

بررسی رفتار مقاومت به خوردگی و ریخت شناسی پوشش تبدیلی برپایه تیتانیوم / زیرکونیوم بر روی زمینه آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴

پرویز احمدی^۱، علی اصغر سرابی^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

* نویسنده مسئول: sarabi@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۶/۱۵

چکیده

در این پژوهش، پوشش تبدیلی برپایه تیتانیوم/زیرکونیوم بر روی زمینه آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال گردید. تاثیر مهم ترین عوامل فرآیندی از جمله pH (۳، ۴ و ۵)، زمان غوطه وری (۱، ۳ و ۵ دقیقه) و غلظت اسیدهای مورد استفاده (۱، ۵، ۱۰ گرم بر لیتر) بر رفتار مقاومت به خوردگی و ریخت شناسی پوشش حاصل ارزیابی شده است. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون (DC) و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داد که پوشش تبدیلی تیتانیوم / زیرکونیوم در غلظت ۱ گرم بر لیتر از هر دو اسید (هگزافلوروزیرکونیک اسید، هگزافلوروزیتانیک اسید)، pH برابر ۴ و زمان غوطه وری ۳ دقیقه بالاترین میزان مقاومت به خوردگی را دارا می باشد (امپدانس در فرکانس پایین: ۴/۶ کیلو اهم سانتی متر مربع، چگالی جریان خوردگی: ۶/۶ میکروآمپر بر سانتی متر مربع) که این میزان از مقاومت در برابر خوردگی، نسبت به عملکرد آلومینیوم بدون پوشش تبدیلی عملکرد بهتری دارد (امپدانس در فرکانس پایین: ۱/۶ کیلو اهم سانتی متر مربع، چگالی جریان خوردگی: ۲۷ میکروآمپر بر سانتی متر مربع). میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی و تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی تشکیل پوشش تبدیلی یکنواخت تیتانیوم/زیرکونیوم را بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ نشان می دهد.

کلمات کلیدی: خوردگی، پوشش تبدیلی تیتانیوم/زیرکونیوم، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی، میکروسکوپ نیروی اتمی؛

Investigation of Anti-Corrosion Resistance and Morphology of Titanium/Zirconium Conversion Coating on AL-2024 Alloy

P. Ahmadi¹, A. A. Sarabi^{2*}

^{1,2} Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

* Corresponding Author: Sarabi@aut.ac.ir

Submission: 2017, 06, 25 Acceptance: 2017, 09, 06

Abstract

In this research, the anti-corrosion resistance of titanium/zirconium based conversion coating on Al-2024 substrate was investigated. Ti/Zr solution practical parameters such as acids concentrations (1, 5, 10 g/lit) solution pH (3, 4, 5), and immersion time (1, 3, 5 min) were optimized. Obtained result from DC (Direct polarization) and EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) revealed that Ti/Zr conversion coating with the acid concentration of 1 g/lit for both H_2ZrF_6 and H_2TiF_6 solution pH equal to 4 and immersion time of 3min had the highest anti-corrosion performance. Corrosion current density and low frequency impedance values for untreated substrate are $48.1 \mu A/cm^2$ and 1439 ohm.cm^2 respectively. These values for optimized Ti/Zr conversion coating are $6.1 \mu A/cm^2$ and 4206 ohm.cm^2 . Also, field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and atomic force microscope (AFM) images indicated the presence of fine and compact particles on the surface of Ti/Zr treated substrate

Keywords: Corrosion, Titanium/Zirconium Conversion Coating, Electrochemical impedance spectroscopy, Field emission scanning electron microscope, Atomic force microscope;

۱- مقدمه

آلیاژهای آلومینیوم بدلیل ویژگی‌ها و تنوع گسترده آن‌ها در زمینه‌های بسیاری نظیر صنایع حمل و نقل، ساختمان و لوازم الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این سطح گسترده از کاربرد، زمینه ساز مطالعات فراوانی بر روی خواص آلومینیوم و آلیاژهای آن و به‌خصوص مطالعه بر خواص مقاومت به خوردگی این فلز شده است [۵-۱]. آلومینیوم ۲۰۲۴ به دلیل حضور مس به‌عنوان عنصر ثانویه دارای خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب همراه با وزن بسیار پایین می‌باشد به همین دلیل در سطح بسیار گسترده در صنایع هوایی کاربرد دارد [۶]. حضور عناصری مانند مس که پتانسیل تعادلی بالاتری نسبت به آلومینیوم دارد و برای افزایش مقاومت‌های فیزیکی و مکانیکی آلومینیوم در آلیاژ آن به کار می‌رود، امکان ایجاد پیل گالوانیکی را در این فلز به وجود می‌آورد، به همین منظور استفاده از پوشش‌های تبدیلی برای افزایش میزان مقاومت به خوردگی آلیاژهای آلومینیوم از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۷].

پوشش‌های تبدیلی به فیلم‌های چسبنده، غیر محلول و آمورف یا کریستالی که به وسیله واکنش الکتروشیمیایی بین سطح فلز و محلول تشکیل می‌گردند، گفته می‌شود. این پوشش‌ها به منظور آماده‌سازی سطوح فلزی که منجر به افزایش میزان مقاومت به خوردگی این سطوح می‌شود، به کار می‌روند. اولین پوشش‌های تبدیلی مورد استفاده برپایه فسفات و کروماته بود که مقاومت به خوردگی مناسبی را از خود نشان دادند، اما به دلیل وجود مشکلات موجود در این دو پوشش محققان به دنبال جایگزینی برای آن‌ها می‌باشند، از جمله این مشکلات برای پوشش تبدیلی برپایه فسفات می‌توان به این موارد اشاره کرد: سازگاری کم با محیط زیست، مشکلات تولید لجن محلول فسفات و دمای بالای اعمال این پوشش، اما در حالت پوشش کروماته می‌توان به سمی بودن و سرطان‌زایی آن اشاره نمود [۸-۹]. از جمله پوشش‌های جایگزین، پوشش‌های تبدیلی برپایه سریم، وانادیوم، زیرکونیوم، مولیبدات، پرمنگنات گزارش شده‌اند. در سال‌های اخیر پژوهشگران برای افزایش میزان مقاومت به خوردگی پوشش‌های تبدیلی، هم‌زمان از ترکیبات دوتایی (ترکیباتی مثل: مولیبدات/فسفات، وانادیوم/زیرکونیوم) استفاده می‌کنند [۱۰-۱۱]. یا با اضافه کردن یک افزودنی آلی یا معدنی که باعث مسدود شدن نواحی آندی می‌شود رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی را افزایش می‌دهند [۱۲-۱۳]. برای مثال تحقیقات انجام شده توسط ژو ژیانگ در سال ۲۰۱۲ بر روی

پوشش تبدیلی مولیبدات/پرمنگنات بر روی زمینه آلیاژ منیزیم نشان داد اضافه شدن پرمنگنات به پوشش تبدیلی بر پایه مولیبدات باعث افزایش میزان مقاومت به خوردگی منیزیم می‌شود و نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشخص کرد که پوشش‌دهی مولیبدات در حضور پرمنگنات به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد [۱۴]. در این پژوهش، تاثیر عوامل فرآیندی از جمله pH، زمان غوطه‌وری و غلظت اسیدهای مورد استفاده بر روی رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی ترکیبی برپایه تیتانیوم / زیرکونیوم بر روی آلومینیوم ۲۰۲۴ مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور از آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی الکتروشیمیایی جهت دستیابی به نتایج دقیق‌تر استفاده می‌شود. هم‌چنین تاثیر پوشش تبدیلی تیتانیوم / زیرکونیوم بر ریخت‌شناسی و ساختار سطح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی، طیف‌سنجی پراکنش انرژی پرتو ایکسو میکروسکوپ نیروی اتمی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. آزمون زاویه تماس به منظور اثبات تغییر ماهیت شیمیایی سطح فلز آلومینیوم صورت گرفته است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و آماده‌سازی نمونه

ورقه‌های آلومینیوم ۲۰۲۴ (۳ میلی‌متر $\times$ ۴ سانتی‌متر $\times$ ۲ سانتی‌متر) به‌عنوان زیرآیند در این پژوهش استفاده گردید. ترکیب عناصر موجود در این آلیاژ در جدول ۱ آمده است. جهت آماده‌سازی مکانیکی، ورقه‌های آلومینیومی با کاغذ کاربید سیلیسیم با مش‌بندی ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ سمباده زده شده و با آب بدون یون شستشو و سپس نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در سدیم هیدروکسید ۲ مولار و ۴ دقیقه در محلول اسیدنیتریک ۵۰ درصد وزنی به‌عنوان آماده‌سازی شیمیایی قرار داده شد و در مرحله آخر با آب بدون یون شستشو گردید. نمونه‌های آماده‌سازی شده با استفاده از گیره فلزی یا پنس در محلول پوشش تبدیلی قرار داده می‌شوند (تمام مراحل در دمای ۲۵ درجه انجام شد). محلول پوشش تبدیلی شامل هگزافلوروزیرکونیک اسید و هگزافلوروتیتانیک اسید (تهیه شده از شرکت هنکل آلمان) می‌باشد. از سدیم هیدروکسید و اسید کلراید به عنوان تنظیم کننده pH استفاده شده است (در مراحل مختلف از مگنت و هم‌زن مغناطیسی برای اختلاط استفاده شد). عوامل متغیر در محلول پوشش تبدیلی شامل: غلظت (۰، ۱، ۲، ۵ و ۱۰ گرم بر لیتر از هر دو اسید)، pH (۳، ۴ و ۵) و زمان غوطه‌وری (۱، ۳ و ۵ دقیقه) می‌باشد.

جدول ۱- ترکیب عناصر موجود در آلومینیوم ۲۰۲۴

عنصر	مس	منیزیم	مگنز	آهن	آلومینیوم
درصد وزنی	۴/۴	۱/۳	۰/۶	۰/۳	۹۳/۳

۲-۲- مشخصات آزمون‌ها

برای بررسی رفتار مقاومت به خوردگی از آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه AUTOLAB PG-STAT302N با آهنگ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه با محدوده پتانسیل ۴۰۰ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم انجام شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نیز با استفاده از همان دستگاه با دامنه سینوسی ۱۰ میلی‌ولت و در محدوده فرکانس ۰/۱ تا ۱۰۰۰۰ هرتز صورت گرفت (هر نمونه شامل ۵۰ نقطه فرکانسی). این آزمون‌ها در یک سلسه الکترودی که الکتروود کار، الکتروود مرجع و الکتروود کمکی به ترتیب نمونه پوشش داده شده، الکتروود نقره/کلرید نقره و الکتروود پلاتین بودند، انجام شد. برای این آزمون‌ها مساحت ۱ سانتی‌متر مربع از سطح فولاد پوشش داده شده در معرض الکتروولت قرار گرفت و سایر قسمت‌ها با مخلوط مذاب بیروکس و کلوفونی پوشانده شد. این آزمون در دمای محیط صورت گرفت. چگالی جریان خوردگی توسط روش برون یابی تافل در محدوده ± 50 میلی‌ولت اطراف پتانسیل مدار باز به دست آمد. نرم‌افزار Nova برای ارزیابی نتایج آزمون پلاریزاسیون و تحلیل داده‌ای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. به منظور اطمینان از قابلیت تکرارپذیری، هر آزمون سه بار تکرار شد. برای شناسایی عناصر موجود در پوشش تبدیلی تشکیل شده بر روی زمینه آلومینیوم، از طیف‌سنجی پراکنش انرژی پرتو ایکس استفاده شد. به علاوه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM; TESCAN, MIRAI) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, Ambios Tech, USA) برای بررسی ریخت شناسی سطحی نمونه‌های آلومینیوم پس از اعمال پوشش‌های تبدیلی استفاده گردید. برای بررسی تغییرات شیمی فیزیک سطح بعد از اعمال پوشش تبدیلی از آزمون زاویه تماس با استفاده از دوربین Finepix استفاده شد. در این آزمون تغییر زاویه تماس قطره آب ۳ میکرولیتری با سطح پس از آماده سازد اولیه مورد مقایسه قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون‌های الکتروشیمیایی

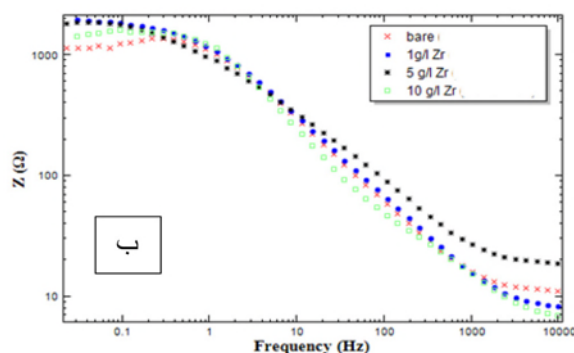
۳-۱-۱- بررسی اثر غلظت اسیدهای مورد استفاده

به منظور بررسی رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی زیرکونیوم/تیتانیوم بر روی سطح آلومینیوم ابتدا تنها پوشش تبدیلی حاوی هگزافلوروزیرکونیک در غلظت‌های ۰، ۱، ۵ و ۱۰ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱-الف منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های آلومینیومی پوشش داده شده با زیرکونیوم و پوشش داده نشده را در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید نشان می‌دهد. واکنش کاتدی شامل تولید هیدروژن و احیای اکسیژن حل شده در محلول است و واکنش آندی مربوط به انحلال زیرآیند آلومینیوم است. در پتانسیل خوردگی، سرعت واکنش‌های کاتدی و آندی با یکدیگر برابر هستند و سرعت خوردگی سیستم را بیان می‌کنند که با چگالی جریان بیان می‌شود. روش برون‌یابی تافل در این جا

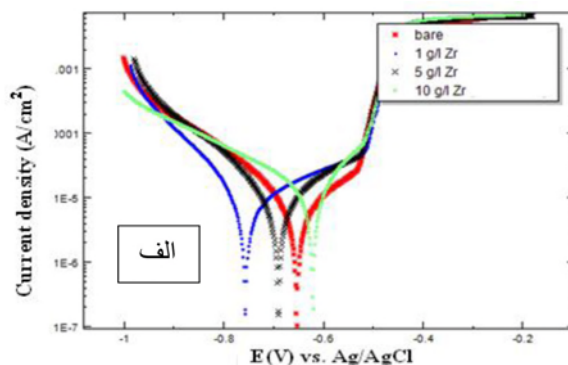
برای تعیین پتانسیل و چگالی جریان خوردگی به کار برده شد که در جدول ۲ نتایج حاصل از آن آورده شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است کمترین میزان چگالی جریان خوردگی مربوط به پوشش تبدیلی حاوی ۱ گرم بر لیتر یون زیرکونیوم می‌باشد و با افزایش میزان غلظت اسید مورد استفاده میزان چگالی جریان خوردگی افزایش پیدا می‌کند. همان‌طور که از شکل ۱-الف مشخص است عدم تغییر شیب‌های کاتدی و آندی نشان دهنده عدم تغییر در مکانیسم خوردگی پوشش می‌باشد و ثابت می‌کند با افزایش میزان غلظت هگزافلوروزیرکونیک اسید تنها در میزان خوردگی تاثیر می‌گذارد. بزرگ‌تر بودن منطقه رسوب در فلزاتی با رفتار فعال - غیرفعال از جمله آلومینیوم نشان دهنده مقاومت به خوردگی بیشتر می‌باشد [۱۵]. همان‌طور که از نمودارها مشخص است بیشتر منطقه رسوب مربوط به نمونه حاوی ۱ گرم بر لیتر از هگزافلوروزیرکونیک اسید است. نمودارهای بد نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در شکل ۱-ب نشان داده شده است. در نمودارهای بد بیشتر بودن میزان Z در فرکانس‌های پایین (حدود ۰/۱) میزانی از مقاومت به خوردگی پوشش می‌باشد. به منظور تحلیل دقیق‌تر نتایج به دست آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از مدار معادل تک ثابت و دو ثابت ارائه شده در شکل ۳ استفاده شد، پوشش‌ها به دلایل مختلفی از جمله غیر همگن بودن ترکیب پوشش، ناهموار و غیر یکنواخت بودن فلز و نایکنواخت بودن ضخامت پوشش، مانند خازن ایده‌آل رفتار نمی‌کنند. به همین دلیل هنگام استفاده از مدار معادل، از عنصر فاز ثابت (CPE) استفاده گردید. متغیرهای R_s ، R_{ct} و CPE_{dl} به ترتیب بیانگر مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار و عنصر فاز ثابت لایه دوگانه هستند. هم‌چنین متغیرهای CPE_c و R_c عنصر فاز ثابت و مقاومت مربوط به اکسیدهای آلومینیوم در نمونه بدون پوشش و یا مربوط به پوشش تبدیلی در نمونه‌های آماده‌سازی شده می‌باشند. مقادیر R_p ، R_{ct} و امپدانس کل در فرکانس ۰/۱ هرتز برای هر نمونه در جدول ۲ آورده شده است. همان‌گونه که از شکل‌های ۱-الف و ب و جدول ۲ مشخص است پوشش تبدیلی زیرکونیوم در غلظت ۱ گرم بر لیتر بیشترین میزان مقاومت به خوردگی را دارا می‌باشد. پس می‌توان نتیجه گرفت اضافه کردن غلظت هگزافلورو زیرکونیک اسید مورد استفاده تا ۱ گرم بر لیتر باعث بهبود پوشش‌دهی سطح و مسدود کردن نواحی کاتدی بیشتری می‌شود و با افزایش میزان غلظت اسید به دلیل ایجاد تجمعات ناهمگون میزان مقاومت به خوردگی پوشش حاصل کم می‌گردد.

در مرحله بعد به منظور بررسی تاثیر یون تیتانیوم، هگزافلوروتیتانیک اسید در غلظت‌های ۱، ۵ و ۱۰ گرم بر لیتر به محلول پوشش تبدیلی اضافه می‌شود. همان‌گونه که از نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌ها در شکل ۲-الف مشخص است اضافه کردن تیتانیوم باعث افزایش میزان مقاومت به خوردگی پوشش تشکیل شده دارد و میزان چگالی جریان خوردگی را کاهش می‌دهد. و بیشترین میزان مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیوم

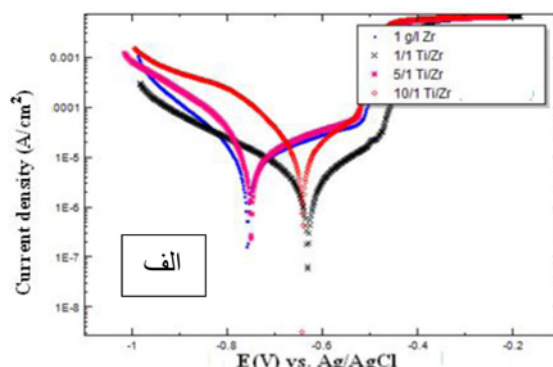
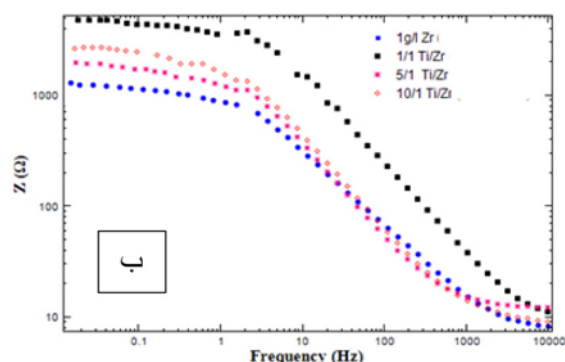
از هر کدام از اسیدها بیشترین میزان مقاومت را در فرکانسهای پایین دارا می باشد. در واقع اضافه کردن یون تیتانیوم به پوشش تبدیلی با اشغال کردن سایت های کاتدی موجود در بر روی سطح که توسط یون زیرکونیوم پوشش داده نشده است میزان مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی حاصل بر روی زمینه آلومینیوم را افزایش می دهد.



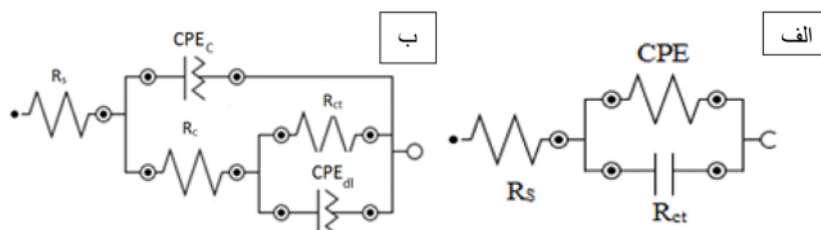
مربوط به اضافه شدن غلظت ۱ گرم بر لیتر از هگزافلورو تیتانیک اسید می باشد. با توجه به عدم تغییر در شیب های کاتدی و آندی می توان نتیجه گرفت که اضافه کردن یون تیتانیوم تغییری در مکانیسم خوردگی ندارد. در شکل ۲- ب نمودارهای بد نتایج حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون را تایید می کند و پوشش تبدیلی زیرکونیوم/تیتانیوم شامل ۱ گرم بر لیتر



شکل ۱- نمودارهای الف) پلاریزاسیون ب) بد نمونه های پوشش داده شده حاوی ۵، ۱۰ و ۱ گرم بر لیتر هگزافلورو تیتانیک اسید به همراه نمونه پوشش داده نشده در pH = ۴ و زمان غوطه وری ۳ دقیقه.



شکل ۲- نمودارهای الف) پلاریزاسیون ب) بد نمونه های پوشش داده شده حاوی هگزافلورو تیتانیک اسید/هگزافلورو زیرکونیک اسید به همراه نمونه پوشش داده نشده در pH = ۴ و زمان غوطه وری ۳ دقیقه.



شکل ۳- مدار الف) تک ثابت ب) دو ثابت برای شبیه سازی رفتار پوشش تبدیلی اعمالی بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴.

جدول ۲- تاثیر پارامتر غلظت بر رفتار مقاومت به خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ در pH = ۴ و زمان غوطه وری ۳ دقیقه

Ti / Zr (g/lit)	بدون پوشش	۰/۱	۰/۵	۰/۱۰	۱/۱	۵/۱	۱۰/۱
i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	۲۷	۱۰/۱	۱۲/۳	۱۴/۶	۶/۶	۸/۳	۹/۲
E_{corr} (mV) vs. Ag/AgCl	-۶۵۰	-۷۶۰	-۶۸۰	-۶۵۲	-۶۳۰	-۷۵۲	-۶۲۰
$ Z _{tr}$ ($k\Omega.cm^2$)	۱/۴	۲/۴	۱/۸	۱/۶	۴/۶	۳/۱	۳/۳

۳-۱-۲- بررسی اثر زمان غوطه‌وری

مدت زمان غوطه‌وری نمونه در محلول پوشش تبدیلی، با مقاومت به خوردگی پوشش در ارتباط است. در صورت کم بودن زمان غوطه‌وری، پوشش به‌طور کامل بر روی سطح تشکیل نمی‌شود و یا اگر پوششی تشکیل شود بسیار نازک بوده، نمی‌تواند سطح فلز را به‌خوبی محافظت کند. همچنین، زیاد بودن زمان غوطه‌وری در محلول، می‌تواند سبب ایجاد میکروترک بر روی سطح و همچنین نایکنواخت شدن سطح بشود و اگر محلول پوشش تبدیلی از نوع اسیدی قوی باشد می‌تواند باعث حل شدن پوشش و برگشت آن به محلول شود. شکل ۴- الف منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده توسط پوشش تبدیلی تیتانیوم/زیرکونیوم را در زمان‌های غوطه‌وری ۱، ۳، ۵ دقیقه نشان می‌دهد. در طول این مرحله pH محلول برابر با ۴ و غلظت هر دو اسید استفاده شده برابر با ۱ گرم بر لیتر می‌باشد. اطلاعات بدست آمده از برونیایی تافل نشان داد زمان ۳ دقیقه کم‌ترین میزان چگالی جریان خوردگی و بیشتری میزان مقاومت در برابر خوردگی را برخوردار است. با توجه به نتایج بدست آمده در جدول ۳ مشخص می‌شود که با کاهش زمان غوطه‌وری تا ۱ دقیقه زمان مناسب برای تشکیل پوشش بر روی سطح وجود ندارد و میزان چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابد. هم‌چنین افزایش زمان غوطه‌وری باعث انحلال پوشش تشکیل شده می‌گردد و در نتیجه پوشش مناسبی بر روی سطح شکل نمی‌گیرد [۱۶]. به‌منظور بررسی رفتار مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های متفاوت غوطه‌وری (۱، ۳ و ۵ دقیقه) در محلول بر پایه تیتانیوم / زیرکونیوم از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. شکل ۴- ب منحنی‌های بد نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. بالاتر بودن میزان مقاومت در فرکانس‌های پایین نشان دهنده بالاتر بودن میزان مقاومت به خوردگی می‌باشد که بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونه پوشش داده شده در زمان ۳ دقیقه می‌باشد و سپس به ترتیب ۵ و ۱ دقیقه. در واقع می‌توان نتیجه گرفت که طبق مطالب گفته شده کاهش و افزایش زمان غوطه‌وری از مقدار بهینه، عدم تشکیل مناسب پوشش تبدیلی را باعث شده است.

۳-۱-۳- بررسی اثر pH

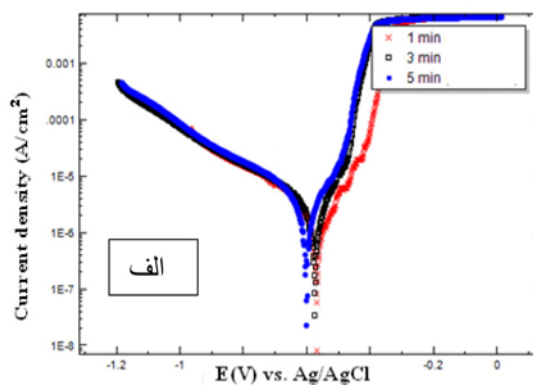
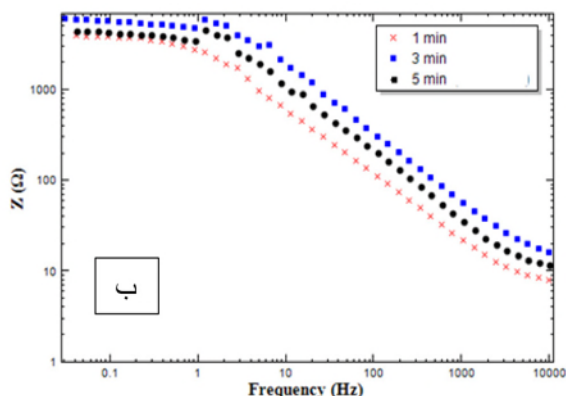
اثر pH با در نظر گرفتن زمان و غلظت ثابت نیز بررسی شد. نمودارهای مربوط به منحنی پلاریزاسیون نمونه‌ها نیز در شکل ۵- الف آمده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است پتانسیل خوردگی مربوط به $pH = 4$ دارای کمترین میزان چگالی جریان خوردگی نسبت به دیگر نمونه‌ها می‌باشد. این بدین معنی است

که این نمونه دارای مقاومت در برابر خوردگی بیشتری است. تشکیل یک پوشش یکنواخت و هموار بر روی سطح اجازه عبور الکترولیت رو به سطح فلز آلومینیوم نمی‌دهد و میزان جریان عبوری کاهش پیدا می‌کند. از همین جهت میزان مقاومت به خوردگی بالاتری بدست می‌آید. میزان شیب کاتدی مربوط به نمونه $pH = 3$ زیاد است که مشخص کننده تغییرات جریان زیاد در یک محدوده پتانسیل ثابت می‌باشد و نشان دهنده مقاومت خوردگی پایین این نمونه است. نمودارهای بد مربوط به تغییرات pH در شکل ۵- ب مشاهده می‌شود. همان‌گونه که مشخص است بیشترین میزان مقاومت به خوردگی مربوط به $pH = 4$ می‌باشد با کاهش میزان pH تا ۳ با توجه به اسیدی بودن محیط محلول و فعالیت زیاد یون‌ها در محیط اسیدی، پوشش مناسبی بر روس سطح تشکیل نمی‌شود. هم‌چنین افزایش میزان pH تا ۵ نیز به دلیل قلیایی شدن محیط و فعالیت کم یون‌های موجود در محلول در محیط قلیایی پوشش با ضخامت کم و ناهمگون بر روی سطح تشکیل می‌شود و میزان مقاومت به خوردگی را کاهش می‌دهد [۹].

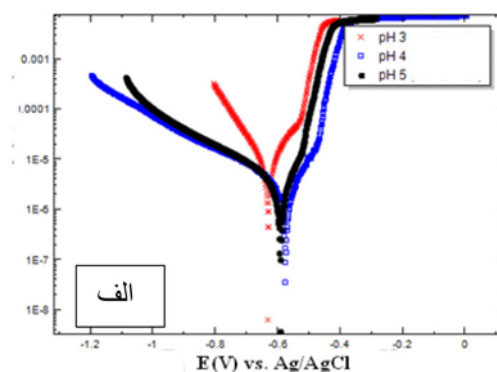
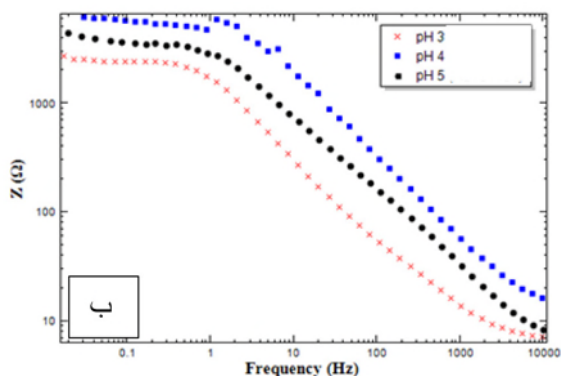
۳-۲- بررسی ریخت شناسی سطح

۳-۲-۱- میکروسکوپ نیروی اتمی

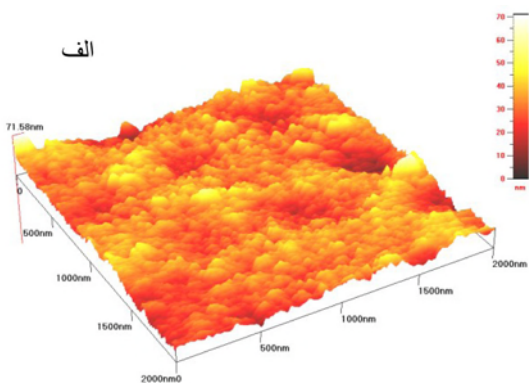
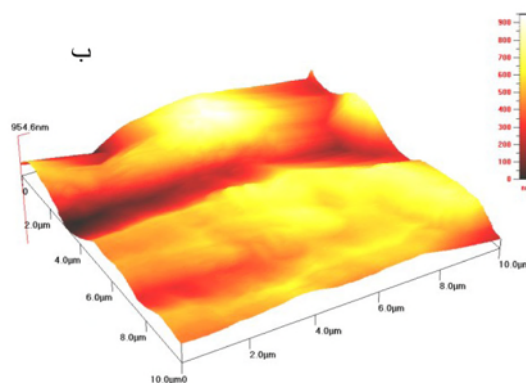
نتایج بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های پوشش داده شده در $pH = 4$ ، زمان ۳ دقیقه، و غلظت ۱ گرم بر لیتر از هر کدام از اسیدها در مقایسه با آلومینیوم بدون پوشش در شکل ۶ مشاهده می‌شود: با مقایسه تصاویر مشخص می‌شود که نمونه ی پوشش داده نشده دارای ناهمواری‌های بسیاری بر روی سطح می‌باشد که پرفایل سطح آلومینیوم را نشان می‌دهد و نمونه حاوی پوشش تبدیلی دارای تجمعات ریز می‌باشد که خود می‌تواند نشان دهنده تشکیل پوشش مناسب بر روی سطح باشد. اندازه ذرات به دست آمده در حدود ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. میزان ارتفاع پوشش در بسیاری از مکان‌های اختلاف چندانی با هم ندارد که نشان دهنده تشکیل پوشش با یکنواختی بسیار خوب می‌باشد، البته در بعضی از نقاط ارتفاع بسیار پایین می‌باشد که نشان دهنده عدم تشکیل پوشش در این مناطق است. ناهمواری سطح از حدود ۶۰۰ نانومتر در سطح بدون پوشش به پایین‌تر از صد نانومتر کاهش پیدا کرده است که نشان دهنده شیف‌ت ناهمواری پوشش از مقیاس میکرومتری به نانومتری است و نشان دهنده تشکیل پوشش در نقاط دارای خلل و فرج زیاد بر روی سطح است و می‌تواند تاثیر مثبتی بر میزان چسبندگی لایه آلی اعمالی بر روی پوشش تبدیلی داشته باشد [۱۴].



شکل ۴ - نمودارهای الف) پلاریزاسیون ب) بد نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در $\text{pH} = 4$ و غلظت ۱ گرم بر لیتر از هر دو اسید.



شکل ۵ - نمودارهای الف) پلاریزاسیون ب) بد نمونه‌های پوشش داده شده در pH مختلف محلول پوشش تبدیلی در زمان غوطه‌وری ۳ دقیقه و غلظت ۱ گرم بر لیتر از هر دو اسید.



شکل ۶ - تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی: الف) سطح بدون پوشش فلز آلومینیوم ۲۰۲۴ ب) سطح پوشش داده شده فلز آلومینیوم ۲۰۲۴ در $\text{pH} = 4$ ، غلظت ۱ گرم بر لیتر از هر دو اسید و زمان غوطه‌وری ۳ دقیقه.

جدول ۴ - تاثیر پارامتر pH بر رفتار مقاومت به خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ در غلظت ثابت ۱ گرم بر لیتر از هر دو اسید و زمان غوطه‌وری ۳ دقیقه

Ti/Zr	Bare	pH=3	pH=4	pH=5
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	۲۷	۱۳/۴	۶/۶	۸/۵
E_{corr} (mV) vs. Ag /AgCl	-۶۵۰	-۶۲۰	-۶۳۰	-۵۹۳
$ Z _{\text{lf}}$ ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	۱/۴	۲/۹	۴/۶	۳/۷

جدول ۳ - تاثیر عامل زمان غوطه‌وری بر رفتار مقاومت به خوردگی آلومینیوم ۲۰۲۴ در $\text{pH} = 4$ و غلظت ۱ گرم بر لیتر از هر دو اسید

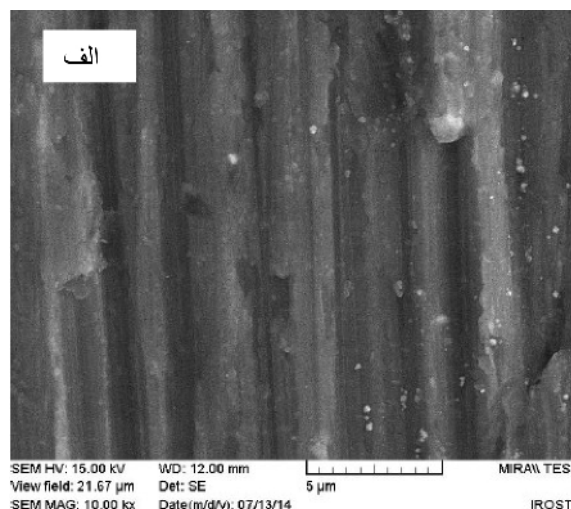
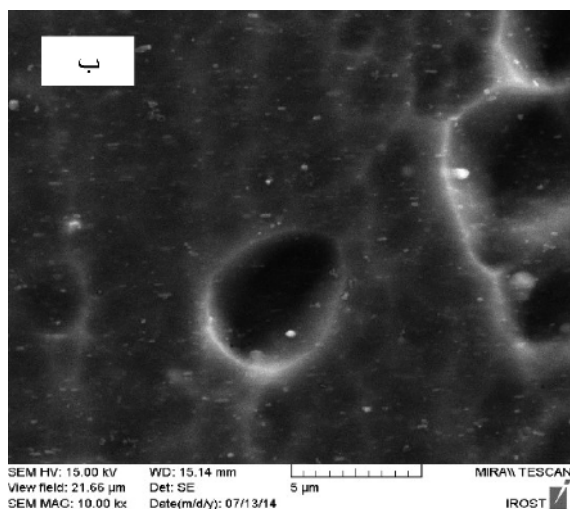
Ti/Zr	Bare	min 1	min 3	min 5
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	۲۷	۸/۲	۱	۷/۱
E_{corr} (mV) vs. Ag /AgCl	-۶۵۰	-۵۸۸	-۶۲۵	-۶۰۳
$ Z _{\text{lf}}$ ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	۱/۴	۳/۶	۴/۶	۴/۱

۳-۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

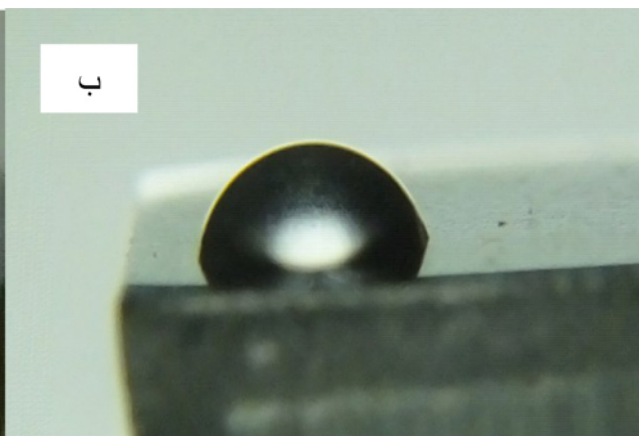
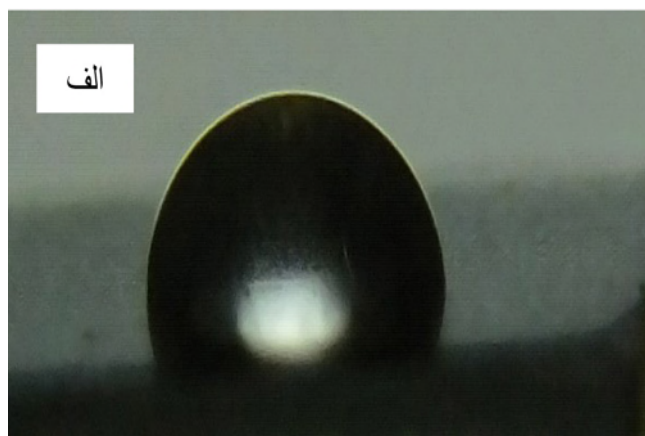
شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح نمونه بدون پوشش می باشد مشابه آنچه در نتایج تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی دیده می شود، شیارهای حاصل از آماده سازی مکانیکی نمونه به وضوح مشاهده می شوند. تصویر شکل ۷- ب مربوط به سطح نمونه آماده سازی شده با پوشش تبدیلی زیرکونیوم در حضور یون تیتانیوم در محلول پوشش تبدیلی می باشد. در این تصویر وجود شیارهای تیره و روشن موازی که بیانگر خطوط آماده سازی مکانیکی است چندان مشهود نیست و تجمعات و حفره هایی با آرایش یافتگی مختلف بر سطح آنها مشاهده می گردد. نقاط بسیار ریز سفید رنگ در تصویر میکروسکوپی شکل ۶- ب که در حد ۸۰ نانومتر است را می توان به رسوب های تیتانیوم و زیرکونیوم بر روی سطح آلومینیوم نسبت داد.

۳-۳- آزمون زاویه تماس

شکل ۸ قرار گیری قطره آب بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم بدون پوشش و قرارگیری قطره بر سطح آلیاژ آلومینیوم پوشش داده شده به وسیله پوشش تبدیلی زیرکونیوم/تیتانیوم در شرایط بهینه بدست آمده از آزمون های الکتروشیمیایی را نشان می دهد. مشاهده می شود که زاویه تماس این قطره ۳ میکرومتری برای سطح اولیه فلز در حدود ۵۳ درجه می باشد، که پس از اعمال پوشش این مقدار حدود ۷۲ درجه افزایش می یابد. این افزایش زاویه تماس قطره آب را می توان به کاهش آبدوستی سطح فلز در طی فرایند پوشش دهی و در نتیجه غیرفعال شدن در اثر تشکیل یک پوشش مناسب بر روی سطح نسبت داد.



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی: الف) سطح بدون پوشش فلز آلومینیوم ۲۰۲۴. ب) سطح پوشش داده شده فلز آلومینیوم ۲۰۲۴ در $\text{pH} = 4$ ، غلظت ۱ گرم بر لیتر از هر دو اسید و زمان غوطه وری ۳ دقیقه.



شکل ۸- تصاویر آزمون زاویه تماس: الف) سطح بدون پوشش فلز آلومینیوم ۲۰۲۴. ب) سطح پوشش داده شده فلز آلومینیوم ۲۰۲۴ در $\text{pH} = 4$ ، غلظت ۱ گرم بر لیتر از هر دو اسید و زمان غوطه وری ۳ دقیقه.

نتیجه گیری

- پوشش تبدیلی زیرکونیوم/تیتانیوم با تغییر عوامل فرآیندی از جمله غلظت اسیدهای مورد استفاده، pH، زمان غوطه‌وری بر روی زمینه آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شد و نتایج زیر بدست آمد:
- آلومینیوم ۲۰۲۴ با اعمال پوشش تبدیلی، تیتانیوم / زیرکونیوم در غلظت یک گرم بر لیتر از هگزا فلورو زیرکونیک اسید و هگزا فلورو تیتانیک اسید در زمان غوطه‌وری ۳ دقیقه و $\text{pH} = 4$ بیشترین میزان مقاومت به خوردگی را دارا می‌باشد. در واقع می‌توان گفت فاصله گرفتن از این نقطه بهینه باعث عدم تشکیل مناسب پوشش بر روی مناطق در معرض خوردگی می‌شود و مقاومت به خوردگی نمونه کاهش پیدا می‌کند.
 - برای بررسی ریخت‌شناسی سطح آلومینیوم از آزمون‌های میکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی تغییر ناهمواری سطح در اثر تشکیل پوشش تبدیلی زیرکونیوم/تیتانیوم را به وضوح نشان می‌دهد و تشکیل یک پوشش یکنواخت بر روی سطح را اثبات می‌کند. اندازه ذره تشکیه شده بر روی سطح در حدود ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی حضور پوشش تبدیلی بر روی سطح را با نقاط ریز در اندازه‌های کمتر از ۱۰۰ نانومتر نشان می‌دهد و مشخص می‌کند که افزایش یون تیتانیوم به پوشش محلول پوشش تبدیلی باعث پوشش‌دهی مناسب سطح و در نتیجه مقاومت به خوردگی بهتر است.
 - نتایج آزمون زاویه تماس با تشکیل پوشش تبدیلی بر روی سطح به دلیل غیر فعال شدن سطح و کاهش آبدوستی آن نسبت به سطح بدون پوشش اندازه زاویه تماس قطره آب با سطح زمینه افزایش پیدا می‌کند.

مراجع

- [1] H. Shi, E. Han, F. Liu, S. Kallip, Protection of 2024-T3 aluminium alloy by corrosion resistant phytic acid conversion coating, *Applied Surface Science*, Vol. 280, 2013, Pp. 325–331.
- [2] Yasakau, J. Tedimm, Smart self-healing coatings for corrosion protection of aluminium alloys, Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [3] H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabi, A. A. Sabbagh, Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, 2012, Pp. 4132–4139.
- [4] A. Yi, W. Li, J. Du, S. Mu, Preparation and properties of chrome-free colored Ti/Zr based conversion coating on aluminum alloy”, *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, Pp. 5960–5964.
- [5] S. Wang, C. Liu, F. Shan, Structural investigation of the zirconium-titanium based amino trimethylene phosphonate hybrid coating on aluminum alloy, *Acta Metall. Sin*, Vol. 22, 2009, Pp. 161–166.
- [6] J. H. Nordlien, Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 153, 2002, Pp. 72–78.
- [7] D. Zhu and W. J. van Ooij, Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3, *Corrosion Science*, Vol. 45, 2003, Pp. 2163–2175.
- [8] H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabi, A. A. Sabbagh, Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, 2012, Pp. 4132–4139.
- [9] H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabia, R. Mohammad Hosseini, A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, 2014, Pp. 322–330.

- [10] A. Yi, W.Li, J.Du, S.Mu, Preparation and properties of chrome-free colored Ti/Zr based conversion coating on aluminum alloy, *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, Pp. 5960– 5964.
- [11] J.H. Nordliena, J.C. Walmsley , H. Østerbergb ,Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 153, 2002, Pp.72–78.
- [12] K.Gang, L.Lingyan, L.Jintang, C.Chunshan, Z. Zheng, Study on lanthanum salt conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel, *journal of rare earths*, Vol. 28, 2010, Pp. 461.
- [13] R. Mohammad Hosseini, A. A.Sarabi, H.Eivaz Mohammadloo, The performance improvement of Zr conversion coating through Mn incorporation: With and without organic coating, *Surface & Coatings Technology*, Vol.258, 2014, Pp. 437–446.
- [14] W.Guixiang, Z. Ruizhi, Molybdate and molybdate/permanganate conversion coatings on Mg–8.5Li alloy, *Applied Surface Science*, Vol.258, 2012, Pp.2648– 2654
- [15] S.Sharifi, M.Attar, Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 45, 2014, Pp. 250-259.
- [16] C.Liang, Z.Fei L, Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 288, 2014, Pp. 497– 502.