

تهیه آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga به عنوان آند باترهای آلومینیومی و بررسی رفتار خوردگی آن در محلول NaCl

محمدرضا سویزی^{۱*}، مرتضی افشاری^۲، کورش جعفرزاده^۳، جابر نشاطی^۴

^۱ دانشیار دانشکده شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

^۲ دانشجوی دکتری دانشکده شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

^۳ دانشیار مجتمع مواد فلزی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

^۴ دانشیار پژوهشکده حفاظت صنعتی پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

* نویسنده مسئول: mrsovizi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۸/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۱۳

چکیده

رفتار الکتروشیمیایی آلیاژهای خاصی از آلومینیوم به دلیل کاربرد آنها در سیستم‌های حفاظت کاتدی و باتری‌ها مثل باتری‌های آلومینیومی همواره مورد توجه بوده است. هدف از این مطالعه ساخت آلیاژی از آلومینیوم جهت استفاده به عنوان آند در باتری‌های آلومینیومی با الکترولیت نمکی بوده است. آلیاژی از آلومینیوم با ساختار Al-Mg-Sn-Ga با استفاده از روش ریخته‌گری با به هم زدن مذاب (Stir Casting) تهیه و رفتار خوردگی آن با استفاده از روش‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. ریز ساختار آلیاژ با استفاده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی و مشخص شد که ذرات قلع علاوه بر انحلال در درون آلومینیوم، در مرزخانه‌ها و در فضای بین دانه‌ای به عنوان رسوب بین فلزی (Intermetallic) حضور داشته و باعث انحلال فعال آلیاژ و بروز رفتار آندی آن می‌گردند. همچنین نتایج آزمون‌های غوطه‌وری، پتانسیل مدار باز و بسته، آزاد شدن هیدروژن، پلاریزاسیون، امپدانس الکتروشیمیایی و راندمان آندی نشان داد که آلیاژ مذکور در محیط حاوی کلراید دارای رفتار آندی می‌باشد.

کلمات کلیدی: آلیاژ آلومینیوم، آند باتری، خوردگی، رفتار الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون، امپدانس الکتروشیمیایی؛

Preparation of Al-Mg-Sn-Ga alloy as aluminium batteries anode and investigation of corrosion behavior in NaCl solution

M. R. Sovizi^{1*}, M. Afshari², K. Jafarzadeh³, J. Neshati⁴

¹ Associate Professor, Faculty of chemistry and chemical engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

² Ph. D Student, Faculty of chemistry and chemical engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

³ Associate Professor, Metal Material Complex, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

⁴ Associate Professor, Industrial Protection Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

* Corresponding Author: mrsovizi@yahoo.com

Submission: 2015, 11, 20 Acceptance: 2016, 01, 03

Abstract

The electrochemical behavior of specified aluminium alloys, due to their usage in cathodic protection systems and batteries such as aluminium batteries, has always been considered. The aim of this study was to design an aluminium alloy for use as an anode in aluminium batteries with saline electrolytes. Aluminium alloy with Al-Mg-Sn-Ga structure was made by stir casting technique and corrosion behavior of this alloy was evaluated using different techniques. Microstructural studies were made using optical microscopy and scanning electron microscopy. It is known that the tin particles may be either in solid solution or may be segregated as second phase particles or intermetallic compounds in the alloy and cause the active dissolution of alloy exhibiting anodic behavior. The results of immersion, open circuit and closed circuit potentials, hydrogen evolution, polarization, electrochemical impedance spectroscopy and anodic efficiency tests showed that in chloride containing mediums, alloy had an anodic behavior.

Keywords: Aluminium Alloy, Battery Anode, Corrosion, Electrochemical behavior, Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy;

۱- مقدمه

آلومینیوم به دلیل وزن اتمی کم، ظرفیت انرژی زیاد (2980 Ah Kg^{-1})، پتانسیل استاندارد منفی (-1.66 V vs. NHE)، قیمت ارزان و عدم آلودگی برای محیط زیست به عنوان یک منبع انرژی برای سیستم‌های ذخیره کننده انرژی مانند باتری‌های آلومینیومی و آندهای فدا شونده بسیار مورد توجه می‌باشد [۱-۴]. کارایی یک باتری آلومینیومی عمدتاً توسط خواص الکتروشیمیایی و خوردگی آند آن که معمولاً آلیاژی از آلومینیوم می‌باشد، تعیین می‌گردد. آلومینیوم در هوا یا محلول‌های آبی توسط تشکیل یک لایه اکسید فشرده و نازک به ضخامت چند نانومتر روپین می‌گردد [۴]. به دلیل وجود فیلم اکسیدی، پتانسیل خوردگی آلومینیوم به سمت مقادیر مثبت (تقریباً -0.8 V vs. NHE) انتقال یافته و انحلال فعال آن به طور قابل توجهی کمتر می‌گردد [۵، ۶] که در نتیجه باعث کاهش ولتاژ خروجی باتری می‌شود. این فیلم سطحی با استفاده از محلول‌های الکترولیت قوی اسیدی یا بازی قابل حذف می‌باشد [۷]. در چنین محیط‌هایی خوردگی خودبخودی آلومینیوم و آلیاژهای آن و آزاد شدن گاز هیدروژن، به عنوان یک محدودیت، مطابق واکنش (۱) مطرح می‌گردد:



این خوردگی خودبخودی منجر به کم شدن ظرفیت و کاهش راندمان آندی می‌گردد. این مشکل توسعه باتری‌ها را با تاخیر مواجه کرده و بهره برداری تجاری از آنها را نسبت به باتری‌های دیگر مانند باتری‌های روی محدود نموده است [۸]. اگر مقادیر کمی از فلزاتی مانند قلع $[5, 9, 10]$ ، ایندیم $[10-13]$ ، روی $[3, 4, 6, 11]$ ، گالیم $[4, 13, 14]$ و منیزیم $[3, 15]$ به عنوان عناصر فعال ساز به آلومینیوم افزوده شود آلیاژ به دست آمده می‌تواند به صورت فعال در الکترولیت‌های مختلف نمکی یا قلیایی حل گردد. همچنین این عناصر به دلیل دارا بودن پتانسیل‌های مازاد بالا برای آزاد سازی هیدروژن، واکنش خوردگی خودبخودی را نیز تا حدودی کاهش می‌دهند. افزودن مقادیر کمی از کاتیون‌های فلزی مناسب مانند Hg^{2+} ، In^{3+} ، Sn^{4+} ، Ga^{3+} به الکترولیت به جای آلیاژسازی نیز باعث انحلال فعال‌تر آلومینیوم می‌گردد [۱۶، ۱۷]. نوع، مقدار و نحوه توزیع این عناصر تعیین کننده خصوصیات خوردگی آلیاژ به دست آمده خواهد بود [۱۸]. عناصر آلیاژی ممکن است در محلول جامد و یا به صورت ذرات فاز ثانویه یا ترکیبات بین فلزی جدا گردند و با قرار گرفتن در لابلای فیلم اکسید سطحی باعث از

بین رفتن یکنواختی آن گردند. در حقیقت شکست فیلم اکسیدی و ادامه انحلال آلیاژ به مناطق موضعی بستگی دارد که در آنها غنی شدگی عناصر آلیاژی اتفاق افتاده است [۱۸]. آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga به عنوان آلیاژی مناسب برای استفاده در آند باتری‌ها مورد توجه بوده و اولین بار توسط شرکت Alcan تهیه شده و در ساخت باتری‌های آلومینیوم - هوا استفاده شده است [۱۹-۲۲]. اما اطلاعات زیادی در مورد رفتار الکتروشیمیایی آن در محلول‌های مختلف در منابع گزارش نشده است لذا از آنجایی که مقدار عناصر آلیاژی در این نوع خاص از آلیاژها بسیار کم می‌باشد بنابراین انتظار می‌رود با ایجاد تغییر اندک در مقدار عناصر، تغییرات متناسبی در رفتار الکتروشیمیایی ایجاد گردد. هدف از این مطالعه ساخت آلیاژ $\text{Al-0.65\%Mg-0.15\%Sn-0.05\%Ga (wt\%)}$ و انجام ارزیابی‌های الکتروشیمیایی برای بررسی رفتار خوردگی آن جهت استفاده به عنوان آند باتری می‌باشد. با توجه به اهمیت تهیه این نوع آندها و اطلاعات اندکی از نحوه ساخت آنها در کشور، دستیابی به دانش ساخت و بدست آوردن اطلاعاتی در مورد رفتار خوردگی و الکتروشیمیایی آنها می‌تواند به عنوان آغازی برای رسیدن به تکنولوژی ساخت این نوع از باتری‌ها در آینده باشد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده

آلومینیوم خالص مورد استفاده دارای حداقل درصد خلوص ۹۹/۹۰ و از تولیدات شرکت آلومینیوم هرمزال با گرید P0406 بوده است. جهت مشخص نمودن نوع و مقدار ناخالصی‌ها در آلومینیوم مورد استفاده، آزمون کوانتومتری مطابق استاندارد ASTM E1251-11 انجام [۲۳] و نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین از منیزیم با خلوص ۹۹/۹۸ درصد (Aldrich)، قلع با خلوص ۹۹/۹۹ درصد (Alfa Aesar) و گالیوم با خلوص ۹۹/۹۹۹۹ درصد (Aldrich) به عنوان عناصر آلیاژی استفاده شده است. جهت ساخت تمامی محلول‌ها، مواد شیمیایی با خلوص حداقل ۹۹/۵ درصد به کار رفته است.

۲-۲- ساخت آلیاژ

جهت جلوگیری از تبخیر یا اکسید شدن عناصر آلیاژی و جهت دستیابی به آلیاژ نهایی با ترکیب شیمیایی دقیق مورد نظر، ابتدا آلیاژهای دوتایی از آلومینیوم با تک تک عناصر آلیاژی به صورت جداگانه تهیه گردید (Master Alloys) سپس مقدار عناصر آلیاژی در آنها توسط روش اسپکترومتری نشر اتمی و با استفاده

جدول ۱- نوع و مقدار ناخالصی‌های موجود در آلومینیوم خالص به دست آمده توسط آزمون کوانتومتری

عنصر	Fe	Si	Ni	Ti	Zn	Cu	Al
درصد وزنی	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۰۱۶	۰/۰۰۴۸۸	۰/۰۰۰۱۶	۰/۰۰۱۱۵	باقیمانده

در یک لیتر آب در دمای 80°C به مدت ۵ دقیقه تمیز شده و پس از شستشو مجدداً وزن شدند. میزان خوردگی خودبخودی توسط رابطه ۲ محاسبه گردید.

$$(2) \quad \text{کاهش وزن} \\ \text{زمان غوطه وری} \times \text{مساحت سطح} = \text{نرخ خوردگی} \quad (\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1})$$

همچنین تغییرات pH محلول از زمان شروع غوطه وری تا پایان زمان آزمون توسط یک دستگاه pH متر CONSORT مدل C933 اندازه گیری شده است. در تمامی آزمون‌های انجام شده در این مطالعه، جهت اطمینان از تکرار پذیری نتایج، از هر یک از نمونه‌های آلومینیوم خالص و آلیاژ آندی حداقل دو نمونه تحت آزمون قرار گرفته و میانگین نتایج گزارش گردیده است. سطح نمونه‌ها پس از آزمون و همچنین میکروساختار آلیاژ ساخته شده پس از آماده سازی سطحی، توسط میکروسکوپ نوری Olympus مدل BH و میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN مدل VEGA3 و نوع نشر میدانی MIRA3 مورد مطالعه قرار گرفت.

۲-۳-۲- آزمون‌های تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) و مدار بسته (CCP) و آزاد شدن هیدروژن

پتانسیل مدار باز و مدار بسته نمونه‌ها در الکترولیت نسبت به الکترود استاندارد اشباع کالومل (SCE) در مدت ۱۴ روز تحت پایش قرار گرفت. پتانسیل مدار بسته با کوپل کردن نمونه‌ها با کاتدهایی از جنس فولاد کربنی با نسبت مساحت سطح ۱۰:۱ و اعمال دانسیته جریان $1/5 \text{ mA cm}^{-2}$ اندازه گیری گردید. همچنین گاز هیدروژن آزاد شده از سطح نمونه‌ها در درون الکترولیت، توسط یک بورت که به صورت معکوس بر روی هر کدام از نمونه‌ها قرار داده شده است جمع آوری و حجم گاز هیدروژن تولیدی که به صورت کاهش حجم محلول درونی نمایان می‌گردد در مدت ۱۴ روز ثبت گردید.

۲-۳-۳- آزمون تعیین راندمان گالوانیک (Galvanic Efficiency)

این آزمون مطابق با استاندارد NACE TM0190-2012 انجام گردید [۲۵]. نمونه آند پس از آماده سازی سطحی به یک کاتد از جنس فولاد کربنی با نسبت مساحت سطح ۲۰:۱ کوپل گردیده و در درون الکترولیت به مدت ۱۴ روز غوطه‌ور گردید. دانسیته جریانی

از یک دستگاه ICP مدل Optima 5300 DV ساخت کمپانی Perkin Elmer و با روش افزایش استاندارد (برای حذف مزاحمت نشری آلومینیوم) تعیین گردید. برای ساخت آلیاژ اصلی، مقدار مورد نیاز از آلومینیوم خالص توسط یک ترازوی آنالیتیکال ساخت کمپانی Mettler Toledo با دقت $\pm 0.1 \text{ mg}$ وزن و به درون یک بوته گرافیتی منتقل گردید سپس این بوته به درون یک کوره القایی ساخت شرکت صنایع اخگر کوره وارد و تا دمای 720°C جهت ذوب حرارت داده شد. مقدار مورد نیاز از عناصر آلیاژی توسط برش دادن و وزن کردن آلیاژهای دوتایی برداشته شده و به درون مذاب اضافه گردید. سپس مذاب توسط یک میله گرافیتی بهم زده شده و جهت همگن شدن به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 720°C نگهداشته شد و پس از آن به درون یک قالب آهنی به ابعاد $12 \times 10 \times 15 \text{ mm}$ ریخته شد. نمونه‌ای از آلومینیوم خالص نیز بدون افزودن عناصر آلیاژی و با همین شیوه ذوب و به قالب ریخته شد. در جدول ۲ ترکیب شیمیایی آلیاژهای دوتایی و همچنین آلیاژ نهایی که توسط روش ICP به دست آمده نشان داده شده است.

از قطعه ریخته شده نمونه‌های آزمایشی مکعب مستطیل شکل به ابعاد $3 \times 25 \times 50 \text{ mm}$ و استوانه‌ای با قطر 10 mm و ارتفاع 20 mm ساخته شدند. جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی نمونه‌های استوانه‌ای با سطح مقطع 0.7719 cm^2 و 0.8523 cm^2 از نمونه‌های آلیاژ آندی و آلومینیوم خالص تهیه و با استفاده از رزین اپوکسی به شکل سرد مانت گردیدند. قبل از انجام آزمون‌ها تمامی نمونه‌ها با صیقل کاری آماده سازی سطحی شدند.

۲-۳-۲- آزمون‌های الکتروشیمیایی

۲-۳-۱- آزمون غوطه وری (Immersion Test)

این آزمون جهت تعیین میزان خوردگی خودبخودی آلیاژ آندی و مطابق با استاندارد ASTM G31-12 انجام شد [۲۴]. نمونه آلومینیوم خالص و آندهای با ابعاد $3 \times 25 \times 50 \text{ mm}$ با وزن اولیه مشخص به مدت ۲۱ روز به صورت جداگانه در درون ۵۰۰ میلی لیتر محلول الکترولیت (در تمامی آزمون‌ها ۳ درصد وزنی NaCl در دمای $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$) به صورت ساکن قرار داده شدند. پس از این مدت، آندها از محلول خارج شده و جهت حذف محصولات خوردگی با محلول حاوی ۵۰ میلی لیتر فسفریک اسید غلیظ و ۲۰ گرم CrO_3

جدول ۲- ترکیب شیمیایی آلیاژهای ریخته‌گری شده به دست آمده با استفاده از آنالیز توسط پلاسما جفت شده القایی (ICP)

Al	Fe	Ga	Sn	Mg	درصد وزنی	ترکیب آلیاژ
باقیمانده	۰/۳۱	-	-	۵۰/۱۴		Al-Mg
باقیمانده	۰/۱۷	-	۸/۶۷	-		Al-Sn
باقیمانده	۰/۱۴	۴/۰۸	-	-		Al-Ga
باقیمانده	۰/۰۹	۰/۰۵	۰/۱۵	۰/۶۵		Al-Mg-Sn-Ga

نتایج و بحث

ساختار آلیاژ و نحوه توزیع عناصر آلیاژی می تواند نقشی تعیین کننده در بروز خواص و توانایی های آلیاژ جهت استفاده به عنوان آند در کارکرد یک باتری ایفا نماید [۱۸]. بررسی دیاگرام فازی آلیاژ دوتایی قلع و آلومینیوم نشان می دهد که قلع دارای حلالیت کمی در آلومینیوم می باشد (حداکثر ۰/۱ درصد وزنی در دمای 600°C) [۱۰]. بنابراین انتظار می رود در حین ریخته گری آلیاژ در مرزدهانه ها یا به صورت رسوبات فاز ثانویه از ساختار اصلی آلومینیوم جدا گردد. در شکل ۱ الف تصویری از میکروساختار آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga پس از اچ شدن به مدت ۵ دقیقه در محلول ۱۰ درصد وزنی NaOH در دمای 60°C نشان داده شده است. این شکل یک ساختار ریختگی را نشان می دهد که انجماد دانه ها به شکل منظم از دیواره قالب به شکل ستونی به سمت مرکز قالب انجام شده است. در شکل ۱ ب تصویری از میکروساختار آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga پس از اچ شدن با محلول Keller ($140\text{ ml H}_2\text{O} + 5\text{ ml HNO}_3 + 3\text{ ml HCl} + 2\text{ ml HF}$) به مدت ۲۰ ثانیه که توسط میکروسکوپ نوری تهیه گردیده نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می شود ساختار دانه ها دندریتی بوده و رسوبات قلع در تمام مرزدهانه ها و بخشی از فضای بین دانه ها در تمام سطح توزیع شده اند (شکل ۱ ج و د).

از آنجایی که امکان تشکیل فیلم اکسیدی بر روی سطح آلومینیوم در نقاطی که حاوی رسوبات قلع می باشد وجود ندارد لذا حضور این ذرات باعث گسستگی فیلم اکسید سطحی روی آلومینیوم گردیده و باعث شکست لایه پسیو آلومینیوم در این نقاط می گردد (شکل ۲). این ذرات در آلیاژ به عنوان نقاط کاتدی عمل نموده و با گرفتن الکترون از زمینه اطراف خود سبب انحلال آلومینیوم در این نقاط و شکسته شدن فیلم اکسید سطحی می شوند. به دلیل احیای پروتون و یون های آب در سطح ذرات قلع به عنوان نقاط کاتدی، گاز هیدروژن در این نقاط آزاد می گردد. در شکل ۳ الف تصویری از آلیاژ حک شده که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و با آشکارسازی الکترون های ثانویه (Secondary Electron) تهیه شده نشان داده شده است. همانگونه که در تصویر دیده می شود علاوه بر خوردگی ماتریکس آلومینیوم در مرزدهانه ها که حاوی رسوبات قلع می باشند حفرات کروی شکلی در نقاط مختلف مشاهده می شوند. با استفاده از آشکار ساز Backscatter Electron که امکان مشخص نمودن توزیع عناصر با عدد اتمی بالاتر در آلیاژ را فراهم می آورد (شکل ۳ ب) و همچنین آنالیز نقاط روشن توسط روش EDS، مشخص می گردد که ذرات قلع به صورت نقاط روشن در مرزدهانه ها و در درون این حفرات وجود دارند و حل شدن ماتریکس در این نقاط به دلیل حضور این ذرات می باشد. شکل ۴ تصاویر مربوط به حضور این ذرات و ترکیب شیمیایی آنها در نقاط مختلف را که با آنالیز نیمه کمی توسط آنالیزر EDS انجام شده اثبات می نماید.

به میزان 0.7 mA cm^{-2} به آند اعمال شد و میزان دقیق بار عبوری از مدار توسط یک کولومتر مسی اندازه گیری و محاسبه شد. پس از گذشت ۱۴ روز، نمونه آزمایشی خارج و پس از شستشو دوباره توزین گردید. ظرفیت جریان آند بر اساس رابطه ۳ محاسبه گردید.

$$(3) \quad \text{ظرفیت جریان } (A h Kg^{-1}) = C / W \times 1000$$

که در آن C مقدار بار عبور کرده در مدت ۱۴ روز (۳۳۶ ساعت) بر حسب آمپر ساعت و W مقدار کاهش وزن نمونه آندی بر حسب گرم می باشد. مقدار بار عبور کرده که توسط کولومتر مسی تعبیه شده در مدار اندازه گیری شده با رابطه ۴ محاسبه گردید [۲۵].

$$(4) \quad C (A h) = 0.8433 \cdot W_{\text{cu}}$$

که W مقدار وزن افزایش یافته سیم مسی کاتدی بر حسب گرم می باشد. و راندمان آند با در نظر گرفتن مقدار جریان تئوری آند آلومینیومی به مقدار $2981 A h Kg^{-1}$ ، توسط رابطه ۵ به دست آمد [۲۵].

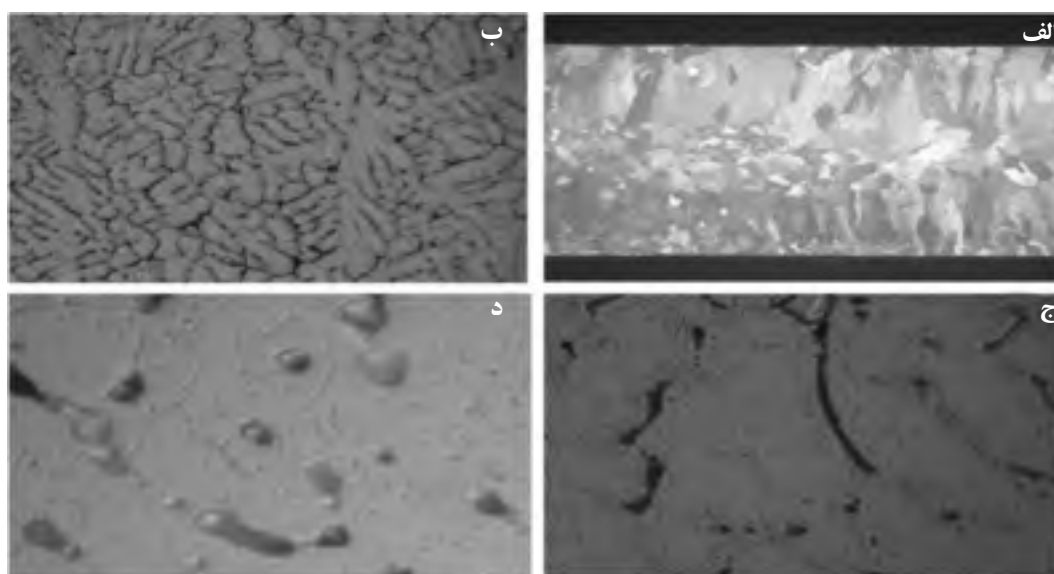
$$(5) \quad \text{راندمان آند } (\%) = \frac{\text{ظرفیت جریان به دست آمده}}{\text{ظرفیت جریان تئوری}} \times 100$$

۲-۳-۴- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

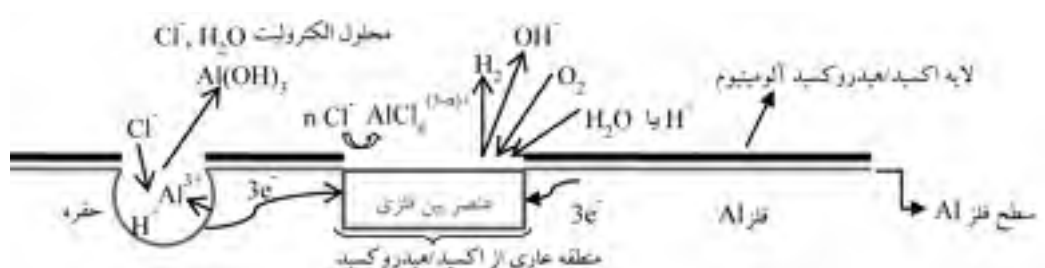
نمونه های آلومینیوم خالص و آند استوانه ای مانت شده به عنوان الکتروکد کار پس از آماده سازی سطحی به درون یک سل شیشه ای که حاوی ۸۰۰ میلی لیتر الکترولیت بوده منتقل شد. از SCE به عنوان الکتروکد مرجع (مبنای تمامی پتانسیل های اندازه گیری شده) و از گرافیت به عنوان الکتروکد کمکی استفاده گردید. تمامی اندازه گیری های الکتروشیمیایی توسط یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل 273A انجام شد. منحنی های پلاریزاسیون پس از گذشت مدت زمان نیم ساعت از غوطه وری سازی نمونه در الکترولیت، در محدوده پتانسیلی $2-0.5\text{ V}$ نسبت به SCE و با نرخ روبش 0.5 mV s^{-1} رسم گردید.

۲-۳-۵- امپدانس الکتروشیمیایی

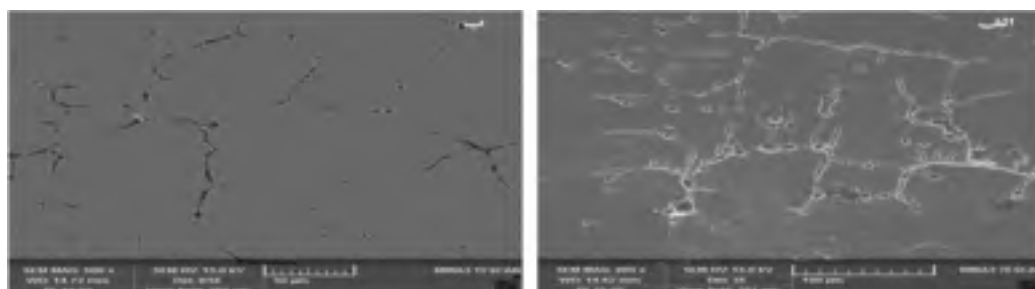
منحنی های امپدانس توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مذکور همراه با یک دستگاه آنالایزر فرکانس Solartron مدل SI 1255 رسم گردید. نمونه های مانت شده به عنوان الکتروکد کار، گرافیت به عنوان الکتروکد کمکی و از SCE به عنوان الکتروکد مرجع استفاده شد. نمونه ها پس از آماده سازی سطحی، در درون سل شیشه ای حاوی الکترولیت قرار داده شده و منحنی های امپدانس پس از گذشت نیم ساعت از زمان غوطه وری سازی، در محدوده فرکانسی $10\text{ mHz} - 100\text{ kHz}$ با دامنه ولتاژ AC به مقدار $\pm 5\text{ mV}$ و در پتانسیل مدار باز رسم شد. آنالیز داده های امپدانس توسط نرم افزار Zview ویرایش 3.4e انجام گردید.



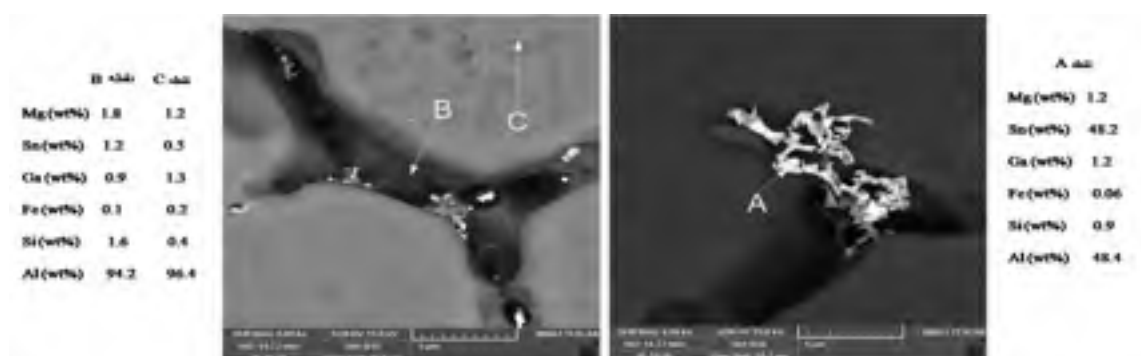
شکل ۱- ماکروساختار (الف) با بزرگنمایی ۴/۷ برابر و میکروساختار آلیاژ ریخته‌گری شده در بزرگنمایی‌های (ب) ۱۰۰ (ج) ۵۰۰ و (د) ۱۵۰۰ برابر.



شکل ۲- شمایی از سطح مشترک فلز/ لایه اکسید/ الکترولیت با حضور عناصر بین فلزی در سطح آلیاژ.



شکل ۳- تصاویر SEM مربوط به آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga اچ شده با محلول Keller در دو حالت تصویربرداری با آشکارسازی الف - Secondary Electron و ب - Backscatter Electron.

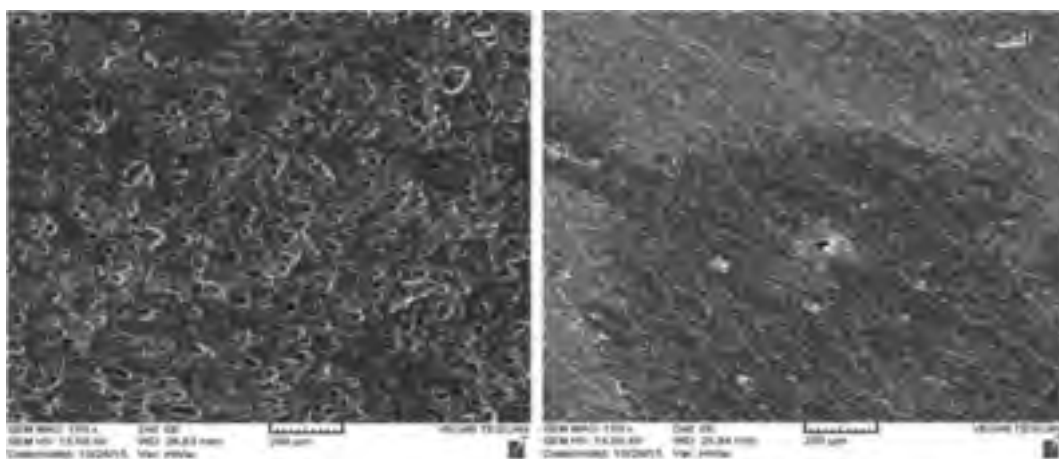


شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga اچ شده با محلول Keller در محل مرزدانه‌ها به همراه نتایج آنالیزهای EDS انجام شده.

در سطح مشترک مایع/الکترولیت سریع تر از سطح مشترک جامد/الکترولیت انجام می شوند می تواند نقش عنصر گالیم در آلیاژ را پر رنگ نماید [۳۰]. تشکیل فیلم مایع در حضور عنصر گالیم در بررسی آلیاژ Al-Ga و در تشریح مشاهدات و نتایج به دست آمده برای این آلیاژ نیز گزارش شده است [۱۹].

نتایج آزمون غوطه وری که برای تعیین میزان خوردگی خودبخودی آلیاژ و بررسی افت انرژی آن به صورت غیر کولنی انجام شده نشان داد که آلیاژ دارای خوردگی خودبخودی کم به مقدار $6/16 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ در مقایسه با آلومینیوم خالص به مقدار $2/59 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ می باشد. با توجه به اینکه هدف از ساخت این آلیاژ در این کار تحقیقاتی استفاده از آن به عنوان آند در باتری های آلومینیومی در الکترولیت نمکی (آب دریا) می باشد در صورتی که خوردگی خودبخودی بالایی در این الکترولیت داشته باشد امکان نگهداری باتری به صورت تر (آند غوطه ور در الکترولیت) وجود نخواهد داشت زیرا در شرایط عدم اتصال به مدار خارجی بخشی از انرژی آند در اثر این خوردگی خودبخودی تلف می گردد بنابراین در این گونه مواقع باتری را به صورت خشک نگهداری می کنند و الکترولیت در هنگام مصرف به آن اضافه می گردد. با توجه به خوردگی کم به دست آمده برای این آلیاژ، اتلاف انرژی خیلی زیادی در حالت مدار باز برای آن تصور نمی شود. تصاویر SEM سطح آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga و آلومینیوم خالص پس از ۲۱ روز قرار گیری در معرض الکترولیت و سپس تمیز کردن محصولات خوردگی روی سطح، در شکل ۵ نشان داده شده است. همانگونه که در شکل ۵ الف ملاحظه می شود سطح آلومینیوم خالص تقریباً بدون تغییر مانده و به دلیل پسیو بودن سطح، خوردگی تنها در حد چند حفره کوچک بوده و خوردگی زیادی روی سطح آن مشاهده نمی شود. برعکس در سطح آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga حفرات کروی بسیار زیادی مشاهده می شود (شکل ۵ ب) که به صورت تقریباً

نمودار فازی دوتایی آلومینیوم و منیزیم نشان می دهد [۲۶] که به دلیل حلالیت زیاد منیزیم در آلومینیوم، تمامی منیزیم وارد شده باید به صورت محلول جامد (Solid Solution) در آلیاژ وجود داشته باشد که تصاویر SEM و آنالیزهای EDS انجام شده صحت این ادعا را تایید می نمایند. منیزیم برای افزایش مقاومت آلیاژهای آلومینیوم اضافه می گردد [۲۷] این عنصر همچنین در آلیاژ به عنوان عنصر بسط دهنده شبکه عمل نموده و باعث انحلال بیشتر اتم های بزرگ قلع و استقرار راحت تر آن در شبکه آلیاژ می گردد [۲۸]. وجود منیزیم همچنین باعث مصرف یکنواخت آند شده و از هم گسیخته شدن آلیاژ در حین انحلال آندی جلوگیری می نماید [۲۹]. بر خلاف قلع، امکان شناسایی و تشخیص گالیم قبل یا بعد از اچ کردن آلیاژ وجود ندارد و این واقعیت به دلیل اینکه این عنصر در مقادیر بسیار کم (۰/۵ درصد وزنی) در آلیاژ حضور دارد دور از ذهن نمی باشد. گالیم به دلیل داشتن نقطه ذوب پایین ($29/8^{\circ}\text{C}$)، در درون ساختار آلیاژ حتی در دمای اتاق بسیار متحرک بوده و باعث تحرک آسان و سریع آلومینیوم و قلع در آلیاژ شده و بر نفوذ آلومینیوم از درون به سطح آلیاژ و همچنین بهبود بیشتر نرخ انتقال بار در هنگام انحلال آندی تاثیر گذار می باشد که این امر می تواند تمایل به تشکیل فیلم پسیو روی سطح را کاهش دهد بنابراین افزودن آن به آلیاژ مخصوصاً در باتری های با الکترولیت نمکی و در کاربردهایی که به صورت لحظه ای به دانسته های بالایی از جریان آندی نیاز می باشد باعث ایجاد یک سطح فعال می گردد که می تواند به صورت تقریباً یکنواخت خورده شود. حضور گالیم در کنار قلع در آلیاژ باعث می گردد که حفرات تشکیل شده در هنگام انحلال به شکل کروی (به جای حفرات زاویه دار با مورفولوژی کریستالوگرافیک در غیاب گالیم) باشند [۲۹]. بنابراین این احتمال که گالیم در مرزخانه ها و در نزدیکی مراکز حاوی قلع بوده و آلیاژ Sn-Ga در دمای اتاق ایجاد می شود وجود دارد و این واقعیت که واکنش های شیمیایی



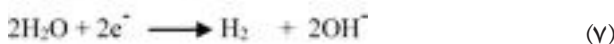
شکل ۵- تصاویر SEM نمونه های الف- آلومینیوم خالص و ب- آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga پس از ۲۱ روز غوطه وری در الکترولیت و پس از حذف محصولات خوردگی.

۴ ساعت از زمان غوطه‌وری، پتانسیل از مقدار اولیه خود به حدود $1/329\text{ V}$ - و پس از ۱۴ روز به $0/993\text{ V}$ - می‌رسد. دلیل این افزایش پتانسیل را می‌توان به ترسیب تدریجی محصولات خوردگی روی سطح الکترود مربوط دانست که باعث کاهش تدریجی محل‌های فعال آندی و کاتدی بر روی سطح شده و پتانسیل آلیاژ افزایش می‌یابد به طوری که پس از گذشت ۱۲۰ ساعت از زمان غوطه‌وری به حدود $0/870\text{ V}$ - می‌رسد. پس از این مدت به دلیل نفوذ یون‌های خورنده کلراید به درون لایه رسوب سطحی، شدت واکنش انحلال آلومینیوم اندکی افزایش یافته و به همین دلیل پتانسیل به حدود 1 V - کاهش می‌یابد. تغییرات OCP آلومینیوم خالص نیز نشان می‌دهد که پتانسیل پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در الکترولیت، از مقدار اولیه $0/820\text{ V}$ - به مقدار $0/992\text{ V}$ - می‌رسد که همانند آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga، پس از گذشت حدود ۱۲ ساعت از غوطه‌وری و به دلیل نفوذ یون‌های کلراید، پتانسیل کاهش یافته و روند کاهش آن تا مقدار $0/992\text{ V}$ - ادامه یافته است. جهت مشخص شدن تغییرات OCP در لحظات ابتدایی غوطه‌وری در الکترولیت نمودار تغییرات آن نیز به صورت جداگانه در داخل شکل ۶ الف آورده شده است.

همان گونه که از شکل ۶ الف مشاهده می‌شود اختلاف پتانسیل زیادی در حدود $0/64\text{ V}$ - بین آلیاژ آندی و آلومینیوم خالص در شرایط مشابه وجود دارد که نشان دهنده رفتار فعال (آندی) آلیاژ ساخته شده می‌باشد. این آند می‌تواند در صورت استفاده در یک باتری آلومینیومی که در آن الکترولیت از محصولات خوردگی پاک‌سازی گردیده و یا این محصولات در حجم زیادی از الکترولیت (به عنوان مثال در آب دریا) تخلیه می‌گردند نقش فعال آندی خود را به خصوص در شدت جریان‌های بالا با تامین انرژی ایفا نماید.

همین روند در مورد پتانسیل مدار بسته (CCP) نیز تکرار شده است. تغییرات CCP آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در طول مدت ۱۴ روز قرارگیری در الکترولیت در شکل ۶ ب و تغییرات آن در لحظات ابتدایی غوطه‌وری در الکترولیت در داخل شکل ۶ ب ارایه شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود به محض غوطه‌وری آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در الکترولیت، پتانسیل بسیار منفی $1/438\text{ V}$ - مشاهده می‌شود که مقدار آن با گذشت زمان با یک افت قابل توجه به سمت پتانسیل‌های مثبت شیف می‌یابد و پس از گذشت حدود ۲۴ ساعت از زمان غوطه‌وری در الکترولیت به حدود $0/8\text{ V}$ - می‌رسد و با تغییرات اندکی در همین مقدار ثابت می‌ماند تا اینکه پس از ۱۴ روز به $0/822\text{ V}$ - می‌رسد. همان گونه که ذکر شد در صورت حذف محصولات خوردگی، امکان دست یابی به پتانسیل‌های منفی‌تر برای این آلیاژ و خروجی پتانسیل بالاتر در صورت استفاده از آلیاژ در باتری وجود دارد.

یکنواخت در تمام سطح آن پراکنده شده‌اند. دلیل ایجاد این حفرات کم عمق، خوردگی خودبخودی اتفاق افتاده در سطح آلیاژ می‌باشد که با احیا آب و آزاد شدن گاز هیدروژن از روی سطح در چند ساعت اول غوطه‌وری آلیاژ در الکترولیت کاملاً مشهود می‌باشد. اطلاعات به دست آمده از مقالات نیز رفتار و مورفولوژی خوردگی مشابهی را برای آلیاژهای آلومینیوم حاوی مقادیر کمی از قلع نشان می‌دهند [۱۰، ۲۹]. بر خلاف الکترولیت‌های قلیایی (حاوی NaOH یا KOH) که محصول انحلال آندی در آنها آنیون محلول Al(OH)_4^- می‌باشد در الکترولیت‌های خنثی حاوی سدیم کلراید بسته به سینتیک و ترمودینامیک واکنش، محصولات آندی مختلفی از Al(III) مانند Al(OH)_3 و Al_2O_3 تولید می‌شوند [۳۱]. اندازه‌گیری مقدار pH محلول‌های آزمون غوطه‌وری نشان می‌دهد که pH برای آلومینیوم خالص از مقدار اولیه $6/2$ به $7/1$ و برای آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga از $6/2$ به $8/9$ پس از گذشت مدت زمان ۲۱ روز می‌رسد. دلیل این افزایش در مقدار pH محلول الکترولیت را می‌توان به تشکیل پیل‌های میکروگالوانیک در سطح نمونه آلیاژ مربوط دانست که در آنها قلع به عنوان نقاط کاتدی و آلومینیوم به عنوان نقاط آندی در تماس با الکترولیت بوده و باعث انحلال موضعی آلیاژ می‌گردند. در نقاط آندی واکنش اکسیداسیون آلومینیوم مطابق واکنش ۶ اتفاق می‌افتد در حالی که در روی سطح ذرات قلع واکنش احیای آب یا احیای اکسیژن رخ می‌دهد که مطابق واکنش‌های ۷ و ۸ گاز هیدروژن آزاد شده و یون‌های OH^- تولید می‌شوند. نتیجه این امر شکست موضعی فیلم اکسید تشکیل شده روی سطح آلیاژ و انحلال فعال موضعی ماتریکس می‌باشد. پس از گذشت حدود ۲ ساعت از زمان غوطه‌وری، محلول ابری رنگ شده و رسوبات سفید رنگی که مربوط به Al(OH)_3 یا Al_2O_3 می‌باشند در محلول مشاهده می‌شود که به صورت آرام در کف سل حاوی الکترولیت ته‌نشین می‌گردند. به دلیل ماهیت قلیایی این رسوبات، pH نمونه کم کم افزایش یافته و محلول قلیایی می‌گردد.



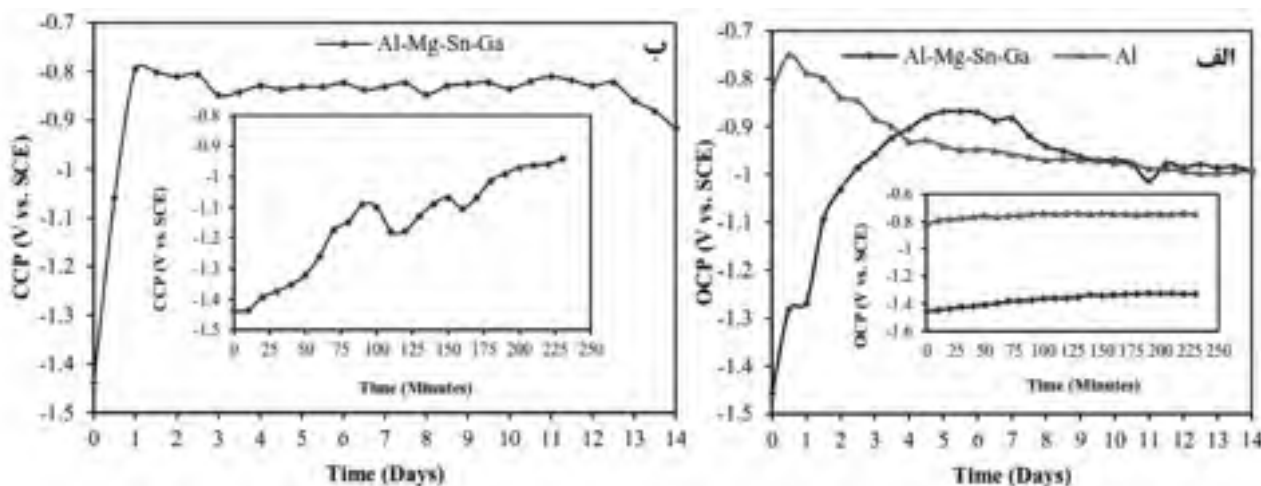
تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) نمونه‌ها که در شکل ۶ الف ارایه گردیده نشان می‌دهد که آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga دارای پتانسیل آندی اولیه قابل توجهی به مقدار $1/456\text{ V}$ - بوده که در صورت استفاده از آن به عنوان آند در یک باتری می‌تواند خروجی ولتاژ بالاتری برای باتری تامین نماید ولی این آلیاژ علیرغم دارا بودن پتانسیل اولیه مناسب، با گذشت زمان دارای افت ولتاژ محسوسی در محلول ۳ درصد وزنی NaCl می‌باشد به طوری که پس از گذشت

توزیع ذرات قلع در آلیاژ، باعث افزایش راندمان آندی آلیاژ گردد. هر چه راندمان آندی یک آلیاژ آندی بالاتر باشد امکان دستیابی به انرژی بیشتری در ازای مصرف وزن مشخصی از آن فراهم می‌گردد. به عبارت دیگر تمامی الکترون‌های به دست آمده از انحلال آلیاژ آندی با راندمان بالا صرف تولید انرژی گردیده و مقدار بسیار کمی از این الکترون‌ها صرف واکنش‌های جانبی غیر از تولید انرژی می‌گردد. در این صورت در مواردی مانند مصرف این آندها در باتری‌های آلومینیومی، به تعداد دفعات تعویض آندی کمتری نیاز خواهد بود. راندمان آندی برای آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga بر اساس آزمون استاندارد NACE TM0190 مقدار ۵۹٪ به دست آمد. دلیل این راندمان نسبتاً کم این است که بخشی از جریان الکترونی حاصل از انحلال آندی صرف واکنش مزاحم احیای آب و تولید گاز هیدروژن می‌گردد. مقدار ظرفیت جریان برای این آلیاژ نیز $1759/4 \text{ A h kg}^{-1}$ به دست آمده که در مقایسه با مقدار تئوری 2981 A h kg^{-1} برای آلومینیوم مقدار کمتری می‌باشد.

با توجه به هدف اصلی این کار که استفاده از آلیاژ ریخته‌گری شده به عنوان آند در ساخت باتری آلومینیومی می‌باشد و از آنجایی که در کاربردهای مختلف، ممکن است از باتری در شدت جریان‌های متفاوتی استفاده گردد لذا محاسبه راندمان آندی در شدت جریان‌های مختلف دارای اهمیت می‌باشد. شکل ۷ ب راندمان‌های آندی به دست آمده برای آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga را در شدت جریان‌های مختلف نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار دانسیته جریان، راندمان آندی افزایش می‌یابد تا اینکه در دانسیته جریان 150 mA cm^{-2} به مقدار ۸۱/۲٪ می‌رسد زیرا در دانسیته‌های جریان بالا بخش زیادی از انرژی آند جهت ایجاد جریان مورد نظر در مدار خارجی مصرف می‌شود و خوردگی خودبخودی آند در مقایسه با مقدار انحلال یافته در اثر عبور جریان زیاد، مقدار کمتری می‌باشد.

از طرف دیگر هر چه مقدار OCP منفی‌تر باشد واکنش آزاد شدن هیدروژن به شکل مطلوب‌تری اتفاق می‌افتد. از آنجایی که آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga دارای OCP منفی به مقدار $-1/456 \text{ V}$ می‌باشد لذا هیدروژن به آسانی بر روی تمامی سطح آلیاژ در اثر احیای الکتروشیمیایی آب آزاد می‌شود. تغییرات حجم گاز هیدروژن آزاد شده از سطح آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در الکترولیت در شکل ۷ الف نشان داده شده است. به دلیل عدم وجود عناصر فعال‌ساز در آلومینیوم خالص و روئین شدن سطح آن و همچنین پتانسیل نسبتاً مثبت آن نسبت به آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga، حجم هیدروژن آزاد شده بر روی سطح این فلز پس از گذشت مدت زمان ۱۴ روز بسیار ناچیز (حدود ۰/۰۵ میلی‌لیتر) بوده در حالی که به دلیل وجود عناصری مانند قلع و گالیم در آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga، نقاط کاتدی شکل می‌گیرد که با احیای آب و آزاد شدن هیدروژن در این نقاط (مطابق واکنش ۷) باعث انحلال آلومینیوم در فضای اطراف آن می‌گردد. به محض وارد نمودن آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در الکترولیت، آزاد شدن گاز هیدروژن آغاز شده و حجم گاز آزاد شده مخصوصاً در روز اول غوطه‌وری زیاد می‌باشد که پس از آن با بسته شدن تدریجی محل‌های فعال توسط محصولات خوردگی از نرخ افزایش کاسته شده و در نهایت به مقدار ثابتی در حدود $9/6 \text{ ml}$ پس از گذشت ۳ روز از زمان غوطه‌وری می‌رسد.

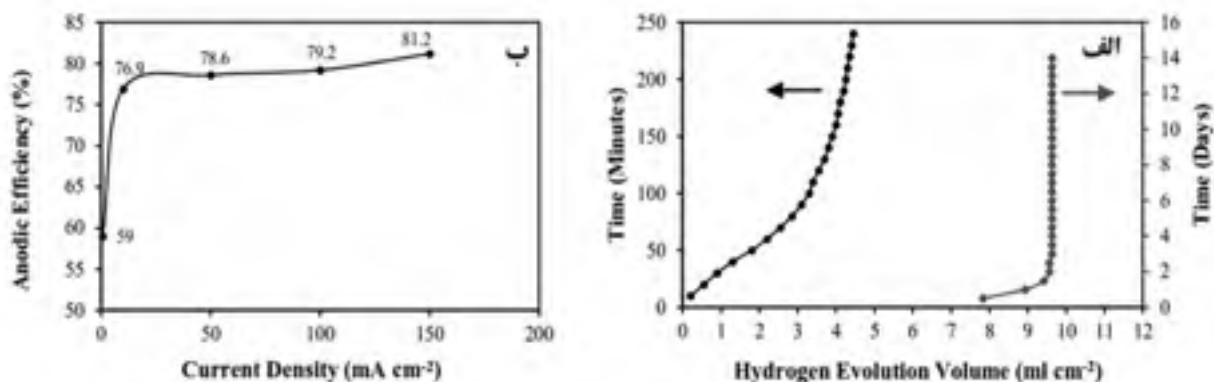
یکی از روش‌ها برای بهبود خواص الکتروشیمیایی و متالورژیکی آلیاژ می‌تواند استفاده از عملیات حرارتی یا نورد باشد که با تغییر در میکروساختار می‌تواند باعث بهبود راندمان آندی گردد. در مورد آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga به دلیل بیشتر بودن مقدار عنصر قلع از حد حلالیت در آلومینیوم، بخشی از قلع به صورت ذرات فاز ثانویه در آلیاژ توزیع می‌شود و بخشی دیگر در مرزخانه‌ها رسوب می‌نماید لذا انتظار می‌رود انجام عملیات حرارتی بتواند با ایجاد بهبود در نحوه



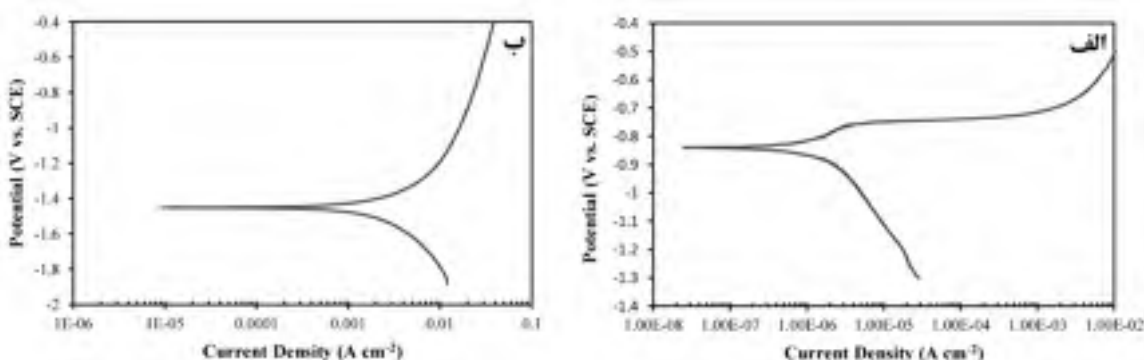
شکل ۶- منحنی تغییرات الف- پتانسیل مدار باز برای آلومینیوم خالص و آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga و ب- پتانسیل مدار بسته آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در الکترولیت.

افزایش می یابد. از طرف دیگر منحنی پلاریزاسیون مربوط به آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga که در شکل ۸ ب ارایه شده رفتار کاملاً فعال بدون وجود ناحیه پسیو را نشان می دهد. در این آلیاژ پتانسیل انحلال فعال، تقریباً با پتانسیل خوردگی یکسان بوده که حاکی از فعالیت بیشتر این آلیاژ در مقایسه با آلومینیوم خالص می باشد. در جدول ۳ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از اندازه گیری های پلاریزاسیون ارایه شده است. همانگونه که از نتایج این جدول مشاهده می شود افزوده شدن عناصر آلیاژی به آلومینیوم باعث تغییر قابل ملاحظه ای در رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ شده است به طوری که پتانسیل های خوردگی و حفره دار شدن آلیاژ به طور قابل ملاحظه ای به سمت پتانسیل های منفی تر شیفต์ یافته است. همانگونه که ملاحظه می گردد پتانسیل های خوردگی از مقدار $-0.827V$ در مورد آلومینیوم خالص به مقدار

جهت مشخص نمودن رفتار خوردگی نمونه های آلومینیوم خالص و آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga آزمون پلاریزاسیون روی آنها انجام گردید. شکل ۸ منحنی های پتانسیودینامیک را برای این نمونه ها نشان می دهد. در شکل ۸ الف منحنی پلاریزاسیون آلومینیوم خالص یک ناحیه پسیو را نشان می دهد که در این ناحیه دانسیته جریان ثابت و نسبتاً کم بوده و به لایه اکسید محافظ بر روی سطح آلومینیوم مربوط می گردد. در انتهای ناحیه پسیو (پتانسیل $-0.76V$) جریان به صورت ناگهانی افزایش می یابد که دلیل آن شروع فرآیند حفره دار شدن می باشد. در این پتانسیل که به نام پتانسیل حفره دار شدن یا پتانسیل انحلال فعال آندی می باشد فیلم اکسیدی روی سطح فلز تخریب شده و خوردگی موضعی اتفاق می افتد. اگر پتانسیل به مقدار بیشتری به سمت ناحیه آندی شیفต์ یابد جریان به طور خطی



شکل ۷- الف- حجم هیدروژن آزاد شده از آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga و ب- راندهای آندی آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در چند دانسیته جریان درون الکترولیت.



شکل ۸- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای الف- آلومینیوم خالص و ب- آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در الکترولیت.

جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون برای نمونه های آلومینیوم خالص و آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga در الکترولیت

Corrosion Rate	β_a	β_c	R_p	I_{corr}	E_{corr}	نمونه
(mpy)	(V dec ⁻¹)	(V dec ⁻¹)	(Ω cm ²)	(μ A cm ⁻²)	(V vs. SCE)	
۰/۴	-۰/۱۰۷	-۰/۱۷۶	۳۱۱۵۰	۰/۹۳	-۰/۸۲۷	آلومینیوم خالص
۸۲۸	-۰/۳۰۴	-۰/۳۴۴	۳۶/۳	۱۹۳۱	-۰/۴۶۱	آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga

انتقال بار در لایه دو گانه الکتریکی است مشاهده می شود [۱۰]. حضور یون های خورنده ای مانند Cl⁻ در الکترولیت به بروز پدیده خوردگی حفره ای کمک می نماید به طوری که فیلم اکسید سطحی مطابق واکنش شیمیایی ۹ در الکترولیت حل می گردد [۳۲].



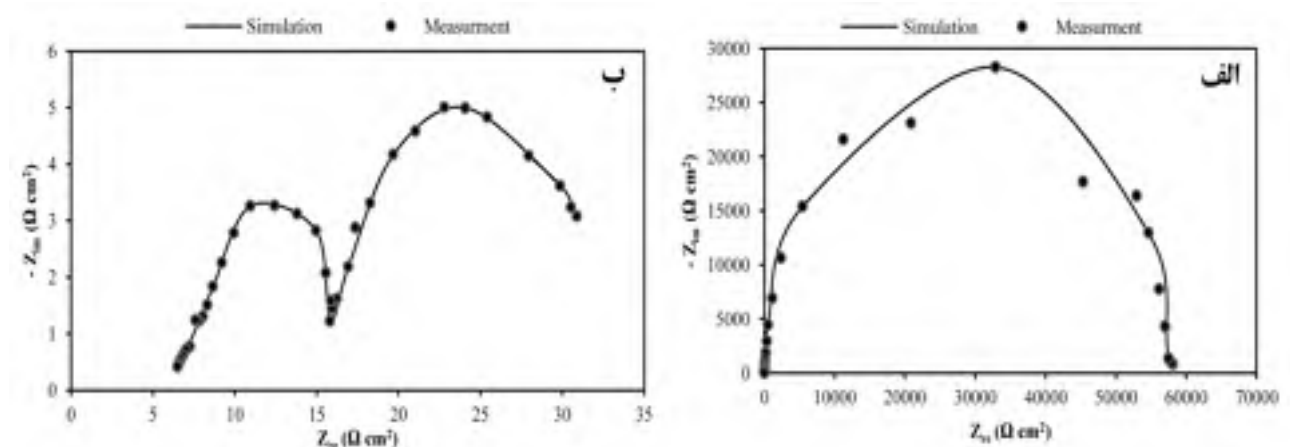
بسته به نوع و غلظت آنیون خورنده موجود در الکترولیت، رابطه ۹ ضخامت فیلم را تعیین خواهد نمود. بنابراین نفوذ یون های خورنده با گذشت زمان با یک فرایند کنترل شده با نفوذ به درون فیلم اکسیدی اتفاق خواهد افتاد [۳۲].

پس از گذشت حدود ۲۴ ساعت از زمان غوطه وری حلقه مشاهده شده در فرکانس های پایین تر زاویه حدود ۴۵° با محور افقی نشان می دهد که به دلیل وجود پدیده نفوذ در فیلم سطحی می باشد. بسته به نوع آنیون خورنده موجود در الکترولیت ترکیبات مختلفی از آلومینیوم مورد انتظار هستند. آنیون هایی نظیر کلراید، پرکلرات و نیترات که دارای تمایل شیمیایی ضعیف تر به یون های Al³⁺ می باشند پس از واکنش با آن و در درون حفرات نمک های محلول با خصلت قلبایی ایجاد می نمایند که همین مسئله به نوعی تعیین کننده ضخامت فیلم اکسیدی بوده و منجر به ادامه روند خوردگی و افزایش نرخ آن می گردد [۳۲]. مناسب ترین مدل های مدار معادل که برازش منحنی های امپدانس نمونه ها و آنالیز منحنی های نایکویست توسط آنها انجام شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

این مدارهای معادل شامل مقاومت محلول R₁، ظرفیت های خازنی مربوط به لایه اکسیدی و لایه دو گانه C، که برای دستیابی به برازش دقیق تر، با یک المان فاز ثابت (CPE) جایگزین شده و مقاومت های انتقال بار مربوط به لایه اکسیدی R₂ و لایه دو گانه R₃ می باشد. CPE برای جبران ناهمگنی سطح به کار می رود و

۱/۴۶۱۷- برای آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga رسیده است که حاکی از فعال تر شدن آلیاژ می باشد. همچنین دانسته جریان های خوردگی از مقدار ۹/۳×۱۰^{-۴} mA cm⁻² در مورد آلومینیوم خالص به مقدار ۱/۹ mA cm⁻² برای آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga رسیده که نشان دهنده افزایش حدود ۲۰۰۰ برابری مقدار جریان خوردگی می باشد. توسط تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی می توان اطلاعاتی در مورد مکانیسم های خوردگی، فیلم های سطحی و محصولات حد واسط به دست آورد. در این روش با استفاده از المان هایی مانند مقاومت، خازن و القاگر رفتار خوردگی نمونه ها در درون محلول و در فصل مشترک بین الکترولیت و نمونه مورد بررسی قرار می گیرد. با این هدف منحنی های امپدانس نمونه ها در محلول الکترولیت ۳ درصد وزنی NaCl در پتانسیل خوردگی رسم گردید که نمودارهای به دست آمده در شکل ۹ نشان داده شده است. منحنی نایکویست به دست آمده برای آلومینیوم خالص یک نیم دایره فشرده در کل محدوده فرکانس را نشان می دهد (شکل ۹ الف) در حالی که نمونه آلیاژ دارای دو نیم دایره فشرده می باشد (شکل ۹ ب) که یکی از آنها در فرکانس های کم و دیگری در فرکانس های بالا ظاهر می گردد.

حلقه مشاهده شده در نمونه آلومینیوم خالص مربوط به خواص دی الکتریک فیلم اکسید سطحی تشکیل شده روی سطح الکترود می باشد. در این حالت مقدار ظرفیت خازنی (C) ممکن است مربوط به اتصال سری بین ظرفیت های لایه دو گانه (C_{dl}) و لایه اکسیدی (C_{ox}) باشد (۱/C = 1/C_{dl} + 1/C_{ox}) [۳۲]. اما به دلیل حضور عناصر آلیاژی در سطح الکترود Al-Mg-Sn-Ga، فیلم تشکیل شده روی سطح این آلیاژ دارای شرایط متفاوتی نسبت به فیلم تشکیل شده روی سطح آلومینیوم خالص می باشد. به همین دلیل دو حلقه یکی در فرکانس های بالاتر که مربوط به تشکیل فیلم اکسید بر روی سطح می باشد و دیگری در فرکانس های پایین تر که مربوط به واکنش



شکل ۹- منحنی های امپدانس نمونه های الف- آلومینیوم خالص و ب- آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga پس از گذشت نیم ساعت از زمان غوطه وری در الکترولیت.

محیط ۳ درصد وزنی NaCl بوده که این فعال شدن توسط شیفیت یافتن قابل ملاحظه پتانسیل خوردگی و حفره دار شدن به سمت پتانسیل های منفی تر و حذف ناحیه پسیو اتفاق می افتد.

۲- در میکروساختار آلیاژ رسوبات جدا شده قلع در مرز دانه ها و در فضای بین دانه ها نقش موثری در فعالیت آلیاژ داشته و باعث انحلال فعال آلیاژ با مکانیسم غالب خوردگی حفره ای همراه با خوردگی یکنواخت می گردد. حضور گالیم در کنار ذرات قلع نقشی اساسی و تعیین کننده در انحلال فعال آلیاژ خصوصاً در دانسیته های جریان بالا دارد.

۳- حضور یون های خورنده ای مانند Cl^- در شکست لایه اکسید سطحی خصوصاً در آلومینیوم خالص نقش داشته که این کار توسط نفوذ این یون ها با گذشت زمان از الکترولیت به درون لایه اکسید صورت می گیرد.

۴- نتایج به دست آمده نشان داد که در صورت حذف محصولات خوردگی از الکترولیت، آلیاژ می تواند به شکل موفقیت آمیزی در ساخت باتری های آلومینیومی مورد استفاده قرار گیرد.

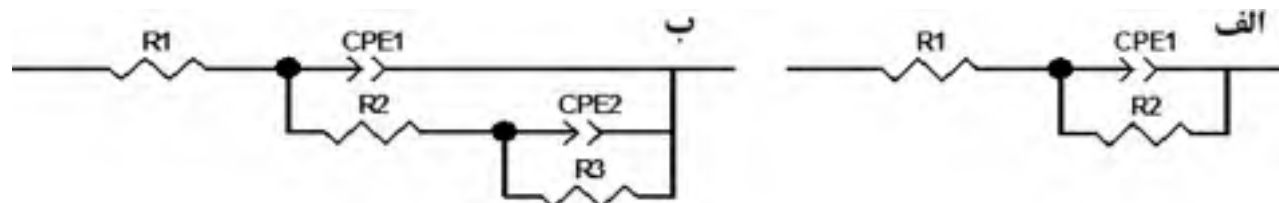
تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می دانند از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه صنعتی مالک اشتر به خاطر حمایت مالی از این پژوهش قدردانی نمایند.

نتیجه گیری

آلیاژی از آلومینیوم با ساختار Al-Mg-Sn-Ga با هدف استفاده به عنوان آند در ساخت باتری های آلومینیومی با استفاده از روش ریخته گری با به هم زدن مذاب (Stir Casting) ساخته شد. رفتار خوردگی و الکتروشیمیایی این آلیاژ با استفاده از تکنیک های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته و نتایج ذیل حاصل گردید:

۱- نتایج به دست آمده از اندازه گیری های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که آلیاژ ساخته شده دارای رفتار فعالی در



شکل ۱۰- مدارهای معادل استفاده شده برای برازش منحنی های امپدانس الف- آلومینیوم خالص و ب- آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga، در یک ساعت اولیه غوطه وری.

جدول ۴- مقادیر پارامترهای امپدانس به دست آمده از طریق پردازش با مدارهای معادل توسط نرم افزار Zview

نمونه	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_1 ($\times 10^{-6} (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$)	n_1	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_2 ($\times 10^{-2} (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$)	n_2	R_3 ($\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2 ($\times 10^{-3}$)
آلومینیوم خالص	۶/۶۳	۶/۹	۰/۹۴	۵۹۲۱۱				۷/۹
آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga	۶/۵۸	۱۰۴۳	۰/۶۳	۱۰/۸	۴/۶	۰/۷۹	۱۴/۶	۷/۱

مراجع

- [1] D. Wang, D. Zhang, K. Y. Lee, L. Gao, Performance of AA5052 alloy anode in alkaline ethylene glycol electrolyte with dicarboxylic acids additives for aluminium-air batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 297, 2015, Pp. 464–471.
- [2] D. Wang, H. Li, J. Liu, D. Zhang, L. Gao, Lin Tong, Evaluation of AA5052 alloy anode in alkaline electrolyte with organic rare-earth complex additives for aluminium-air batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 293, 2015, Pp. 484–491.
- [3] J. Ma, J. Wen, Q. Li, Q. Zhang, Effects of acidity and alkalinity on corrosion behavior of Al-Zn-Mg based anode alloy, *Journal of Power Sources*, Vol. 226, 2013, Pp. 156–161.
- [4] D.O. Flamini, S.B. Saidman, Electrochemical behavior of Al-Zn-Ga and Al-In-Ga alloys in chloride media, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 136, 2012, Pp. 103–111.
- [5] S. Gudic, I. Smoljko, M. Kliskic, Cathodic breakdown of anodic oxide film on Al and Al-Sn alloys in NaCl solution, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, 2005, Pp. 5624–5632.
- [6] M.A. Amin, E.R. Abd, S. Sayed, E.F. Essam, R.S. Mahmoud, N.M. Abbas, Pitting corrosion studies on Al and Al-Zn alloys in SCN⁻ solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, Pp. 4288–4296.
- [7] H.B. Shao, J.M. Wang, X.Y. Wang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Anodic dissolution of aluminum in KOH ethanol solutions, *Electrochemistry Communications*, Vol. 6, 2004, Pp. 6–9.
- [8] G.M. Wu, C.C. Yang, Alkaline Zn-air and Al-air cells based on novel solid PVA/PAA polymer electrolyte membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol. 280, 2006, Pp. 802–808.
- [9] M. Kliskic, J. Radosevic, L. J. Aljinovic, Behaviour of Al-Sn alloy on the negative side of the open-circuit potential, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 24, 1994, Pp. 814–818.
- [10] S. Gudic, I. Smoljko, M. Kliskic, The effect of small addition of tin and indium on the corrosion behavior of aluminium in chloride solution, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, 2010, Pp. 54–63.
- [11] A. Venugopal, V. S. Raja, AC Impedance study on the activation mechanism of aluminium by indium and zinc in 3.5% NaCl medium, *Corrosion Science*, Vol. 39, 1997, Pp. 2053–2065.
- [12] S. B. Saidman, S. G. Garcia, J. B. Bessone, Electrochemical behavior of Al-In alloys in chloride solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 25, 1995, Pp. 252–258.
- [13] C.D.S. Tuck, J.A. Hunter, G.M. Scamans, The Electrochemical Behavior of Al-Ga Alloys in Alkaline and Neutral Electrolytes, *Journal of electrochemical society*, Vol. 134, 1987, Pp. 2970–2981.
- [14] A.R. Despic, D.M. Drazic, M.M. Purenovic, N. Cikovic, Electrochemical properties of aluminium alloys containing indium, gallium and thallium, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 6, 1976, Pp. 527–542.
- [15] A. Barbucci, G. Cerisola, G. Bruzzone, A. Saccone, Activation of aluminium anodes by the presence of intermetallic compounds, *Electrochimica Acta* Vol. 42, 1997, Pp. 2369–2380.
- [16] H. A. El Shayeb, F. M. Abd Wahab, S. Zein El Abedin, Effect of gallium ions on the electrochemical behaviour of Al, Al-Sn and Al-Zn-Sn alloys in chloride solutions, *Corrosion Science*, Vol. 43, 2001, Pp. 643–654.
- [17] Z.Q. Ma, L. Zuo, X. Pang, S.M. Zeng, Effects of electrolyte components on properties of Al alloy anode, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 19, 2009, Pp. 160–165.
- [18] J. Ma, J. Wen, The effects of lanthanum on microstructure and electrochemical properties of Al-Zn-In based sacrificial anode alloys, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, Pp. 2115–2119.
- [19] C. D. S. Tuck, Use of Video Techniques to Study the Electrochemical Activation and Corrosion of Aluminium Alloys, *Faraday Discussions*, Vol. 94, 1992, Pp. 171–182.

- [20] P.K. Shen, A.C.C. Tseung, C. Kuo, Development of an aluminium/sea water battery for sub-sea applications, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 47, 1994, Pp. 119-127.
- [21] E. Budevski, I. Iliev, A. Kaisheva, A. Despic, K. Krsmanovic, Investigations of a large-capacity medium-power saline aluminium-air battery, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 19, 1989, Pp. 323-330.
- [22] J. A. Hunter, G. M. Scamans, W. B. O'Callaghan, P.A. Wycliffe, United States Patent, Patent Number 5004654, 1991.
- [23] Standard Test Method for Analysis of Aluminum and Aluminum Alloys by Spark Atomic Emission Spectrometry, E1251-11, ASTM, Philadelphia, PA, USA, 2011.
- [24] Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, G31-12a, ASTM, Philadelphia, PA, USA, 2012.
- [25] Standard Test Method for Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum and Zinc Alloy Anodes, TM0190-2012, NACE International, Houston, Texas, USA, 2012.
- [26] Binary alloy phase diagrams, ASM Handbook, 2nd edition, Vol. 3, Section 2, ASM International, 1990, Pp. 2.48.
- [27] S. Jain, M.L.C. Lim, J.L. Hudson, J.R. Scully, Spreading of intergranular corrosion on the surface of sensitized Al-4.4Mg alloys, *Corrosion Science*, Vol. 59, 2012, Pp. 136-147.
- [28] A. Sharma, C. Zhang, Y. A. Chang, R. Knoepfel, D. Morgan, Ab initio and thermodynamic modelling of alloying effects on activity of sacrificial aluminium anodes, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, Pp. 1724-1731.
- [29] M. Nestoridi, D. Pletcher, R. J. K. Wood, S. Wang, R. L. Jones, K. R. Stokes, I. Wilcock, The study of aluminium anodes for high power density Al/air batteries with brine electrolytes, *Journal of Power Sources*, Vol. 178, 2008, Pp. 445-455.
- [30] P. R. Birkin, M. Nestoridi, D. Pletcher, Studies of the anodic dissolution of aluminium alloys containing tin and gallium using imaging with a high-speed camera, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, Pp. 6668-6673.
- [31] M. Nestoridi, D. Pletcher, J. A. Wharton, R. J. K. Wood, Further studies of the anodic dissolution in sodium chloride electrolyte of aluminium alloys containing tin and gallium, *Journal of Power Sources*, Vol. 193, 2009, Pp. 895-898.
- [32] J. B. Bessone, D. R. Salinas, C. E. Mayer, M. Ebert, W. J. Lorenz, An eis study of aluminium barrier-type oxide films formed in different media, *Electrochimica Acta*, Vol. 37, 1992, Pp. 2283-2290.
- [33] S. M. A. Shibli, S. George, Electrochemical impedance spectroscopic analysis of activation of Al-Zn alloy sacrificial anode by RuO₂ catalytic coating, *Applied Surface Science*, Vol. 253, 2007, Pp. 7510-7515.