

بررسی رفتار خوردگی پوشش اکسید سریم بر روی آلیاژ آلومینیوم 7075-T6

میلاذ فلاحی^۱، ایمان دانایی^{۲*}، بهنام لطفی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نفت آبادان، آبادان، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی نفت آبادان، آبادان، ایران

۳- استادیار، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

* danaee@ait.put.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۲/۱۵، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۱/۲۳)

چکیده

در این تحقیق هدف بررسی اثر آماده سازی سطح و زمان پوشش دهی بر روی رفتار خوردگی آلیاژ آلومینیوم 7075-T6 پوشش داده شده توسط اکسید سریم می باشد. بدین منظور نمونه هایی از آلومینیوم در محلول سریم کلرید در حضور آب اکسیژنه و گلیسرین تحت پوشش دهی قرار گرفت. جهت بررسی رفتار خوردگی پوشش مزبور از آزمایش های پلاریزاسیون در محیط ۳/۵ درصد وزنی محلول آب نمک در دمای محیط استفاده شد. جریبی زدایی توسط استون، اچ کردن در محلول سدیم هیدروکسید به همراه فعال کردن آلیاژ درون محلول اسید سولفوریک قبل از پوشش دهی به عنوان مناسب ترین آماده سازی سطح انتخاب شد. یافته های آزمایشی نشان داد پوشش حاصل پس از ۲۴ ساعت خشک شدن در دمای محیط از پوشاندگی مناسبی برخوردار بوده و موجب کاهش جریان خوردگی به میزان ۹۷/۶۶٪ گردید.

واژه های کلیدی:

آلیاژ آلومینیوم 7075-T6، آماده سازی سطح، پوشش تبدیلی سریم، مقاومت خوردگی

۱- مقدمه

شدن آلیاژ به خوردگی می شوند [۳-۴]. مقاومت آلومینیوم در برابر خوردگی در محیط آبی به علت تشکیل لایه اکسیدی روی سطح آن می باشد، اگرچه این لایه اکسیدی در محیط های خورنده در حضور یون های هالوژن مانند کلر از بین می رود و آلیاژ دچار خوردگی موضعی می شود. اعمال پوشش بر روی سطح این آلیاژ متداول ترین روش برای جلوگیری از خوردگی آن می باشد. پوشش های تبدیلی کرومات به برای جلوگیری از

آلیاژهای آلومینیوم سری ۷۰۰۰ و ۲۰۰۰ که قابلیت عملیات حرارتی دارند مانند آلیاژ آلومینیوم 7075-T6 به علت مقاومت زیاد نسبت به وزنشان کاربرد گسترده ای در صنایع نظامی و صنایع هوا و فضا دارند [۱-۲]. مقاومت این آلیاژ با افزودن عناصر آلیاژی مانند مس و روی به علت رسوب ترکیبات بین فلزی افزایش پیدا می کند، اگرچه همین ترکیبات به علت نجیب تر بودن پتانسیل آنها نسبت به خود آلومینیوم باعث مستعد

جهت پوشش دهی که حاوی ۲g/l سریم کلرید، گلیسرین و همچنین ۲ml/l آب اکسیژنه (به منظور افزایش دادن به سرعت واکنش)، به مدت ۱۰ تا ۴۰ دقیقه در دمای ۴۰°C فرو برده شد. به منظور مقایسه، نمونه‌ایی که فقط چربی زدایی شده بود نیز درون حمام پوشش دهی قرار گرفت. پس از پوشش دهی نمونه‌ها با آب مقطر شسته شدند و به مدت ۲۴ ساعت درون دسیکاتور در دمای محیط قبل از بررسی عملکرد خوردگی قرار گرفت. رفتار خوردگی نمونه‌ها توسط آزمون پلاریزاسیون بوسیله دستگاه PGSTAT 302N Autolab در محیط ۳/۵ درصد وزنی محلول آب نمک در دمای محیط بررسی شد. برای ثابت شدن پتانسیل، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه قبل از انجام آزمون خوردگی درون محلول آب نمک قرار گرفت. اندازه گیری‌ها توسط سیستم سه الکترودی انجام شد، که در آن الکتروود اشباع کالومل (SCE) به عنوان الکتروود مرجع و پلاتین به عنوان الکتروود کمکی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی آلیاژ AA-7075-T6

جزء	Al	Zn	Cu	Mg
درصد وزنی تعادلی	۵.۱-۶.۱	۱.۲-۲	۲.۱-۲.۹	

مساحت الکترودهای کاری (نمونه‌های آلومینیوم)، 1cm^2 در نظر گرفته شد. آزمون‌های خوردگی با سرعت 1mV/s از پتانسیل v تا $v/4$ - نسبت به پتانسیل خوردگی تا پتانسیل $v/4$ - انجام شد. برای اطمینان از نتایج، هر آزمون سه بار تکرار شد. برای بررسی مرفولوژی سطح پوشش‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Tescan Vega||SEM) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

مراحل اصلی در فرایند پوشش دهی شامل آماده سازی سطح و زمان غوطه‌وری درون محلول پوشش دهی می‌باشد که اثر هر کدام از این مراحل بر روی عملکرد خوردگی و مرفولوژی پوشش اکسید سریم حاصل بر روی سطح، مورد بررسی قرار گرفت.

خوردگی آلیاژهای آلومینیوم به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما به علت سمی بودن Cr^{+6} تلاش‌های زیادی برای جایگزین کردن آن با یک پوشش مقاوم به خوردگی غیر سمی صورت گرفته است [۵-۶]. پوشش‌های تبدیلی پایه سریم را می‌توان به عنوان کاندید مناسبی جهت جایگزینی این پوشش‌ها معرفی نمود [۷-۸]. جهت اعمال پوشش مناسب و مقاوم به خوردگی، آماده سازی سطحی قبل از پوشش دهی نقش به سزایی بازی می‌کند [۹-۱۰]. در این تحقیق هدف بررسی اثر آماده سازی سطح و زمان غوطه‌وری درون محلول پوشش، بر روی رفتار خوردگی آلیاژ آلومینیوم 7075-T6 پوشش داده شده توسط اکسید سریم می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

پوشش تبدیلی سریم بر روی آلیاژ آلومینیوم 7075-T6 به ضخامت ۴ میلی‌متر و ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول (۱) اعمال شده است. قبل از اعمال پوشش سطح نمونه‌ها بوسیله کاغذهای کاربید سیلیکون به ترتیب ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و سپس توسط خمیر الماسه صیقل داده شد و با استون چربی زدایی شد. جهت فعال کردن نمونه‌ها قبل از پوشش دهی، نمونه‌ها در یکی از ۴ محلول زیر غوطه‌ور شدند:

(الف) ۳۰ ثانیه درون محلول ۴۰g/l سدیم هیدروکسید در دمای محیط

(ب) ۳۰ ثانیه درون محلول ۲۰g/l سدیم هیدروکسید در دمای محیط

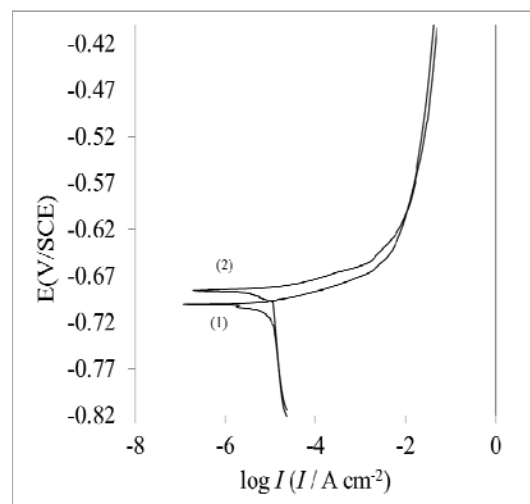
(ج) ۳۰ ثانیه درون محلول ۱۰g/l سدیم هیدروکسید در دمای محیط

(د) ۳۰ ثانیه درون محلول ۱۰g/l سدیم هیدروکسید در دمای محیط و سپس ۱ دقیقه درون محلول ۸۰ml/l اسید سولفوریک ۹۶٪ در دمای ۴۰°C

بین هر مرحله از آماده سازی سطح و قبل از پوشش دهی، سطح نمونه‌ها به خوبی با آب مقطر شسته شد، نمونه‌ها درون حمام

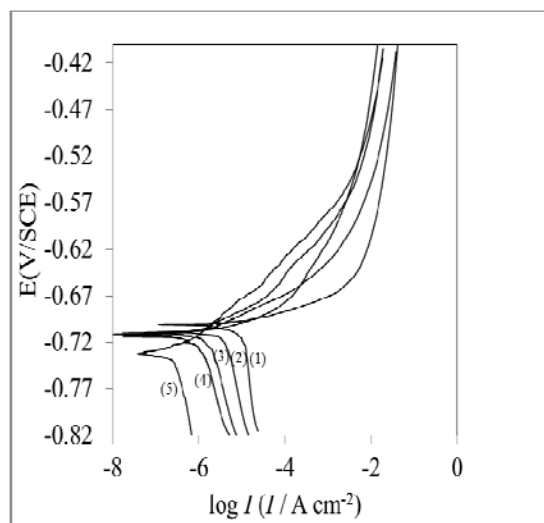
۳-۱- تاثیر آماده سازی سطح

نمونه پوشش داده شده که تنها با استون چربی زدایی شده بود، رفتار تقریباً یکسانی در نمودار پلاریزاسیون خوردگی با نمونه مرجع بدون پوشش نشان می دهد (شکل ۱).



شکل (۱): نمودار خوردگی در محیط ۳.۵ درصد وزنی محلول آب نمک (۱. نمونه مرجع، ۲. نمونه چربی زدایی تنها)

محلول های بازی که برای فعال کردن نمونه ها استفاده شد دارای pH بالاتر از ۱۱.۵ می باشند، بنابراین انتظار می رود که محلول پوشش دهی از لایه اکسیدی عبور کند و با زیر لایه به خوبی واکنش دهد. به محض وارد کردن نمونه های اچ شده در حمام پوشش دهی، سطح نمونه ها زرد رنگ شد، که نشانگر شروع رسوب فیلم پوشش بر روی سطح می باشد، در حالی که نمونه ای که تنها با استون شسته شده بود، پس از یک ساعت فقط یک لایه زرد رنگ کم رنگ بر روی سطح آن تشکیل شد، پیش بینی می شود که سرعت واکنش در نمونه هایی که فعال نشده باشند، بسیار پایین است. بنابراین اچ کردن نمونه در محلول بازی یکی از مراحل اصلی و مهم در آماده سازی قطعه قبل از پوشش دهی محسوب می شود.

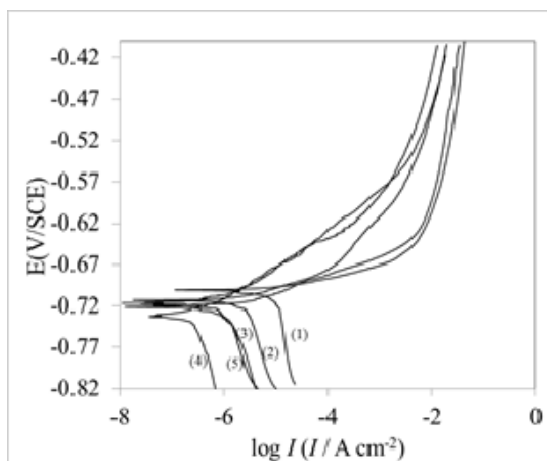


شکل (۲): نمودار خوردگی در محیط ۳.۵ درصد وزنی محلول آب نمک (۱. نمونه مرجع، ۲. نمونه (الف)، ۳. نمونه (ب)، ۴. نمونه (ج)، ۵. نمونه (د))

جدول (۲): جریان و پتانسیل خوردگی در شرایط مختلف آماده سازی سطحی

نمونه مرجع	(الف)	(ب)	(ج)	(د)
جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)	۹.۱	۴.۴	۱.۶	۰.۸۲
پتانسیل خوردگی (mV)	-۷۰.۱	-۷۰.۹	-۷۱.۰	-۷۱.۱

برای اعمال یک پوشش خوب، سطح نمونه ها باید از آلودگی های سطحی و اکسیدهای سطحی به خوبی عاری شده باشد تا چسبندگی مناسبی بین فیلم پوشش با زیر لایه حاصل شود [۱۱-۱۲]. بنابراین در نمونه تنها چربی زدایی شده، تغییری در اکسیدهای سطحی ایجاد نشده است. آلومینیوم بسیار واکنش پذیر است و لایه رویین آلومینا (Al_2O_3) بر روی سطح آن تشکیل می شود، در آلیاژ آلومینیوم 7075 که منیزیم به عنوان یکی از عناصر آلیاژی آن می باشد، این عنصر بر اثر عملیات حرارتی به سطح آلیاژ نفوذ کرده و تشکیل اکسید منیزیم بر روی سطح می دهد. همان طور که در نمودار پوربه $Al-Mg-H_2O$ دیده می شود، آلیاژ آلومینیوم در محدوده pH ۴-۱۱/۵ به صورت $Al_2O_3 \cdot H_2O$ پایدار می باشد و در pH بیشتر از ۱۱/۵ آلومینیوم به صورت یون آلومینات (AlO_2^-) حل می شود [۱۳]. تمام



شکل (۳): نمودار خوردگی در محیط ۳.۵ درصد وزنی محلول آب نمک (۱). نمونه مرجع، ۲. زمان غوطه‌وری ۱۰ دقیقه، ۳. زمان غوطه‌وری ۲۰ دقیقه، ۴. زمان غوطه‌وری ۳۰ دقیقه، ۵. زمان غوطه‌وری ۴۰ دقیقه

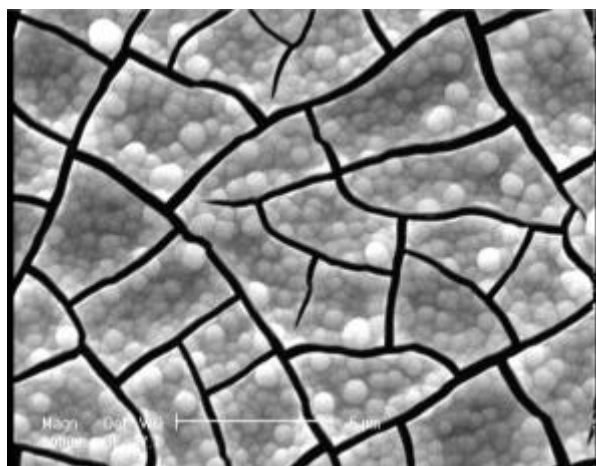
جدول (۳): جریان و پتانسیل خوردگی (vs.SCE) در زمان‌های مختلف غوطه‌وری

زمان غوطه‌وری	نمونه مرجع	۱۰ دقیقه	۲۰ دقیقه	۳۰ دقیقه	۴۰ دقیقه
جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	۹.۱	۲.۶	۱.۴	۰.۲۱	۰.۹۹
پتانسیل خوردگی (mV)	-۷۰۱	-۷۱۳	-۷۲۲	-۷۳۲	-۷۱۷

همان گونه که در شکل (۲) و اطلاعات استخراج شده از جدول (۲) دیده می‌شود، با کاهش غلظت محلول اچ بازی مورد استفاده، جریان خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده کاهش پیدا می‌کند، این نتیجه نشان دهنده این است که استفاده از محلول فعال سازی که قدرت خوردگی کمتری داشته باشد، پوشش‌های مقاوم‌تری نسبت به خوردگی ایجاد می‌کند، زیرا محلول اچ قوی‌تر موجب خوردگی موضعی روی سطح نمونه می‌شود. نمونه‌هایی که علاوه بر اچ شدن در محیط بازی سپس در محیط اسیدی نیز اچ شدند، بهترین مقاومت به خوردگی را نشان دادند، که علت این امر را می‌توان با توجه به نمودار پوربه $\text{Al-Mg-H}_2\text{O}$ مربوط به منیزیم هیدروکسید $\text{Mg}(\text{OH})_2$ دانست که پس از اچ شدن در محلول بازی بر روی سطح باقی مانده و به صورت یون Mg^{2+} در محیط اسیدی حل می‌شود [۱۴-۱۵]، بنابراین انتظار می‌رود که پوشش تشکیل شده، پیوند بسیار خوبی با زیر لایه داشته باشد. در شکل (۴ و ۵) مرفولوژی سطح نمونه‌های پوشش داده شده که تحت آماده سازی مراحل (ج) و (د) قرار گرفت نشان داده شده است. همان گونه که در شکل دیده می‌شود نمونه‌ایی که تحت آماده سازی فرایند (د) قرار گرفته، ترک‌های ریزتری روی سطح آن دیده می‌شود و پیش بینی می‌شود که این پوشش مقاومت به خوردگی بهتری از خود نشان دهد. نتایج حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون نیز گواه همین مطلب است.

۳-۲- تاثیر زمان غوطه‌وری درون محلول پوشش‌دهی

شکل (۳) نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده طی زمان‌های مختلف غوطه‌وری درون حمام پوشش را نشان می‌دهد و همچنین میزان جریان خوردگی نمونه‌ها در جدول (۳) نشان داده شده است. با افزایش زمان غوطه‌وری از ۱۰ تا ۳۰ دقیقه مقدار جریان خوردگی کاهش پیدا کرده، اما بعد از ۴۰ دقیقه مقدار جریان خوردگی افزایش پیدا کرده است. علت این موضوع را می‌توان به دلیل افزایش ضخامت پوششی و در نتیجه کاهش چقرمگی و مستعد شدن به ترک خوردگی دانست (شکل ۶).



شکل (۴): تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه پوشش داده شده تحت آماده سازی (ج)

در این رابطه i_{corr}^0 جریان خوردگی نمونه مرجع و i_{corr} جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده می‌باشد. جریان خوردگی نمونه مرجع $9 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ و جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده در شرایط آماده سازی مرحله (د) برابر $2/1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ بود و لذا بازدهی پوشش بدست آمده به میزان ۹۷/۶۶٪ می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

۱- آماده سازی بهینه برای اعمال پوشش اکسید سریم بر روی آلیاژ آلومینیوم 7075-T6 شامل چربی زدایی توسط استون، اچ کردن به مدت ۳۰ ثانیه درون محلول 10 g/l سدیم هیدروکسید در دمای محیط و سپس اچ کردن نمونه به مدت ۱ دقیقه درون محلول 80 ml/l اسید سولفوریک ۹۶٪ در دمای 40°C بدست آمد.

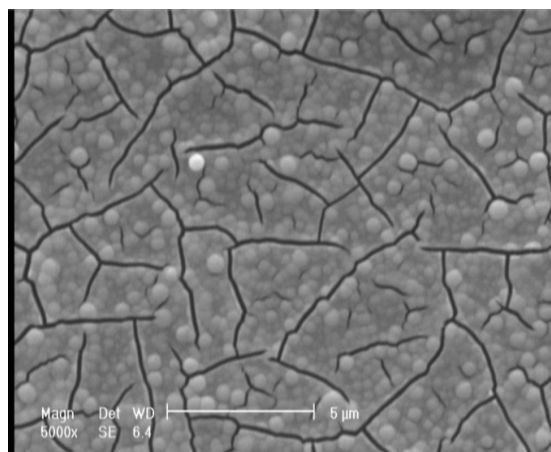
۲- غلظت محلول اچ بازی مورد استفاده شده نباید بیشتر از 10 g/l باشد زیرا باعث ایجاد خوردگی موضعی بر روی سطح نمونه می‌شود و در نتیجه افزایش جریان خوردگی می‌شود.

۳- غوطه‌وری در محیط اسیدی باعث حل شدن اکسید منیزیم باقی مانده بر روی سطح می‌شود و سبب تماس بهتر محلول پوشش با زیر لایه و کاهش ریز ترک‌ها می‌شود.

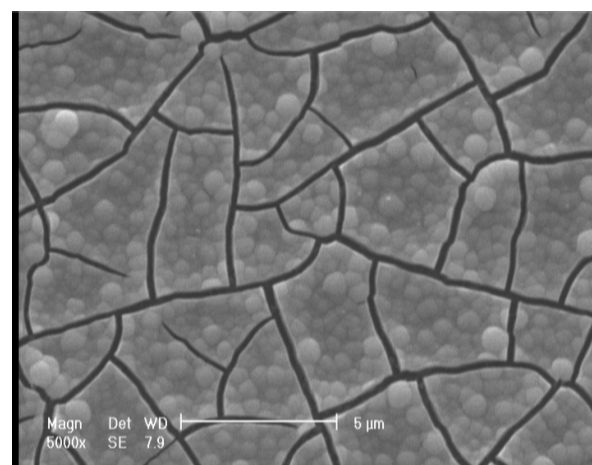
۴- شرایط بهینه پوشش دهی، در حمام حاوی سریم کلرید، گلیسرین و همچنین آب اکسیژنه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 40°C بدست آمد.

۵- مراجع

- [1] J. E. Hatch, Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, ASM, 1984.
- [2] B.Y. Johnson, J. Edington, M.J. O'Keefe, Effect of Coating Parameters on the Microstructure of Cerium Oxide Conversion Coatings, J. Mater. Sci. Eng. A361, Vol. 7, p. 225, 2003.
- [3] W. G. Fahrenholtz, M. J. O'Keefe, H. Zhou, J. T. Grant, Characterization of Cerium Based Conversion Coatings for Corrosion Protection of Aluminum Alloys, J. Surf. Coat. Technol, Vol. 2, pp. 155-208, 2002.



شکل (۵): تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه پوشش داده شده تحت آماده سازی (د)



شکل (۶): تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه پوشش داده شده پس از ۴۰ دقیقه غوطه‌وری در حمام پوشش

بنابراین زمان بهینه برای پوشش دهی ۳۰ دقیقه انتخاب شد. همان گونه که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، با اعمال پوشش اکسید سریم بر روی سطح نمونه، میزان جریان کاهش و پتانسیل خوردگی منفی تر می‌شود. این نتایج گواه بر آن است که عامل کنترل کننده خوردگی، واکنش کاتدی است. برای بدست آوردن کارایی پوشش از معادله ۱ استفاده شده است:

$$\%E = \frac{i_{cor}^0 - i_{cor}}{i_{cor}^0} \quad (1)$$

- [10] B.Y. Johnson, J. Edington, M.J. O'Keefe, *Mater. Sci. Eng. A* 361 (1–2), Vol. 8, p. 225. 2003.
- [11] A. de Frutos, M.A. Arenas, Y. Liu, et al., Influence in Cerium Conversion Treatment of AA2024-T3 and 7075-T6 alloys, *J. Surf. Coat. Technol.* 202, p. 3797. 2008.
- [12] K. J. H. Nelson, A.E. Hughes, et al., Characterization of Aluminum Alloys After HNO₃/HF–NaOH–HNO₃/HF Pretreatment, *J. Mater. Sci. Technol.* 17, p.1211. 2001.
- [13] J. R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International, 1999.
- [14] R. W. Revie, *Uhlig's Corrosion Handbook*, Second ed., John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [15] V. Fournier, P. Marcus, I. Olefjord, Oxidation of magnesium, *J. Surf. Interface Anal.* 34, p.494. 2002.
- [4] L. E. M. Palomino, I. V. Aoki, H. G. de Melo, Microstructural and Electrochemical Characterization of Ce Conversion Layers Formed on Al Alloy 2024-T3 Covered with Cu-rich Smut, *J. Electrochim. Acta* 51, Vol. 3, p. 208. 2006.
- [5] P. Campestrini, E.P.M. Van Westing, J.H.W. de Wit, *J. Electrochim. Acta* 46, p. 2556. 2001.
- [6] J. R. Waldrop, M.W. Kendig, *J. Electrochem. Soc.* 145 L11, 1998.
- [7] W.G. Fahrenholtz, M.J. O'Keefe, H. Zhou, J.T. Grant, *J. Surf. Coat. Tech.* 155, Vol. 2, p.208. 2002.
- [8] M. Dabalà, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, *Appl. Surf. Sci.* 172, p. 312. 2001.
- [9] F.J. Monteiro, M.A. Barbosa, D.R. Gabe, D.H. Ross, *Surf. Coat. Technol.* 35 (3–4), p. 321. 1988.