

امکان‌سنجی استفاده از پوشش‌های پایه سل ژل سیلانی به عنوان جایگزین زیست‌سازگار پوشش‌های تبدیلی بر پایه فسفات و کرمات

امیرصمدی نجیب زاد^۱، رضا امینی^{۲*}، مهران رستمی^۳، پونه کاردر^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۶۵.

۲- استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۶۵.

۳- استادیار، گروه نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۶۵.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۱۴ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۱۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۱۴ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۷/۱۲/۱۹

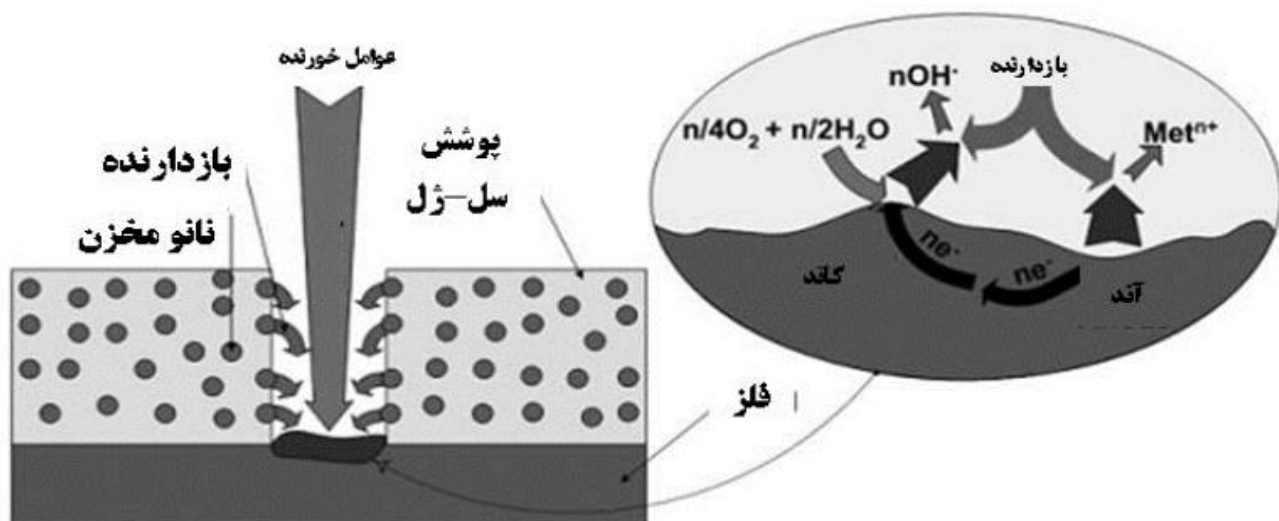
چکیده

روش‌های متعددی برای کاهش نرخ خوردگی در نظر گرفته شده است. یکی از روش‌های موثر محافظت در برابر خوردگی، استفاده از پوشش‌های تبدیلی می‌باشد. اما پژوهش‌ها برای یافتن جایگزین مناسب برای پوشش‌های تبدیلی به علت معضلات محیط‌زیستی و سرطان‌زایی از سال ۱۹۷۰ میلادی شروع شده است. یکی از جایگزین‌های مهم این پوشش‌ها به‌خصوص برای سامانه‌های تک‌لایه، پوشش‌های سل ژل از نوع سیلان، حاوی بازدارنده خوردگی است که علاوه بر جبران مشکلات زیست‌محیطی، توانسته است خواص حفاظت خوردگی مطلوب‌تری نسبت به پوشش‌های تبدیلی متداول از خود نشان دهد. علاوه بر این، روش سل ژل یک سازگار با محیط‌زیست است که بهبود عملکرد محافظتی آن در زمینه‌های مختلف مانند فولاد، آلومینیوم، مس، منیزیم و آلیاژهای آن‌ها، مشاهده شده است. در این روش ناخالصی‌ها به آن وارد نمی‌شود و در پایان فرآیند، محصول نیاز به شستشو ندارد. دمای فرآیند سل ژل به طور کلی کم است (اغلب نزدیک به دمای اتاق) بنابراین تبخیر حرارتی ترکیبات آن مانند بازدارنده‌های معدنی به حداقل می‌رسد. از آن‌جا که از پیش‌ماده‌های مایع در این روش استفاده می‌شود، امکان تولید پوشش‌هایی برای شکل‌های پیچیده و هم‌چنین تولید فیلم‌های نازک بدون نیاز به ذوب کردن وجود دارد.

واژه‌های کلیدی

پوشش‌های سل ژل سیلانی، پوشش‌های تبدیلی، خوردگی، بازدارنده‌های خوردگی.

چکیده تصویری





Feasibility of Using an Eco-Friendly Substitution of Silane Based Sol-Gel Coatings for Phosphate and Chromate Conversion Coatings

Amir Samsadi Najibzad¹, Reza Amini*¹, Mehran Rostami², Pooneh Kardar¹

1- Department of Surface Coatings, Institute for color Science and Technology, P. O. Box: 167665-654, Tehran, Iran.

2- Department of Nano Materials and Nano Coatings, Institute for color Science and Technology, P. O. Box: 167665-654, Tehran, Iran.

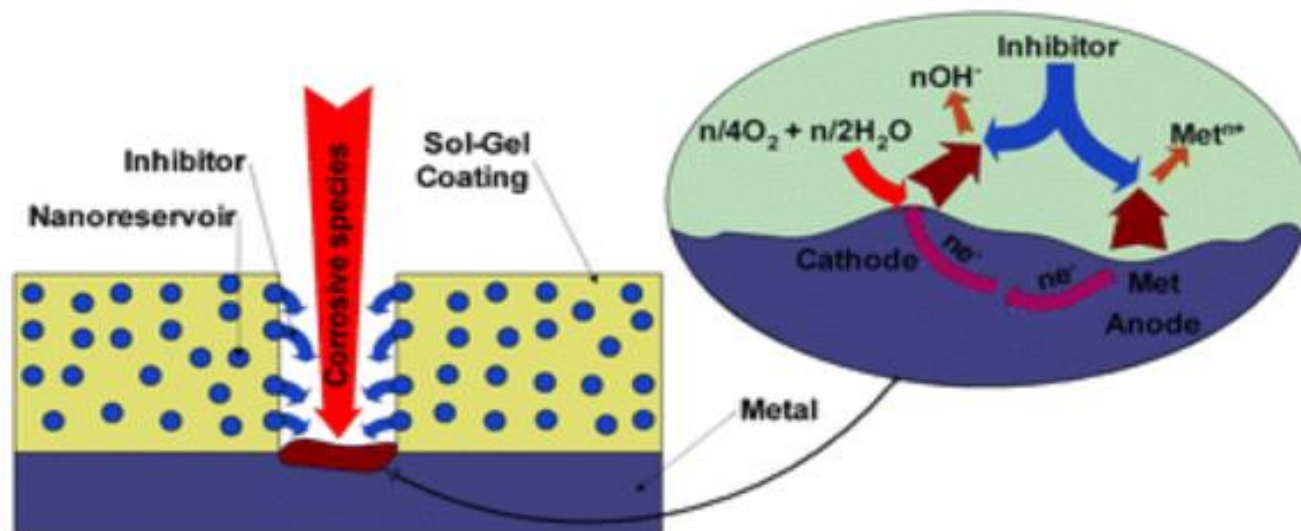
Abstract

Numerous approaches are in practice to mitigate corrosion. Among all of these approaches, conversion coatings play an effective/promising role in corrosion protection. However, studies have begun to find an alternative to conversion coatings due to environmental problems and carcinogens since the 1970s. One of the most important alternatives to these coatings is the silane-based sol-gel coating containing a corrosion inhibitor which in addition to environmental problems, has improved corrosion protection properties compared to conventional conversion coatings. In addition, the sol gel method is an environmentally friendly method that has been shown to improve the protective performance of sol gel coatings in various fields such as metal, such as steel, aluminum, copper, magnesium and alloys. In this method, impurities do not enter and at the end of the process, the product does not need to rinse. The sol gel process temperature is generally low (often close to room temperature), so thermal evaporation and degradation of receptor species, such as inorganic inhibitors, are minimized. Because liquid precursors are used in this method, it is possible to produce complex coatings as well as to produce thin films without the need for machining or melting.

Keywords

Silane-based sol gel coatings, Conversion coatings, Corrosion, Corrosion inhibitor.

Graphical abstract



۱- مقدمه

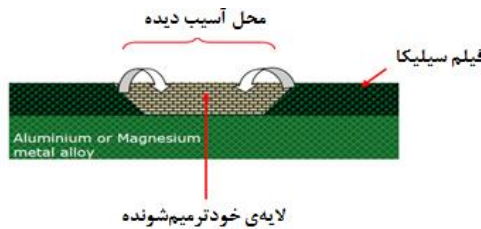
گوناگون، چند ترکیب اکسیدی را به وسیله روش سل ژل مخلوط کرده و پوشش نهایی مطلوبی تهیه می‌گردد. جهت دستیابی به ویژگی خودترمیم‌شوندگی، پوشش‌ها با بازدارنده‌های خوردگی دوپ می‌شود. امروزه پوشش‌های خودترمیم‌شونده ضدخوردگی با استفاده از ترکیبات درشت مولکول، سرامیک‌ها، فلزات و کامپوزیت‌ها تولید می‌شوند. در شکل ۱ تصویر ترمیم‌شوندگی یک نمونه آلومینیمی یا منیزیمی پوشیده شده به وسیله فیلم سیلیکاتی حاوی بازدارنده‌های خوردگی در نقطه‌ای که دچار نقص شده نشان داده شده است [۲، ۳].

این پوشش‌ها معمولاً حاوی سریم، تترا اکسومولیدات، سیلیکات کلوئیدی و ترکیبات آلی فلئور هستند. از ویژگی این نوع پوشش‌ها فعال شدن آن‌ها با محرک‌های مختلف هم‌چون تغییرات دمایی، pH، فشار، مغناطیسی و الکتریکی است. در پوشش‌های هیبریدی سیلیکاتی با افزایش غلظت محلول سیلیکاتی، به علت ایجاد تخلخل زیاد خواص حفاظتی و مقاومت به خوردگی آن‌ها کاهش می‌یابد. در این صورت به وسیله حرارت‌دهی و یا با استفاده از یک زیرلایه که با تشکیل پیوندهای Si-O-M (M فلز دهنده زیرلایه) و چسبندگی مطلوب به زیرلایه، خواص محافظتی آن‌ها بهتر می‌شود. یکی دیگر از پوشش‌های خودترمیم‌شونده، پوشش‌های دارای میکروکپسول‌ها یا نانوکپسول‌ها است. اهمیت عمده‌ی این پوشش‌ها، آزادسازی به صورت هوشمند محتوای کپسول‌ها و قابلیت تنظیم خواص خودترمیم‌شوندگی است. سازوکار عملکرد این پوشش‌ها بر مبنای کنترل تعویض یونی و ترک خوردگی است (شکل ۲) [۳، ۴].

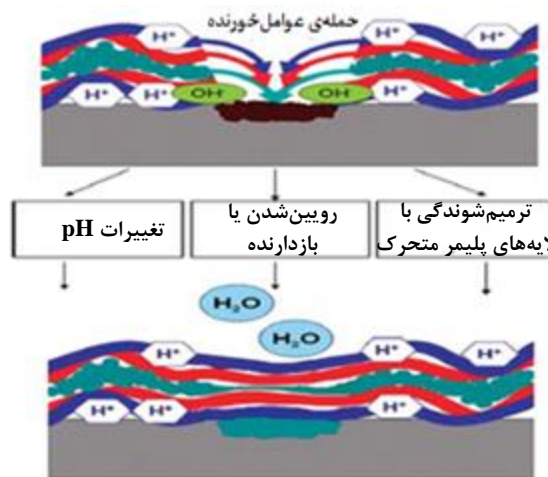
کشورهای توسعه‌یافته هر سال حدود ۳ درصد از تولید ملی خود را به دلیل تخریب ناشی از خوردگی از دست می‌دهند. اثرات خوردگی زندگی روزانه ما را نه تنها از نظر اقتصادی بلکه از نظر حوادث خطرناک زندگی تحت تأثیر قرار می‌دهند. سازه‌های مهندسی شامل پل‌ها، خطوط لوله، مخازن، خودروها، هواپیماها و کشتی‌ها که می‌توانند به شدت آسیب ببینند و با خوردگی تخریب شوند. متداول‌ترین محیط‌های ایجادکننده خوردگی، رطوبت اتمسفر، آب‌های طبیعی و محلول‌های ساخت بشر می‌باشند [۱].

تاکنون پوشش‌های محافظ خوردگی مختلفی همچون پوشش‌های فلزی^۱، پوشش‌های آلی^۲ و پوشش‌های معدنی^۳ ارائه شده‌اند، که سازوکار حفاظتی این پوشش‌ها درحالتی موفق است که دچار آسیب نشده باشند و به محض وجود کوچک‌ترین نقص، این پوشش‌ها دیگر قادر به محافظت از لایه‌ی زیرین نخواهند بود. به ویژه ترک‌های ریزی که منابع درونی آن‌ها قابل مشاهده نیست، می‌توانند زیادتر شده و منجر به از بین رفتن پوشش شوند. حال اگر ترک‌ها بعد از شروع، به صورت کامل متوقف گردند و یا اینکه ترک‌ها، قابلیت ترمیم خودشان را داشته باشند، طول عمر این پوشش‌ها به میزان چشمگیری افزایش خواهد یافت. پوشش‌های هیبریدی اکسیدی خودترمیم‌شونده با استفاده از روش سل ژل به دست می‌آیند. برای رسیدن به خواص حفاظتی

- ¹ Metallic Coatings
- ² Organic Coatings
- ³ Inorganic Coatings



شکل ۱- ترمیم‌شوندگی درمحل بروز نقص [۳].



شکل ۲- سازوکار خودترمیم‌شوندگی پلی‌الکترولیت چندلایه [۴].

مقاله

می‌شوند. رفتار سدکنندگی پوشش کرماته با افزایش ضخامت آن افزایش می‌یابد. پوشش‌های کرماته می‌توانند برای حفاظت از خوردگی و یا به عنوان آستر برای پوشش‌های آلی به کار برده شوند. طی سال‌های اخیر محدودیت کاربرد پوشش‌های بر پایه Cr^{+6} به سبب زیان‌بار بودن برای تندرستی و محیط‌زیست بیشتر شده است. Cr^{+6} توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO) و آژانس حفاظت محیط زیست (EPA) به عنوان ماده سرطان‌زا شناخته شده است. از طرفی Cr^{+6} قابلیت اکسایش زیادی دارد و برای محیط‌زیست خطرناک است [۷، ۸]. یکی از روش‌های جایگزین، استفاده از کرم سه‌ظرفیتی است [۸].

۲-۲- پوشش‌های فسفات

در حمام پوشش فسفات از اسید فسفریک استفاده می‌شود که به آن ترکیبات فسفات مانند فسفات منگنز یا فسفات آهن اضافه می‌گردد. به علت این که از دیدگاه اقتصادی زمان مهم است یک سری ترکیبات شیمیایی تحت عنوان (تسریع کننده) مثل نیترات، نیتريت یا پرمنگنات استفاده می‌شود که زمان پوشش‌دهی را به چند دقیقه کاهش می‌دهند. پوشش‌های فسفات بیشتر برای فولاد و چدن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. پوشش‌هایی که از روش فسفات به دست می‌آیند متخلخل هستند و میزان تخلخل آن‌ها بستگی به شرایط فرآیندی دارد. پوشش‌های فسفات بدون انجام عملیات اضافی (آب‌بندی) توانایی حفاظت مطلوبی ندارند. فسفات‌ها بر پایه اسید فسفریک و نمک‌های آن تهیه می‌شوند، در ضمن در فسفات‌ها از فلزات سنگینی همچون روی، نیکل و منگنز استفاده می‌گردد و خطرناک بودن آن‌ها برای محیط‌زیست ناشی از وجود عناصری نظیر منگنز، روی و نیکل است. در ضمن چگالی فسفات‌های روی حدود $1/4$ تا $1/6$ گرم بر سانتی متر مکعب است که به علت داشتن عناصر نامطلوب مشکلاتی با پساب آن‌ها وجود خواهد داشت [۹].

۲-۳- پوشش‌های تبدیلی حاصل از آندایزینگ

رفتار الکتروشیمیایی^۱ یک فلز که به صورت آند در یک الکترولیت قرار می‌گیرد، آندایزینگ نامیده می‌شود و با هدف افزایش ضخامت لایه‌های اکسیدی موجود روی فلزاتی مانند تیتانیم، روی، تنگستن و خصوصاً آلومینیم انجام می‌گیرد. اما برای آهن و استیل کربن مفید نیست؛ زیرا این فلزات در حین آندایز، ورقه ورقه می‌شوند. فیلم‌های آندی تشکیل شده متناسب با نوع الکترولیت می‌توانند متخلخل و یا غیرمتخلخل باشند. فیلم‌های متخلخل توسط الکترولیت‌هایی مانند اسید سولفوریک، اسید اگزالیک، اسید کرمیک و اسید فسفریک تشکیل می‌گردند. برتری فیلم‌های متخلخل قدرت رنگ پذیری زیاد آن‌هاست. از عیوب فرآیند آندایز می‌توان به مقاومت کم لایه‌ی اکسیدی در مقابل سایش و خوردگی اشاره کرد که علتش نامناسب بودن غلظت محلول الکترولیت و نامناسب بودن درجه حرارت محلول الکترولیت است، همچنین وجود شوره سفید رنگ بر سطح قطعات

تاکنون اصلی‌ترین پوشش‌های خودترمیم‌شونده مقاوم به خوردگی، ترکیبات کرمات (VI) بوده است. عملکرد خودترمیمی آن‌ها به صورت تشکیل فیلم اکسیدی محافظ در ناحیه‌ی آسیب دیده است. پوشش‌های کرماته مقاومت خوبی در برابر خوردگی نشان می‌دهند اما به علت دارا بودن ترکیب کرم شش ظرفیتی، سمی و سرطان‌زا هستند و موجب آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی می‌گردند. به همین علت قوانین زیست‌محیطی بر محدود ساختن این ترکیبات و جانشینی آن‌ها با مواد بی‌ضررتر تاکید فراوانی دارد. این پوشش‌ها در نتیجه واکنش‌های شیمیایی مواد مختلف با سطوح فلزی حاصل می‌گردند و از مخلوط اسید کرمیک و نمک محلول کرم تهیه می‌شوند که در نتیجه واکنش اکسایش احیاء این مخلوط با سطح فلز یک لایه پیوسته از ترکیبات کرم سه‌ظرفیتی و شش ظرفیتی بر روی سطح فلز تشکیل می‌شود [۴].

پوشش‌های سل ژل به عنوان جایگزینی برای پوشش‌های تبدیلی کرماته معرفی شده‌اند. خواص پوشش نهایی به عوامل مختلفی از جمله: فرآیندهای سنتز و مرحله اعمال وابسته است. پیش‌سازهای معدنی نشان می‌دهد که اتصال خوبی بین بستر فلزی و پوشش‌های سل ژل وجود دارد. چسبندگی بالا پوشش‌های سل ژل به فلزات به علت تشکیل پیوندهای قوی کووالانسی Si-O-Me است. با این حال، فیلم‌های مشتق شده از بازدارنده‌های معدنی به علت منافذ و ترک‌هایی که در فیلم پس از فرآیند خشک‌شدن ایجاد می‌شود، نمی‌توانند خواص حفاظت خوردگی کافی ارائه دهند [۵].

۲-۲- پوشش‌های تبدیلی

اصطلاح پوشش تبدیلی برای پوشش‌هایی به کار می‌رود که در آن‌ها سطح فلز یون‌هایی را تولید می‌کند که این یون‌ها قسمتی از پوشش حفاظتی را تشکیل می‌دهند. پوشش‌های تبدیلی که در نتیجه تبدیل شیمیایی اجزا حمام آبرکاری ایجاد می‌شوند، ممکن است شامل محصولات خوردگی فلز بستر نیز باشند که توسط واکنش‌های شیمیایی یا الکتروشیمیایی در محلول‌های انتخاب شده تشکیل می‌شوند. پوشش تبدیلی ایجاد شده یک سد حفاظتی را برای سطح فلز ایجاد می‌کنند که این سد فعالیت سطح فلز پایه را کاهش می‌دهد و در نتیجه عبور و رسیدن اکسیدکننده‌ها و اجزا خورنده به سطح فلز را به تاخیر می‌اندازد. پوشش‌های تبدیلی با اهداف مختلفی مانند بهبود چسبندگی لایه‌ها و پوشش‌های آلی، ایجاد سطح یکنواخت عاری از روغن، ایجاد لایه‌های سدی عایق الکتریکی، بازدارندگی فعال خوردگی به وسیله کاهش سرعت احیا اکسیژن یا رویین کردن سطح فلزات، روی بستر مورد نظر اعمال می‌شوند. پوشش‌های تبدیلی به چهار گروه پوشش‌های تبدیلی کرماته، پوشش‌های تبدیلی فسفات، پوشش‌های تبدیلی حاصل از آندایزینگ و پوشش‌های تبدیلی کادمیم تقسیم می‌شوند [۶، ۷].

۲-۱- پوشش‌های کرماته

پوشش‌های تبدیلی کرماته بر روی فلزاتی هم‌چون آلومینیم، روی، منیزیم و کبالت می‌تواند تشکیل گردد. این نوع پوشش‌ها حفاظت خوردگی خوبی فراهم می‌کنند و باعث افزایش چسبندگی پوشش‌های آلی به زیرآیند

¹ Electrochemical Process

این روش، بسیاری از اکسیدهای غیرآلی مانند ZrO_2 و SiO_2 ، TiO_2 سنتز شدند [۱۱].

۳-۲- اثر pH محلول پیش ماده بر خواص پوشش سل ژل

اسیدی یا بازی بودن سل اولیه بر خواص حفاظت خوردگی پوشش موثر خواهد بود. کونست^۳ [۱۲] و همکارانش در مطالعه‌ای نشان دادند که اسیدی بودن pH سل اولیه می تواند سبب بهبود خواص ضد خوردگی پوشش سل ژل شود. لذا این بهبود به علت افزایش نرخ آبکافت سیلان و کاهش نرخ تراکم سیلانول و در نهایت افزایش ضخامت پوشش و سدکنندگی بهتر پوشش به دست آمده است [۱۳].

۳-۳- تاثیر دمای پخت بر خواص پوشش سل ژل

پوشش‌های برگرفته از سل ژل‌های معدنی برای دست‌یابی به خواص مطلوب به دماهای بالا (حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) نیاز دارند. لذا استفاده از اجزای آلی در این پوشش‌ها می‌تواند دما را به شدت (حتی تا دمای اتاق) کاهش دهد. انواع گروه‌های آلی اثرات مختلفی بر دمای پخت پوشش سل ژل دارند. برای مثال گروه‌هایی مانند آمینو، اپوکسی، وینیل و آلکیل عواملی هستند که عمدتاً در پوشش‌های هیبریدی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین این عوامل می‌تواند نتایج مطلوبی در آزمون چسبندگی تر در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد از خود نشان دهند اما فقط برخی از آن‌ها توانسته‌اند در آزمون چسبندگی تر وقتی در دمای اتاق پخت شده‌اند نتایج مطلوبی حاصل نمایند [۱۴].

۳-۴- اثر ضخامت پوشش سل ژل بر خواص آن

ضخامت پوشش سل ژل می‌تواند از نفوذ عوامل خوردنده به فصل مشترک پوشش و فلز جلوگیری نماید. یکی از فواید سیستم‌های سل ژل اصلاح شده با مواد آلی، توانایی تهیه پوشش‌هایی ضخیم و عاری از ترک است. لذا افزایش مقدار پلیمر یا ترکیبات آلی سبب ایجاد پوشش‌هایی ضخیم‌تر می‌شود. روش پوشش دهی نیز ضخامت پوشش را تحت تاثیر قرار می‌دهد. به عنوان مثال روش رسوب‌گذاری الکتریکی می‌تواند پوشش‌هایی ضخیم و بدون ترک نسبت به روش‌های غوطه‌وری یا چرخشی تولید نماید. نتو^۴ [۱۵] و همکارانش در مطالعه‌ای به بررسی اثر ضخامت بر خواص ضد خوردگی پوشش سل ژل پرداختند. لذا با تولید پوشش ZrO_2 به روش سل ژل بر روی فولاد ساده کربنی و انجام آزمایش پلاریزاسیون نتایجی مطابق شکل ۱ را به دست آوردند. همانطور که از نمودارها مشاهده می‌شود، اعمال پوشش به طرز چشمگیری گرانبوی جریان خوردگی را کمتر کرده و مقاومت به خوردگی را افزایش داده است. همچنین ضخامت بهینه پوشش $0.5 \mu m$ است و افزایش ضخامت سبب افزایش میزان ترک‌های موجود در پوشش شده و خواص ضد خوردگی آن را کاهش می‌دهد.

آندایز شده با الکترولیت اسید سولفوریک یکی دیگر از عیوب این پوشش‌ها است که بالا بودن درجه حرارت محلول و بالا بودن چگالی جریان در محلول الکترولیت و غلظت نامناسب آلومینیم در محلول الکترولیت از علل این مشکل می‌باشد [۷، ۹].

۳- فرآیند سل ژل

سل، توزیع کلئیدی یک جامد در مایع و ژل به صورت یک شبکه‌ی سخت سه‌بعدی شامل منافذ بهم متصل شده و پر شده از حلال است. سل‌ها می‌توانند از ذرات جامد، مایع و گازها تشکیل شوند که به شکل‌های متنوع ظاهر می‌شوند. فرآیندی که توسط آن، سل‌ها ساخته می‌شوند نیز می‌تواند مکانیکی (خرد کردن پودرهای ریز، پاشش مایعات تحت فشار)، فیزیکی (تشکیل مایسل و میکرومولسیون از مخلوط مواد فعال سطح، آب و روغن‌ها) و یا شیمیایی (واکنش‌های سل‌ژل برای تشکیل ذرات در اندازه نانومتری) باشد. روش سل ژل یک عملیات شیمیایی سنتزی است که در آن مونومرهای واکنش‌دهنده درون یک محلول مخلوط می‌شوند و پلیمریزاسیون صورت می‌گیرد و سرانجام یک ساختار شبکه‌ای سخت سه‌بعدی (ژل) تشکیل می‌شود. از آن‌جا که ذرات اولیه معلق شده در محلول (سل‌ها)، اندازه نانومتری دارند، پیوند عرضی این ذرات، ساختارهایی متخلخل با اندازه حفرات نانومتری ایجاد می‌کنند. در فرآیند سل ژل، تبدیل از حالت سل به ژل معمولاً به کمک تغییر pH و یا تغییر غلظت محلول صورت می‌گیرد. علت اصلی استفاده از روش سل ژل، به دست آوردن محصولی با خلوص بالا، توزیع اندازه ذرات باریک و دست‌یابی به نانو ساختار یکنواخت در دمای پایین است. روش سل ژل اغلب جهت سنتز نانو اکسیدهای فلزی کاربرد دارد. فرآیند سل ژل شامل تغییر حالت سل به ژل با استفاده از روش‌های مختلف است که در بیشتر حالت‌ها از خشک نمودن آهسته و آرام برای حذف حلال استفاده می‌شود. نکته قابل توجه این است که به سبب وجود پدیده جمع‌شدگی^۱ در هنگام خشک شدن ژل، باید در طول فرآیند خشک کردن، اقدامات لازم برای پیش‌گیری از ایجاد ترک را اعمال کرد [۱۰].

۳-۱- تاریخچه

سرآغاز مطالعه در زمینه سل ژل، از اواسط دهه ۱۸۰۰، با تحقیقات بر روی سیلیکا ابروژل‌ها صورت گرفت. ابل‌من^۲ به‌طور اتفاقی مشاهده کرد که تتراکلرید سیلیکون ($SiCl_4$) که در ظرفی رها شده بود، ابتدا آبکافت و سپس ژل شد. مطالعات انجام شده تا سال ۱۹۲۰، به رفع مشکل پدیده رسوب‌دهی و رشد دادن بلورها از ژل‌ها معطوف بود و تعداد زیادی از مقالات ارائه شده در طول این زمان، مرتبط با اصول فیزیکی و شیمیایی فرآیند سل ژل بودند. روش سل ژل در دهه‌ی ۱۹۵۰ تا ۱۹۶۰ در سنتز بسیاری از کامپوزیت‌های جدید که تهیه آن‌ها با روش‌های معمولی قابل انجام نبود، مورد استفاده قرار گرفت. در سال ۱۹۵۰ مطالعات گسترده‌ای در زمینه سنتز سرامیک‌ها و ساختارهای شیشه‌ای با استفاده از این روش آغاز شد. شایان ذکر است که با

³ Kunest

⁴ Neto

¹ Shrinkage

² Abelman

مقاله

۳-۵- آماده‌سازی سطوح

شد این ترکیبات به دلیل داشتن ساختار آلی- معدنی از مجموعه‌های از خواص مکانیکی و شیمیایی برخوردار می‌باشند که باعث افزایش مقاومت به خوردگی آن‌ها می‌شود [۱۹].

ترکیب ۳- گلیسیداکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTMS) از جمله ترکیباتی است که مطالعات فراوانی بر روی آن صورت گرفته است. مونت‌مور^۱ و همکارانش [۲۰] دریافتند که GPTMS می‌تواند به عنوان یک پیونددهنده در پوشش‌های سیلانی استفاده گردد که سبب افزایش چگالی و ضخامت فیلم و بهبود چسبندگی آن به سطح پلیمر شود. مراد^۲ و همکارانش [۲۱] دریافتند که نانوکامپوزیت‌های آلی- معدنی تهیه شده از سیلان‌های دارای عامل اپوکسی به عنوان یک پوشش سخت بر روی پلیمرها و هم‌چنین به عنوان پوشش‌های ضدخش و سایش عمل می‌کنند. لذا که با کنترل واکنش باز شدن حلقه اپوکسی می‌توان باعث افزایش مقاومت خوردگی و سایشی پوشش و هم‌چنین انعطاف‌پذیری پوشش‌های هیبریدی آلی- معدنی شد. الیور^۳ و همکارانش [۲۲] بر روی پوشش‌های هیبریدی تهیه شده با روش سل ژل با استفاده از GPTMS و TEOS در حضور عامل آمینی و با نسبت آبکافت بالا نسبت به آلکوکسی سیلان مطالعه کردند. نتایج آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که محتوای ترکیب آلی و نسبت هیدروآبکافت تأثیر بسیار زیادی روی مقاومت به خوردگی فیلم‌های هیبریدی دارد. آن‌ها دلیل پایین بودن مقاومت خوردگی پوشش‌های تهیه شده را ایجاد خوردگی حفره‌ای در نمونه‌های خود ذکر کردند و دریافتند که وجود گروه‌های آب‌دوستی هم‌چون گروه‌های سیلانول که در واکنش تراکم شرکت نکرده‌اند باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش‌های تهیه شده، می‌شود و آن‌ها را نسبت به آب و یون‌های خورنده نفوذپذیر ساخته است.

۳-۷- انواع پوشش‌های سل ژل حفاظتی

پوشش‌های حفاظت از خوردگی تهیه شده با روش سل ژل به چهار گروه پوشش‌های سل ژل معدنی، پوشش‌های سل ژل هیبریدی، نانوکامپوزیت‌ها و پوشش‌های سل ژل هیبریدی دارای بازدارنده‌های خوردگی تقسیم‌بندی می‌شوند.

۳-۷-۱- پوشش‌های سل ژل معدنی

پوشش‌های سل ژل معدنی، برای حفاظت از خوردگی سطوح فلزی کاربرد دارند. پوشش‌های معدنی چسبندگی مناسبی به سطح فلز و سایر رنگ‌های آلی دارند اما به قدر کافی مانع خوردگی فلزات نمی‌شوند. زیرا در طی عملیات حرارتی به علت اختلاف ضریب گرمایی پوشش و سطح فلز، ایجاد ترک‌های میکرومتری می‌کنند. علاوه بر این پوشش‌ها به دلیل غیرمترکم بودن ساختار شبکه‌ای و دارا بودن ترک‌های میکرومتری فراوان، رفتار سدکنندگی خوبی نشان نمی‌دهند و نمی‌توانند به اندازه کافی مانع نفوذ عوامل خورنده به سطح و در نتیجه حفاظت از خوردگی مطلوب شوند [۲۳].

سیلان‌ها این قابلیت را دارند که هم برای آستری آماده‌سازی و هم به عنوان ماده افزودنی در فرمول پوشش نهایی استفاده گردند. هر دو روش مزایا و معایبی دارند. روش آماده سازی سطح این مزیت اصلی را دارد که می‌توان برای بدست آوردن چسبندگی مطلوب از سیلان خاصی برای ترکیبی معین از زیرآیند و پوشش استفاده کرد، اما عیب آن، این است که برای اعمال پوشش یک مرحله دیگر نیز باید در نظر گرفت. وجود برهم‌کنش‌های قوی مابین حلال، رزین و سیلان و همچنین تأثیر برهم‌کنش سیلان و رنگدانه، از جمله معایبی است که در استفاده از سیلان‌ها به عنوان ماده افزودنی در فرمول پوشش وجود دارد.

در نتیجه آماده‌سازی نمونه‌ها با محلول سیلان، زوایای تماس کاهش می‌یابد که ناشی از افزایش نسبی در میزان قابلیت تر شدن زیرآیند است. دلیل این امر را می‌توان به وجود گروه‌های قطبی از قبیل NH، روی سطح آلومینیم نسبت داد. بهبود خاصیت تر شدن سطح تنها به معنای افزایش تماس فیزیکی بین پوشش و زیرآیند است که به تنهایی دلیلی برای افزایش چسبندگی پوشش به زیر آیند محسوب نمی‌شود. افزایش قابلیت تر شدن شرط لازم برای چسبندگی است اما برای ایجاد استحکام کافی چسبندگی شرط کافی نیست.

۳-۶- مروری بر مقالات انجام شده

تحقیقات بسیاری برای جایگزینی پوشش‌های کرم‌دار با سایر مواد زیست سازگار و کم خطرتر صورت گرفته است. یکی از راه‌ها، استفاده از ترکیباتی بر اساس فلزاتی همچون زیرکونیم و تیتانیوم برای ایجاد لایه نفوذناپذیر با مقاومت اهمی بالا بر روی زیرآیند است [۱۶]. در روش دیگر استفاده از لایه‌های نازک مواد پلیمری بر پایه آکریلات توصیه شده است، وجود لایه‌ی تک مولکولی پلیمر روی سطح، موجب افزایش برهم‌کنش‌های قطبی و پیوندهای هیدروژنی با یون‌های موجود بر روی سطح آلومینیم می‌گردد [۱۷]. در روش دیگر، از ترکیبات سطح فعال با گروه‌های انتهایی اسید فسفریک استفاده شده است. این ترکیبات می‌توانند از طریق واکنش‌های اسید- باز جذب سطح شده و چسبندگی را افزایش دهند [۱۸].

در روش دیگر روکش‌های تبدیلی تالک بکار برده شده است که سازوکار عملکرد این ترکیبات، ایجاد پوشش توسط رسوبی حاوی یون‌های آلومینیم، لیتیم، هیدروکسیل و کبالت بر روی سطح فلز است [۱۹]. استفاده از مخلوط فلئوئورو اسیدهای معدنی و پلیمرهای آکریلاتی نیز به‌عنوان زیرلایه آلی- معدنی توصیه شده است. این ترکیبات مقاومت در برابر خوردگی را افزایش و چسبندگی لایه روکش به سطح را نیز بهبود می‌دهند. روش‌های دیگری نیز به عنوان جایگزین سامانه‌های بر پایه کرم پیشنهاد شده است که از آن جمله می‌توان به استفاده از ترکیبات سیلانی اشاره کرد. نتایج تحقیقات نشان داده است که این ترکیبات می‌توانند در ترکیب فیلم‌های نازک به کار روند و باعث بهتر شدن مقاومت به خوردگی این فیلم‌ها شوند. اما این ترکیبات به دلیل نداشتن گروه عاملی در ترکیب خود نمی‌توانند پیوند خوبی با بسیاری از پلیمرها بدهند. به همین دلیل استفاده از ترکیبات سیلانی عامل‌دار که مواد هیبریدی آلی- معدنی می‌باشند، پیشنهاد گردید. همان‌طور که قبلاً اشاره

¹ Montemor

² Mrad

³ Olivier

۳-۷-۲- پوشش های سل ژل هیبریدی

در سال های گذشته توجه خاصی به تولید پوشش های هیبریدی آلی معدنی با روش سل ژل معطوف شده است که خواص حفاظت از خوردگی خوبی از خود نشان دادند. به دو دلیل پوشش های هیبریدی آلی معدنی سنتز شده به روش سل ژل بیشتر از پوشش های سل ژل آلی یا معدنی خالص برای حفاظت از خوردگی سطح فلزات به کار می روند:

۱- پوشش هیبریدی بهتر از پوشش های آلی یا معدنی خالص منجر به تشکیل فیلم بدون ترک می شود که برای عملیات حرارتی معمولاً به دماهای پایین (معمولاً ۱۰۰-۸۰۰ درجه سانتی گراد) نسبت به پوشش های معدنی خالص (دماهای ۶۰۰-۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی گراد) نیازمندند [۲۴].

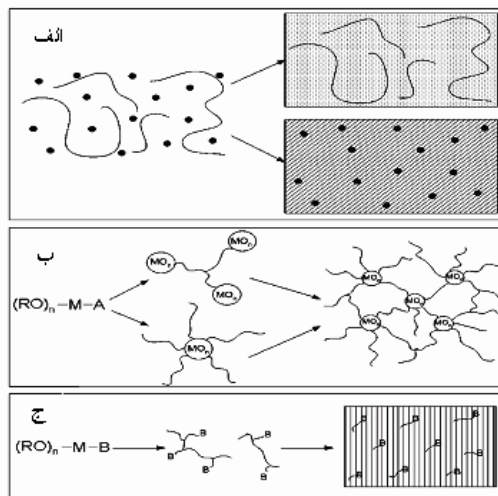
۲- امکان سازگاری با انواع عوامل ضد خوردگی افزوده شده مانند بازدارنده ها و رنگدانه ها

پوشش های هیبریدی براساس برهم کنش های بین اجزا آلی و معدنی به دو گروه تقسیم می شوند. گروه اول پوشش هایی هستند که در آن ها هیچ پیوند شیمیایی بین اجزا آلی و معدنی وجود ندارد و این اجزا فقط توسط برهم کنش های ضعیف واندروالسی یا هیدروژنی کنارهم هستند. پوشش هیبریدی در این گروه با اختلاط فازهای آلی و معدنی در حضور یک پلیمر

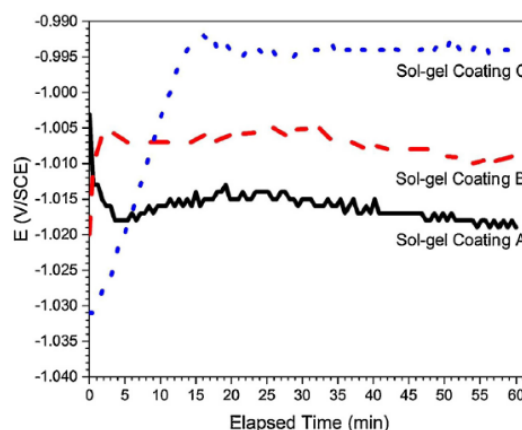
آلی تماس دهنده، تشکیل می شود (شکل ۳-الف). بنابراین این کامپوزیت ها در برابر رطوبت پایداری کمی نشان می دهند. در گروه دوم پیوندهای محکم کوالانسی بین اجزا آلی و معدنی وجود دارد (شکل ۳-ب و ج). در مورد گروه دوم می توان به اورگانو الکوکسی سیلان با فرمول عمومی $\text{Si}(\text{OR})_4$ یا $\text{RnSi}(\text{OR})_{4-n}$ اشاره کرد که $n=1, 2, 3$ و R گروه متیل، فنیل و یا وینیل می باشد. از مزیت این پوشش ها افزایش چسبندگی پوشش نهایی به سطح فلز و سایر پوشش ها، افزایش مقاومت مکانیکی پوشش و تولید پوشش بدون ترک و کاملاً یکنواخت است [۲۴].

لین^۱ و همکارانش [۲۴] حفاظت خوردگی پوشش سیلانی از نوع TEOS و GPTMS را بر روی زیرآیند فولاد گالوانیزه مورد بررسی قرار دادند، نتایج آزمون های خوردگی نشان دادند وقتی درپوشش سل ژل، از دو نوع سیلان با نسبت مشخص استفاده می شود، حفاظت خوردگی بهتری از خود نشان می دهند (شکل ۴).

¹ Lin



شکل ۳- مدل ساختاری دسته های پوشش های سل ژل هیبریدی [۲۴].



شکل ۴- نمودار OCP پوشش سل ژل با دو نوع سیلان TEOS و GPTMS [۲۴].

مقاله

لایه در برابر شرایط خوردنده قوی، مقاومت کافی ندارد. هم‌چنین این لایه زمینه مناسبی برای اعمال پوشش نیست. چسبندگی کمتر یکی از عواملی است که سبب می‌شود یک لایه پوششی به تنهایی برای حفاظت از سطح آلومینیم در برابر عوامل خوردنده کافی نباشد. شکل ۵ نمونه آلومینیمی پوشش داده شده و بدون پوشش، غوطه ور شده در ۳/۵ درصد نمک را نشان می‌دهد، در صورتی که از بازدارنده خوردگی زیرکونیم در پوشش سل ژل استفاده شده است، اثرات خوردگی به کم‌ترین اندازه خود رسیده است.

پوشش‌های تبدیلی معدنی بر پایه کرمات از جمله ترکیباتی‌اند که برای بهبود چسبندگی و افزایش مقاومت در برابر خوردگی فلز مورد استفاده قرار می‌گیرند. اما نکته‌ی مهم این است که ترکیبات کرم‌دار قدرت انحلال‌پذیری زیاد و اکسیدکنندگی شدید دارند، بطوری که یون کرم (VI) باعث آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی و از جمله مواد سمی و سرطان‌زا محسوب می‌شود. در حال حاضر کاربرد این ترکیبات در بسیاری از کشورهای صنعتی ممنوع شده است [۳۲، ۳۳]. اگرچه تحقیقاتی بر روی پوشش‌های خودترمیم‌کننده پلیمری و از طریق میکروکپسول کردن انجام شده است، با این حال گزارشی نسبت به ساخت و تحقیق بر روی تولید پوشش‌های نانوکامپوزیتی خودترمیم‌کننده سرامیکی و بررسی خواص خوردگی این نوع پوشش‌ها ارائه نشده است. هم‌چنین کاتالیزور و عوامل ترمیم‌کننده سریم بسیار جدید است و دارای قابلیت‌هایی از جمله پایداری و بازده بالا در مقایسه با کاتالیزورها و عوامل ترمیم‌کننده قبلی می‌باشد. نمودار پلاریزاسیون نمایان‌گر آن است که در صورتی که از پوشش سل ژل حاوی بازدارنده نیترات سریم استفاده شد، مقاومت خوردگی بهتری مشاهده گردید [۳۳].

نمک‌های سریم برترین و زیست‌سازگارترین بازدارنده‌های خوردگی محسوب می‌شوند. تلقیح شدن سریم در پوشش‌های سل ژل توانایی جایگزین شدن به جای پوشش‌های کرم‌مات برای زیرآیندهای آلومینیمی و فولادهای گالوانیزه را دارا می‌باشند [۳۴]. مونت‌مور^۱ و همکارانش [۳۵] رفتار ضدخوردگی فولاد گالوانیزه را به وسیله آماده‌سازی زیرآیند به کمک نمک‌های کمیاب خاکی سریم، ایتربیم و لاتانیم بررسی کردند. نمودارهای حاصله (شکل ۶) بعد از ۱۰ ثانیه در محلول ۰/۳ NaCl درصد نشان‌گر فیلم اکسیدی ایجاد شده توسط این نمک‌ها هستند که توانستند هم جریان آندی و هم جریان کاتدی را نسبت به نمونه خام فولاد گالوانیزه تحت تاثیر قرار دهند.

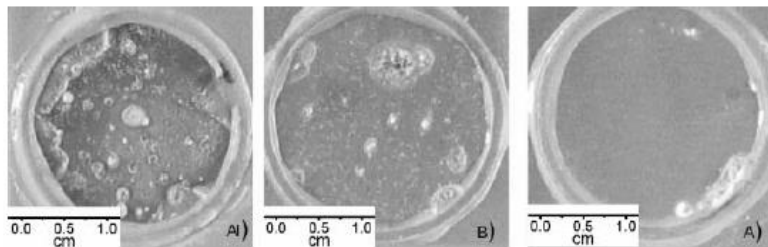
۳-۷-۳- پوشش‌های هیبریدی دوپ شده با بازدارنده‌های خوردگی

پوشش‌های سل ژل به ویژه پوشش‌های هیبریدی یک نقش سدکنندگی در برابر عوامل خوردنده ایفا می‌کنند. بنابراین این پوشش‌ها به تنهایی برای حفاظت از خوردگی فلزات مطلوب نخواهد بود. همان‌طور که قبلاً اشاره شد پوشش هیبریدی ممکن است ترک‌های میکرومتری، نقص در شبکه پلیمری و یا شبکه پلیمری با تراکم کم داشته باشد که مقدمات نفوذ عوامل خوردنده، آب، اکسیژن و یون‌های کلر به سطح فلز را فراهم نماید. افزودن بازدارنده‌های خوردگی آلی یا معدنی به پوشش سل ژل قابلیت حفاظت از خوردگی آن‌ها را بهتر می‌کند. فسفات‌ها، وانادات‌ها، بورات‌ها، نمک‌های سریم و ترکیبات مولبیدات می‌توانند به عنوان بازدارنده‌های خوردگی در پوشش‌های سل ژل به کار برده شوند. ولی غلظت بیشتر این بازدارنده‌ها سبب ایجاد مشکل در شبکه پلیمری پوشش می‌گردد که اثر منفی روی پایداری پوشش هیبریدی خواهد داشت [۲۵].

۴- پوشش‌های سل ژل حاوی بازدارنده‌های خوردگی

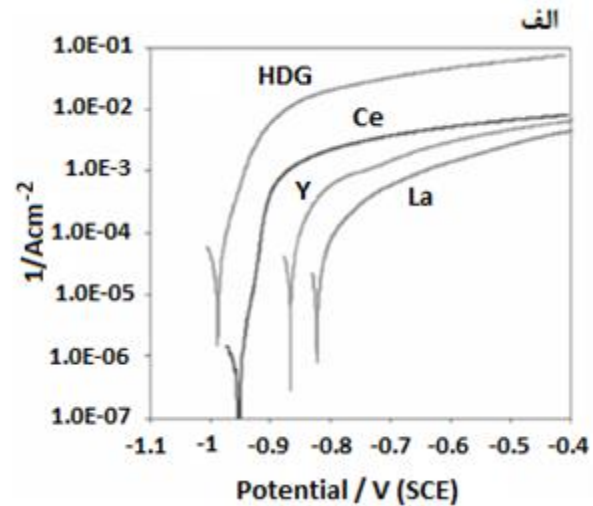
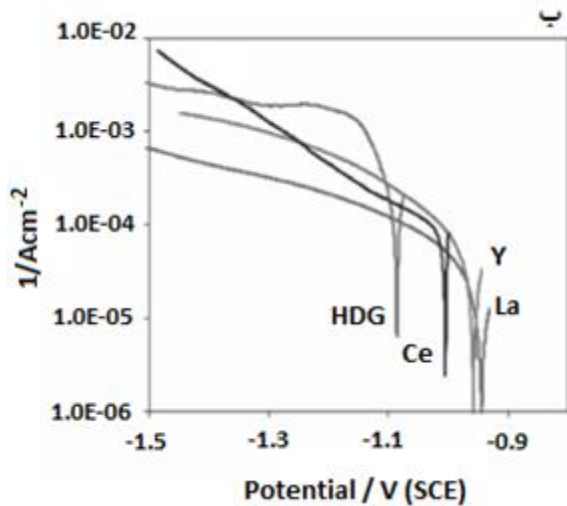
در کنار مزیت‌های عمده پوشش‌های سل ژل، این پوشش‌ها محدودیت‌هایی نیز دارد که به ورقه شدن، ترک خوردن و محدودیت در ضخامت و چسبندگی می‌توان اشاره کرد. و اما جهت دستیابی به خواص ضدخوردگی این پوشش‌ها، انجام عملیات حرارتی ضروری می‌باشد. هندسه ترک می‌تواند تاثیر بسزایی بر کاهش خواص ضدخوردگی پوشش‌های سل ژل بگذارد. یافته‌های پژوهشگران نشان می‌دهد که شکل ترک‌های به وجود آمده در این پوشش‌ها، به ضخامت پوشش و هم‌چنین عوامل رسوب‌گذاری وابسته است [۲۶، ۲۷]. به وجود آمدن این ترک‌ها به روش اعمال پوشش نیز بستگی دارد و روش رسوب‌گذاری الکتروشیمیایی از این لحاظ نسبت به روش‌های دیگر ارجحیت دارد [۲۸، ۲۶]. به طور کلی مهم‌ترین محدودیت این پوشش‌ها در دستیابی به خواص ضدخوردگی قابل رقابت با پوشش‌های تبدیلی کرم‌مات و فسفات است. برای ازبین بردن این مشکل بازدارنده‌ها به شکل نانوذرات اکسیدی (مانند نانوذرات اکسید سریم) به پوشش‌ها افزوده می‌شود (شکل ۵). بسیاری از بازدارنده‌های معدنی نظیر فسفات‌ها، وانادات‌ها، عناصر کمیاب خاکی و غیره می‌توانند به عنوان بازدارنده در این پوشش‌ها به کار برده شوند [۲۹-۳۱].

سطح آلومینیم وقتی در شرایط جوی قرارگیرد، بلافاصله لایه اکسیدی با ضخامت ۲-۳ نانومتر بر روی سطح تشکیل می‌دهد. لایه اکسید طبیعی در شرایط خوردنده ملایم (۹-۵ pH) از سطح آلومینیم محافظت می‌کند. اما این



شکل ۵- (A) نمونه بدون پوشش، (B) نمونه با پوشش سل ژل حاوی نانو ذرات زیرکونیم و (C) نمونه حاوی نانوذرات زیرکونیم بدون پوشش سل ژل [۲۹].

¹ Montemor



شکل ۶- نمودار تافل برای نمونه‌های مختلف غوطه‌ور در محلول ۰/۳٪ سدیم کلرید (الف) نمودار آندی و (ب) نمودار کاتدی [۳۵].

شده بود بر روی آلیاژ منیزیم بررسی کردند. کاربرد دیگر پوشش سل ژل، ایجاد زمینه‌ای مناسب جهت اعمال پوشش آلی بر روی سطح فلزات جهت جلوگیری از خوردگی آن‌ها می‌باشد. پوشش سل ژل سبب بهبود چسبندگی پوشش آلی بر روی سطح زیرینند می‌شود و بدین ترتیب خواص ضد خوردگی سامانه را افزایش می‌دهد [۴۰].

در سال ۲۰۱۷ ترینگر^۲ و همکارانش [۴۱] پوشش هیبریدی سل ژل، بر اساس پیش‌سازهای TEOS و GPTMS که حاوی ذرات SiO₂ و نیترات سریم بود را برای ایجاد مانع و حفاظت از خوردگی فعال آلومینیم AA7075 تهیه کردند. این بستر آلومینیمی AA7075-T6 مقاومت به خوردگی ضعیفی دارد، از این رو پوشش‌های جدید سل ژل هیبریدی تهیه شده در این پژوهش خواص حفاظت خوردگی خوبی در محلول‌های کلریدی از خود نشان دادند.

در شکل ۸ ابتدا سطح بدون پوشش و هم‌چنین با دو نوع پوشش سیلان بررسی شد. در حالت اول پوشش سیلان به تنهایی استفاده شد که پس از گذشت سه هفته غوطه‌وری در کلرید سدیم، خوردگی ظاهر شد ولی در حالت دوم پوشش سیلانی با بازدارنده سریم به کار برده شد که خواص حفاظت خوردگی مطلوبی نشان داد. یعنی شروع علائم خوردگی از ۴۰ روز به بعد بود. فیلم‌های سل ژل به عنوان گزینه‌های بالقوه برای جایگزینی پوشش‌های تبدیلی کرمانه معرفی شده اند. به همین دلیل، خواص پوشش نهایی به عوامل مختلف از جمله: فرآیندهای سنتز و مرحله اعمال فیلم‌های سل ژل وابسته است. سازه‌های سل ژل معدنی نشان می‌دهد که پیوند خوب بین بستر فلزی و پوشش‌های آلی وجود دارد. چسبندگی بالای پوشش‌های سل ژل به فلزات به علت تشکیل پیوندهای قوی کووالانسی Si-O-Me است. فیلم‌های مشتق‌شده از بازدارنده‌های معدنی، چسبندگی خوبی بین فلزات و پوشش نهایی را دارند. با این وجود، آن‌ها نمی‌توانند به دلیل پتانسیل ترک خوردگی بالا، خواص حفاظت خوردگی مناسبی ارائه کنند.

میزان کاهش جریان برای جریان آندی به صورت $La > Y > Ce$ و برای جریان کاتدی به صورت $La > Ce > Y$ است. بنابراین نشان داده شد که سریم، ایتربیم و لانتانیم به عنوان یک بازدارنده کاتدی عمل می‌کنند. با ایجاد یک محیط قلبیابی و کاهش اکسیژن، فیلم اکسیدی ایجاد می‌شود که سبب بهبود مناطق کاتدی در نتیجه بهبود خوردگی می‌شود [۳۶]. اضافه کردن نیترات سریم در پوشش در طی زمان تاثیر بازدارندگی خود را نشان می‌دهد و حفاظت خوردگی پوشش را بهبود می‌بخشد. دلیل این ویژگی نقش بازدارندگی کاتدی یک یون‌های سریم است. زمانی که فلز دچار خوردگی می‌شود، اکسیژن کاهش می‌یابد و یون‌های هیدروکسیل تولید می‌شود و افزایش موضعی pH سبب می‌شود که $Ce(OH)_3$ در مناطق کاتدی رسوب می‌کند و نرخ واکنش‌های کاتدی و خوردگی کاهش یابد. واکنش‌های انجام شده ۱ تا ۳ در حضور این بازدارنده به صورت رابطه‌های ۳-۱ است [۳۷].



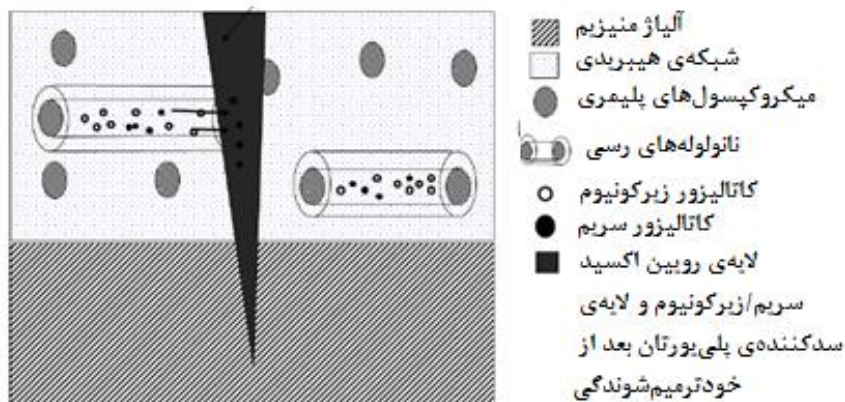
برای کنترل رها سازی بازدارنده‌ها در موقع بروز خوردگی و بارگزاری حداکثر آن‌ها در پوشش هیبریدی، این اجزا می‌توانند به شکل کپسوله مورد استفاده قرار گیرند (شکل ۷). در این صورت ذرات می‌توانند مانند مخازنی جهت ذخیره بازدارنده عمل کنند و هنگامی که پوشش سل ژل آسیب می‌بیند، بازدارنده‌ها را به آرامی در محل آسیب آزاد نماید [۳۸]. بازدارنده‌های آلی نیز می‌توانند با هدف افزایش مقاومت به خوردگی، به پوشش اضافه شوند.

سباری^۱ و همکارانش [۳۹] خواص حفاظت خوردگی پوشش سل ژل حاوی کپسول‌های نانوکلی که با بازدارنده‌های زیرکونیم و سریم بارگزاری

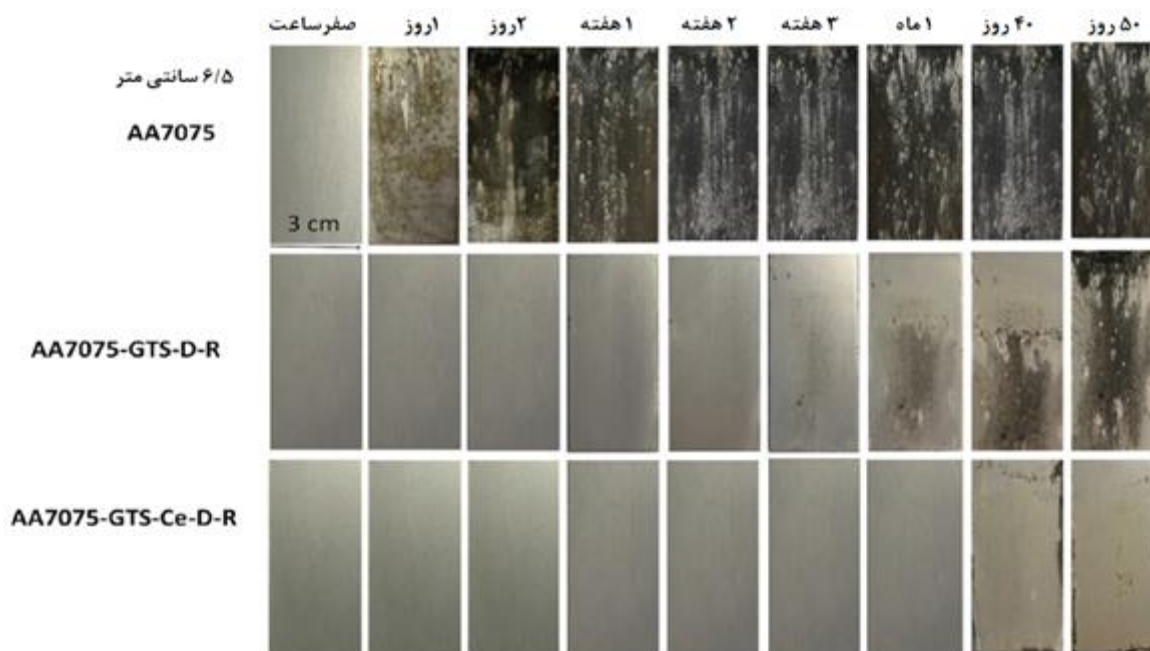
² Tringer

¹ Sabari

مقاله



شکل ۷- سازوکار خود ترمیم شونده‌ی پوشش در هنگام بروز ترک ناشی از خوردگی [۳۸].



شکل ۸- تصویر بدون پوشش و تحت پوشش سیلیکا هیبریدی GTS-D-R و پوشش سیلیکا -Ce-D-R-GTS پس از ۵۰ روز غوطه‌وری در ۰/۱ M NaCl اعمال شده بر روی بیستر AA7075-T6 در دمای اتاق [۳۶].

پوشش و سطح فلز تشکیل می‌دهند. از جمله مزیت‌های این نوع پوشش‌ها می‌توان به چسبندگی بالا، خواص حفاظت خوردگی بهتر، خواص سدگری و زیست‌سازگار بودن آن‌ها اشاره کرد. بنابراین، پوشش‌های سل ژل برپایه بازدارنده‌ها که عمدتاً عناصر کمیاب خاکی هستند، گزینه مناسبی برای جایگزینی پوشش‌های کرمات‌سیمی محسوب می‌شوند. بدین صورت که این نمک‌ها با بستن نقاط کاتدی و آندی خواص حفاظت خوردگی پوشش را بهبود می‌بخشند. یکی از این نمک‌ها، سربیم سه‌ظرفیتی است که در صورت بروز خوردگی در نواحی آسیب‌دیده به صورت هیدروکسیدهای نامحلول رسوب می‌کند و با ایجاد ویژگی خودترمیم‌شوندگی در پوشش باعث افزایش طول عمر مفید پوشش اعمال شده می‌گردد.

معرفی یک بازدارنده‌ی آلی به یک سامانه غیرمعدنی منجر به تشکیل فیلم‌های ضخیم‌تر، انعطاف‌پذیر و کاربردی می‌شود و سازگاری بیشتری با این پوشش‌ها دارند. ترکیب نانوذرات در سامانه‌های سل ژل هیبریدی، خواص حفاظتی خوردگی را افزایش می‌دهد، به دلیل تخلخل پایین‌تر و پتانسیل ترک خوردگی کم‌تر همراه با افزایش خواص مکانیکی از ویژگی‌های این پوشش‌ها هستند [۴۲].

۵- نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای برای یافتن جایگزین مناسب به جای پوشش‌های تبدیلی کرمات‌سیمی به علت خطرات زیست محیطی و سرطان‌زایی انجام گرفته است که یکی از این جایگزین‌ها پوشش‌های سیلانی است که با داشتن گروه‌های سیلان اتصال عرضی قوی بین

1. W. Feng, S. H. Patel, M. Young, J. L. Zunino, M. Xanthos, "Smart polymeric coatings—recent advances", *Adv. Polym. Technol.* 26, 1–13, **2007**.
2. A. S. Hamdy, I. Doench, h. Mohwald, "Smart self-healing anti-corrosion vanadia coating for magnesium alloys", *Prog. Org. Coat.* 72, 387–393, **2011**.
۳. ا. شاهی، پایان نامه کارشناسی ارشد، "بررسی رفتار خوردگی پوشش نانوساختار زیرکونیا - آلومینا - سریم اعمال شده بوسیله فرایند سل ژل بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴"، دانشگاه ملایر، **۱۳۹۴**.
4. C. Li, Y. Ma, Y. Li, F. Wang, "EIS monitoring study of atmospheric corrosion under variable relative humidity", *Corr. Sci.* 52, 3677–3686, **2010**.
5. M. L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado, M. G. S. Ferreira, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals", *J. Mater. Chem.* 15, 5099-5111, **2005**.
6. M. Fedel, "Environmentally friendly hybrid coatings for corrosion protection silane based pre-treatments and nanostructured waterborne coatings", PhD Thesis, University of Trento, Italy, **2010**.
۷. ا. گلمغانی ابراهیمی، پایان نامه کارشناسی ارشد، "تهیه نانو کامپوزیت‌های هیبریدی آلی - معدنی با روش سل ژل و مطالعه خواص ضدخوردگی آنها"، دانشگاه محقق اردبیلی، **۱۳۹۰**.
8. P. A. Schweitzer, "Corrosion of linings and coatings cathodic and inhibitor protection and corrosion monitoring", 2th edition, CRC Press, **2007**.
9. D. Wang, G. P. Bierwagen, "Sol-gel coating on metal for corrosion protection", *Prog. Org. Coat.* 64, 327-338, **2009**.
10. S. Fessi, A. S. Mamede, A. Ghorbel, A. Rives, "Sol-gel synthesis combined with solid-solid exchange method, a new alternative process to prepare improved Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for methane combustion Catalysis Communications", 27, 109–113, **2012**.
11. P. C. Lebaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview", *Appl. Clay. Sci.* 15, 11-29, **1999**.
12. 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, 412-420, **2014**.
۱۳. ع. ا. جاویدپرور، ب. رمضان زاده، ا. قاسمی، "مروری بر پوشش‌های بر پایه سل ژل مورد استفاده جهت حفاظت زیرآیندهای فلزی در برابر خوردگی"، نشریه علمی - ترویجی مطالعات دردنایای رنگ، ۵، ۴۴-۳۱، **۱۳۹۴**.
14. P. D. L. Neto, M. Atik, L. A. Avaca, M. A. Aegerter, "Sol-gel ZrO₂ coatings for Chemical protection of Stainless steel", *J. Solgel. Sci. Technol.* 1, 177-184, **1994**.
15. 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, 147-153, **2004**.
16. P. Etienne, J. Denape, Y. Paris, J. Phalippou, R. Sempere, "Tribological properties of ormosil coating", *Sol-Gel Sci. Technol.* 6, 287-297, **1996**.
17. F. Mansfeld, L.T. Han, C.C. Lee, G. Zhang, "Evaluation of corrosion protection by polymer coatings using electrochemical impedance spectroscopy and noise analysis". *Electrochim. Acta.* 199, 2933-2945, **1993**.
18. A. Gu, G. Liang, "Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites", *Polym. Degrad. Stabil.* 80, 383-391, **2003**.
19. H. Shi, F. Liu, E. Han. "Corrosion behaviour of sol-gel coatings doped with cerium salts on 2024-T3 aluminum alloy", *Mater. Chem. Phys.* 24, 291–297, **2010**.
20. M. Mrad, M. F. Montemor, L. Dhoubi, E. Triki, "Deposition of hybrid 3-GPTMS's film on AA2024-T3: Dependence of film morphology and protectiveness performance on coating conditions", *Prog. Org. Coat.* 73, 264–271, **2012**.
21. M. Mrad, Y. Ben Amor, L. Dhoubi, M. F. "Montemor corrosion prevention of AA2024-T3 aluminum alloy with a polyaniline/poly (γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane) bi-layer coating: Comparative study with polyaniline mono-layer feature", *Surf. Coat Tech.* 337, 1–11, **2018**.
22. V. R. Capelossi, M. Poelman, I. Recloux, R.P.B. Hernandez, H.G. de Melo, M.G. Oliveira, "Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized intartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating", *Electrochim. Acta.* 124 69–79, **2014**.
23. K.R.V. Mahesh, H.N.N. Murthy, B.E. Kumaraswamy, N. Raghavendra, R. Sridhar, M. Krishna, N. Pattar, R. Pal, B.S. Sherigara, "Synthesis and characterization of organomodified Na-MMT using cation and anion strfacrants", *Front. Chem. China*, 6, 153-158, **2011**.
24. H. Y. Sua, P. L. Chenb, C.S. Lin, "Sol-gel coatings doped with organo-silane and cerium to improve the properties of hot-dip galvanized steel", *Corr. Sci.* 102, 63–71, **2016**.
25. M. L. Zheludkevich, I. M. Salvado, M. G. S. Ferreira, "Sol gel coating for corrosion protection of metal", *J. Mater. Chem.* 15, 5099-5111, **2005**.
۲۶. ع. ا. جاویدپرور، ب. رمضان زاده، ا. قاسمی، "مروری بر پوشش‌های بر پایه سل ژل مورد استفاده جهت حفاظت زیرآیندهای فلزی در برابر خوردگی"، نشریه علمی - ترویجی مطالعات دردنایای رنگ جلد ۵، ۴۴-۳۱، **۱۳۹۴**.
27. E. Armelin, "Investigation on Corrosion protection applying organic-inorganic sol-gel coatings on AA2024-T3", Caroline Velasques Ugarteche, **2013**.
28. 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**.
29. 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 galvanised steel", *Ing. Inves.* 33, 17-21, **2013**.
30. 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**.
31. 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**.
۳۲. فونتانا، "مهندسی خوردگی"، ترجمه دکتر احمد ساعتچی، اصفهان، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، سال انتشار به زبان اصلی **۱۹۹۳**.
33. Z. Feng, "Formation of Sol-gel Coatings on Aluminium Alloys", a thesis submitted to the University of Manchester for the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering and Physical Sciences- Corrosion and Protection Centre School of Materials, **2011**.
34. 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**.
35. M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, "Composition and behavior of cerium films on galvanised steel", *Prog. Org. Coat.* 43, 274-281, **2001**.
۳۶. ا. درمیانی، غ. ر. راشد، د. زارعی، ا. دانایی، "پوشش‌های ضد خوردگی سیلانی جایگزین پوشش‌های تبدیلی کرومات و اثرنمک‌های عناصر کمیاب حاکی بر عملکرد آن‌ها"، نشریه علمی - ترویجی مطالعات دردنایای رنگ، جلد ۲، ۹-۲۰، **۱۳۹۱**.
37. C. Trenado, M. Wittmar, M. Veith, N.C. Rosero-Navarro, M.

مقاله

- Aparicio, A. Durán, Y. Castro, D.J. Strauss, "Multiscale numerical modeling of Ce^{3+} -inhibitor release from Novel corrosion protection coatings", *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 19, 457-463, **2011**.
38. 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**.
39. S. H. Adsul, T. Siva, S. Sathiyarayanan, S. H. Sonawane, R. Subasri, "Self-healing ability of nanoclay-based hybrid sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D", 309, 609-620, **2017**.
40. 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**.
41. U. Tiringir, I. Milošev, A. Durán, Y. Castro, "Hybrid sol-gel coatings based on GPTMS/TEOS containing colloidal SiO_2 and cerium nitrate for increasing corrosion protection of aluminium alloy 7075-T6", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 85, 546-557, **2018**.
۴۲. ر. امینی، پ. کارد، "مروری بر پوشش‌های تبدیلی بر پایه عناصر کمیاب خاکی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۳۵-۲۵، **۱۳۹۷**.