

تاثیر پارامترهای فرآیندی بر رفتار مقاومت به خوردگی و ریزساختار پوشش تبدیلی وانادیوم بر روی آلیاژ ۲۰۲۴ آلومینیم

لیلا ممی زاده جانقور^۱، علی اصغر سرابی^{۲*}، ساحل محمدخواه صومعه سرایی^۳

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

۲ دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: علی اصغر سرابی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۴/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۷/۱۸

چکیده

در این پژوهش، پوشش تبدیلی برپایه وانادیوم بر روی زمینه آلیاژ آلومینوم ۲۰۲۴ اعمال گردید. تاثیر مهم ترین پارامترهای فرآیندی از جمله pH (۳، ۴، ۵، ۶، ۷)، زمان غوطه‌وری (۱۰، ۲۰، ۳۰ دقیقه)، غلظت نمک سدیم وانادات (۵، ۷/۵، ۱۰ گرم بر لیتر) و دمای محلول پوشش دهی (۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ درجه سانتی‌گراد) بر رفتار مقاومت به خوردگی و ریخت‌شناسی پوشش حاصل ارزیابی شد. نتایج حاصل از آزمون‌های پلاریزاسیون جریان مستقیم (DC) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داد که نمونه‌ی پوشش‌دهی شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات، pH برابر ۴، زمان غوطه‌وری ۲۵ دقیقه و در دمای محیط بالاترین میزان مقاومت به خوردگی را دارد. این میزان از مقاومت در برابر خوردگی (جریان خوردگی ۰/۱۳ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع و سرعت خوردگی ۰/۰۰۱ میلی‌متر در یک سال)، نسبت به عملکرد آلومینوم بدون پوشش تبدیلی که دارای جریان خوردگی ۲/۲۸ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع و سرعت خوردگی ۰/۰۲۶ میلی‌متر در یک سال است، بهتر می‌باشد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تشکیل پوشش تبدیلی یکنواخت وانادیوم را بر روی سطح آلومینوم ۲۰۲۴ نشان داد. براساس نتایج طیف‌سنجی پراکنش انرژی اشعه‌ی ایکس (EDX) پوشش حاصل در شرایط بهینه‌ی پوشش‌دهی حاوی تقریباً ۳ درصد وزنی عنصر وانادیوم است.

کلیدواژه: خوردگی، پوشش تبدیلی وانادیوم، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون جریان مستقیم، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراکنش انرژی اشعه‌ی ایکس، آلومینوم ۲۰۲۴.

Effect of Process Parameters on Corrosion Resistance and Microstructure of Vanadium Conversion Coating on Aluminum 2024 Alloy

L. Mamizadeh¹, A. A. Sarabi^{2*}, S.Mohammadkhah³

1. M.Sc. Student, Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2. Associate Professor, Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

3. M.Sc. Student, Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

* **Corresponding Author:** A.A. Sarabi

Submission: 2015, 12, 09 **Acceptance:** 2019, 03, 16

Abstract

In this research, a vanadium based conversion coating on the aluminum 2024 alloy was applied. The effects of the most important process parameters such as pH (3, 3.5, 4, 5, 6, 7), immersion time (10, 15, 20, 25, 30 minutes), sodium vanadate concentration (5, 7/5, 10 gr/lit) and solution temperature (15, 25, 35, 45 ° C) on corrosion resistance and the morphology of the conversion coating were evaluated. Obtained results from DC (Direct polarization) and EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) revealed that coated sample at the salt concentration of 10 gr/lit, pH equal to 4, room temperature and immersion time of 25 minutes had the highest anti-corrosion performance. Corrosion current density and polarization resistance for untreated substrate are 2.28 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and 26 kohm.cm^2 respectively. These values for optimized vanadium conversion coating are 0.13 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and 147 kohm.cm^2 . The results of scanning electron microscope showed the formation of uniform convergence of vanadium conversion coating on the aluminum 2024 alloy. Based on the results of energy dispersive X-ray spectroscopy of coated sample at optimal conditions, vanadium conversion coating contains about 3 wt. % of vanadium.

Keywords: Corrosion, Vanadium conversion coating, Electrochemical impedance spectroscopy, Direct polarization, Scanning electron microscope, Energy dispersive X-ray spectroscopy, Aluminum 2024 alloy

۱- مقدمه

امروزه آلومینیوم بدلیل داشتن خواص مختلفی مانند نسبت استحکام به وزن بالا، وزن مخصوص کم، هدایت الکتریکی و حرارتی زیاد استفاده گسترده‌ای در صنایع مختلف دارد. جهت بالابردن استحکام آلومینیوم و بهبود خواص مکانیکی‌اش باید این فلز را آلیاژسازی نمود. وجود عناصر آلیاژی در آلومینیوم بدلیل متفاوت بودن پتانسیل این عناصر نسبت به ماتریس آلومینیوم موجب ایجاد سل گالوانیکی و کاهش مقاومت به خوردگی آن می‌شود [۱]. در صنایع مختلف به منظور افزایش مقاومت به خوردگی فلزات و همچنین به منظور بالا بردن چسبندگی پوشش آلی به زمینه فلزی از روش‌های متنوعی استفاده می‌شود. یکی از این روش‌ها استفاده از پوشش‌های تبدیلی بر روی فلزات مختلف می‌باشد. پوشش‌های تبدیلی لایه‌های نازکی هستند که بر روی سطوح فلزی و آلیاژها از طریق واکنش فلز با محلول‌های شیمیایی خاص تشکیل می‌شوند. اولین پوشش‌های تبدیلی که در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفتند، پوشش‌های تبدیلی برپایه کرومات و فسفات بودند [۲ و ۳]. بدلیل ضررهایی که پوشش تبدیلی کرومات برای سلامتی موجودات زنده و همچنین محیط زیست داشت، استفاده از آن در سال ۲۰۰۶ توسط اتحادیه اروپا ممنوع شد. امروزه تحقیقات زیادی به منظور یافتن جایگزین‌های مناسب برای پوشش تبدیلی کرومات صورت می‌گیرد. یکی از این پوشش‌ها که زیست‌سازگارتر از پوشش تبدیلی کرومات است، پوشش تبدیلی برپایه وانادیوم است [۴]. پوشش تبدیلی وانادیوم بر روی زمینه فلزی آلومینیوم دارای مقاومت به خوردگی بالا و همچنین خاصیت خود ترمیم‌شوندگی است [۵]. در این راستا با گذشت زمان و افزایش تقاضا برای تولید پوشش‌های تبدیلی با خواص مناسب‌تر و نیز خواص زیست‌سازگاری بهتر، محققان تحقیقات متفاوتی را انجام داده‌اند. در سال ۲۰۱۱ خاصیت خود ترمیم‌شوندگی پوشش تبدیلی وانادیوم بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ توسط حمدی و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۶]. با توجه به نتایج حاصل از این مقاله در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از سدیم وانادات یک پوشش عاری از ترک (با ضخامت ۱ تا ۱/۲ میکرومتر) بر روی سطح ایجاد می‌شود و پوشش ایجاد

شده در غلظت کم وانادیوم توانایی غیرفعال ساختن مکان‌های فعال بر روی سطح فلز و ترمیم ترک‌های ایجاد شده بر روی سطح را خواهد داشت. در سال ۲۰۱۶ قابلیت خود ترمیم-شوندگی پوشش تبدیلی سریم-وانادیوم بر روی آلیاژ AZ31 منیزیم توسط روگیانگ چو و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۷]. با توجه به نتایج حاصل از این مقاله پوشش تبدیلی وانادیوم در غیاب سریم‌نیترات ظاهری هموار داشته و دارای ترک‌های بسیار ریز است. با افزایش غلظت سریم‌نیترات ضخامت پوشش افزایش یافته و تعداد و عمق ترک‌های ایجاد شده بر روی سطح پوشش افزایش می‌ابد و در یک غلظت مشخص از سریم نیترات میزان مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی حداکثر است. در سال ۲۰۱۵ پارامترهای پوشش‌دهی در محلول پوشش تبدیلی وانادیوم بر روی آلیاژ AZ31 منیزیم توسط تینگ لی و همکارانش بهینه سازی شد [۸]. با توجه به نتایج حاصل از این مقاله وانادیوم طی غوطه‌وری در محیط خورنده از داخل پوشش خارج شده و تشکیل یک لایه جدید از اکسید وانادیوم را در مناطق آسیب‌دیده پوشش می‌دهد. در سال ۲۰۱۳ پوشش تبدیلی خود ترمیم‌شونده وانادیوم-زیرکونیوم بر روی آلیاژهای آلومینیوم توسط یالی لیو و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۹]. با توجه به نتایج این مقاله پوشش تبدیلی دارای ساختار مشبک از زیرکونیوم اکسید بوده که یون‌های پنج ظرفیتی وانادیوم اکسید و وانادیوم اکسید هیدراته درون این ساختار مشبک حضور دارند. در مراحل اولیه غوطه‌وری خوردگی موضعی در محلول سدیم کلرید شروع شده ولی با افزایش زمان غوطه‌وری مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد که این بدلیل خارج شدن ذرات وانادیوم از داخل پوشش و رسوب آن در مناطق آسیب‌دیده پوشش است. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته، تا به امروز تمامی پارامترهای پوشش‌دهی در محلول پوشش تبدیلی وانادیوم بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به صورت هم‌زمان با هم مورد بررسی قرار نگرفته است. این درحالی است که بهینه نمودن همه‌ی این پارامترها در ارتباط با یکدیگر موجب بهتر شدن عملکرد ضدخوردگی پوشش تبدیلی می‌شود. در این مقاله با

استفاده از نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون جریان مستقیم و طیف-سنجی امپدانس الکتروشیمیایی شرایط بهینه شامل غلظت نمک سدیم وانادات، دمای محلول پوشش دهی، pH محلول پوشش-دهی و مدت زمان فرایند پوشش دهی به منظور دستیابی به یک پوشش تبدیلی با مقاومت بالا بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ تعیین شد. هم‌چنین ریزساختار و ترکیب پوشش تبدیلی وانادیوم توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراکنش انرژی اشعه‌ی ایکس بررسی شد.

۲- مواد و روش آزمایش

ورقه‌های آلومینیوم ۲۰۲۴ با ابعاد ۳ میلی متر $\times$ ۴ سانتی متر $\times$ ۲ سانتی متر به عنوان زیرآیند در این پژوهش استفاده شد. ترکیب عناصر موجود در این آلیاژ در جدول ۱ آمده است. محلول‌های آماده‌سازی مورد استفاده در این پژوهش شامل سدیم-هیدروکسید، تهیه شده از شرکت مرک و اسیدنیتریک تهیه شده از شرکت نوترون می‌باشند. جهت آماده‌سازی مکانیکی، ورقه‌های آلومینیومی با کاغذ کاربید سیلیسیم با مش بندی ۸۰۰ سمباده زده شد و سپس با آب مقطر شسته شد. در مرحله‌ی بعد نمونه‌ها به منظور حذف روغن و آلودگی‌های موجود در سطح به مدت ۶ دقیقه در سدیم‌هیدروکسید ۲ مولار و ۵ دقیقه در محلول نیتریک اسید ۵۰ درصد وزنی جهت حذف لایه‌ی اکسیدی قرار داده شد و در مرحله آخر با آب مقطر شستشو گردید (تمام مراحل آماده‌سازی در دمای محیط انجام شد) [۱۰]. محلول پوشش تبدیلی شامل نمک سدیم وانادات (تهیه شده از شرکت مرک) است. از سدیم‌هیدروکسید و اسیدنیتریک به عنوان تنظیم کننده pH استفاده شده است. پارامترهای متغیر در محلول پوشش تبدیلی شامل: غلظت نمک سدیم وانادات (۵، ۷/۵، ۱۰ گرم بر لیتر)، pH (۳، ۳/۵، ۴، ۵، ۶، ۷) دما (۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ درجه سانتی‌گراد) و زمان غوطه‌وری (۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ دقیقه) می‌باشند.

برای بررسی رفتار مقاومت به خوردگی از آزمون‌های پلاریزاسیون جریان مستقیم و آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون جریان مستقیم با استفاده از دستگاه AUTOLAB PG-STAT302N با آهنگ

رویش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه با محدوده پتانسیل ۸۰۰ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم-کلرید انجام شد. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز با استفاده از دستگاه مشابه با دامنه سینوسی ۱۰ میلی‌ولت و در محدوده فرکانس ۰/۰۱ تا ۱۰ کیلوهرتز صورت گرفت (هر نمونه شامل ۵۰ نقطه فرکانسی). این آزمون‌ها در یک دسته‌بندی الکترودی که الکتروود کار، الکتروود مرجع و الکتروود کمکی به ترتیب نمونه‌ی پوشش شده، الکتروود نقره/کلرید نقره و الکتروود پلاتین بودند، انجام شد. برای این آزمون‌ها مساحت ۱ سانتی-مترمربع از سطح آلومینیوم پوشش شده با پوشش تبدیلی وانادیوم در معرض الکتروولت قرار گرفت و سایر قسمت‌ها با مخلوط مذاب بیزوکس و کلوفونی پوشانده شد. قبل از انجام هر آزمون الکتروشیمیایی نمونه‌ها به مدت ۳ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید به منظور پایدارشدن پتانسیل قرار گرفتند. آزمون پلاریزاسیون جریان مستقیم بلافاصله بعد از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (بعد از ۱۰ دقیقه قرارگیری در محلول سدیم کلرید) انجام شد. چگالی جریان خوردگی توسط روش برون‌یابی تافل در محدوده‌ی ± 50 میلی‌ولت اطراف پتانسیل مدار باز به دست آمد. نرم افزار Nova برای ارزیابی نتایج آزمون پلاریزاسیون جریان مستقیم و تحلیل داده-ای آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. به منظور اطمینان از قابلیت تکرارپذیری، آزمون‌های الکتروشیمیایی سه بار تکرار شد. رنج تغییرات برای تمامی داده-ها بین ۱ تا ۵ درصد بوده است. به منظور بررسی ریزساختار سطح پوشش تبدیلی وانادیوم و زمینه‌ی بدون پوشش از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی و برای شناسایی عناصر موجود در پوشش تبدیلی تشکیل شده بر روی زمینه آلومینیوم ۲۰۲۴، از طیف‌سنجی پراکنش انرژی اشعه‌ی ایکس استفاده شد. این آزمون‌ها در یک دستگاه با مدل VEGA/TESCAN-XMU انجام شد. جهت انجام این آزمون نمونه‌ی پوشش شده در شرایط بهینه‌ی پوشش دهی و نمونه بدون پوشش در یک محفظه‌ی خلا قرار گرفته و با برخورد اشعه‌ی الکترونی به نمونه‌ها تصاویر میکروسکوپی به دست آمد.

جدول ۱: ترکیب عناصر موجود در آلومینیم

[۱] ۲۰۲۴

عنصر	مس	منیزیم	منگنز	آهن	آلومینوم
درصد وزنی	۴/۴	۳/۱	۰/۶	۰/۳	۹۳/۳

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون‌های الکتروشیمیایی / بررسی اثر غلظت

نمک سدیم وانادات

نتایج حاصل از شکل ۱ و جدول ۲ که به ترتیب منحنی‌های پلاریزاسیون و نتایج حاصل از برون‌یابی تافل نمونه‌های پوشش شده در غلظت‌های مختلف نمک سدیم وانادات (۵، ۷/۵ و ۱۰ گرم بر لیتر) و نمونه‌ی بدون پوشش هستند، نشان می‌دهد که نمونه‌ی پوشش شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات دارای مقاومت پلاریزاسیون بالا (۱۴۷ کیلو اهم. سانتی متر مربع) و دانسیته‌ی جریان خوردگی پایینی (۰/۱۳ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع) نسبت به سایر نمونه‌ها که در غلظت پایینی از این نمک پوشش دهی شده‌اند، است. دلیل این امر می‌تواند تشکیل پوشش با ضخامت مناسب بر روی زمینه‌ی فلزی باشد که از نفوذ عوامل خوردنده به فصل مشترک فلز و پوشش جلوگیری نموده و موجب کاهش سرعت خوردگی فلز پوشش شده (۰/۰۰۱ میلی متر در یک سال) نسبت به زمینه‌ی بدون پوشش (۰/۰۲۶ میلی متر در یک سال) شده است.

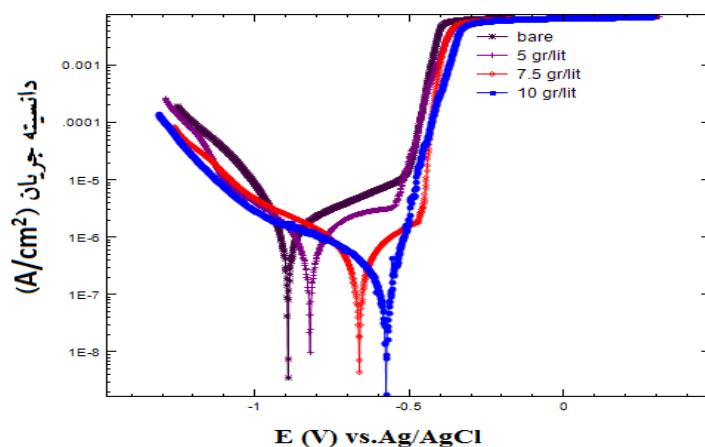
با مشخص شدن دانسیته جریان خوردگی، سرعت خوردگی از رابطه $V_{\text{corr}} = (0.0032 \times I_{\text{corr}} \times (M.W)) / n \times d$ محاسبه می‌شود. که در آن V_{corr} سرعت خوردگی بر حسب میلی متر در سال، I_{corr} جریان خوردگی بر حسب میکرو آمپر بر سانتی متر مربع، $M.W$ جرم مولکولی ماده خورده شده بر حسب گرم بر مول، n تعداد بار منتقل شده در حین خوردگی و d دانسیته فلز خورده شده بر حسب گرم بر سانتی متر مکعب می‌باشند. با توجه به جدول ۲ مشخص است که مقدار پتانسیل خوردگی در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات نسبت به زمینه‌ی فلزی بسیار بیشتر شده است

که این امر نشان دهنده‌ی پایداری بیشتر این پوشش در محیط خورنده می‌باشد. این در حالی است که در غلظت‌های ۵ و ۷/۵ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات میزان چگالی جریان خوردگی و هم‌چنین سرعت خوردگی بیشتر است که دلیل آن می‌تواند کم بودن ضخامت پوشش تبدیلی در غلظت‌های کم از نمک سدیم وانادات باشد. هم‌چنین با توجه به جدول ۲ مشاهده می‌شود با انجام فرایند پوشش دهی شیب تافل منحنی آندی بیشتر شده است. این امر نشان از سخت تر انجام شدن واکنش‌های آندی مربوط به فرایند خوردگی روی نمونه‌ی پوشش شده نسبت به زمینه‌ی بدون پوشش است که موجب کاهش سرعت خوردگی زمینه‌ی فلزی شده است. نمونه‌ی پوشش شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر سدیم وانادات بیشترین مقدار شیب تافل منحنی آندی (۱۳۴ میلی ولت) را دارد.

در شکل ۲- الف) منحنی‌های نایکویست، ب) باد-مدول امپدانس و ج) باد-زاویه فازي نمونه‌های پوشش شده در غلظت‌های مختلف از نمک سدیم وانادات و نمونه‌ی بدون پوشش نشان داده شده است. شکل ۲- الف نشان می‌دهد که میزان امپدانس در فرکانس‌های پایین مربوط به نمونه‌ی پوشش شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از سدیم وانادات، نسبت به نمونه‌ی بدون پوشش و نمونه‌های پوشش شده در غلظت-های ۵ و ۷/۵ گرم بر لیتر از سدیم وانادات بسیار بیشتر است که این نشان از مقاومت به خوردگی بیشتر این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها است. به منظور تحلیل دقیق تر نتایج به دست آمده از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از مدار معادل الکتریکی تک ثابته و دو ثابته ارائه شده در شکل ۳ استفاده شد. نتایج حاصل از برازش منحنی‌های نایکویست نمونه‌های پوشش شده در غلظت‌های مختلف نمک سدیم-وانادات در جدول ۳ آورده شده است. پوشش‌ها به دلایل مختلفی از جمله غیر همگن بودن ترکیب پوشش، ناهموار و

غیر یکنواخت بودن سطح فلز و نایکنواخت بودن ضخامت پوشش، مانند خازن ایده آل رفتار نمی کنند [۱۰]. به همین دلیل هنگام استفاده از مدار معادل، از عنصر فاز ثابت (CPE) به جای خازن (C) استفاده می شود. متغیرهای R_{ct} ، R_s و CPE_{dl} به ترتیب بیانگر مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار و عنصر فاز ثابت لایه دوگانه الکتریکی هستند. همچنین متغیرهای CPE_c و R_c عنصر فاز ثابت و مقاومت مربوط به لایه آلومینیوم اکسید در نمونه بدون پوشش و یا مربوط به پوشش تبدیلی در نمونه های پوشش شده هستند. مقادیر R_{ct} ، R_s و R_c امپدانس کل در فرکانس ۰/۰۱ هرتز برای هر نمونه در جدول ۳ آورده شده است. در منحنی های نایکوویست، مقدار امپدانس کل در فرکانس های پائین به عنوان مجموع مقاومت های سیستم در نظر گرفته می شود که مجموع مقاومت محلول، پوشش و مقاومت انتقال بار است. پارامتر (n) نشان دهنده ی میزان ناهمواری سطح نمونه است به طوری که هر چقدر این مقدار به سمت ۱ میل کند نشان دهنده تشکیل پوششی با یکنواختی بیشتر بر روی سطح فلز است [۱۲]. نتایج جدول ۳ بیان گر افزایش مقدار n با افزایش میزان غلظت نمک سدیم وانادات است که این امر نشان دهنده ی یکنواخت بودن سطح پوشش تشکیل شده است. پارامتر Y_0 به عنوان معیاری از میزان مقاومت نمونه در برابر عبور محلول خورنده به فصل مشترک پوشش و فلز است. هر چه مقدار این پارامتر کم تر باشد نفوذپذیری پوشش در برابر محلول

خورنده کم تر است [۱۳]. با توجه به مقادیر Y_0 در جدول ۳ مشاهده می شود که نمونه ی پوشش شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از سدیم وانادات دارای کمترین مقدار ۶/۰۷ در مقایسه با نمونه ی بدون پوشش ($Y_0 = ۲۳/۴$) است که این امر حاکی از خاصیت سدگری مناسب پوشش تشکیل شده در برابر عبور عوامل خورنده است [۱۳]. همچنین مقاومت انتقال بار مربوط به نمونه ی پوشش شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از سدیم وانادات (۶۲۱۲۳ اهم. سانتی مترمربع) نسبت به زمینه ی بدون پوشش (۱۸۵۰۲ اهم. سانتی مترمربع) بسیار بیشتر می باشد. با توجه به شکل ۲-ب، نمونه ی پوشش شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از سدیم وانادات دارای بیشترین امپدانس در فرکانس های پایین است. همچنین با توجه به منحنی زاویه فازی در شکل ۲-ج، نمونه ی پوشش شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر سدیم وانادات دارای یک ثابت زمانی می باشد. این امر ممکن است بدلیل هم پوشانی دو مقاومت انتقال بار و مقاومت مربوط به لایه ی پوششی در نمونه ی پوشش شده باشد. این در حالی است که نمونه ی پوشش شده در غلظت ۵ گرم بر لیتر دو ثابت زمانی را نشان می دهد. در این پژوهش غلظت ۱۲/۵ گرم بر لیتر از سدیم وانادات نیز بررسی شد که موجب بهتر شدن جزیی در عملکرد پوشش تبدیلی وانادیوم شد. بر همین اساس صرفه ی اقتصادی پروژه نیز در نظر گرفته شده و سعی بر این شد که در غلظت پایین نمک سدیم وانادات (با تغییر سایر پارامترها) به نتیجه ی مطلوب رسید.



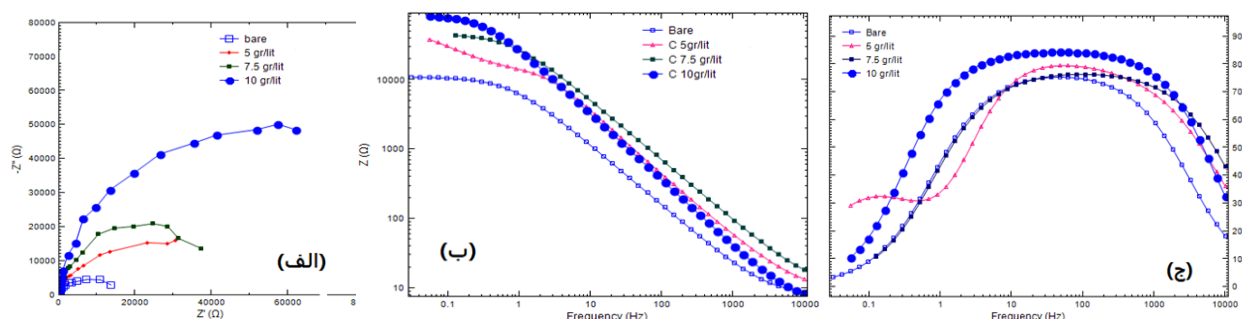
شکل ۱: منحنی های پلاریزاسیون نمونه های پوشش شده در محلولی حاوی ۵، ۷/۵، ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات، pH برابر ۴، دمای محیط و زمان غوطه وری ۲۵ دقیقه بر روی آلایژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به همراه نمونه ی بدون پوشش (غوطه ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید).

جدول ۲: نتایج حاصل از برون یابی تافل منحنی های پلاریزاسیون نمونه های پوشش شده در غلظت های مختلف (۵، ۷/۵، ۱۰ گرم بر لیتر) از نمک سدیم وانادات، pH محلول برابر ۴، مدت زمان ۲۵ دقیقه و در دمای محیط بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ و نمونه ی بدون پوشش (غوطه ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید).

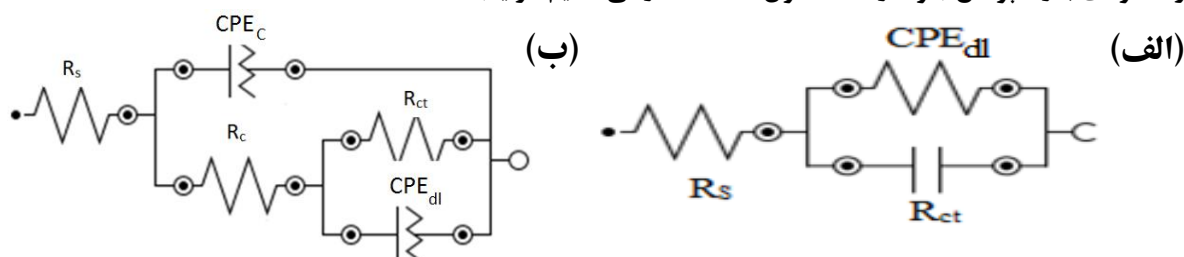
C (gr/lit)	b _c (mV/decade)	b _a (mV/decade)	R _p (Ω.cm ²)	I _{corr} ² (μA/cm ²)	E _{corr} (mV) (Ag/AgCl)	CR ¹ (mm /year)
bare	-۶۹	۵۲	۲۶۰۰۰	۲/۲۸	-۸۹۵	۰/۰۲۶
۵	-۹۱	۸۳	۴۹۰۰۰	۵/۰۰	-۸۲۴	۰/۰۵۸
۷/۵	-۷۸	۸۱	۱۰۰۰۰۰	۰/۴۷	-۶۶۴	۰/۰۰۵
۱۰	-۶۳	۱۳۴	۱۴۷۰۰۰	۰/۱۳	-۵۷۸	۰/۰۰۱

جدول ۳: نتایج حاصل از برازش منحنی های نایکوئیست نمونه های پوشش شده در غلظت های مختلف از نمک سدیم وانادات، pH محلول برابر ۴، مدت زمان ۲۵ دقیقه و در دمای محیط بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ (غوطه ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید).

C (gr/lit)	R _c (Ω.cm ²)	Y ₀ (μMho)	n	R _{ct} (Ω.cm ²)	R _s (Ω.cm ²)	Z (Ω.cm ²)
bare	-	۲۳/۴	۰/۸۷	۱۸۵۰۲	۷/۸۷	۱۸۵۱۰
۵	۱۱۰۰۰	۵۲/۹	۰/۷۳	۲۰۲۴۲	۸/۶۳	۳۱۲۵۰
۷/۵	-	۵/۳۳	۰/۸۶	۳۸۳۴۰	۱۰/۸	۳۸۳۵۰
۱۰	-	۶/۰۷	۰/۹۵	۶۲۱۲۳	۶/۸۰	۶۲۱۳۰



شکل ۲: نمودارهای الف) نایکوئیست، ب) باد-مدول امپدانس، ج) باد-زاویه ی فازی نمونه های پوشش شده در محلولی حاوی ۵، ۷/۵، ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات، pH برابر ۴، دمای محیط و زمان غوطه وری ۲۵ دقیقه بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به همراه نمونه ی بدون پوشش (غوطه ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید).



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

1 s²= ۳ % , Variance

2 s²= ۵ % , Variance

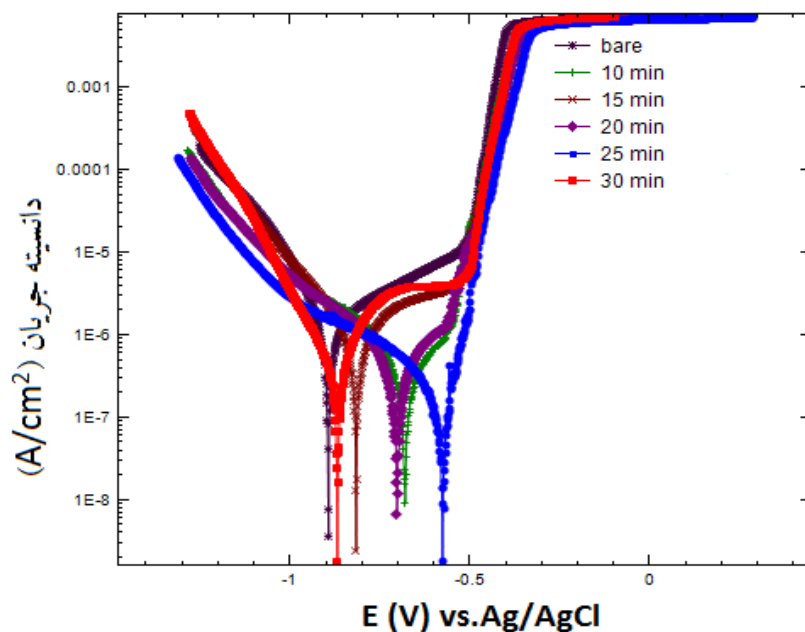
۲-۳- آزمون‌های الکتروشیمیایی / بررسی اثر زمان غوطه‌وری

مدت زمان غوطه‌وری نمونه در محلول پوشش تبدیلی، با مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی در ارتباط است. انجام فرایند پوشش‌دهی در محیط اسیدی بر روی زمینه فلزی معمولاً بر این اساس استوار است که در اثر انجام واکنش‌های کاتدی و تولید یون هیدروکساید، فصل مشترک فلز و محلول، قلیایی شده و پوشش به صورت ذرات اکسیدی و هیدروکسیدی بر روی زمینه فلزی رسوب می‌دهد. بنابراین برای تشکیل مناسب پوشش باید زمان کافی برای انجام این واکنش‌ها در فصل مشترک فلز و محلول وجود داشته باشد. 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 نایک‌نواخت شدن سطح پوشش شود. از طرف دیگر اگر محلول پوشش تبدیلی از نوع اسیدی قوی باشد می‌تواند باعث حل شدن پوشش و برگشت آن به محلول شود [۱۴]. شکل ۴ منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش شده با پوشش تبدیلی وانادیوم را در مدت زمان‌های غوطه‌وری ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ دقیقه نشان می‌دهد. اطلاعات بدست آمده از برون‌یابی تافل منحنی‌های پلاریزاسیون در جدول ۴ نشان می‌دهد که نمونه‌ی پوشش شده در مدت زمان ۲۵ دقیقه کمترین میزان چگالی جریان خوردگی (0.13 میکروآمپر بر سانتی‌مترمربع)، بیشترین میزان مقاومت پلاریزاسیون (147 کیلو اهم. سانتی-مترمربع) و کمترین سرعت خوردگی (0.001 میلی‌متر در یک سال) را دارد. با کاهش زمان غوطه‌وری تا ۱۰ دقیقه، زمان کافی برای تشکیل پوشش بر روی سطح وجود نداشته و میزان چگالی جریان خوردگی افزایش می‌یابد. همچنین افزایش زمان غوطه‌وری تا ۳۰ دقیقه باعث انحلال پوشش تشکیل شده می‌شود و در نتیجه پوشش مناسبی بر روی سطح شکل نمی‌گیرد.

شکل ۵ الف) منحنی‌های نایکویست، ب) باد-مدول امپدانس، ج) باد-زاویه فازی نمونه‌های پوشش شده در مدت زمان‌های مختلف و نمونه‌ی بدون پوشش را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، نمونه‌ی پوشش‌دهی شده در مدت زمان ۲۵ دقیقه دارای بزرگترین قطر منحنی نایکویست است. در حالی که نمونه‌های دیگر که در مدت زمان کمتر و یا بیشتر از این میزان (۲۵ دقیقه) پوشش‌دهی شده‌اند، دارای مقاومت به خوردگی کمتری هستند. نتایج حاصل از برازش منحنی‌های نایکویست نمونه‌های پوشش شده در مدت زمان‌های مختلف در جدول ۵ آورده شده است. با توجه به این جدول، نمونه‌ی پوشش شده در مدت ۲۵ دقیقه دارای بیشترین مقدار امپدانس یا مقاومت کل در برابر خوردگی (62130 اهم. سانتی‌مترمربع) است. این در حالی است که نمونه‌های پوشش شده در مدت زمان کمتر یا بیشتر از ۲۵ دقیقه دارای امپدانس کمتری هستند. با این حال امپدانس تمامی نمونه‌های پوشش شده بیشتر از نمونه‌ی بدون پوشش (18510 اهم. سانتی-مترمربع) بوده که این امر نشان‌دهنده بهتر شدن مقاومت به خوردگی نمونه‌ی فلزی در اثر فرایند پوشش‌دهی است. هم‌چنین با توجه به جدول ۵، با انجام فرایند پوشش‌دهی در مدت زمان ۲۵ دقیقه پارامتر n به مقدار 0.95 افزایش پیدا می‌کند. این امر نشان‌دهنده‌ی یکنواخت بودن سطح پوشش تبدیلی وانادیوم، زبری بسیار کم سطح آن و نزدیک بودن به رفتار خازن ایده آل است [۱۲]. با افزایش زمان غوطه‌وری به ۳۰ دقیقه مقدار n به 0.79 کاهش پیدا می‌کند که این امر، می‌تواند بدلیل نایک‌نواخت شدن و افزایش زبری سطح پوشش در اثر افزایش زمان غوطه‌وری باشد. هم‌چنین با افزایش بیش از حد زمان غوطه‌وری به ۳۰ دقیقه، مقدار Y_0 به میزان زیادی ($5/33 \mu\text{Mho}$) افزایش یافته که این امر نشان از خاصیت سدگری نامناسب پوشش در برابر نفوذ عوامل خورنده است و موجب کاهش امپدانس یا مقاومت کل نمونه (25760 اهم. سانتی‌مترمربع) در برابر خوردگی شده است. این در حالی است که نمونه‌ی پوشش شده در مدت زمان ۲۵ دقیقه کمترین مقدار Y_0 را دارد که این امر نشان‌دهنده‌ی مقاومت پوشش حاصل در برابر نفوذ عوامل خورنده است [۱۳]. با

زمان غوطه‌وری از مقدار بهینه، عدم تشکیل مناسب پوشش تبدیلی را باعث شده است.

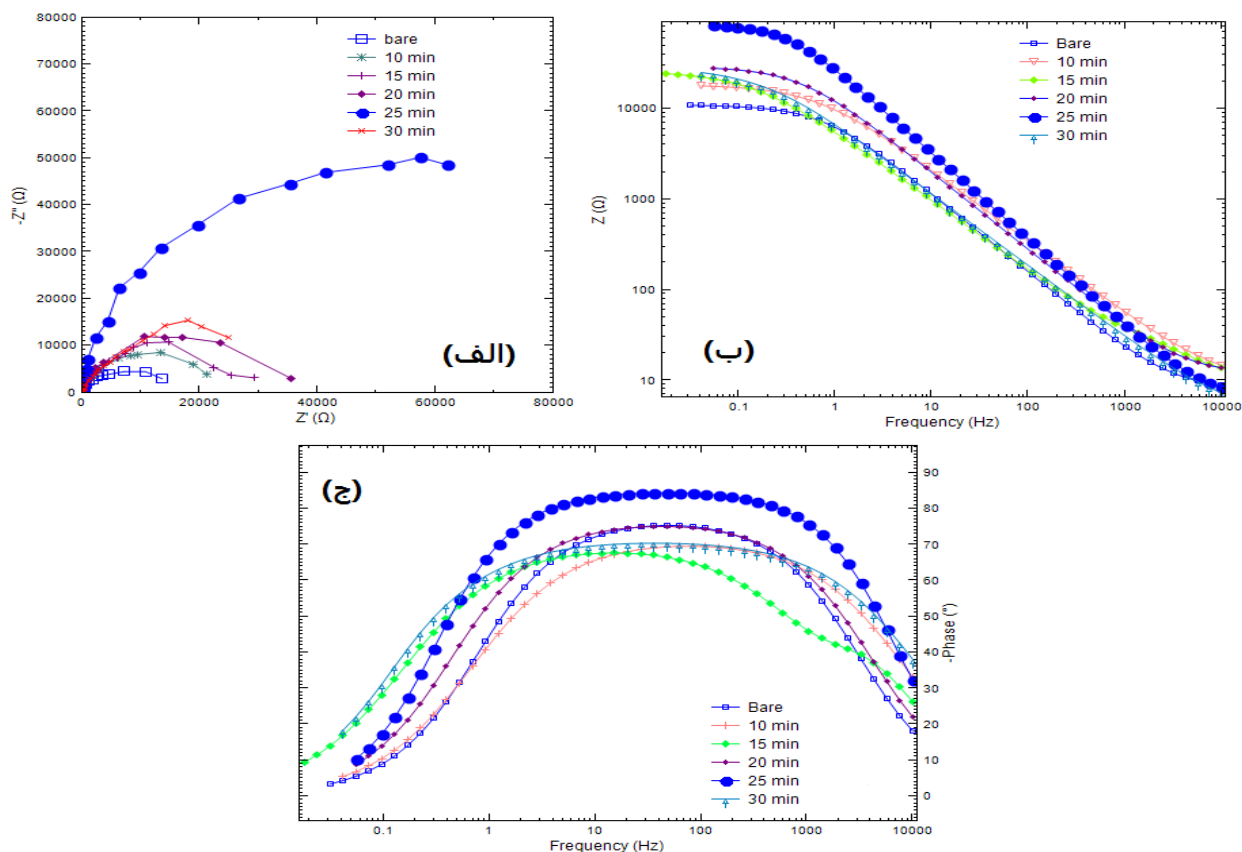
توجه به منحنی‌های باد-مدول امپدانس نمونه‌های پوشش شده در مدت زمان‌های مختلف در شکل ۵-ب، مشاهده می‌شود که نمونه‌ی پوشش شده در مدت زمان ۲۵ دقیقه دارای بیشترین امپدانس در فرکانس‌های پایین است. در واقع می‌توان نتیجه گرفت که طبق مطالب گفته شده کاهش و افزایش



شکل ۵: منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش شده در مدت زمان‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ دقیقه، pH برابر ۴، دمای محیط و غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادیت بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به همراه نمونه‌ی بدون پوشش ۲۰۲۴ (غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید).

جدول ۴: نتایج حاصل از برون‌یابی تافل منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم-وانادیت، به مدت زمان‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ دقیقه، pH محلول برابر ۴ و در دمای محیط بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ (غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید).

Time Min	b_c (mV/decade)	b_a (mV/decade)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV) (Ag/AgCl)	CR (mm/year)
bare	-۶۹	۵۲	۲۶۰۰۰	۲/۲۸	-۸۹۵	۰/۰۲۶
۱۰	-۴۳	۴۶	۱۰۲۰۰۰	۰/۳۰	-۶۸۲	۰/۰۰۴
۱۵	-۱۱۴	۹۴	۳۹۰۰۰	۳/۹۷	-۸۱۷	۰/۰۴۶
۲۰	-۸۶	۸۰	۱۲۳۰۰۰	۰/۱۵	-۷۰۴	۰/۰۰۲
۲۵	-۶۳	۱۳۴	۱۴۷۰۰۰	۰/۱۳	-۵۷۸	۰/۰۰۱
۳۰	-۸۳	۹۶	۶۰۰۰۰	۰/۷۷	-۸۷۰	۰/۰۰۸



شکل ۵: نمودارهای الف) نایکویست، ب) باد-مدول امپدانس، ج) باد-زاویه‌ی فازی نمونه‌های پوشش‌شده در محلولی حاوی ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات، $\text{pH} = 4$ ، دمای محیط و زمان‌های غوطه‌وری ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ دقیقه بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به همراه نمونه‌ی بدون پوشش (غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید).

جدول ۵: نتایج حاصل از برازش منحنی‌های نایکویست نمونه‌های پوشش‌دهی شده در زمان‌های مختلف، pH محلول برابر با ۴، غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات و در دمای محیط بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴.

Time (min)	R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Y_0 (μMho)	n	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Z ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
bare	—	۲۳/۴	۰/۸۷	۱۸۵۰۲	۷/۸۷	۱۸۵۱۰
۱۰	—	۱۶/۸	۰/۸۰	۲۱۱۴۰	۹/۷۷	۲۱۱۵۰
۱۵	۸۰۰۰	۳۹/۸	۰/۷۸	۲۱۳۶۹	۱۰/۴	۲۹۲۸۰
۲۰	—	۱۴/۲	۰/۸۶	۲۹۴۰۰	۱۱/۶	۲۹۴۱۲
۲۵	—	۶/۰۷	۰/۹۵	۶۲۱۲۳	۶/۸۰	۶۲۱۳۰
۳۰	—	۳۳/۵	۰/۷۹	۲۵۷۵۵	۴/۲۴	۲۵۷۶۰

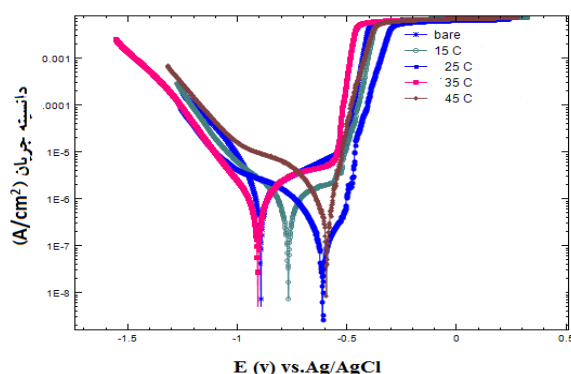
۳-۳- آزمون‌های الکتروشیمیایی / بررسی اثر دمای

محلول پوشش دهی

دمای محلول پوشش دهی از جمله عوامل موثر بر مقاومت به خوردگی و ساختار پوشش تبدیلی است. اگر دمای محلول پوشش دهی از میزان بهینه کمتر باشد ممکن است پوششی بر روی زمینه فلزی تشکیل نشده و یا ضخامت پوشش حاصل بسیار کم باشد. زیاد بودن دمای محلول پوشش دهی نیز ممکن است موجب ایجاد ترک بر روی سطح پوشش و نایکخواخت شدن سطح آن شود. با توجه به شکل ۶ و جدول ۶ که به ترتیب نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش شده در دماهای مختلف (۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد) و نتایج حاصل از برون‌یابی تافل می‌باشند، مشخص است که نمونه‌ی پوشش شده در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی گراد) دارای بیشترین میزان مقاومت پلاریزاسیون (۱۴۷ کیلو اهم. سانتی - مترمربع)، کم‌ترین چگالی جریان خوردگی (۰/۱۳ میکرو آمپر بر سانتی مترمربع) و کمترین میزان سرعت خوردگی (۰/۰۰۱ میلی متر در یک سال) است. با انجام فرایند پوشش دهی در دمای ۱۵ درجه سانتی گراد بدلیل این که در این دما امکان تشکیل یک پوشش ضخیم بر روی زمینه فلزی کم است، مقاومت پلاریزاسیون پوشش حاصل (۵۰ کیلو اهم. سانتی مترمربع) به اندازه کافی بالا نبوده و قابل مقایسه با زمینه‌ی بدون پوشش (۲۶ کیلو اهم. سانتی مترمربع) است. با افزایش دمای محلول پوشش دهی به ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد میزان سرعت خوردگی نمونه (به ترتیب ۰/۰۰۹ و ۰/۰۰۴ میلی متر در یک سال) افزایش می‌یابد که دلیل آن می‌تواند نایکخواختی ساختار پوشش ایجاد شده و هم‌چنین افزایش ترک‌های سطح پوشش بدلیل دمای بالا و فشارهای داخلی پوشش باشد.

شکل ۷ الف) منحنی‌های نایکویست، ب) باد مدول - امپدانس و ج) باد-زاویه فازی نمونه‌های پوشش دهی شده در دماهای

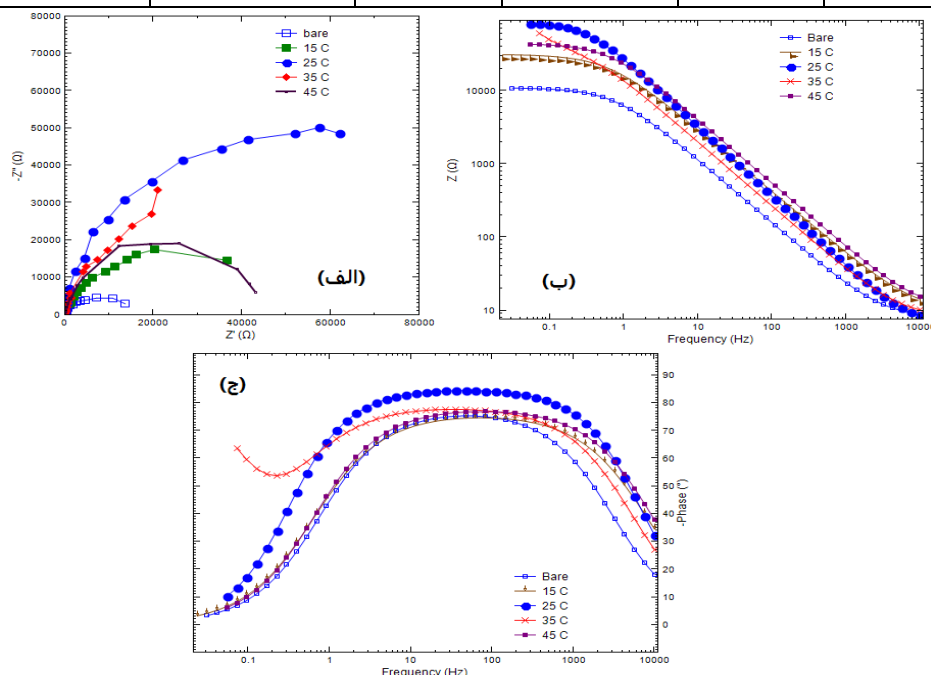
مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۷-الف، نمونه‌ی پوشش شده در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد دارای بزرگترین قطر منحنی نایکویست است که این امر نشان از ساختار مناسب پوشش تشکیل شده در این دما می‌باشد. به منظور تحلیل دقیق‌تر نتایج به دست آمده از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از مدار معادل الکتریکی تک‌ثابت و دو ثابت ارائه شده در شکل ۳ استفاده شد. نتایج حاصل از برازش منحنی‌های نایکویست در جدول ۷ آورده شده است. با توجه به این جدول مشاهده می‌شود که نمونه‌ی پوشش شده در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد دارای بیشترین امپدانس یا مقاومت کل در برابر خوردگی (۶۲۱۳۰ اهم. سانتی مترمربع) است. با انجام فرایند پوشش دهی در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی گراد) مقدار n به ۰/۹۵ افزایش می‌یابد که نشان از یکنواخت بودن سطح پوشش تبدیلی تشکیل شده در این دما است. این در حالی است که با افزایش دمای محلول پوشش دهی میزان زبری سطح پوشش افزایش یافته و مقدار n به ۰/۸۷ کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند بدلیل نایکخواخت بودن سطح پوشش تشکیل شده باشد. مقدار کم Y_0 برای نمونه‌ی بدون پوشش می‌تواند بدلیل خاصیت سدگری لایه‌ی آلومینیوم اکسید موجود بر روی سطح آن باشد که تا حدی از نفوذ عوامل خوردنده جلوگیری می‌کند. کم‌تر بودن مقدار Y_0 نشان از خاصیت سدگری مناسب پوشش تشکیل شده در برابر نفوذ عوامل خورنده است [۱۳]. نمونه‌ی پوشش شده در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد کمترین مقدار Y_0 را داشته که موجب بالا بودن امپدانس کل آن در برابر خوردگی شده است. نمونه‌ای از برون‌یابی تافل و برازش با مدار معادل الکتریکی در شکل ۸ آورده شده است.



شکل ۶: منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش‌دهی شده در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۴، زمان غوطه‌وری ۲۵ دقیقه و غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به همراه نمونه‌ی بدون پوشش (غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید).

جدول ۶: نتایج حاصل از برون‌یابی تافل منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش‌دهی شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات، در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد، pH محلول برابر ۴ و به مدت زمان ۲۵ دقیقه بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ (غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید).

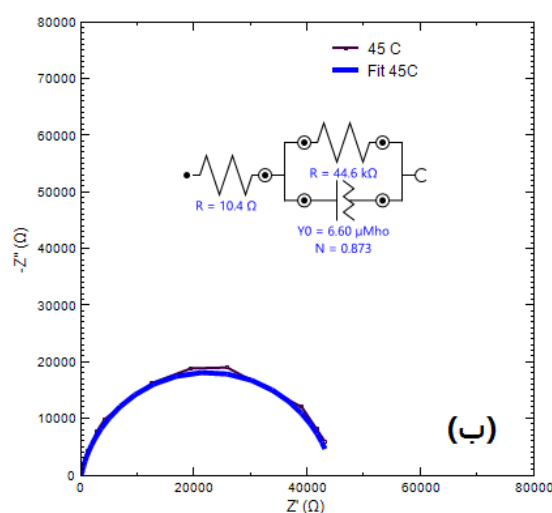
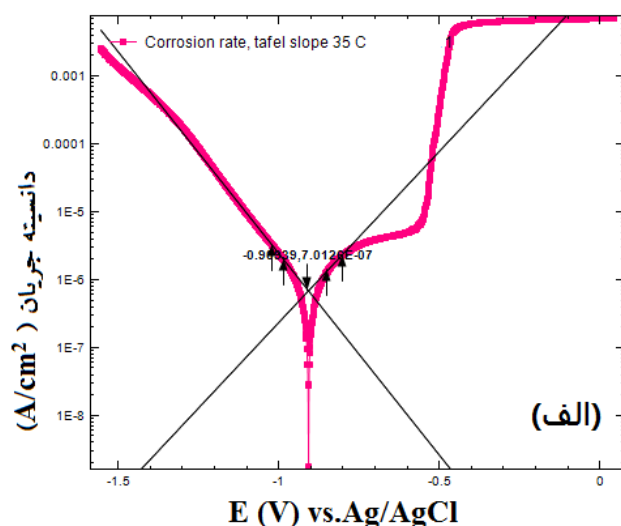
T (°C)	b _c (mV/decade)	b _a (mV/decade)	R _p (Ω.cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV) (Ag/AgCl)	CR (mm/year)
bare	-۶۹	۵۲	۲۶۰۰۰	۲/۲۸	-۸۹۵	۰/۰۲۶
۱۵	-۱۳۱	۱۱۸	۵۰۰۰۰	۱/۰۸	-۷۷۰	۰/۰۱۲
۲۵	-۶۳	۱۳۴	۱۴۷۰۰۰	۰/۱۳۹	-۵۷۸	۰/۰۰۱
۳۵	-۱۳۳	۱۱۹	۴۴۰۰۰	۰/۸۲۴	-۹۰۹	۰/۰۰۹
۴۵	-۴۵	۷۹	۴۶۰۰۰	۰/۳۶۴	-۵۹۵	۰/۰۰۴



شکل ۷: نمودارهای (الف) نایکیست، (ب) باد-مدول امپدانس، (ج) باد-زاویه فازی نمونه‌های شده در محلولی حاوی ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات، در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان غوطه‌وری ۲۵ دقیقه بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به همراه نمونه‌ی بدون پوشش (غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید).

جدول ۷: نتایج حاصل از برازش منحنی‌های نایکویست نمونه‌های پوشش شده در دماهای مختلف، pH برابر با ۴، غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات و در مدت زمان ۲۵ دقیقه بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴.

T (°C)	R _c (Ω.cm ²)	Y ₀ (μMho)	n	R _{ct} (Ω.cm ²)	R _s (Ω.cm ²)	Z (Ω.cm ²)
bare	—	۲۳/۴	۰/۸۷	۱۸۵۰۲	۷/۸۷	۱۸۵۱۰
۱۵	—	۹/۸۵	۰/۸۵	۴۰۹۹۱	۹/۸۲	۴۱۰۰۰
۲۵	—	۶/۰۷	۰/۹۵	۶۲۱۲۳	۶/۸۰	۶۲۱۳۰
۳۵	۱۷۱۳۶	۱۶/۸	۰/۸۶	۲۵۷۵۵	۸/۱۰	۴۲۹۰۰
۴۵	—	۶/۶۰	۰/۸۷	۴۴۶۰۰	۱۰/۴	۴۴۶۱۰



شکل ۸: روش‌های الف) برون یابی تافل و ب) برازش با مدارهای معادل الکتریکی.

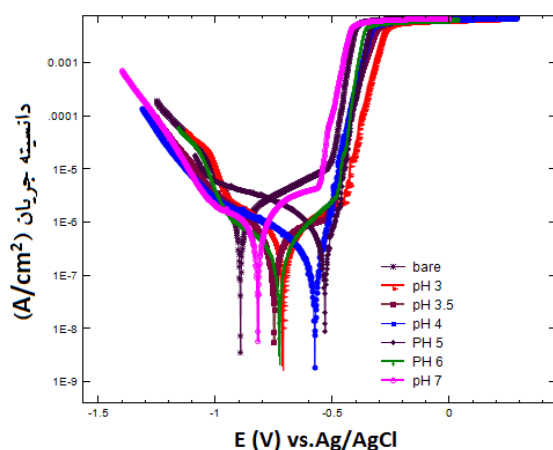
۳-۴- آزمون‌های الکتروشیمیایی/بررسی اثر pH محلول پوشش‌دهی

انجام فرایند پوشش‌دهی در شش pH مختلف ۳، ۳/۵، ۴، ۵، ۶ و ۷ انجام شد. با توجه به شکل ۹ و جدول ۸ که به ترتیب نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش شده در pH های مختلف به همراه نمونه‌ی بدون پوشش و نتایج حاصل از برون‌یابی تافل هستند، مشاهده می‌شود که موقعی که pH محلول پوشش‌دهی در محدوده‌ی ۳ و ۳/۵ می‌باشد به دلیل قوی بودن شرایط اسیدی در این محدوده نرخ اکسایش فلز بیشتر از سرعت تشکیل پوشش بوده و پوشش تشکیل شده دارای مقاومت پایینی در برابر خوردگی است. با توجه به نتایج حاصل از برون‌یابی تافل مشاهده می‌شود که نمونه‌ی پوشش‌شده در محلولی با pH برابر ۴ دارای کمترین دانسیته‌ی

pH محلول پوشش‌دهی از عوامل بسیار مهم در عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی است. همین‌طور که از نمودار پوربه‌ی فلزات مختلف مشخص است، هر کدام از فلزات در محدوده‌ی خاصی از pH عملکرد متفاوتی داشته و در نواحی مختلفی از این نمودار دارای شرایط خاصی مانند خوردگی، روین شدن و مصونیت می‌باشند. بنابراین انجام فرایند پوشش‌دهی باید در محدوده‌ای از pH صورت گیرد که زیرآیند مربوطه در آن محدوده دچار خوردگی نگردد. با توجه به نمودار پوربه‌ی آلومینیوم مشخص است که این فلز در محدوده‌ی pH برابر ۴-۸/۵ پایدار بوده و دچار خوردگی نمی‌شود [۱]. به منظور بررسی تأثیر pH محلول پوشش‌دهی،

جریان خوردگی (۰/۱۳ میکروآمپر بر سانتی مترمربع) و بالاترین مقاومت پلاریزاسیون (۱۴۷ کیلو اهم. سانتی مترمربع) است، که این امر نشان دهنده تشکیل مناسب پوشش در این pH است. هم چنین مشاهده می شود که با افزایش مقدار pH به ۵، ۶ و ۷ عملکرد ضد خوردگی پوشش حاصل کم تر شده و سرعت خوردگی فلز افزایش می یابد که این امر می تواند به این دلیل باشد که در صورت پایین بودن میزان یون هیدروژن در محلول پوشش دهی، سرعت اکسایش فلز (آزاد کردن الکترون) پایین تر بوده و به تبع آن سرعت تشکیل پوشش نیز که بدلیل انجام واکنش های کاتدی (گرفتن الکترون) بر روی سطح است، کم می شود. نمودارهای نایکویست و باد نمونه های پوشش شده در pH های مختلف در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج حاصل از برازش منحنی های نایکویست نمونه های پوشش شده در pH های مختلف با مدارهای معادل الکتریکی در جدول ۹ آورده شده است. با توجه به این جدول، نمونه ی پوشش شده در pH برابر ۴ دارای بیشترین امپدانس یا مقاومت کل در برابر خوردگی (۶۲۱۳۰ اهم . سانتی مترمربع) است.

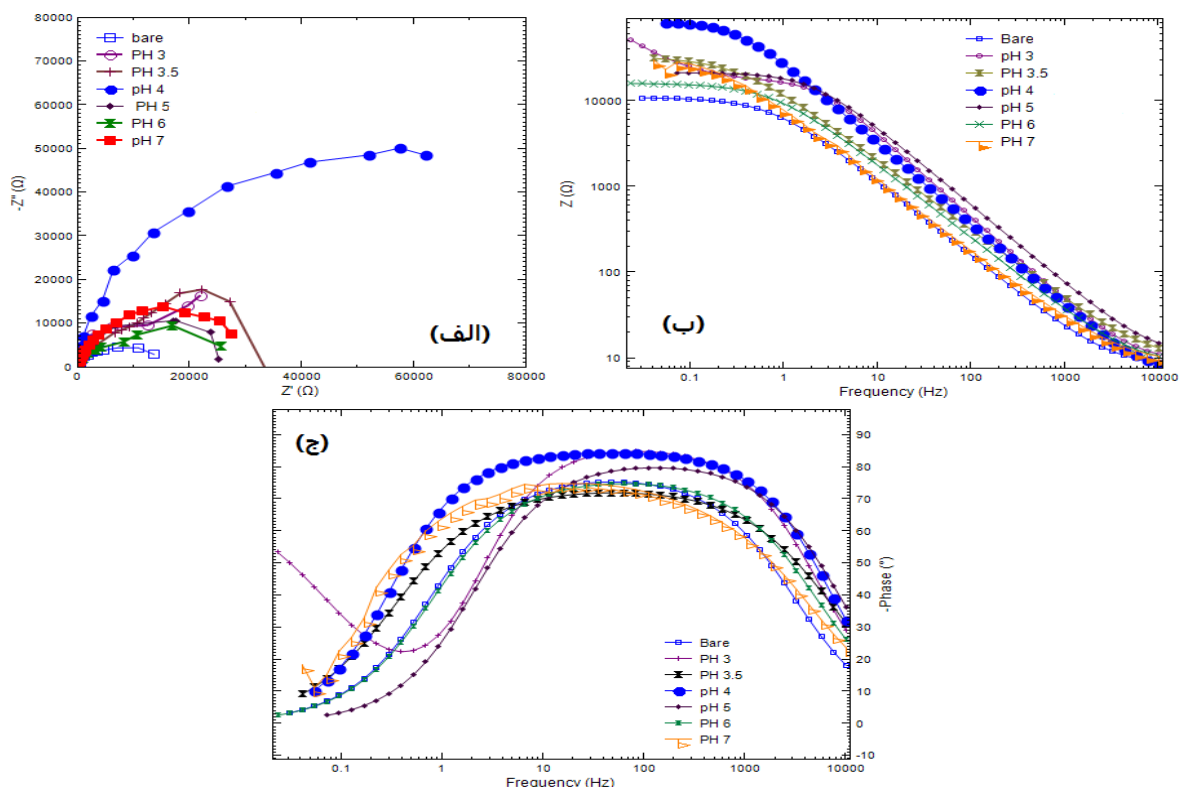
این در حالی است که امپدانس نمونه های پوشش شده در pH های برابر ۳ و ۳/۵ (به ترتیب ۳۴۷۶۰ و ۳۴۱۲۰ اهم. سانتی مترمربع) کم تر است. هم چنین با افزایش pH به مقادیر ۵، ۶ و ۷ امپدانس نمونه ها به ترتیب به ۲۱۶۱۰، ۲۷۲۷۵ و ۲۸۴۹۰ اهم. سانتی مترمربع کاهش پیدا کرده است. این در حالی است که تمامی نمونه های پوشش شده در pH های مختلف دارای امپدانس بیشتری نسبت به نمونه ی بدون پوشش هستند. هم چنین با توجه به نتایج جدول ۹ مشاهده می شود که نمونه ی پوشش شده در محلولی با pH برابر ۴ دارای بیشترین مقدار است که این امر نشان از یکنواخت بودن سطح پوشش تبدیلی وانادیوم تشکیل شده در این pH است. با کاهش pH محلول پوشش دهی به ۳، مقاومت پوشش در برابر نفوذ عوامل خورنده کاهش یافته و مقدار Y0 به ۱۰۲ μMho افزایش می یابد که این امر می تواند بدلیل تشکیل نامناسب پوشش تبدیلی در pH های پایین باشد. با افزایش pH نیز خاصیت سدگری پوشش حاصل کم شده و مقدار Y0 افزایش می یابد.



شکل ۹: منحنی های پلاریزاسیون نمونه های پوشش شده در pH های برابر ۳، ۳/۵، ۴، ۵، ۶ و ۷، دمای محیط، زمان غوطه وری ۲۵ دقیقه و غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از سدیم وانادات بر روی آلایژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به همراه نمونه ی بدون پوشش (غوطه ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید).

جدول ۸: نتایج حاصل از برون یابی تافل منحنی های پلاریزاسیون نمونه های پوشش شده در pH های مختلف، در دمای محیط، زمان غوطه وری ۲۵ دقیقه و غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از سدیم وانادات بر روی آلایژ آلومینیوم ۲۰۲۴.

pH	b_c (mV/decade)	b_a (mV/decade)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV) (Ag/AgCl)	C R (mm/year)
bare	-۶۹	۵۲	۲۶۰۰۰	۲/۲۸	-۸۹۵	۰/۰۲۷
۳	-۸۳	۸۰	۸۳۰۰۰	۳/۴۵	-۷۱۵	۰/۰۴۰
۳/۵	-۱۲۱	۱۰۰	۱۰۴۰۰۰	۱/۸۲	-۷۵۱	۰/۰۲۱
۴	-۶۳	۱۳۴	۱۴۷۰۰۰	۰/۱۳۹	-۵۷۸	۰/۰۰۱
۵	-۲۸	۴۲	۷۷۰۰۰	۰/۹۵۱	-۵۳۳	۰/۰۰۳
۶	-۶۸	۷۳	۱۴۳۰۰۰	۰/۲۳۰	-۷۲۹	۰/۰۰۲
۷	-۶۵	۷۸	۴۷۰۰۰	۱/۵۹	-۸۲۱	۰/۰۱۸



شکل ۱۰: نمودارهای الف) نایکویست، ب) باد-مدول امپدانس، ج) باد-زاویه فازی نمونه‌های پوشش‌شده در محلولی حاوی ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات، pHهای ۳، ۳/۵، ۴، ۵، ۶ و ۷، در دمای محیط و مدت زمان غوطه‌وری ۲۵ دقیقه بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به همراه نمونه‌ی بدون پوشش (غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید).

جدول ۹: نتایج حاصل از برازش منحنی‌های نایکویست نمونه‌های پوشش‌شده در pHهای مختلف، دمای محیط، غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات و در مدت زمان ۲۵ دقیقه بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴.

pH	R_c ($\Omega.cm^2$)	Y_0 (μMho)	n	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	R_s ($\Omega.cm^2$)	Z ($\Omega.cm^2$)
bare	-	۲۳/۴	۰/۸۷	۱۸۵۰۲	۷/۸۷	۱۸۵۱۰
۳	۱۶۰۰۰	۱۰۲	۰/۷۸	۱۸۷۵۰	۹/۲۰	۳۴۷۶۰
۳/۵	-	۱۶/۲	۰/۸۲	۳۴۱۱۰	۹/۲۸	۳۴۱۲۰
۴	-	۶/۰۷	۰/۹۵	۶۲۱۲۳	۶/۸۰	۶۲۱۳۰
۵	-	۶/۵۵	۰/۹۱	۲۱۶۰۰	۱۰/۹	۲۱۶۱۰
۶	۱۱۰۶۶	۱۵/۵	۰/۸۶	۱۶۲۰۰	۸/۴۷	۲۷۲۷۵
۷	-	۳۰	۰/۷۹	۲۸۴۸۳	۷/۰۰	۲۸۴۹۰

۳-۲ بررسی ریخت‌شناسی سطح

۳-۲-۲ طیف‌سنجی پراکنش انرژی اشعه‌ی ایکس

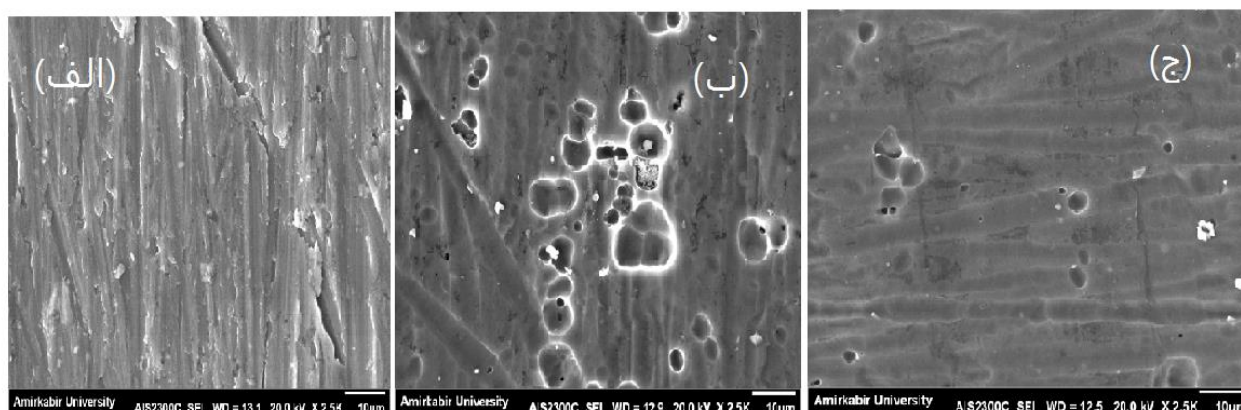
۳-۲-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی

با توجه به شکل ۱۲ که نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی پراکنش انرژی اشعه‌ی ایکس مربوط به نمونه‌ی آماده‌سازی شیمیایی شده قبل از فرایند پوشش‌دهی می‌باشد، مشاهده می‌شود که نمونه‌ی بدون پوشش دارای عناصر آلیاژی از قبیل منیزیم، آهن و مس در ساختار خود بوده و درصد مس بر روی سطح نمونه‌ی بدون پوشش از سایر عناصر بیشتر است که دلیل آن می‌تواند خارج شدن عناصر آلیاژی از داخل فلز و قرارگیری بر روی سطح آن باشد. نواحی غنی از مس به عنوان نواحی کاتدی بوده و سرعت تشکیل پوشش بر روی این نواحی بیشتر است که موجب ضخیم‌شدن پوشش بر روی این نواحی می‌شود [۱۵]. بنابراین با آماده‌سازی شیمیایی نمونه قبل از انجام فرایند پوشش‌دهی و زیاد شدن درصد مس بر روی سطح آن که دارای پتانسیل مثبت‌تری نسبت به زمینه‌ی آلومینیوم می‌باشد، نواحی کاتدی بر روی سطح نمونه افزایش یافته و انجام فرایند پوشش‌دهی که عمدتاً بر روی نواحی کاتدی می‌باشد، تسریع می‌شود. هم‌چنین با توجه به شکل ۱۳ که نتایج حاصل از آنالیز عنصری نمونه‌ی پوشش‌شده در شرایط بهینه‌ی پوشش‌دهی است، مشاهده می‌شود که با انجام فرایند پوشش‌دهی، عنصر وانادیوم بر روی سطح نمونه و ساختار پوشش تشکیل شده و درصد عناصر آلیاژی کم می‌گردد که این نشان از انجام شدن مناسب فرایند پوشش‌دهی

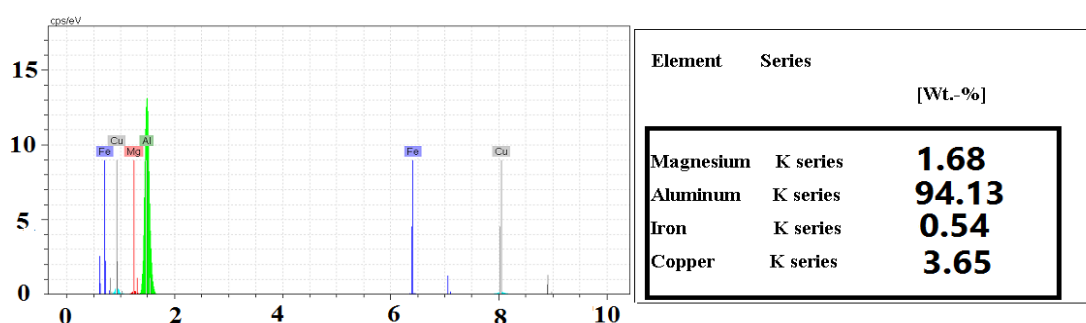
شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌های بدون پوشش (الف-آماده‌سازی مکانیکی شده، ب-آماده‌سازی شیمیایی شده) و نمونه‌ی پوشش‌شده در شرایط بهینه را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با انجام فرایند پوشش‌دهی شیارهای موجود بر روی سطح آلومینیوم که ناشی از آماده‌سازی مکانیکی قبل فرایند پوشش‌دهی می‌باشد، به طور مشهودی توسط پوشش تبدیلی پوشانده شده است. هم‌چنین با توجه به شکل ۱۱-ب که تصویر نمونه‌ی آماده‌سازی شده در محلول قلیایی و اسیدی می‌باشد، مشاهده می‌شود که بر روی سطح این نمونه حفره‌های کروی با هاله‌ای اطراف آن وجود دارد که می‌تواند ناشی از خارج شدن عناصر آلیاژی از داخل آلومینیوم و قرارگیری بر روی سطح آن باشد. این درحالی است که این حفرات در نمونه‌ی پوشش‌شده به طور چشم‌گیری پوشانده شده و یک پوشش با ساختار یکنواخت بر روی سطح فلز تشکیل شده است. هم‌چنین مشاهده می‌شود که علاوه بر نقاط سفید، یکسری نقاط کوچک سیاه نیز بر روی نمونه‌ی پوشش‌شده وجود دارد که این نقاط می‌تواند اکسید وانادیوم تشکیل شده بر روی سطح فلز باشد. در نمونه‌ی پوشش‌شده خرابی‌های روی سطح فلز که در نمونه‌ی بدون پوشش نمایان است از بین رفته است.

۱۴ و ۱۵ که به ترتیب نتایج آزمون طیف‌سنجی پراکنش انرژی اشعه‌ی ایکس نمونه‌های پوشش‌دهی شده در دما و در مدت زمان پایین‌تر از میزان بهینه هستند، مشاهده می‌شود که خارج شدن از شرایط بهینه موجب کاهش حجم وانادیوم در سطح نمونه‌ی پوشش‌دهی شده، گردیده است. این امر نشان دهنده‌ی پوشش‌دهی نامناسب این نمونه‌ها می‌باشد که موجب کاهش مقاومت به خوردگی آن‌ها با توجه به نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی شده است.

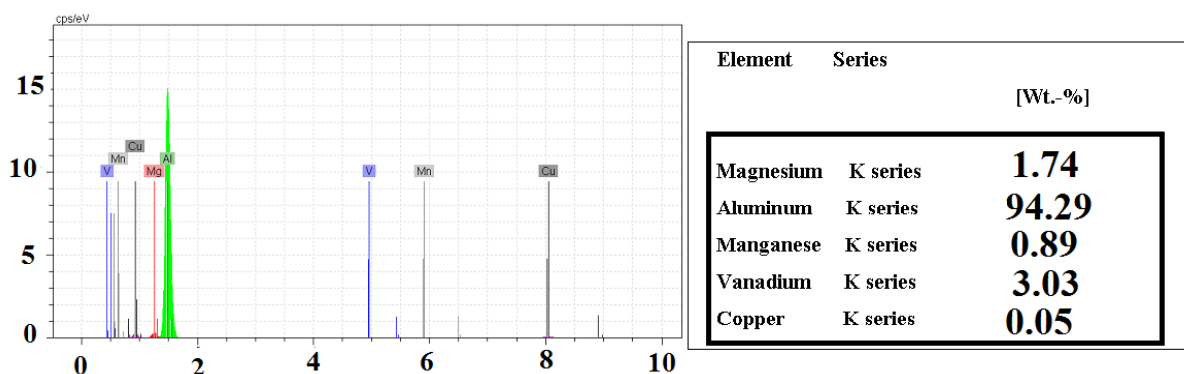
بر روی سطح فلز است. هم‌چنین مشاهده می‌شود که حجم وانادیوم در ساختار پوشش به اندازه‌ی کافی بوده و نسبت به درصد مس در ساختار پوشش بیشتر است که این امر می‌تواند موجب کاهش فعالیت الکتروشیمیایی و احتمال خوردگی حفرة‌ای که در نتیجه‌ی اختلاف پتانسیل زمینه‌ی فلزی و عناصر آلایژی است، گردد. در این قسمت هم‌چنین به منظور مقایسه بین نمونه‌ی پوشش‌دهی شده در شرایط بهینه و نمونه‌های پوشش‌دهی شده در دما (۱۵ درجه سانتی‌گراد) و مدت زمان پایین‌تر (۱۵ دقیقه) از شرایط بهینه، نتایج حاصل از آنالیز عنصری این نمونه‌ها نیز آورده شده است. با توجه به اشکال



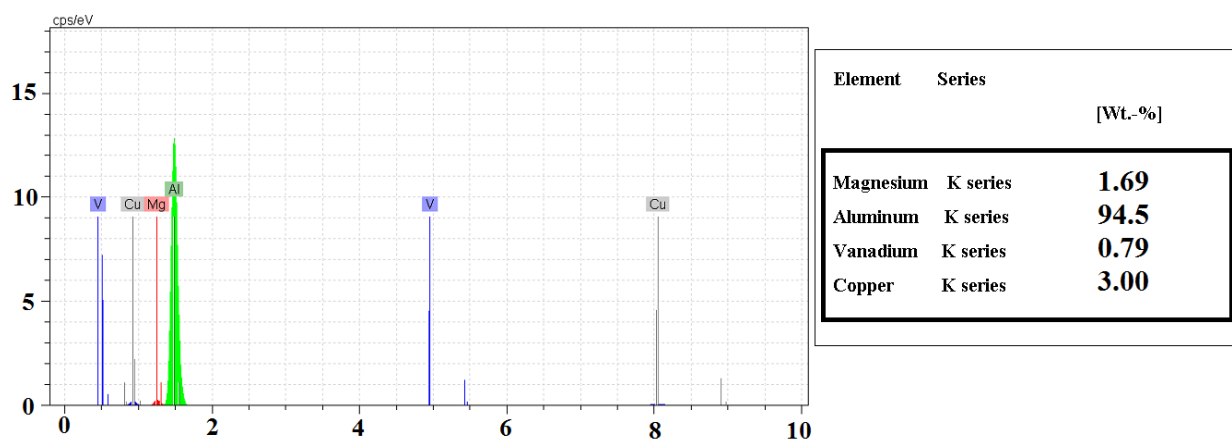
شکل ۱۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (با بزرگ‌نمایی ۱۰ میکرومتر) مربوط به (الف) نمونه‌ی آماده‌سازی مکانیکی شده، (ب) نمونه‌ی آماده‌سازی شیمیایی شده، (ج) نمونه‌ی پوشش‌دهی شده در شرایط بهینه (غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات، pH برابر ۴، دمای محیط و در مدت زمان ۲۵ دقیقه).



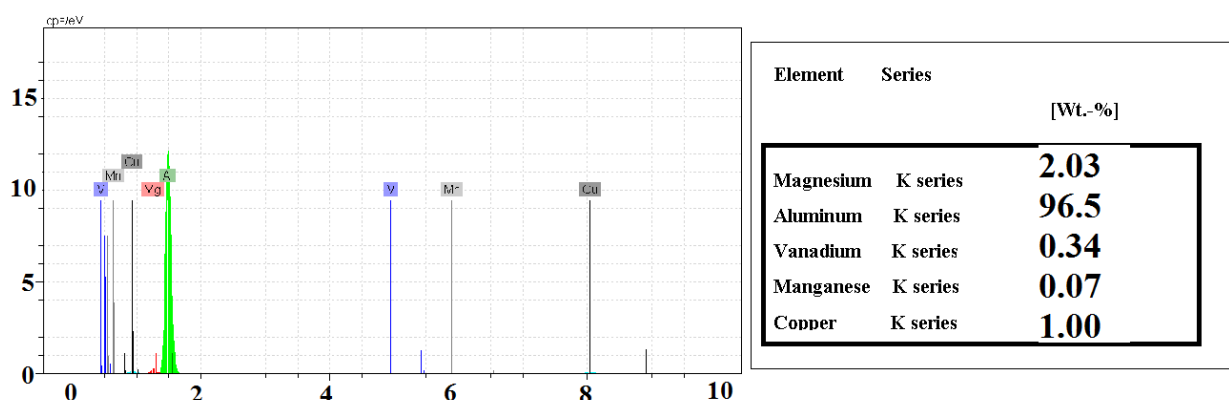
شکل ۱۲: نتایج حاصل از آنالیز عنصری نمونه‌ی آماده‌سازی شیمیایی شده قبل فرایند پوشش‌دهی.



شکل ۱۳: نتایج حاصل از آنالیز عنصری نمونه‌ی پوشش‌شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات، pH برابر ۴، دمای محیط و در مدت زمان ۲۵ دقیقه.



شکل ۱۴: نتایج حاصل از آنالیز عنصری نمونه‌ی پوشش‌شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات، pH برابر ۴، مدت زمان ۲۵ دقیقه و در دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۱۵: نتایج حاصل از آنالیز عنصری نمونه‌ی پوشش‌شده در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم وانادات، pH برابر ۴، دمای محیط و در مدت زمان ۱۵ دقیقه.

نتیجه گیری

- پوشش تبدیلی وانادیوم در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر از نمک سدیم-وانادات، pH محلول برابر ۴، مدت زمان غوطه‌وری ۲۵ دقیقه و در دمای محیط بالاترین مقاومت به خوردگی را دارد. در صورتی که فرایند پوشش‌دهی در شرایط بهینه انجام نگیرد، پوشش با ساختار و ضخامت مناسب بر روی سطح فلز تشکیل نشده و نمی‌تواند از نفوذ عوامل خوردنده به فصل-مشترک فلز و پوشش جلوگیری نماید که موجب بالا رفتن سرعت خوردگی می‌شود.
- با توجه به نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص است که با انجام فرآیند پوشش‌دهی ریزساختار سطح تغییر نموده و در شرایط بهینه‌ی پوشش‌دهی یک پوشش با ساختار متراکم و یکنواخت بر روی زمینه‌ی فلزی تشکیل شده است.
- با توجه به نتایج آنالیز عنصری، با انجام فرایند پوشش‌دهی در شرایط بهینه، وانادیوم با درصد و حجم مناسب بر روی سطح آلومینیم تشکیل شده و موجب کاهش فعالیت الکتروشیمیایی و احتمال خوردگی موضعی زمینه‌ی فلزی شده است.
- با توجه به نتایج آزمون پراکنش انرژی اشعه ایکس مشخص می‌شود که با پوشش‌دهی نمونه در دما و یا مدت زمان پایین‌تر از میزان بهینه‌ی آن‌ها، حجم وانادیوم در سطح پوشش کم شده و مقاومت به خوردگی نمونه کم می‌شود.

مراجع

- [1] Polmear, I. J. Light Alloys - Metallurgy of the Light Metals. London Edward Arnold (Publishers) Ltd, Pp. 7- 10, (1981).
- [2] 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.
- [3] H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sarabi, R. Mohammad Hosseini, A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating, Progress in Organic Coatings, Vol. 77, 2014, Pp. 322- 330.
- [4] Janik - Czachar, M, Wood, G. C, Thompson, G. E. British Corrosion Journal 15(4), 154 - 161, (1980).
- [5] Clark, R. J. H. The chemistry of titanium and vanadium, publisher Elsevier Amsterdam, Pp. 278 - 279, (1968).
- [6] Abdel Salam Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, Intelligent self-healing corrosion resistant vanadia coating for AA2024, Thin Solid Films, vol 520, Pp. 1668-1678, (2011).
- [7] Xiao Jiang, Ruiguang Guo, Shuqin Jiang, Evaluation of self-healing ability of Ce-V conversion coating on AZ31 magnesium alloy, Surface & Coatings Technology, vol 4, Pp. 230-241, (2016).
- [8] Kun Li, Junyao Liu, Ting Lei, Tao Xiao, Optimization of process factors for self-healing vanadium-based conversion coating on AZ31 magnesium alloy, Surface & Coatings Technology, vol 353, Pp.811-819, (2015).
- [9] Xin Zhong, Xiaosong Wu, Yuyu Jia, Yali Liu, Self-repairing vanadium-zirconium composite conversion coating for aluminum alloys, Surface & Coatings Technology, vol 280, Pp. 489-493, (2013).
- [10] M. Castro, J. Nogueira, G. Thim, and M. Oliveira, "Adhesion and corrosion studies of a lithium based conversion coating film on the 2024 aluminum alloy," Thin solid films, vol. 457, Pp. 307-312, 2004.
- [11] M. Kazemi, I. Danaee, D. Zaarei, "The effect of pre-anodizing on corrosion behavior of silicate conversion coating on AA2024, Materials Chemistry and Physics, Pp.223-229,2014.
- [12] R. Mohammad Hosseini, A.A. Sarabi, H. Eivaz Mohammadloo, M. Sarayloo, " The performance improvement of Zr conversion coating through Mn incorporation: With and without organic coating", Surface & Coatings Technology, Pp.437-446, 2014.
- [13] B. Valdez, S. Kiyota, M. Stoytcheva, R. Zlatev, J.M. Bastidas, Cerium-based conversion coatings to improve the corrosion resistance of aluminium alloy 6061-T6, Corrosion Science, Pp.141-149, 2014.
- [14] Wen Zhu, Wenfang Li, Songlin Mu, Yunyu Yang, Xi Zuo, The adhesion performance of epoxy coating on AA6063 treated in Ti/Zr/V based solution, Applied Surface Science, Pp.333-340, 2016.
- [15] P. Santa Coloma, U. Izagirre, Y. Belaustegi, J.B. Jorcin, F.J. Cano, N. Lapeña, Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts (Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications, Applied Surface Science, Pp.24-35,2015.

