

Comprehensive Electrochemical Evaluation of Protective Coatings Properties by Sol-Gel Route for Stainless Steel Corrosion

Mohammed Hussein J. Al –Atia
Ministry of science and technology/Baghdad
Email:mohammed57online@yahoo.com

Received on: 14/12/2011 & Accepted on: 4/10/2012

ABSTRACT

Sol gel nano ceramic coatings have been applied on stainless steel to develop their biological characteristics and increase resistance to corrosion and wear. In this work nine electrochemical parameters were calculated, adopted to set a comprehensive evaluation map for protective properties of the coatings obtained based on occurrence degree of cracks, porosity, general and localized corrosion by using d.c. Potentiostat utilized for measuring the polarization curve in 3.5% NaCl solution at 25⁰C for a single alumina layer deposited on stainless steel specimens by the dipping technique from four solutions containing different alumina concentration 0.25, 0.26, 0.61 and 0.93 mole/liter prepared by dissolving aluminum isopropoxide in water, the coats were then heat treated to 600⁰C. The results showed the possibility of obtaining clear protective properties that facilitate the comparison between the types of thin coatings deposited on the surfaces of the stainless steel by sol gel method.

Key words: Sol-gel, Coatings, Corrosion, Thin films, Alumina, Electrochemical Polarization, Porosity.

التقييم الكهروكيميائي الشامل لخصائص الطلاء بطريقة المحلول الجلاتيني لحماية الفولاذ المقاوم للصدأ من التآكل

الخلاصة

استخدمت المحاليل الجلاتينية في ترسيب طبقة طلاء سيراميكية نانومترية على سطح الفولاذ المقاوم للصدأ بغية تطوير خصائصه البيولوجية وزيادة قابليته على مقاومة التآكل و البلي ، في هذا البحث تم احتساب تسعة متغيرات كهروكيميائية طوّعت لوضع تقييم شامل لخصائص الحماية المستحصلة على أساس مديات حصول التصدعات والفجوات والتآكل العام والموضعي من خلال قياس منحى الاستقطاب الكهروكيميائي باستخدام جهاز المجهاد الساكن بطريقة التيار المستمر في

محلول 3.5% NaCl عند 25⁰م لطبقة طلاء مفردة من الألومينا ، إذ رُسبت هذه الطبقة على نماذج من الفولاذ المقاوم للصدأ بتقنية التغطية من أربعة محاليل جلاتينية حُضرت بإذابة

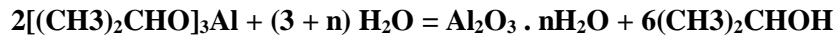
أيزوبروكسايد الألمنيوم في الماء لتحتوي على تراكيز مختلفة من الألومينا 0.25 و 0.36 و 0.61 و 0.93 مول لتر، بعدها تم معاملة الطلاء حرارياً لدرجة 600⁰م ، بينت النتائج إمكانية الحصول على خصائص حماية واضحة تسهل المقارنة بين أنواع الطلاء الرقيق المترسب على أسطح الفولاذ المقاوم للصدأ بطريقة المحلول الجلاتيني.

المقدمة

يستخدم الفولاذ المقاوم للصدأ في كثير من التطبيقات الصناعية والطبية [1-3] مع أنه يعاني من مختلف أشكال التآكل مثل النقري والإخدودي وبين الحبيبات والإجهادي وغيرها [4-6] ولغرض حماية سطحه دُرست بشكل واسع إمكانية وضع طبقة طلاء سيراميكية بطريقتين ، الأولى جافة وتشمل عملية الترسيب من الحالة البخارية كيميائياً "Chemical vapor deposition" وفيزيائياً "Physical vapor deposition" والرش بالبلازما Plasma spraying [7-11] ، أما الطريقة الثانية فتكون رطبة وتنفذ بصورة رئيسية باستخدام المحاليل الجلاتينية Sol-Gel لترسيب طبقة من الألومينا [12] وغيرها من المواد السيراميكية [13] بسمك يصل إلى 200 نانومتر، هذه الطريقة تمتاز بمقاومتها للتآكل [14-18] والبلي [19] والخصائص الكهربائية العالية [20,21] وانخفاض درجة حرارة تنفيذها وقلة كلفتها ، مما جعلها من أكثر الطرق توجهاً في إنتاج طبقة طلاء واقية لسطح الفولاذ المقاوم للصدأ والأحلال محل الطرق المتسمة بالخطورة والتي لها تأثيرات بيئية مثل محاليل الطلاء بالكروم السداسي وغيرها [24-22] ، كذلك سهولة تنفيذها بتقنية الرش Spraying أو التغطية Dipping ، ولكن من الصعوبة استخدامها في إنتاج طبقة رقيقة من الطلاء بسمك يصل إلى بضعة مايكرومترات عندها يُلجأ إلى إضافة مسحوق سيراميكي كمادة مالئة Filler materials [12] أو إضافة المواد الرابطة الفوسفاتية Phosphate binder [19] أو إضافة عوامل استحلاب Surfactant [25] لزيادة لزوجة محلول الطلاء وبالتالي زيادة سمك الطلاء المترسب لأقل من بضعة مايكرومترات أو أكثر . أن من أهم العوامل الحاكمة في عملية الطلاء بتقنية التغطية تقادم محلول الطلاء Aging of the sols ولزوجته Viscosity ومعدل سحب النموذج من المحلول Withdrawal rate والمعاملة الحرارية لطبقة الطلاء Thermal treatment [26] وخصائص ترطيب السطح Wetting properties [27] ودالة الحموضة PH [12] وتركيز المواد السيراميكية في المحلول ، هذا العامل لم يلقى دراسة وافية بالرغم من أن أحدث الدراسات أشارت للتوصل إلى تحضير المحاليل الجلاتينية القابلة للتخفيف بالماء بأي نسبة [28,29] . في هذه الورقة يتم عرض تقييم شامل للسلوك الكهروكيميائي Electrochemical evaluation لمدى الحماية التي توفرها طبقة طلاء الألومينا المترسبة على سطح الفولاذ المقاوم للصدأ بطريقة المحلول الجلاتيني Sol-gel route بدلالة تركيز الألومينا في المحلول ومقارنتها مع نموذج الفولاذ قبل الطلاء من خلال تسعة معطيات تُستحصل من منحنى الاستقطاب Polarisation curve باستخدام جهاز المجهاد الساكن Potentiostat ، إذ إن التقييم التقليدي المتعارف عليه يُبنى فقط على مقدار معدل التآكل العام المحسوب من قيمة تيار التآكل عند نقطة تقاطع مستقيمي تافل الأنودي والكاثودي والذنان يُجتهد في رسمهما يدوياً على أصل منحنى الاستقطاب مما يجعل دقة النتائج المستحصلة محدودة .

التجربة

تم تحضير المحلول الجلاتيني بإضافة 25.5 غم من مسحوق أيزوبروبوكسايد الألمنيوم **Aluminum isopropoxide (Fluka AG, CH-9470)** تدريجياً إلى 250 مللتر من الماء المقطر الساخن بدرجة 80⁰م وخلطه بشدة عند درجة حرارة 90-95⁰م لمدة 24 ساعة مع إضافة حامض النتريك المركز لتعديل دالة حموضة المحلول pH بين 3 و 5 [12] باستخدام مسخن خلط متغير السرعة ومزود بمسيطر للحرارة حتى إتمام عملية التحلل المائي وفق التفاعل في المعادلة الآتية [30] ، عندها يكون تركيز الألومينا في محلول الطلاء 0.25 مول/لتر :



لقد تم تجزئة المحلول الناتج إلى أربعة أجزاء متساوية ، بعدها تم تركيزها بالتسخين لدرجة 80⁰م وصولاً إلى تراكيز مختلفة للألومينا بلغت 0.27 و 0.39 و 0.67 و 1.0 مول / لتر ، ولتحسين التداخل بين المحلول وسطح النموذج تم إضافة كحول البيوتانول **2-Butanol** بكمية تكافئ 10% من حجم كل محلول ليصبح تركيز الألومينا في المحاليل الأربعة على التوالي 0.25 و 0.36 و 0.61 و 0.93 مول / لتر إذ إن هذه الإضافة تعمل على التقليل من تأثير قطبية الماء العالية مقابل القطبية الواطئة لسطح النموذج المعدني وبالتالي بلوغ الترطيب الكافي لحصول طلاء بتغطية كاملة ومتجانسة **Full surface coverage** وقوة التصاق عالية [25] ، وبذلك تكون هذه المحاليل الأربعة جاهزة لترسيب طبقة طلاء فوق نماذج من الفولاذ المقاوم للصدأ (**UNSS20400**) بأبعاد 25x15x1 ملم ، هذه النماذج تم تهيئتها بجلي سطحها بورق تجليغ **Emery paper** بدرجة 600 بعدها غُسلت بالماء المقطر وجففت ثم نظفت بالكحول الأيثيلي **C₃H₅OH** لمدة نصف ساعة في حوض الموجات فوق الصوتية **Ultrasonic bath** ومن ثم طلائها بتقنية التغطيس **Dipping** إذ يُغمر النموذج لمدة دقيقتين بشكل عمودي بغية بلوغ حالة من التوازن بين السطح والمحلول [25] **Substrate-sol phase equilibrium** ، ثم يسحب بمعدل 10 ملم / دقيقة ويجفف لمدة نصف ساعة عند 80⁰م ليكون جاهزاً لأجراء المعاملة الحرارية عند 600⁰م في فرن صندوقي مبرمج لمعدل تسخين يبلغ 10⁰م / دقيقة . أجريت الفحوص الكهروكيميائية **Electrochemical tests** في خلية فحص التآكل القياسية التي احتوت على محلول **3.5%NaCl** والبلاتين كقطب الخلية الثانوي **Auxiliary platinum electrode** والكالوميل القياسي كقطب دلالة **Reference electrode(SCE)** وأستخدم جهاز المجهاد الساكن **Potentiostat** من النوع **Parstat2273** لقياس إستقطاب نماذج الفحص وإظهار المنحنى لكل طبقة طلاء تم ترسيبها من المحاليل الأربعة المحضرة بتركيز ألومينا مختلفة ثم مقارنتها مع المنحنى المستحصل لنموذج الفولاذ قبل طلائه . ولوضع تقييم شامل لمدى الحماية التي توفرها طبقة الطلاء بدلالة تركيز الألومينا في محلول الطلاء ، يتم احتساب جهد وكثافة تيار التآكل ومقاومة الاستقطاب الخطية **Liner polarization resistance** وعلاقة تافل الأنودية **Tafel slope** ونسبة الفجوات النافذة خلال طبقة الطلاء **Through-coating porosity** بطريقتين مع اختيار قيم للتيار الكاثودي عند جهد مناسب وكذلك جهد كهروكيميائي أنودي عند كثافة تيار مناسبة تقابل مدخل انكسار السلبية ، كذلك احتساب جهد الدائرة الكهروكيميائية المفتوحة بعد ساعة تعرض لمحلول الفحص للوقوف على مدى حصول التصدعات **Cracks** من عدمها في طبقة الطلاء نتيجة التعامل الحراري بغية عمل مقارنة لقابلية طبقة الطلاء بأنواعها المختلفة في الحماية من التآكل الموضعي .

النتائج والمناقشة

خصائص الحماية بدلالة جهد وتيار التآكل:

أن مقارنة قيم جهد التآكل E_{corr} المستحصلة من تجربة تعريض جميع نماذج الفحص لمحلول $3.5\%NaCl$ لمدة ساعة واحدة بدرجة حرارة $25^{\circ}C$ في دائرة مفتوحة **Open circuit potential** تُظهر وكما يبينها الشكل رقم (1) حصول زيادة في قيم جهد التآكل تصل لحدود $+75$ ملي فولت مقابل زيادة تركيز الألومينا في محلول الطلاء من 0.25 لغاية 0.93 مول / لتر ، هذه الزيادة في جهد التآكل يمكن اعتبارها نتيجة لانخفاض حجم وكمية التصدعات المتولدة في طبقة الطلاء نتيجة التعامل الحراري وبالتالي تحسن أدائها في الحماية من التآكل ، فمن المعروف أن ارتفاع النسبة بين المساحة المتاحة للتفاعل الكاثودي إلى الأنودي والتي يسببها إنحسار التصدعات يؤدي إلى زيادة الجهد الكهروكيميائي للتآكل [31] هذه الزيادة في الجهد قد تكون ملحوظة لمقدار أقل من $+100$ ملي فولت [32] وقد تصل لحدود $+250$ ملي فولت [25] كما في حالة تجربة الطلاء السيراميكي متعدد الطبقات وبأنواع مختلفة وتبعاً لعلاقة تغيّر نضعها كالآتي:

$$(A_c / A_a) a E_{corr} \dots (1)$$

حيث أن A_c مساحة التفاعل الكاثودي ، A_a مساحة المعدن الظاهر من خلال التصدعات والشقوق في طبقة الطلاء و E_{corr} جهد التآكل ، إلا أن زيادة تركيز الألومينا في محلول الطلاء والمعاملة الحرارية لطبقة الطلاء بعد ترسيبها على سطح النماذج نتج عنهما أمرين ، الأول: تغير واضح في جهد التآكل بالمقارنة مع الفولاذ قبل عملية طلاؤه حيث بلغت هذه الزيادة وكما يبينها الشكل رقم (1) حدود 200 ملي فولت لتؤثر مدى فعالية الطلاء في تحسين أداء الفولاذ لمقاومة التآكل ، والأمر الثاني: انخفاض كثافة تيار التآكل المستحصل من منحني الاستقطاب بمقدار ثلاثة مرات عما كان عليه الفولاذ قبل عملية الطلاء ، هذه الدالة يوضحها الشكل رقم (2) ، ومن جهة أخرى ، فإن جهد التآكل المقابل لكثافة تيار التآكل المستحصل من منحنيات إستقطاب جميع نماذج الفحص والذي يبينها الشكل رقم (3) ، أشر أيضاً زيادة ملحوظة بالمقارنة مع الفولاذ المقاوم للصدأ قبل عملية الطلاء بلغت حدود المعدل $135-178$ ملي فولت مما يُعزّد مدى الحماية التي توفرها طبقات الطلاء لسطح الفولاذ . أن ربط النتيجة المتحققة في الدالتين المبينة في الشكل (1) و (2) تُلخص أن طبقة الطلاء المترسبة من محاليل الطلاء الأربعة تقل عيوبهما التكوينية من التصدعات والفجوات مع زيادة تركيز الألومينا فيها ، هذه الزيادة تؤدي أيضاً إلى تحسن كثافة الطلاء وبالتالي بلوغ تحسن لمدى حمايتها لسطح الفولاذ ، ومما يشير لذلك تصرف منحني استقطاب الفولاذ المقاوم للصدأ ومنحنيات استقطاب طلاء الألومينا المترسب من المحاليل الجالينية بتركيز الألومينا المختلفة وكما يُظهرها الشكل رقم (3) ، إذ أن كلا من قيم التيار المستقطب الأنودي والكاثودي تنحسر مع زيادة تركيز الألومينا في محلول الطلاء مما يشير إلى تحسن عام في اتجاه الحماية من التآكل بهيئاته المختلفة.

خصائص الحماية بدلالة التآكل الموضعي (النقري) ونسبة الفجوات:

للتوصل إلى فهم سلوكية طبقة الطلاء وتقييم مدى فعاليتها في تحجيم كثافة تيار التآكل سوف نعتمد المتغيرات الكهروكيميائية التالية :

- كثافة التيار المستحصل من الجزء الكاثودي **Cathodic current density** لمنحني الاستقطاب عند الجهد الكهروكيميائي البالغ 750 - ملي فولت ($i - 750mV$) والذي نطره كقياس دال لتغير نسبة الفجوات **Porosity percent** في طبقة الطلاء وللاعتبارات التالية :

◀ من خلال معاينة الجزء الكاثودي لمنحنيات الاستقطاب **Cathodic polarization** المستحصلة لجميع النماذج المبينة في الشكل رقم (3) نجد أن المعدل الحسابي التقريبي للجزء الخطي من المنحى يبلغ عند حدود -750 ملي فولت وهذا يتفق مع السلوك العام لإستقطاب الفولاذ المقاوم للصدأ في المحاليل الملحية [34,33,25].

◀ حسب نظرية الجهد المختلط **Mixed potential theory** [35] فإن كلا من التفاعلات الأنودية والكاثودية تُعامل كتفاعلين منفصلين وأن جميع الألكترونات المتحررة من التفاعل الأنودي على سطح الفولاذ تُستهلك بالكامل في التفاعل الكاثودي والذي تكون عنده عملية انتقال كتلة الأوكسجين وأيونات الكلورايد المذابة في محلول الفحص الملحي المستخدم في التجربة عبر طبقة الطلاء وصولاً إلى سطح الفولاذ الخطوة المحددة الرئيسية الأبطأ لمدى حصول هذا التفاعل **Rate determining step** ، فكما كانت طبقة الطلاء كثيفة وقليلة الفجوات المتصلة خلالها **Connected or passing through pores** ، كلما كان معدل التفاعل الكاثودي محدود وبالتالي تُثبط عملية التآكل تبعاً لهذه المحدودية ، وبالعكس إذا كانت طبقة الطلاء عالية الفجوات فهذا يُسهل لعملية انتقال الكتلة أن تتم ببسر وبالتالي تكون درجة حمايتها لسطح الفولاذ أقل ، وهكذا نستطيع المفاضلة بين أنواع وطبيعة الطلاء المستخدم في حماية السطوح المعدنية معتمدين على دالة تغير معدل قيم كثافة التيار الكاثودي لمنحنيات الاستقطاب المستحصلة من التجربة لكل حالة طلاء ، وقد بينا هذه الدالة في الشكل رقم (4) والتي تُظهر أن طبقة الطلاء المترسبة من المحلول الحاوي على تركيز 0.61% مول/لتر ألومينا يمتاز بكونه الأكتف وأقل نسبة فجوات وبالتالي يُظهر أفضل حماية لسطح الفولاذ .

• مراجعة الشكل رقم (3) تُظهر أن الجهد الكهروكيميائي الأنودي المستقطب المقابل لكثافة تيار أنودي مقداره $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($E_{20\mu\text{A}/\text{cm}^2}$) يمثل معدل أدنى جهد لشروع التآكل الموضوعي المتمثل غالباً بالنوع النقري **Pitting potential** والذي يحدث عادة في المحيطات الحاوية على أيونات الكلورايد مثل محلول الفحص المستخدم في التجربة ، هذا النوع من التآكل لا يحدث بوجود الطلاء إلا عند الإستقطاب العالي للجهد الكهروكيميائي فكما بلغ هذا الجهد قيمة أعلى قبل بلوغ جهد الانكسار **Break-down potential** كانت طبقة الطلاء أقل عيوباً وأكثر كثافة وحماية لسطح الفولاذ وبالتالي استبقاء سطح الفولاذ لمدى أكبر من الاستقطاب الأنودي عند حالة السلبية **Passivity** وهذا ما أظهره منحني إستقطاب الطلاء المترسب من المحلول بتركيز ألومينا 0.61 مول / لتر، وهكذا يتم الوقوف على ترتيب الطلاء حسب درجة أهليته في حماية سطح الفولاذ المقاوم للصدأ من التآكل الموضوعي تبعاً لتغير قيمة هذا الجهد وكما مبين في الشكل رقم (5) بعد أن تم عرض ترتيب الطلاء حسب درجة أهليته في حماية سطح الفولاذ المقاوم للصدأ تبعاً لمقدار كثافة تيار التآكل العام **General corrosion current density** كما في الشكل رقم (2).

هذين المتغيرين تُستخدم من قبل فريق بحثي بولوني [34,33,25] كمدخل لتقييم أداء الطلاء المترسب من المحاليل الجلاتينية على سطح الفولاذ المقاوم للصدأ والمقارنة بين أنواعه والوقوف على مدى فعالية تعدد طبقات الطلاء في تعضيد الحماية من التآكل وقد أُطلق عليهما بالقيم العشوائية ، ونوضح هنا أن هذا الاتجاه ليس عشوائياً الاختيار وإنما يُدرس لكل حالة بظروفها ويُفهم من أسس وتطبيقات نظرية الجهد المختلط لعملية التآكل وأسس انتقال الكتلة **Mass transfer concepts** عبر طبقة الطلاء وآليات التآكل بهيئاته المختلفة **Corrosion**

forms وأهمها العام والموضعي ونوع كلا من الطلاء ومحلول الفحص ، فعلى سبيل المثال أن مدخل كثافة تيار التنقر اعتمدت في تجربتنا 20 مايكروأمبير/سم² وفق ما أفرزته نتائج قياس الإستقطاب الأنودي لنماذج الفحص ولكن في دراسة الفريق البولوني أنف الذكر ومن خلال ظروف تجربتهم والتي اعتمدت محلول رينجر الملحي **Ringer's solution** وطلاء من نوع آخر كانت قيمة معدل كثافة هكذا تيار 2 مايكروأمبير/سم² . الشكل رقم (6) يؤشر قيم $i_{-750\text{ mV}}$ و $E_{20\mu\text{A/cm}^2}$ المستحصلة من منحنيات الإستقطاب المبينة في الشكل رقم (3) لجميع النماذج إضافة إلى نموذج الفولاذ المقاوم للصدأ قبل الطلاء . ويتبين من خلاله أن أفضل خصائص الحماية تُظهرها طبقة الطلاء التي تؤدي أقل قيمة لكثافة تيار التآكل الكاثودي (أقل نسبة فجوات) وأعلى جهد كهروكيميائي لسطح النموذج قبل الانكسار (أكثر مقاومة للتآكل الموضعي) وتحتل مساحة الزاوية العليا يسار الشكل وان أسوء خصائص الحماية تكون عندما تؤدي طبقة الطلاء أكبر قيمة لكثافة تيار التآكل الكاثودي وأقل جهد كهروكيميائي وتحتل مساحة الزاوية السفلى يمين الشكل ، لقد أفرزت النتائج الدالة في الشكل رقم (6) في أن احتواء محلول الطلاء على تركيز ألومينا 0.61% مول / لتر ينتج عنه ترسيب طبقة طلاء تؤدي أفضل حماية لسطح الفولاذ مع أن بقية التراكيز ينتج عنها أيضا طبقة طلاء تؤدي حماية بدرجة أقل ، هذا المؤشر مع مؤشر انحسار كثافة تيار التآكل i_{corr} المبين في الشكل رقم (2) يتفان في أن زيادة تركيز الألومينا في محلول الطلاء عامل مهم في ترسيب طبقة طلاء مثبطة لعملية التآكل ، هذه الزيادة تؤدي إلى ارتفاع كثافة المحلول وبالتالي لزوجته وهنا يجب الفصل مع تلك الزيادة في اللزوجة الناتجة عن تغيير دالة الحموضة **pH** أثناء عملية تحضير المحلول الجلاتيني ، حيث يُلجأ إلى تعديل اللزوجة بتغيير دالة الحموضة دون التأثير على تركيز الألومينا في المحلول ، هذا التغيير في دالة الحموضة يكون مؤثرا بشكل كبير عند بلوغ قيم أكبر من 5 ليؤدي إلى زيادة كبيرة في اللزوجة تصل غالبا إلى 800 مرة بسبب حصول تفاعلات تكثيفية متعددة **Poly condensate reaction** في المحلول [12] أو تأتي الزيادة في اللزوجة عند إضافة مساحيق معدنية للريليوم والنيكل مثلا [36] أو مساحيق سيراميكية مثل أكاسيد الألمنيوم والزركونيوم والسيلكون والفينايدوم وغيرها بدرجات نعومة مختلفة تصل إلى المعدل النانومتري وبذلك ستزداد نسبة المادة غير العضوية في المحلول لتكون خليط من هذه الإضافات اللاعضوية مع المحتوى العضوي الموجود أصلا في المحلول الجلاتيني المحضّر من أصول عضوية [12] كذلك إضافة المواد الرابطة الفوسفاتية مثل فوسفات الأستر **Phosphate ester** ليزيد من لزوجة المحلول الجلاتيني [25,19] أو تأتي الزيادة في اللزوجة أيضا بإضافة مزيد من حامض النتريك للمحلول الساخن عند تحضيره لبلوغ تصلده وتحوله إلى مادة شفافة عند تبريده لدرجة الحرارة الاعتيادية [30].

خصائص الحماية بدلالة مقاومة الاستقطاب

لتقييم طبقات الطلاء المترسبة بدلالة تركيز الألومينا في محاليل الطلاء في مدى حمايته لسطح الفولاذ نستخدم أيضا مقاومة الاستقطاب **Polarization resistance** للاستدلال بقيمتها فكلما كانت عالية فإن الحماية التي توفرها طبقة الطلاء تكون أعلى ، ولاحتماب قيم مقاومة الإستقطاب الخطية **Linear Polarization resistance** لنماذج الطلاء الأربعة ونموذج الفولاذ ، تم إستخدام النتائج المتحققة لمنحنيات الإستقطاب المبينة في الشكل (3) عند منطقة التحول من الجهد الكهروكيميائي الكاثودي إلى الأنودي أي عند قيمة الجهد E_{corr} وقيمة تيار التآكل $I_{\text{corr}} = 0$ ، حيث تم تقريب علاقة تغيير الجهد بدلالة تيار التآكل وليس كثافته لتكون خطية مستعنيين بخدمة مايكروسوفت أكسل 2003 **Microsoft excel** لاحتساب ميل هذه الدالة $E_{\text{corr}} (\Delta E / \Delta I)$ ليتمثل مقاومة الإستقطاب الخطية **Rps** لنموذج الفولاذ و **Rp** لنماذج الطلاء . الشكل رقم (7) يعرض تغيير قيمها بدلالة تركيز الألومينا في محلول الطلاء ويبين أن درجة الحماية التي توفرها طبقة

الطلاء لسطح الفولاذ تزداد بشكل سريع لتستقر عند التركيز **0.61** مول/لتر ، هذه الزيادة في درجة الحماية إما أن تكون نتيجة لزيادة سمك طبقة الطلاء أو انخفاض نسبة الفجوات خلالها وفي كلا الحالتين هما نتاج لزيادة تركيز الأومينا في محلول الطلاء وبالتالي كثافة الطلاء المترسب ، هذه الزيادة في كثافة طبقة الطلاء تُعتبر ظاهرية **Apparent density** وأن تغيّرها يُقرأ بدلالة الكثافة الحقيقية **Real density** للأومينا المترسبة ونسبة الفجوات من خلال العلاقة التالية [37] :

$$(2) \dots \text{الكثافة الظاهرية} = \text{الكثافة الحقيقية (1- نسبة الفجوات)}$$

إن الكثافة الحقيقية لطلاء الأومينا المترسبة على سطح النماذج لم تتغير خلال التجربة ، وعليه فإن كثافة طبقة الطلاء الظاهرية ستتغير فقط مع نسبة الفجوات .

احتساب نسبة الفجوات في طبقة الطلاء :

تقع الفجوات عمليا" في ثلاثة أنواع وكما يبينها الشكل رقم (8) ، النافذة **Passing through** والمسدودة النهائية **Blind** والنوع الثالث المغلقة **Closed internal** [38] ، إذ أن النوع الذي يؤدي إلى إضعاف طبقة الطلاء في حمايتها للسطح المعدني هو النوع الأول باعتباره منفذ متصل للمحيط التآكلي يصل خلاله إلى السطح المعدني [39] وعليه فإن قيم كثافة تيار التآكل المستحصلة تقابل نوع وسعة ونسبة هذه الفجوات ولغرض احتساب هذه النسبة نضع اتجاهين لذلك معتمدين على أسس نظرية الجهد المختلط للتآكل والتي تم الإشارة إليها سابقا" **Mixed potential theory** [35] وكما يلي :

الأول : في اعتماد قيم مقاومة الاستقطاب الخطية للطلاء والفولاذ المقاوم للصدأ ، في هذه الحالة تُحسب نسبة الفجوات **P%** والتي تمثل نسبة مساحة الفجوات إلى مجموع مساحة السطح المعرض للمحيط التآكلي من خلال تطبيق العلاقة الآتية [40-42] والتي وجدنا إشارة لمصدرها يرجع إلى العام 1989 حيث استخدمت في احتساب نسبة الفجوات في الطلاء المنفذ بطريقة الترسيب الكيميائي **CVD** والفيزيائي **PVD** [43] والتي عادة يعتبر طلاء رقيق **Thin film** كالطلاء المستحصل بطريقة المحلول الجلاتيني :

$$(3) \dots P\% = (R_{Ps}/R_p) \times 10^{-[\Delta E_{corr} / ba]}$$

إذ أن **R_p** و **R_{Ps}** مقاومة استقطاب الفولاذ المقاوم للصدأ ومقاومة استقطاب الطلاء الخطية على التوالي (الشكل رقم 7) ، **ΔE_{corr}** الفرق بين قيمة جهد التآكل للفولاذ قبل وبعد عملية الطلاء (الشكل رقم 3) ، **ba** قيمة ميل تافل **Tafel slope** وتحسب بيانيا" من معادلة مستقيم تافل الأنودي في منحى الاستقطاب الأنودي للفولاذ المقاوم للصدأ قبل الطلاء وكانت قيمة المستحصلة **0.176** ، غير إن العاملين على الطلاء بطريقة الرش الحراري وخصوصا" بالطريقة المعروفة **High velocity oxygen fuel (HVOF)** [44] والذي ينتج عنه طلاء كثيف وسميك لهم ملاحظاتهم حول استخدام هذه العلاقة لاحتساب نسبة الفجوات لكون عملية التآكل تحدث في طبقة الطلاء وعلى سطح الفولاذ معا" بسبب وجود فرق كبير في الجهد الكهروكيميائي بين السطح المعدني والمحلول التآكلي خارج الطلاء ، هذا الفرق في الجهد يُعرّف بهبوط الجهد **IR drop** ويؤسس لمقاومة حركة الأيونات خلال الفجوات المتصلة في طبقة الطلاء مما يجعل دالة احتساب الاستقطاب **η_{total}** نقرأ كالاتي [45] :

$$\eta_{\text{total}} = \eta_{\text{conc}} + \eta_{\text{act}} + IR \quad \dots (4)$$

إذ أن η_{act} الاستقطاب التنشيطي **Activation polarisation** ، η_{conc} تمثل الاستقطاب التركيزي **Concentration polarisation** ، **IR** انحدار أو انخفاض الجهد (جهد أوم) **Ohmic drop** ، وعليه فإن احتساب نسبة الفجوات سيكون ليس بدقة احتسابها للطلاء الرقيق والذي تعتمد عملية التآكل خلاله على فرضية كون المعدن الأكثر فعالية في خلية التآكل الكهروكيميائية يكون الطرف الأنودي والأقل فعالية يكون الطرف الكاثودي. الجدول رقم (1) يبين نتائج احتساب قيم **P%** من العلاقة (3) حيث يتضح أن نسبة الفجوات تقل بشكل واضح مع ازدياد مقاومة الاستقطاب الخطي لطبقة الطلاء لتبلغ **2.32%** عند أقصى قيمة لمقاومة استقطاب الطلاء الخطية **R_p** البالغة **17.58** أوم. سم² لطبقة الطلاء المترسبة من المحلول بتركيز **0.61%** مول / لتر .

الاتجاه الثاني: في اعتماد الاستقطاب الكاثودي **Cathodic polarization** لاحتساب نسبة الفجوات في طبقة الطلاء [46,25] ، إذ تُعرف نسبة الفجوات المتصلة **Through coating porosity** على أنها النسبة بين كثافة التيار الكاثودي لطبقة الطلاء وكثافة التيار للفولاذ المقاوم للصدأ بدون الطلاء في حدود معدل المنطقة الخطية للجزء الكاثودي من منحى الاستقطاب هذه المنطقة في تجربتنا ، وكما أشرنا لها سابقاً ، تكون حدود - **750** ملي فولت تقريباً وتحسب نسبة الفجوات من خلال العلاقة الآتية [25]:

$$P\% = I_1 / I_2 \times 100 \quad \dots (5)$$

إذ إن **I₁** و **I₂** كثافة التيار الكاثودي لنماذج الطلاء والفولاذ المقاوم للصدأ على التوالي عند قيمة الجهد -**750** ملي فولت وتحسب قيم **I₁** من منحنيات الاستقطاب المبينة في الشكل رقم (3) والشكل رقم (4) ، أما بالنسبة إلى قيمة **I₂** فتحسب من الشكل رقم (3) وتكون قيمته **310 (µA /cm²)** ، الجدول رقم (2) يبين نتائج احتساب قيم **P%** لنماذج الفحص بدلالة تركيز الألومينا في محلول الطلاء ، هذه النتائج لا تتفق مع القيم المستحصلة من العلاقة (3) والخاصة باعتماد مقاومة الاستقطاب الخطية في الاحتساب ولغرض المقارنة وضعنا النتيجة في نفس الجدول . إن مفهوم العلاقة (5) نعتقده شامل ويصح في الحالات التي يكون فيها وجود عالي لانحدار الجهد **IR** وموازي للمفهوم الذي أشرنا إليه في العلاقة (4) ولأجل المقارنة مع الاتجاه الأول في احتساب نسبة الفجوات في طبقة الطلاء علينا معرفة قيمة التيار الكاثودي المحدود **Limiting current density i_L** المقابل للاستقطاب الكاثودي التركيزي **Cathodic concentration polarization** هذا التوجه يجب إن يقرن بفرضية إن الاستقطاب الكاثودي هو المحرك لعملية التآكل أي أن التفاعل على سطح الفولاذ محكوم بانتقال كتلة الأيونات من المحلول عبر الفجوات المتصلة في طبقة الطلاء وان هذه الطبقة رقيقة لا تفرض إنحدار مؤثر للجهد وان مقاومة الطلاء أكبر منها للمحلول وبذلك تكون وحدها العاملة في تحديد قيمة تيار التآكل الكاثودي المستقطب المار عبرها ، ولأجل ذلك وضعنا طريقة بيانية لاحتساب قيمة هذا التيار **i_L** تتلخص في أن رسم العمود النازل من نقطة تقاطع امتداد الجزء الخطي المستقيم لمنحنى الاستقطاب الكاثودي لجميع نماذج الفحص المبينة في الشكل رقم (3) مع مستقيم تافل الأنودي يمثل الاستقطاب التركيزي وأن مقدار كثافة التيار الكاثودي عنده يمثل كثافة التيار المحدود **i_L** وعليه أعدنا صياغة العلاقة (5) مستخدمين قيمة **i_L** وليس قيمة التيار الكاثودي الكلي لتقرأ كالآتي:

$$P\% = i_L / I_2 \times 100 \quad \dots (6)$$

لقد بينت نتائج الاحتساب المبينة في الجدول رقم (2) الآتي :

- إن هناك توافقاً كبيراً بين المستحصل وفق العلاقة المصححة رقم (6) أعلاه والعلاقة (3) بلغ 92.6% ، هذا التوافق لم يتوصل إليه البحث في المصدر [25] حيث عرض فقط نتائج تطبيق العلاقة (5) وذكر إن هناك طريقة أخرى لإحتساب نسبة الفجوات تعتمد على مقاومة الإستقطاب الخطية للطلاء والفولاذ المقاوم للصدأ ولم يعرض العلاقة الرياضية بينهما ولكن إستنتج من خلال إحتساب نسبة الفجوات من خلال العلاقة (5) وقيمة مقاومة الإستقطاب الخطية إن العلاقة بينها عكسية ، كما إن البحث في المصدر [43] لم يشير إلى مضمون أو نص العلاقة (5) وأكتفى باستخدام العلاقة (3) في نتائج بحثه .
- أدنى نسبة للفجوات أظهرتها طبقة الطلاء المترسبة من المحلول الحاوي على تركيز ألومينا 0.61 مول / لتر والبالغة 2.26% (الجدول رقم 2).

الاستنتاجات

- ◀ طلاء الفولاذ المقاوم للصدأ بطبقة منفردة من الألومينا بطريقة المحلول الجلاتيني أظهر تحسين خصائصه التآكلية وانخفاض كثافة تيار التآكل المستحصل من منحني الاستقطاب بمقدار ثلاثة مرات تقريباً عما كانت عليه للفولاذ قبل عملية الطلاء .
- ◀ تركيز الألومينا في محاليل الطلاء الجلاتينية دالة غير خطية **Non linear function** لخصائص الحماية من التآكل التي توفرها طبقة الطلاء المترسبة من هذه المحاليل ، إذ أن الطبقة المترسبة من المحلول بتركيز ألومينا 0.61 مول / لتر أظهر تفوقاً ملحوظاً في الأداء من حيث قلة التصدعات والفجوات والتآكل الموضعي مقارنةً بالطلاء المترسب من المحاليل الثلاثة الأخرى المستخدمة في التجربة .
- ◀ بينت النتائج إن خارطة التقييم الكهروكيميائي الشامل الموضوعية والتي تعتمد على قياس منحنيات إستقطاب الطلاء والسطح المعدني وقراءتها لاحتساب جهد وكثافة تيار التآكل ومقاومة الاستقطاب الخطية وعلاقة تافل الأنودية والتيار الكاثودي المحدود ونسبة الفجوات النافذة خلال طبقة الطلاء مع اختيار قيم للتيار الكاثودي عند جهد مناسب وكذلك جهد كهروكيميائي أنودي عند كثافة تيار مناسبة تقابل مدخل انكسار السلبية إضافةً إلى احتساب جهد التآكل عند الدائرة الكهروكيميائية المفتوحة ، تكفي كعوامل تقييم ومقارنة شاملة للسلوك التآكلي وخصائص الحماية التي توفرها أنواع الطلاء المختلفة على أسس مديات حصول التآكل العام والموضعي والتصدعات والفجوات .

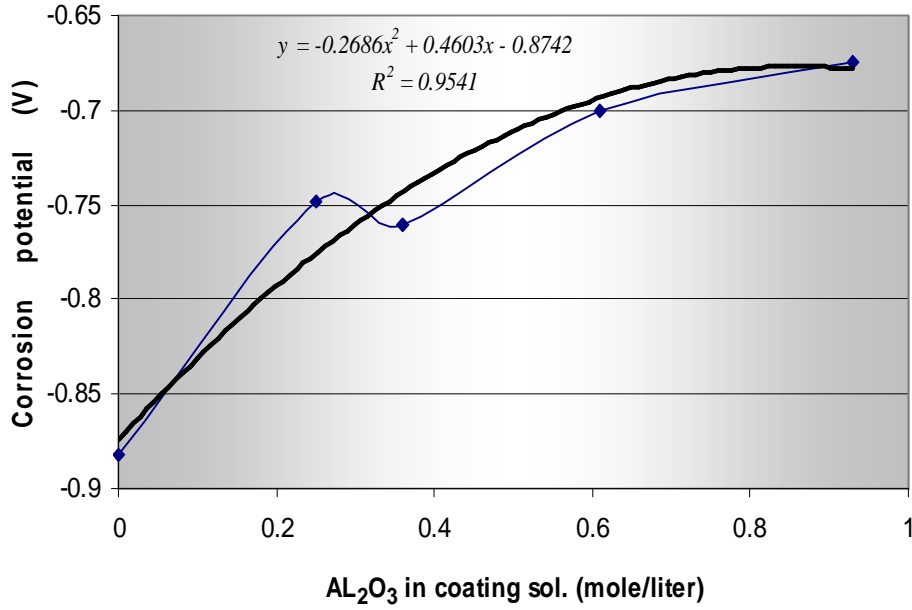
المصادر

- [1]. Shek,Lo,K.H., C.H.,Lai, J.K.L., "Recent developments in stainless steels" Materials Science and Engineering, R65, pp39–104, 2009.
- [2]. Wang, G.; Zreiqat, H., "Functional coatings or films for hard-tissue", Applications Materials, Vol.3, pp3994-4050, 2010.
- [3]. Linderback P., Areva S., Aspenberg P., Tengvall P., "Sol-gel derived titania coating with bisphosphonate enhances screw fixation in rat tibia", Journal of Biomedical Materials Research, Vol.94A, Issue 2, pp389–395, 2010.
- [4]. Garner A., "2010 Frank Newman Speller Award Lecture: Identifying the critical damage mechanism", Corrosion, Vol.67, Issue 6,

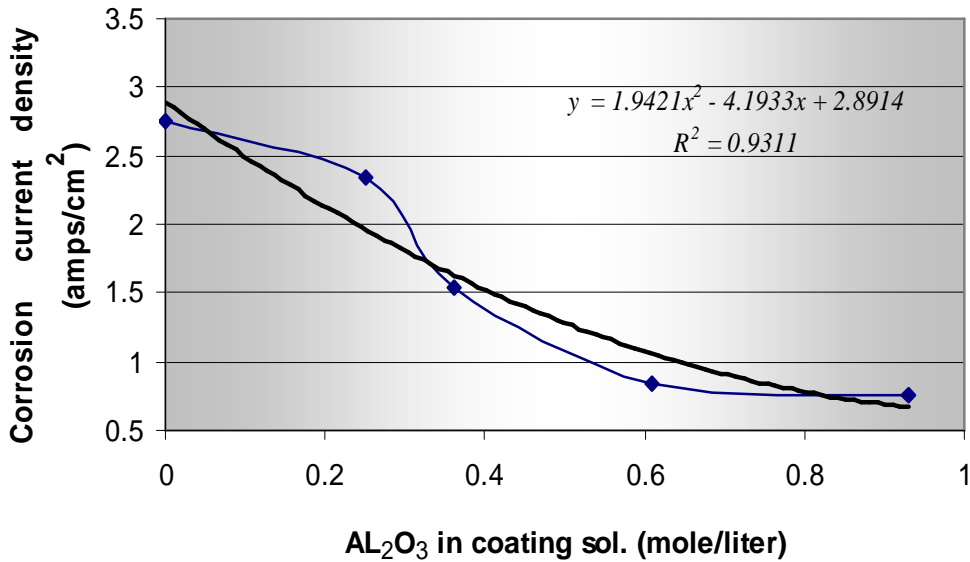
- Corrosion science, 2011.
- [5]. Shreir L.L., "Corrosion", Vol.1, Newnes-Butterworths, London, 2nd ed., pp8:47, 1976.
- [6]. Xiaofei Y., Shenhao C., Ying L. and Fengfeng R., "A study of intergranular corrosion of austenitic stainless steel by electrochemical potentiodynamic reactivation, electron back-scattering diffraction and cellular automaton", Corrosion Science, Vol.52, Issue 6, pp1939-1947, 2010.
- [7]. Mahan, F., John, E., "Physical vapor deposition of thin films", New York, John Wiley & Sons., 2010.
- [8]. Dumitrescu, L., and Maury, F., "Al₂O₃ coatings on stainless steel from Al metal-organic chemical vapor deposition and thermal treatments", Surface and Coatings Technology, Vol.125, Issues 1-3, pp419-423, 2000.
- [9]. Yu Y., Akihiko I., Rong, T. and Takashi, G., "Low-temperature deposition of α -Al₂O₃ films by laser chemical vapor deposition using a diode laser", Applied Surface Science, Vol.256, Issue 12, pp3906-3911, 2010.
- [10]. Muhsin, A.E., "Chemical vapor deposition of aluminium oxide (Al₂O₃) and beta iron disilicide (β -FeSi₂) thin films", Doctor engineer approved dissertation, Faculty of engineering, Department of Mechanical Engineering, University of Duisburg-Essen, Germany, 2007.
- [11]. Zykova¹, A., Safonov, V., Walkowich, J., Rogowska, R. and Yakovin, S., "Corrosion properties of nitride, oxide and multilayer coatings on stainless steel and titanium-based", 16th International Summer School on Vacuum, Electron, and Ion Technologies (VEIT 2009), Journal of Physics: Conference Series 223(2010) 012024, 2010.
- [12]. Troczynski, et al., "Process for making chemically bonded composite hydroxide ceramics", U.S. Patent No.6284682 B1, 2001.
- [13]. Xi Feng Hou, Peng, Yan Gai Liu, Ming Hao Fang and Zhao Hui Huang, "Preparation of Y₂O₃-Al₂O₃-ZrO₂ nano-ceramic coatings on metal substrate by Sol-gel", Advanced Materials Research, Vol.105 -106, pp459-462, 2010.
- [14]. Carbajal-dela Torre G., "Study of ceramic and hybrid coatings produced by the Sol-gel method for corrosion protection", The Open Corrosion Journal, Vol.2, pp197-203, 2009.
- [15]. Chou T. P., Chandrasekaran C., Limmernguyen S., Nguten G.Z. Cao, "Organic-inorganic sol-gel coating for corrosion protection of stainless steel", Journal of materials science letters, Vol 21, pp251-255, 2002.
- [16] Akid R., and Wang H., "Application of sol gel technology for anti-corrosion coatings and surface pre-treatments", Galvanotechnik, Vol.79, Issue 9, pp2098-2109, 2006.
- [17] Wang, D., and Bierwagen, G. P., "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection", Progress in Organic Coatings, Vol.64, Issue 4, pp327-338, 2009.
- [18] Zheludkevich, M. L., Salvado, I. M., and Ferreira M. G. S., "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals", J. Mater. Chem., Vol.15, pp5099-5111, 2005.

- [19] Hübert, T. , Schwarz, J., Oertel B., "Sol-gel alumina coatings on stainless steel for wear protection", *J.Sol-Gel Sci. Techn.* ,Vol 38,pp179–184,2006.
- [20] Vanbesien, K., Promotor,: Patrick De Visschere, "Al₂O₃ films made with sol-gel technology for electroluminescent displays", Sixth firW PhD, Faculty of symposium Engineering, Ghent university, paper No.093,2005.
- [21] Vanbesien, K., P. Devonshire P., Smut P.F., Perelman D., "Electrical properties of Al₂O₃ films for TFEL-devices made with Sol-Gel technology", *Thin Solid Films*, Vol.514, Issue1-2, pp 323-328, 2006.
- [22] Wang H.M., Akid R., Metcalf J.E.P., " Sol-Gel Al₂O₃-based thick two-step coatings on metals for the replacement of Cr" ICEPAM 2004 – Conference, Oslo, Norway 16-18th June,2004.
- [23] Pinali M., Amoriello S., Eusebio L., Gronchi P., "Low carbon coating technologies by hybrid Inorganic/organic Films", *Chemical Engineering Transactions*, Vol.19, pp67-72,2010.
- [24] Wittmar A., Caparrotti H., Wittmar M., Veith M., "Simple preparation routes for corrosion protection hybrid sol-gel coatings on AA 2024", *Surface Interface Analysis*, in press, DOI: 10.1002/sia.3771,2011.
- [25] Checmanowski J.G., Gluszek J., Masalski J., "The effect of sequence of sol-gel multilayer coatings deposition on corrosion behaviour of stainless steel 316L", *Materials Science*, Vol.21, No.4 , pp387-396,2003.
- [26] Parola S., Verdenelli M., Sigala C., Scharff J.P., Velez K, Veytizou C., and Quinson J.F., "Sol-gel coatings on non-oxide planar substrates and fibers: a protection barrier against oxidation and corrosion", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.26, No.1-3, pp 803-806,2003.
- [27] Feigl M., Nofz M., Sojref R., and Kohl A., "Improved wetting of bare and pre-coated steels by aqueous alumina sols for optimum coating success", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.55, No.2, pp191-198,2010.
- [28] Standkes S., and Burkhard S., "Water-dilutable Sol-Gel composition", United States Patent Application No.20090022898,2009.
- [29] Bruckmann R., "Water-dilutable concentrates for the coating of various substrates", United States Patent Application No. 20100203312,2010.
- [30] Masalski J., Gluszek J., Zabrzski J., Nitsch K., Gluszek., "Improvement in corrosion resistance of the 316l stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method", *Thin Solid Films*, No.349, pp186-190,1999.
- [31] West J.M., "Basic Corrosion and Oxidation", 2nd ed., J. Wiley & Sons, NY, pp85-94,1986.
- [32] Tiwari S.K., Mishra T., Gunjan M.K., Bhattacharyya A.S., Singh T.B., Singh R., "Development and haracterization of sol-gel, silica-alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications", *Surface & Coatings Technology*, Vol 201, pp7582–7588,2007.
- [33] Gluszek J., Masalski J., Kucharczyk B., Golubski Z., "Role of water, EBH and temperature in preparation of hybrid coatings obtained through the sol-gel process" *Inż.Mat.(Materials Engineering)*, Vol.5, pp355,2002.
- [34] Jacek G. Checmanowski and Bogdan S., "The influence of sol composition on the corrosion behaviour of 316L stainless steel with Al₂O₃ ceramic sol-gel

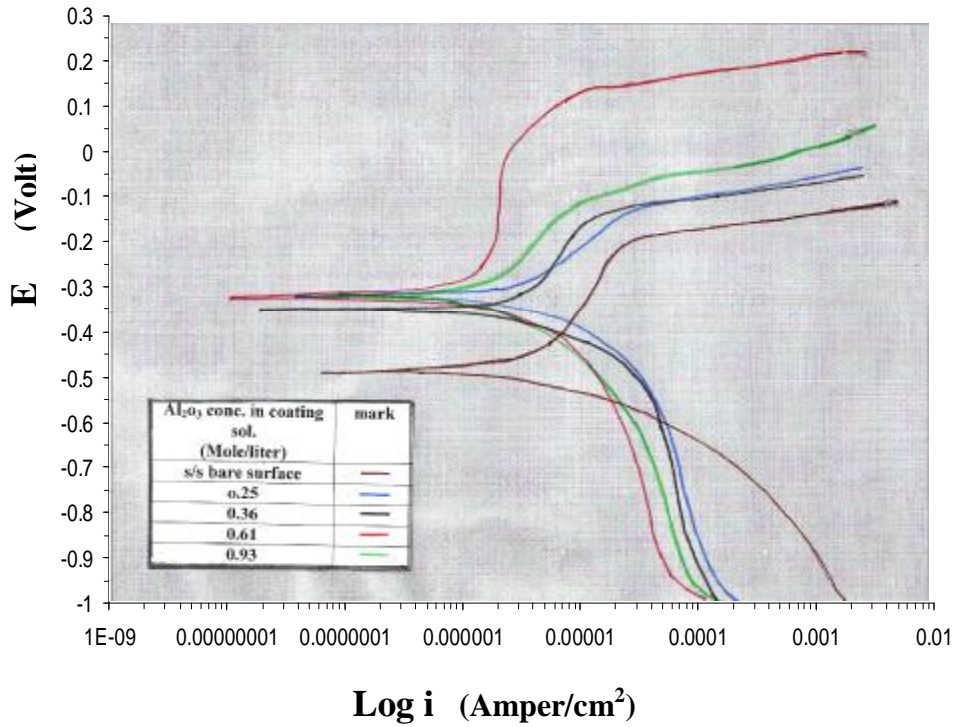
- coatings", *Ochrona przed Korozją (Corrosion Protection)*, Vol.49, No.4, pp103-107,2006.
- [35] Fontana M.G., and Green N.D., "Corrosion Engineering", McGraw-. Hill, New York, NY, pp313,1978.
- [36] Truyen D., "Catalytic coatings on stainless steel prepared by sol-gel route", *Thin Solid Films*", Vol.495, Issues1-2, pp257-261,2006.
- [37] Paul A.W., "Volume and Density Determinations for Particle Technologists", *Micromeritics Instrument Corp., U.S.A*, 2001.
- [38] Plachenov T., and Kolosencev S., "Prometry", *Chimija (Rus)*, Leningrad, 1988.
- [39] Ahn S.H, Lee J.H, Kim H.G, Kim J.G., "A study on the quantitative determination of through-coating porosity in PVD-grown coatings", *Applied Surface Science*, Vol.233, Issues1-4, pp105-114,2004.
- [40] Creus J., Mazille H., "Porosity evaluation of protective coatings onto steel through electrochemical techniques", *Surface and Coatings Technology*, Vol.130, Issues2-3, pp224-232,2000.
- [41] Maeng S., "Corrosion behaviour of magnetron sputtered a- and b-Ta coatings on AISI 4340 steel as a function of coating thickness", *Corrosion Science*, No.48, pp2154-2171,2006.
- [42] Garcí'a C., Cere´s., Dura'n A., "Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L", *Journal of non-crystalline solids*, Vol.348, pp218-224,2004.
- [43] Elsener, B., Rota, A., Böhni, H., "Impedance study of PVD and CVD titanium nitride coatings". *Materials Science Forum*, Vol.44/45, pp29-38,1989.
- [44] Kawakita J., Kuroda S., Kodama T., "Evaluation of through-porosity of HVOF sprayed coating", *Surface and Coatings Technology*, Vol.166, pp17-23,2003.
- [45] Yekehtaz M., "Evaluation of porosity and corrosion protection ability of Sol-Gel deposited oxide thin films on magnesium", *Department of Materials and Geosciences, Technical University of Darmstadt, PhD thesis*, 2010.
- [46] Teixeira C.H.S.B., Alvarenga E.A., Vasconcelo W.L., Lins V.F.C., "Effect of porosity of phosphate coating on corrosion resistance of galvanized and phosphated steels Part II: Evaluation of corrosion resistance", *Materials and Corrosion*, Vol.62, Issue9, pp853-860,2011.



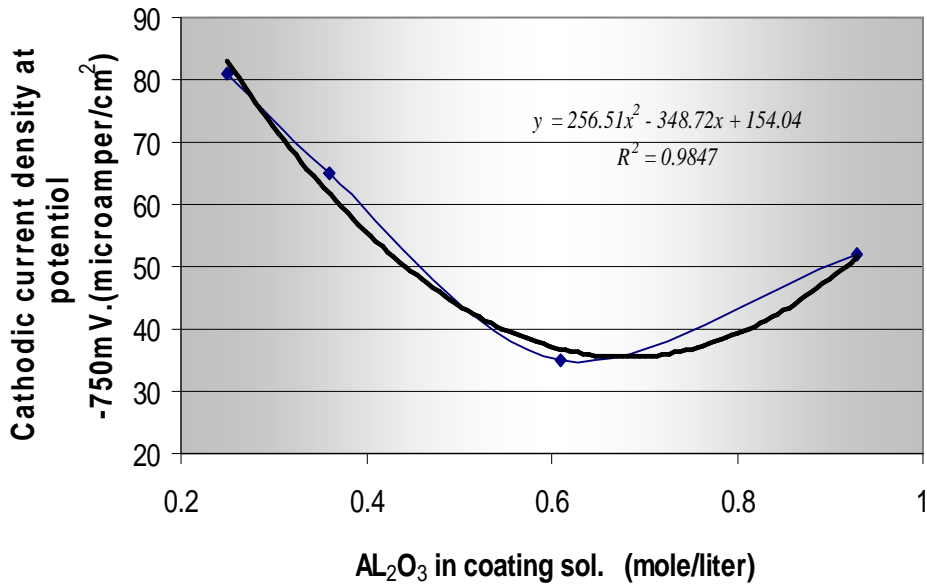
الشكل رقم (1) يبين الدالة المستحصلة من تجربة تعريض جميع نماذج الفحص لمحلول 3.5% NaCl لمدة ساعة واحدة بدرجة الحرارة الاعتيادية 25⁰م و يُلاحظ زيادة جهد التآكل مقابل زيادة تركيز الأومينا في محلول الطلاء لغاية 0.93 مول/لتر.



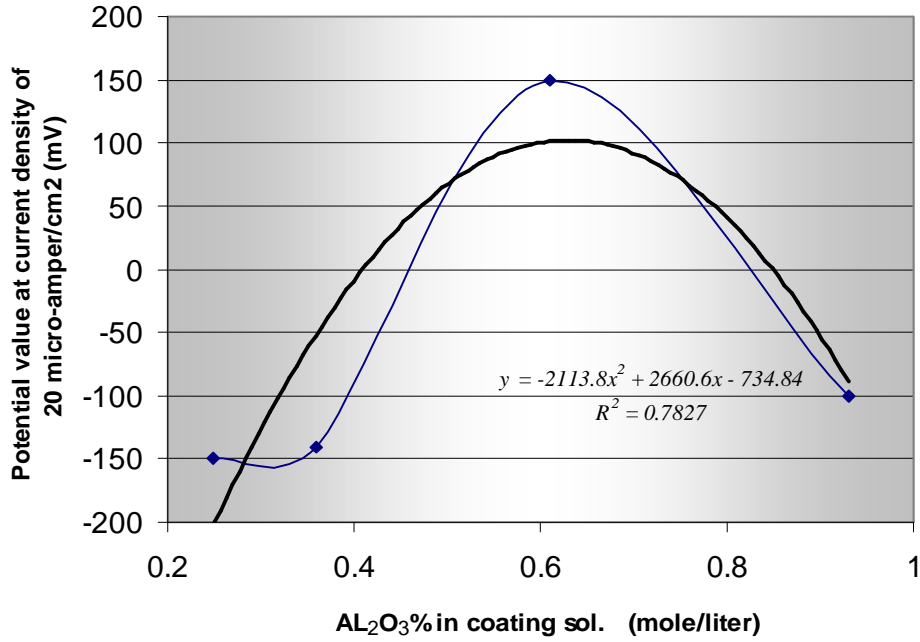
الشكل رقم (2) تغيّر كثافة تيار تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ المستحصلة من منحنيات أستقطاب كل طبقة طلاء تم ترسيبها من المحاليل الأربعة المحضرة بتركيز الأومينا مختلفة.



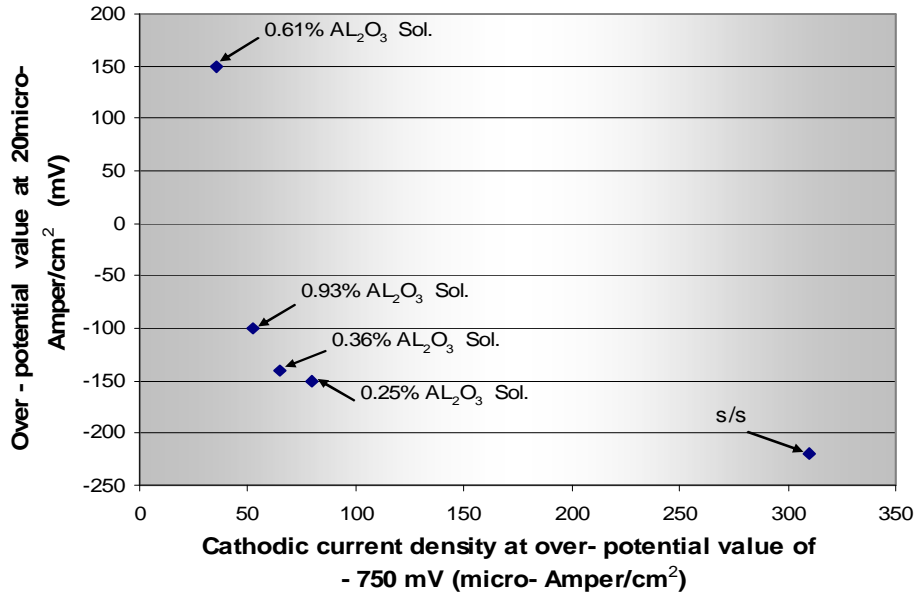
الشكل رقم (3) يبين منحنيات إستقطاب نموذج الفولاذ المقاوم للصدأ ونماذج الطلاء المترسبة من محاليل الطلاء الأربعة بتركيز ألومينا مختلفة.



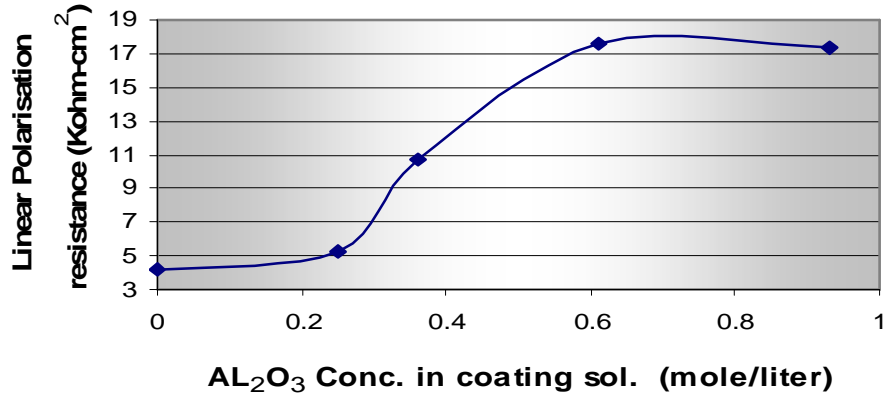
الشكل رقم (4) يبين كثافة التيار الكاثودي عند الجهد -750mV بدلالة تركيز الألومينا في محلول الطلاء هذه الدالة تظهر تغير درجة حماية طبقة الطلاء المترسبة لسطح الفولاذ تبعاً لقيمة التيار الكاثودي.



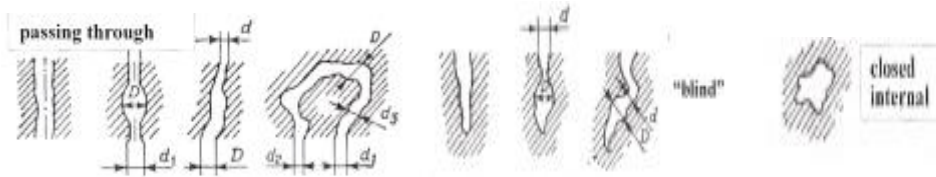
الشكل (5) يبين تغير جهد الاستقطاب عند كثافة تيار مقداره $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ بدلالة تركيز الألومينا في محلول الطلاء، هذه الدالة تظهر مدى تغير درجة حماية طبقة الطلاء المترسبة لسطح الفولاذ تبعاً لقيمة جهد الاستقطاب.



الشكل رقم (6) تصنيف طلاء الألومينا المترسب من محاليل الطلاء بتركيز الألومينا مختلفة بدلالة المتغيرات الكهروكيميائية $E = -750 \text{ mV}$ و $i = 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ حيث تمثل جهة الزاوية العليا يسار الشكل أفضل أداء لطبقة الطلاء في حماية سطح الفولاذ المقاوم للصدأ وجهة الزاوية السفلى يمين الشكل تمثل الأسوأ ويتدرج الأداء بينهما.



الشكل رقم (7) تغيّر قيمة مقاومة الاستقطاب الخطية للتآكل بدلالة زيادة تركيز الألومينا في محلول الطلاء ويُلاحظ أن أقصى قيمة بلغت عند تركيز ألومينا 0.61 مول/لتر.



الشكل رقم (8) أنواع الفجوات المحتمل تكوّنها في طبقة الطلاء [38].

الجدول رقم (1) يبين قيم R_{PS} و R_p ونسبة الفجوات $P\%$ لجميع الطلاء المترسب من محاليل الطلاء المستخدمة في التجربة بنسب ألومينا مختلفة.

Al_2O_3 Conc. in coating sol (m/l)	R_{PS} ($k\Omega cm^2$)	R_p ($k\Omega cm^2$)	E_{CORR1} (V)	E_{CORR2} (V)	ΔE_{CORR} (V)	b_a (V)	P (%)
0.0	4.21	--	--	0.4949	--	0.176	--
0.25		5.25	0.3230		0.1719		8.46
0.36		10.65	0.3568		0.1381		6.49
0.61		17.58	0.3165		0.1784		2.32
0.91		17.36	0.3270		0.1679		2.70

الجدول رقم (2) يبين نتائج احتساب نسبة الفجوات في الطلاء $P\%$ من ثلاث طرق ، العلاقة (3) و (5) والعلاقة المصححة رقم (6) .

Al_2O_3 Conc. In coating sol. (mol/l.)	I_1 ($\mu A/c m^2$)	I_2 ($\mu A /cm^2$)	$P\%$ Fro m eq. (5)	$P\%$ Fro m eq. (3)	i_L ($\mu A/c m^2$)	$P\%$ From eq. (6)	% error between eq. (6) & (3)
0.25	80	310	25.81	8.46	26	8.39	0.83
0.36	65		20.97	6.49	20	6.45	0.62
0.61	35		11.29	2.32	7	2.26	2.26
0.93	53		17.10	2.70	9	2.90	7.40