

آندایزینگ آلیاژ آلومینیوم 2024-T3 در الکترولیت ترکیبی اسید سولفوریک، بوریک و فسفریک و تعیین ضخامت لایه اکسیدی و بررسی رفتار خوردگی به روش امپدانس الکتروشیمیایی

محسن سعیدی خانی^۱، مهدی جاویدی^{۲*}، یزدانی، علی^۳ و ساره وفاخواه^۴

چکیده

بمنظور افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیوم 2024-T3، عملیات آندایزینگ در دمای محیط در الکترولیت ترکیبی با درصدهای وزنی گوناگون از اسید سولفوریک، بوریک و فسفریک انجام شد. آندایزینگ در مدت زمان های ۱۰ و ۲۰ دقیقه و چگالی جریان های 1 mA/cm^2 و 2 mA/cm^2 انجام شد. از روش امپدانس الکتروشیمیایی جهت مطالعه رفتار خوردگی آلیاژ آندایز شده در محیط آبی حاوی $3/5$ درصد وزنی نمک طعام استفاده شد و با استفاده از مدار الکتریکی معادل مناسب، پارامترهای خوردگی مربوط به لایه اکسیدی مشخص و با ارایه یک راه کار ساده با استفاده از روش امپدانس الکتروشیمیایی، ضخامت لایه اکسیدی تعیین گردید. در نهایت، برای مقایسه نرخ خوردگی نمونه های آندایز شده از روش برون یابی تافل استفاده شد. نتایج بیانگر مقاومت به خوردگی مناسب آلیاژ آندایز شده در الکترولیت ترکیبی می باشد. این الکترولیت به دلیل عدم استفاده از یون کرومات و ایجاد مقاومت به خوردگی مناسب آلیاژ آندایز شده می تواند جایگزینی مناسب برای حمام های کرومات که مشکلات زیست محیطی دارند و بیش تر جهت آندایزینگ آلیاژ آلومینیوم 2024-T3 بکار می روند، باشد.

واژه های کلیدی: آندایزینگ، آلیاژ 2024-T3، الکترولیت ترکیبی، امپدانس الکتروشیمیایی.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی و علم مواد، دانشگاه شیراز.

۲- استادیار بخش مهندسی و علم مواد، دانشگاه شیراز.

۳- مربی گروه مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شیراز.

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی و علم مواد، دانشگاه شیراز.

*- نویسنده مسئول مقاله: mjavidi@yahoo.com و mjavidi@shirazu.ac.ir

پیشگفتار

فرایند آندایزینگ می‌تواند مقاومت به خوردگی آلومینیوم و آلیاژهای آن را بهبود بخشد [۱]. وارد کردن پتانسیل آندی به نمونه آلومینیومی که در یک الکترولیت مناسب غوطه‌ور شده، منجر به رشد لایه اکسیدی می‌گردد. در الکترولیت‌هایی مانند اسید سولفوریک و اسید کرومیک، لایه‌های اکسیدی دارای یک لایه داخلی نازک، نامتخلخل و متراکم که به آن لایه مانع گویند و یک لایه خارجی متخلخل می‌باشند. لایه متخلخل از سلول‌های شش وجهی با ساختار لانه زنبوری تشکیل شده که دارای حفرات عمود بر سطح فلز بوده و معمولاً 10^3 - 10^4 برابر ضخیم تر از لایه مانع می‌باشد. مقاومت به خوردگی لایه متخلخل را می‌توان با عملیات آب‌بندی افزایش داد که نقشی مهم در کاهش تخلخل لایه اکسیدی دارد [۲]. آب‌بندی، آخرین مرحله شیمیایی در فرایند اکسیداسیون آندی است. در حین آب‌بندی اکسید موجود در لایه به $Al_2O_3 \cdot H_2O$ و $AlOOH$ هیدراته می‌شود تا حفرات لایه اکسیدی مسدود گردند. فرایند آب‌بندی با تشکیل پلاگ^۱ منجر به کاهش سطح حفرات می‌شود. پس از آب‌بندی، حفره‌های پوشش یکنواخت شده و موجب حفاظت فلز پایه در مقابل خوردگی می‌شوند [۱].

بمنظور جایگزینی حمام‌های آندایزینگ آلومینیوم حاوی Cr^{+VI} پژوهش‌های زیادی انجام یافته است [۳]. هرچند استفاده از حمام حاوی یک نوع الکترولیت مانند اسید کرومیک [۴]، اسید سولفوریک [۵] و اسید فسفریک [۶] جهت آندایزینگ آلومینیوم کاربردی گسترده دارد، اما در سال‌های اخیر از حمام‌های حاوی اسیدهای ترکیبی نیز استفاده شده که منجر به بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی لایه اکسیدی شده است [۷ و ۸]. پوشش ناشی از آندایزینگ در الکترولیت اسید فسفریک چسبندگی مناسبی دارد، اما به دلیل نازک بودن لایه اکسیدی و وجود حفرات بزرگ در ساختار آن مقاومت به خوردگی پایینی از خود نشان می‌دهد، اما لایه اکسیدی ناشی از حمام اسید سولفوریک یا اسید بوریک مقاومت به خوردگی بهتری داشته، اما چسبندگی به مراتب کمتری دارد [۹].

آلیاژهای آلومینیوم در صنایع هوا - دریا به صورت گسترده استفاده می‌گردند [۱۰]. آلیاژهای سری ۲۰۰۰ به دلیل استحکام ویژه بالایی که دارند، در صنایع هوایی و دریایی به وفور استفاده می‌شوند. به دلیل حضور عناصر آلیاژی، بویژه مس، خوردگی حفره‌ای ناشی از کوپل گالوانیکی در این آلیاژها رخ می‌دهد که جهت جلوگیری از این امر، عملیات سطحی برای این آلیاژها انجام می‌گیرد [۱۱].

استفاده از روش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS^2) جهت مطالعه مقاومت به خوردگی لایه‌های اکسیدی متخلخل، مزایای زیادی دارد. محاسبات EIS قادر به مشخص نمودن ویژگی‌های لایه مانع و همچنین، ویژگی‌های لایه متخلخل آب‌بندی شده می‌باشد. با استفاده از یک مدار معادل الکتریکی مناسب، می‌توان پارامترهای خوردگی مربوطه را استخراج نمود. در این پژوهش مقاومت به خوردگی لایه اکسیدی ایجاد شده بر سطح آلومینیوم آلیاژی 2024-T3 در حمام ترکیبی اسید سولفوریک، بوریک و فسفریک بررسی شده است. همچنین، با ارایه یک راه کار ساده با استفاده از روش EIS ، ضخامت لایه اکسیدی تعیین گردیده است.

مواد و روش پژوهش

تعیین ترکیب شیمیایی، آماده‌سازی سطحی و آندایزینگ

ترکیب شیمیایی نمونه‌های تهیه شده از آلیاژ آلومینیوم 2024-T3 با دستگاه کوانتومتر مدل فاندردی مستر^۳ مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها با استفاده از کاغذهای سنباده از جنس SiC تا شماره ۱۲۰۰ سنباده زنی و سپس با آب مقطر شسته شدند. جهت چربی زدایی، نمونه‌ها قلیاشویی و جهت زدودن اکسیدهای سطحی، از روش پولیش شیمیایی استفاده شد. پس از مراحل قلیاشویی و پولیش شیمیایی، سطح آلیاژ بسیار فعال و مستعد اکسید شدن است. برای جلوگیری از این امر، روش دوده زدایی استفاده شد. پس از هر مرحله نمونه‌ها با آب مقطر شسته و با جریان هوای سرد خشک شدند. ترکیب

² - Electrochemical Impedance Spectroscopy.

³ - Foundry Master.

¹ - Plug.

جهت آزمایش‌های الکتروشیمیایی از روش متداول سه الکترودی استفاده شد. نمونه آندایز شده به عنوان الکتروُد کار، الکتروُد $Ag/AgCl$ حاوی محلول ۱ مولار KCl به عنوان الکتروُد مرجع و الکتروُد پلاتین به عنوان الکتروُد کمکی استفاده شد. بمنظور تعیین پتانسیل مدار باز الکتروُد‌ها، نمونه‌ها به مدت ۴۰ دقیقه در الکتروولیت مورد نظر غوطه ور شده و بلافاصله آزمون‌های امپدانس و تافل انجام یافت. در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی از موج سینوسی با دامنه ولتاژ ۵ میلی ولت و دامنه فرکانس 10^{-4} تا 10^{-2} هرتر استفاده گردید و داده‌ها با نمودار نایکوئیست نمایش داده شدند. پولاریزاسیون از ۳۰۰ میلی ولت پایین‌تر از پتانسیل مدار باز شروع و با نرخ ۱ میلی ولت بر ثانیه، تا ۳۰۰ میلی ولت بالای پتانسیل مدار باز ادامه یافت. آزمون EIS و تافل با استفاده از دستگاه پتاسیواستات مدل میکرو اتولاب نوع ۱۳^۱ و آنالیز نتایج با نرم افزارهای FRA^2 و $GPES^3$ انجام شد.

نتایج و بحث

ترکیب شیمیایی آلیاژ مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۴ آورده شده است. پس از پولیش شیمیایی آلیاژ، مشاهده گردید که لایه‌ای از ذرات مس روی سطح آلومینیوم راسب شده‌اند. مس بر ویژگی‌های الکتروشیمیایی آلیاژهای سری ۲۰۰۰ به شدت اثر گذار است، تغییر غلظت مس در محلول جامد منجر به تغییر در پتانسیل الکتروُد و در نتیجه، ایجاد پیل‌های گالوانیکی موضعی می‌شود. هم‌چنین، در پروسه خوردگی الکتروشیمیایی، ذرات مس با راسب شدن روی سطح آلومینیوم مکان‌های کاتدی کوچکی را تشکیل داده و منجر به تشکیل پیل‌های گالوانیکی موضعی جدید می‌شوند [۱۲]. این ذرات به راحتی با جریان آب پاک شدند. چون در مرحله پولیش شیمیایی خروج مس از آلیاژ مشاهده گردید، برای اطمینان از حفظ ترکیب شیمیایی آلیاژ، پس از پولیش شیمیایی دوباره نمونه به روش کوانتومتری آنالیز شیمیایی گردید که با توجه به نتیجه‌ای

شیمیایی محلول‌های مورد استفاده در هر مرحله برای آماده سازی سطحی در جدول ۱ آورده شده است. از یک قطعه سربی به عنوان الکتروُد کاتد استفاده شد. جهت اعمال جریان مستقیم، از یک منبع تغذیه ساده با حداکثر توان ۴۰ ولت و ۴ آمپر استفاده شد و یک مولتی متر دیجیتالی، جهت قرائت دقیق جریان در هر لحظه، به صورت سری در مدار قرار داده شد. برای توزیع بهتر جریان در سطح، آلیاژ آلومینیومی در جهت عمود بر کاتد در پیل الکتروشیمیایی قرار داده شد. پس از تشکیل سلول آندایزینگ، منبع تغذیه روشن و ولتاژ با نرخ تقریباً ثابتی تا رسیدن به چگالی جریان مورد نظر افزایش داده شد و فرایند آندایزینگ به مدت زمان مورد نظر ادامه داده شد. جهت جلوگیری از پولاریزاسیون‌های آندی یا کاتدی در طول پروسه، از یک همزن مغناطیسی (به گونه ای که در الکتروولیت تلاطم ایجاد نشود) استفاده گردید تا ترکیب شیمیایی الکتروولیت همواره در حین فرایند یکنواخت باشد. در طول پروسه، بمنظور ثابت نگه داشتن جریان، ولتاژ تغییر داده شد. پس از پایان عملیات، نمونه از حمام خارج و با آب مقطر شستشو داده شد و با جریان هوای سرد خشک گردید.

جهت آندایزینگ از الکتروولیت ترکیبی با زمینه اسید سولفوریک با غلظت ۱۰٪ وزنی حاوی چهار غلظت متفاوت از اسید بوریک و اسید فسفریک استفاده شد. ترکیب شیمیایی الکتروولیت‌های مورد استفاده در جدول ۲ آورده شده است. در این مرحله، فرایند آندایزینگ به مدت ۱۰ دقیقه با چگالی جریان 1mA/cm^2 انجام شد. سپس الکتروولیتی که نمونه آندایز شده در آن دارای بالاترین مقاومت به خوردگی بود، به عنوان الکتروولیت بهینه در نظر گرفته شد و جهت بررسی اثر زمان و چگالی جریان آندایزینگ بر مقاومت به خوردگی آلیاژ مورد مطالعه قرار گرفت. جدول ۳ شرایط آندایزینگ در مدت زمان و چگالی جریان‌های متفاوت را در الکتروولیت بهینه نشان می‌دهد.

آزمون‌های الکتروشیمیایی

بمنظور بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های آندایز شده در محیط آبی حاوی ۳/۵ درصد وزنی نمک طعام، از روش امپدانس الکتروشیمیایی و برون یابی تافل استفاده شد.

¹ - $\mu\text{Autolab type III}$.

² - Frequency Response Analysis.

³ - General Purpose Electrochemical System.

$$CPE=1/(Y_0(j\omega)^n) \quad (1)$$

پارامترهای n C_1 و n C_2 برای در نظر گرفتن رفتار نا ایده آل خازن‌های C_1 و C_2 بکار می‌رود [۱۴]. پارامتر Y_0 مقدار عددی ادمیتانس^۲ می‌باشد و مقدار ادمیتانس معکوس مقدار امپدانس است. پارامتر n ، فاکتور پراکندگی فرکانس می‌باشد و از ۰ تا ۱ تغییر می‌کند و به عوامل متعددی از جمله درجه خشنی سطح مربوط می‌شود [۱۵]. تنها در حالت $n=1$ ، C_1 و C_2 می‌توانند خازن‌های ایده آل در نظر گرفته شوند.

نمودار نایکوئیست آلیاژهای آندایز شده در الکترولیت‌های حاوی غلظت‌های متفاوت از اسید در شکل ۳ و مشخصه‌های امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌ها در جدول ۶ آورده شده است. به دلیل رسانایی بالای الکترولیت درون حفره‌های لایه متخلخل امکان شناسایی مشخصه‌های آن وجود ندارد. به همین دلیل، در نمودار نایکوئیست تنها یک قوس در فرکانس‌های پایین مشاهده می‌شود که مربوط به لایه مانع می‌باشد [۱۴]. پارامترهای مشخص کننده لایه اکسیدی آب بندی نشده عبارتند از: R_s ، R_2 ، C_2 و nC_2 . مدار معادل به صورت شکل ۴ خلاصه می‌شود. همچنین، نمودار تافل آلیاژهای آندایز شده در الکترولیت‌های (الف) تا (د) در شکل ۵ و نتایج آن در جدول ۷ آمده است.

به دلیل پراکندگی زیاد داده‌ها در فرکانس‌های پایین، تخمین R_2 مشکل است با این حال، نتایج بدست آمده در این پژوهش، به نتایج بدست آمده از دیگر کارهای پژوهشی نزدیک می‌باشد [۱۶]. با توجه به نتایج جداول ۶ و ۷ آلیاژ آندایز شده در الکترولیت (ب) بالاترین مقاومت به خوردگی (یا پایین ترین نرخ خوردگی) را داراست. همان گونه که پیش‌تر گفته شد، پوشش ناشی از آندایزینگ در حمام‌های حاوی اسید سولفوریک و اسید بوریک مقاومت به خوردگی مناسبی از خود نشان می‌دهند [۹]. بنابراین، با ثابت بودن غلظت اسید سولفوریک، به نظر می‌رسد با افزایش غلظت اسید بوریک تا حد خاصی در الکترولیت ترکیبی مقاومت به خوردگی آلیاژ آندایز شده (آلیاژ آندایز شده در الکترولیت (ب)) افزایش یابد، اما از سوی دیگر، مشاهده می‌شود، با این که

که در جدول ۵ آورده شده است تغییر محسوسی در ترکیب شیمیایی آلیاژ مشاهده نشد. ذرات مس مکان‌های کاتدی مناسبی برای احیا اکسیژن و در نتیجه، افزایش نرخ خوردگی آلیاژهای آلومینیوم-مس می‌باشند. در صورتی که فصل مشترک فلز / اکسید غنی از ذرات مس باشد، احتمال تشکیل حباب‌های اکسیژن در این مکان‌ها وجود دارد که نتیجه آن ایجاد ترک‌های میکروسکوپی در پوشش می‌باشد [۱۳].

مشخصه‌های امپدانس الکتروشیمیایی لایه‌های آندی آب بندی نشده

همان‌گونه که پیش‌تر اشاره شد، لایه اکسید آلومینیوم حاوی یک لایه بسیار نازک و متراکم داخلی و یک لایه ضخیم و متخلخل خارجی می‌باشد. برای تشریح رفتار الکتروشیمیایی لایه اکسیدی نازک و متراکم، دو بخش متراکم و متخلخل جدا و مستقل از یکدیگر در نظر گرفته شدند. ویژگی‌های الکترونیکی و دی الکتریکی هر لایه با استفاده از خازن و مقاومت‌هایی که به صورت سری و موازی با یکدیگر قرار گرفته‌اند، بیان می‌گردد [۱۴]. مدارهای معادل بسیاری جهت بررسی ویژگی‌های لایه اکسیدی با استفاده از روش امپدانس الکتروشیمیایی پیشنهاد گردیده [۱۴] که از این میان مدار معادل شکل ۱ جهت مدل سازی لایه اکسیدی، به طور مقبولی مورد استفاده قرار گرفته است.

در این مدل، R_s مقاومت الکتریکی محلول آب نمک ۳/۵٪ وزنی بوده که مقدار آن تقریباً برابر با $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ می‌باشد. یکی از شاخه‌های موازی حاوی R_3 و C_3 است که بیانگر سلول‌های شش وجهی لایه اکسیدی می‌باشند. به دلیل بالا بودن مقدار R_3 و پایین بودن مقدار C_3 ، این پارامترها از مدار معادل حذف می‌شوند [۱۴] به بیان دیگر، دیواره‌های سلول‌های شش‌وجهی از عبور جریان جلوگیری می‌کنند. در این حالت مدار معادل شکل ۱ به فرم ساده شده شکل ۲ در می‌آید، اما با این وجود، لایه‌های متخلخل و متراکم ناهمگونی‌هایی دارند که رفتار این لایه‌ها با تعریف عنصر فاز ثابت (CPE^1) بهتر شبیه سازی می‌شود تا استفاده از خازن ساده (به رابطه (۱) مراجعه شود).

² -Admittance

¹ -Constant Phase Element.

که عنصر فاز ثابت به خازن ایده آل نزدیک باشد. با توجه به جدول ۸ مشخص است که مقادیر nC_2 به ۱ نزدیک می‌باشند، این امر نشانگر ایجاد لایه مانع با سطح هموار و همگن می‌باشد.

از عوامل موثر بر خوردگی آلیاژ T3-2024 حضور یون مس در لایه اکسید آلومینیوم می‌باشد. در حین رشد فیلم اکسیدی، احیا اکسیژن به وسیله اکسیداسیون آب بر سطح آلومینیوم خالص قابل نظر است چون به دلیل مقاومت بالای لایه اکسیدی انتقال الکترون از فصل مشترک لایه اکسیدی/الکترولیت به سمت فلز ناچیز است، اما عناصر آلیاژی اصلی، مانند مس یا ترکیبات بین فلزی حاوی مس می‌توانند مکان‌های کاتدی مناسبی جهت احیا اکسیژن باشند. یون مس می‌تواند به دو حالت Cu^{+2} و Cu^{+} موجود باشد که می‌تواند امکان تبادل الکترون را فراهم کند. در نتیجه، رسانایی الکتریکی پوشش را بالا می‌برد [۱۸]. یکی از معیارهای مقایسه رسانایی الکتریکی (یا مقاومت الکتریکی) پوشش اکسید آلومینیوم، استفاده از ظرفیت خازنی می‌باشد [۱۴]. به این صورت که هرچه مقدار ظرفیت خازن کمتر باشد، با مصرف جریان کمتری شارژ شده و از مدار خارج می‌گردد (مانند نمونه ۲ از شکل ۶). با خارج شدن خازن از مدار دیگر جریان برقرار نیست زیرا با شارژ شدن خازن، جریان از آن عبور نمی‌کند و مدار قطع می‌شود. لایه اکسیدی متراکم روی سطح آلومینیوم نیز چنین حالتی دارد و مانند یک خازن پس از شارژ شدن کامل، با خارج شدن از مدار، مدار الکتریکی را قطع کرده و در نتیجه، نرخ خوردگی فلز را کاهش می‌دهد. از رابطه (۲) مشخص است که هرچه ضخامت لایه اکسیدی بیشتر باشد، مقاومت الکتریکی (R_2) افزایش و ظرفیت خازنی کاهش می‌یابد، یعنی با افزایش ضخامت، مهاجرت یون‌های Al^{+3} و O^{-2} آهسته‌تر می‌شود. با توجه به این موضوع و نتایج جدول ۸ مشخص است که نمونه ۲، بیش‌ترین ضخامت لایه اکسیدی و کمترین مقدار C_2 و در نتیجه، بیش‌ترین مقاومت به خوردگی را دارد. از شکل ۶ نیز قابل مشاهده است که نمونه ۲ بیش‌ترین مقاومت به خوردگی را داراست.

در آلیاژهای آلومینیوم ۲۰۲۴ آندایز شده، خوردگی حفره‌ای در فصل مشترک فلز/ اکسید تمایل به گسترش

الکترولیت (د) حاوی درصد بیش‌تری از اسید بوریک نسبت به الکترولیت (ج) می‌باشد، آلیاژ آندایز شده در الکترولیت (د) مقاومت به خوردگی پایین‌تری نسبت به آلیاژ آندایز شده در الکترولیت (ج) از خود نشان می‌دهد که دلیل آن می‌تواند افزایش بیش از حد غلظت اسید در الکترولیت (د) باشد که قدرت الکترولیت برای حل کردن لایه اکسیدی بیش‌تر شده و در نتیجه، یک لایه اکسیدی به نسبت متخلخل‌تر با مقاومت به خوردگی به نسبت پایین‌تر ایجاد می‌گردد. دلیل مقاومت به خوردگی به نسبت پایین‌تر نمونه آندایز شده در الکترولیت (الف) می‌تواند پایین بودن غلظت اسید در الکترولیت باشد که به تبع آن حین آندایزینگ غلظت ماده اکسنده پایین بوده و با توجه به دانسیته جریان اعمال شده در مدت زمان معین، پوشش اکسیدی مناسبی تشکیل نمی‌گردد.

همان گونه که پیش‌تر گفته شد، جهت بررسی اثر زمان و چگالی جریان آندایزینگ بر مقاومت به خوردگی آلیاژ، الکترولیت (ب) به عنوان الکترولیت بهینه انتخاب گردید و بر اساس جدول ۳ در زمان‌ها و چگالی جریان‌های گوناگون تعداد ۴ نمونه آندایز شد. نمودار نایکوئیست نمونه‌های شماره ۱ تا ۴ (نمونه‌های آندایز شده در زمان و چگالی جریان‌های متفاوت در حمام بهینه) در شکل ۶ و مشخصه‌های امپدانس الکتروشیمیایی لایه اکسیدی در جدول ۸ آورده شده است. با توجه به جدول ۸، نمونه ۱ دارای کمترین و نمونه ۲ دارای بیش‌ترین مقدار R_2 می‌باشند که به ترتیب مشخصه پایین‌ترین و بالاترین مقاومت به خوردگی می‌باشد.

واضح است که ظرفیت خازنی لایه متراکم به وسیله رابطه ۲ به ضخامت آن لایه وابسته است [۱۷].

$$C_2 = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A / d_2 \quad (2)$$

در این رابطه ϵ_0 ثابت دی الکتریک در خلأ و برابر 8.85×10^{-14} F/cm، ϵ_r ثابت نسبی و برای آلومینا برابر ۱۰ [۱۶]، A مساحت و d_2 ضخامت لایه اکسیدی می‌باشد. مطابق روش پیشنهاد شده به وسیله مواترلیر^۱ و همکارانش [۱۴] و هم‌چنین، بر اساس روش استاندارد ASTM B 457 [۱۷] رابطه (۱) تنها در صورتی قابل قبول است که nC_2 نزدیک به ۱ باشد. به بیان دیگر، زمانی

¹ -Moutarlier.

چون ضخامت بیش‌تری دارد، این دو لایه مقاومت به خوردگی نسبتاً مشابهی از خود نشان داده اند [۹]. با توجه به نتایج بدست آمده به وسیله ژانگ و همکارانش دانسیته جریان خوردگی برای نمونه آندایز شده در حمام اسید کرومیک تقریباً 10^{-6} A/cm^2 است که به دانسیته جریان خوردگی نمونه ۲ ($10^{-8} \text{ A/cm}^2 \times 1/38$) نزدیک است. در نتیجه، الکترولیت بهینه (ب) با ترکیب مندرج در جدول ۲ می‌تواند به عنوان جایگزینی مناسب برای حمام‌های کرومات بکار رود.

نتیجه گیری

در این پژوهش حمام حاوی ۱۰٪ وزنی اسید سولفوریک، ۵٪ وزنی اسید بوریک و ۲٪ وزنی اسید فسفریک به عنوان یک حمام آندایزینگ جدید و جایگزین حمام‌های کرومات استفاده گردید. از مزایای این حمام استفاده توأم از خاصیت هر سه نوع اسید در ایجاد لایه اکسیدی می‌باشد. جهت بررسی مقاومت به خوردگی آلیاژ آندایز شده با استفاده از مدار معادل مناسب در روش امپدانس الکتروشیمیایی پارامترهای مربوطه تعیین گردید. آزمون برون یابی تافل نیز جهت تایید نتایج آزمون EIS استفاده شد. نتایج بیانگر مقاومت به خوردگی مناسب آلیاژ می‌باشد. آلیاژ آندایز شده در حمام یاد شده به مدت ۲۰ دقیقه و چگالی جریان 1 mA/cm^2 ، ضخامت لایه اکسیدی و مقاومت به خوردگی بالاتری دارد. ضخامت لایه اکسیدی با روش استفاده از EIS تعیین گردید. از مزایای تعیین ضخامت لایه اکسیدی به این روش، عدم نیاز به آماده سازی نمونه و میکروسکوپ الکترونی است.

مهم‌ترین هدف از افزودن اسید فسفریک به این حمام افزایش چسبندگی لایه اکسیدی بوده است لذا، بررسی نقش اسید فسفریک در حمام یاد شده در افزایش چسبندگی لایه اکسیدی، در پژوهش‌های آتی می‌تواند مدنظر قرار گیرد. همچنین، بررسی انواع روش‌های آب بندی آلیاژ آندایز شده به این روش در افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ نقشی موثر خواهد داشت.

دارد [۱۴]. از سوی دیگر، لایه اکسیدی ضخیم‌تر مقاومت بیش‌تری در برابر نفوذ الکترولیت خورنده دارد، در نتیجه، مقاومت بیش‌تری در مقابل خوردگی از خود نشان می‌دهد (نمونه ۲).

مقاومت به خوردگی لایه اکسیدی به عوامل متعددی از جمله ضخامت و ریخت شناسی آن لایه وابسته است. واضح است که لایه اکسید آلومینیوم هرچه ناهمگونی و خشنی بیش‌تری داشته باشد، نقاط آندی و کاتدی موضعی بر واحد سطح آن لایه افزایش یافته و تمایل به انحلال آن لایه، جهت کاهش انرژی سطحی، افزایش می‌یابد. پیش‌تر اشاره شد که یکی از عوامل تاثیرگذار بر مقدار n مقدار خشنی سطح است. هرچه سطح لایه اکسیدی یکنواخت‌تر و همگن‌تر باشد، مقدار n به ۱ نزدیک‌تر است. با توجه به جدول ۸ نمونه ۲ نزدیک‌ترین مقدار n به ۱ را دارد. در نتیجه، لایه اکسیدی حاصل از این نمونه همگن‌تر و یکنواخت‌تر از دیگر نمونه‌هاست و بیش‌ترین مقاومت به خوردگی را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد.

آزمون الکتروشیمیایی برون یابی تافل مربوط به الکترولیت بهینه

با توجه به شکل ۷ و مقایسه نرخ خوردگی نمونه‌های ۱ تا ۴ برای الکترولیت بهینه که در جدول ۹ آورده شده، مشاهده می‌گردد که آزمون تافل هم تاییدی بر آزمون امپدانس الکتروشیمیایی می‌باشد و نمونه ۲ کمترین نرخ خوردگی را دارد. نتایج بدست آمده به وسیله ژانگ^۱ و همکارانش [۹] از مقایسه نمونه‌های آندایز شده در الکترولیت حاوی اسید فسفریک، الکترولیت حاوی اسید کرومیک، الکترولیت حاوی اسید فسفریک/ سولفوریک و الکترولیت حاوی اسید فسفریک/ بوریک/ سولفوریک نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی آلیاژ آندایز شده در اسید فسفریک از همه پایین‌تر است در حالی که مقاومت به خوردگی آلیاژ آندایز شده در اسید کرومیک به دلیل ایجاد لایه پسیو و هم‌چنین، ویژگی خود ترمیمی از همه بالاتر است. لایه اکسیدی ایجاد شده به وسیله الکترولیت اسید فسفریک/ بوریک/ سولفوریک متخلخل‌تر از اسید ایجاد شده به وسیله اسید بوریک/ سولفوریک بوده، اما

^۱ -Zhang.

References

- ۱- جی. وبر، تی. بیستک، "پوششهای تبدیلی شیمیایی و الکترولیتی"، ص ۳۲۲-۲۴۷، ترجمه ع. افشار، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ۱۳۷۹.
- 2- Y. Huang, H. Shih, H. Huang, J. Daugherty, S. Wu, S. Ramanathan, C. Chang, F. Mansfeld, "Evaluation of the Corrosion Resistance of Anodized Aluminum 6061 using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)", *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 3369-3575, 2008.
- 3- G. E. Thompson, L. Zhang, C. J. E. Smith, P. Skeldon, "Boric Sulfuric Acid Anodizing of Aluminum Alloys 2024 and 7075: Film Growth and Corrosion Resistance", *Corrosion Science*, Section 55, p. 11, 1999.
- 4- V. Moutarlier, M. P. Gigandet, J. Pagetti, "Characterisation of Pitting Corrosion in Sealed Anodic Films Formed in Sulphuric, Sulphuric/Molybdate and Chromic Media", *Applied Surface Science*, Vol. 206, pp. 237-249, 2003.
- 5- L. E. Fratila-Apachintei, F. D. Tichelaar, G. E. Thompson, H. Terryn, P. Skeldon, J. Duszczyk, "A Transmission Electron Microscopy Study of Hard Anodic Oxide Layers on AlSi(Cu) Alloys", *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 3169-3177, 2004.
- 6- A. Jagminas, D. Bigeliend, I. Mikulskas, "Growth Peculiarities of Aluminum Anodic Oxide at High Voltages in Diluted Phosphoric Acid", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 233, pp. 591-598, 2001.
- 7- H. H. Shih, S. L. Tzou, "Study of Anodic Oxidation of Aluminum in Mixed Acid using a Pulsed Current", *Surface and Coating Technology*, Vol. 124, pp. 278-285, 2000.
- 8- T. Takenaka, H. Habazaki, H. Konno, "Formation of Black Anodic Films on Aluminum in Acid Electrolytes Containing Titanium Complex Anion", *Surface and Coating Technology*, Vol. 169/170, pp. 155-159, 2003.
- 9- J. S. Zhang, X. H. Zhao, Y. Zuo, J. P. Xiong, "The Bonding Strength and Corrosion Resistance of Aluminum Alloy by Anodizing Treatment in a Phosphoric Acid Modified Boric Acid/Sulfuric Acid Bath", *Surface and Coating Technology*, Vol. 202, pp. 3149-3156, 2008.
- 10- V. Moutarlier, S. Pelletier, F. Lallemand, M. P. Gigandet, Z. Mekhalif, "Characterisation of the Anodic Layers formed on 2024 Aluminum Alloy, in Tetraborate Electrolyte Containing Molybdate Ions", *Applied Surface Science*, Vol. 252, pp. 1739-1746, 2005.
- 11- L. Song-mei, Z. Hong-rui, L. Jian-hua, "Corrosion Behavior of Aluminum Alloy 2024-T3 by 8-hydroxy-quinoline and its Derivative in 3.5% Chloride Solution", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 17, pp. 318-325, 2007.
- 12- E. Ghali, "Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys", Wiley, New Jersey, p. 137, 2010.
- 13- J. Ren, Y. Zuo, "Study of Electrochemical Behavior and Morphology of Pitting on Anodized 2024 Aluminum Alloy", *Surface and Coating Technology*, Vol. 182, pp. 237-241, 2004.
- 14- V. Moutarlier, M.P. Gigandet, B. Normand, J. Pagetti, "EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species", *Corrosion Science*, Vol. 47, pp. 937-951, 2004.
- ۱۵- م. احتشام زاده، "مقدمه ای بر کاربرد طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (E.I.S) در مطالعه خوردگی"، ص. ۸۳، انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ۱۳۸۵.
- 16- J. J. Suay, E. Gimenez, T. Rodriguez, K. Habbib, J. J. Saura, "Characterization of Anodized and Sealed Aluminum by EIS", *Corrosion Science*, Vol. 45, pp. 611-624, 2003.
- 17- ASTM B 457, "Standard Test Method for Measurement of Impedance of Anodic Coatings on Aluminum", *ASTM Annual Book of Standards*, Vol. 192, Springer, 2003.
- 18- A. C. Crossland, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, X. Zhou, C. J. E. Smith, "Residual Flaws Due to Formation of Oxygen Bubbles in Anodic Alumina", *Corrosion Science*, Vol. 41, pp. 1945-1954, 1999.

پیوست ها

جدول ۱- محلول های مورد استفاده جهت آماده سازی سطحی.

زمان (دقیقه)	دما (سانتی گراد)	ترکیب شیمیایی محلول	عملیات آماده سازی سطحی
۳	۶۰	۱۲ g NaOH + ۱۰۰ ml H ₂ O	قلیاشویی
۴	۹۰	۵۴ ml H ₃ PO ₄ (۸۵ wt%) + ۲ ml HNO ₃ (۶۶/۴ wt%) + ۱۵ ml CH ₃ COOH (۹۹ wt%)+ ۱۳ ml H ₂ O	پولیش شیمیایی
۲	دمای محیط	۳۵ ml HNO ₃ (۶۶/۴ wt%) + ۶۵ ml H ₂ O	دوده زدایی

جدول ۲- ترکیب های شیمیایی الکترولیت مورد استفاده جهت آندایزینگ در ۱۰ دقیقه و ۱ mA/cm².

شماره الکترولیت				نام اسید
د	ج	ب	الف	
درصد وزنی				
۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	اسید سولفوریک (۹۵/۱ درصد وزنی)
۵	۲	۵	۲	اسید بوریک (۹۹/۵ درصد وزنی)
۵	۵	۲	۲	اسید فسفریک (۸۵ درصد وزنی)

جدول ۳- شرایط آندایزینگ آلیاژ آلومینیوم در الکترولیت بهینه (الکترولیت(ب)).

شماره نمونه	چگالی جریان (mA/cm ²)	مدت زمان (دقیقه)	آب بندی
۱	۱	۱۰	ندارد
۲	۱	۲۰	ندارد
۳	۲	۱۰	ندارد
۴	۲	۲۰	ندارد

جدول ۴- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیوم 2024-T3 قبل از پولیش شیمیایی.

Ti	Cr	Si	Zn	Fe	Mn	Mg	Cu	Al	نشان شیمیایی عنصر آلیاژی
۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۱	۰/۱۵	۰/۱۸	۰/۵۷	۱/۵۵	۴/۶۲	۹۲/۷۹	میانگین درصد وزنی

جدول ۵- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیوم 2024-T3 پس از پولیش شیمیایی.

Ti	Cr	Si	Zn	Fe	Mn	Mg	Cu	Al	نشان شیمیایی عنصر آلیاژی
۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۱	۰/۱۶	۰/۱۷	۰/۵۶	۱/۵۷	۴/۴۵	۹۲/۹۵	میانگین درصد وزنی

جدول ۶- ویژگی‌های امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های آندایز شده در الکترولیت‌های (الف) تا (د).

شماره الکترولیت	$R_2 (\Omega.cm^2)$	$C_2(\mu F/cm^2)$	n_{C2}
الف	$۰/۷ \times 10^7$	۰/۷۴	۰/۸۵
ب	$۰/۹ \times 10^7$	۰/۶۶	۰/۸۹
ج	$۰/۸ \times 10^7$	۰/۶۹	۰/۸۹
د	$۰/۷۶ \times 10^7$	۰/۷۳	۰/۸۷

جدول ۷- نتایج آزمون برون یابی تافل مربوط به الکترولیت‌های (الف) تا (د).

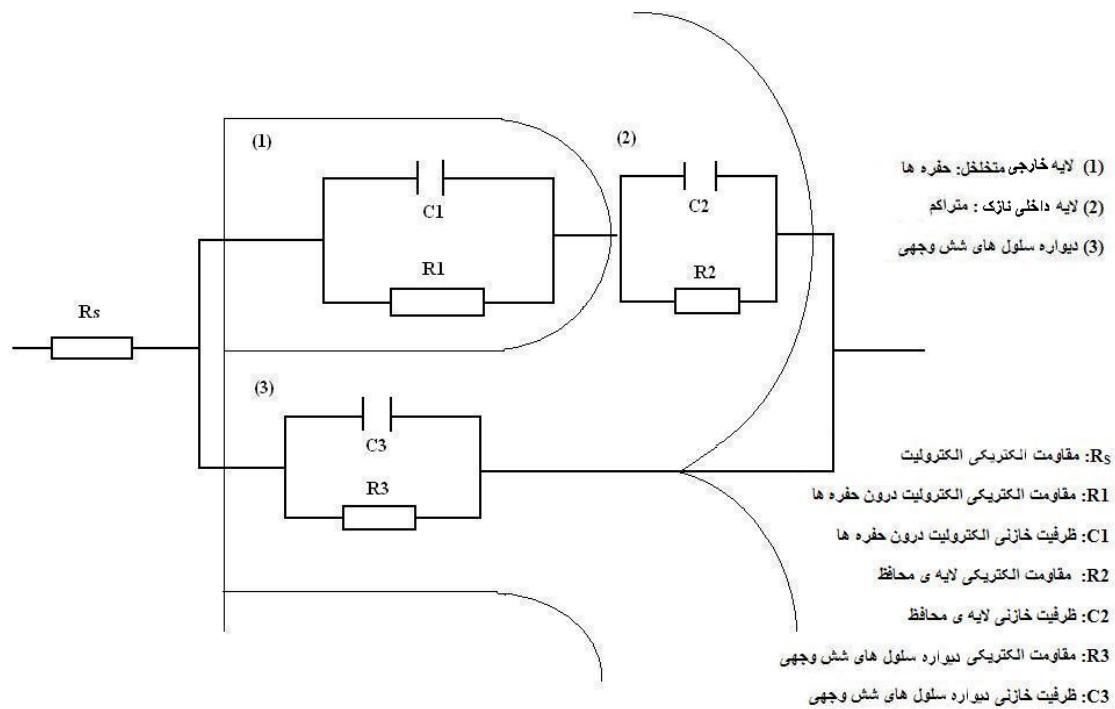
الکترولیت	ولتاژ خوردگی (E_{corr}) (V)	چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) (A/cm^2)	نرخ خوردگی (میلی متر در سال)
الف	-۰/۶۲	$۳/۶۴ \times 10^{-7}$	$۳/۹۷ \times 10^{-3}$
ب	-۰/۵۱	$۲/۴۵ \times 10^{-7}$	$۲/۶۷ \times 10^{-3}$
ج	-۰/۵۵	$۳/۱۰ \times 10^{-7}$	$۳/۳۸ \times 10^{-3}$
د	-۰/۵۵	$۳/۴۸ \times 10^{-7}$	$۳/۷۹ \times 10^{-3}$

جدول ۸- مشخصه‌های امپدانس الکتروشیمیایی و ضخامت لایه اکسیدی مربوط به الکترولیت بهینه.

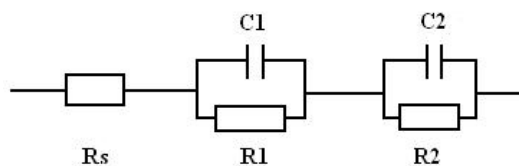
نمونه	$R_2 (\Omega.cm^2)$	$C_2(\mu F/cm^2)$	n_{C2}	$d_2(nm)$
۱	$۰/۹ \times 10^7$	۰/۶۶	۰/۸۹	۱۳/۴
۲	$۱/۳ \times 10^7$	۰/۵۸	۰/۹۳	۱۵/۳
۳	$۱/۱ \times 10^7$	۰/۶۱	۰/۹۱	۱۴/۵
۴	۱×10^7	۰/۶۴	۰/۹۱	۱۳/۸

جدول ۹- نتایج آزمون برون یابی تافل مربوط به الکترولیت بهینه (الکترولیت (ب)).

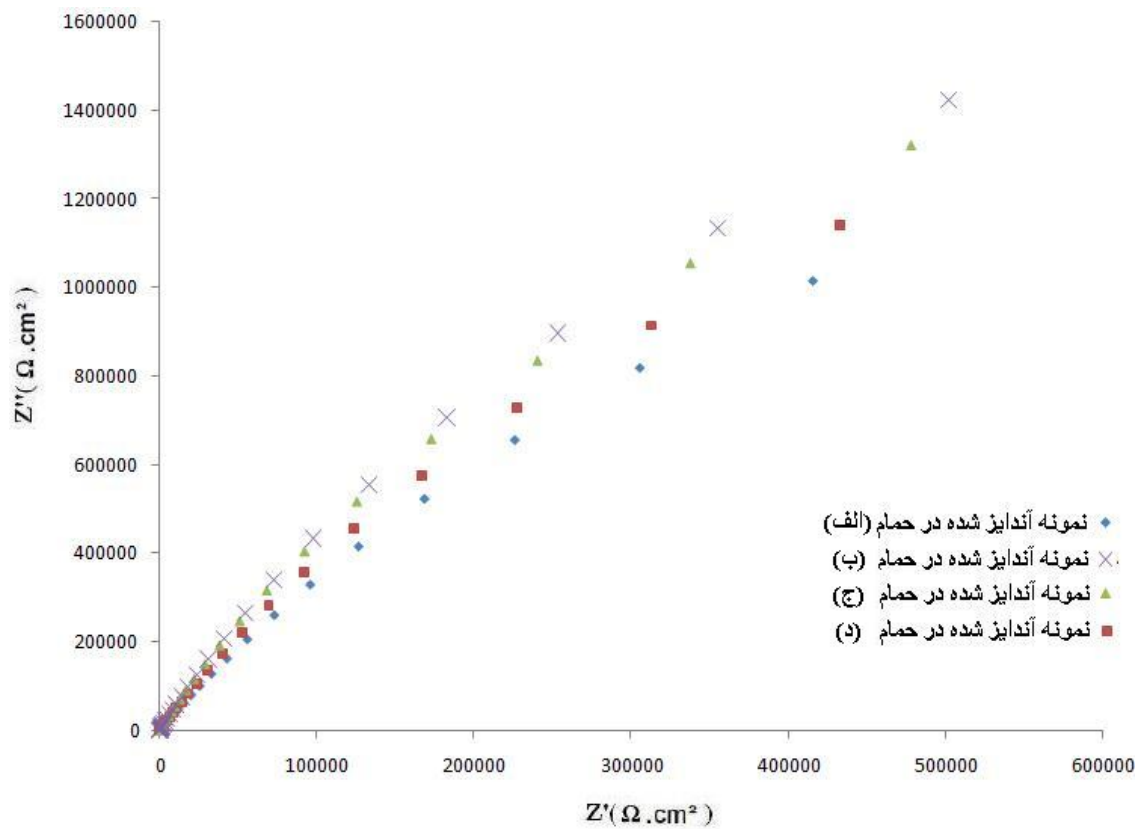
نمونه	ولتاژ خوردگی (E_{corr}) (V)	چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) (A/cm^2)	نرخ خوردگی (میلی متر در سال)
۱	-۰/۵۱	$۲/۴۵ \times 10^{-7}$	$۲/۶۷ \times 10^{-3}$
۲	-۰/۶۶	$۱/۳۸ \times 10^{-8}$	$۱/۵ \times 10^{-4}$
۳	-۰/۵۲	$۲/۲۶ \times 10^{-8}$	$۲/۴۶ \times 10^{-4}$
۴	-۰/۵۴	$۹/۶۵ \times 10^{-8}$	$۱/۰۵ \times 10^{-4}$



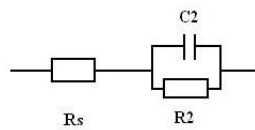
شکل ۱- مدار الکترونیکی معادل لایه اکسید آلومینیوم [۱۴].



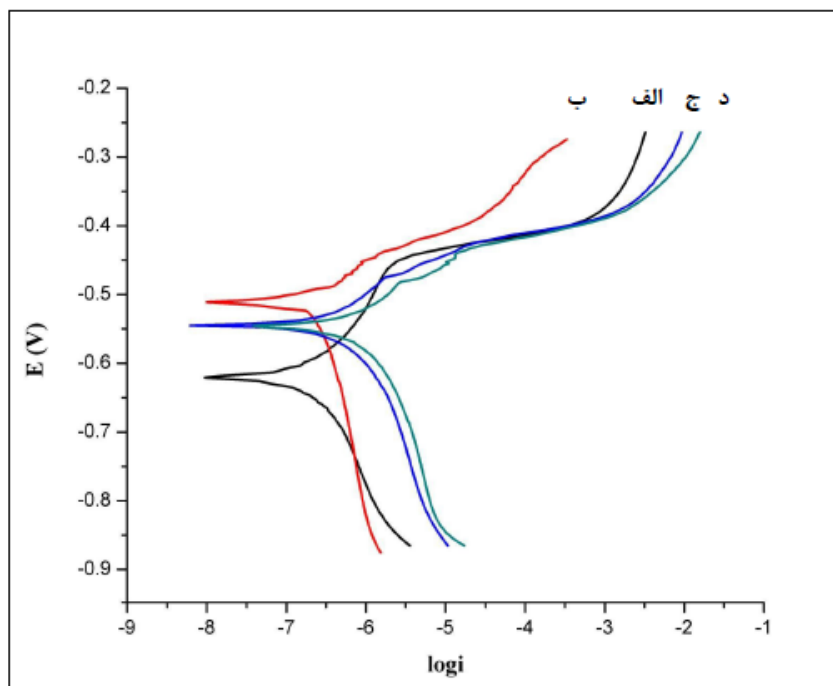
شکل ۲- حالت ساده شده مدار معادل شکل ۱.



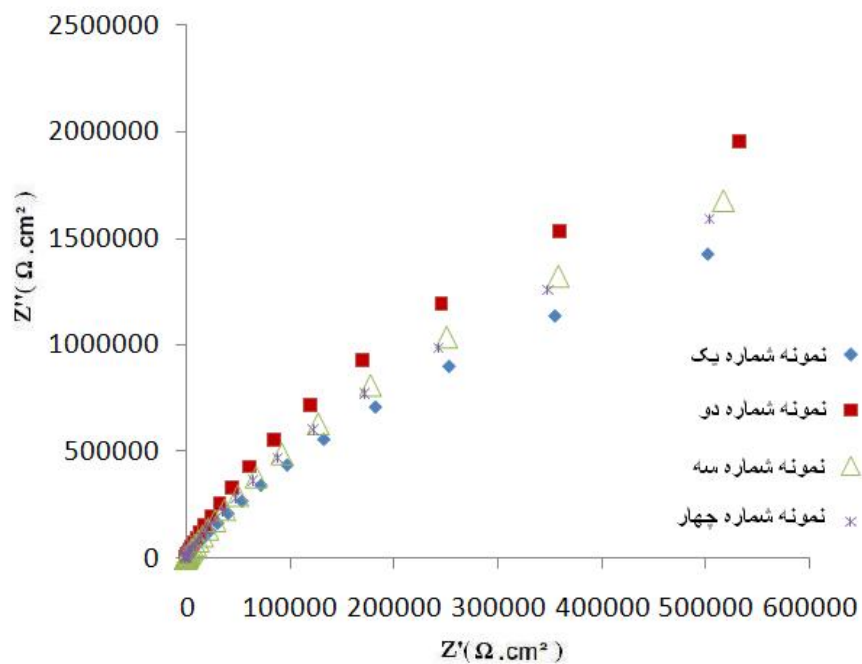
شکل ۳- نمودار نایکوئیست آلیاژهای آندایز شده در الکترولیت (الف) تا (د).



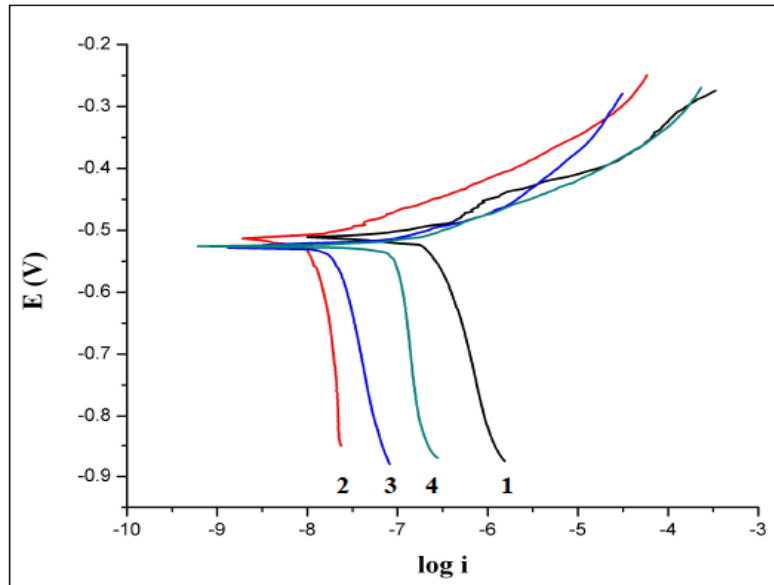
شکل ۴- مدار معادل لایه اکسید آلومینیوم آب بندی نشده.



شکل ۵- نمودار آزمون برون یابی تافل آلیاژهای آندایز شده در الکترولیت های (الف) تا (د).



شکل ۶- نمودار نایکوئیست نمونه های شماره ۱ تا ۴ مربوط به الکترولیت بهینه (الکترولیت (ب)).



شکل ۷- نمودار آزمون برون یابی Tafel نمونه های ۱ تا ۴ مربوط به الکترولیت بهینه (الکترولیت (ب)).

