

ارزیابی خواص الکتروشیمیایی و سطحی آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰ آماده‌سازی شده با روش‌های مختلف

سمانه شریفی گلرو^۱، محمدرضا محمدزاده عطار^{۲*}، بهرام رمضانزاده کراتی^۳

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳
۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳
۳- استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
تاریخ دریافت: ۹۲/۶/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۲/۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۶/۲۰

چکیده

در این مطالعه، آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰ با روش‌های مختلف شامل چربی‌گیری، شستشوی قلیایی، شستشوی قلیایی و به دنبال آن شستشوی اسیدی و سنباده‌زنی و به دنبال آن شستشوی قلیایی و سپس شستشوی اسیدی، آماده‌سازی شد. خواص الکتروشیمیایی نمونه‌ها و همچنین ریخت و ترکیب سطح آنها توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون، اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز (OCP) در محلول ۳٫۵٪ وزنی NaCl و میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز عنصری بررسی شدند. نتایج نشان داد که آماده‌سازی با روش شستشوی قلیایی و به دنبال آن شستشوی اسیدی مناسب‌ترین روش از نظر حذف لایه‌های اکسیدی و کاهش مکان‌های کاتدی از سطح فلز می‌باشد. همچنین، نتایج حاصل از چسبندگی pull off بهبود چسبندگی پوشش اپوکسی بر روی زیرآیند آماده‌سازی شده به روش ۳ در مقایسه با نمونه‌های آماده‌سازی شده با روش چربی‌گیری و شستشوی قلیایی را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰، آماده‌سازی، آزمون الکتروشیمیایی، ریخت‌شناسی، چسبندگی، پوشش اپوکسی.

An Investigation of Electrochemical and Surface Characteristics of Aluminium Alloy-1050 Surface Prepared by Different Methods

S. Sharifi Golru¹, M. M. Attar^{*1}, B. Ramezanzadeh²

¹ Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

² Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 14-09-2013

Accepted: 22-02-2014

Available online: 11-09-2014

Abstract

In this study, the surface of aluminium alloy 1050 was prepared by different methods of including (1) degreasing, (2) alkaline etching, (3) alkaline etching followed by acid washing and (4) mechanical polishing before alkaline etching followed by acid washing. The electrochemical properties of the samples and their surface morphology and composition were studied by DC polarization technique, open circuit potential (OCP) measurements in 3.5% (w/w) NaCl solution and scanning electron microscope (SEM) equipped with energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). Results revealed that method (3) could be the most effective way of oxide layer removal and cathodic sites reduction from the surface of aluminum. Also the results obtained from pull off adhesion test showed adhesion improvement for the surface prepared sample through method (3) in comparison with methods (1) and (2). *J. Color Sci. Tech.* 8(2014), 129-136©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Aluminium alloy 1050, Surface preparation, Electrochemical test, Morphology, Adhesion, Epoxy coating.

۱- مقدمه

نقطه نظر کاربردی، مقاومت به خوردگی بالا برای آن مورد انتظار می‌باشد. بنابراین افزایش مقاومت به خوردگی آن اهمیت زیادی دارد. روش‌های مختلفی مانند اعمال پوشش‌های آلی و تبدیلی جهت بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژهای آلومینیوم به کار گرفته می‌شود که عملکرد این پوشش‌ها بسیار متأثر از نحوه آماده‌سازی سطح می‌باشد. آماده‌سازی سطح به منظور حذف لایه اکسید طبیعی و تغییر شکل یافته انجام می‌گیرد و نقش مهمی در حفاظت آلومینیوم و آلیاژهای آن دارد. آماده‌سازی سطح منجر به ایجاد یک سطح یکنواخت (از نظر شیمیایی)، تمیز و واکنش‌پذیر می‌شود که بیشترین ظرفیت برقراری پیوند را با لایه بعدی دارد و به این ترتیب موجب بهبود چسبندگی پوشش به سطح فلز و افزایش مقاومت خوردگی فلز می‌شود [۱۴، ۱۳، ۷]. فرآیند آماده‌سازی آلومینیوم و آلیاژهای آن، معمولاً با استفاده از حلال‌های مناسب جهت چربی‌گیری و به دنبال آن، شستشوی قلیایی جهت حذف لایه‌های اکسیدی و تغییر شکل یافته و چربی‌های باقی‌مانده و در نهایت شستشوی اسیدی جهت حذف اکسیدهای نامحلول تشکیل شده طی شستشوی قلیایی و همچنین حذف ذرات بین فلزی صورت می‌گیرد. سپس پوشش بر روی سطح اعمال می‌گردد. در هر مرحله از فرآیند آماده‌سازی تغییراتی در میکروساختار، ریخت، شیمی و ترکیب سطح به وجود خواهد آمد که می‌تواند بر عملکرد پوشش نهایی مؤثر باشد [۱۷-۱۵].

در این پژوهش آماده‌سازی آلومینیوم (قبل از اعمال پوشش آلی) با روش‌های مختلف شیمیایی و مکانیکی مورد مقایسه قرار می‌گیرد. آماده‌سازی سطح توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی، ریخت‌شناسی و چسبندگی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

آلومینیوم آلیاژی ۱۰۵۰ با ابعاد ۳×۳×۲ سانتی‌متر از شرکت آلومینیوم سازی اراک تهیه شد. ترکیب درصد عناصر موجود در آلومینیوم مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: ترکیب درصد عناصر موجود در آلومینیوم آلیاژی ۱۰۵۰.

عناصر	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	others
درصد	۹۹٫۵۸	۰٫۰۸	۰٫۲۳	۰٫۰۱	۰٫۰۳	۰٫۰۳	۰٫۰۱	۰٫۰۳

سطح آلومینیوم قبل از آماده‌سازی با انواع آلودگی‌ها نظیر روغن‌ها و لایه‌های اکسیدی ایجاد شده طی فرآیند تولید پوشیده شده به طوری که وجود آلودگی‌های مذکور بر روی سطح آلومینیوم می‌تواند ظرفیت برقراری پیوند سطح فلز با پوشش آلی را کاهش داده و بر چسبندگی میان آن دو تأثیرگذار باشد [۱۴]. به منظور آماده‌سازی

آلومینیوم به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد نظیر چگالی پایین، رسانایی الکتریکی و حرارتی بالا و مقاومت به خوردگی نسبتاً خوب کاربرد گسترده‌ای در بخش‌های مختلف صنعتی پیدا نموده است. وجود لایه اکسیدی طبیعی بر روی آلومینیوم تا حدی از خوردگی آن جلوگیری می‌کند، اما این لایه برای حفاظت آلومینیوم کافی نیست، زیرا در محیط‌هایی با اسیدیته بسیار بالا و یا بسیار پایین و یا در حضور یون‌های خوردنده تخریب می‌شود [۳-۱]. در محیط‌های طبیعی این لایه عمدتاً دارای ساختار بوهمیت $\text{AlO}(\text{OH})$ می‌باشد که معمولاً ضخامت کمی در حدود ۵ نانومتر دارد [۴]. آلیاژسازی یکی از فرآیندهایی است که جهت بهبود خواص مکانیکی آلومینیوم انجام می‌گیرد اما این فرآیند مقاومت به خوردگی آلومینیوم را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲، ۱]. عناصر آلیاژی عموماً به صورت ذرات بین فلزی^۱ در آلومینیوم قرار گرفته‌اند. لایه اکسیدی بر روی ذرات بین فلزی نسبت به زمینه ضخامت کمتری دارد و لذا احتمال حمله به این نقاط بیشتر از مناطق دیگر است و بنابراین خوردگی حفره‌ای^۲ آلومینیوم تشدید می‌شود [۵]. به علاوه، برخی از ذرات بین فلزی موجود در آلیاژهای آلومینیوم، به دلیل برخورداری از پتانسیل الکتروشیمیایی مثبت‌تر در مقایسه با آلومینیوم یک سل گالوانیک با آن تشکیل داده که انحلال برخی قسمت‌ها را سرعت می‌بخشد و مقاومت به خوردگی موضعی آلیاژ را کاهش می‌دهد. این ذرات بین فلزی مرکز هسته‌گذاری و رشد خوردگی موضعی محسوب می‌شوند [۹-۶].

علاوه بر حضور لایه اکسیدی بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم، لایه تغییر شکل یافته‌ای^۳ نیز قرار دارد که طی فرآیندهای مکانیکی-حرارتی ایجاد می‌شود. لایه تغییر شکل یافته سطحی حاوی دانه‌هایی^۴ در اندازه کمتر از دانه‌های توده‌ای^۵ آلیاژ می‌باشد و تجمع ناخالصی و ذرات بین فلزی بیشتری نسبت به توده آلیاژ دارد. این لایه از نظر ترکیب شیمیایی نایکنواخت بوده و دارای ترک و حفره می‌باشد که می‌تواند مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیوم را کاهش دهد [۱۰].

آلیاژ آلومینیوم ۱۰۵۰ با نام آلومینیوم خالص تجارتي معروف است و عموماً در صنایعی که مقاومت به خوردگی بالا نیاز است و استحکام مکانیکی خیلی مورد توجه نیست (مانند بسته‌بندی صنایع غذایی، قوطی نوشابه و مخازن شیمیایی) مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این وجود، حضور ذرات بین فلزی در آلیاژ ۱۰۵۰ ($\alpha\text{-Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ و Al_6Fe , Al_3Fe) می‌تواند خوردگی موضعی این آلیاژ را باعث گردد [۱۲، ۱۱، ۶]. به دلیل حساسیت بالای این نوع آلیاژ از

1- Intermetallic particles

2- Pitting corrosion

3- Deformed layer

4- Grain

5- Bulk

روش‌های ارزیابی خواص

با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری pH مدل (AZ-8686) مقادیر pH محلول‌های آماده‌سازی اندازه‌گیری شد. تغییرات پتانسیل مدار باز^۲ نمونه‌های آماده‌سازی شده و نشده به منظور بررسی پایداری آن‌ها در محلول ۰.۳،۵٪ وزنی NaCl مورد بررسی قرار گرفت. از آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون جهت اندازه‌گیری سرعت خوردگی نمونه‌های مختلف استفاده گردید. آزمون توسط دستگاه AUTOLAB PGSTAT12 با سرعت پوشش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه بر روی نمونه‌های مختلف در محلول ۰.۳،۵٪ وزنی NaCl انجام پذیرفت. آزمون بر روی نمونه‌های با مساحت یک سانتی‌متر مربع انجام پذیرفت. در نهایت توسط نرم افزار GPES (General Purpose Electrochemical Software) جریان و پتانسیل خوردگی نمونه‌ها با روش برون‌یابی تافل^۳ محاسبه گردیدند. چسبندگی پوشش آلی به نمونه‌های آماده‌سازی شده مختلف توسط آزمون Pull off مطابق با روش ASTM D4541 اندازه‌گیری شد [۱۸]. آزمون‌های پلاریزاسیون و Pull off بر روی سه نمونه جهت بررسی تکرارپذیری آزمایشات انجام شدند. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM) مدل AIS2100 متصل به دستگاه تجزیه انرژی تفکیکی پرتو ایکس^۵ (EDS) مدل SAMx ریخت و آنالیز عنصری سطح نمونه‌های مختلف قبل و بعد از آماده‌سازی مورد مطالعه قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

ارزیابی عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌های آماده‌سازی شده

حضور لایه اکسیدی بر روی سطح آلومینیم می‌تواند به طور قابل توجهی بر عملکرد الکتروشیمیایی آن در محیط‌های خورنده تاثیرگذار باشد. آماده‌سازی سطح به منظور حذف آلودگی‌های اکسیدی از سطح فلز می‌تواند افزایش فعالیت الکتروشیمیایی و به دنبال آن افزایش چگالی جریان خوردگی را در پی داشته باشد. در نتیجه، مطالعه سرعت خوردگی نمونه‌های آماده‌سازی شده با روش‌های مختلف، توسط آزمون پلاریزاسیون می‌تواند روش مؤثری جهت ارزیابی عملکرد روش آماده‌سازی به جهت حذف لایه‌های اکسیدی و تغییرات ایجاد شده بر سطح محسوب گردد. نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. عوامل الکتروشیمیایی شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، جریان خوردگی (I_{corr}) و پتانسیل حفره‌دار شدن (E_{pit}) از آنالیز نمودارهای جریان-پتانسیل شکل ۱ محاسبه و نتایج در جدول ۲ ارائه شده است.

- 2- Open Circuit Potential
- 3- Tofel extrapolation
- 4- Scanning Electron Microscope
- 5- Energy Dispersive Spectroscopy

سطح آلومینیم چهار روش مختلف آماده‌سازی مورد استفاده و مقایسه قرار گرفتند که در ادامه به آنها پرداخته خواهد شد.

۲-۲- روش کار

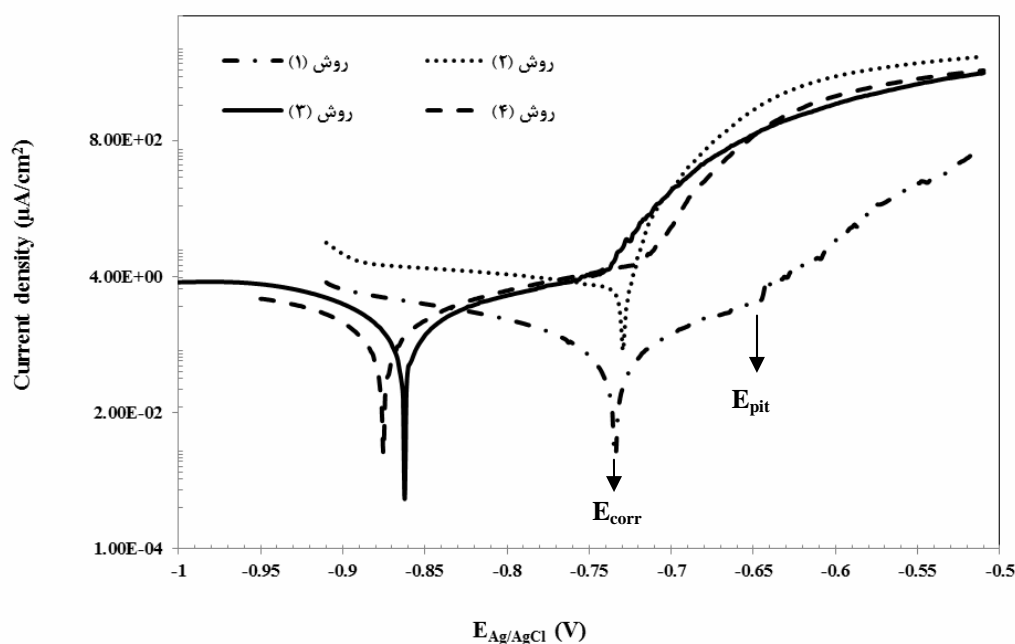
آماده‌سازی آلومینیم

با استفاده از روش‌های مختلف آماده‌سازی مکانیکی، شیمیایی و تلفیق دو روش می‌توان انواع آلودگی‌های سطحی آلومینیم را برطرف نمود. در این مطالعه سعی گردید تا توسط چهار روش مختلف نمونه‌های آلومینیم آماده‌سازی گردند. این روش‌ها شامل (۱) چربی‌گیری، (۲) شستشوی قلیایی، (۳) شستشوی قلیایی و به دنبال آن شستشوی اسیدی و (۴) سنباده‌زنی و به دنبال آن شستشوی قلیایی و سپس شستشوی اسیدی می‌باشند. در روش (۱)، نمونه‌ها توسط حلال استن و یک پارچه نرم چربی‌زدایی شدند. در روش (۲)، ابتدا نمونه‌ها در محلول ۵٪ وزنی سدیم هیدروکسید (NaOH) در دمای ۵۰ °C و در مدت زمان ۳ دقیقه شستشوی قلیایی شدند. در روش ۳، ابتدا نمونه‌ها در محلول ۵٪ وزنی سدیم هیدروکسید (NaOH) در دمای ۵۰ °C و در مدت زمان ۳ دقیقه شستشوی قلیایی شده و در ادامه توسط محلول ۵۰٪ حجمی اسید نیتریک (HNO_3) در دمای ۲۵ °C و مدت زمان ۱ دقیقه اسیدشویی شدند. در روش ۴، ابتدا سطح نمونه‌ها توسط سنباده ۵۰۰ و در ادامه سنباده ۱۲۰۰ آماده‌سازی شده، سپس نمونه‌ها در محلول ۵٪ وزنی سدیم هیدروکسید (NaOH) در دمای ۵۰ °C و در مدت زمان ۳ دقیقه شستشوی قلیایی شدند و در ادامه توسط محلول ۵۰٪ حجمی اسید نیتریک (HNO_3) در دمای ۲۵ °C و مدت زمان ۱ دقیقه اسید شویی شدند. بین هر مرحله نمونه‌ها با آب بدون یون^۱ شستشو شدند. نمونه‌ها پس از آماده‌سازی در یک دسیکاتور قبل از انجام مراحل بعدی نگهداری شدند. ترکیبات مختلف مورد استفاده جهت آماده‌سازی نظیر NaOH و HNO_3 از شرکت دکتر مجلی تهیه شدند.

اعمال پوشش آلی

جهت بررسی تاثیر نوع روش آماده‌سازی بر چسبندگی پوشش آلی به زیرآیند، پوشش بر پایه اپوکسی/پلی‌امید بر روی نمونه‌های مختلف اعمال شد. رزین اپوکسی و عامل پخت پلی‌امیدی با نسبت استوکیومتری مخلوط شده و توسط حلال تولوئن درصد جامد مخلوط در ۵۰٪ وزنی تنظیم گردید. از افزودنی‌های ضدکف و هم‌ترازکننده جهت بهبود خواص سطحی و تشکیل فیلم پوشش استفاده گردید. پوشش توسط یک فیلم‌کش با ضخامت ۱۲۰ میکرون بر روی نمونه‌های مختلف اعمال گردید. در ادامه نمونه‌ها در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳۰ دقیقه پخت شدند. ضخامت فیلم خشک پوشش، پس از پخت شدن 5 ± 35 میکرون بر روی نمونه‌های مختلف با استفاده از ضخامت‌سنج دیجیتالی اندازه‌گیری شد.

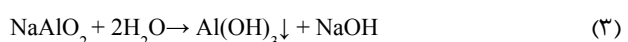
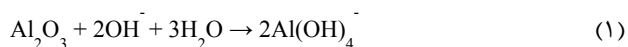
- 1- Deionised water



شکل ۱: نمودارهای پلاریزاسیون در محلول ۰.۵٪ وزنی NaCl پس از ۳۰ ثانیه غوطه‌وری در محلول نمکی برای نمونه‌های آماده‌سازی شده با روش‌های (۱): چربی‌گیری، (۲): شستشوی قلیایی، (۳): شستشوی قلیایی+شستشوی اسیدی و (۴): سنباده‌زنی+شستشوی قلیایی+شستشوی اسیدی.

جدول ۲: نتایج بدست آمده از تحلیل عوامل الکتروشیمیایی به دست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های مختلف در شکل ۱.

در مقایسه با نمونه چربی‌گیری شده را در پی داشته است. با توجه به اینکه روش‌های آماده‌سازی در جهت حذف لایه اکسیدی از روی فلز و دستیابی به سطح آلومینیم انجام می‌شود، انتظار می‌رفت که با انجام آماده‌سازی، پتانسیل خوردگی سطح به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر نسبت به نمونه چربی‌گیری شده جابجا شود. اما برای آماده‌سازی با روش (۲)، جابجایی پتانسیل به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر (نسبت به نمونه چربی‌گیری شده) که نشان دهنده حذف لایه اکسیدی و دستیابی به سطح آلومینیم است مشاهده نشد. عدم کاهش پتانسیل خوردگی می‌تواند به واکنش قلیا با سطح آلومینیم و تشکیل محصولات اکسیدی مختلف در زمان شستشوی قلیایی ارتباط داده شود. مطابق منحنی پوربه آلومینیم، در محیط‌های قلیایی واکنش‌های ۱ تا ۳ می‌توانند انجام شوند [۱].



مطابق شکل ۱، پتانسیل حفره‌دار شدن (E_{pit}) در تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌گردد. پتانسیل حفره‌دار شدن می‌تواند متأثر از حضور ذرات بین فلزی موجود در سطح آلیاژ باشد. عمده ذرات بین فلزی موجود در آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰ از پتانسیل مثبت‌تری در مقایسه با آلومینیم برخوردار می‌باشند. لذا این ذرات می‌توانند نواحی کاتدی در ساختار فلز ایجاد نموده و خوردگی حفره‌ای اطراف ذرات بین فلزی را باعث گردند [۶-۹]. با تغییر نوع روش آماده‌سازی، فاصله پتانسیل خوردگی (E_{corr}) با پتانسیل حفره‌دار شدن (E_{pit}) که معیاری از مقاومت در برابر تولید حفره است، تغییر می‌کند. هرچه فاصله میان پتانسیل خوردگی و پتانسیل حفره‌دار شدن بیشتر باشد، مقاومت سطح در برابر تولید حفره بیشتر است [۱۹]. مطابق جدول ۲، آماده‌سازی آلومینیم توسط روش‌های مختلف افزایش جریان خوردگی

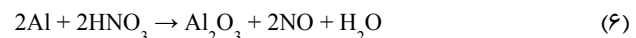
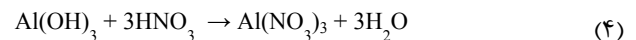
۱- Pitting potential

آماده‌سازی شده با روش ۲ و دستیابی به سطح آلومینیم و به دنبال آن، منفی‌تر شدن پتانسیل خوردگی بیانجامد [۱۶، ۲۰]. همچنین در روش‌های ۳ و ۴ فاصله پتانسیل خوردگی با پتانسیل حفره‌دار شدن نسبت به روش ۱ و ۲ بیشتر می‌شود که نشان دهنده افزایش مقاومت سطح نسبت به خوردگی حفره‌ای می‌باشد. این مسئله به دلیل کاهش نواحی کاتدی در سطح فلز در زمان شستشوی اسیدی می‌باشد. استفاده از روش مکانیکی به همراه روش شیمیایی در روش ۴ نتایج نسبتاً مشابه روش شیمیایی ۳ را حاصل می‌نماید. به طور کلی روش شیمیایی به دلیل تکرارپذیری بالاتر (با توجه به میزان خطای ذکر شده در جدول ۲) در مقایسه با روش مکانیکی به همراه روش شیمیایی و نیز دستیابی به یک سطح یکنواخت‌تر می‌تواند از کارایی بیشتر در آماده‌سازی سطح آلومینیم برخوردار باشد. در مقایسه روش‌های شیمیایی ۱ تا ۳ به نظر می‌رسد که روش ۳ از نقطه نظر دستیابی به سطحی با فعالیت بالا به دلیل حذف لایه اکسیدی، محصولات خوردگی، کاهش ذرات بین‌فلزی و تکرارپذیری مناسب، روش مؤثرتری برای آماده‌سازی آلومینیم باشد.

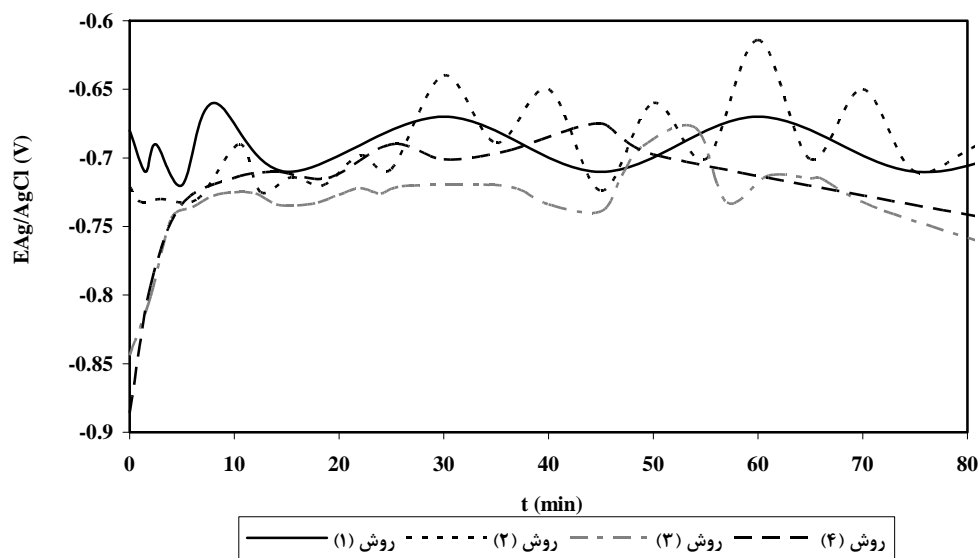
آزمون اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز (OCP) در محلول ۳.۵٪ NaCl وزنی

نمونه‌های آماده‌سازی شده با روش‌های مختلف، در محلول ۳.۵٪ وزنی NaCl در زمان‌های مختلف غوطه‌ور شده و تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه‌ها در طی زمان توسط یک ولت‌متر ثبت و نتایج به دست آمده در شکل ۲ نشان داده شده است.

و می‌تواند به دلیل برخورداری از پتانسیل بالاتر از فلز آلومینیم زیرین با سطح آن پیل گالوانیک تشکیل داده و در نتیجه افزایش قابل توجه جریان خوردگی به دلیل خوردگی نوع گالوانیک را برای روش (۲) باعث می‌گردد. همچنین ذرات بین‌فلزی که با حذف لایه اکسیدی در سطح نمایان شده‌اند، دلیل دیگری برای تشکیل پیل گالوانیک و افزایش جریان خوردگی می‌باشد [۲۰]. حضور محصولات خوردگی و ذرات بین‌فلزی در سطح می‌تواند از کاهش پتانسیل خوردگی و دستیابی به سطح آلومینیم جلوگیری به عمل آورد. همچنین در این روش فاصله پتانسیل خوردگی با پتانسیل حفره‌دار شدن نسبت به سایر روش‌ها کمتر شده است که می‌تواند به دلیل کاهش مقاومت سطح نسبت به خوردگی حفره‌ای ناشی از حضور نواحی کاتدی در سطح باشد. در روش‌های آماده‌سازی ۳ و ۴ علاوه بر افزایش جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی در مقایسه با نمونه چربی‌گیری شده منفی‌تر شد. در این روش‌ها پس از انجام واکنش‌های ۱ تا ۳ در مرحله شستشوی قلیایی، واکنش‌های احتمالی ۴ تا ۶ در زمان شستشوی اسیدی رخ می‌دهد [۹، ۲۱].



در فرآیند آماده‌سازی با روش ۳ و ۴، در زمان شستشوی اسیدی محصولات خوردگی به‌جامانده از مرحله شستشوی قلیایی، و تعدادی از ذرات بین‌فلزی از روی سطح برداشته می‌شود. این امر می‌تواند به از بین رفتن پیل گالوانیک و کاهش جریان خوردگی در مقایسه با نمونه



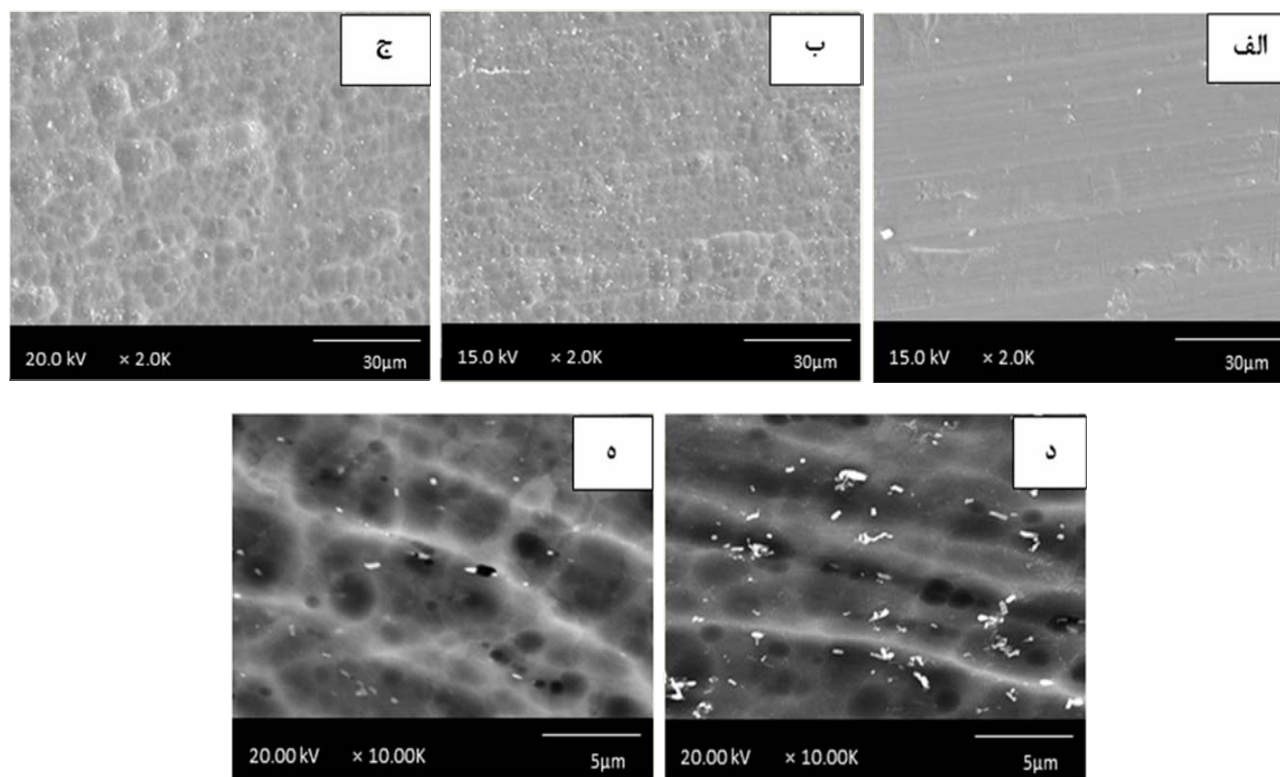
شکل ۲: تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) در برابر زمان در محلول ۳.۵٪ وزنی NaCl برای نمونه‌های آلومینیم آماده‌سازی شده با روش‌های (۱): چربی‌گیری، (۲): شستشوی قلیایی، (۳): شستشوی قلیایی+شستشوی اسیدی و (۴): سنباده‌زنی+شستشوی قلیایی+شستشوی اسیدی.

چسبندگی برای نمونه‌های آماده‌سازی شده با روش‌های ۱ تا ۳ انجام پذیرفته است.

ریخت‌شناسی و ترکیب سطح نمونه‌های آماده‌سازی شده توسط آزمون SEM/EDS

آماده‌سازی سطح آلومینیم با روش‌های مختلف می‌تواند منجر به تغییر ریخت‌شناسی سطح آن گردد. وابسته به نوع روش تغییرات شکل سطحی متفاوت خواهد بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه‌های آماده‌سازی شده با روش‌های مختلف در شکل ۳ نشان داد شده است. مطابق شکل ۳، در سطح نمونه آماده‌سازی شده با روش ۱ به دلیل وجود لایه اکسیدی، ذرات بین فلزی کمتری (نقاط سفیدرنگ) مشاهده می‌شود و همچنین سطح، ناهمواری کمی در مقایسه با سایر روش‌های ۲ و ۳ دارد. مشاهده می‌گردد که نمونه آماده‌سازی شده با روش ۲ به دلیل تخریب لایه اکسیدی در اثر تماس با محلول قلیایی از ناهمواری سطح بالاتری برخوردار می‌باشد.

توسط تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه‌ها در طی زمان، می‌توان پایداری آماده‌سازی نمونه‌ها در محیط خورنده را بررسی نمود. مطابق شکل ۲، نمونه آماده‌سازی شده با روش ۱ و نمونه آماده‌سازی شده با روش ۲ دارای رفتار یکسانی در طی زمان می‌باشند. پتانسیل اولیه هر دو این نمونه‌ها بالاتر از نمونه‌های دیگر است و در طی زمان تغییر خاصی پیدا نمی‌کند. در مقابل نمونه‌های آماده‌سازی شده با روش ۳ و روش ۴ در زمان‌های اولیه غوطه‌وری از پتانسیل منفی‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها (که نشان‌دهنده حذف لایه اکسیدی و دستیابی به سطح آلومینیم می‌باشد) برخوردار است و به سرعت در طی ۵ دقیقه بعد از شروع غوطه‌وری، پتانسیل آنها افزایش می‌یابد و به یک مقدار تقریباً ثابت می‌رسد. این نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های آماده‌سازی شده با روش ۳ و ۴ از سطح فعال‌تری در مقایسه با نمونه‌های دیگر برخوردار بوده و بیشتر مستعد تشکیل محصولات خوردگی می‌باشند. با توجه به نتایج نسبتاً مشابه آزمون‌های الکتروشیمیایی برای نمونه‌های آماده‌سازی شده با روش‌های ۳ و ۴، آزمون‌های ریخت‌شناسی و

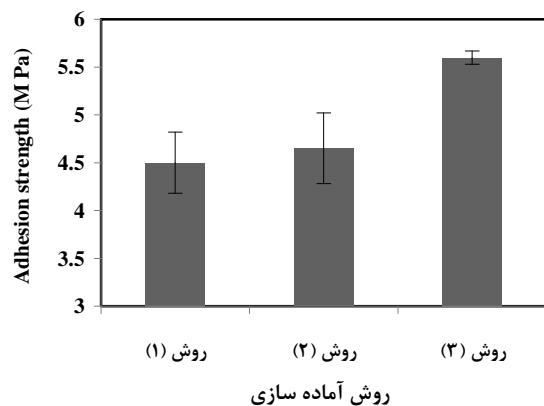


شکل ۳: تصاویر SEM از سطح آلومینیم آماده‌سازی شده با روش‌های مختلف: (الف) چربی‌گیری در بزرگنمایی ۲K، (ب) شستشوی قلیایی در بزرگنمایی ۲K، (ج) شستشوی قلیایی+شستشوی اسیدی در بزرگنمایی ۲K، (د) شستشوی قلیایی در بزرگنمایی ۱۰K، (ه) شستشوی قلیایی+شستشوی اسیدی در بزرگنمایی ۱۰K.

جدول ۳: آنالیز عنصری به دست آمده از طیف‌های EDS برای سطح نمونه‌های آماده‌سازی شده با روش (۲): شستشوی قلیایی و روش (۳): شستشوی قلیایی+شستشوی اسیدی.

درصد وزنی عناصر	Al	O	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cu	N	Na
روش (۲)	۷۶,۵۲	۱۴,۱۱	۶,۷۸	۱,۱۷	۰,۵۶	۰,۰۳	۰,۱۸	۰,۰۹	-	۰,۵۶
روش (۳)	۸۵,۰۸	۳,۸۷	۲,۸۲	۰,۹	۰,۶۷	۰,۰۴	۰,۰۹	-	۶,۲۶	۰,۲۵

بر روی این نمونه مشاهده شود [۲۶-۲۸]. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، بالاترین مقدار چسبندگی در نمونه آماده‌سازی شده با روش ۳ به دست آمد. در روش آماده‌سازی با روش ۳، حذف لایه اکسیدی و محصولات خوردگی و همچنین، افزایش ناهمواری سطح که موجب افزایش خواص ترشوندگی سطح و درگیری مکانیکی پوشش به سطح فلز می‌شود، می‌تواند دلیلی بر افزایش چسبندگی پوشش اپوکسی به سطح نمونه آماده‌سازی شده با روش ۳ باشد.



شکل ۴: چسبندگی Pull off پوشش اپوکسی بر روی نمونه‌های آلومینیم آماده‌سازی شده با روش‌های (۱): چربی‌گیری، (۲): شستشوی قلیایی، (۳): شستشوی قلیایی+شستشوی اسیدی.

۴- نتیجه‌گیری

آماده‌سازی آلومینیم ۱۰۵۰ با روش‌های مختلف توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی، ریخت‌شناسی و چسبندگی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون پلاریزاسیون، افزایش قابل توجه جریان خوردگی و عدم تغییر پتانسیل خوردگی در روش آماده‌سازی ۲ را نشان داد. شستشوی اسیدی پس از شستشوی قلیایی در روش‌های ۳ و ۴ منفی‌تر شدن پتانسیل خوردگی و افزایش جریان خوردگی در مقایسه با نمونه چربی‌گیری شده را باعث گردید. به نظر می‌رسد که سنباده‌زنی قبل از روش‌های شیمیایی (روش ۴)، نتایج مشابه روش ۳ را به دنبال خواهد داشت. نتایج حاصل از آزمون ارزیابی پتانسیل مدار باز (OCP) نشان

همچنین با توجه به تصاویر، پس از شستشوی قلیایی ذرات بین فلزی در سطح فلز پدیدار شده و در کل سطح پخش شده‌اند. سطح نمونه آماده‌سازی شده با روش ۳ نشان دهنده افزایش ناهمواری، افزایش تعداد حفرات و نیز کاهش تعداد ذرات بین فلزی در سطح می‌باشد. کاهش تعداد ذرات بین فلزی (که عمدتاً حاوی عناصر Fe و Si هستند) در روش ۳ از نتایج آنالیز عنصری جدول ۳ نیز قابل تایید است. در حقیقت ذرات بین فلزی به دلیل برخورداری از پتانسیل بالاتر از فلز آلومینیم یک پیل گالوانیک با آن تشکیل داده و خوردگی حفره‌ای^۱ در سطح را باعث گردیده و در اثر این اتفاق خروج ذرات بین فلزی از سطح آلومینیم را باعث می‌گردد. سطح به دست آمده از روش ۳ سطحی یکنواخت‌تر و عاری از اکسید فلزی می‌باشد و ذرات بین فلزی کمتری داشته که با نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی مطابقت دارد [۲۳-۲۱، ۱۱، ۶].

بررسی چسبندگی

چسبندگی پوشش به عوامل زیادی وابسته است. نوع آماده‌سازی سطح می‌تواند بر چسبندگی پوشش آلی تاثیرگذار باشد [۲۴، ۲۵]. به منظور بررسی تاثیر نوع روش آماده‌سازی بر چسبندگی پوشش آلی، نیروی چسبندگی پوشش اپوکسی اعمال شده بر روی نمونه‌های مختلف توسط آزمون Pull off اندازه‌گیری شد. مقادیر چسبندگی به دست آمده برای سه روش ۱ تا ۳ در شکل ۴ نشان داده شده است. به طور کلی مشاهده می‌گردد چسبندگی پوشش بر روی نمونه آماده‌سازی شده با روش ۲ در مقایسه با روش ۱ افزایش کمی یافته است. حضور محصولات خوردگی در سطح نمونه آماده‌سازی شده با روش ۲ مطابق تئوری لایه مرزی ضعیف^۲ افزایش کمی در چسبندگی پوشش ایجاد نموده است. حضور محصولات خوردگی در سطح این نمونه کاهش انرژی سطحی و در نتیجه کاهش خواص ترشوندگی^۳ سطح فلز توسط پوشش اپوکسی را نیز باعث می‌گردد که افزایش کم چسبندگی

- 1- Pitting corrosion
- 2- Weak boundary layer theory
- 3- Wettability

لایه اکسیدی و نمایان شدن ذرات بین فلزی در سطح را باعث گردید. شستشوی اسیدی پس از مرحله شستشوی قلیایی کاهش ذرات بین فلزی در سطح و ایجاد حفره‌های اطراف ذرات بین فلزی را نشان داد. حذف بیشتر لایه‌های اکسیدی و افزایش ناهمواری سطح پس از مرحله شستشوی اسیدی مشاهده گردید. نتایج آزمون چسبندگی Pull off نیز چسبندگی بیشتر پوشش اپوکسی بر روی زیرآیند آماده‌سازی شده با روش ۳ را نشان داد.

می‌دهد که نمونه‌های آماده‌سازی شده با روش ۳ و ۴ از سطح فعال‌تری در مقایسه با نمونه‌های دیگر برخوردار است و بیشتر مستعد تشکیل محصولات خوردگی می‌باشند. به طور کلی تکرارپذیری بالاتر روش آماده‌سازی ۳ در مقایسه با روش آماده‌سازی ۴ و نیز سطح هموارتر ایجاد شده در این روش آن را به روش مؤثرتری در مقایسه با روش ۴ تبدیل می‌نماید. همچنین نتایج به دست آمده از آزمون SEM/EDS نشان داد که آماده‌سازی با روش ۲ تخریب و حل شدن

۵- مراجع

1. S. Wernick, R. Pinner, P. G. Sheasby, The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys. vol. 1, 6th Ed., ASM International, 2001.
2. C. Vargel, Corrosion of aluminium. Elsevier, 2004.
3. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2nd Ed., NACE, 1974.
4. F. King, Aluminium and its alloys, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1987.
5. X. Wu, K. Hebert, Development of Surface Impurity segregation during dissolution of aluminum. *Electrochim. Acta.* 143(1996), 83-91.
6. E.V. Koroleva, G.E. Thompson, G. Hollrigl, M. Bloeck, Surface morphological changes of aluminium alloys in alkaline solution : effect of second phase material. *Corros. Sci.* 41(1999), 1475-1495.
7. L. Fedrizzi, A. Bianchi, F. Deflorian, S. Rossi, P.L. Bonora, Effect of chemical cleaning on the corrosion behaviour of painted aluminium alloys. *Electrochim. Acta.* 47(2002), 2159-2168.
8. Ch. Liao, R.P. Wei, Galvanic coupling of model alloys to aluminum-a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys. *Electrochim. Acta.* 45(1999), 881-888.
9. D.A. Jones, Principles and prevention of corrosion. 2th Ed., Prentice-Hall, 1996.
10. K. Nisancioglu, J. H. Nordlien, A. Afseth, G. M. Scamans, Significance of thermomechanical processing in determining corrosion behaviour and surface quality of aluminum alloys. *Mat. Sci. Forum.* 331-337(2000), 111-126.
11. M. Witkowska, G. E. Thompson, T. Hashimoto, E. Koroleva, Assessment of the surface reactivity of AA1050 aluminium alloy. *Surf. Interface Anal.* 45(2013), 1585-1589.
12. V. Dalmora, J. H. Z. dos Santos, E. Armelinb, C. Alemánb, D. S. Azambuja, A synergistic combination of tetraethylorthosilicate and multiphosphonic acid offers excellent corrosion protection to AA1100 aluminum alloy. *Appl. Surf. Sci.* 273(2013), 758-768.
13. S. M. Kasaean, M. M. Attar, M. Mahdavian Ahadi, optimization of chemical pretreatment of rusted steel surfaces by solutions based on tannin and phosphoric acid mixture. *J. Color Sci. Tech.* 6(2012), 67-76.
14. J. van den Brand, S. Van Gils, H. Terry, V. G. M. Sivel, J. H. W. de Wit, Changes in epoxy-coated aluminium due to exposure to water. *Prog. Org. Coat.* 51(2004), 351-364.
15. Metal finishing guidebook and directory issue. Metals and Plastics Publications, 1991.
16. A. Hughes, G. Theodossiou, S. Elliott, T. Harvey, P. Miller, J. Gorman, P. Paterson, Study of deoxidation of 2024-T3 with various acids. *Mater. Sci. Technol.* 17(2001), 1642-1652.
17. E.A. Matter, S. V. Kozhukharov, Effect of preliminary treatment on the superficial morphology and corrosion behaviour of AA2024 aluminium alloy. *Bulg. Chemical Comm.* 43(2011), 23-30.
18. American Society for Testing and Materials. Standard practice for pull off strength of coating using portable adhesion testers, ASTM D4541:2002.
19. M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, M. A. Rodriguez, lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys. *Corros. Sci.* 39(1998), 1803-1819.
20. P. Campestrini, E. P. M. van Westing, J. H. W. de Wit, Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy: Part I: Nucleation and growth. *Electrochim. Acta.* 46(2001), 2553-2571.
21. Z. Feng, Y. Liu, T. Hashimoto, G. E. Thompson, X. Zhou, P. Skeldon, Influence of surface pretreatments on the corrosion protection of sol-gel coated AA2024-T3 aluminium alloy. *Surf. Interface Anal.* 45(2013), 1452-1456.
22. O. Lunder, K. Nisancioglu, The Effect of alkaline-etch pretreatment on the pitting corrosion of wrought aluminum. *Corros. Sci.* 44(1988), 414-422.
23. Y. Liu, A. Laurino, T. Hashimoto, X. Zhou, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. M. Scamans, C. Blanc, W. M. Rainforth, M. F. Frolish, Corrosion behaviour of mechanically polished AA7075-T6 aluminium alloy. *Surf. Interface Anal.* 42(2010), 185-188.
24. J. B. Bajat, V.B. Miskovic, Z. Kacarevic, Corrosion stability of epoxy coatings on aluminum pretreated by vinyltriethoxysilane. *Corros. Sci.* 50(2008), 2078-2084.
25. S. G. Prolongo, A. Urena, Effect of surface pre-treatment on the adhesive strength of epoxy-aluminium joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 29(2009), 23-31.
26. A. J. Kinloch, Adhesion and adhesives: Science and Technology. Chapman and Hall, 1987.
27. A. Baldan, Adhesion phenomena in bonded joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 38(2012), 95-116.
28. G. W. Critchlow, K. A. Yendall, D. Bahrani, A. Quinn, F. Andrews, Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys. *Int. J. Adhes. Adhes.* 26(2006), 419-453.