توان در سه گروه تقسیم‌بندی نمود که عبارتند از پوشش‌های اکسید فلزی، پوشش‌های هیبریدی آلی معدنی و همچنین پوشش‌های بر پایه سل-ژل تلقیح شده با بازدارنده‌ها [۲]. در زیر به صورت مختصر پیرامون هر کدام از این روش‌ها توضیحاتی آورده شده است.

۱-۲- پوشش‌های اکسید فلزی

ترکیباتی چون CeO_2 ، TiO_2 ، Al_2O_3 ، ZrO_2 ، SiO_2 و غیره دارای پایداری شیمیایی مناسب بوده و می‌توانند به بهبود اثر حفاظتی پوشش بر روی زیرآیند فلزی گردند [۱۸-۱۳]. به عنوان مثال نوروژی و همکارانش [۱۹]. با اعمال پوشش حاوی نانوذرات ZrO_2 بر روی زمینه فولادی به روش سل-ژل، به بررسی خواص ضد خوردگی این پوشش پرداختند. نتایج حاصل از این پژوهش در جدول ۱ نشان داده شده است. افزایش پتانسیل خوردگی از

³ Huai
⁴ Carvalho

¹ Tetraethoxysilane
² Tetramethoxysilane

جدول ۱- پتانسیل خوردگی (E_{corr})، گرانیوی جریان خوردگی (j_{corr})، گرانیوی جریان پسیو (j_p) و پتانسیل شکست (E_b) [۱۹].

نمونه	E_{corr} vs SCE (mV)	j_{corr} (A/cm ²)	j_p (A/cm ²)	E_b vs SCE (mV)
زیرآیند	-210	$5/6 \times 10^{-8}$	$7/2 \times 10^{-7}$	70
پوشش معدنی	-145	$6/2 \times 10^{-9}$	$6/3 \times 10^{-8}$	410

جدول ۲- گرانیوی جریان و پتانسیل خوردگی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای فولاد بدون پوشش و فولاد پوشش داده شده با اکسید سریم رسوب داده شده به روش سل-ژل با نرخ گرمایش و دمای کلسینه کردن متفاوت [۲۰].

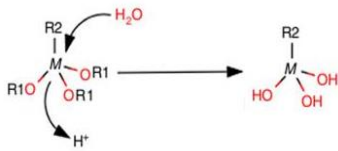
$5^\circ C/min$		$1^\circ C/min$		نرخ دمای کلسینه کردن ($^\circ C$)
E_{corr} vs SCE (mV)	j_{corr} (nA/cm ²)	E_{corr} vs SCE (mV)	j_{corr} (nA/cm ²)	
-500	8750	-500	8750	بدون عملیات
-256	474	-144	2606	200
-286	5735	-266	13660	300
-505	339300	-300	13769	400
-430	339250	-256	30365	500

۱-۳- پوشش‌های هیبریدی آلی معدنی

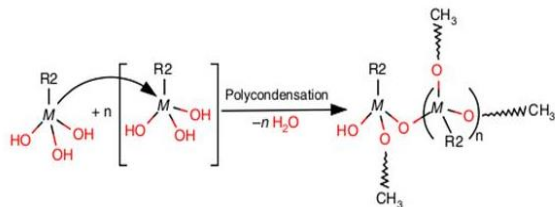
پوشش‌های معدنی تهیه شده به روش سل-ژل محدودیت‌هایی نظیر تردی و ضخامت بالا و همچنین نیاز به عملیات حرارتی در دماهای بالا برای کاهش ترک‌ها را دارا می‌باشند، از این رو پوشش‌های سل-ژل هیبریدی آلی معدنی در دهه اخیر به زمینه تحقیقاتی بسیار مهمی تبدیل شده است [۲۳-۲۱، ۱۱، ۲]. پوشش‌های هیبریدی اساساً از اختلاط سل آلکوکسیدی با پلیمرهای آلی یا آلکوکسی سیلان‌های آلی تولید می‌گردند. در این حالت شبکه آلی می‌تواند در کنار شبکه معدنی ایجاد شده و نه تنها که مزایای شبکه‌های آلی (مانند بهبود انعطاف‌پذیری) و معدنی (مانند بهبود خواص مکانیکی) را در کنار هم می‌تواند ایجاد نماید، بلکه با هم‌افزایی ناشی از ترکیب دو ساختار، خواص بهبود یافته‌تری را ایجاد نماید [۷]. وجود ترکیبات آلی در شبکه هیبریدی باعث کاهش دمای آزادسازی تنش و چگال شدن این مواد در دماهای بسیار کمتر از مواد معدنی می‌شود و بدین ترتیب امکان دستیابی به ویژگی‌هایی چون: تهیه مواد چند جزئی، مواد آلی با گروه‌های قابل پلیمر شدن، کنترل ابعاد فازها در شبکه و عملیات پوشش‌دهی روی انواع مختلف سطوح فراهم می‌شود [۹]. از سوی دیگر، سل‌های معدنی علاوه بر افزایش چسبندگی پوشش به زمینه، باعث بهبود به هم پیوستگی پوشش پلیمری نیز می‌گردند. به طور کلی پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند. دسته اول پوشش‌هایی هستند که در آن ترکیبات آلی و معدنی توسط پیوندهای هیدروژنی، نیروهای واندروالس و یا پیوندهای یونی به یکدیگر جذب می‌گردند. دسته دوم پوشش‌هایی هستند که در آن ترکیبات آلی و معدنی به وسیله پیوندهای کوالانسی به یکدیگر متصل می‌شوند. شکل ۴ روند انجام فرآیند ژل شدن در این دسته را نشان می‌دهد.

بنیان‌های آلی و معدنی ترکیبات، با یکدیگر پیوندهای شیمیایی برقرار می‌کنند. در پوشش‌های سل-ژل هیبریدی دسته دوم اغلب از پایه سیلوکسان استفاده می‌شود که این به آن دلیل است که این مواد به علت دارا بودن پیوندهای کوالانسی Si-C و همچنین مقاومت مناسب در برابر حمله مواد هسته‌زا^۱ مانند آب، الکل‌ها و گروه‌های هیدروکسیلی، می‌توانند با سهولت بیشتری تهیه گردند. روش تهیه این دسته از مواد معمولاً واکنش‌های بسپارش تراکمی^۲ بین دو، سه و یا چند عاملی سیلوکسان‌های آلی^۳ و آلکوکسیدهای فلزی (یعنی $Ti(OR)_4$ ، $Si(OR)_4$ ، $Zr(OR)_4$ و غیره) را شامل می‌شود. آلکوکسی سیلان‌های چند عاملی و آلکوکسیدهای فلزی، پیوندزنده‌های موثری هستند که اجازه می‌دهند پوشش‌های هیبریدی با خواص مکانیکی و گرمایی مابین این پلیمرها و شیشه‌ها ایجاد گردند. نتیجه آبکافت و بسپارش تراکمی این پیش ماده‌ها، تولید ارگانو پلی سیلوکسان^۴ها است که دارای خواصی چون آب‌گریزی، مقاومت به خوردگی، ثابت دی‌الکتریک کم و مقاومت به سایش مناسب می‌باشد. واکنش تولید معمولاً دو مرحله‌ای می‌باشد که در مرحله اول آبکافت آلکوکسیدهای فلزی (شکل ۵ مرحله اول) جهت ایجاد گروه‌های هیدروکسیل در حضور آب استوکیومتری (و اغلب در حضور اسید یا کاتالیست) و در مرحله دوم، بسپارش تراکمی گروه‌های هیدروکسیلی حاصله و گروه‌های آلکوکسی باقی مانده جهت تولید یک شبکه سه‌بعدی صورت می‌پذیرد (شکل ۵ مرحله دوم).

مرحله اول: واکنش آبکافت

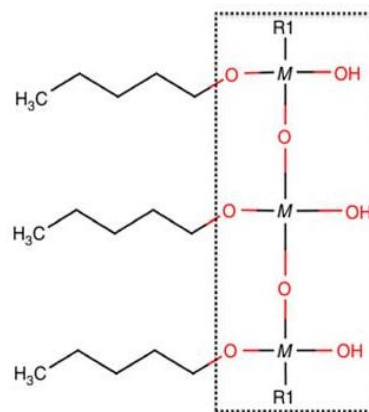


مرحله دوم: واکنش تراکم



شکل ۵- واکنش‌های تولید مواد هیبریدی آلی معدنی توسط روش سل-ژل [۲۱]

در این شکل منظور از M عناصر سازنده شبکه مانند Si, Ti, Zr, Al, B و غیره و منظور از R1 و R2 یک گروه آلکیلی است. در مرحله اول، تشکیل



قسمت معدنی قسمت آلی

شکل ۴- جاذبه‌های آلی-معدنی مربوط به دسته دوم پوشش‌های هیبریدی [۲۱]

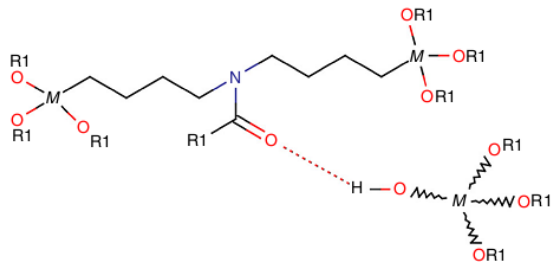
در این شکل M بیانگر عناصر تشکیل دهنده شبکه مانند Si, Ti, Zr, Al, B و غیره و همچنین R₁ نشانگر یک گروه آلکیل می‌باشد. در این حالت

¹ Nucleophilic

² Polycondensation

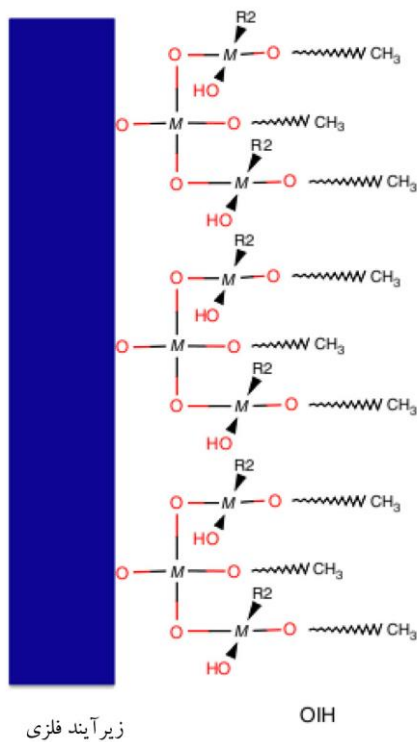
³ Organosiloxane

⁴ Organo-poly-siloxane



شکل ۷- جاذبه بین مواد معدنی آلی در پوشش‌های هیبریدی آلی معدنی دسته سوم [۲۱].

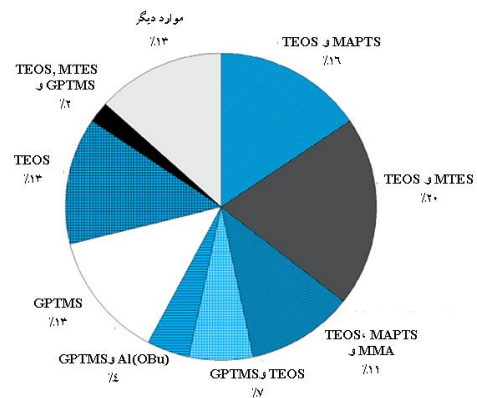
در این شکل منظور از M عناصر سازنده شبکه مانند Si, Ti, Zr, Al, B و غیره و منظور از R1 یک گروه آلکیلی است.



شکل ۸- چگونگی جاذبه هیبریدی آلی-معدنی دسته دوم و زیرآیند فلزی [۲۱].

در شکل ۸ چگونگی تشکیل پیوند کوالانسی بین قسمت معدنی هیبریدی آلی-معدنی بر پایه ی سیلوکسان (اکسید فلز-O-Si) نشان داده شده است که می‌تواند به عنوان جانشین مناسب برای پوشش‌های تبدیلی به حساب آید. تحقیقات گسترده‌ای پیرامون استفاده از این روش جهت اصلاح سطحی نانو رنگدانه‌ها در پوشش‌های آلی انجام گرفته است [۲۵-۲۸]. به عنوان مثال علی بخشی و همکارانش [۲۹]. در پژوهشی با اصلاح سطحی نانورنگدانه لیتیم روی فسفات (LZP) توسط متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان، به بررسی بازدارندگی خوردگی این رنگدانه‌ها پرداختند.

پیوند کوالانسی بین ترکیبات آلی و معدنی انجام می‌گیرد. تبدیل پیش‌ماده‌ها به مواد هیبریدی آلی معدنی به‌وسیله تشکیل پیوندهای سیلوکسان (Si-O-Si) پیش می‌رود. این فرآیند توسط آبکافت پیش‌ماده‌های آلکوکسید چهارعاملی مونومری با استفاده از اسید (نظیر HCl) یا کاتالیست (مانند NH_3) انجام می‌پذیرد. آمارها نشان می‌دهد که نتایج تحقیقات منتشر شده در سال‌های اخیر در این دسته از هیبریدهای آلی-معدنی مربوط به پوشش‌هایی بوده که یکی از مواد اولیه سازنده آن TEOS بوده است. شکل ۶ گستره تحقیقات مربوط به دسته دوم هیبریدهای آلی-معدنی بر پایه سیلوکسان‌ها برای فولاد کربنی و آلیاژهای پایه آهنی در بازه زمانی سال‌های ۲۰۰۱ تا ۲۰۱۳ میلادی را نشان می‌دهد.



شکل ۶- مقالات مربوط به دسته دوم هیبریدهای آلی-معدنی بر پایه سیلوکسان‌ها برای فولاد کربنی و آلیاژهای پایه آهنی در سال‌های ۲۰۰۱ تا ۲۰۱۳ میلادی [۲۱].

دلایل مختلفی برای استفاده گسترده از TEOS به عنوان پیش‌ماده می‌توان برشمرد که از آن جمله شناخته شده بودن خواص و واکنش‌های این پیش‌ماده در pH و دماهای مختلف، کمتر بودن سمیت نسبت به پیش‌ماده TMOS، موجود بودن این پیش‌ماده در خلوص بالا و قیمت پایین و همچنین دارا بودن واکنش‌های نسبتاً آرام و قابل کنترل اشاره نمود. همچنین هیبریدهای آلی-معدنی بر پایه TEOS می‌توانند فیلم‌های یکنواخت و در دماهای کمتر در سطح وسیعی از زیرآیند ایجاد نموده و به علاوه شفافیت مواد هیبریدی آلی-معدنی را بهبود بخشند [۲۴، ۲۱]. استفاده از پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی به منظور جلوگیری از خوردگی زیرآیندها، امروزه به یکی از مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی پژوهشگران در عرصه خوردگی و حفاظت از مواد تبدیل شده است. در دسته سوم پوشش‌های هیبریدی آلی معدنی هر دو نوع ویژگی دسته اول و دوم به صورت هم‌زمان وجود دارد (شکل ۷).

مثال این نوع هیبریدها، مواد حاصله از یک پلیمر آلی است که دارنده آلکوکسیدهای قابل آبکافت $(SiOR)_3$ و گروه‌های پذیرنده هیدروژن مانند کربونیل‌ها، آمین‌ها و آمیدها می‌باشند. در شکل ۷ تصویری از نحوه تشکیل این دسته از هیبریدهای آلی معدنی ارائه شده است [۲۱، ۱۱].

کمتز بودن مقدار چگالی جریان خوردگی در حالت استفاده از رنگدانه اصلاح شده نسبت به اصلاح نشده نشان دهنده موثرتر بودن این رنگدانه نسبت به حالت اصلاح نشده در جلوگیری از خوردگی زیرآیند است [۲۹]. خواص ضدخوردگی پوشش‌های هیبریدی به عوامل مختلفی بستگی دارد که در زیر، به طور اختصار به این عوامل اشاره شده است.

۴-۱- اثر ترکیبات آلی

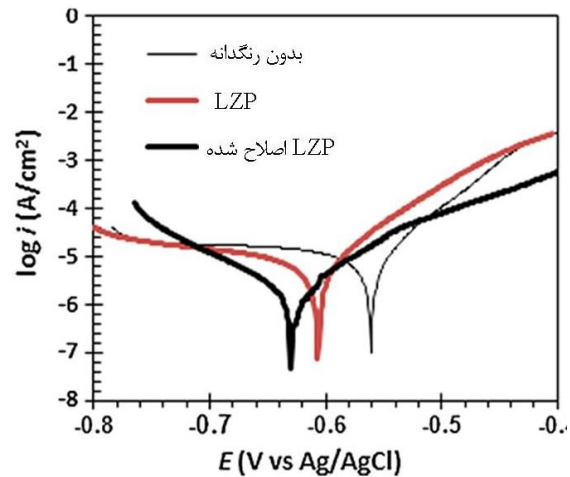
عدم وجود نیروی جاذبه کافی بین ترکیب‌های آلی و معدنی می‌تواند موجب کاهش خواص ضدخوردگی پوشش گردد. ترکیباتی همچون اپوکسی، وینیل، متاکریلیک و غیره که چگالی پیوندزنی بالایی دارد می‌توانند خواص ضدخوردگی بهتری را برای پوشش ایجاد نمایند. اختلاط عوامل پیوندزا^۱ (آمین‌های آلفاتیک اولیه) در پوشش می‌تواند باعث کاهش زمان پخت و همچنین افزایش سختی و چسبندگی پوشش بر روی زیر لایه و در نتیجه بهبود خواص ضدخوردگی پوشش شوند. آمینو سیلان‌ها می‌توانند با پوشش‌های هیبریدی اپوکسی واکنش داده، خواص پوشش را به شکل چشمگیری بهبود بخشند [۲۱، ۱۱]. در مقایسه‌ای اثرات ضدخوردگی ترکیبات آلی مختلف آورده شده است. این ترکیبات عبارتند از:

(VMS) vinyltrimethoxysilane، ([3-(methacryloxy) propyl] trimethoxysilane) (MPMS) و ([3-glycidoxypropyl]trimethoxysilane) (GPMS)

مطابق جدول ۴ جریان خوردگی نمونه‌ای که با GPMS پوشش داده شده است حدود ۱۰ مرتبه کمتر از نمونه بدون پوشش است. اما نمونه‌های پوشش داده شده با VMS و MPMS نتایج بهتری از خود نشان داده‌اند و حدود ۳۰۰ مرتبه جریان خوردگی در آنها نسبت به نمونه بدون پوشش کمتر است. این تفاوت در خواص ضدخوردگی ترکیبات آلی پوشش‌ها به این دلیل است که برخی گروه‌های اپوکسی در GPMS ممکن است در حین فرآیند آبکافت باز شود [۳۰].

^۱ Cross-linking agent

در شکل ۹ منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد ساده کربنی در حضور نانورنگدانه اصلاح شده و اصلاح نشده در محلول ۳/۵٪ NaOH نشان داده شده است.



شکل ۹- منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد ساده پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ نمک طعام [۲۹].

جابجایی پتانسیل خوردگی در حضور رنگدانه ی اصلاح شده به سمت مقادیر منفی تر نسبت به نانورنگدانه اصلاح نشده نشانگر بهبود اثر ضدخوردگی این نانورنگدانه‌ها در حالت اصلاح شده است. افت گرانیوی جریان‌های کاتدی و آندی در حالت اصلاح شده و اصلاح نشده می‌تواند بیانگر این باشد که این دو رنگدانه بازاندگی از نوع مخلوط دارند. مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) توسط روش تافل از منحنی‌های شکل ۹ استخراج شده است. (جدول ۳)

جدول ۳- مقادیر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی نمونه‌های بدون رنگدانه، حاوی رنگدانه LZP اصلاح نشده و حاوی LZP اصلاح شده پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری [۲۹].

نمونه	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/cm ²)
بدون رنگدانه	-۵۴۸/۸ ± ۱۲/۹	۱۲/۷ ± ۲/۱
LZP اصلاح نشده	-۶۲۲/۳ ± ۲۹/۲	۶/۷ ± ۱/۰
LZP اصلاح شده	-۶۶۶/۴ ± ۳۷/۵	۴/۰ ± ۰/۰۲

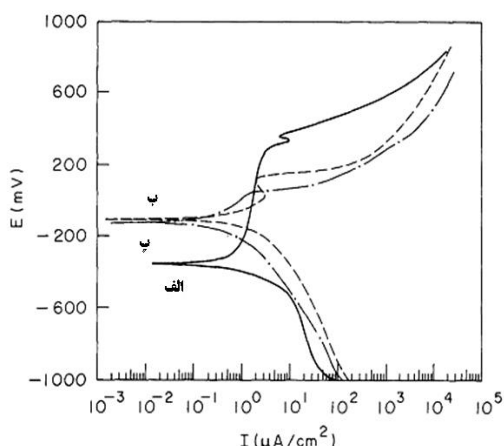
جدول ۴- نتایج الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیومتری [۳۰].

نمونه	E(I=0) (mV)	I _{corr} (nA)	R _p (kΩ)
بدون پوشش	-۱۰۱۶	۵۷۵۵	۸/۲۲
VMS	-۵۷۸/۲	۱۶/۱۸	۱۹۷/۹
MPMS	-۶۳۱/۴	۱۸/۲۹	-
GPMS	-۷۰۲/۰	۴۲۶/۲	۱۰/۰۶

گرانروی جریان خوردگی را کاهش داده و بنابراین مقاومت به خوردگی را افزایش دهد. همچنین ضخامت بهینه پوشش $0.5 \mu\text{m}$ می‌باشد و افزایش ضخامت باعث افزایش میزان ترک‌های موجود در پوشش شده و خواص ضد خوردگی آن را کاهش می‌دهد [۳۲].

۱-۷- تاثیر دمای پخت بر خواص پوشش سل-ژل

پوشش‌های حاصل از سل-ژل‌های معدنی نیازمند دماهای بالا (حدود 600°C) جهت دستیابی به ویژگی‌های مناسب می‌باشند. بکارگیری گروه‌های آلی در پوشش‌های هیبریدی می‌تواند دما را به شکل چشم‌گیری (حتی تا دمای اتاق) کاهش دهد. گروه‌های آلی مختلف اثرات متفاوتی بر دمای پخت پوشش هیبریدی دارند. گروه‌هایی شامل آمینو، اپوکسی، وینیل و آلیل عواملی هستند که معمولاً در پوشش‌های هیبریدی به عنوان ترکیب آلی در فرآیند سل-ژل مورد استفاده قرار می‌گیرند. همه این موارد می‌تواند نتایج مناسبی برای آزمون چسبندگی تر در دمای 80°C از خود نشان دهند اما فقط برخی از آنها توانسته‌اند در آزمون چسبندگی تر، وقتی در دمای اتاق پخت شده‌اند نتایج مطلوبی حاصل نمایند [۱۱، ۲۱، ۳۳].



شکل ۱- منحنی‌های پلاریزاسیون به دست آمده در محلول $100 \text{ gr/dm}^3 \text{ NaCl}$ در دمای اتاق (الف) فولاد ساده کربنی بدون پوشش (ب) پوشش داده شده با $\text{ZrO}_2 (0.5 \mu\text{m})$ (پ) پوشش داده شده با $\text{ZrO}_2 (0.7 \mu\text{m})$ [۳۲].

۱-۵- تاثیر نسبت ترکیبات آلی و معدنی بر خواص پوشش سل-ژل

افزایش مقدار ترکیبات آلی با ایجاد پوشش ضخیم‌تر می‌تواند سدکنندگی بهتری در مقابل عوامل خوردنده از خود نشان دهند. با این حال افزایش مقدار این ترکیبات می‌تواند باعث کاهش چسبندگی پوشش - فلز (که با وجود سل‌های معدنی بهبود می‌یابد) شود. بنابراین می‌بایست مقدار بهینه‌ای از غلظت ترکیبات آلی و معدنی با یکدیگر استفاده شوند. به عنوان نمونه لیو^۱ و همکارانش با بررسی خواص ضد خوردگی پوشش سل-ژل حاوی TEOS و VMS به بررسی نسبت بهینه ترکیبات آلی و معدنی پوشش پرداختند. نتایج حاصل از این پژوهش در جدول ۵ آمده است. همانگونه که از نتایج مندرج در این جدول مشهود است، جریان خوردگی در نسبت ۲۰٪ TEOS کمترین مقدار بوده و خواص ضد خوردگی پوشش در این نسبت در بیشترین حد خود قرار دارد [۳۰].

۱-۶- تاثیر ضخامت پوشش سل-ژل بر خواص آن

ضخامت پوشش هیبریدی می‌تواند نفوذ آب، اکسیژن و یون‌های کلریدی به فصل مشترک پوشش-فلز را محدود نماید. یکی از مزایای سیستم‌های سل-ژل اصلاح شده با مواد آلی، امکان تولید پوشش‌هایی ضخیم و بدون ترک است. افزایش مقدار پلیمر یا ترکیبات آلی باعث ایجاد پوشش‌هایی ضخیم‌تر می‌شود. روش پوشش‌دهی نیز می‌تواند بر ضخامت پوشش تاثیرگذار باشد. به عنوان مثال روش رسوب‌گذاری الکتریکی می‌تواند پوشش‌هایی ضخیم و بدون ترک نسبت به روش‌های غوطه‌وری یا چرخشی تولید نماید. روش رسوب‌گذاری الکتریکی همچنین این امکان را می‌دهد که پوشش‌های ضخیم توسط سل‌های رقیق تشکیل شود که این باعث افزایش پایداری سل و سهولت فرآیند می‌گردد [۳۱]. نتو^۲ و همکارانش [۳۲] در پژوهشی به بررسی اثر ضخامت بر خواص ضد خوردگی پوشش سل-ژل پرداختند. آنان با تولید پوشش ZrO_2 به روش سل-ژل بر روی فولاد ساده کربنی و انجام آزمایش پلاریزاسیون نتایج مطابق شکل ۱۰/۱۰ را ایجاد نمودند. همانگونه که از نمودارها مشهود است اعمال پوشش توانسته است به طرز چشمگیری

¹ Liu
² Neto

جدول ۵- نتایج الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیومتری [۳۰].

$I_{\text{corr}} (\times 10^{-3} \mu\text{A})$	$E(I=0) (\text{mV})$	نمونه
۵۷۵۵	-۱۰۱۶	بدون پوشش
۱۶/۱۸	-۵۷۸/۲	VMS + ۰% TEOS
۹/۴۵۵	-۵۷۱/۳	VMS + ۵% TEOS
۵/۸۸۳	-۶۲۲/۲	VMS + ۱۰% TEOS
۴/۵۹۰	-۷۸۹/۷	VMS + ۱۵% TEOS
۳/۷۸۴	-۷۶۹/۳	VMS + ۲۰% TEOS
۴/۸۹۹	-۸۰۲/۲	VMS + ۲۵% TEOS
۶/۶۳۳	-۷۶۷/۶	VMS + ۳۰% TEOS

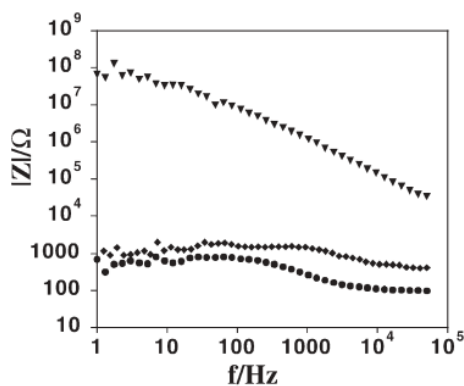
ترک خوردگی در کامپوزیت‌ها و همچنین افزایش خواص مکانیکی پوشش، منجر به بهبود خواص سدکنندگی پوشش در برابر عوامل خوردنده می‌شود [۲، ۱۱، ۲۱].

۹-۱- اثر pH محلول پیش ماده بر خواص پوشش سل-ژل

اسیدی بودن محلول پیش ماده می‌تواند بر خواص ضد خوردگی پوشش اثرگذار باشد. کانست^۳ و همکارانش در پژوهشی نشان دادند که کاهش pH محلول پیش ماده می‌تواند باعث بهبود خواص ضد خوردگی پوشش سل-ژل شود. این بهبود خواص بدلیل افزایش نرخ آبکافت سیلان و کاهش نرخ تراکم سیلانول و در نتیجه افزایش ضخامت لایه و بهبود سدکنندگی پوشش ایجاد شده است [۳۸].

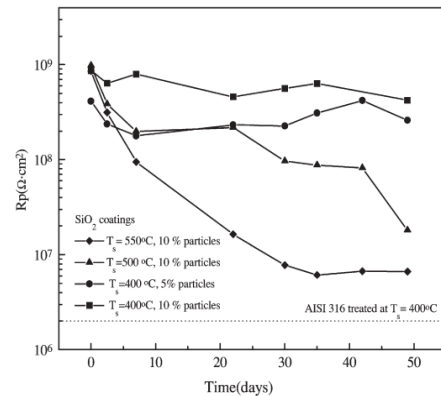
۱۰-۱- تاثیر روش اعمال پوشش بر خواص ضد خوردگی

پوشش‌های سل ژل به روش‌های مختلفی می‌توانند بر روی سطح فلزات اعمال شوند که از جمله آنها می‌توان به روش‌هایی چون غوطه‌وری، پوشش‌دهی چرخشی، پاشش و رسوب‌دهی الکتریکی اشاره نمود [۸]. روش رسوب‌دهی الکتریکی پوشش‌های بی‌نقص‌تر و همگن‌تری نسبت به روش‌های غوطه‌وری و یا چرخشی ایجاد می‌نمایند که این باعث بهبود خواص ضد خوردگی پوشش‌ها می‌گردد [۱۱]. به عنوان مثال کاسترو^۴ و همکارانش پوشش‌های بدون ترک سیلیکایی با ضخامت بیش از ۱۲ میکرون پس از خشک‌شدن در دمای اتاق و همچنین فیلم ۱۲ میکرونی بدون ترک و شیشه‌ای شکل پس از حرارت در دمای ۵۰۰ °C را با دو روش غوطه‌وری و همچنین رسوب‌دهی الکتریکی، مورد آزمایش امیدانس قرار دادند. شکل ۱۲ نمودار باد^۵ حاصل از این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. آزمون ارزیابی خوردگی این پوشش‌ها نشان می‌دهد که کاهش ترک‌های پوشش پس از خشک‌شدن و همچنین بهبود خواص سدکنندگی پوشش در حالتی که از روش رسوب‌دهی الکتریکی استفاده می‌شود باعث افزایش امیدانس و در نتیجه بهبود خواص ضد خوردگی پوشش شده است [۷].



شکل ۱۲- نمودار باد نمونه‌های آلومینیومی [●] فلز بدون پوشش، (▼) فنیل تری متوکسی سیلان پوشش داده شده با روش رسوب‌دهی الکتریکی و (◆) فنیل تری متوکسی سیلان پوشش داده شده به روش غوطه‌وری [۷].

به طور کلی می‌توان گفت کاهش دمای پخت می‌تواند پوشش‌های فشرده‌تر با خواص سدکنندگی بالاتری را ایجاد نماید. ژلودکویچ^۱ و همکارانش [۷] به بررسی رابطه دمای پخت پوشش سل-ژل پایه سیلیکا با مقاومت پلاریزاسیون این پوشش‌ها پرداختند (شکل ۱۱).



شکل ۱۱- تغییرات مقاومت پلاریزاسیون با زمان غوطه‌وری برای پوشش‌های سیلیکایی پخت شده در دماهای مختلف [۷].

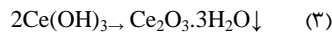
مطابق شکل ۱۲ افزایش دمای پخت باعث افزایش ترک‌های ناشی از تنش‌های ایجاد شده در دمای بالا و در نتیجه کاهش خواص ضد خوردگی پوشش می‌گردد [۷]. همچنین جهت بهبود تراکم پوشش‌های سل-ژل می‌توان از تابش UV استفاده نمود. فیلم‌های سل-ژل قرار داده شده تحت تابش UV در دمای اتاق، تا حدود ۲/۵ برابر نسبت به فیلم‌های خشک شده به روش مرسوم در دمای ۳۰۰ °C مقاومت در برابر خوردگی را افزایش داده است [۳۴-۳۷].

۸-۱- تاثیر ذرات رنگدانه بر خواص پوشش سل-ژل

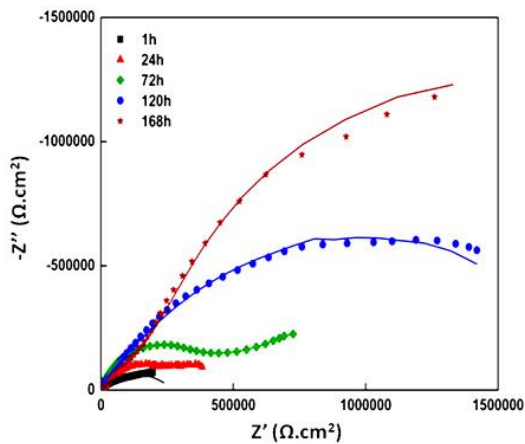
وقتی که پوشش‌های هیبریدی خشک می‌شوند جاذبه شیمیایی قوی مابین ذرات سل و ترکیبات آلی پدید می‌آید. هنگامی که غلظت رنگدانه‌ها از غلظت بحرانی آنها (CPVC^۲) بیشتر می‌شود، روزنه‌ها و شکاف‌های میکروسکوپی موجود در فیلم پوشش افزایش یافته و در نتیجه خواص سدکنندگی فیزیکی پوشش کاهش می‌یابد. نانوذرات همراه با عوامل اپوکسی به صورت گسترده‌ای جهت حفاظت از خوردگی استفاده می‌شوند که در این حالت عوامل پیوندزنی مستقیماً به محلول و قبل از پوشش‌دهی افزوده می‌گردند. در مرحله خشک‌شدن عامل پیوندزنی با گروه‌های اپوکسی نانوذرات پیوندهای شیمیایی تشکیل داده که این باعث ایجاد پوشش‌های بدون ترک و بهبود خواص ضد خوردگی پوشش بر روی زیر آینه فلزی می‌گردد. اندازه رنگدانه‌های مرسوم می‌تواند بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های هیبریدی اثرگذار باشد. رنگدانه‌هایی با اندازه بیش از ۵۰۰ nm نیازمند افزودنی‌های پایدارکننده می‌باشند که ممکن است واکنش‌پذیری و ظرفیت ژل شدن سل را تغییر دهد. اضافه‌نمودن نانوذرات به سل‌های هیبریدی به دلیل افزایش ضخامت و کاهش

³ Kunst
⁴ Castro
⁵ Bode

¹ Zheludkevich
² Critical Pigment Volume Concentration



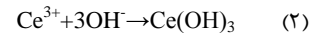
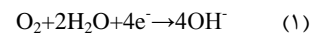
به منظور کاهش اثرات منفی بازدارنده بر پایداری شبکه هیبریدی، یون‌های سریم می‌توانند به شکل نانوذرات اکسیدی مورد استفاده قرار گیرند (شکل ۱۴). در این صورت ذرات می‌توانند مانند مخازنی جهت ذخیره بازدارنده عمل نموده و هنگامی که پوشش سل-ژل آسیب می‌بیند، یون‌های سریم را به آرامی در محل آسیب آزاد نماید [۷]. بازدارنده‌های آلی نیز می‌توانند به منظور افزایش مقاومت به خوردگی پوشش، به آن افزوده شوند [۴۷، ۴۸]. به عنوان مثال می‌توان به اثر بازدارندگی فنیل فسفونیک اسید در شبکه هیبریدی سل-ژل حاوی گروه‌های فنیلی اشاره نمود. خرامف^۲ و همکارانش [۴۸] به بررسی خواص حفاظتی پوشش سل ژل SNAP^۳ تلقیح شده با مرکاپتوبنزامیدازول^۴ و همچنین پوشش بدون بازدارنده پرداختند.



شکل ۱۳- منحنی‌های نایکوئیست ۶۰۰۰ ppm سریم نیترات تلقیح شده در پوشش‌های سل-ژل در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول NaCl ۳/۵٪ [۴۶].

۱۱-۱- پوشش‌های سل-ژل تلقیح شده با بازدارنده‌ها

وجود تخلخل‌های ریز در پوشش‌های سل-ژل هیبریدی می‌تواند محملی برای وقوع خوردگی زیرآیند شود، به همین جهت در کنار ترکیبات آلی، افزودنی‌های دیگری مانند بازدارنده‌ها نیز می‌توانند جهت افزایش مقاومت به خوردگی زیرآیند به سامانه سل-ژل اضافه گردد [۴۱-۴۹]. بازدارنده‌های خوردگی می‌توانند در حین فرآیند سنتز یا در مرحله تشکیل فیلم و پیوندزنی به سامانه افزوده شوند. بسیاری از بازدارنده‌های معدنی نظیر فسفات‌ها، وانادات‌ها، عناصر کمیاب خاکی و غیره می‌توانند به عنوان بازدارنده در پوشش‌های سل-ژل مورد استفاده قرار گیرند. فسفات‌ها، وانادات‌ها، بورات‌ها، ترکیبات سریم و مولیبدیم موادی هستند که به عنوان بازدارنده خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. نمک‌های سریوم موثرترین و زیست سازگارترین بازدارنده‌های خوردگی می‌باشند. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که تلقیح شدن سریم در پوشش‌های سل-ژل می‌تواند جایگزین پیش عملیات کروماته برای زیرآیندهای آلومینیمی و فولادهای گالوانیزه باشد [۴۲-۴۵]. لاکشمی^۱ و همکارانش [۴۶] به بررسی اثر بازدارندگی یون سه ظرفیتی سریوم بر روی زیرآیند آلومینیمی پرداختند. در شکل ۱۳ منحنی‌های نایکوئیست پوشش حاوی ۶۰۰۰ ppm نیترات سریم در زمان‌های متفاوت غوطه‌وری نشان داده شده است. وارد نمودن سریم نیترات در پوشش با گذشت زمان اثر بازدارندگی خود را نشان داده و مقاومت به خوردگی پوشش را افزایش می‌دهد. این می‌تواند به خاطر نقش بازدارندگی کاتدیک یون‌های Ce^{3+} باشد. هنگامی که در اثر انجام واکنش‌های خوردگی فلز اکسیژن کاهش می‌یابد، یون‌های هیدروکسیل تولید شده و افزایش موضعی pH باعث می‌شود که $\text{Ce}(\text{OH})_3$ در مناطق کاتدی رسوب کرده و نرخ واکنش‌های کاتدی و در نتیجه خوردگی کاهش می‌یابد [۴۶]. واکنش‌های انجام شده در واکنش‌های ۱-۳ آورده شده است.

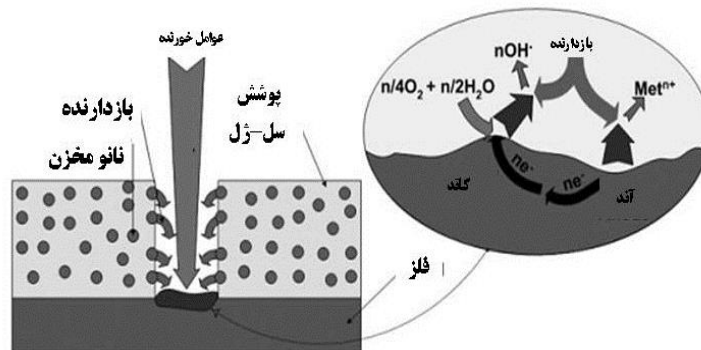


² Khramov

³ Self-assembled nanoparticle

⁴ Mercaptobenzimidazole

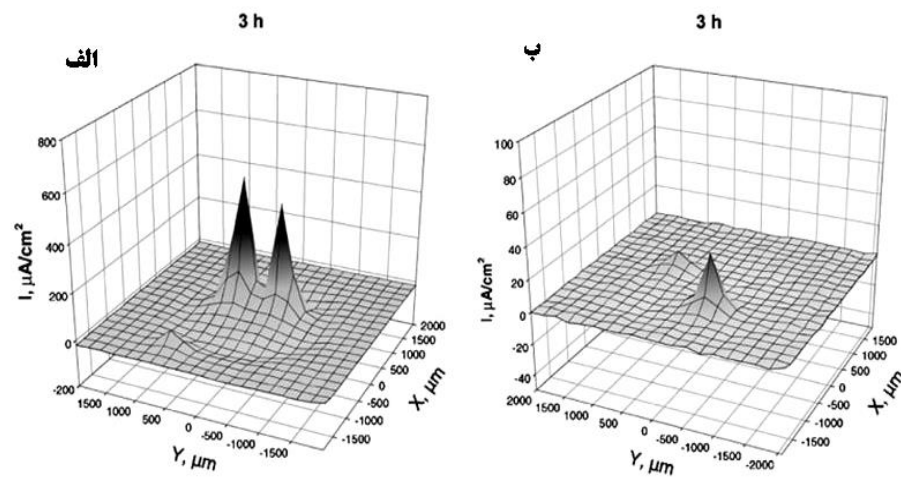
¹ Lakshmi



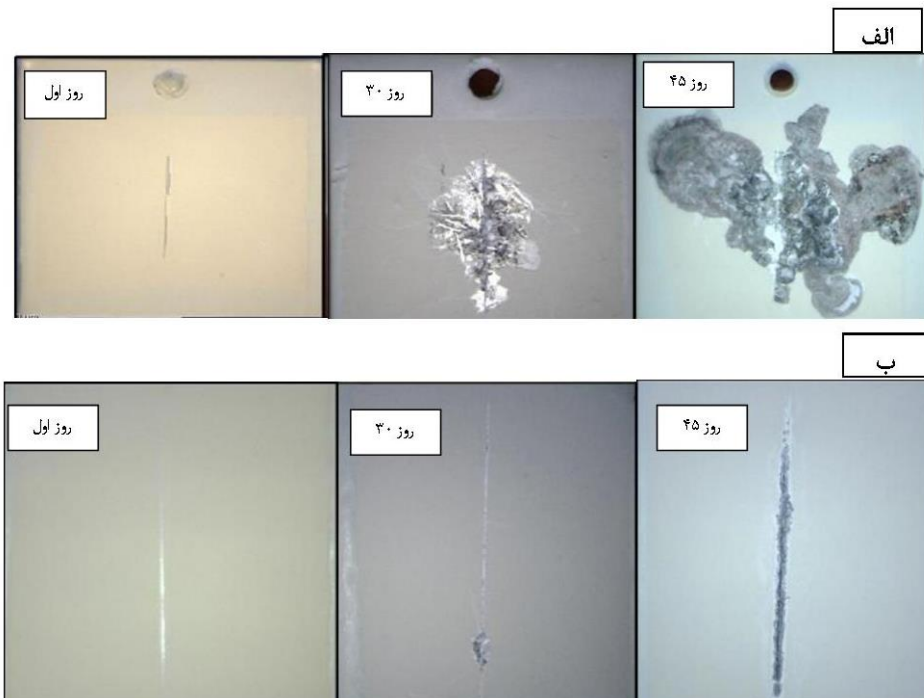
شکل ۱۴- چگونگی فرآیند خودترمیمی در محل آسیب دیدگی زیرآیند و تخلیه آرام بازدارنده تلقیح شده در پوشش سل-ژل [۷].

در محلول ۳/۵٪ NaOH نشان داده شده است [۵۴]. همانگونه که از شکل ۱۶ قابل مشاهده است، نمونه ای که بر روی آن تنها پوشش اپوکسی اعمال شده است، پوشش در اطراف خراش پس از سی روز به طور کامل از بین رفته و پس از ۴۰ روز تاول زدگی و برآمدن پوشش به نقاط دورتر از خراش نیز انتقال یافته است، ولی در حالتی که از پوشش سیلان به همراه اپوکسی استفاده شد سرعت از بین رفتن و جدا شدن پوشش به شکل چشمگیری کاهش پیدا کرده است. این کاهش سرعت خوردگی به دلیل خاصیت سدکنندگی پوشش سیلانی و همچنین افزایش چسبندگی پوشش آلی بر روی سطح فلز در حضور پوشش سیلانی بوده است [۵۴].

در شکل ۱۵ نقشه پراکندگی چگالی جریان اندازه گیری شده برای این دو پوشش بر روی زیرآیند AA2024 نشان داده شده است. پس از ۳ ساعت از غوطه‌وری شدت جریان در حالت فیلم SNAP حاوی بازدارنده حدود ۲۵ مرتبه از پوشش بدون بازدارنده کمتر است که این نشان دهنده اثر بازدارندگی مولکول‌های مرکاپتوبنزا ایمیدازول در برابر خوردگی است [۴۸]. کاربرد دیگر پوشش سل-ژل، ایجاد زمینه‌ای مناسب جهت اعمال پوشش آلی بر روی سطح فلزات جهت جلوگیری از خوردگی آنها می‌باشد [۴۹-۵۳]. پوشش سل-ژل باعث بهبود چسبندگی پوشش آلی بر روی سطح زیرآیند شده و بدین ترتیب خواص ضد خوردگی سامانه را افزایش می‌دهد. در شکل ۱۶ رفتار خوردگی نمونه پوشش داده شده به وسیله پوشش اپوکسی و همچنین نمونه پوشش داده شده با سیلان و اپوکسی



شکل ۱۵ - نقشه پراکندگی چگالی جریان پوشش اعمالی بر روی AA2024 با (الف) فیلم SNAP و (ب) فیلم SNAP تلقیح شده با مرکاپتوبنزا ایمیدازول [۴۸].

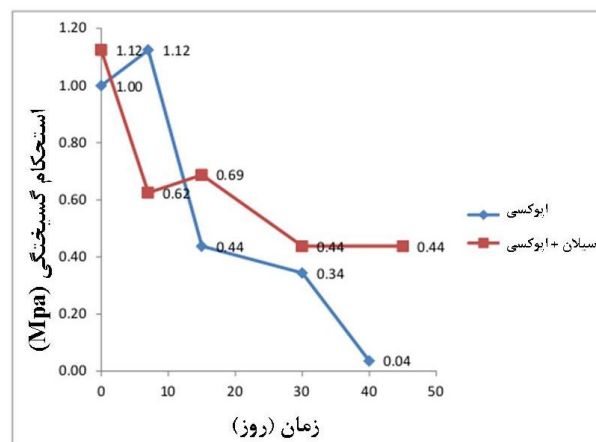


شکل ۱۶ - پوشش بر روی زمینه آلومینیم AA2024-T3 در روز اول، ۳۰ و ۴۵ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ NaCl (الف) اپوکسی (ب) سیلان همراه با اپوکسی [۵۴].

در

شکل ۱۷ نمودار آزمون چسبندگی برای نمونه‌های پوشش داده شده با پوشش اپوکسی و همچنین پوشش سیلان همراه با اپوکسی نشان داده شده است.

شکل ۱۷ نشان‌دهنده آن است که با گذشت زمان، کاهش استحکام پیوستگی در نمونه‌ای که از پوشش دوگانه سیلان و اپوکسی استفاده شده است نسبت به نمونه پوشش داده شده با اپوکسی، به شکل قابل توجهی کمتر است. این آزمون بهبود چسبندگی پوشش آلی در حضور لایه سیلانی را تایید می‌نماید.



شکل ۱۷- نمودارهای آزمون Pull-off مربوط به (الف) پوشش اپوکسی و (ب) پوشش سیلان به همراه اپوکسی، اعمال شده بر روی زمینه آلومینیم-AA2024- T3 غوطه‌ور شده در محلول ۳٪ NaOH در زمان‌های مختلف [۵۴].

۲- محدودیت‌های استفاده از پوشش‌های هیبریدی آلی - معدنی جهت حفاظت از خوردگی فلزات

در کنار فواید متعدد پوشش‌های حاصل از روش سل-ژل، این پوشش‌ها محدودیت‌هایی نیز دارد که ورقه‌شدن، ترک‌خوردن و محدودیت در ضخامت و چسبندگی را می‌توان برشمرد. همچنین جهت اطمینان از دستیابی به خواص ضدخوردگی این پوشش‌ها، انجام عملیات حرارتی لازم می‌باشد. هندسه ترک می‌تواند تاثیر به سزایی بر کاهش خواص ضدخوردگی پوشش‌های سل-ژل بگذارد. یافته‌های پژوهشگران نشان می‌دهد که شکل ترک‌های به وجود آمده در این پوشش‌ها، به ضخامت پوشش و همچنین عوامل رسوب‌گذاری وابسته است [۵۵]. وقتی که زیرآیند به علت اعمال نیروی خارجی به صورت موضعی تغییر شکل پلاستیک می‌یابد و یا به خاطر خم‌شدن تغییر شکل پلاستیک گسترش پیدا می‌کند، ترک‌ها و ورقه‌ای شدن در طول ضخامت پوشش گسترش پیدا می‌نمایند. این ترک‌ها به روش اعمال پوشش نیز بستگی دارد و روش رسوب‌گذاری الکتروشیمیایی از این لحاظ نسبت به روش‌های دیگر ارجحیت دارد [۲۱]. به طور کلی مهم‌ترین محدودیت این پوشش‌ها در این است که با وجود پیشرفت‌های بسیار هنوز تا دستیابی به خواص ضدخوردگی پوشش‌های تبدیلی کروماته و فسفات‌ها فاصله زیادی دارد.

۳- آینده و چالش‌های تحقیقاتی مواد هیبریدی آلی معدنی برای حفاظت از خوردگی

به نظر یافتن پیش ماده‌هایی که علاوه بر فواید پیش ماده‌های کنونی نظیر خواص مکانیکی و چسبندگی، بتواند سازگارتر با محیط زیست و کاربردی‌تر باشد، یکی از زمینه‌های مناسب تحقیقاتی در این زمینه می‌باشد [۵۶-۵۹]. همچنین علی‌رغم انتشار نتایج تحقیقات مختلف در این زمینه، هنوز تحقیقات جامعی پیرامون استفاده از این روش جهت جلوگیری از خوردگی سطوح آسیب دیده انجام نشده است. موضوع دیگری که می‌تواند چالش برانگیز باشد پاسخ به این سوال است که "پوشش‌های هیبریدی مورد استفاده جهت جلوگیری از خوردگی سطوح فلزات تا چه زمانی می‌توانند خواص سدکنندگی خود را حفظ کنند؟" به این ترتیب انجام‌پذیر شدن آزمایشات طولانی مدت در آینده نزدیک حیاتی به نظر می‌رسد. پیشرفت‌هایی که در آینده برای پوشش‌های هیبریدی قابل تصور است دست‌یابی به ویژگی‌هایی نظیر کاهش هزینه‌ها، کاهش آلودگی، فرآیند تولید آسان‌تر، افزایش اثر مقاومت در برابر خوردگی و حذف مواد خطرناک تولیدی در حین اعمال یا حذف این پوشش‌ها است. از طرف دیگر افزودن خواص خودترمیمی^۱ به این پوشش‌ها که توسط استفاده از مقادیر بالایی از مواد به خصوص به فرآیند سنتز می‌باشد، می‌تواند بیش از پیش مورد توجه پژوهشگران قرار گیرد. این مورد بر پایه پوشش‌های چند لایه که در آن بازدارنده‌ها و عوامل خودترمیمی در یکی از لایه‌ها به شکل ایزوله (که تماسی با فضای بیرونی و همچنین سطح فلز نداشته باشد) قرار دارد. مهم آن است که روش مورد استفاده جهت اعمال این پوشش، چسبندگی مناسب و همچنین همسان بودن ضریب انبساط حرارتی بین لایه‌های مختلف را تضمین نماید [۲۱].

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه به بررسی مطالعات انجام گرفته بر روی استفاده از روش سل-ژل جهت بهبود خواص ضدخوردگی پوشش‌ها پرداخته شد. پوشش‌های سل-ژل به روش‌هایی چون غوطه‌وری عمیق، پوشش‌دهی چرخشی، پاشش و رسوب‌دهی الکتریکی بر روی زیر لایه‌های فلزی اعمال می‌شوند که روش رسوب‌دهی الکتریکی پوشش‌های بی‌نقص‌تر و همگن‌تری نسبت به روش‌های غوطه‌وری و یا چرخشی تولید می‌نمایند. پوشش‌های ضدخوردگی که توسط روش سل-ژل بر روی زمینه فولادی اعمال می‌شوند را می‌توان در سه گروه تقسیم‌بندی نمود که عبارتند از پوشش‌های اکسید فلزی، پوشش‌های هیبریدی آلی معدنی و همچنین پوشش‌های سل-ژل تلقیح شده با بازدارنده‌ها. مطالعات نشان داده است که ترکیباتی چون SiO_2 ، ZrO_2 ، Al_2O_3 ، TiO_2 ، CeO_2 و غیره دارای

^۱ Self-healing

افزایش داده‌اند. ورقه‌شدن، ترک‌خوردن و محدودیت در ضخامت و چسبندگی از مهم‌ترین مشکلات پوشش‌های حاصل از روش سل-ژل می‌باشد. یافتن پیش ماده‌های کاربردی‌تر و زیست سازگارتر، پیشرفت در روش‌هایی جهت محافظت از خوردگی سطوح تخریب شده، یافتن روش‌هایی برای قابل رقابت شدن پوشش‌های سل-ژل با پوشش‌های کروماته در حفاظت از خوردگی زیرآیندها و غیره مواردی است که می‌تواند به عنوان چشم‌انداز توسعه این روش مورد توجه قرار گیرد.

پایداری شیمیایی مناسب بوده می‌تواند موجب بهبود اثر حفاظتی پوشش بر روی سطح فلز زیرآیند گردند. به طور کلی عواملی چون نوع ترکیبات آلی، نسبت ترکیبات آلی و معدنی، ضخامت پوشش، دمای پخت، ذرات رنگدانه و اسیدیته محلول پیش ماده می‌توانند بر خواص ضد خوردگی پوشش اثرگذار باشند. در برخی از پژوهش‌ها فسفات‌ها، وانادات‌ها، بورات‌ها، ترکیبات سریم و مولیبدیم به عنوان بازدارنده خوردگی جهت تلقیح‌شدن در پوشش‌های سل-ژل مورد استفاده قرار گرفته‌اند و خواص بازدارندگی این پوشش‌ها را به صورت چشمگیری

۱۰- مراجع

- P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, "Anticorrosive coatings: a review", *J. Coat. Technol. Res.* 6, 135-176, **2009**.
- D. Wang, G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on Metals for Corrosion protection", *Prog. Org. Coat* 64, 327-338, **2009**.
- P. Rodič, J. Iskra, I. Milošev, "Study of A sol-gel process in the Preparation of Hybrid coatings for Corrosion protection using FTIR and H NMR methods", *J. Non-Cryst. Solids*, 396-397, 25-35, **2014**.
- C. A. Hernández-Barrios, N. Z. Duarte, L. M. Hernández, D. Y. Peña, A. E. Coy, F. Viejo, "Synthesis of Hybrid sol-gel coatings for Corrosion protection of we54-ae magnesium alloy", *J. Phys. Conf. Ser.* 466, 1-3, **2013**.
- T. P. Chou, C. Chandrasekaran, G. Z. Cao, "Sol-gel-derived hybrid coatings for Corrosion protection", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26, 321-327, **2003**.
- T. P. Chou, C. Chandrasekaran, G. Z. Cao, "Sol-gel-derived hybrid coatings for Corrosion protection", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26, 321-327, **2003**.
- R. V. Lakshmi, G. Yoganandan, A. V. N. Mohan, B. J. Basu, "Effect of Surface pre-treatment by Silanization on Corrosion protection of AA2024-T3 alloy by Sol-gel nanocomposite coatings", *Surf. Coat. Technol* 240, 353-360, **2014**.
- M. L. Zheludkevich, I. M. Salvado, M. G. S. Ferreira, "Sol-gel coatings for Corrosion protection of Metals", *J. Mater. Chem* 15, 5099-5111, **2005**.
- http://irannano.org/edu/index.php?actn=papers_view&id=82
۱۰. ن. فرهادپار، ا. رحیمی، ا. ارشاد لنگرودی، "تهیه و شناسایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی هیبریدی آلی-معدنی بر پایه تترامتوکسی سیلان و رزین اپوکسی به روش سل-ژل"، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، سال هجدهم، شماره ۱، ۱۹-۲۷، **۱۳۸۴**.
- http://irannano.org/edu/index.php?actn=papers_view&id=92
- S. Zheng, J. Li, "Inorganic-organic sol-gel hybrid coatings for Corrosion protection of Metals", *J. Sol-Gel. Sci. Technol* 54, 174-187, **2010**.
- L. Li, P. Pi, X. Wen, J. Cheng, Z. Yang, "Optimization of Sol-gel coatings on the Surface of Aluminum pigments for Corrosion protection", *Corros. Sci* 50, 795-803, **2008**.
- X. Huai, S. Zhao, W. Li, "Corrosion resistance of Al₂O₃ coating on A steel substrate", *J. Ceram. Process. Res.*, 10, No. 5, 618-620, **2009**.
- A. Gungor, H. Demirtas, I. Atilgan, M. Yasar, "Synthesis and Characterization of SiO₂ films coated on Stainless steel by Sol-gel method", *Int. Iron. Steel. Symp, Karabük, Türkiye*, **2012**.
- M. Shojaie Bahaabad, E. Taheri Nasaj, K. Falamaki, A. Zakeri, "Corrosion properties of 70 SiO₂-15TiO₂-15ZrO₂ ceramic membrane", *J. Adv. Mater. Process* 2, 15-26, **2014**.
- H. Habazaki, T. Kimura, Y. Aoki, E. Tsuji, T. Yano, "Highly enhanced corrosion resistance of Stainless steel by Sol-gel layer-by-Layer aluminosilicate thin coatings", *J. Electrochem. Soc.* 161, 57-61, **2014**.
- N. Norzita, M. Haziq, M. Zurina, "Development of Hybrid nano-sol gel coatings for Corrosion protection of Carbon steel", *Int. J. Chem. Environ. Eng* 3, 267-270, **2012**.
- I. Pavlovskaja, K. Malnieks, G. Mezinskis, L. Bidermanis, M. Karpe, "Hard TiO₂-SiO₂ sol-gel coatings for Enamel against chemical corrosion", *Surf. Coat. Technol* 258, 206-210, **2014**.
- M. Norouzi, A. A. Garekani, "Corrosion protection by Zirconia-based thin Films deposited by A sol-gel spin coating method", *Ceram. int.* 40, 2857-2861, **2014**.
- J. B. R. Carvalho, R. S. Silva, I. Cesarino, S. A. S. Machado, K. I. B. Eguiluz, E. B. Cavalcanti, G. R. Salazar-Banda, "Influence of the Annealing temperature and Metal salt precursor on the Structural characteristics and Anti-corrosion barrier effect of CeO₂ sol-gel protective coatings of Carbon steel", *Ceram. Int* 40, 13437-13446, **2014**.
- R. B. Figueira, C. J. R. Silva, E. V. Pereira, "Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for Metal corrosion protection: A review of Recent progress", *J. Coat. Technol. Res.* 10.1007/s11998-014-9595-6, **2014**.
- H. Abdollahi, A. Ershad-Langroudi, A. Salimi, A. Rahimi, "Anticorrosive coatings prepared using epoxy-silica hybrid nanocomposite materials", *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 10858-10869, **2014**.
- E. Bakhshandeh, A. Jannesari, Z. Ranjbar, S. Sobhani, M. R. Saeb, "Anti-corrosion hybrid coatings based on Epoxy-silica nano-composites: Toward relationship between the morphology and EIS data", *Prog. Org. Coat* 77, 1169-1183, **2014**.
۲۵. ا. حیات مقدم، ع. جان نثاری، م. خراسانی، "سنتر، بررسی خواص و کاربرد رزین تترا الکیل ارتو سیلیکات (TEOS 40) در پوشش‌های ضد خوردگی"، *نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ*، ۴، ۵۷-۶۵، **۱۳۹۳**.
- L. Li, P. Pi, X. Wen, J. Cheng, Z. Yang, "Optimization of Sol-gel coatings on the Surface of Aluminum pigments for Corrosion protection", *Corros. Sci* 50, 795-803, **2008**.
- H. Wang, S. Huang, Y. Zuo, T. Zhou, L. Zhang, "Corrosion resistance of Lamellar aluminium pigments coated by SiO₂ by Sol-gel method", *Corros. Sci* 53, 161-167, **2011**.
- R. Supplit, U. Schubert, "Corrosion protection of Aluminum pigments by Sol-gel coatings", *Corros. Sci* 49, 3325-3332, **2007**.
- N. Asadi, R. Naderi, M. Saremi, S. Y. Arman, M. Fedel, F. Deflorian, "Study of Corrosion protection of Mild steel by Eco-friendly silane sol-gel coating", *J. Sol-Gel. Sci. Technol* 170, 329-338, **2014**.
- E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, "The Influence of Surface modification of Lithium zinc phosphate pigment on

- Corrosion inhibition of Mild steel and Adhesion strength of Epoxy coating", *J. Sol-Gel. Sci. Technol* 72, 359-368, **2014**.
31. Y. Liu, D. Sun, H. You, J. S. Chung, "Corrosion resistance properties of Organic-inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy", *Appl. Surf. Sci* 246, 82-89, **2005**.
 32. S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi, S. Hirano, "Improvement of Corrosion resistance of Metals by an Environmentally friendly silica coating method", *J. Sol-Gel. Sci. Technol* 29 (3), 147-153, **2004**.
 33. P. D. L. Neto, M. Atik, L. A. Avaca, M. A. Aegerter, "Sol-gel ZrO₂ coatings for Chemical protection of Stainless steel", *J. Sol-gel. Sci. Technol* 1, 177-184, **1994**.
 34. E. Salahinejad, M. J. Hadianfard, D. Vashaeed, L. Tayebi, "Influence of Annealing temperature on the Structural and Anti-corrosion characteristics of Sol-gel derived, Spin-coated thin Films", *Ceram. Int* 40, Issue 2, 2885-2890, **2014**.
 35. S. Karatas, C. Kızılkaya, N. Kayaman-Apohan, A. Gungor, "Preparation and Characterization of Sol-gel derived UV-curable organo-silica-titania hybrid coatings", *Prog. Org. Coat* 60, 140-147, **2007**.
 36. S. W. Kim, "Characterization of UV curable hybrid hard coating materials prepared by Sol-gel method", *Korean J. Chem. Eng* 28, 298-303, **2011**.
 37. D. Basak, G. Amin, B. Mallik, G. K. Paul, S. K. Sen, "Photoconductive UV detectors on Sol-gel-synthesized ZnO films", *J. Cryst. Growth* 256, 73-77, **2003**.
 38. P. Rodič, I. Milošev, "Corrosion properties of UV cured hybrid sol-gel coatings on AA7075-T6 determined under Simulated aircraft conditions", *J. Electrochem. Soc.* 161, issue 9, 412-420, **2014**.
 39. S. R. Kunst, G. A. Ludwig, M. R. Ortega-Vega, C. F. Malfatti, "The Influence of Adding corrosion inhibitor and pH on the Electrochemical properties of Hybrid films applied to Galvanized steel", *Ingeniería E Investigación* Vol. 33, 17-21, **2013**.
 40. A. F. Galio, S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, L. F. P. Dick, I. L. Müller, M. G. S. Ferreira, "Inhibitor-doped sol-gel coatings for Corrosion protection of Magnesium alloy AZ31", *Surf. Coat. Technol* 204, 1479-1486, **2010**.
 41. K. A. Yasakau, S. Kallip, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, "Active corrosion protection of AA2024 by Sol-gel coatings with Cerium molybdate nanowires", *Electrochim. Acta* 112, 236-246, **2013**.
 42. J. Tedim, S. K. Poznyak, A. Kuznetsova, D. Raps, T. Hack, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, "Enhancement of Active corrosion protection via Combination of Inhibitor-loaded nanocontainers", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (5), 1528-1535, **2010**.
 43. M. Zuo, T. Wu, K. Xu, Sh. Liu, D. Zhao, H. Geng, "Sol-gel route to Ceria coatings on AA2024-T3 aluminum alloy", *J. Coat. Technol. Res.* 10, 9621-9628, **2014**.
 44. P. Balan, M. J. Shelton, D. O. Ching, G. C. Han, L. K. Palniandy, "Modified silane films for Corrosion protection of Mild steel", *Procedia Mater. Sci* 6, 244-248, **2014**.
 45. H. Shi, F. Liu, E. Han, "Corrosion behaviour of Sol-gel coatings doped with Cerium salts on 2024-T3 aluminum alloy", *Mater. Chem. Phys* 124, 291-297, **2014**.
 46. C. Trenado, M. Wittmar, M. Veith, N. C. Rosero-Navarro, M. Aparicio, A. Durán, Y. Castro, D. J. Strauss, "Multiscale numerical modeling of Ce³⁺-inhibitor release from Novel corrosion protection coatings", *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng* 19, 457-463, **2011**.
 47. R. V. Lakshmi, G. Yoganandan, K. T. Kavya, Bharathibai, J. Basu, "Effective corrosion inhibition performance of Ce³⁺ doped Sol-gel nanocomposite coating on Aluminum alloy", *Prog. Org. Coat* 76, 367-374, **2013**.
 48. M. Quinet, B. Neveu, V. Moutarlier, P. Audebert, L. Ricq, "Corrosion protection of Sol-gel coatings doped with an Organic corrosion inhibitor: Chloranil", *Prog. Org. Coat* 58, 46-53, **2007**.
 49. A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, R. A. Mant, "Sol-gel-derived corrosion-protective coatings with Controllable release of Incorporated organic corrosion inhibitors", *Thin Solid Films* 483, 191-196, **2005**.
 50. M. Nasr Esfahani, M. Pourriahi, A. Ashrafi, A. Motalebi, "Corrosion performance of Rosemary extract doped TEOS: TMSM sol gel coatings on 304L Stainless steel", *Surf. Eng. Appl. Electrochem* 50, 337-345, **2014**.
 51. N. Karthik, M. G. Sethuraman, "Improved copper corrosion resistance of Epoxy -functionalized hybrid sol-gel monolayers by Thiosemicarbazide", *Ionics* 10, 1274-1279, **2014**.
 52. K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevicha, O. V. Karavai, M. G. S. Ferreir, "Influence of Inhibitor addition on the Corrosion protection performance of Sol-gel coatings on AA2024", *Prog. Org. Coat* 63, 352-361, **2008**.
 53. A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, M. S. Donley, "Hybrid organo-ceramic corrosion protection coatings with Encapsulated organic corrosion inhibitors", *Thin Solid Films* 447-448, 549-557, **2004**.
 54. A. K. Guin, M. Bhadu, M. Sinhababu, A. Mundhara, T. K. Rout, G. Udayabhanu, "Effective corrosion inhibition performance of La (NO₃)₃ doped sol-gel coating on Galvanized steel sheet", *Corros. Methods and Mater* 61 (6), **2014**.
 55. E. Armelin, "Investigation on Corrosion protection applying organic-inorganic sol-gel coatings on AA2024-T3", *Caroline Velasques Ugarteche*, **2013**.
 56. B. Latellaa, C. Barbe'a, D. Cassidyya, H. Lia, M. Ignath, "Mechanical stability and Decohesion of Sol-gel hybrid coatings on Metallic substrates", *Rev. Mate' r.*, 10199-204, **2005**.
 57. X. Jing, J. Liu, Y. Fang, "Corrosion protection of Tinplated steel by Silica-methacrylate hybrid coatings via sol-gel process", *J. Dispersion Sci. Technol.*, 37-41, **2014**.
 58. J. G. Liu, L. Xu, Y. Q. Fang, "Hybrid organic-inorganic sol-gel coatings with Interpenetrating network for Corrosion protection of Tinplate", *J. Sol-gel. Sci. Technol* 71, 246-253, **2014**.
 59. D. Álvarez, A. Collazo, X. R. Nóvoa, C. Pérez, "Electrochemical behavior of Organic/inorganic films applied on Tinplate in Different aggressive media", *Prog. Org. Coat* 77, 2066-2075, **2014**.