

ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

СОФИЯ



ДИПЛОМНА РАБОТА

НА ТЕМА:

МОРФОЛОГИЯ И ЗАЩИТНИ СВОЙСТВА НА ХИБРИДНИ КОМПОЗИТНИ ПОКРИТИЯ, ОТЛОЖЕНИ ПО ЗОЛ-ГЕЛНИЯ МЕТОД

Ръководител катедра:
доц. Л. Фачиков

Научен ръководител:
доц. Л. Петков
д-р. Стефан Кожухаров

Консултант:
д-р. Емад Маттер

Изработил:
инж. Анелия Валентинова Гъзова
Фак. № МХ-377, магистър

София – 2011



С благодарност към програмата ЕРАЗЪМ за оказаната възможност да посетя Университета в Кастелъон JAUME I, Испания, и договор № DVU-02/102.
Благодарности и към д-р. Хуан Б. Карда Кастелъо, ръководител на катедра „Неорганична и Органична химия”, д-р. Стефан Кожухаров, доц. Иван Ненов и д-р. Емад Маттер за съдействието и помоща за изработването на настоящата дипломна работа.



СЪДЪРЖАНИЕ

ВЪВЕДЕНИЕ	1
ЦЕЛ НА ДИПЛОМНАТА РАБОТА	2

А. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТ

1. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА КОРОЗИОННИТЕ ПРОЦЕСИ	3
1.1. Електрохимична корозия.....	3
1.2. Механизъм на корозия на AA2024 - алуминиева сплав	5
2. МЕТОДИ ЗА ЗАЩИТА ОТ КОРОЗИЯ	8
2.1. Общ преглед на методите.....	8
2.2. Защитни покрития - видове.....	8
2.3. Концепции за активна и пасивна защита от корозия.....	9
2.4. Лантанидните съединения като инхибитори на корозията.....	10
2.5. Технологии за получаване на зол-гелни покрития.....	12
2.5.1. Хибридни покрития.....	15
3. ОЦЕНКА НА ПОВЪРХНОСТНА МОРФОЛОГИЯ И НА ЗАЩИТНИТЕ СВОЙСТВА НА ПОКРИТИЯТА	20
3.1. Оптична и атомно-силва микроскопия.....	20
3.2. Електрохимични методи.....	23
3.2.1. Линейна волтаперометрия	23
3.2.2. Електрохимична импедансна спектроскопия.....	24

Б. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

4. ОТЛАГАНЕ НА ПОКРИТИЯТА ПО ЗОЛ-ГЕЛНИЯ МЕТОД	31
4.1. Предварителна подготовка на образците	31
4.2. Материали и метод на отлагане.....	31
5. УСЛОВИЯ НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИТЕ ИЗПИТАНИЯ	32
5.1. Подбор на образците за електрохимични изпитания.....	32
5.2. Апаратурно оформление на електрохимичните изпитания.....	33
5.3. Режим на провеждане на електрохимичните изпитания.....	34
6. ПОВЪРХНОСТНА МОРФОЛОГИЯ НА ОБРАЗЦИТЕ	35
6.1. Оптична металографска микроскопия.....	35
6.2. Атомно – силва микроскопия.....	35

В. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

7. РЕЗУЛТАТИ ОТ ПЪРВОНАЧАЛНИЯ ОГЛЕД НА ОБРАЗЦИТЕ	36
8. РЕЗУЛТАТИ ОТ ПОЛЯРИЗАЦИОННИТЕ ИЗМЕРВАНИЯ	36
8.1. Къси поляризационни криви.....	36
8.2. Анодни криви.....	41
8.3. Катодни криви.....	45

8.4. Измерване на рН на корозионната среда.....	46
8.5.Електрохимични импедансни измервания.....	47
8.6.Моделиране при Електрохимична Импедансна Спектроскопия.....	48
9. РЕЗУЛТАТИ ОТ МОРФОЛОГИЧНИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ.....	49
9.1. Атомно силова микроскопия.....	49
9.2. Оптична металографска микроскопия.....	51
9.3.Сканираща електронна микроскопия.....	52
10.ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ.....	54
11. ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА.....	55

ВЪВЕДЕНИЕ

Алуминият и сплавите му имат изключителна важност за промишлеността и транспорта вследствие на значителната им механична устойчивост. Същевременно, тези сплави са с относително ниско тегло, в сравнение със стомани, чугуни и др. Вследствие на това съчетание на свойства (здравина и лекота), тези сплави са незаменими в транспортната техника и по-специално в авиационната индустрия. Обаче, директното излагане към влиянието на околната среда, води до корозия на металите и техните сплави, вследствие на зарядообменни (йоннообменни) реакции, водещи до влошаване на свойствата на повърхността, чрез разтваряне на метал в околната среда. Тази метална корозия причинява значителни загуби на природни ресурси [1].

Локалната корозия на авиационния сплав AA2024 е обект на сериозно внимание, тъй като тя се използва изключително много в авиационната индустрия поради нейното отлично съотношение на здравина към тежест. Съставът на тази сплав е показан на Таблица 1:

Таблица 1. Номинален състав на състава на Al 2024 сплав

Елемент	Съдържание (%at.)
Al	90-93
Cu	3.8-4.9
Mg	1.2-1.8
Si	0.5
Fe	0.5
Mn	0.3-0.9
Zn	0.25
Ti	0.15
Други	0.15

Интерметалните включения, стоящи на междукристалните граници предразполагат към подсилване на механичната здравина, но същевременно те увеличават и предразположеността на сплавта към локална корозионна атака [2].

В производствената практика, металните детайли винаги се грундират преди тяхната употреба. Обикновено, се отлага първичен грунд за да се подобри адхезията между металната повърхност и по-горните слоеве от полиуретанова боя [3].

Хроматните конверсионни покрития, познати в западната литература, като „Chromate Conversion Coatings (CCC)” са били широко използвани за корозионна защита на алуминиеви сплави, поради способността им към само-здравяване, лесното им приложение и високата им ефикасност, съотнесена към ниска себестойност. В допълнение, те осигуряват най-високата степен на корозионна устойчивост, същевременно улеснявайки отлагането на по-горни слоеве от органична боя [1]. Обаче, използването на хром и съединенията му за корозионна защита в автомобилната промишленост беше забранено през 2007 година с директива на Европейската Общност: “End of Live Vehicles” (ELV), както и в електрониката и електротехниката – още през 2006 година с директива: “Restriction of Hazardous Substances” (RoHS) [4]. Тези забрани стимулираха изследвания в целия свят върху откриването и по-нататъшното разработване на нови, ефикасни и екологично-съобразени заместители на хоровите съединения, както и на други тежки метали [5-7].

В наши дни, зол-гелният подход за приготвяне на оксидни защитни филми (покрития) се оказва най-подходящ и позволяващ най-голямо разнообразие на модификации [3]. Всички технологии, включващи зол или гел като междинен етап могат да се приемат като „зол-гелни технологии” [8, 9]. Тези технологии имат дългогодишна история на разработване и подобряване, която детайлно е описана от Димитриев и ко [10].

Най-сериозното предимство на зол-гелните технологии е възможността да се получават *хибридни материали*, състоящи се едновременно от органична и неорганична части, свързани чрез химични връзки [10, 11]. Концептуално описание на хибридните материали, както и основна класификация са направени от K-H Naas and K. Rose [14]. В допълнение, те са описали приноса, както на органичната, така и на неорганичната части върху свойствата на получените материали. Предимствата на използването на тези материали, като корозионно-защитни покрития са детайлно описани от M. L. Zheludkevich [15]. За по-нататъшно подобряване на характеристиките на тези материали се добавят нано-частици и наночастици с чисто неорганичен състав, които са напоени с корозионни инхибитори. Обикновено тези частици са с метално-оксиден състав. Така те могат да се свържат не само Ван дер Ваалсово, но и химически при добавянето им към хидролизиращия алкоксид в зола. Чрез този подход се получават *композитни хибридни материали*. Целта на стратегията на използване на тази техника е избягването на процеса на отмиване (излугване) на корозионния инхибитор от покритието. При тази технология се постига задържане на инхибитора чрез задържането му в частиците, служещи като „контейнери”, които осигуряват постепенно и бавно изпускане на инхибитори, както е описано в литературата [5].

ЦЕЛ НА ДИПЛОМНАТА РАБОТА

Основната цел на настоящата работа е да се разработи хибридно защитно покритие по зол-гелен метод, както и за извършване на сравнителна оценка между различните композиции и условията на отлагане.

За постигането на основната цел, бяха изтъкнати три задачи:

1. Определяне на оптимални параметри на подготовка при отлагане на хибридни матрици.
2. Определяне на оптимална концентрация на армищата фазата.
3. Определяне на оптималната концентрация на инхибитор на корозия.

А. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТ

1. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА КОРОЗИОННИТЕ ПРОЦЕСИ

Корозията е спонтанно разрушаване на металите в резултат на физикохимичното им взаимодействие с околната среда. Загубата на метал вследствие корозионни поражения е огромна. Статистиката показва, че цената на тези загуби е приблизително 5% от brutния вътрешен продукт на всяка страна. Ето защо корозията на металите се числи към един от глобалните проблеми на съвременното човешко общество, а защитата от корозия е стратегическа задача, пред която са изправени специалистите в тази област. Съществуват различни класификации на корозионните процеси, направени на основата на един или друг признак:

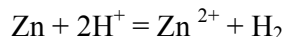
- според условията при които протича процесът в литературата разграничават следните видове корозия: газова, атмосферна, почвена, корозия в електролити и т.н.
- в зависимост от характера на разрушаването са два основни вида корозия: *обща* – когато корозията се разпространява по цялата метална повърхност и *локална* – когато корозията е обхванала отделни участъци от повърхността на метала. Към локалната корозия се отнася т.нар. питингова (точкова) корозия при която корозионните поражения са във вид на отделни точки с диаметър 0,1-2 mm. Такава е корозията и на алуминиевата сплав АА-2024.
- според механизма на процеса се различават два основни вида корозия: *химична* и *електрохимична* корозия.

При химичната корозия, металът се разрушава вследствие на химична реакция, протичаща между металната повърхност и околната среда. Такова е взаимодействието на металите при повишена температура със сухи газови среди: въздух, кислород, CO_2 , SO_2 и др.

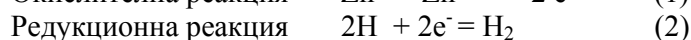
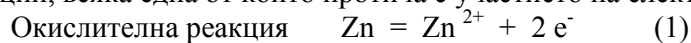
При електрохимичната корозия разрушаването на метала е резултат от две едновременно протичащи електрохимични реакции, (наречени спрегнати) на повърхността на метала. За да се разбере кои са тези реакции и какъв е детайлният механизъм на електрохимичната корозия се налага да бъдат изяснени някои основни понятия и величини от електрохимията.

1.1. ЕЛЕКТРОХИМИЧНА КОРОЗИЯ

Електрохимичната корозия е резултат от две самоволно протичащи електродни реакции на повърхността на електрода: окисление на метала и редукция на някои от компонентите на разтвора. По този механизъм протича например корозията на цинка в кисели среди. Сумарния процес, който води до разрушаване на цинка се описва със следната реакция:

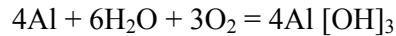


Тази реакция се извършва самоволно и се състои от две *парциални* електродни реакции, всяка една от които протича с участието на електрони.

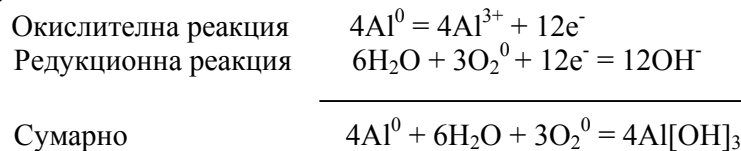


Реакциите (1) и (2) са свързани помежду си: освободените в резултат на разтварянето на цинка електрони се асимилират от водородни йони в разтвора при което се отделя газообразен водород.

Аналогичен е и механизмът на корозия на алуминия в слабокисели среди. Сумарният процес, на разрушаване на алуминия протича по реакцията:



Тази спонтанно извършваща се реакция се състои от две *парциални електродни* реакции:

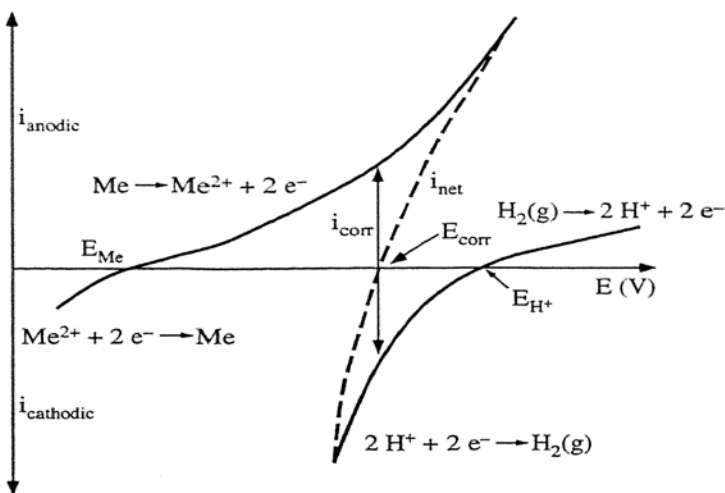


Когато металът, който кородира не е включен във външна електрична верига и през него не протича електричен ток, йонизацията на метала (анодната реакция) и редукцията (катодната реакция) се извършват в еквивалентни количества – скоростите на двете парциални реакции се изравняват помежду си:

$$I_a(\text{Zn}^0 = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-) = I_k(2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2^0) = I_{\text{кор}}$$

Изравнените скорости характеризират един вътрешен обменен ток, който не може да бъде регистриран, но той е пряко свързан със скоростта на корозия на метала. Този ток се нарича корозионен ($I_{\text{кор}}$), а стойността на потенциала на електрода, при достигане до това стационарно състояние се нарича „*корозионен потенциал*” ($E_{\text{кор}}$).

За онагледяване на кинетиката на *електрохимичната корозия* са предложени различни диаграми. Една от най-често използваните е диаграмата представена на фиг 1.



Фиг.1. Парциални поляризационни криви на окислителната реакция $\text{Me}^0 \leftrightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{e}^-$ и на редукционната реакция $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2^0$, характеризиращи сумарния корозионен процес.

От диаграмата се вижда, че ако корозионният потенциал ($E_{\text{кор}}$) се отклони в отрицателна посока, скоростите на двете парциални реакции се променят:

нараства скоростта на отделяне на водород, а скоростта на разтваряне на метала намалява. И обратно, при отклоняване на потенциала в положителна посока скоростта на отделяне на водород намалява, а скоростта на разтваряне на метала нараства.

Величината $(\Delta E / \Delta i)_{E_{\text{corr}}} = R_p$ е електрохимичен аналог на съпротивлението от закона на Ом: $R = U / I$ и се нарича *поляризационно съпротивление* или в случая – *корозионно съпротивление*. От горната зависимост се вижда, че между R_p и I_{corr} съществува обратно-пропорционална връзка. Колкото R_p има по-голяма стойност, толкова I_{corr} е по-малък, толкова с по-малка скорост кородира метала.

Между изменението на потенциала на електрода ΔE и промяната на плътността тока Δi съществува връзка която има линеен характер в тясна област около корозионния потенциал. Отношението $(\Delta E / \Delta i)$ има характер на съпротивление и може да се разглежда като електрохимичен аналог на закона на Ом. В този случай величината

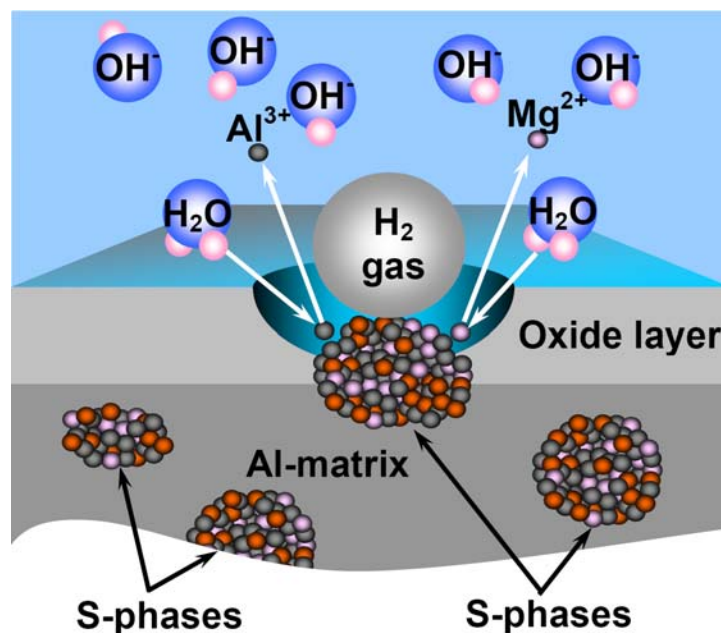
$$(\Delta E / \Delta i)_{E_{\text{corr}} \rightarrow 0} = R_p$$

се нарича *поляризационно съпротивление*.

1.2. Механизъм на корозия на AA2024 - алуминиева сплав

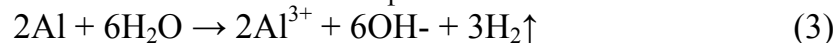
Независимо от някои съпътстващи химически процеси (като седиментация и утаяване на корозия продукти), корозия на AA2024 в контакт с електролити притежава предимно електрохимичен характер.

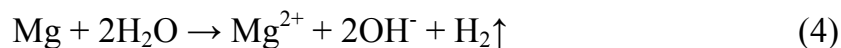
Накратко, четири етапа на корозия, са представени във AA2024:
1.- Първоначално, най-активните метали от S-фаза повърхностни включвания се разтварят, както е показано на фигурата по-долу:



Фигура 2. Начален етап на корозия на S-фаза

През този етап протичат два вида химични реакции, да се извърши:
- Окисляване на по-активни метали от S-фаза:



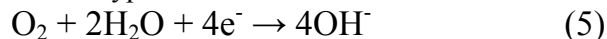


Тези процеси водят до промени, както в S-фазите, така и в течната среда (в този случай разтвор на NaCl). Средата става по-алкална, а S-фаза губи Al, Mg и компоненти, преминавайки към медни останки. Тези промени водят до преход от чисто химично до електрохимично разтваряне.

2.- **Вторият етап** е доминиран от електрохимични процеси, където ясно се формират катодна и анодна зони.

При този етап, на тези зони протичат следните процеси:

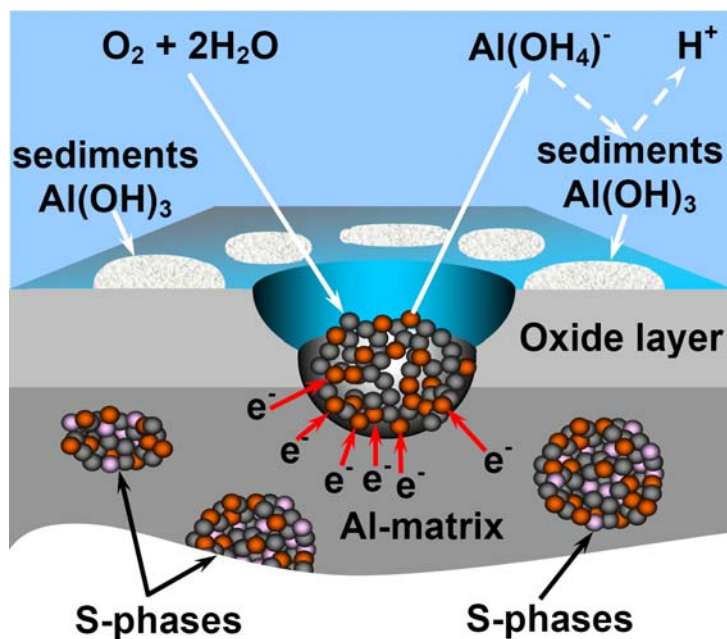
- **Катодна реакция** (с намаление на кислород) богати на мед останки, което може да се опише със следното уравнение:



- **Анодна реакция** (окисляване или прекратяване) на по-активни метални елементи, както следва:



Едновременно с това, алуминиеви катиони Al^{3+} , продукт на реакция 6, реагират с хидроксилни аниони от течна среда, произтичащи от седименти от $\text{Al}(\text{OH})_3$, като се преминава през междинен продукт, $\text{Al}(\text{OH}_4)^-$, както е показано на фигура по-долу:



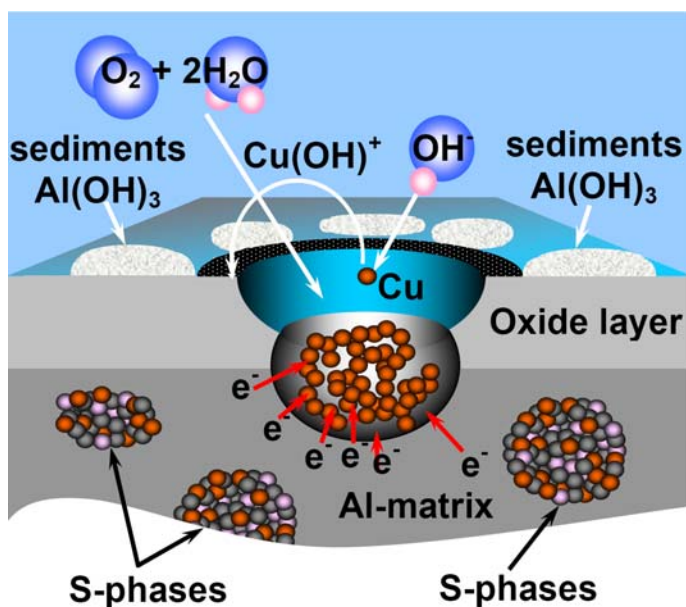
Фигура 3. Втори етап на корозия на S-фаза

Разтварянето на алуминий и магнезий води до по-дълбоко разрушаване на S-фаза, превръщайки я в порести остатъци мед с морфология, наподобяваща "швейцарско сирене". Вследствие на това процесът се ускорява непрекъснато, и започва третата фаза:

3.- Третата фаза преминава придружена от чисто химично разтваряне на медта, последвано от превалявания си под формата на черен цвят $2\text{Cu}(\text{OH})_2$ по следната реакция:

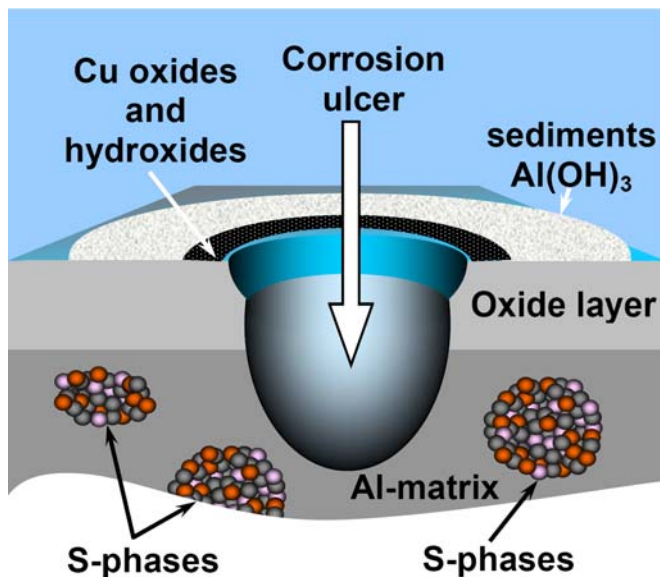


Този етап може да бъде илюстриран на следната фигура:



Фигура 4. Трети етап от корозия на S-фаза

По този начин, като последица от всички процеси, описани по-горе да доведе до образуване на язвена корозия, както е изобразено на следващата фигура:



Фигура 5. Язвена корозия.

При електрохимична импедансна спектроскопия не се изисква задълбочени познания по химични реакции, които участват в процеса на корозия. При нея може само да се определи интензивността на електрохимични реакции (5, 6 и 7), познати като процеси с протичане на обмен на заряди.

Техната скорост може да бъде определена от еквивалентен елемент, известен като “*съпротивление на обмен на зарядите*”. Подробното му описание ще бъде предмет на следващите раздели на настоящия текст. Тук следва да се отбележи, че съществува тясна връзка между кинетика на електрохимични реакции, както и количеството на заряда, предавано чрез съответната електрохимична система. Тази връзка е описана от Майкъл Фарадей, и също ще бъде предмет на подробно разглеждане в следващите раздели на настоящия текст.

Тук следва да се отбележи, че химичните процеси и електрохимична корозия на повърхността на AA2024 сплав притежават много по-сложен механизъм, предопределен от едновременното присъствие на различни интерметални преципитати, както е описано в литературата [8]. Най-високата концентрация между тях принадлежи на S-фаза, както е посочено в раздел 1.1. на настоящия текст. А.Е. Hughes и др. [9] съобщават, че е открито едновременно наличие на девет различни интерметални преципитати с ясно различими състави, въз основа на $(Al, Cu)_x(Fe, Mn)$ и др. Всички тези включвания са потенциални инициатори на локална корозия, поради едновременното присъствие на по-благородни и по-активни метали, които са съответно катодна и анодна зони.

2.МЕТОДИ ЗА ЗАЩИТА ОТ КОРОЗИЯ

2.1. Общ преглед на методите

Вредните последствия от корозията на металите могат да бъдат намалени значително чрез прилагане на подходящи методи за противокорозионна защита. Най-често използваните методи в практиката са следните:

- *въздействие върху метал*, чрез въвеждане на легиращи добавки. Типичен пример в това отношение са неръждаемите стомани, в които като легиращи елементи са използвани хром, никел, молибден и др.
- *въздействие корозионната среда*, чрез намаляване на нейната агресивност или чрез въвеждане в нея на инхибитори. Инхибиторите са вещества, които внесени в корозионната среда понякога дори в незначителни количества, намаляват силно скоростта на корозия.
- *изолиране на метала от корозионната среда*, чрез нанасяне върху неговата повърхност на различни защитни покрития.

2.2. Защитни покрития - видове

Това е най- широко прилаганият метод. Защитните покрития могат да бъдат:

- *метални*, когато се нанася метал, който при дадените условия е по-устойчив от защитния метал. Такива покрития се получават при галваничните процеси хромиране, помедяване, посребряване и др.
- *неметални*, неорганични покрития, които се получават при прицесите оксидиране, фосфатиране и емайлиране.
- *органични*. Такива са всички лаковобояджийски, а също така и каучукови и полимерни покрития.

Към тази група принадлежат и многобройните антикорозионни смазки, които се използват за временна защита от корозия.

- *хибридни*. Те заемат междинно място между неметалните и органични покрития. Получават се от съединения, чиято молекула се състои от неорганична и органична съставни части. Такова съединение е напр. тетраетилоросисилана (TEOS). Нанасянето на хибридните покрития се извършва чрез т.нар. зол-гелни технологии.

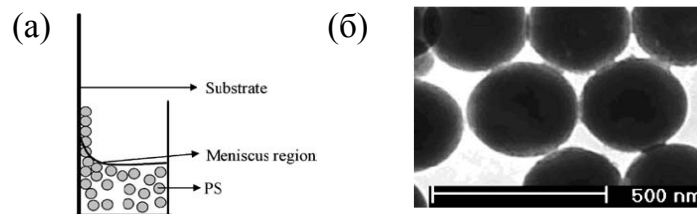
2.3. Концепции за активна и пасивна защита от корозия

Пасивната защита от корозия на грундовите покрития за алуминиеви сплави се свързва с формирането на гъста обвивка върху повърхностните слоеве с липсата на каквито да било дефекти (пукнатини, разкъсвания, отклонения от дебелината и др.) Освен това, посочените повърхностни защитни слоеве трябва да притежават добра адхезия към металния окисен слой, за да се извърши активна корозионна защита. От друга страна, защитните слоеве трябва да имат забележителна устойчивост в работни условия. Независимо от трайността на защитния филм, той винаги претърпява влошаване на неговите качества, поради процеса на стареене. Влошаването може да е следствие и от частична хидролиза на М-О-Р, връзките в състава на хибридната матрица или при повреда, причинена от външен източник.

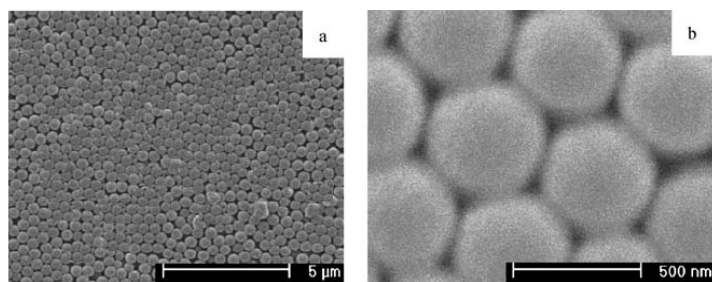
Свойствата на защитни слоеве, свързани с пасивна защита вече са дискутирани детайли по-горе в текста.

Активната защита от корозия има за цел да възстановява последиците от щетите, в структурата на защитно покритие. Основният подход за придобиване на активни антикорозионни качества, е чрез въвеждането на инхибитор на корозия в състава на защитния слой. Този клас вещества, може да бъде описан като съединения, които са в състояние да възпрепятстват или да забавят корозионния процес, които протича в зоната на дефектите, представени в структурата на защитния слой. Механизмите на тяхната дейност са описани по-долу в настоящия текст.

Li и сътрудничество [22] са изследвали покрития върху стъкло с участие на микросфери от полистирол в хибридна матрица, съставена от poly-tetrabutyl ortotitanate $n\text{-}[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}]$. За отлагане на покритието върху повърхността на стъклото по време на теглене на основата е показан на фиг. 6 (а). Фигура 7 съдържа снимки от полистирен микросфери, придобити чрез сканиране на електронните микроскопия. Разработки за покрития, по подобна технология, са публикувани и от други автори [23].



Фигура 6. Схематично представяне на процедурата на отлагането на покритието с микросфери (а); Образ на микросфери, получени с помощта на операторите на преносни електронните микроскопия (б) [22]



Фигура 7. СЕМ фотография на полистиролни микросфери при различна степен на увеличение [22].

2.4. Лантанидните съединения като инхибитори на корозията

През последните десетилетия, хроматните съединения, като $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2Cr_2O_7$ са били широко използвани като антикорозионни вещества. Въпреки това, те се оказаха силно токсични и канцерогенни и тяхното използване е забранено за автомобилната и електронната индустрия в Европейския Съюз.

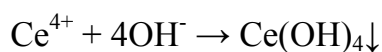
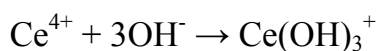
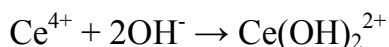
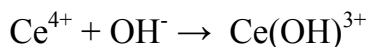
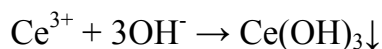
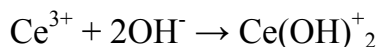
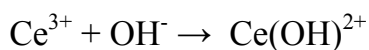
Използването на хромати и съединения на други тежки метали е забранено съответно от 2004 година с директива: “End of Live Vehicles” (ELV), приета през 2004 и директива “Restriction of Hazardous Substances” (RoHS) от 2002 година, касаеща електрическата и електронната индустрии [24, 25].

Тези директиви стимулираха изследователската дейност по създаване на нови ефективни и щадящи околната среда замествания на хромови съединения и други твърди метали [15, 26, 27]. Сред наличните замествания на хромови съединения, лантанидите показаха най-голям потенциал, като антикорозионни вещества [2, 28].

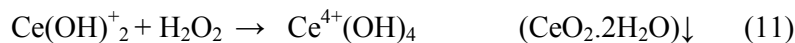
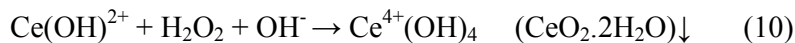
Измежду тях, най-добър ефект е бил регистриран за цериевите съединения. Механизмът на корозионна защита чрез цериеви съединения може да се опише по следния начин:

Цериевите йони взаимодействат с хидроксилните аниони от електролита, като образуват неразтворими утайки от цериеви оксиди или хидроксици.

Тук следва да се поясни, че хидроксилните йони са продукт на катодната реакция на редукция на кислорода, и така, получените цериеви утайки покриват катодните участъци на сплавта.



Тук следва да се отбележи, че според някои автори, [29 - 31] някои комплексни йони също могат да се превърнат в неразтворими утайки в зависимост от стойността на рН на околната среда.



Освен това, те предполагат, че получените Се-утайки може да имат състав, който може да бъде описан като хидратирани $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ цериев оксид. Тази концепция е описан от Aldykiewicz и Davenport [32].

От друга страна, влиянието на съединения на лантаноидни елементи върху свойствата на съответните покрития изглежда да е доста противоречиво. Докато някои автори описват добавка благоприятно въздействие на участващите, Ce^{4+} -йони чрез полимеризация, по време на подготовката на покритието, [30], други автори наблюдават отрицателен ефект върху бариерните свойства на съответните покрития [33].

Уплътняването на бариерните покрития, като цяло, се основава на идеята, че Се-йони формират мостове координация с полимерни вериги на хибридният слой грунд, както е описано и от Kozhukharov [10]. Този допълнителен процес трябва да доведе до благоприятен ефект на уплътняване на получените бариерни филми.

Евентуална причина за влошаването на свойствата на покритията може да се обясни с факта, че част от инхибитора в покритията остава под формата на кристалчета. Когато покритието е в контакт с електролит, съответните кристали се разтварят, и електролитът прониква в празнините на покритието. В резултат, пространството, заемано от твърдите кристали на лантаноида се запълва с електролит. По този начин, поради разтварянето на инхибитора, се формират кухини, запълнени с електролит.

Освен това, тези кухини се превръщат в пътища на електролитно проникване. Следователно, електролитът достига металната повърхност много лесно, тъй като тези пътища улесняват достъпа. Логично, това води до влошаване на бариерната способност на покритията. След преобразуването на лаковото покритие от плътни филми в кухи структури, пълни с електролит, те не могат да служат като продуктивни, плътна преграда между металната повърхност и разяждащата течност (като: NaCl разтвори във вода). Този ефект се наблюдава при пряко добавяне на различни инхибитори като: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, Na_2MoO_4 и NaVO_3 при приготвяне на glycidooxypropyl-trimethoxysilane [33]. В резултат, авторите съобщават, че са наблюдавани различни нива на отрицателно въздействие върху бариерните свойства на съответните хибридни покрития (съставени от glycidooxypropyl-trimethoxysilane). Накрая, те заключават, че сред използвани инхибитори, най-значителното негативно въздействие принадлежи към Na_2MoO_4 и NaVO_3 .

Следователно, този негативен ефект трябва да се избягва чрез капсулиране на съответните инхибитори в носители. Този ефект може да бъде постигнат чрез прилагането на различни технологични подходи, като капсулите, описани по-горе.

2.5. Технологии за получаване на зол-гелни покрития

През последните години, се установи, че зол-гел методът е обещаващ подход за развитие на голямо разнообразие от съвременни материали, които позволяват съчетание на желаните свойства, които могат да бъдат основа за развитието на цели нови поколения на материали.

Тук, в този раздел, ще бъдат изяснени основните дефиниции и понятия, свързани с зол-гел синтез. Обикновено се приема, че кондензираната материя (течности и твърди вещества) притежава висока степен на подреждане на градивните частици (атоми, йони, молекули). В този смисъл, твърдите материали заемат аморфни, монокристални или поликристални структури, в зависимост от условията на техния синтез (в индустрията), или образуване (в природата).

Геловите може да се разглеждат като форма на кондензираната материя, когато течната фаза се разпределя равномерно между възлите на полимерната мрежа, като е описано в [10].

Е. Cordoncillo [11] описва два основни вида системи за формиране гел гел, и съответно гел продукти, както следва:

- *Физични гелове*: Те са пряк продукт на агрегация на твърди частици в течната среда. Първоначалният колоиден разтвор (зол), претърпява формиране на гел, което може да се установи чрез увеличението на неговия вискозитет, до момента на постигане на пълно обездвижване на течността, от масивни агрегати.

В този случай силите, които подпомагат целостта на системата са с електростатичен (Ван дер Ваалс) характер. Този вид гел не е обект на интерес за настоящото изследване.

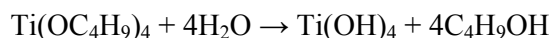
Хибридни и неорганични гелни продукти могат да бъдат синтезирани чрез хидролиза / полимеризационни процеси на метални алкоксиди. Този клас на веществата се състои от молекули, съставени от органични радикали, свързани чрез химични връзки с групи от метален окис, и те съответстват на общата формула $(RO)_nMe$, където "R", са органични радикали, "Me" е съответните метални йони, и "n" е броят на органични радикали, и съответства на степента на окисление на метални йони. Тук следва да се отбележи, че има голямо разнообразие от различни метални алкоксиди. Името на даден метален алкоксид зависи както от метал, така и от химичния състав на органичните радикали, свързани с него. Най-широко използваните алкоксиди са: Tetraethoxysilane, известен още като Tetraethylorthosilicate (TEOS) и glycyloxipropyl trimethoxysilane (GPTMS).

Тук, зол-гелния синтез се основава на процесите хидролиза / полимеризация на съответните алкоксиди в течна среда, представлявана от алкохол и вода, в присъствие на киселина. Тя е инициатор и катализатор на процеса на хидролиза. Активираните чрез хидролиза съединения реагират помежду си, получавайки полимерни продукти, със затворена и равномерно разпределена течната фаза, в тях (химически гел).

Освен силиций, други метали също така, биха могли да бъдат представени в състава на съответните алкоксиди. В. Samuneva и сътрудници, [13] са синтезирани светлинно-пречупващи покрития върху стъкло, съставени от TiO_2 , чрез хидролиза / полимеризация на tetrabutylloxitanate, и последващо калциниране на хибридният продукт гел.

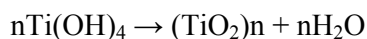
Цялостният процес може да се опише, както следва:

Хидролиза:



Тетрабутилоксититанат Тетрахидроксититанат Бутанол

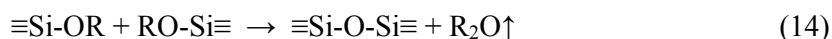
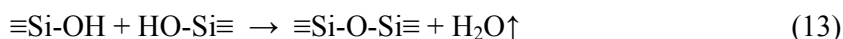
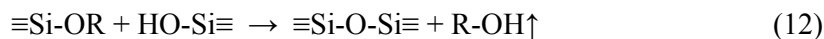
Полимеризация:



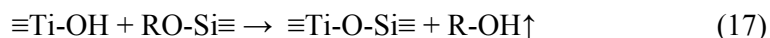
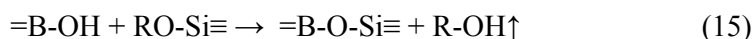
Подобни процеси са свързани с получаване на хибридни покрития грунд по зол-гелен път.

Практика на зол-гелните технологии: В лабораторни условия, приготвянето на зол-гелна система може да бъде проведено чрез бавно накапване на съответните метални алкоксиди към течна среда, съставена от алкохоли, с добавка на катализатор и вода.

Всички зол-гелни системи, свързани с метални алкоксиди следват същия механизъм. Така, описаният по-долу механизъм за зол-гел формиране е описан по-долу Dislich [23]:



В допълнение, в същата статия, авторът дава примери за едновременно гелообразуване на повече от един алкоксид, както това е представено чрез уравнения от 15 до 17:



По-нататък, авторът демонстрира, алкоксиди на повече от 40 елемента са използвани в зол-гелните технологии.

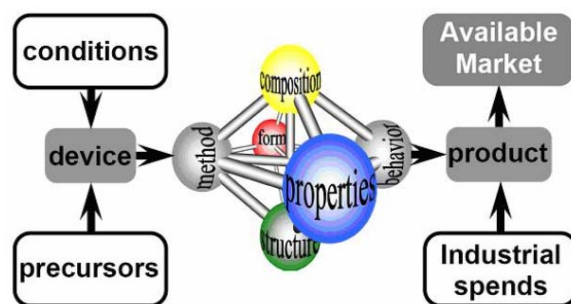
В практиката на зол-гелните технологии, е налично голямо разнообразие от параметри, което предопределя качеството на съответните продукти.

Влиянието на съответните параметри на зол-гелния процес върху качеството на получените продукти е детайлно описано от S. Kozhukharov [24].

Когато желаният продукт следва да съдържа повече от един алкоксид, трябва да се вземе предвид разтворимостта и реактивоспособността им в съответната система. Така, по-стабилните алкоксиди би следвало да се въведат в системата преди останалите (за да могат да бъдат подложени на хидролиза по-дълго време).

Ако това условие не е спазено, тогава ще се получи хетерогенна система с различна степен на агломерация в обема на системата.

Обикновено, гелът претърпява сушене (закаляване), за да се превърне в желатинен краен продукт. Ако желатинният продукт трябва да бъде с напълно неорганичен състав, съответният гел (като междинен продукт), претърпява процес на калциниране. Така, че е ясно, че съществува тясна връзка между структурата и състава на получените продукти, както и връзка между състава на прекурсори, метода и условията, по които са синтезирани. Тя е представена на фигура.8 [10].



Фигура 8. Връзка между прилаганите условия и свойства на продуктите.

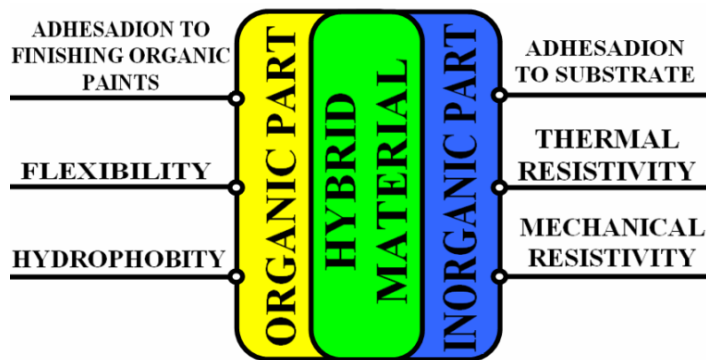
В тази статия, авторът споменава седем общи фактора, които определят характеристиките на продуктите, получени по зол-гелния метод:

- Химичен състав на течната среда
- Химичен състав на прекурсори (алкоксиди)
- Моларен фактор (отношение между алкохол и алкоксиди)
- рН на средата
- Наличие на добавки
- Температура
- налягането и химическия състав на газовата среда.

Когато повече от един алкоксид е представен в зол-гел система, от съответния продукт може да има повече от един метален елемент в състава му. Тази система е представена на фигура 9:

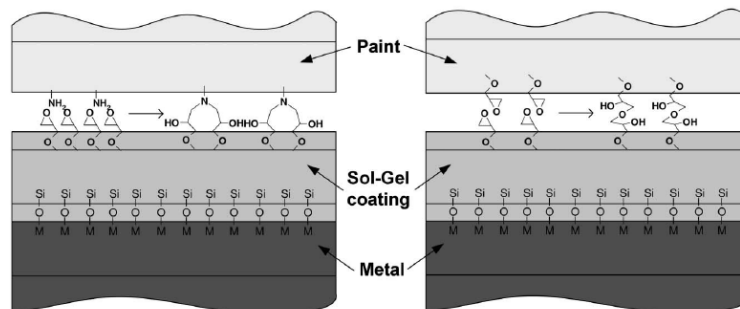
В този смисъл, ползите от прилагането на хибридни материали, грундови покрития е подчертано от Zheludkevich [15]. Той отбелязва, че хибридните грундови покрития съчетават свойствата на съставляващите ги органични и неорганични съединения, и по този начин се образуват надеждни и трайни слоеви бариери със забележителни антикорозионни способности.

На следващата схема е ясно представява комбинация от свойства, предоставени от хибридни покритията грунд.



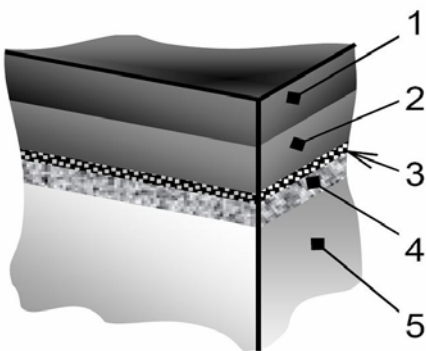
Фигура 11. Съчетание на свойствата на хибридни грундови покрития

Освен това, Zheludkevich представя схематичен профил на хибридно първоначално покритие (или зол-гел покритие), което е показано по-долу на фигурата.



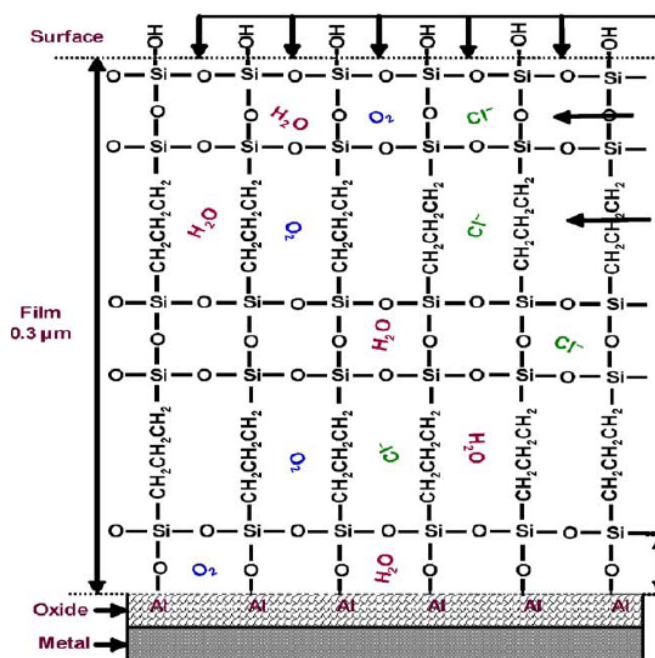
Фигура 12. Схематичен изглед на хибридни грунд заедно със слоевете над и под него [15].

G.Tsaveva и сътрудници [16] описват завършени системи за нанасяне на покрития, използвани в традиционните индустрии въздухоплателни средства, като многослойни, както е показано на фигура.13:



Фигура 13. Схематично представяне на многослойно покритие на мрежа, в съответствие [16].
1,2 - довършителни двойни слоеве от полиуретан, 3 - междинен слой, 4 - грундово хибридно покритие; 5 - метална основа

Въпреки предимствата описани по-горе в настоящия текст, хибридните материали трябва да бъдат допълнително усъвършенствани, за да се получат по-надеждни и трайни защитни покрития. В този смисъл, Palavinel [17] е открил, че хибридните материали проявяват частична пропускливост на вещества, от корозионната среда. Той представя схематично описание на хибридно грундово покритие, с включвания на проникнали молекули вода, както и различни корозивни йони, (фигура 14):

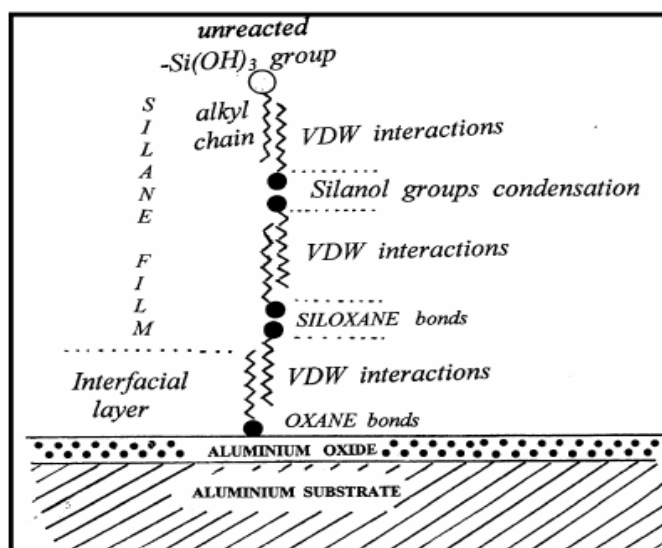


Фигура 14. Схематичен изглед на хибридно покритие с включването на различните корозивни специализирани [17].

Този недостатък може да бъде значително намален, чрез използване на метални алкоксиди с по-големи алифатни вериги. Frignani и съавтори [18] са направили сравнителна оценка на грунд покрития, получени от алкоксиди с различни алифатни вериги, както следва: с N-propil trimetoxisilane- $C_3H_7-Si-(OCH_3)_3$; n-oktil trimetoxisilane- $C_8H_{17}-Si-(OCH_3)_3$; N-octadetsil trimetoxisilane- $C_{18}H_{37}-Si-(OCH_3)_3$ и на bis-thrymetoksymetil silil-etan - $(CH_3O)_3-Si-C_2H_7-Si-(OCH_3)_3$.

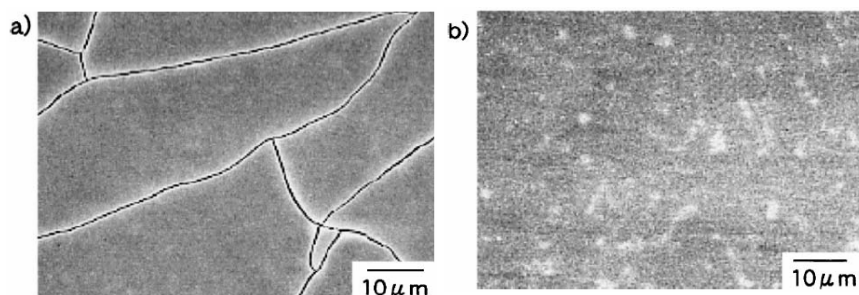
В заключение, авторите са установили, че по-дългите алифатни вериги водят до получаване на по-дебели слоеве. Тези съединения разкриват способност за самоподреждане. За това, този вид на хибридни материали, е известен също и като (SAM – самоподредени монослоеви). Те са със значително по-малък брой и размер на дефекти в техните структури, и по този начин, позволяват по-ефективна защита чрез образуване на плътни слоеви прегради [19, 20].

Освен това, SAM-слоеве показват допълнителна самовъзстановяваща - способност, благодарение на гъвкавия характер на дългите алифатни вериги [19]. Освен това, по-дългите алифатни вериги предопределят интермолекулярни взаимодействия изключително силен Ван дер Ваалс. Последният, предопределя формирането на самоподредени плътни слоеви прегради [19, 20] (Фиг. 15).



Фигура 15. Схематичен изглед на самоподредени монослоеви прегради, защитен филм върху алуминиева повърхност [19].

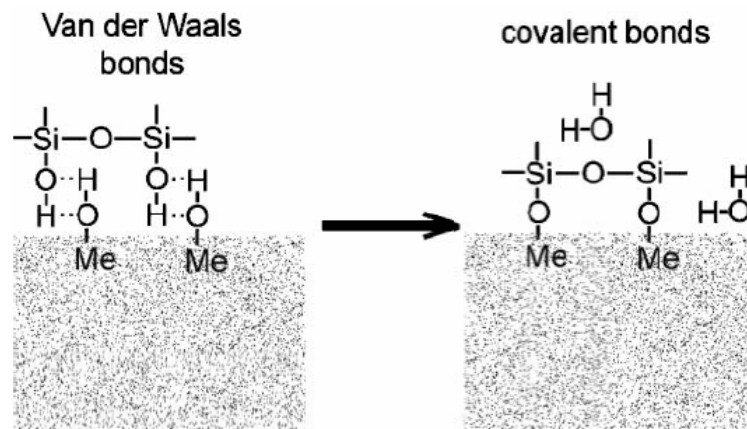
Безспорни доказателства за надеждността на концепциите, описани по-горе в настоящия текст е представен от преки сравнителни наблюдения осъществява чрез сканираща електронна микроскопия (СЕМ), от R. S. Witt и сътрудничество [21].



Фигура 16. SEM снимки на силициев диоксид и силициев диоксид-полимерна хибридни филми а - филм, съставен от чист кварц, б-филм, съставен от силициев двуокис + 0,5% тегловни. от (polyvinil-butiral) [21].

Авторите [16] несъмнено са доказали, че хибридни покрития са по-добри от неорганичните покрития, благодарение на гъвкавостта на хибридна матрица, съдържаща органични съставки, представени в състава му.

От друга страна, неорганичната част от хибридният материал проявява много добра адхезия с металната основа, като Ван дер Ваалсови взаимодействия, които се превръщат до ковалентни връзки между физически слой оксиди на алуминий, и частично хидролизиран алкокси метал, представлявана в съответната зол-гел система. Фигура.17 показва схематично представяне на прехода на Ван дер Ваалсови междумолекулни взаимодействия до ковалентни връзки, по време на процес на нанасяне върху алуминиевата подложка по зол-гелен метод.



Фигура 17. Схематично представяне на формиране на ковалентна връзка-връзки между зол-гел, получени покритие грунд и слой метален окис съгласно [16].

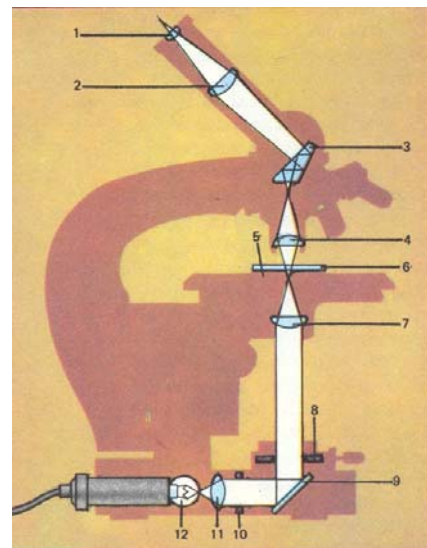
Тук следва да се отбележи, че съгласно посоченото в литературата [21], началния слой окис се състои предимно от биемид γ -AlO(OH), с дебелина сравнително равна на 5 нанометра. Така, по време на отлагане, алкоксидите от системата взаимодействат с окисния слой на основата.

3. ПРИНЦИПНИ ОСНОВИ НА МЕТОДИТЕ ЗА ОЦЕНКА НА ПОВЪРХНОСТНА МОРФОЛОГИЯ И НА ЗАЩИТНИТЕ СВОЙСТВА НА ПОКРИТИЯТА

3.1. Оптична и атомно-силова микроскопия

Оптична микроскопия. Най - старата позната форма на микроскопията е оптичната. Оптичните микроскопи могат да се разделят: - металографски – при които се наблюдава отразената светлина от повърхността на изследвания обект, - микробиологични – наблюдава се преминалата през образеца светлина. При този тип микроскопия са важни две основни величини:

- степен на увеличение – показва колко пъти се увеличава реалната наблюдавана площ на образеца
- разделителна способност – най- малкото микроскопски отличимо разстояние между две точки от повърхността на образеца.



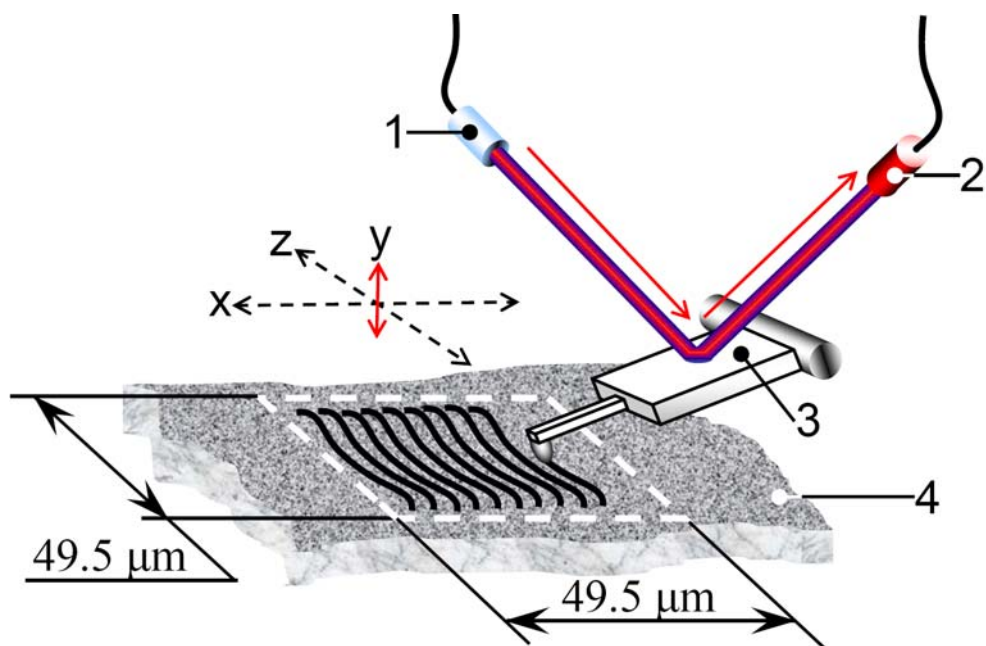
Фигура 18. Оптичен микроскоп

1-2. Окуляр; 3. Призма; 4. Обектив; 5. предметна масичка; 6. Препарат 7. Събирателна леща; 8-10. Бленди 9. Наклонено огледало; 11. Леща; 12. Лампа

Атомно – силова микроскопия.

Този тип микроскопия не се основава на отразяването или преминаването на светлинни вълни или електронни потоци, а на механичното съприкосновение на работен накрайник с изследваната повърхност, в следствие на което се генерира компютърно изображение на профила на съответната повърхност.

С други думи, при Атомно-Силовата микроскопия се генерира изображение (възпроизвеждащо профила на изследваната повърхност) по същия начин, както се възпроизвежда звук при съприкосновението на грамофонна игла с награвената повърхност на една грамофонна плоча, както е показано на Фигура 19.



Фигура 19. Схематичен изглед на Атомно Силов Микроскоп
 1 – лазерен източник; 2 – светлинен чувствителен елемент; 3 – работен накрайник; 4 – повърхност на образца

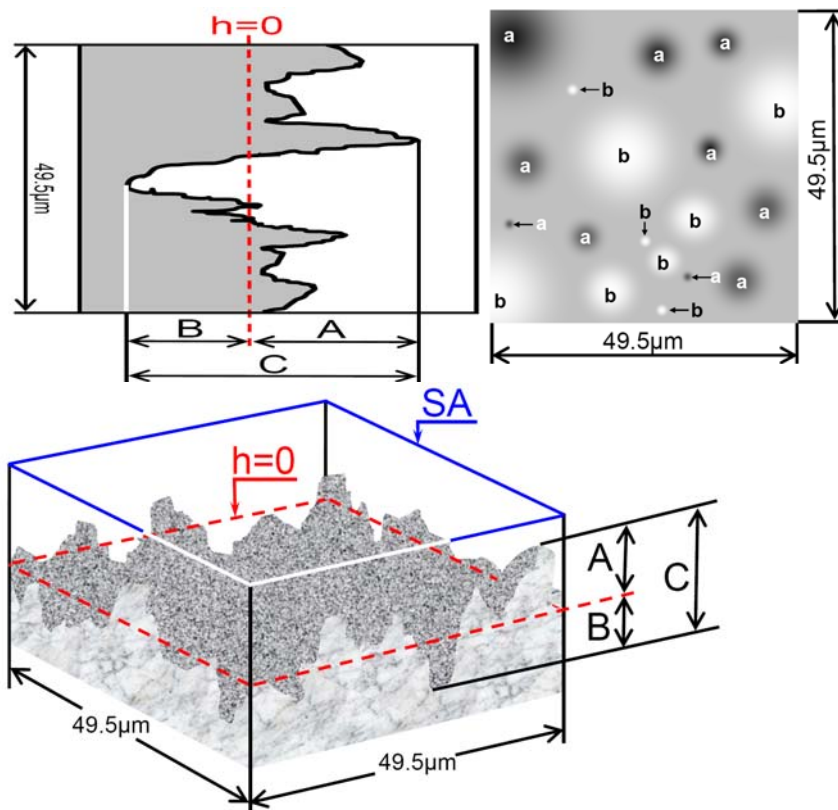
Режими на работа при Атомно-Силовата Микроскопия:

- *Статичен режим*: Основава се на приплъзването на работния накрайник (игла) върху повърхността на образца.

- *Динамичен режим*: Основа се на докосването на работния накрайник в отделни точки от изследваната повърхност, намиращи се през точно определени разстояния.

Параметри при Атомно-Силовата Микроскопия: И при двата режима на работа, чрез управляващия компютър се задават параметрите на придвижване на иглата, както и на запис на получената информация. Основните параметри са, както следва:

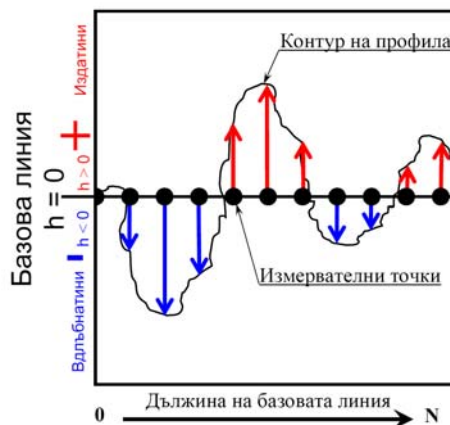
- Площ на зоната за наблюдение (задава се линнен размер на страна на квадрат).
- Разрешителна способност – броят на точките за една линия, за които компютърът събира данни (тъй като зоните за наблюдение винаги са квадратни, броят на линиите винаги е равен на броя на точките за една линия).
- Скорост на запис – дава се като време, за което да се изпише една линия (да се съберат данни за профила на една линия от началото до края).



Фиг. 20 – Торографско изображение на дадена повърхност и изображение на измервателните точки. Триизмерно изображение на дадена повърхност SA – работна площ; h – ниво на нулевата (отправна) равнина; A – издатини; B – вдлъбнатини; C – максимална грапавост $C = A + B$ a – издатини; b – вдлъбнатини.

Измервателни единици за грапавост при Атомно-Силовата Микроскопия:
 Чрез метода на Атомно-Силовата Микроскопия, се записват данни за отместването на иглата във вертикално направление за всяка измервана точка от повърхността. Това отместване има характера на вектори, в перпендикулярна (на повърхността) посока. Началото на всички вектори започва от базова (средна) линия, в хоризонтално направление.

Крайт на всеки вектор стои точно на точката на съприкосновение на иглата с повърхността на образеца. Така, дължината на всеки вектор е равна на отместването на работния накрайник (на горе или на долу), спрямо базовата линия. При всички издатини, векторите стоят над базовата линия и имат положителна стойност. При всички вдлъбнатини, векторите стоят под базовата линия и имат отрицателна стойност.



Фиг. 21 – Изображение на измервателните точки в даден профил, съответстващ на една линия.

- Sa Средно аритметична стойност:
Определя се като средноаритметичната стойност на модулите от дължините на всички вектори от една линия (N), по всички линии (M).
 - Sm Средно-значима стойност:
Определя се като средноаритметичната стойност на дължините (като се има пред вид техния положителен или отрицателен знак) на всички вектори от една линия (N), по всички линии (M).
 - Sq Средно-квадратична стойност;
 - Sv Падина: Това е стойността на най-дълбоката точка спрямо базовата линия (т.е. Най-дългият отрицателен вектор).
 - Sp Издатина: Това е стойността на най-високата точка спрямо базовата линия (т.е. Най-дългият положителен вектор).
 - Sy Това е сумарното разстояние между най-дълбоката и най-високата точка.
- $$Sy = Sp - Sv \quad (18)$$

3.2.Електрохимични методи

3.2.1. Линейна волтамперометрия

Принцип на метода- волтамперометрията е електрохимичен метод при който полученият сигнал и полученият от системата отговор се изразяват в електрични величини- ток или напрежение (потенциал).

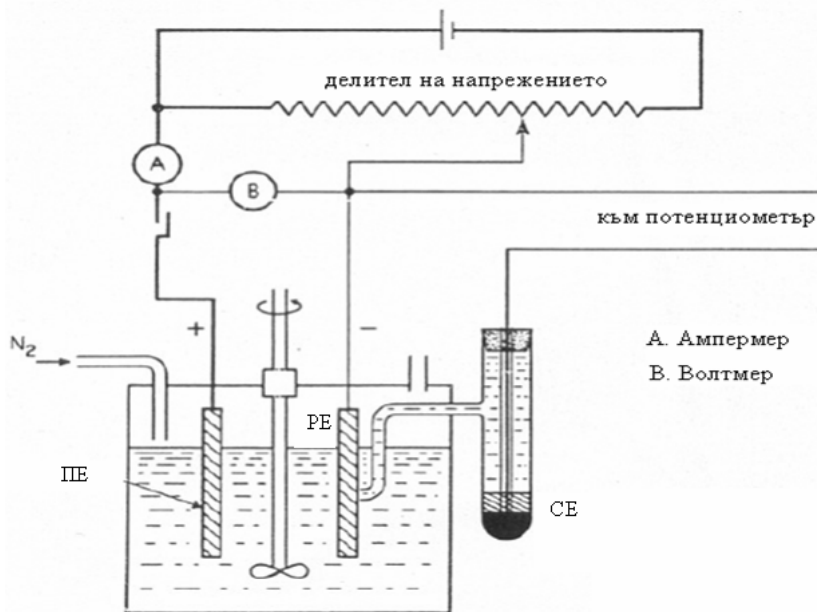
Съществуват два основни варианта за реализиране на този метод:

- волтамперометрия при зададено напрежение*-при който на системата се задава определено напрежение и се измерва токът,който протича през нея;
- волтамперометрия при зададен ток*, при който през системата се пропуска ток с определена големина и се измерва изменението на напрежението.

Всеки един от двата варианта може да бъде осъществен в два режима: стационарен и динамичен. При стационарния се задава определен потенциал (или ток) и се изчаква определено време докато се установи стационарното състояние и едва след това се измерва токът. При динамичния режим се задава непрекъснато изменящ се с времето потенциал (или ток) и се регистрира непрекъснато отговорът на системата.

За целите на настоящата дипломна работа е използван потенциодинамичен режим за снемане на кривите ток-потенциал.

Експериментално, зависимостта на поляризацията ΔE на електрода от плътността на тока може да бъде установена като се използва триелектродна електрохимична клетка, която е показана на следната фигура.



Фиг.22. Електрохимична триелектродна клетка.

Тя се състои от работен електрод (РЕ) и два спомагателни електрода. С помощта на единия от спомагателните електроди, наречен противоелектрод (РЕ), се осъществява верига, която е предназначена да поляризира работния електрод чрез пропускане на ток от външен източник. Потенциалът на работния електрод обаче, не може да бъде измерен спрямо (РЕ), тъй като при протичане на ток потенциалът на противоелектрода също се променя. Ето защо, в клетката се внася още един спомагателен електрод, наречен сравнителен (СЕ), спрямо който се измерва потенциалът на работния електрод. Като сравнителен електрод може да бъде използван всеки електрод, с устойчив и възпроизводим потенциал, който не се променя с времето.

3.2.2. Електрохимична импедансна спектроскопия:

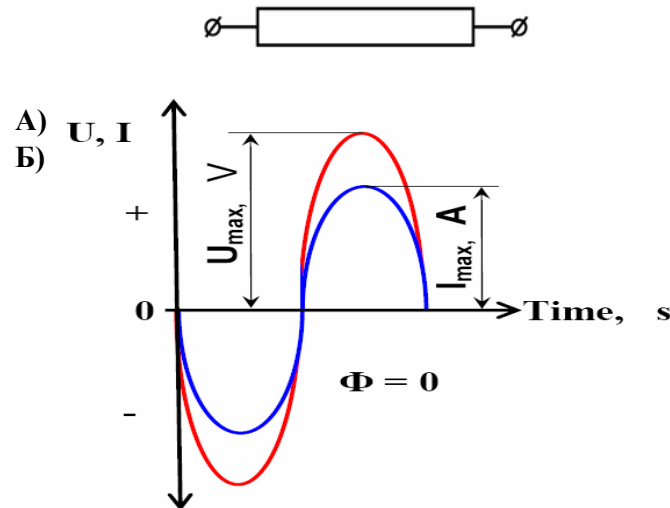
Понятието импеданс. Всяка пасивна променливотокова верига може да съдържа три типа елементи, свързани по различен начин помежду си: активно съпротивление R , кондензатор с капацитет C и bobина с индуктивност L . При подаване на променливотоково напрежение, всеки от тези елементи оказва различно съпротивление на тока, протичащ през веригата. За електрохимичните системи са от значение само два от тези елементи- активно съпротивление и капацитет.

a). *Съпротивлението на верига*, съдържаща само активно съпротивление е еднакво, когато през нея протича постоянен и променлив ток и се определя по закона на ОМ:

$$R = U / I = U(t) / i(t) = U_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) / I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) = U_0 / I_0 \quad (19)$$

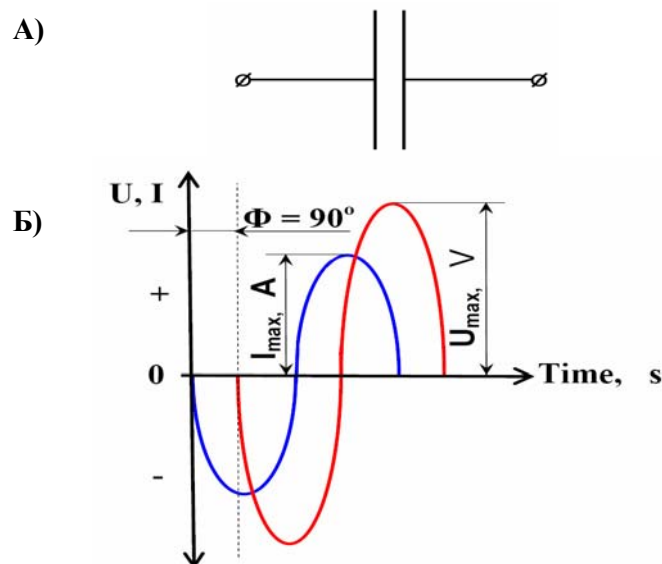
Където: U е постоянотоковото напрежение, I –постоянен ток, $U(t)$ - противотоково напрежение, $i(t)$ - променлив ток , U_0 - амплитуда на променливото напрежение, I_0 - амплитуда на променливия ток, ω -ъглова честота.

Характерно за една такава верига е, че променливото напрежение и променливия ток съвпадат по фаза, а съпротивлението не зависи от честотата, както е показано на Фиг 23.



Фигура 23. Схематично представяне, резистор (А), и преминаване на променлив ток през него (Б)

б). Съпротивлението на верига, съдържаща само капацитет е различно, когато през нея протича постоянен или променлив ток. Известно е, че кондензатор с капацитет C , включен във верига с постоянен ток оказва безкрайно голямо съпротивление и във веригата не протича ток. Ако обаче се приложи променливо напрежение, кондензаторът заочва периодично да се зарежда и разрежда и във веригата започва да протича променлив ток. В този случай между съпротивлението и тока се получава фазово отместване. Токът изпреварва напрежението с 90 градуса.



Фигура 24. Схематично представяне (А), и различни кондензатори (В, и С).

Съпротивлението X_C на такава променливотокова верига с кондензатор зависи от честотата ω и капацитета C на кондензатора:

$$X_C = 1 / \omega C \quad (20)$$

Това съпротивление X_C се различава от активното съпротивление R по това, че зависи от честотата и не предизвиква топлинни загуби. Нарича се още реактивно.

След тези разсъждения, можем да дадем вече и определение на величината *импеданс* Z . Това е общото съпротивление на една променливотокова верига, дължащо се на включените в нея активни и реактивни съпротивления.

Изчисляването на импеданса на вериги със свързани помежду си по различен начин съпротивления и капацитети е изключително трудоемка задача. Тази задача се опростява ако импеданса се представи като комплексно число Z , състоящо се от реална a и имагинерна jb части:

$$z = a \pm jb \quad (21)$$

За реалната част на импеданса се приема омичното съпротивление R , а за имагинерна част- реактивното съпротивление X_C . Така, можем да запишем:

$$Z(\omega) = R - X_C = R - j(1 / \omega C) = Z_{Re} - Z_{im} = Z' - Z'' \quad (22)$$

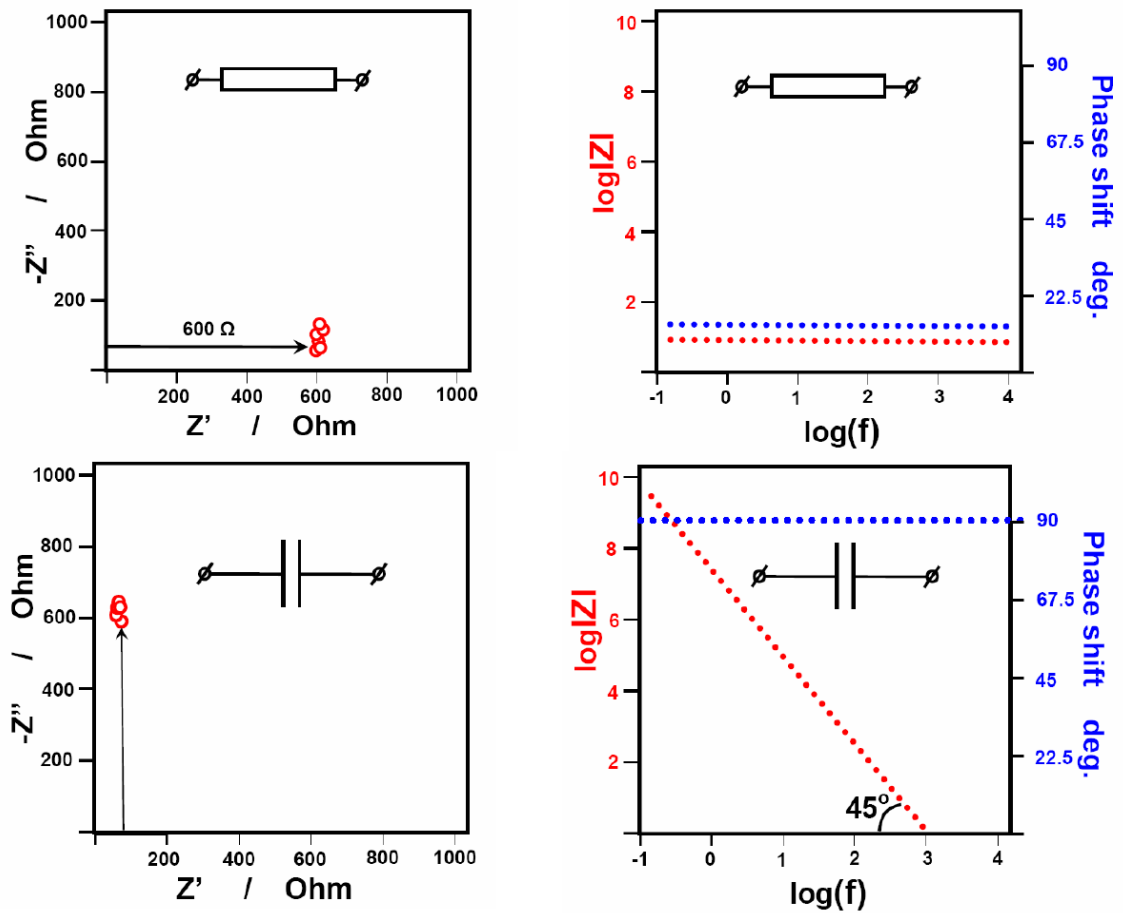
От този израз се вижда, че импедансът зависи от честотата ω на променливия ток. Съвкупността от стойностите на импеданса за различни, последователно изменящи се честоти, образуват т.нар. импедансен спектър.

Геометрично представяне на импеданса. Z зависи от омичното съпротивление, капацитета и честотата. Стойността му може да се представи като точка в една пространствена координатна система с координати R , C и ω .

По-удобно е да се работи с координатни системи, лежащи в една равнина. На практика са се утвърдили две двумерни координатни системи за представяне на импеданския спектър:

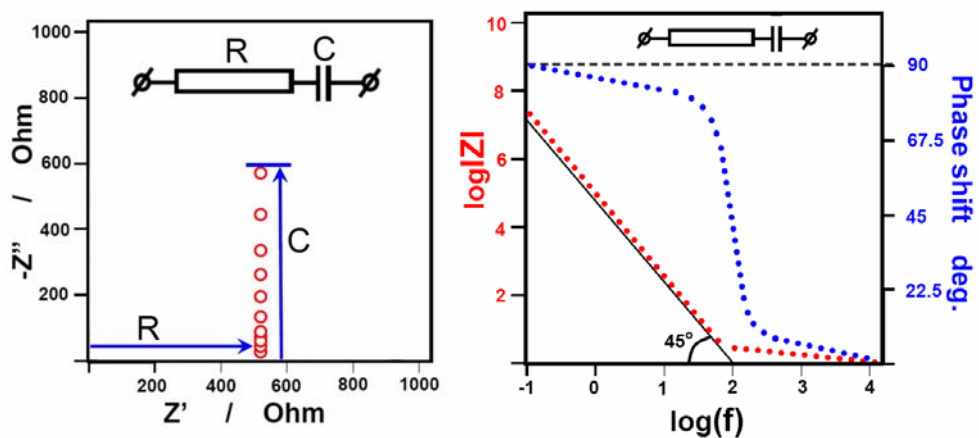
- диаграма на Никвист, при която имагинерната част на импеданса Z'' се нанася спрямо реалната част Z' за всяка една честота
- диаграма на Бode, при която общия импеданс Z и фазовото отместване между тока и напрежението се поставят в зависимост от линейната честота.

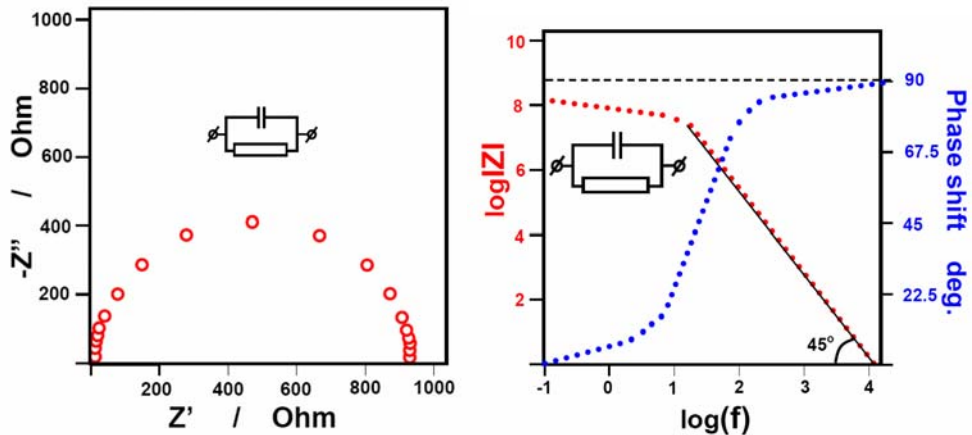
На фигура 25 са представени импедансните спектри на отделните елементи R и C.



Фигура. 25. Импедансни спектри в Никвист (А) и Боде (Б) координати на съпротивление R и капацитет C.

На Фигура 26 е представено последователно и паралелно свързване на R и C.





Фигура 26. Представяне в Никвист и Бодe координати на последователно (а) и паралелно (б) свързани съпротивление и капацитет

Електрохимичен импеданс и импедансно моделиране. Опитът е показал, че при прилагане на променливо напрежение с малка амплитуда 5-6 mV на една електрохимична клетка, отговорът на клетката е такъв, че дава основание тя да се разглежда, като променливотокова верига, съставена от свързани помежду си съпротивления и капацитети, които обуславят един общ импеданс, наречен електрохимичен. Електрохимичното импедансно моделиране има за цел да създаде структурен модел на изследваната електрохимична система, съответстващ на елементите и процесите, протичащи в нея.

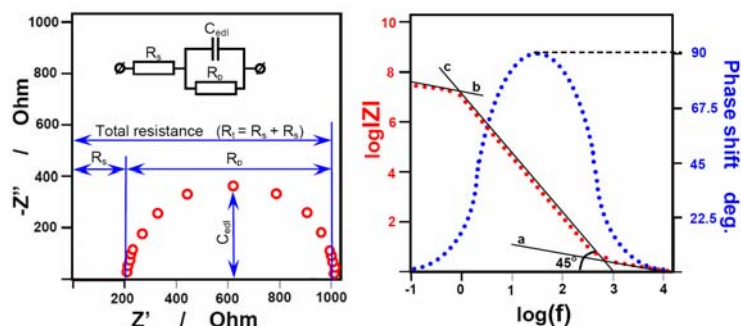
При това моделиране с активно съпротивление R се отъждествяват процесите на пренасяне на заредените частици в хомогенно поле. Такива са процесите на пренасяне на йони в един електролит или в запълнените с електролит пори на едно покритие. С активно съпротивление се отъждествява още пренасянето на заряди през фазовата граница електрод / електролит- процес, който лежи в основата на всяка електродна реакция и се характеризира с определено поляризационно съпротивление.

Характер на капацитет има покритието върху един електрод, а също така и двойният електричен слой на фазовата граница електрод / електролит.

Импеданското моделиране се състои от следните етапи:

- снемане на импеданския спектър на изследваната система с помощта на апаратурата за импедансни измервания.
- създаване на предполагаема еквивалентна схема като се използват някои утвърдени представи за процесите в изследваната система.
- натъкмяване на числените стойности на импедансните параметри така, че спектърът получен от еквивалентната схема да съвпада с експерименталния.

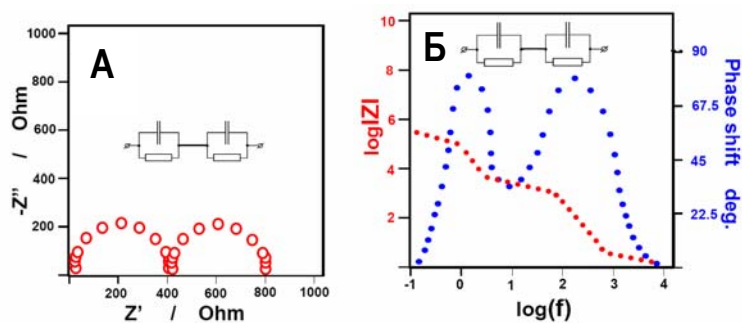
Класически пример за структурен импедансен модел на една електрохимична реакция, протичаща в електрохимичната клетка е еквивалентната схема, показана на Фигура 27 а.



Фигура 27. Структурен импедансен модел на електрохимична реакция протичаща в електрохимичната клетка; R_s е съпротивление на електролита, C_{edl} - капацитетът на двойния електричен слой; R_p –поляризационно съпротивление.

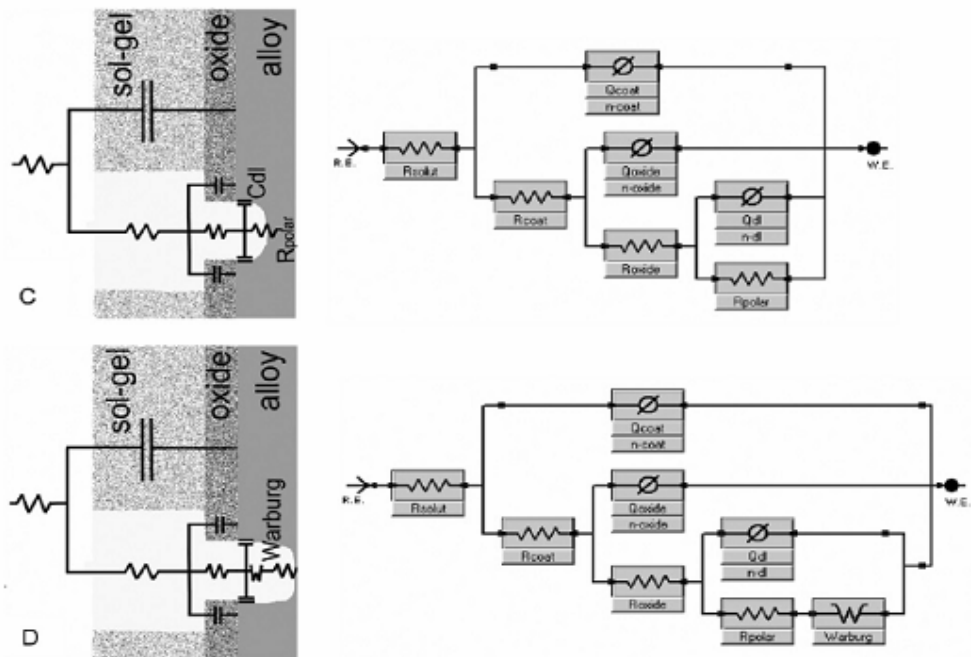
В най-високата точка на полуокръжността в диаграмата на Никвист е валидна следната зависимост $CR\omega = 1$. Тя дава възможност в този случай да се изчисли капацитетът на двойния електричен слой на границата електрод / електролит. Произведението $\tau = RC$ се нарича времеконстанта. Наименованието произтича от изменението на тази величина – в единици време.

Всяка времеконстанта е резултат от паралелно свързани R и C и модела определя процес. При по-сложни електрохимични процеси, протичащи в електрохимичната клетка, в импедансния спектър, в различните честотни интервали могат да се появят и други времеконстанти.



Фигура 28. импедансни спектри с две времеконстанти за в Никвистови (А), и Бode (Б), координати

Според Zheludkevich, [34, 35], отделните етапи на корозия на покрития сплав може да се опише със следващата фигура:



Фиг. 29. Фазов ъгъл между между синусоидите на тока и напрежението

Тук следва да се отбележи, че еквивалентните схеми може да съдържат и други елементи, като Варбургов елемент за отчитане на дифузионните процеси, съпътстващи електрохимичната реакция W.

Когато фазовият ъгъл на капацитивното съпротивление е по-малък от 90° , се налага заместването на капацитивния елемент в съответната еквивалентна схема с ПОСТОЯННО ФАЗОВ ЕЛЕМЕНТ (Q).

Б. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

4. ОТЛАГАНЕ НА ПОКРИТИЯТА ПО ЗОЛ-ГЕЛНИЯ МЕТОД

4.1. Предварителна подготовка на образците

Образците представляваха метални пластини от медно-съдържаща алуминиева сплав AA2024, класифицирана по източно-европейските стандарти, като D16 AM. Пластините бяха полирани механично, със силициево карбидни шкурки в следната последователност:

- 240 ; - 360; - P500; - P800.

След всяка процедура, пластините се промиваха обилно с дестилирана вода. При предварителната подготовка не се приложиха химични или електрохимични методи за предварителна повърхностна обработка, с цел да се избегне видоизменението на повърхностния химичен състав на образците.

4.2. Материали и метод на отлагане.

Материали. За получаване на зол-гелните покрития бяха използвани следните материали:

Тетра бутил ортосилан TBOT –Alfa Aesar GmbH & Co KG, Germany

Глицидо пропил триметокси силан GPTMS – C₉H₂₀O₅Si - Alfa Aesar GmbH & Co KG, Germany

Бутанол C₄H₉OH - MERCK

Азотна киселина HNO₃ - 65% - MERCK

Титанов диоксид TiO₂ - Fluca

Етилен гликол - C₂H₆O₂ - Fluca

Полиетилен гликол – HO(C₂H₄O)_nH – Fluca

Приготвяне на зол-гела. Синтезите на покритията бяха провеждани при различни вариации на една, основна процедура, с цел да се изследват различни условия върху качествата на съответните покрития.

Основната процедура се състоеше от следните операции: 40 мл. етанол се загрява до 70°C. Към него се добавя катализатор 0,5 мл HNO₃. След 10 минути се добавят 20 мл етиленгликол. След като сместа е престояла за 30 (или 45) минути на 70°C, към нея се добавят 60 мл. тетрабутил ортотитанат, чрез накапване през делителна фуния за 35 минути. Накрая, се добавят 20 мл. глицидопропилтриметоксисилан в същия разтвор, и се оставя да хидролизира 90 минути. Така полученият гел се оставя да узрее за около 96 часа.

Отлагане върху металната положка. Предварително обработения образец се потапяше в зол-гела и се оставяше за 30 минути в затворен съд под действието на алкохолни пари. След това образецът се изтегляше от зол-гела много бавно със скорост около 1 cm/min, поставяше се върху подходяща стойка и се изсушаваше при температура от 65°C в продължение на 30 min.

След провеждането на голям брой експерименти, за получаване на равномерни покрития без пукнатини и със добро сцепление към подложката, основната рецепта беше модифицирана при което етанолът бе заменен с бутанол, а етиленгликолът с полиетиленгликол. С тази промяна беше постигнато по-висок високзитет на зол-гела и повишаване на еластичността на покритието.

Влияние на съотношението на TBOT и GPTMS върху вида на покритието. За получаване на покрития с възможно по-висока плътност беше варирано съотношението между TBOT и GPTMS, тъй като вторият алкоксид има по-дълги органични радикали, което подобрява междумолекулните взаимодействия.

Бяха приотвени два разтвора: единият със съдържание на TBOT и другият – GPTMS.

Разтвор №1: Хидролиза на TBOT:

Изобутанол – 40 ml се загреваше до 70°C на магнитна бъркалка, за катализатор се добавяше HNO₃ – 0.5 ml, и чрез накапване се добавяха 120 ml TBOT за време от 45-60 min.

Разтвор №2 : Хидролиза на GPTMS:

Изобутанол – 40 ml + 20 ml полиетиленгликол, се загреват за 30 min. при 70°C. За катализатор се добавяше HNO₃ – 0.5 ml, и се добавяше 40 ml GPTMS за време от 45-60min, при 70°C.

Влияние на армищата добавка върху вида на покритието. Подобряване на механичните свойства на покритието, като армиращ агент беше използвана добавка от TiO₂, в количества 1, 2 и 3 грама в 100 ml зол-гелна маса.

Беше установено, че с увеличаване на съдържанието на TiO₂ покритията се влошават. Най-добри покрития се получаваха при 1g добавка TiO₂ в зол-гелната маса.

Влияние на инхибиторната добавка върху вида на покритието. За постигане на по-висока корозионна защита на сплавта, в покритията бяха внесени Ce³⁺ и Ce⁴⁺ под формата на диамониевпентанитроцерат (NH₄)₂Ce(NO₃)₅ и диамониевхексанитроцерат (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. В предходни изследвания бе установено че оптималната концентрация на Ce⁺³ Ce⁺⁴ амониеви нитрати е 5 * 10⁻⁵ M. В настоящето изследване добавката на тези соли бе изчислено така, че да се постигне същата концентрация и в покритията.

Съответните добавки бяха проведени по следния начин: около 0,5583 грама от първата сол (NH₄)₂Ce(NO₃)₅ бяха разтворени в 100 ml бутанол. Така полученият разтвор бе добавен към зол-гелната система в съотношение 1:200 (0,3 ml : 60 ml). Идентична бе процедурата и за втората сол (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, като масата в този случай беше 0,5483 грама. Разликата в двете маси е следствие от разликата на молекулните маси на двете соли.

5. УСЛОВИЯ НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИТЕ ИЗПИТАНИЯ:

5.1. Подбор на образците за електрохимични изпитания.

След първоначален оглед на образците, 24 часа след отлагането на съответните покрития, бяха избрани само онези покрития, които съответстваха на следните изисквания:

- а- да няма видими пукнатини и повърхностни напрежения в покритието;
- б- да има добра адхезия към подложката;
- в- филмът да е равномерен без видими неравности.

За електрохимични изпитания бяха избрани само покритията, които и отговаряха на гореспоменатите изисквания.

В последствие, се пристъпи към модификация на покритията чрез добавка на армираща фаза и корозионни инхибитори.

Покритията със съответните добавки също преминаха визуална оценка. Съответните състави, които отговаряха на изискванията на визуалната оценка, бяха подложени на електрохимични изпитания. Тяхните състави и обозначения са представени на Таблица 2.

Таблица 2. състави и названия на образците, избрани за електрохимични изпитания.

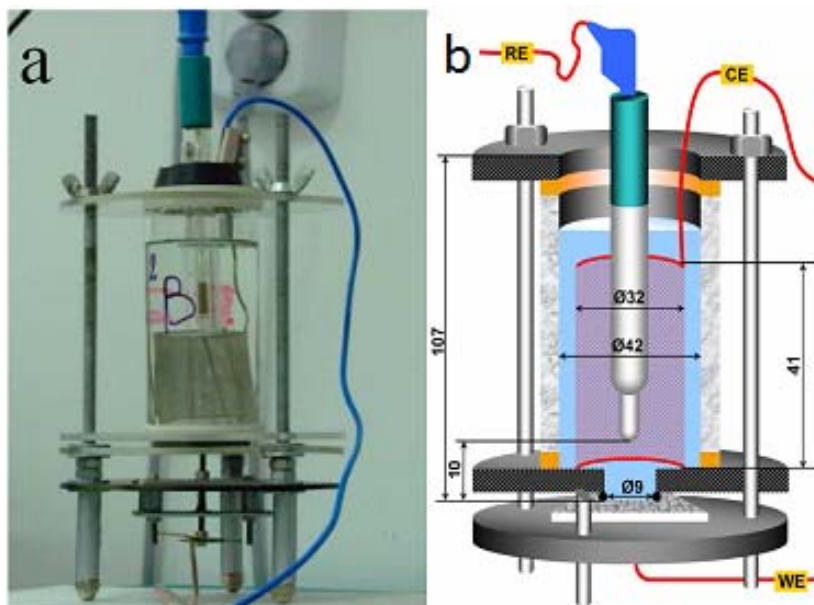
№ група	№ на образеца	Зол-гел номер с полиетиленгликол или етиленгликол	Ce ³⁺ (ml)	Ce ⁴⁺ (ml)	TiO ₂ g	TBOT: GPTMS
1 група	N1	N4поли	не	не	-	1:2
	N2	N4	да	не	-	1:2
	N3	N4	не	да	-	1:2
	N4	N14ети	не	не	-	1:2
	N7	N15	не	не	-	1:2
2 група	N6	N15	-	-	не	1:2
	N9	N15	-	-	не	1:2
	T1	N15	-	-	1	1:2
	T2	N15	-	-	2	1:2
	T3	N15	-	-	3	1:2
3 група	N4G1Ce4	N14ети	не	да	1	1:2
	N5G1Ce4	N14	не	да	1	1:2
	N6G3Ce4	N14	не	да	3	1:2
	N7G1Ce3	N15/поли	да	не	1	1:2
	N8G1C3e	N15	да	не	1	1:2
	N9G1Ce3	N15	да	не	1	1:2

5.2. Апаратурно оформление на електрохимичните изпитания:

За тяхното провеждане беше използвана триелектродна клетка с вместимост 100 милилитра.

За работен електрод служеше част от повърхността на образците, под формата на кръг с площ 2.0 cm². Противоелектродът беше платинова мрежа със силно развита повърхност под формата на цилиндър с диаметър 32mm и височина 41mm.

За сравнителен електрод бе използван стандартен Ag, AgCl / 3M KCl електрод, модел 6.0733.100, производство на фирмата "Metrohm" (Холандия) [14]. За моделна корозионна среда беше използван 0,05 M разтвор на NaCl в дестилирана вода. Всички измервания бяха проведени при 25°C.



Фиг. 30. Изображения на триелектродната клетка на NaCl – 0,05 M на образците:

Тази концентрация на електролита беше подбрана така че да е достатъчно ниска за да не може да се замаскира ефекта от инхибиращия ефект а да може да се проследи процеса на корозия с времето.

5.3. Режим на провеждане на електрохимичните изпитания:

С цел да се намали електродната поляризация, измерванията бяха проведени в следната последователност: Първоначално се семаха “къси” криви в потенциалов интервал от равновесния, познат още като: Open Circuit Potential ($OCP \pm 0.030 V$), с линейна разгъвка на потенциала $0.167 mV/s$. Тези криви служеха за определяне на стойностите на R_p и $E_{сог}$. Разликата между тези стойности не надвишаваше 1-2 mV.

След това се семаха съответните импедансни спектри, при следните условия: 10^4 до $10^{-2} Hz$, разпределени в 7 честотни стъпки за декада. Отклонителният сигнал беше с амплитуда 10 mV спрямо равновесния.

На края, се снеха индивидуални катодни и анодни криви при потенциалов интервал ($OCP \pm 500 mV$), при скорост $1 mV/s$.

Така се отбягваше всякаква възможна поляризация, в следствие на въздействието на апаратурата върху електрода.

Замерванията бяха направени в следната последователност: за 2 часа, за 6 часа, за 24 часа, за 96 часа и накрая – за 240 часа.

В допълнение, рН стойностите на електролитите също бяха подложени на измерване с универсален прибор HI 255 на Hanna Instruments.

6. ПОВЪРХНОСТНА МОРФОЛОГИЯ НА ОБРАЗЦИТЕ

6.1. Оптична металографска микроскопия

Тя бе проведена върху избрани зони от повърхността на образците с микроскоп ВОЕСО – Germany, снабден с Уеб – камера, при степен на увеличение 400 пъти. Камерата беше настроена за разделителна способност 800 x 600 пиксела.

6.2. Атомно – силова микроскопия

Тя беше проведена с прибор “EasyScan 2”, произведен от фирмата “Nanosurf” (Швейцария), снабден с работен накрайник TAP 190, произведен от Budgetsensors България.

Режим на измерване:

- Площ на сканиране: представляваше квадрат с линеен размер на страната 49,5µm;
- Режим на сканиране: статичен режим;
- Режим на събиране на данни: само при движение на иглата на пред;
- Скорост на сканиране: 2 секунди за линия;
- Разделителна способност: 256 точки за линия.

В. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

7. РЕЗУЛТАТИ ОТ ПЪРВОНАЧАЛНИЯ ОГЛЕД НА ОБРАЗЦИТЕ

Проведоха се експерименти с промяна на съотношението на Тетра Бутил Орто Титаната към Глицидопропил триметоксисилана и добавката на органично вещество.

След първоначалния оглед на покритията се установи недвусмислено, че оптималният състав на хибридна матрица е: 1- Съотношение на ТВОТ: към GPTMS е 1:2 в обемни части с добавка на етилен гликол или полиетилен гликол. Влиянието на съотношението между ТВОТ и GPTMS върху вида и качеството на покритието, аликвотни части от двата разтвора бяха смесвани в съотношения, показани на таблица.3.

Таблица.3. Влияние на съотношението между ТВОТ и GPTMS върху вида и качеството.

Разтвор №1 (ml)	Разтвор №2 (ml)	Вид на покритието
80	25	Тънко,напукано и с лошо сцепление с подложката.
40	50	Равномерно, плътно и добро сцепление с подложката.
40	25	Тънко,напукано и с лошо сцепление с подложката.

От таблица.3. се вижда, че равномерни, плътни и с добро сцепление към подложката покрития се получават при съотношение на обемите от разтвор №1 към разтвор №2 ⇔ 40:50. Като се вземат пред вид концентрациите на съответните алкоксиди в разтворите, се установи, че оптималното им съотношение е 1:2 в обемни части.

8.РЕЗУЛТАТИ ОТ ПОЛЯРИЗАЦИОННИТЕ ИЗМЕРВАНИЯ

8.1. Къси поляризационни криви

Бяха извършени поляризационни измервания на образците, при престоя им в разреден разтвор на NaCl. На базата на късите поляризационни криви, бяха получени стойностите на поляризационните съпротивления, които са представени на Таблица.4:

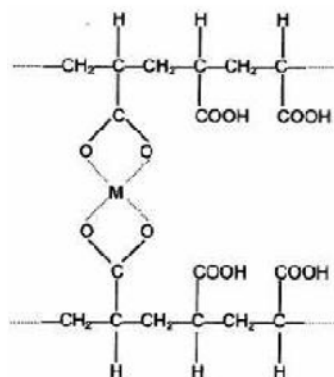
Таблица.4. Стойности на R_p на образците, получени при поляризационните измервания.

№ образец	Метод	2h 10 ⁴	6h 10 ⁴	24h 10 ⁴	72h 10 ⁴	96h 10 ⁴	240h 10 ⁴
№1 без добавка	R _p	3,0	-	1,02	-	2,8	4,46
№4 без добавка	R _p	-	1,52	0,99	-	3,33	5,17
№7 без добавка	R _p	-	1,76	1,07	-	1,94	3,98
№2 Ce ³⁺	R _p	-	1,33	1,12	-	4,42	-
№3 Ce ⁴⁺	R _p	-	-	1,66	-	1,22	1,73
№6 без добавка	R _p	10,5	-	2,72	1,41	-	2,6
№9 без добавка	R _p	6,10	-	2,72	1,68	-	-
№ T1	R _p	4,03	4,39	0,68	1,37	-	3,76
№ T2	R _p	-	2,58	0,96	1,45	-	2,82
№ T3	R _p	4,02	2,47	1,33	1,29	-	3,19
N4G1Ce4 1g-TiO ₂	R _p	1,94	2,7	1,35	1,07	-	1,96
N5G1Ce4 1g-TiO ₂	R _p	3,37	2,96	0,56	1,29	-	3,22
N6G3Ce4 3g-TiO ₂	R _p	-	-	1,48	1,22	-	1,33
N7G1Ce3 1g-TiO ₂	R _p	2,23	5,14	1,64	1,26	-	1,86
N8G1Ce3 1g-TiO ₂	R _p	3,86	1,39	0,63	1,17	-	2,38
N9G1Ce3 1g-TiO ₂	R_p	3,24	2,33	0,82	1,9	-	2,27

При 24 часа, стойностите на поляризационните съпротивления са почти идентични за всички образци, от порядъка на 10 – 20 kΩ / cm². Обаче, при сравняването на тези стойности с измерените при 2 часа се наблюдават две алтернативни тенденции:

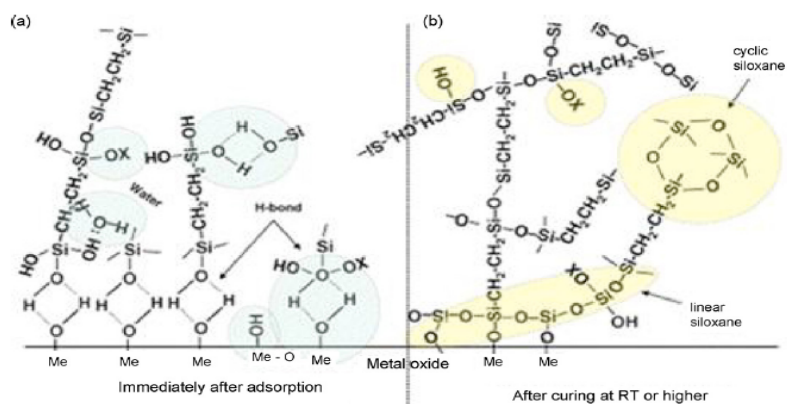
При една част от образците първоначалната стойност на R_p е висока и се понижава с от около 3 до 5 пъти до тази, измерена след 24 часа. Това поведение недвусмислено показва, че покритията претърпяват влошаване, в следствие на частично разрушаване, което настъпва в следствие на хидролиза на химичните връзки в хибридно покритие, както е описано и от някои автори [15]. Това поведение е типично за образците без цериеви добавки.

При останалите образци, цериевите съединения, като че ли, допринасят за образуване на по-висока порестост, поради което R_p притежава ниски стойности още от самото начало. Този факт изглежда изненадващ, имайки предвид че металните йони би следвало да имат благоприятен ефект върху полимеризационните процеси по-време на зол-гелния синтез. Този благоприятен ефект е обяснен от различни автори, чрез уплътняване на хибридните матрици, като се образуват метал-хелатни комплекси между отделните полимерни вериги и металните йони, както е обяснено в литературата [10 – 12].



Фигура 31. Схематично представяне на Метал – хелатен комплекс [10 – 12].

Тук следва да се спомене, че при предходни изследвания [36] беше установено, че тези цериеви соли силно променят рН на средата при разтварянето си. Подобно понижаване на рН на средата при добавянето на цериевите соли към зол-гелните системи, може да доведе до ускоряване на хидролизния процес, което води до по пълна хидролиза и следователно в съответните гелове, има много по-малко наличие на органични радикали, от колкото при отсъствие на цериева сол. Следва да се спомене, че хибридните покрития са продукт на непълна хидролиза, и хидролизно-полимеризационните процеси протичат в различна степен, в зависимост от рН на средата, както е показано на Фигурата по-долу:

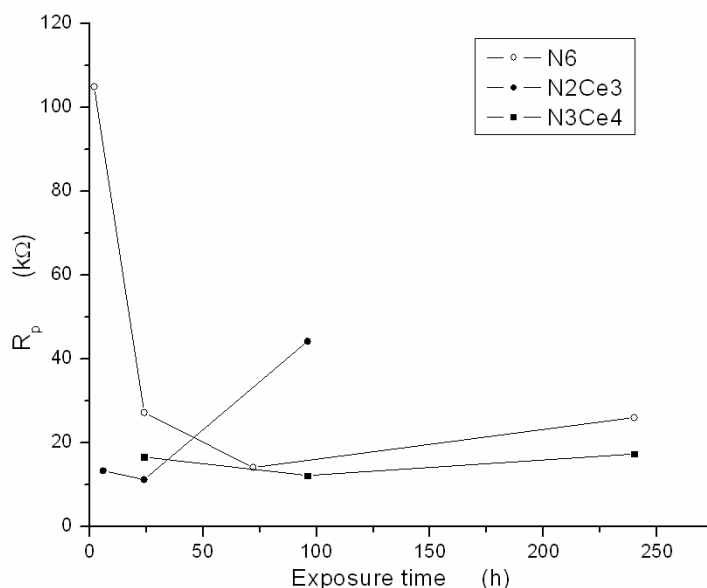


Фигура 32. Схематично представяне на хибридно покритие, съгласно представите на Bierwagen [37].

Така, наличието на цериеви соли води до понижаване на рН, което води до ускоряване на хидролизния процес.

В следствие на това ускоряване, хидролизата протича в по-пълна степен. Така, получените хибридни матрици съдържат по-малко органични радикали, което от своя страна, понижава гъвкавостта на съответните покрития. Тези покрития имат микропукнатини, които могат да се получат, в следствие на температурната обработка, като последица от разликата в коефициента на топлинно разширение на металната подложка и съответното покритие, както е описано в [21] и както е илюстрирано на фигура.16. от теоретичната част.

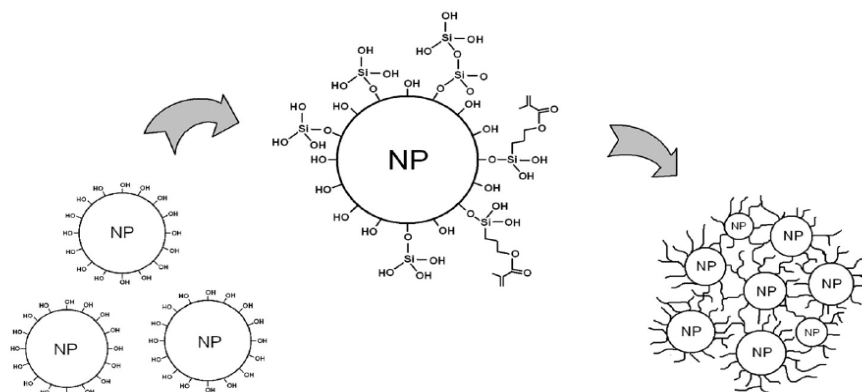
Доказателство за ниската начална стойност на поляризационно съпротивление на церий съдържащите покрития, в сравнение с референтното е показано на фигурата, по-долу.



Фигура 33. Развитие на поляризационното съпротивление на церий-съдържащи покрития N2Ce3 и N3Ce4 референтно покритие N6

Рязкото повишаване на стойността на R_p при образец N2Ce3, приготвено с добавка на $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ е доста интересно. То би могло да се тълкува, като наличие на корозионно инхибиране при използването на тази цериева сол. Този факт не се потвърждава от данните на Таблица 4, при останалите образци, приготвени с добавка на $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$, поради което не може да се твърди за недвусмислено наличие на корозионно инхибиторен ефект.

В литературата [31] съществува описание на полимеризация на силикатна зол-гелна система с предварително внедряване на твърди, прахообразни частици от SiO_2 . Така, золът полимеризира фактически из начална течна суспензия, съдържаща твърдите кварцови частици, както е показано на следващата фигура:

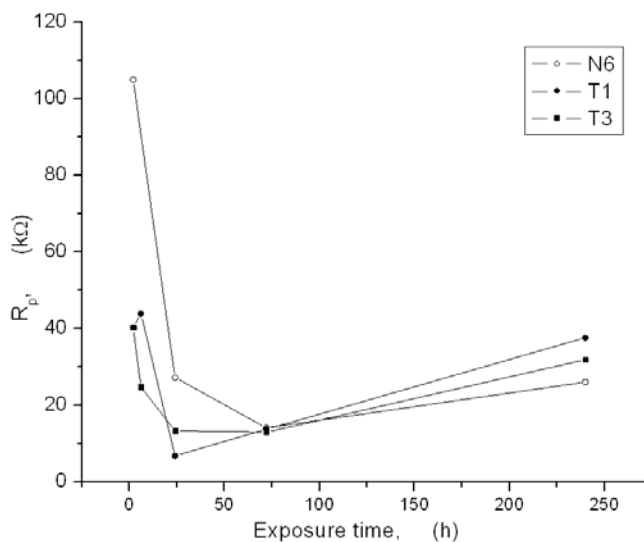


Фигура 34. Образуване на хибридна нано-композитна матрица с предварително включени твърди нано-частици в нея [31].

Авторите обясняват подобряващия ефект на въвеждането на нано-частици като армираща фаза с възможността – да се образуват водородни връзки, които да се превърнат в ковалентни връзки между хидратната обвивка на частиците и алкоксидите, по време на хидролизно-полимеризационните процеси в съответната зол-гелна система.

От друга страна, те изразяват съмнения по отношение на благотворния ефект на тези съединения, поради възможната агломерация на съответните частици.

В настоящия случай, изненадващо, влиянието на TiO_2 , като армираща фаза, оказва влошаващ ефект в противовес с очакванията. По принцип, тя следва да заздравява покритията, повишавайки тяхната механична устойчивост, а от там и тяхната издръжливост към различни агресивни корозионни среди. На фигурата по-долу, ясно личи съкращаването на времето от началния момент на излагането на образеца към корозионната среда до появата на признаци разрушаване на покритията.



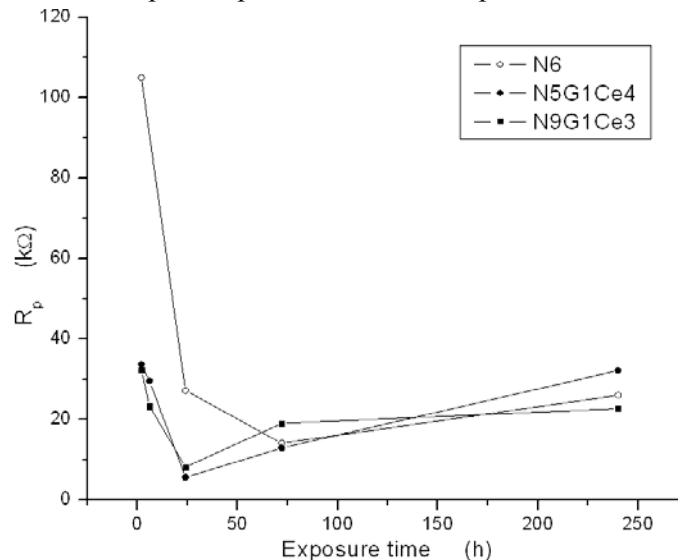
Фигура 35. Развитие на поляризационното съпротивление на покрития с армираща фаза от 1 грам (T1) и 3 грама (T3), TiO_2 и референтно покритие N6

От фигурата ясно личи, че поляризационното съпротивление достига своя минимум още в началните 24 часа и при двете композитни покрития, докато за разлика от тях, R_p на референтното покритие достига своя минимум едва след 72 часа.

Съвпадането на трите криви в една точка при седемдесет и втория час свидетелства за факта, че и трите покрития са вече разрушени и подложките са засегнати от корозия в една и съща степен. Поради отсъствието на корозионен инхибитор в покритията, последващото повишаване на стойностите на поляризационното съпротивление най-вероятно е следствие от натрупване на корозионни продукти в пукнатините на покритията.

Тъй като прахообразният материал, добавен към зол-гелната система не е с нано-размерни частици, то може да се предположи, че внасянето му по-скоро води до структурна хетерогенност с съответните покрития. Тя се засилва още повече от факта, че при нанасяне на съответните покрития бе наблюдавана агломерация на частиците в нанесените филми.

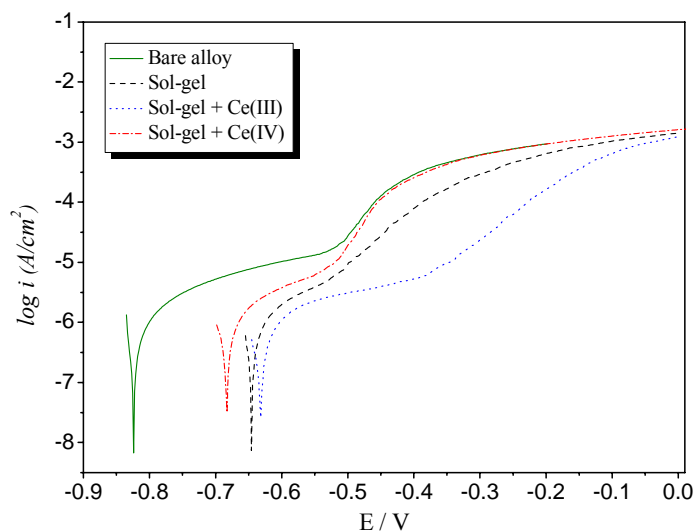
При едновременното добавяне на корозионни инхибитори и армираща фаза в покритията се наблюдават ефекти, идентични с горе-описаните. Не се наблюдават признаци на корозионно инхибиране, при нито един от образците.



Фигура 36. Развитие на поляризационното съпротивление на покрития с армираща фаза от 1 грам (T1) и 3 грама (T3), TiO_2 и референтно покритие N6

8.2. Анодни криви

От проведените поляризационни измервания, се установи, че са налични признаци на корозия още през първите 2 часа на престой в корозионната среда. Така, защитните свойства на покритията може да се считат за неудовлетворителни. Независимо от този факт, тези покрития може да намерят приложение, като основа за нанасяне на други повърхностни слоеве, подобрявайки адхезията им към металната основа. Подобно предимство на хибридните материали е описано в литературата [15, 16]. Фигурата по-долу показва анодни поляризационни криви за образци с покрития, съдържащи по един от двата корозионни инхибитора, както и референтно покритие, както и непокрита сплав.

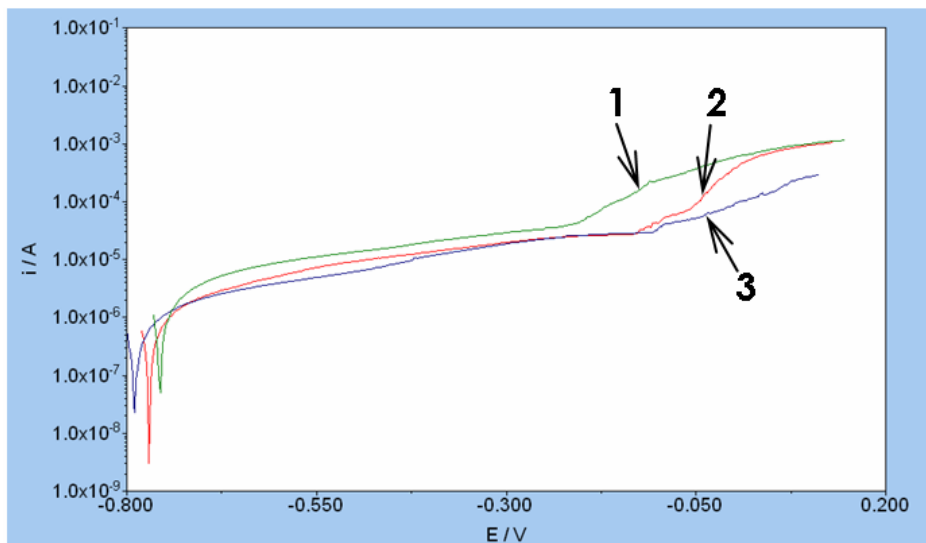


Фигура 37. Анодни поляризационни криви на образци, след два часа престой

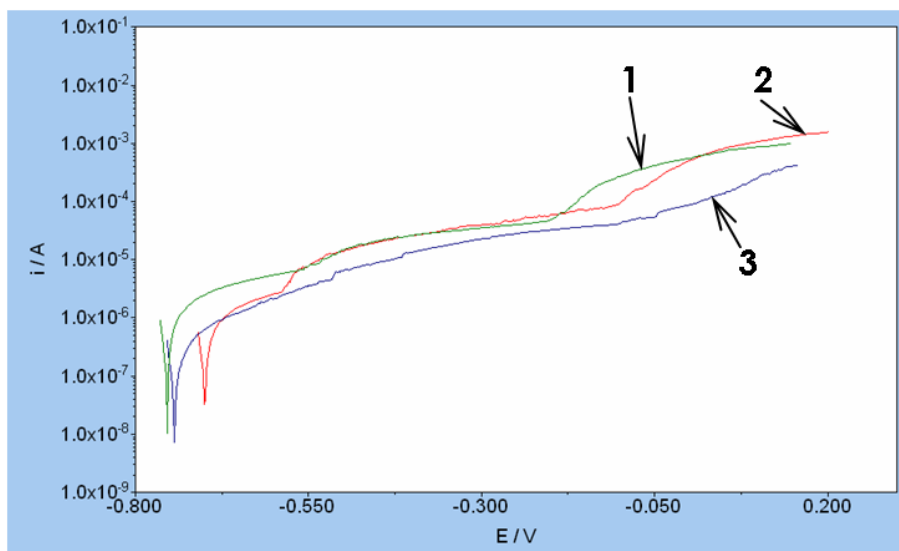
Както се вижда от фигурата, токовете плътности на анодните клонове се припокриват. Интересно е да се отбележи, че Есог и на трите покрития са отместени с на около 150 mV, спрямо тази, на непокритата сплав. Този факт може да се обясни с наличието на елементи, като Ti и Si в покритията, които влияят върху поведението на образците.

Покритието, съдържащо Ce^{3+} има относително по-добри защитни свойства, което вероятно е следствие от способността на тези иони да образуват метал-хелатни комплекси с полимерните вериги, съставляващи покритието.

Интересен е фактът, че при всичките покрития Есог се е отместил, придобивайки стойност – идентична с тази на непокритата сплав.



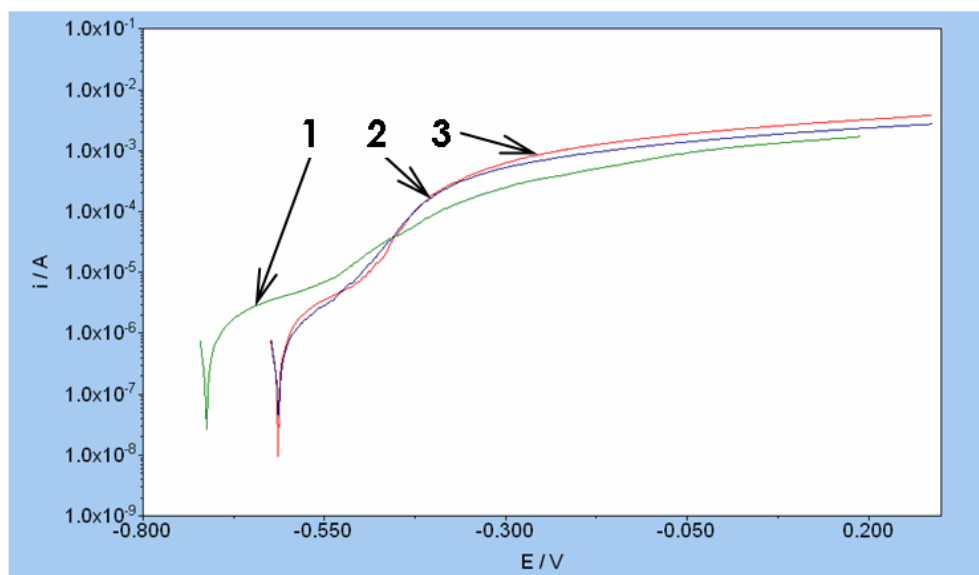
Фигура 38. Анодни поляризационни криви на образци, след 96 часа престой
1 – Покритие N3Ce4, 2 – Покритие N4, 3 – Покритие N2Ce3



**Фигура 39. Анодни поляризационни криви на образци, след 240 часа престой
1 – Покритие N6; 2 – Покритие N2Ce3; 3 – Покритие N3Ce4**

От фигура 39 се вижда, че и трите анодни поляризационни криви са относително идентични. При тях се наблюдават по две плавни стъпаловидни нараствания на токовата плътност, в различна степен, което свидетелства за настъпване на два отделни анодни процеса. Най – вероятно те са свързани с появата на питингова и интеркристалитна корозия на металните позложки.

При хибридните, композитни покрития, приготвени с добавка на TiO_2 по 1 и 3 грама към зол-гелната система.



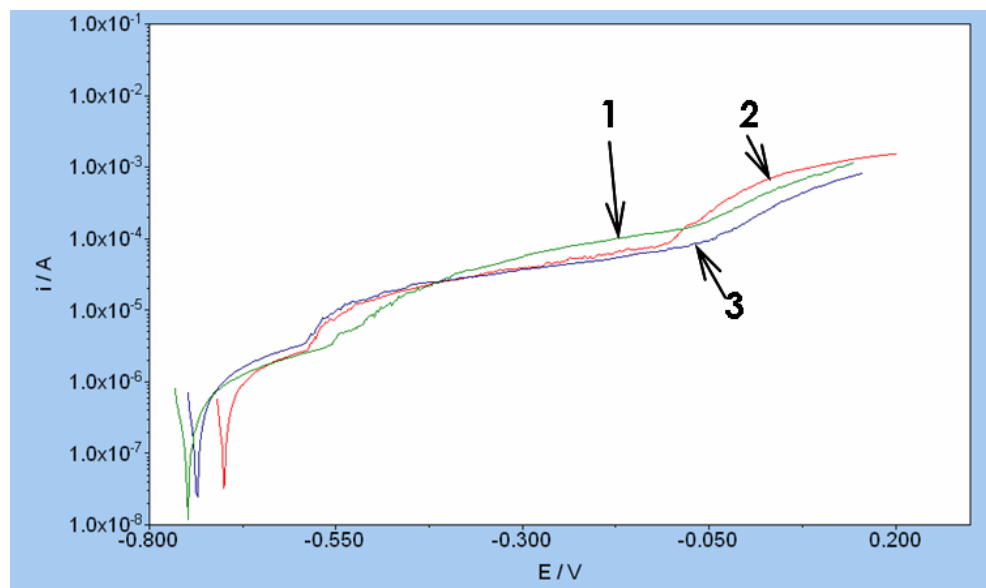
Фигура 40. Анодни поляризационни криви на хибридни композитни покрития, след 6 часа престой

1 – хибридно композитно покритие с 3 грама добавка T3; 2 - хибридно композитно покритие с 1 грам добавка T1; 3 - референтно хибридно покритие N6;

Кривите на покритията от фигура 40 са почти идентични. Единствено при кривата на покритието с 3 грама добавка $E_{\text{отг}}$ е с около 100 mV по-отрицателно.

Този факт може да се обясни с наличието на адсорбционни – десорбционни процеси, в които вземат участие хидратните обвивки на TiO_2 частици, корозионни продукти, като $Al(OH)_3$ - Cl_n и йони от корозионната среда. Имайки предвид, че не се наблюдава разлика в токовите плътности за съответните криви. Този факт означава, че гореспоменатите процеси не оказват съществено влияние на корозионните процеси, протичащи в зоната на пукнатините на покритие Т3.

След 240 часа престой кривите на всички покрития се припокриват почти идеално. Интересен е фактът, че отново се наблюдават две стъпаловидни нараствания на анодните токови плътности.



Фигура 41. Анодни поляризационни криви на хибридни композитни покрития, след 6 часа престой

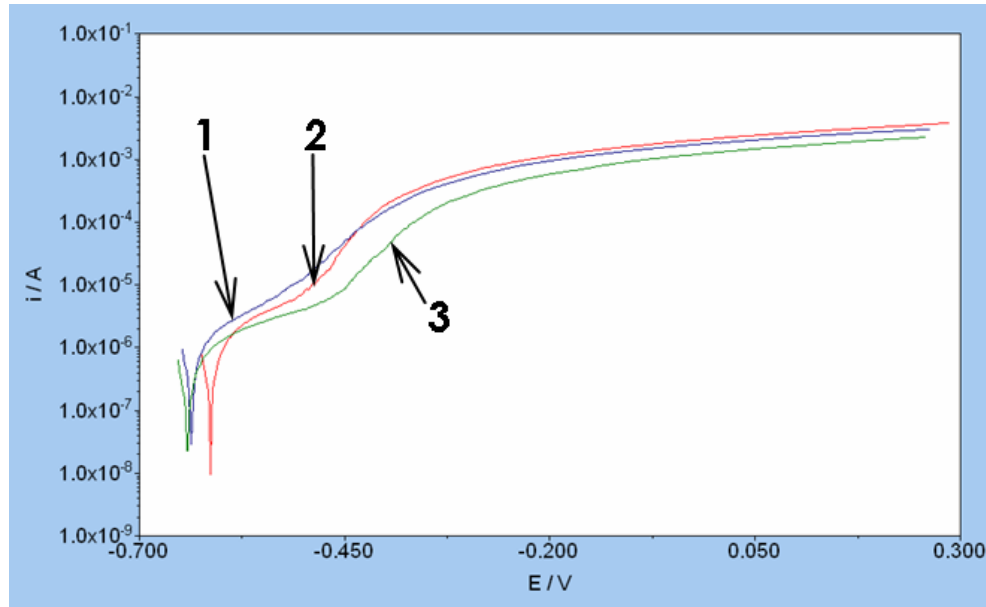
1 – хибридно композитно покритие с 3 грама добавка Т3; 2 - референтно хибридно покритие N6; 3 - хибридно композитно покритие с 1 грам добавка Т1;

Покритията с комбинирана добавка на корозионен инхибитор и твърдофазен TiO_2 , би следвало да са с най-силно изразени и подчертани различия, в сравнение с референтното покритие. При тях би следвало да се наблюдават ефекти, както като следствие от влиянието на отделните добавки върху състава, структурата, а от там – и поведението на съответните покрития, така и възможни вторични ефекти, породени от взаимодействия на съответните компоненти. Такива ефекти могат да настъпят в зол-гелната система, по време на хидролизно-полимеризационните процеси. Така, системата представлява суспензия, с твърда фаза, представена от TiO_2 – прахообразен материал и динамично променяща се течна среда, в която съответните алкоксиди претърпяват хидролизно-полимеризационни процеси, включвайки твърдите частици в образуващите се полимерни матрици. В тези условия, добавката на цериеви соли би могла да повлияе на повърхностния заряд на твърдите частици, променяйки структурата на хидратните им обвивки, причинявайки тяхната агломерация.

В допълнение, всички тези разлики в поведението на съответните покрития като следствие от разликата в техните състави и структури, би следвало да се наблюдават най-ясно в началните моменти на техните престои в корозионната среда.

В противовес с всички очаквания, и двете композитни покрития имат почти същите поляризационни криви, като референтното хибридно покритие както се вижда от фигурата по-долу.

След 240 часа престой в корозионната среда, съответните анодни поляризационни криви отново се застъпват.



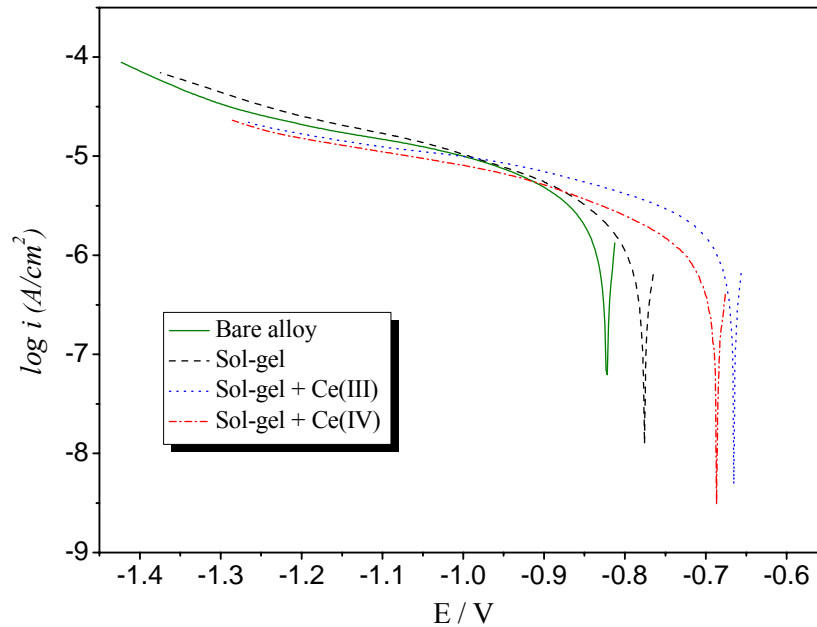
Фигура 42. Анодни поляризационни криви на хибридни композитни покрития, с добавка на корозионни инхибитори след 6 часа престой

1 – хибридно композитно покритие N5G1Ce4; 2 – референтно хибридно покритие N6; 3 – хибридно композитно покритие N9G1Ce3;

8.3. Катодни криви

Цериевите съединения са детайлно проучени и добре познати, като *катодни инхибитори*. Механизмът на тяхното катодно инхибиране, както и процесите на корозия на сплавта AA2024 са описани детайлно в литературата [2], както и в теоритичната част на настоящата дипломна работа. На кратко, в следствие на катодната реакция на кислородна редукция се получават хидроксилни йони. Те, от своя страна взаимодействат с цериевите йони, в следствие на което се получават утайки от $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и $\text{Ce}(\text{OH})_4$, предимно в областта на катодните участъци. Именно тези продукти, поради ниската си разтворимост, падат под формата на утайки върху повърхността на катодните участъци. Така, тези утайки отделят катодните участъци от корозионната среда, формирайки механична бариера между тях. Това означава, че именно *катодните поляризационни криви* биха могли да дадат най-пряка информация за инхибиторното поведение на цериевите соли.

На фигура 43 са представени катодните поляризационни криви на образци с добавка на цериеви съединения, снети в началото на престоя им в корозионната среда.



Фигура 43. Катодни поляризационни криви на хибридни композитни покрития, с добавка на корозионни инхибитори след 6 часа престой.

Както се вижда от фигурата, катодните токове и на трите криви се припокриват. Това е недвусмислено свидетелство за отсъствието на какъвто и да било инхибиторен ефект в покритията. След добавката на цериевите соли към зол-гелната матрица, те загубват своите инхибиторни способности. Негативен ефект от директната добавка на корозионен инхибитор към състава на хибридно покритие, по време на неговия синтез е описано в литературата [40]. Авторите обясняват, че директната добавка на корозионен инхибитор към състава на зол - гелната система, би могла да доведе до деактивиране на инхибитора. Това предположение се доказва при настоящата работа. Следва да се отбележи, че при предходни работи беше установено, че оптималната концентрация на тези цериеви соли директно към корозионната среда, при инхибиране на корозията именно на тази сплав е 5×10^{-5} М [36]. При добавянето на тези соли към зол-гелни системи не се наблюдава никакъв инхибиторен ефект, вероятно в следствие на деактивацията им в съответните системи.

Всички останали катодни поляризационни криви показват, че няма различия между покритията с или без добавка на корозионни инхибитори, както и TiO_2 , като армираща фаза.

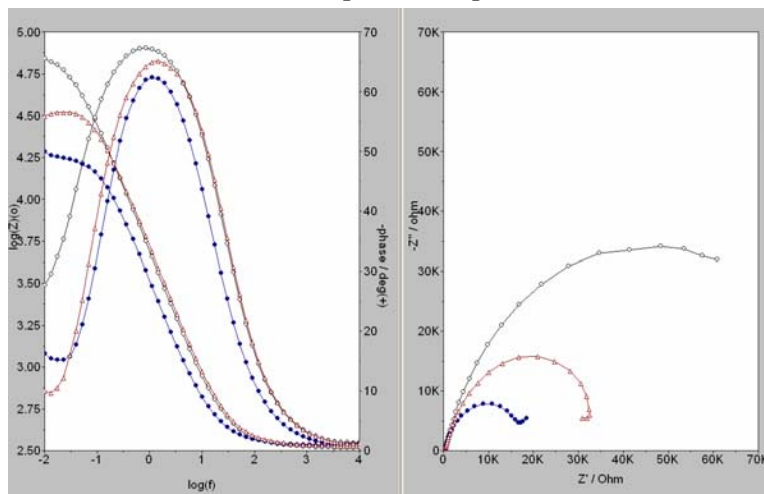
Разлики се наблюдават *само* в корозионния потенциал, но те не следват определена и ясно изразена тенденция.

8.4. Измерване на рН на корозионната среда

Стойностите на рН на корозионната среда варират от рН = 6,35, за референтния образец, до рН = 5.75, измерено за образец N9G1Ce3. Тези стойности са почти идентични, за разлика от силния киселинен ефект, който проявяват тези цериеви соли, когато се добавят директно към корозионната среда [36]. Слабите изменения в рН са допълнително косвено доказателство, че цериевите соли са претърпели химически процеси, поради което те са променили състава си.

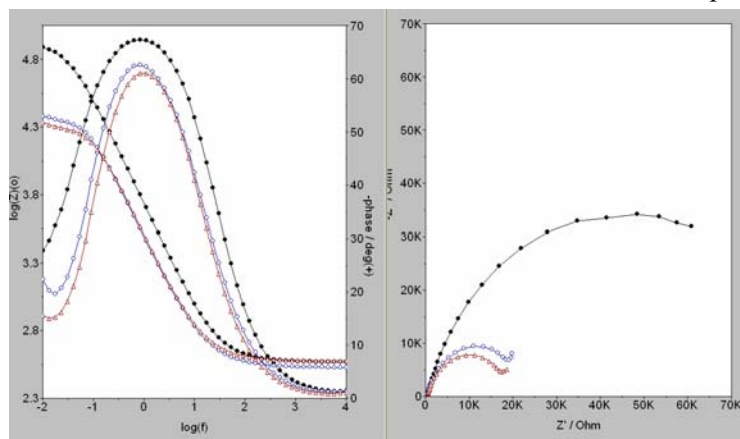
8.5.Електрохимични импедансни измервания

В началния период на престой на образците в корозионната среда (Фиг. 44) се наблюдава наличието на една, единствена време-константа, което съответства на модела на Ренделс за кородиращ метал. Спектрите са почти идентични. При образец N3Ce4, в Никвист диаграмите, стойностите както на реалната компонента, така и на имагинерната са два пъти по-големи от тези, на N2Ce3. В допълнение, логаритъмът на общия импеданс ($\log Z$) е относително по-висок, което означава, че покритието е показало относително по-добра защита от приготвеното с добавка на Ce(III) – амониев нитрат. Този факт свидетелства, че цериевите Ce(IV) йони са взаимодействали с компонентите на хибридна матрица по време на нейния синтез като са ги окислили, и се е формирала относително по-плътна хибридна матрица.



Фигура 44. ЕИ Спектри на хибридни покрития, с корозионни инхибитори след 2 часа престой
N6-черно, N2-синьо, N3-червено.

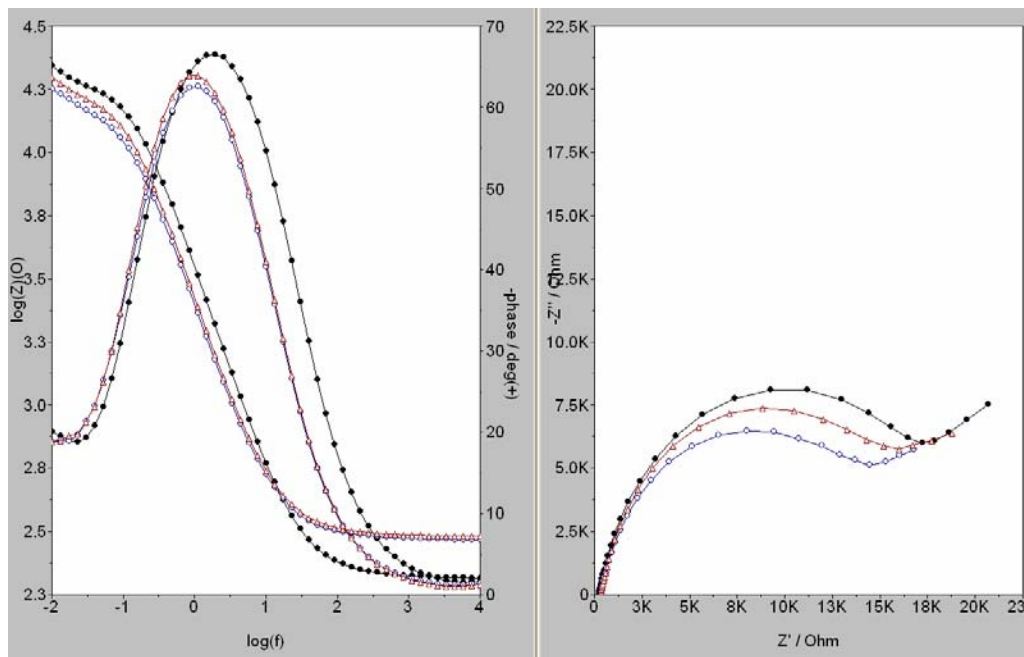
При хибридно-композитните покрития, ясно се отличава влошаващият ефект на прахообразната добавка от TiO_2 , като влошаващият ефект, изглежда да не зависи от количеството на добавката. Тя явно внася структурна хетерогенност в съответните хибридни матрици, като влошава защитните свойства на съответните покрития.



Фигура 45. Анодни поляризационни криви на хибридни покрития, с корозионни инхибитори след 2 часа престой
N6-черно, N5G1Ce4 – синьо, N9G1Ce3 – червено.

При хибридните покрития, без корозионен инхибитор се наблюдават спектри, идентични с показаните на фигура 45.

След 240 часа престой в корозионната среда, всички криви се застъпват, независимо от това, кой образци са сравнени. Този факт означава, че покритията са разрушени, и корозионните процеси протичат с относително еднаква скорост. За демонстрация на застъпването на кривите на фигура.46. е представен случаят на хибридни покрития с корозионен инхибитор. Тези спектри са избрани за да се демонстрира, както влиянието на добавката на инхибитор, така и влиянието на добавката на армираща фаза .



Фигура 46. ЕИ Спектри на хибридни покрития, с корозионни инхибитори след 240 часа престой
N6- черно, N5G1Ce4- синьо, N9G1Ce3- червено.

8.6. Моделиране при Електрохимична Импедансна Спектроскопия

За целите на електрохимичното импедансно моделиране беше приложен най-простият модел, познат като „клетка на Ренделс“ [41]. Тя се състои от паралелно свързани резистор R_p и кондензатор C_{edl} , символизиращи поляризационното съпротивление и двойният електричен слой, възникващи на фазовата граница кородиращ метал / електролит и един допълнителен резистор R_{el} , съответстващ на съпротивлението при пренос на заряди през електролита.

На таблица 5. са представени стойностите на съответните елементи, получени при моделиране със еквивалентна схема на Ранделс.

Таблица 5. Стойности на електрохимичните параметри за съответните образци, получени чрез импедансно моделиране.

Образец	Параметър							
	Rel (kΩ)	δ(%)	Rp (kΩ)	δ(%)	Q (F)	δ(%)	n (/)	δ(%)
N6	0.326	0.78	89.6	1.95	0.47.10 ⁴	0.952	0.8	0.38
N2	0.340	0.94	19.35	1.66	0.64.10 ⁴	1.69	0.8	0.66
N3	0.341	0.88	36.6	1.49	0.39.10 ⁴	1.34	0.8	0.51
T1	0.452	1.51	20.99	2.87	0.84.10 ⁴	2.11	0.8	0.94
T3	0.357	1.6	30.35	3.20	0.79.10 ⁴	2.02	0.8	0.91
N5G1Ce4	310.4	1.67	22.03	2.94	0.73.10 ⁴	2.12	0.8	0.76
N9G1Ce3	0.346	1.04	19.15	1.80	0.70.10 ⁴	1.37	0.8	0.52

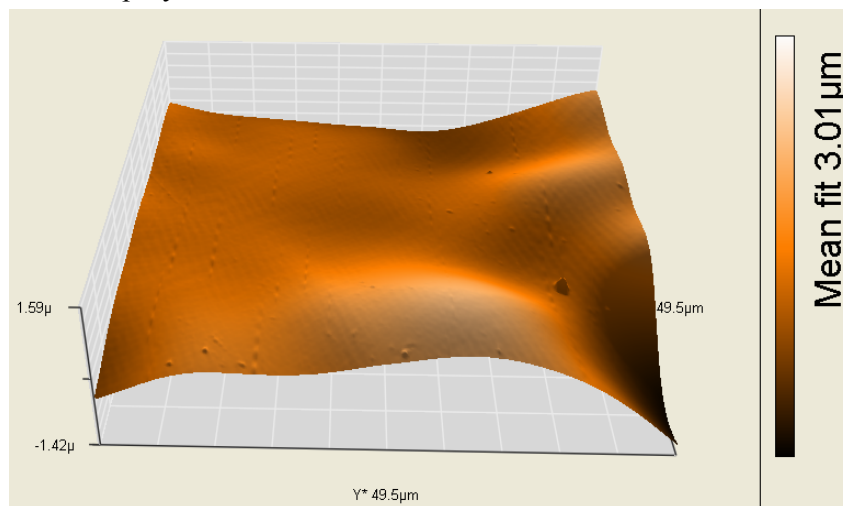
Резултатите на таблица.5 показват, че няма съществени различия между образците с добавки, по време на началния период на престой в корозионната среда. Референтният образец N6, показва около четири пъти по-висока стойност на поляризационното съпротивление, в сравнение с останалите при първите 2 часа престой в корозионната среда.

Независимо от този факт, всичките покрития показаха една и съща устойчивост във времето, както бе коментирано по-горе.

9.РЕЗУЛТАТИ ОТ МОРФОЛОГИЧНИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ:

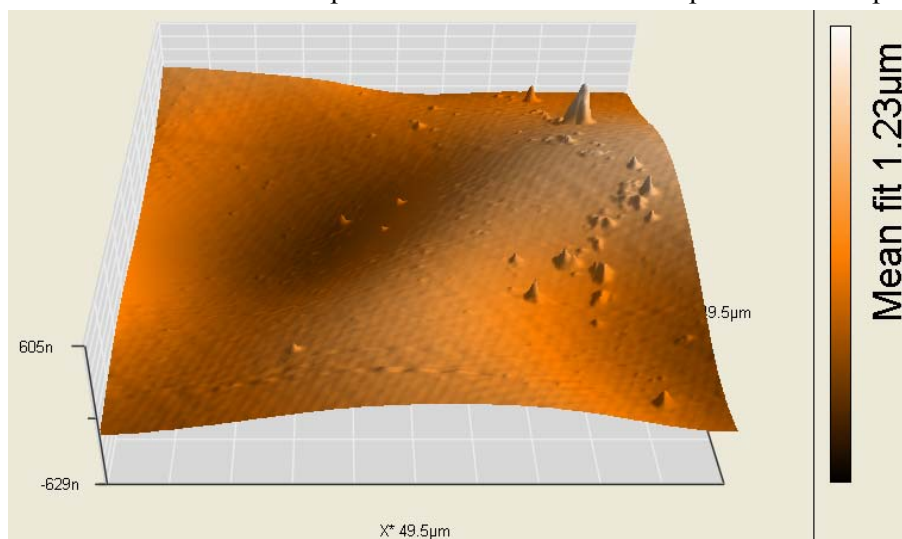
9.1. Атомно силова микроскопия:

След наблюдаване на повърхността на образците с Атомно-Силов Микроскоп беше установено, че морфологията на покритията *не следва* тази, на металните подложки. Повърхността на покритията са относително по-гладки от тази на съответните метални подложки. На фигура.47 е представена повърхността на референтно хибридно покритие N6, където се наблюдават овални, преливащи се повърхностни образувания.



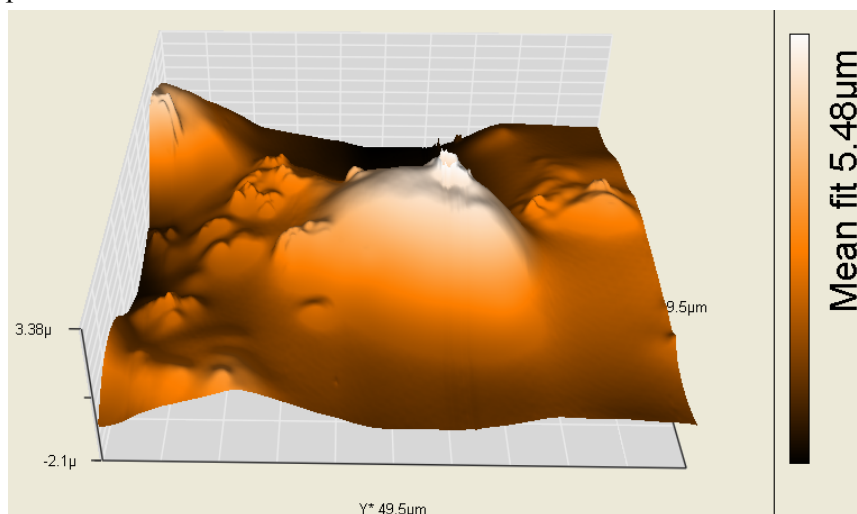
Фигура 47. Триизмерно изображение на повърхностна морфология за образец N6, получено чрез Атомно силова микроскопия.

Добавката на цериеви съединения към зол-гелните системи по време на синтеза на съответните хибридни матрици, не води до съществени промени в повърхностните морфологии на съответните покрития. Фиг. 48 показва изображение на образец N3Ce4.



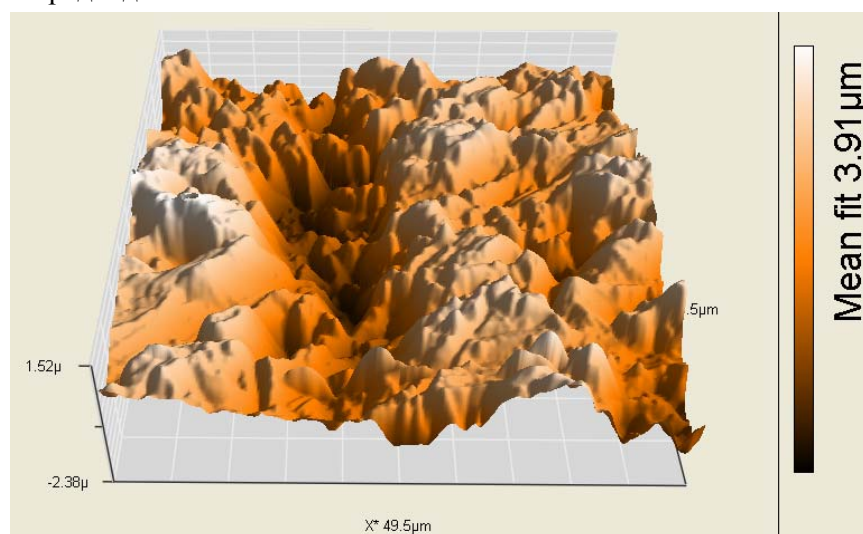
Фигура 48. Триизмерно изображение на повърхностна морфология за образец N6, получено чрез Атомно силова микроскопия.

При добавка на армираща фаза TiO_2 повърхностната морфология не се отличава съществено от тази на хибридните покрития. Но при образца с 3g от прахообразния материал, се наблюдаваха ясни агломератни струпувания, както е описано по-горе в настоящата работа. На Фигура.49 е показана повърхността на образца с покритие, приготвено с 3 грама TiO_2 ясно се отличават агломерати с различни размери, от около 2 до около 20 микрона. Тази разлика в размерите на агломератите показва, че след първична агломерация на отделните частици на прахообразния материал, настъпва вторична агломерация на първоначалните агломерати. Тя води до образуването на много по-големи от първоначалните агломерати.



Фигура 48. Триизмерно изображение на повърхностна морфология за образец T3, получено чрез Атомно силова микроскопия.

Повърхностната морфология на непокритата сплав съществено се отличава от тази на съответните покрития. Този факт означава, че покритието не повтаря морфологията на повърхността на подложката. Тази разлика се вижда при сравняване Фигура.49 с предходните.



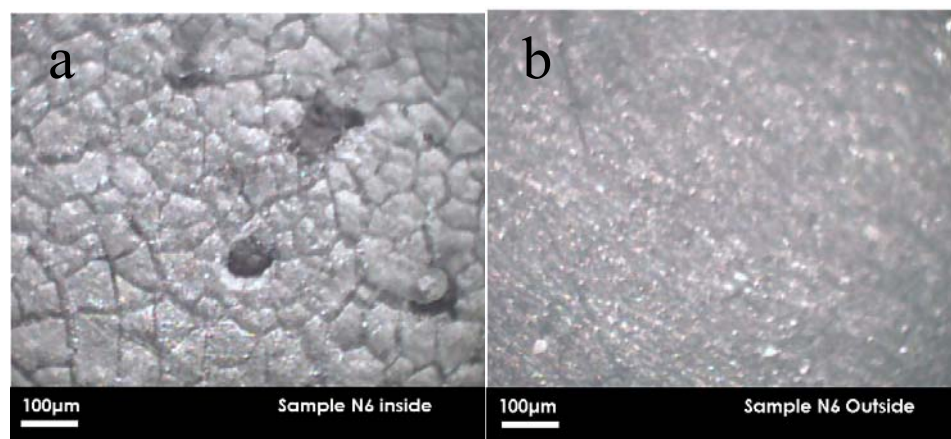
Фигура 49. Триизмерно изображение на повърхностна морфология на подложка за нанасяне на покрития, получено чрез Атомно силова микроскопия.

9.2. Оптична металографска микроскопия:

На фигура.50 а и б са представени, съответно: засегнатата и незасегнатата зони от корозионната среда за референтния образец. Както се вижда от фигурата, налична е съществена разлика между двете зони.

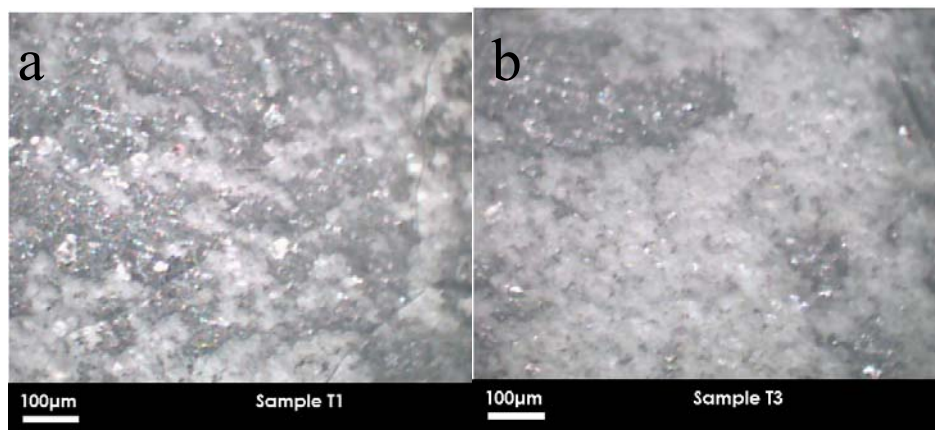
В първата покритието е силно напукано и разрушено. Интересен е и фактът, че се наблюдават ясни питингови образувания с овална форма. Вероятно, тези питингови образувания се формират точно над катодните зони, където оксидният филм е изтънен, както е описано в теоретичната част.

Изтъненият оксиден филм явно предразполага към по-лоша адхезия на покритието към подложката в тези зони. Това обяснение изглежда логично, имайки предвид представата на Желудкевич за образуването на ковалентни връзки между покритието и оксидния слой на подложката.



Фигура 50. Оптично микроскопско изображение на засегнатата (а) и незасегнатата (б) от корозионната среда зони за референтно покритие N6.

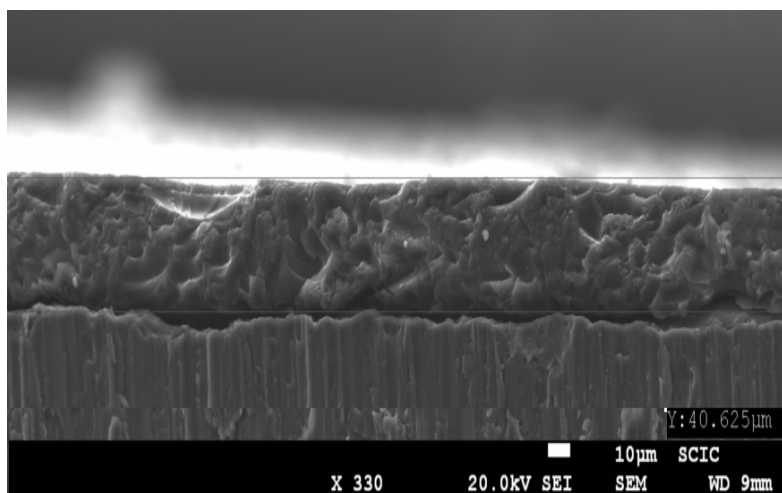
Предположенията за агломерация на прахообразния TiO_2 при хибридните композитни покрития се потвърдиха напълно от оптично-микроскопските снимки. На следващата фигура ясно се отличават белите агломерати за покрития T1 и T3.



Фигура 51. Оптични микроскопски изображения на хибридни композитни покрития T1 (а) и T3 (б)

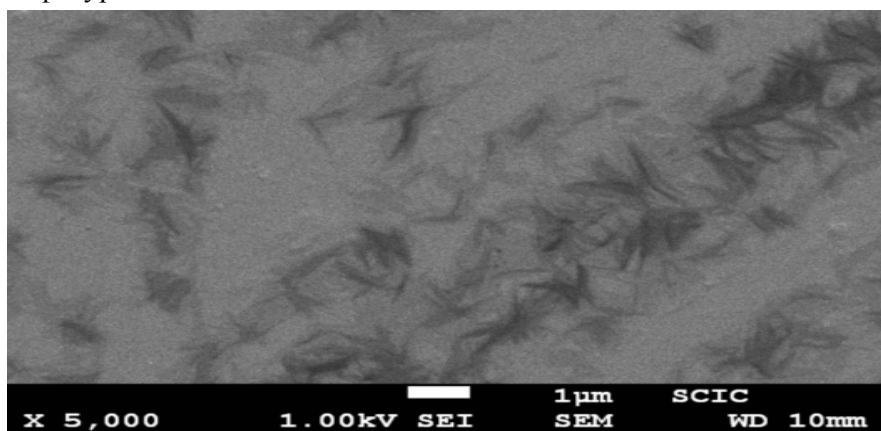
9.3. Сканираща електронна микроскопия

Бяха проведени наблюдения, чрез сканираща електронна микроскопия, както на повърхността на образците с референтно покритие така и в профил. От измерванията в профил на образците от референтната матрица се оказа че дебелината на покритията варира в относително голям порядък: от 20 – 40 микрона. Този факт означава ,че съществува ниска повтаряемост при дебелината на покритията. Тя се контролира много трудно при процеса на изтегляне на пластината от зол-гелната система, и зависи както от скоростта на изтегляне , така и от вискозитета на системата в този етап на работа. На следващата фигура е представена електронна микроскопска снимка на профил на покритие:



Фигура. 52. Профил на хибридно референтно покритие, заснет чрез SEM.

На снимките на повърхността на хибридни покрития, приготвени с органична добавка се забелязват звездообразни образувания, които вероятно се състоят от органичното вещество (полиетилен-гликол). Пример за подобно образование е даден на следващата фигура .53.



Фигура.53. Повърхностно изображение на референтно покритие.

Само образците с органична добавка се оказаха без пукнатини. Явно полиетилен гликолът образува буферни зони с висока гъвкавост, позволявайки компенсация на разликите в термичното разширение на металната подложка по време на сушенето. Това заключение е в съответствие с [15, 21].

10. Изводи и заключения

От настоящата работа може да се направят следните заключения:

1. При предварителните синтеси се установи, че само съставът: ТВОТ : GPTMS 1:2 с добавка на полиетилен-гликол дава покрития с добра адхезия към подложката и без пукнатини. По нататък този резултат послужи като основа за разработване на последващите покрития с добавка на корозионен инхибитор или армираща фаза.
2. Само образците с органична добавка се оказаха без пукнатини. Явно полиетилен гликолът образува буферни зони с висока гъвкавост, позволявайки компенсация на разликите в термичното разширение на металната подложка по време на сушенето.
3. При електрохимичните изпитания се установи, че покритията като цяло не притежават задоволителна устойчивост спрямо корозионната среда.
4. Токовете плътности на катодните поляризационни криви съвпадат напълно. Този факт, бе обяснен при оптичните микроскопски снимки, при които се вижда, че питинги се наблюдават над интерметалните включения, които нямат добро покритие от оксиден филм. Тези интерметални включения са описани като катодни участъци. Явно покритията претърпяват първоначално разрушаване именно в тези зони.
5. Цериевите соли, прибавени към зол-гелната система по време на синтеза на съответните хибридни покрития се деактивират, вероятно поради участието им в химични реакции с останалите компоненти на системите.
6. Слабите изменения в рН са допълнително косвено доказателство, че цериевите соли са претърпели химически процеси, поради което те са променили състава си.
7. При Атомно-Силовата Микроскопия се установи, че повърхността на покритията не следва тази, на подложките. Вероятно при отлагане на покритията, съответната зол-гелна система притежава достатъчно висок вискозитет, който осигурява ламинарно течение на съответната зол-гелна система по време на отлагането и чрез метод на потапяне.
8. Отново при Атомно-Силовата Микроскопия се установи, че покритието с 3 грама добавка на TiO_2 претърпява първична и вторична агломерации, което води до големи разлики в размерите на съответните агломерати.
9. От електронно микроскопските снимки беше установено, че съществува ниска повтаряемост при дебелината на покритията. Тя се контролира много трудно при процеса на изтегляне на пластината от зол-гелната система, и зависи както от скоростта на изтегляне, така и от вискозитета на системата в този етап.
10. При настоящата изследователска работа се получиха покрития с добра адхезия към подложката и липса на видими дефекти. Тези покрития както и резултатите от настоящата работа, могат да послужат като основа за по-нататъшно осъвършенстване на методиките за прилагане на зол-гелната технология, при получаването на корозионно – защитни покрития.

11. Използвана литература:

1. E. A. Starke, J. T. Staley, *Progress in Aerospace Science* 32 (1996) 131.
2. K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, S. V. Lamaka, M.G. S. Ferreira, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5515.
3. P. Camperstini, H. Terryn, A. Hovestad, J. H. De Wit, *Surf. Coat. Tech.* 176 (2004) 365.
4. M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak, M.G. S. Ferreira, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3368.
5. I. T. E. Fonseca, N. Lima, J. A. Rodrigues, M. I. S. Pereira, J. C. S. Salvado, M. G. S. Ferreira, *Electrochem. Comm.* 4 (2002) 353.
6. P. Camperstini, E. P. M. van Westing, H. W. Van Rooijen, J. H. De Wit, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1853.
7. - AIRBUS A380, *Airplane characteristics, Issue 30.03.05 (2005)*, свободен достъп чрез www.content.airbusworld.com/SITES/Technical.../AC_A380.pdf
8. A. Boag, A.E. Hughes, A. M. Glenn, T. H. Muster, D. McCulloch “Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles” *Corrosion science xxx*, (2010), xxx IN PRESS.
9. A. E. Hughes, C. MacRae, N. Wilson, A. Torpy, T. H. Muster, A. M. Glenn, *Surf. Int. Anal.* 42 (9), (2010) 334 – 338
10. S. Kozhukharov, *J. Univ. Chem. Tech. Met*, 44, 2, (2009), 143-150
11. Eloisa Cordoncillo Cordoncillo “Prreparaci’ on de vidrios basados en una matriz de silice con procesado sol-gel, aplicaci’ on a la obtenci’ on de nuevos vidrios ‘opticos de cinc y cadmio” *Doctoral thesis Castellon (Spain) 1995*, pp. 16.
12. E. Purificación , J. Carda Castelló and E. Cordoncillo “Ceramic pigments and enamels” ed. “Faenza Editrice Iberica” *Castellón 2001*; p.252-255, 280 ISBN 84-87683-19-3 (Spanish).
13. B. Samuneva, V. Kozhukharov, C. Trapalis “Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings Part I Preparation and structure” *Jour. Mat. Sci.* 28 (9), (1993) 2353 – 2360
14. K-H Haas and K. Rose “Hybrid inorganic/organic polymers with nanoscale building blocks: precursors, processing, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5, 2003, 47-52
15. M. L. Zheludkevich, I. M Salvado, M. G. S. Ferreira “Sol-gel coatings for corrosion protection of metals” *J. Mater. Chem.*, 15, (2005) 5099–5111
16. G. Tsaneva, V. Kozhukharov, S. Kozhukharova, M. Ivanova, J. Gerwann, M. Schem, T. Schmidt, “Functional nanocomposite coatings for corrosion protection of aluminium alloy and steel”, *Journal of the University of Chemical Technologies and Metallurgy* 43 (2) (2008) 231 - 238
17. V. Palavinel, Y. Huang, and W. van Ooij “Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in 0.5 M NaCl solutioin” *Progress in Organic Coatings* 53 (2005) 153 – 168
18. A. Frignani, F. Zucchi, G. Trabanelli and V. Grassi, “Protective action towards aluminium corrosion by silanes with long aliphatic chain” *Corrosion Science* 48 (2006) 2258 - 2273
19. F. Zamborini and R. Crooks, *Langmuir* 14 (1998) 3279
20. Zhao X-M, J. Wilbur and G. Whitesides , *Langmuir* 12 (1996) 3257
21. R. S. Witt, *Jour. Electrochem. Soc.* 114 (1987) pp. 848 – 855

22. Z.Liu, Z. Jin, X. Liu, Y.Fu and G. Liu, "Fabrication of orderd TiO2 porous Thin Film by Sol-Dipping PS Template Method" *J. Sol-Gel Science & Technology* 38 (2006) 73 – 78
23. L. Stephenson and Kumar A. "Technology Demonstration of Self-Healing Coatings for In-Place Management of Lead-Based Paint Hazards" *US Army Corporation of Engineers-Engineer Research and Development Center; December 2003, p. 5 - 6.*
24. EU Directive 2002/95/EC "Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment" (*RoHS directive 2002*), *достъп чрез www.broadcom.com/docs/ u www.chem.agilent.com/*
25. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Official Journal of the European Communities L 23, 26.1.2005, p. 3–16, Special edition in Bulgarian: Chapter 15 Volume 13 P. 124 - 137*
26. Gusmano G. and Montesperelli G., "Zircornia primers for corrosion resistant coatings", *Surface and Coatings Technology, 201 (2007) 5822-5828.*
27. M. Zheludkevich, R. Serra, M. Montemor and M Ferreira., Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors, *Electrochem. Commun. 7 (2005) 836*
28. S. Lamaka, M. Zheludkevich, K. Yasakau, R. Serra, S.K. Poznyak and M. Ferreira, *Progress in Organic Coatings* 58, 2007, 127–135.
29. M. L. Zheludkevich R. Serra, M. F. Montemor, K. A. Yasakau I. M. Miranda Salvado, M. G. S. Ferreira "Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance" *Electrochimica Acta 51 (2005) 208 - 217*
30. P. Suegama, H. de Melo, A. Benedetti, I. Aoki, "Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties" *Electrochimica Acta 54 (2009) 2655–2662*
31. S. Lamakaa, M. Zheludkevich, K. Yasakau, R. Serra, S. Poznyak and M. Ferreira "Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability" *Progress in Organic Coatings* 58 (2007) 127– 135
32. A.Aldykiewicz, A. Davenport and H. Issacs, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 147 – 155
33. N. Voevodin, N. Grebash, W. Soto, F. Arnold and M. Donley "Potentiodynamic evaluation of Sol-Gel Coatings with inorganic inhibitors" *Surf. Coat. Tech.* 140 (2001) 24 – 28
34. M. L. Zheludkevich, M.F. Montemor, I. M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira; *Electrochimistry communications* 7 (2005) 836 - 840
35. M. L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K. A. Yasakau, I. M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira; *Electrochimica Acta 51 (2) (2005) 208 - 217*
36. E. A. Matter, S. Kozhukharov, M. Machkova, V. Kozhukharov " Electrochemical studies on the corrosion inhibition of AA2024 aluminiumalloy by rare earth ammonium nitrates in 3.5 % NaCl solutions" *Proceed. 9th European Symposium on Electrochemical Engineering (9th ESEE) 19 – 23 June 2011, Chania Greece*
37. D. Wang, G.P. Bierwagen "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection" *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 327-338 (*фиг.32*)
38. N. Rosero-Navarro, S. Pellice, Y. Castro, M. Aparicio and A. Durán "Improved corrosion resistance of AA2024 alloys through hybrid organic-inorganic sol-gel coatings produced from sols with controlled polymerisation" *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1897–1903

39. S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, M. Wittmar, M. Schem, M. Aslan, H. Caparrotti, M. Veith "Protective abilities of nanocomposite coatings containing Al₂O₃ nano-particles loaded by CeCl₃" *Progress in Organic Coatings* Volume 71, Issue 2, June 2011, Pages 198-205
40. Zheludkevich M., Serra R., Montemor M., and Ferreira M., "Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors", *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 836
41. Joao Fernandez "Brief lecture course on Impedance Spectroscopy" *Workshop – 6-7 of November; 2008 Lisbon (Portugal)*, page 32

