

مطالعه رفتار خوردگی آلومینیوم AA2024-T6 پوشش داده شده به روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی در محیط دریایی

رضا صالح^۱، مصطفی علیزاده^{۲*}، سجاد بردبار^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پلاسمای، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته؛ reza.saleh1367@yahoo.com

^۲ گروه فلزات، پژوهشگاه علوم و فناوری پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته؛ alizadeh@icst.ac.ir

^۳ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان؛ bordbar.sajjad@gmail.com

چکیده

در این مطالعه روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی برای تولید لایه سرامیکی بر روی سطح آلیاژ آلومینیومی AA2024-T6 مورد استفاده قرار گرفت و اثر زمان پوشش دهی بر رفتار خوردگی الکتروشیمیایی، سختی، مورفولوژی پوشش و ساختار فاز مطالعه شد. آلیاژ با ولتاژ ثابت ۵۵۰ ولت در زمان های ۱، ۳، ۵ و ۷ دقیقه و محلول ۳۰ g/l سدیم سیلیکات پوشش داده شد. مورفولوژی سطح پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شد و رفتار خوردگی الکتروشیمیایی توسط آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف امپدانس الکتروشیمیایی در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی مورد بررسی قرار گرفت. فازهایی که در هنگام فرایند پوشش دهی تولید شدند توسط آزمون تفرق اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت و سختی پوشش توسط آزمون ریزسختی سنجی مطالعه شد. نتایج نشان داد با افزایش زمان پوشش دهی میزان سختی نیز افزایش میابد اما نمونه پوشش داده شده در ۵ دقیقه به دلیل نشان دادن بهترین مورفولوژی سطح دارای بیشترین مقاومت به خوردگی می باشد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۰۳/۱۴

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۱۰/۲۳

تاریخ انتشار مقاله: ۱۳۹۳/۱۲/۲۰

کلمات کلیدی:

آلومینیوم

اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی

پوشش سرامیکی

خوردگی در محیط دریایی

Investigation on Aluminum AA2024-T6's Corrosion Behavior Coated by Plasma Electrolytic Oxidation in Maritime Media

Reza Saleh¹, Mostafa Alizadeh^{2*}, Sajjad Bordbar³

¹ M.S. Student of Plasma Engineering, Department of Plasma Engineering, Graduate University of Advanced Technology; reza.saleh1367@yahoo.com

² Department of Metals, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology; alizadeh@icst.ac.ir

³ Department of Materials Science and Engineering, Graduate University of Advanced Technology; bordbar.sajjad@gmail.com

ARTICLE INFO

Article History:

Received: 4 Jun. 2014

Accepted: 13 Jan. 2015

Available online: 11 Mar. 2015

Keywords:

Aluminum

Plasma electrolytic oxidation

Ceramic coating

Maritime corrosion

ABSTRACT

In this study, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) technique was used for generating ceramic layer on the surface of aluminum alloy AA2024-T6; and the effect of coating time on the electrochemical corrosion behavior, micro-hardness, morphology of coating, and the phase structure was studied. The alloy was coated in 1, 3, 5 and 7 minutes at a constant electrical potential 550 V in a sodium silicate solution 30 g/l. Coating surface morphology was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM); and the electrochemical corrosion behavior was investigated by potentiodynamic and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) tests in 3.5 %wt. NaCl solution. Phases that generated during coating process were studied by X-Ray Diffraction (XRD) and hardness of coating was investigated by micro-hardness test. The results revealed that, as the coating time increases, the hardness value increases too. But, since the sample coated for 5 minutes exhibit the best morphology, it has shown the maximum corrosion resistance.

۱- مقدمه

امروزه آلیاژهای آلومینیومی بعد از فولاد پرمصرفترین ماده مهندسی می باشد به طوریکه این آلیاژها به سبب برخورداری از خواص مکانیکی قابل تغییر و نسبت استحکام به وزن عالی همواره مورد توجه صنایع هوایی بوده است [۱]. در میان آلیاژهای پر استحکام آلومینیوم، آلیاژ ۲۰۲۴ به عنوان یک آلیاژ استراتژیک استفاده عمده‌ای در صنایع هوایی دارد. به طور کلی، آلیاژهای آلومینیوم به سبب حضور لایه محافظ اکسید آلومینیوم روی سطحشان، در بسیاری از محیطها مقاومت به خوردگی بالایی دارند. اما در محیطهای دریایی به دلیل حضور یون کلر، با شکسته شدن لایه اکسیدی و دسترسی آسان گونه‌های خوردنده به زیر لایه، خوردگی موضعی رخ میدهد.

در حضور یون کلر، کلرید اسید تشکیل شده درون حفره‌های موجود روی سطح آلومینیوم علاوه بر انحلال لایه رویین سطحی، موجب جلوگیری از رویین شدن مجدد سطح می شود [۲]. خوردگی گالوانیک به صورت موضعی به دلیل وجود مس در آلیاژ ۲۰۲۴، استفاده از این آلیاژ در محیطهای دریایی را بسیار محدود می‌سازد. از اینرو پوشش‌دهی آلیاژ به منظور محافظت و قطع دسترسی یون کلر به سطح زیر لایه الزامی است.

از روش‌های معمول پوشش‌دهی آلومینیوم ۲۰۲۴ می‌توان به روش‌های سل-ژل، پلاسمای سرد و آندایزینگ [۳-۵] اشاره نمود. از معایب روش‌های ذکر شده می‌توان به لزوم انجام عملیات ثانویه، غیر قابل استفاده بودن برای قطعات پیچیده و گران بودن تجهیزات پوشش‌دهی اشاره نمود. برای نمونه در مطالعه‌ای که یزدانی و زارعی (۱۳۹۰) [۶] انجام داد، مقاومت به خوردگی پوشش آلومینیوم ۲۰۲۴ آندایز شده تنها با عملیات ثانویه آب‌بندی بهبود می‌یابد که موجب افزایش هزینه تولید میگردد.

اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی (PEO)، یک فرایند اکسیداسیون آندی به کمک پلاسما است که به صورت گسترده برای بهبود ویژگی‌های سطحی فلزات سبک و آلیاژهای آن‌ها بکار می‌رود [۷]. این روش به عنوان رقیب جدی برای روش‌های مرسوم پوشش‌دهی مانند آندایزینگ مطرح شده است [۸]. عدم نیاز به انجام عملیات ثانویه، هزینه پایین تجهیزات پوشش‌دهی و امکان پوشش‌دهی قطعات پیچیده از مزایای این روش نسبت به روش‌های مرسوم می‌باشد.

تخلیه‌های پلاسما تولید شده در طول فرایند، موجب ذوب جزئی و آنی لایه اکسیدی شده و یک پوشش سرامیکی با ویژگی‌های منحصر به فرد نظیر مقاومت به خوردگی عالی، سختی بالا و مقاومت به سایش خوب تشکیل می‌شود. مکانیزم تشکیل لایه اکسیدی شامل واکنش‌های الکتروشیمیایی، شیمی پلاسما و شیمیایی حرارتی می‌باشد.

با اعمال پتانسیل الکتریکی، به دلیل گرمای اهمی یک لایه گازی اطراف قطعه تشکیل می‌شود. با افزایش پتانسیل، میدان الکتریکی درون گاز به حد شکست الکتریکی می‌رسد و تخلیه الکتریکی صورت می‌گیرد [۹]. قوس‌های ریز و آنی با دمای حدود $2 \times 10^4 \text{ K}$ و فشار حدود 10^2 MPa به صورت تصادفی بر روی قطعه تشکیل می‌شوند [۱۰].

محاسبات تئوری این فرایند توسط شن و همکاران [۱۱] نشان داد دمای قوس‌ها حتی می‌تواند به بیش از 3000 درجه سانتی‌گراد برسد. چنین دمایی امکان ذوب آلومینا توسط قوس را فراهم می‌کند [۹]. این فرایند به پتانسیل الکتریکی اعمالی و زمان پوشش‌دهی بسیار وابسته است به طوری که شهریاری، احتشام‌زاده و صالحی دولابی (۱۳۸۸) [۱۲] نشان دادند در پتانسیل‌های بالاتر، پوشش یکنواخت‌تر و مقاومت به خوردگی بیشتر می‌شود.

در تحقیق پیش رو، پوشش سرامیکی بر روی آلیاژ T6-2024 تحت پتانسیل الکتریکی ثابت 550 ولت در زمان‌های متفاوت ۱، ۳، ۵ و ۷ دقیقه ایجاد و مورفولوژی سطح و رفتار خوردگی الکتروشیمیایی آنها در محیط حاوی یون کلر مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- مواد و روش آزمایش

در این مطالعه از آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ استفاده گردید. ابعاد نمونه‌ها $5 \times 4 \times 40$ میلیمتر انتخاب و به منظور تاریخچه‌گذاری مطابق با سیکل نشان داده شده در شکل ۱، عملیات حرارتی شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی اندازه‌گیری شده برای آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ استفاده شده در این مطالعه

عنصر	Al	Zn	Mg	Mn	Cu	Fe	Si
درصد وزنی پایه	۰/۱۷	۱/۳۴	۰/۵۰	۰/۴۰	۰/۵۰	۰/۴۵	۰/۴۵

نمونه‌ها ابتدا در دمای 495°C به مدت 55 دقیقه نگه داشته و سپس در آب با دمای 25°C کوئینچ شدند. پس از عملیات حرارتی انحلال، نمونه‌ها به مدت 9 ساعت در دمای 191°C نگه داشته و سپس در هوای محیط به صورت آزاد سرد شدند.

پس از عملیات حرارتی، نمونه‌ها تا زیری 400 بصورت مرطوب پرداخت و در هوای گرم فشرده خشک شدند. به منظور حذف لایه‌های اکسیدی، نمونه‌ها مطابق با پیشنهاد استاندارد ASTM G1 به مدت 2 دقیقه در محلول اسید نیتریک با دمای 25°C معلق شدند [۱۳]. اعمال پتانسیل الکتریکی توسط یک منبع تغذیه دست‌ساز با جریان مستقیم انجام پذیرفت. در این مطالعه از یک بشر به حجم 2000 میلی لیتر به عنوان راکتور پوشش‌دهی، نمونه

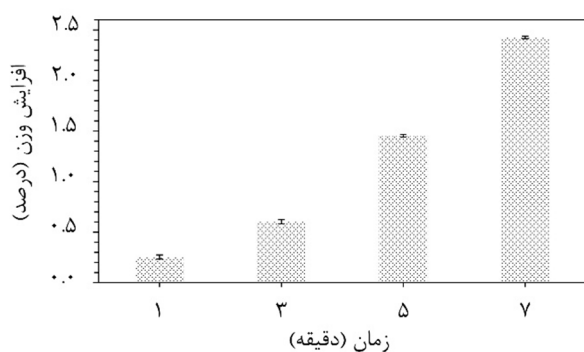
الکتروشیمیایی با استفاده از نرم افزار Zsimp Win 3.21 مورد تحلیل قرار گرفت.

برای شناسایی فازهای تشکیل شده در پوشش از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی پراش پرتو ایکس (EDX) استفاده گردید.

۳- نتایج

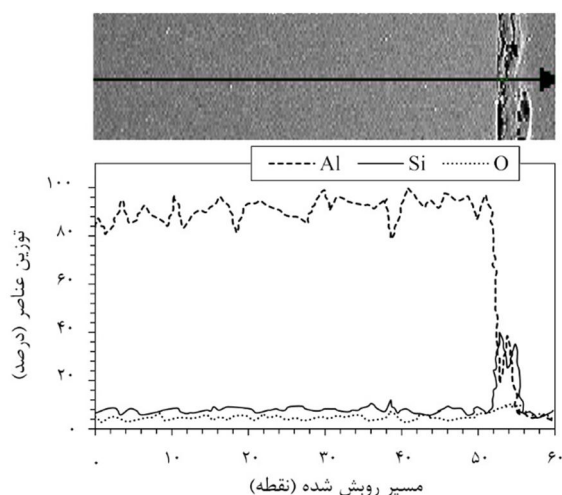
۳-۱ پوشش سرامیکی

به منظور بررسی اثر زمان بر رشد پوشش، نمونه‌ها قبل و بعد از پوشش‌دهی توزین شدند. همانطور که در شکل ۲ مشخص است، افزایش مدت زمان پوشش‌دهی موجب افزایش وزن پوشش می‌گردد که به دلیل جذب اکسیژن و سیلیسیم برای تشکیل لایه سرامیکی است.



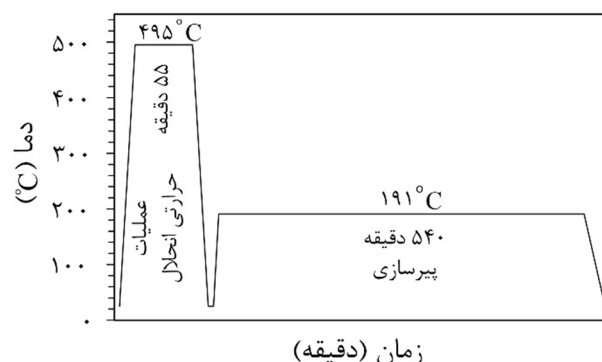
شکل ۲- نمودار افزایش وزن نمونه‌ها پس از پوشش‌دهی

شکل ۳ نتایج آزمون EDX از سطح مقطع پوشش را نشان می‌دهد. افزایش میزان اکسیژن و سیلیسیم در پوشش به روشنی مشخص است. شکل ۴ نتایج آزمون XRD از سطح نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد.



شکل ۳- آزمون روبش خطی از سطح مقطع پوشش

آلومینیومی به عنوان آند و ورق فولاد زنگ نزن ۳۰۴ به عنوان کاتد استفاده شد.



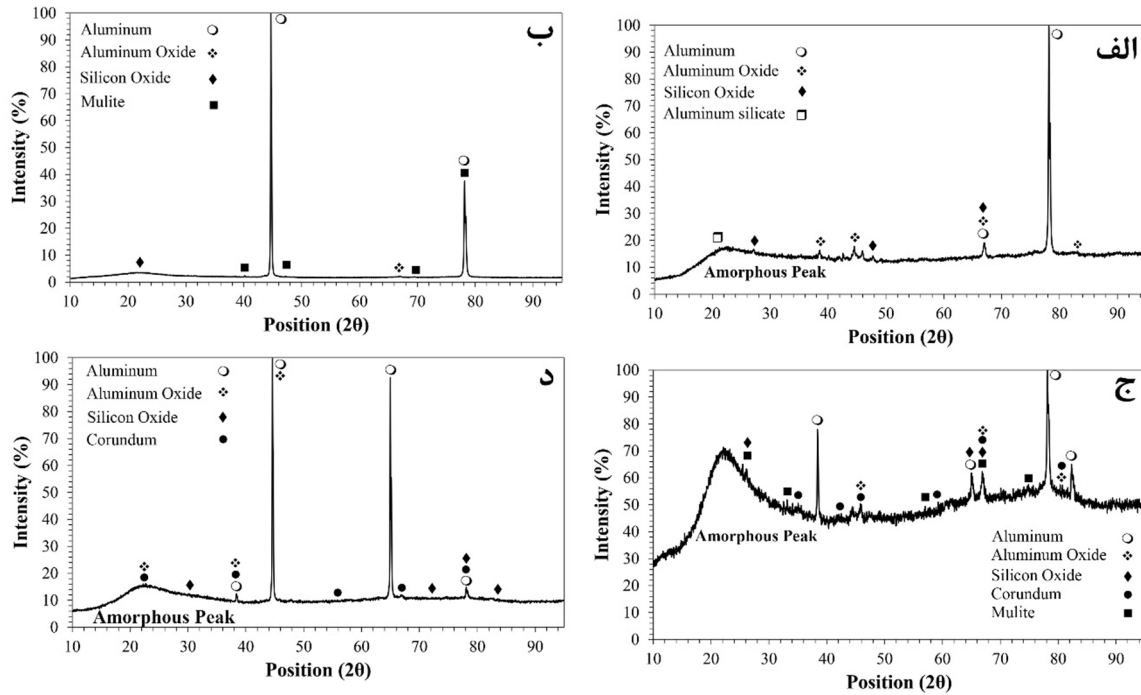
شکل ۱- عملیات حرارتی زیرلایه آلومینیومی قبل از پوشش‌دهی

الکترولیت مورد استفاده در این تحقیق، محلول سیلیکات سدیم با غلظت ۳۰ gr/lit انتخاب شد. برای ثابت نگه داشتن دمای الکترولیت از همزن مغناطیسی و سیستم آبگرد با دبی ۱۰۰ ml/s و دمای ۲۵ °C استفاده گردید.

به منظور بررسی تاثیر زمان بر ویژگی‌های حفاظتی لایه سرامیکی تولید شده، اختلاف پتانسیل الکتریکی ثابت ۵۵۰ ولت در مدت زمان‌های ۱، ۳، ۵ و ۷ دقیقه اعمال شد.

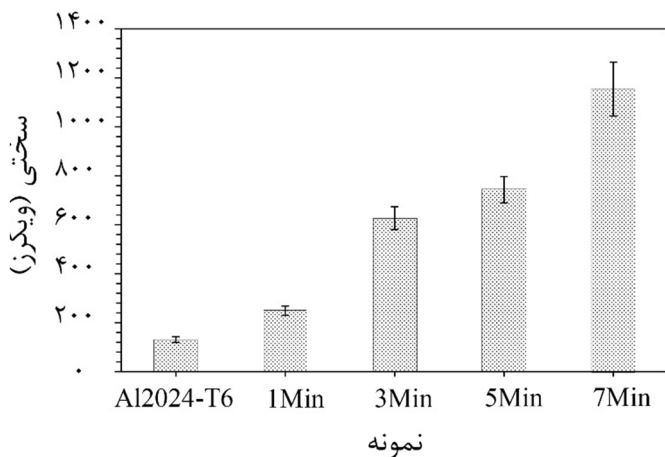
نامگذاری نمونه بدون پوشش (زیرلایه) به صورت Al2024-T6 انجام پذیرفت. نمونه‌های پوشش‌داده شده در زمان‌های ۱، ۳، ۵ و ۷ دقیقه نیز به ترتیب به صورت 1Min، 3Min، 5Min و 7Min نامگذاری گردیدند. نمونه‌های پوشش داده شده توسط آب مقطر و استون شسته و در هوای گرم فشرده خشک شدند. به منظور بررسی اثر زمان بر جذب اکسیژن و سیلیسیم، نمونه‌ها قبل و بعد از عملیات پوشش‌دهی وزن شدند. مورفولوژی سطح و مقایسه اثر زمان بر کیفیت پوشش‌های تولید شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. سختی پوشش‌ها توسط آزمون ریزسختی سنجی ویکرز با اعمال نیروی ۴۹۰/۳ mN و به مدت ۱۰ ثانیه انجام پذیرفت.

آزمون‌های خوردگی الکتروشیمیایی در این مطالعه با رسم منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و آزمون طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید صورت پذیرفت. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با سرعت روبش ۱ mV/s و آزمون EIS در محدوده فرکانس ۱۰۰ تا ۱۰ mHz توسط دستگاه پتانسیو-گالوانواستات Autolab مدل GSTAT 302 N انجام شد. برای انجام آزمون از سل سه الکترودی با الکتروده اشباع کالومل به عنوان الکتروده مرجع، الکتروده میله‌ای پلاتین به عنوان الکتروده کمکی و نمونه به عنوان الکتروده کاری استفاده گردید. به منظور مدل‌سازی رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها، نتایج حاصل از آزمون طیف‌نگاری امپدانس



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس برای پوشش‌های تولید شده با پتانسیل الکتریکی ثابت ۵۵۰ ولت در (الف) ۱ دقیقه، (ب) ۳ دقیقه، (ج) ۵ دقیقه و (د) ۷ دقیقه

(SiO₂) به صورت ترکیبات بی‌شکل نیز در پوشش تشکیل شده است. نتایج حاصل از آزمون ریزسختی سنجی در شکل ۵ مشاهده می‌شود. این جدول به مقایسه سختی نمونه‌های پوشش داده شده و زیرلایه آلومینیوم پرداخته است. در خصوص نمونه‌های پوشش داده شده، نمونه ۷ دقیقه دارای بیشترین سختی و نمونه ۱ دقیقه دارای کمترین سختی می‌باشد. دلیل این امر تشکیل کمتر ترکیبات سخت و ذوب سطحی کمتر در پوشش است.

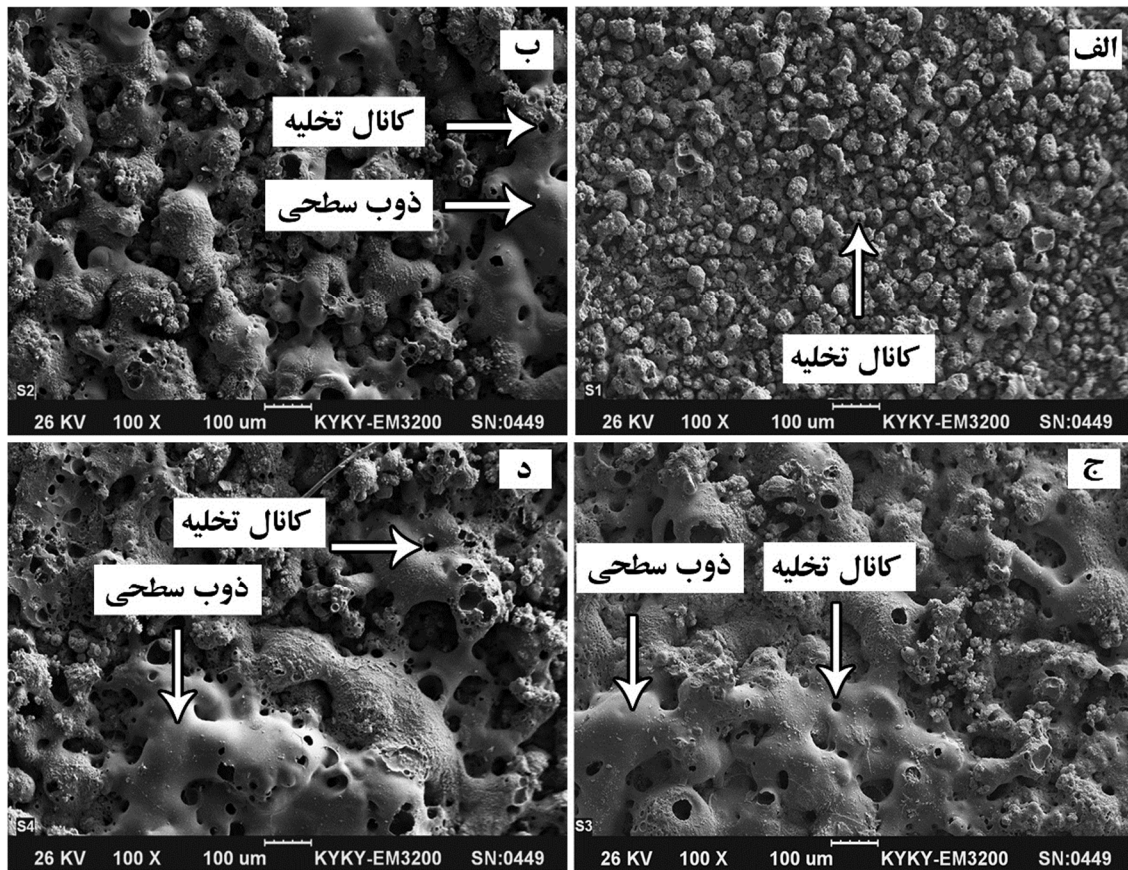


شکل ۵- نتایج آزمون ریزسختی سنجی نمونه‌های پوشش داده شده و زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴

شکل ۴ الف، ب، ج و د به ترتیب مربوط به الگوهای پراش پوشش‌های تولیدی در زمان‌های ۱، ۳، ۵ و ۷ دقیقه می‌باشد. همانطور که شکل ۴ الف نشان می‌دهد، در زمان یک دقیقه پوشش از اکسید آلومینیوم $(Al_2O_3)_{1.333}$ ، آلومینیوم سیلیکات و اکسید سیلیسیوم (SiO₂) تشکیل شده است.

در این الگو، در زوایای ۲۰ تا ۴۰ درجه الگوی ساختار بی‌شکل (آمورف) مشاهده می‌شود. در زمان یک دقیقه به دلیل فراهم نبودن انرژی و فشار کافی در کانال‌های تخلیه، اغلب اکسید سیلیسیوم بر روی قطعه تشکیل شده است. در زمان ۳ دقیقه (شکل ۴ ب)، الگوی ساختار بی‌شکل به درستی مشخص نیست. با افزایش زمان از ۱ دقیقه به ۳ دقیقه، آلومینیوم سیلیکات تبدیل به مولایت $(3Al_2O_3-2SiO_2)$ شده است.

در زمان ۵ دقیقه (شکل ۴ ج)، الگوی ساختار بی‌شکل نسبت به سایر الگوها به خوبی نمایان شده است. عمده ترکیبات پوشش در این نمونه اکسید آلومینیوم به همراه فاز سخت آن کروندوم ($\alpha-Al_2O_3$) می‌باشد. همچنین علاوه بر اکسید آلومینیوم، مولایت و اکسید سیلیسیوم نیز در پوشش حضور دارند. با افزایش زمان تا ۷ دقیقه، از میزان بی‌شکل بودن پوشش نسبت به زمان ۵ دقیقه کاهش می‌یابد (شکل ۴ د). عمده ترکیبات تشکیل شده در این پوشش، اکسید آلومینیوم و کروندوم می‌باشد. با توجه به جذب بیشتر سیلیسیوم در پوشش ۷ دقیقه نسبت به پوشش ۵ دقیقه (شکل ۴ د)، می‌توان ادعا نمود سیلیسیوم علاوه بر ساختار کریستالی



شکل ۶- تصویر SEM از سطح پوشش (الف) ۱، (ب) ۳، (ج) ۵ و (د) ۷ دقیقه

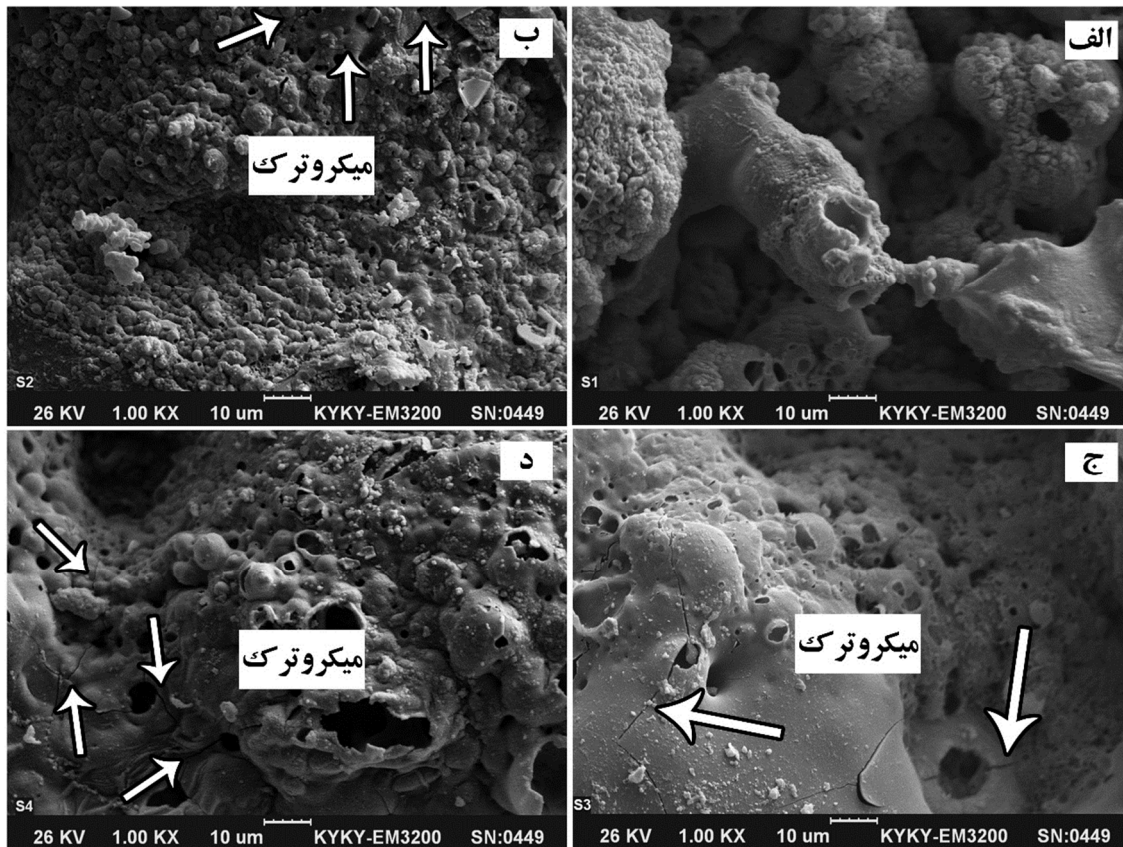
کانال‌های تخلیه به همراه ناحیه‌های دارای ذوب سطحی در این شکل مشخص شده است. همانطور که شکل ۶ الف نشان می‌دهد، در زمان یک دقیقه مورفولوژی سطح به صورت ستونی می‌باشد. در این زمان پوشش دارای رشد چندانی نیست و تراکم تعداد کانال‌های تخلیه منجمد شده کم می‌باشد.

با افزایش زمان پوشش‌دهی به سه دقیقه، رشد پوشش بیشتر شده و ذوب سطحی رخ می‌دهد (شکل ۶ ب). در زمان ۳ دقیقه نسبت به زمان ۱ دقیقه، ستون‌های منفرد تبدیل به نواحی کرمی شکل می‌شود و در کنار کانال‌های تخلیه مناطقی با اشکال پیچیده به وجود آمده است. با توجه به شکل ۶ ج در زمان ۵ دقیقه به دلیل ذوب سطحی، از تعداد روزنه‌ها و دهانه‌های تخلیه کاسته شده است. در واقع نواحی پیچیده و کرمی شکل که در پوشش ۳ دقیقه (شکل ۶ ب) مشاهده شد، در زمان‌های بیشتر پوشش‌دهی و با افزایش انرژی کانال‌ها به دلیل ذوب سطحی به کانال‌های بسته تبدیل شده است. با گذشت زمان قدرت قوس‌های الکتریکی بیشتر می‌شود و میکرو قوس به قوس تبدیل می‌گردد.

به طور کلی این نتایج نشان می‌دهد در پوشش‌دهی با پتانسیل الکتریکی ثابت ۵۵۰ ولت، در بازه ۱ دقیقه تا ۷ دقیقه با افزایش مدت زمان پوشش‌دهی سختی بالاتر می‌رود. افزایش سختی نتیجه ذوب سطحی مجدد می‌باشد. انحراف معیار گزارش شده می‌تواند ناشی از تشکیل ترکیبات مختلف Al-Si-O باشد. شکل ۶ تصویر SEM از سطح نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های ۱، ۳، ۵ و ۷ دقیقه را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل ملاحظه می‌شود با گذر زمان تعداد کانال‌های تخلیه بیشتر می‌شود. همچنین در این تصویر اثر ذوب سطحی در گذر زمان قابل مشاهده است.

همچنین در این تصویر اثر ذوب سطحی در گذر زمان قابل مشاهده است. در فرایند پوشش‌دهی به روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی به دلیل دما و فشار بالای کانال تخلیه، اکسید آلومینیوم مذاب تشکیل می‌شود. به سبب عمر کوتاه این کانال تخلیه (در مقیاس نانو ثانیه) مواد مذاب درون کانال به سرعت منجمد شده و پوشش به صورت ستونی از مواد سرامیکی رشد می‌کند.

در زمان‌های بالاتر به علت قدرت بیشتر کانال‌های تخلیه، ذوب سطحی نیز در پوشش رخ می‌دهد. ناحیه ذوب سطحی در واقع مواد مذاب شامل الومینا و سیلیکیات است که از کانال تخلیه خارج و به سرعت سرد می‌شوند [۱۴]. این فرایند به خوبی در شکل ۶ قابل مشاهده است.



شکل ۷ - تصویر SEM از سطح مقطع نمونه‌ها در بزرگنمایی بالاتر؛ الف) ۱، ب) ۳، ج) ۵ و د) ۷ دقیقه

افزوده می‌شود که به دلیل اختلاف دمای بیشتر کانال نسبت به اطراف آن می‌باشد.

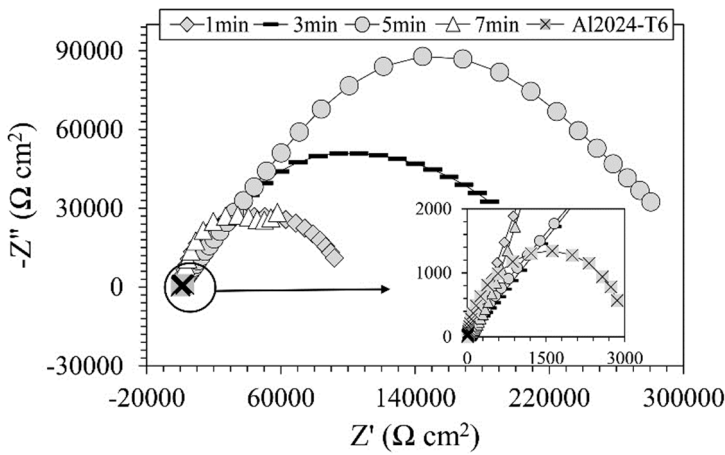
۳-۲ آزمون خوردگی

شکل ۸ نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود، پوشش‌دهی در زمان پنج دقیقه دارای کمترین چگالی جریان خوردگی می‌باشد. از طرفی بیشترین چگالی جریان خوردگی مربوط به نمونه ۷ دقیقه می‌باشد. جدول ۲، نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را بصورت مقایسه‌ای ارائه می‌دهد. بر مبنای این نتایج، پوشش ایجاد شده روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ به روش PEO به میزان قابل توجهی رفتار خوردگی آلومینیوم را بهبود بخشیده است.

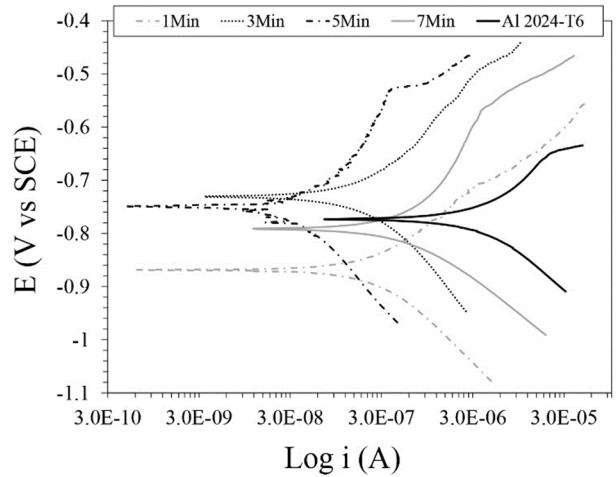
در بین نمونه‌های پوشش داده شده، نمونه ۵ دقیقه با چگالی جریان خوردگی $23/62 \text{ nA}$ بیشترین مقاومت به خوردگی و نمونه ۷ دقیقه با $550/17 \text{ nA}$ کمترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان داد. از میان نمونه‌های ۱ دقیقه و ۳ دقیقه، نمونه پوشش‌داده شده در زمان ۳ دقیقه مقاومت به خوردگی بیشتری داشته است.

در زمان هفت دقیقه از یکنواختی سطح کاسته شده و برجستگی‌هایی روی سطح پوشش مشاهده می‌شود (شکل ۶ د). این برجستگی‌ها ناشی از خارج شدن مذاب از درون کانال تخلیه قوس و انجماد سریع آن است. این برجستگی‌ها نیز دارای اشکال پیچیده و نامنظم می‌باشند. به عبارت دیگر به علت تشکیل قوس‌های بزرگتر و قوی‌تر، برجستگی‌ها و قله‌های آتشفشانی شکل به وجود می‌آیند که در کنار این قله‌ها، موفولوژی کرمی شکل مشاهده می‌شود. تصویر SEM پوشش در بزرگنمایی بالاتر امکان بررسی بهتر پوشش را فراهم می‌نماید. شکل ۷ نشان دهنده اثر زمان بر رشد پوشش می‌باشد. میکروتُرک‌ها در این شکل به وسیله خطوط راهنما علامت‌گذاری شده‌اند. شکل ۷ الف (زمان یک دقیقه) نشان دهنده تراکم کم کانال تخلیه و ستون‌های تقریباً منفرد در کنار هم می‌باشد.

با توجه به شکل ۷ ب با افزایش زمان پوشش‌دهی از ۱ دقیقه به ۳ دقیقه، ستون‌های منفرد به سطوح مارپیچ و کرمی شکل تغییر فرم داده و پوشش متراکم‌تر می‌شود. در محل تشکیل میکرو قوس‌ها به علت تنش حرارتی ناشی از سرد شدن ناگهانی، میکروتُرک‌ها بوجود می‌آیند (شکل ۷ ب). شکل‌های ۷ ج و ۷ د نیز نشان‌دهنده افزایش میزان میکرو ترک‌ها در زمان ۵ دقیقه و ۷ دقیقه می‌باشد. با توجه به شکل‌های ۷ ب، ۷ ج و ۷ د، می‌توان گفت عمده میکروتُرک‌ها در کنار کانال‌های تخلیه تشکیل شده و با افزایش زمان بر تعداد آنها



شکل ۹ - منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون EIS زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴ و نمونه‌های پوشش داده شده در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl



شکل ۸ - منحنی‌های آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴ و نمونه‌های پوشش داده شده در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

در این جدول، n ضریب غیریکنواختی سطح است و از رابطه $Z_{CPE} = 1 / (Y_0 (j\omega))^n$ حاصل می‌گردد. در این رابطه، Y_0 ادمیتانس، $n = \sqrt{-1}$ و ω سرعت زاویه‌ای می‌باشد. نتایج ارائه شده در جدول ۳، نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را تایید می‌نماید. نتایج جدول ۳ نیز نشان می‌دهد، بهترین رفتار خوردگی مربوط به نمونه پوشش داده شده در زمان ۵ دقیقه با مقاومت انتقال بار $R_{ct} = 2/5 \times 10^5$ می‌باشد.

شکل ۹ منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون EIS زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl را نشان می‌دهد. منحنی‌های نایکوئیست رفتار مشابهی با سه ثابت زمانی را نشان می‌دهند. شکل ۱۰ مدار الکتریکی معادل استفاده شده برای تحلیل داده‌های EIS را ارائه می‌دهد. در این مدار الکتریکی معادل، R_s مقاومت محلول، Q عنصر فاز ثابت (CPE) و C نشان دهنده رفتار خازنی است. جدول ۳ نتایج تحلیل رفتار خوردگی الکتروشیمیایی با استفاده از مدار معادل شکل ۱۰ را نشان می‌دهد.

جدول ۲. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴ و نمونه‌های پوشش داده شده در محلول ۳/۵٪ NaCl

نمونه	$E_{corr}(mV)$	$i_{corr}(nA/cm^2)$	$\beta_{ca}(mV)$	$\beta_{an}(mV)$	$R_p(K\Omega)$
Al2024-T6	-۷۷۵/۷۶	$7/3 \times 10^{-3}$	۲۶۵/۳۷	۲۱۳/۵۳	۷/۰۴
1Min	-۸۶۸/۵۸	۲۴۸/۳۴	۱۲۳/۷۴	۱۲۸/۹۷	۱۱۰/۴۴
3Min	-۷۳۰/۰۵	۱۸۷/۸۸	۱۴۹/۴۹	۱۴۱/۴۴	۱۶۸
5Min	-۷۷۵/۳۹	۲۳/۶۲	۱۰۳/۴۹	۶۵/۱۰۵	۵۳۴/۹۱
7Min	-۷۹۱/۲۲	۵۵۰/۱۷	۱۳۱/۸۸	۱۳۱/۴۸	۵۱/۹۷

جدول ۳- نتایج حاصل از مدار الکتریکی معادل استفاده شده برای تحلیل رفتار خوردگی الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl

نمونه	$R_s(\Omega)$	$C_1(\Omega^{-1}S^n)$	$R_1(\Omega)$	$C_2(\Omega^{-1}S^n)$	$R_2(\Omega)$	$Y_0 Q_{ct}(\Omega^{-1}S^n)$	$n(1 < n < 0)$	$R_{ct}(\Omega)$
1Min	۳۸/۲	$1/84E-08$	۴۶/۶	$9/11E-06$	$1/94E+04$	$1/50E-05$	۰/۶۸	$7/85E+04$
3Min	۴۴/۶	$3/68E-09$	۸۷/۵	$2/72E-05$	$1/74E+04$	$6/39E-06$	۰/۵۰	$2/10E+05$
5Min	۲۲/۷	$4/22E-09$	۱۰۶/۱	$8/44E-06$	$7/20E+04$	$3/98E-06$	۰/۸۰	$2/50E+05$
7Min	۵۴/۱	$1/49E-08$	۴۶/۱	$5/71E-05$	$1/90E+04$	$1/37E-04$	۰/۵۵	$8/00E+04$

۴- نتیجه گیری

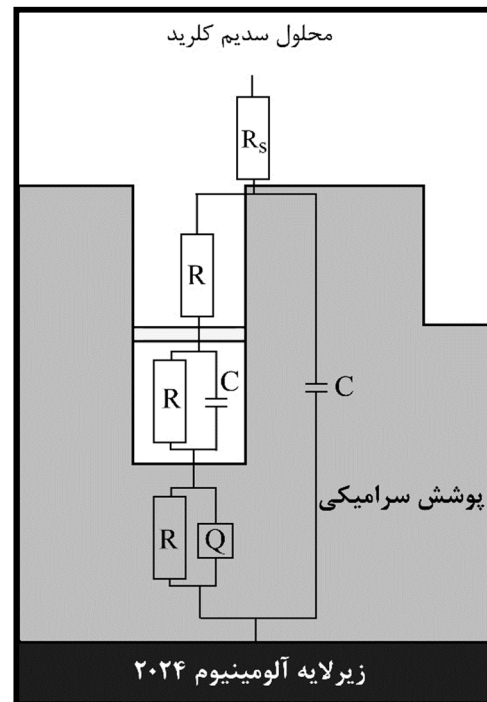
در این مطالعه پوشش دهی بر روی آلومینیوم ۲۰۲۴ با استفاده از روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی در زمان‌های ۱، ۳، ۵ و ۷ دقیقه با اعمال پتانسیل الکتریکی ثابت ۵۵۰ ولت در محلول سدیم سیلیکات با غلظت ۳۰ g/l انجام پذیرفت. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی نشان داد پوشش سرامیکی تشکیل شده در مدت زمان ۵ دقیقه بهترین رفتار خوردگی الکتروشیمیایی را داراست. فرآیند اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی در مدت زمان ۵ دقیقه باعث تشکیل شدن لایه سرامیکی همگن از اکسید آلومینیوم، کروندم و مولایت روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ می‌گردد. بهبود رفتار خوردگی پوشش ۵ دقیقه مربوط به همگن شدن سطح پوشش، کمتر شدن ترک‌های سطحی و روزه‌های پوشش و در نتیجه کاهش دسترسی گونه‌های خورنده به زیرلایه می‌باشد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از مسئولین پژوهشگاه علوم، تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی کرمان به دلیل حمایت مالی در قالب طرح پژوهشی به شماره ۱/۲۹۶۷ کمال قدردانی و تشکر را دارند.

۶- مراجع

- 1- Yasakau, K. A., Kallip, S., Zheludkevich, M. L., & Ferreira, M. G. S., (2013), *Active corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings with cerium molybdate nanowires*, *Electrochimica Acta*, Vol.112, p.236-246.
- 2- Szklarska-Smialowska, Z., (1999), *Pitting corrosion of aluminum*, *Corrosion Science*, Vol.41, p.1743-1767.
- 3- Lakshmi, R. V., Yoganandan, G., Mohan, A. V. N., & Basu, Bharathibai J., (2014), *Effect of surface pre-treatment by silanization on corrosion protection of AA2024-T3 alloy by sol-gel nanocomposite coatings*, *Surface and Coatings Technology*, vol.240, p.353-360.
- 4- Ziemian, C. W., Sharma, M. M., Bouffard, B. D., Nissley, T., & Eden, T. J., (2014), *Effect of substrate surface roughening and cold spray coating on the fatigue life of AA2024 specimens*, *Materials & Design*, Vol.54, p.212-221.
- 5- Capelossi, V. R., Poelman, M., Recloux, I., Hernandez, R. P. B., de Melo, H. G., & Olivier, M. G., (2014), *Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating*, *Electrochimica Acta*, Vol.124, p.69-79.
- 6- Yazdani, A., & Zareie, A., (2011), *Investigation the effect of anodizing in improvement of maritime and aerial aluminum alloys corrosion resistance*, *Journal*



شکل ۱۰- مدار الکتریکی معادل استفاده شده برای تحلیل رفتار خوردگی الکتروشیمیایی زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴ و نمونه‌های پوشش داده شده در محلول NaCl ۳/۵٪ وزنی

با توجه نتایج ارائه شده در جدول‌های ۲ و ۳ و افزایش وزن نمونه با گذشت زمان (شکل ۲)، به روشنی مشخص می‌شود با افزایش زمان پوشش‌دهی مقاومت به خوردگی نمونه‌ها افزایش می‌یابد و کاهش مقاومت به خوردگی در نمونه ۷ دقیقه به علت دسترسی یون‌های خورنده به زیرلایه به وسیله ترک‌های گسترده بر روی لایه محافظ می‌باشد. با کاهش تعداد ترک‌های سطحی و روزه‌ها، دسترسی گونه‌های خورنده موجود در محلول مانند یون کلر به سطح زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴ محدود می‌شود و در نتیجه پوشش سرامیکی می‌تواند حفاظت موثری از زیرلایه انجام دهد. این حفاظت موثر پوشش سرامیکی همگن و بدون نقص، در افزایش مقاومت لایه‌های سطحی R_1 و R_2 به خوبی مشخص است. در خصوص مقاومت لایه‌های سطحی، بیشترین مقاومت مربوط به نمونه پوشش داده شده در زمان ۵ دقیقه با $R_1=1.06$ و $R_2=7.2 \times 10^4$ می‌باشد.

- under continuous sparking*, Corrosion Science, Vol.43, p.1295-1307.
- 11- Shen, D., Wang, Y., Nash, P., & Xing, G., (2008), *Microstructure, temperature estimation and thermal shock resistance of PEO ceramic coatings on aluminum*, Journal of Materials Processing Technology, Vol.205, p.477-481.
- 12- Shahriari, S., Ehteshamzadeh, M., Salehi dolabi, D., (2009), *survey the effect of voltage applied on corrosion resistance of ceramic coating generated on aluminum by plasma electrolyze oxidation*, 11th corrosion congress, p. 1059-1065. (In Persian)
- 13- ASTM Standard G1, (2011), *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens*, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- 14- Wu, X., Qin, W., Guo, Y., & Xie, Z., (2008), *Self-lubricative coating grown by micro-plasma oxidation on aluminum alloys in the solution of aluminate-graphite*, Applied Surface Science, Vol.254, p.6395-6399.
- of Marine Science and Technology, Vol.1, p.87-95. (In Persian)
- 7- Durdu, S., & Usta, M., (2014), *the tribological properties of bioceramic coatings produced on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation*, Ceramics International, Vol.40, p.3627-3635.
- 8- Shen, D., Li, G., Guo, C., Zou, J., Cai, J., He, D., Liu, F., (2013), *Microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on 6061 aluminum alloy pre-treated by high-temperature oxidation*, Applied Surface Science, Vol.287, p.451-456.
- 9- Wang, L., Chen, L., Yan, Z., & Fu, W., (2010), *Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes*, Surface and Coatings Technology, Vol.205, p.1651-1658.
- 10- Khaselev, O., Weiss, D., & Yahalom, J., (2001), *Structure and composition of anodic films formed on binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solutions*