

مطالعه و بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های اکسیدی / هیدروکسیدی حاصل از محیط آبی درون اتوکلاو بر سطح آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ تحت دما و فشار مختلف

فرزاد یزدی، علیرضا نصرافصهانی، سعید رضا بخشی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۴/۳۰ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۸/۱۱)

چکیده

با توجه به کاربرد وسیع آلیاژهای آلومینیوم در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی و مقاومت به خوردگی کم آن‌ها در محیط‌های خوردنده، لازم است سطح این آلیاژها را با استفاده از یک روش پوشش دهی ارزان در برابر خوردگی مقاوم نمود. در این پژوهش از روش پوشش دهی در محیط آبی درون اتوکلاو بر سطح آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ استفاده شد و مقاومت به خوردگی آن مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های تمیز شده درون اتوکلاو قرار داده شد. آنگاه با کنترل دما، زمان و فشار، پوشش اکسیدی/هیدروکسیدی بر روی سطح ایجاد شد. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که این پوشش به طور کلی شامل فاز AIO(OH) می‌باشد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) سطح پوشش نشان داد که نانوکریستال‌های مکعبی به طور متراکم در تمام سطح تشکیل شده‌اند. آزمون میکروسختی‌سنجی ویکرز نیز نشان داد که پوشش ایجاد شده نرم بوده و تأثیری در میزان سختی سطح نداشته است؛ لکن منحنی‌های پلاریزاسیون تافل نشان داد که چگالی جریان خوردگی زیرلایه‌های پوشش ایجاد شده به طور قابل توجهی کاهش و پتانسیل خوردگی مثبت‌تر شده است. با افزایش پارامترهای دما، زمان و فشار اتوکلاو، ضخامت پوشش افزایش و چگالی جریان خوردگی کاهش یافته است. همچنین نتیجه گرفته شد که روش پوشش دهی در محیط آبی درون اتوکلاو در حالت مایع و غوطه‌ور به دلیل بالاتر بودن فشار اتوکلاو نسبت به حالت بخار آب روشی مطلوب‌تر است. این موضوع نشان دهنده آن است که مقاومت در برابر خوردگی آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ با استفاده از این روش پوشش دهی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: آلومینیوم ۶۰۶۱، مقاومت به خوردگی، اتوکلاو، پوشش اکسیدی/هیدروکسیدی، پلاریزاسیون.

Study of Corrosion Behavior of Oxide/Hydroxide Coatings obtained from Aqueous environment in autoclave on 6061 Aluminum Alloy Under different Temperatures and Pressures

Farzad Yazdi, Ali Reza Nasr Esfahani, Saeed Reza Bakhshi

Department of Materials Engineering, Maleke-ashtar University of Technology

(Received 21 July 2021, accepted 2 November 2021)

Abstract:

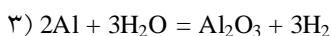
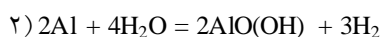
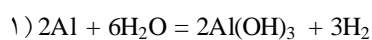
According to the widespread use of aluminum alloys in the oil and gas and petrochemical industries and their low corrosion resistance in corrosive environments, it is necessary to make the surface of these alloys resistant to corrosion using an appropriate coating method. In this research, the coating method in an aqueous environment in an autoclave on the surface of 6061 aluminum alloy was used and its corrosion resistance was investigated. The cleaned samples were placed in an autoclave. Then, by controlling the temperature, time and pressure, an oxide / hydroxide coating was created on the surface. X-ray diffraction (XRD) patterns showed that the coating generally contained an AIO(OH) phase. Scanning electron microscopy (SEM) images of the coating surface showed that the cubic nanocrystals were densely formed throughout the surface. Vickers microhardness test also showed that the coating was soft and had no effect on the surface hardness. However, the polarization curves show that the corrosion current density of the generated substrates is significantly reduced and the corrosion potential is more positive. As the parameters of autoclave temperature, time and pressure increase, the coating thickness increases and the corrosion current density decreases. It was also concluded that the coating method in the aqueous environment inside the autoclave in liquid and immersed state is a more desirable method due to the higher autoclave pressure than the water vapor state. This indicates that the corrosion resistance of 6061 aluminum alloy has been significantly increased by the use of steam coating.

keywords: 6061 Alloy, Corrosion resistance, Autoclave, Oxide/hydroxide coating, Polarization.

E-mail of Corresponding author: farzad.yazdi742@gmail.com.

مقدمه

بر روی سطح آن‌ها تشکیل و مقاومت در برابر خوردگی بالایی ایجاد می‌کند [۵]. از جمله آلیاژهایی که با این روش مقاومت به خوردگی خیلی زیادی بدست خواهند آورد، می‌توان به آلیاژهای آلومینیوم گروه ۶xxx اشاره کرد [۶، ۷]. با اشاره به روابط زیر می‌توان ترمودینامیک واکنش آلومینیوم با آب را مورد بررسی قرار داد. این واکنش‌ها بین دمای اتاق و نقطه ذوب آلومینیوم (۶۶۰ درجه سانتی‌گراد) رخ می‌دهد [۱]:



واکنش اول، هیدروکسید آلومینیوم معروف به گیبسیت $Al(OH)_3$ و هیدروژن را تولید می‌کند. در واکنش دوم، هیدروکسید آلومینیوم ($AlO(OH)$) و هیدروژن تولید می‌شود و سرانجام در واکنش سوم اکسید آلومینیوم و هیدروژن بوجود می‌آید. همه این واکنش‌ها بسیار گرمازا هستند. $Al(OH)_3$ از دمای اتاق تا ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد، پایدار است، در حالیکه $AlO(OH)$ از ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد تا ۴۸۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است. بالاتر از ۴۸۰ درجه سانتی‌گراد نیز Al_2O_3 پایدار است. مهمترین واکنش شیمیایی رخ داده در طی فرایند پوشش با بخار آب، واکنش معادله (۲) است. واکنش موجود در هنگام پوشش‌دهی با بخار آب بی‌نظیر است، به این دلیل که دو فاز، بخار و آب با هم هستند. با استفاده از این واکنش منحصر به فرد، بلورهای $AlO(OH)$ تشکیل می‌شوند. در نتیجه یک پوشش متراکم و مقاوم در برابر خوردگی با موفقیت شکل می‌گیرد [۱]. رامز آددین^۱ و همکاران [۸]، گزارش دادند که در اثر پوشش‌دهی با بخار سیلیکات سدیم در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶ دقیقه مقاومت به خوردگی سطح

یکی از مهمترین نقاط ضعف پوشش‌دهی به روش الکتروشیمیایی، وجود پسماندهای محلول باقی‌مانده است. این محلول‌ها قبل از دفع، نیاز به تصفیه دارند. چرا که به دلیل دارا بودن یون‌های فلزی سنگین، خطر آلودگی محیط زیست را به همراه خواهند داشت. بنابراین، برای پوشش‌دهی آلیاژهای آلومینیوم که تقاضای زیادی هم دارد، لازم است از یک روش سازگار با محیط زیست استفاده شود [۱]. یکی از روش‌های سازگار با محیط زیست برای ایجاد این پوشش‌ها استفاده از محیط آبی درون اتوکلاو است. در این فرایند برای تولید پوشش‌های مقاوم به خوردگی، پوشش‌دهی با استفاده از آب به تازگی به عنوان یک روش جدید برای تهیه پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی آلیاژهای سبک مورد نظر قرار گرفته است. در این فرایند با استفاده از آب، یک لایه متراکم روی سطح فلز ایجاد می‌شود. این فرایند در یک محفظه تحت فشار، یعنی اتوکلاو قابل انجام است. در این روش فقط از آب دوبار یونیزه استفاده و هیچ نیازی به مواد شیمیایی نمی‌باشد. در نتیجه به عنوان یک روش پوشش‌دهی سازگار با محیط زیست شناخته شده است [۲]. در این روش، لایه‌های محافظ مورد نظر به طور مستقیم و با چسبندگی بسیار خوبی بر روی بستر فلزی رشد می‌کنند. این فرایند می‌تواند برای قطعات دارای اشکال پیچیده و بسترهای بزرگ مورد استفاده قرار گیرد. با قرار گرفتن فلز در محفظه اتوکلاو، فلز برای تولید یک لایه هیدروکسید واکنش نشان می‌دهد و نوع فلز، لایه حاصل را تعیین می‌کند [۳، ۴].

در واقع فناوری این نوع پوشش برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی آلیاژهای منیزیم بوجود آمده است. در مورد آلیاژهای منیزیم، یک لایه با بخار آب پوشش داده شده، به طور عمده از $Mg(OH)_2$ و هیدروکسید لایه‌بندی شده منیزیم-آلومینیوم تشکیل می‌شود. این لایه به طور مستقیم

به منظور ارزیابی فازی و بررسی فازهای تشکیل شده حاصل از فرایند پوشش‌دهی، از آزمون پراش پرتو ایکس به روش گریزینگ (GAXRD) استفاده شد. دستگاه پراش سنجی پرتو ایکس مورد استفاده در این پژوهش، دستگاه مدل PW3710 ساخت شرکت فیلیپس با هدف مسی و فیلتر نیکلی است که در شرکت نقش پراش صنعتی اصفهان صورت گرفت. تیوب اشعه‌ی ایکس مورد استفاده در این دستگاه شامل تیوب مسی با طول موج ۰/۵۴۰۴ آنگستروم بود. ولتاژ کاری دستگاه ۴۰ کیلووات، جریان ۲۵ میلی‌آمپر و اندازه‌ی گام ۰/۰۵ درجه بر ثانیه بود. جهت بررسی تغییرات سختی نمونه‌ها در اثر پوشش‌دهی، سختی سنجی توسط دستگاه میکروسختی‌سنج ویکرز مدل ECONOMIC ساخت کشور ژاپن با بار اعمالی ۳۰۰ گرم انجام شد. برای اندازه‌گیری پارامترهای خوردگی و رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده و بدون پوشش از آزمون پلاریزاسیون تافل استفاده شد. برای انجام این آزمون از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل 273A استفاده شد.

جدول ۱. شرایط پوشش‌دهی نمونه‌ها در محیط آبی درون اتوکلاو

شماره نمونه	دمای اتوکلاو (°C)	زمان (hr)	فشار اتوکلاو (MPa)
P111	۱۶۰	۸	۰/۷
P121	۱۶۰	۱۴	۰/۷
P131	۱۶۰	۲۰	۰/۷
P132	۱۶۰	۲۰	۰/۵
P133	۱۶۰	۲۰	۰/۹
P214	۲۰۰	۸	۱/۵
P224	۲۰۰	۱۴	۱/۵
P234	۲۰۰	۲۰	۱/۵
P235	۲۰۰	۲۰	۰/۸
P236	۲۰۰	۲۰	۲/۷

آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۰ بهتر می‌شود. همچنین نتایج لی^۱ و همکاران [۹]، نشان داد که با پوشش‌دهی بخارآب در دمای ۱۸۰ و ۲۲۰ درجه‌سانتی‌گراد و زمان ۲۴ ساعت بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱، لایه اکسیدی/ هیدروکسیدی AIO(OH) ایجاد شده و این لایه از چسبندگی بالایی به بستر برخوردار است.

هدف این پژوهش افزایش مقاومت به خوردگی سطح آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ است. بنابراین در این پژوهش مقاومت به خوردگی سطح آلیاژ با استفاده از روش پوشش‌دهی در محیط آبی درون اتوکلاو مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

مواد و روش آزمایش‌ها

ابتدا نمونه‌های مستطیلی به ابعاد ۳۰ × ۵۰ × ۳ mm از آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ به عنوان زیرلایه آماده شدند. سپس برای چربی‌زدایی و زدودن هرگونه آلودگی سطحی، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در محلول استون و به مدت ۱۰ دقیقه در محلول اتانول قرار داده شدند. پس از شستشو با آب مقطر، نمونه‌ها با گاز نیتروژن خشک شدند تا آماده‌ی قرار گرفتن در اتوکلاو شوند. پس از آماده‌سازی، نمونه‌ها در اتوکلاو یک لیتری مدل Prolabo ساخت کشور فرانسه، حاوی آب دیونیزه قرار داده شدند. pH آب درون اتوکلاو بین ۷ تا ۸ بود. فرایند پوشش‌دهی مطابق با جدول ۱ در دما و زمان‌های مختلف انجام شد. پس از اتمام زمان لازم برای نگهداری، به اتوکلاو اجازه داده شد به طور طبیعی تا دمای محیط خنک شود و در نتیجه یک پوشش مقاوم به خوردگی بر روی آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ ایجاد شود.

برای بررسی مورفولوژی سطح و مقطع نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی با ولتاژ ۲۰ کیلوولت مدل COXEM-CX100 ساخت کشور کره‌جنوبی استفاده شد.

نتایج و بحث

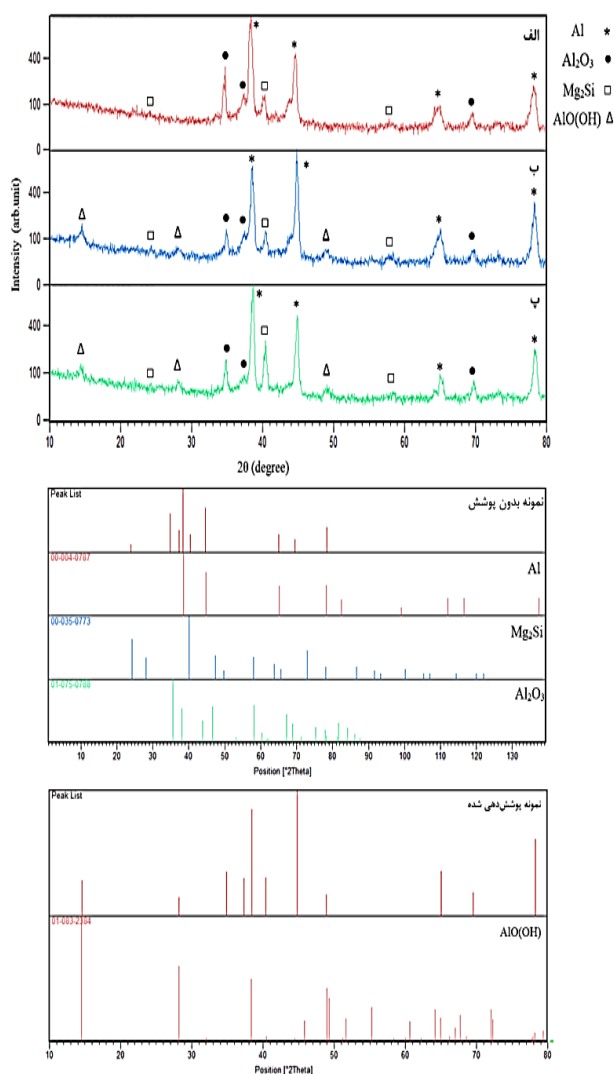
آنالیز فازی در اثر پوشش‌دهی در محیط آبی درون اتوکلاو

شکل ۱ تصاویر پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در دماهای ۱۶۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۰ ساعت را نشان می‌دهد.

همانطور که مشاهده می‌شود در هر دو نمونه‌ی پوشش داده شده با اتوکلاو چند پیک مربوط به هیدروکسید آلومینیوم، یعنی AlO(OH) در نمودار مشاهده می‌شود. در حالی که پیک مربوط به AlO(OH) در نمودار XRD نمونه بدون پوشش مشاهده نمی‌شود. همچنین شدت پیک فاز Al_2O_3 در نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به پیک آن در نمونه بدون پوشش کمتر شده است. مابقی پیک‌ها در همه نمودارها مشاهده می‌شود، که این فازها مربوط به بستر آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ است که قبل از پوشش‌دهی نیز وجود داشتند. هیچ فازی در نمونه پوشش داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش حذف نشده و فقط شدت پیک‌ها در اثر پوشش‌دهی تغییر کرده است. بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده و نتایج سریزوا و همکاران [۱] نتیجه گرفته شد که پوشش‌دهی در محیط آبی درون اتوکلاو، باعث ایجاد فاز جدید AlO(OH) می‌شود که این پوشش ایجاد شده، اکسیدی/هیدروکسیدی است.

بررسی مورفولوژی سطح و مقطع نمونه‌های پوشش‌دهی شده با اتوکلاو

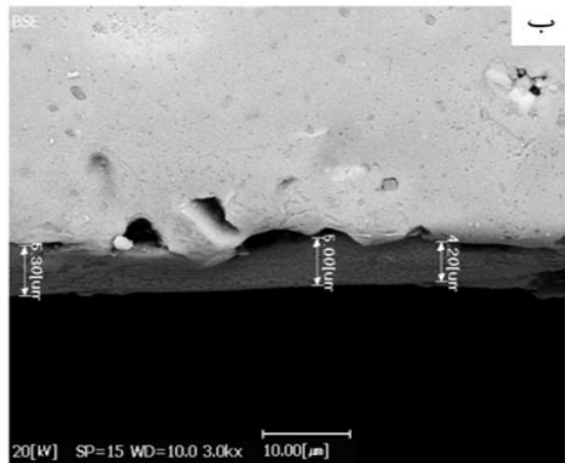
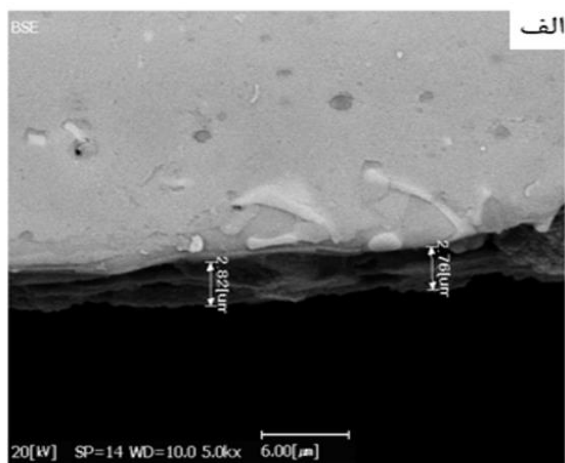
برای اطمینان از ایجاد پوشش اکسیدی/هیدروکسیدی روی سطح آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ از نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده از مقطع، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تصویربرداری شد. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) از مقطع نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در فشار ۱/۵ مگاپاسکال، دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۰ ساعت را نشان می‌دهد. شکل ۲ الف تصویر مقطع نمونه بدون پوشش و شکل ۲ ب تصویر مقطع نمونه پوشش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پوشش روی سطح ایجاد شده و پوشش‌دهی با موفقیت همراه بوده است.



شکل ۱. نمودار پراش پرتو ایکس (XRD) از نمونه‌های الف) بدون پوشش، ب) پوشش داده شده در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۰/۷ مگاپاسکال و زمان ۲۰ ساعت و پ) پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۱/۵ مگاپاسکال و زمان ۲۰ ساعت.

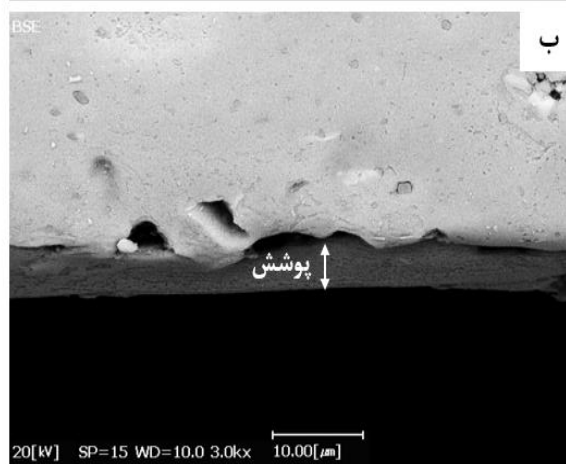
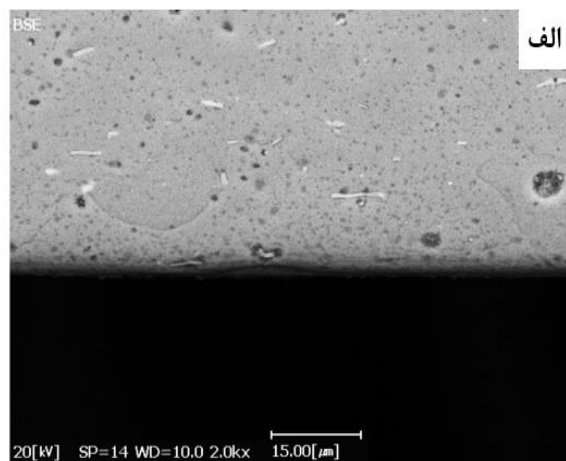
ضخامت پوشش و یکنواختی آن بر روی سطح افزایش می‌یابد.

همچنین از تصاویر مقطع پوشش‌های ایجاد شده مشاهده شد که پوشش‌های ایجاد شده کاملاً متراکم هستند و هیچ منافذ یا ترکیبی در پوشش یا مرز وجود ندارد و چنین پوشش متراکمی باید در برابر خوردگی مقاوم باشد.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) از مقطع نمونه‌های پوشش داده شده درون اتوکلاو در زمان ۲۰ ساعت و (الف) دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۰٫۹ MPa و (ب) دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲٫۷ MPa.

شکل ۴ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) از سطوح نمونه‌های پوشش داده شده درون اتوکلاو در زمان ۲۰ ساعت و دماهای ۱۶۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) از مقطع نمونه‌های (الف) بدون پوشش و (ب) پوشش‌دهی شده در اتوکلاو با دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۱٫۵ مگاپاسکال و زمان ۲۰ ساعت.

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) از مقطع نمونه‌های پوشش داده شده در شرایط مختلف را نشان می‌دهد. شکل ۳ الف سطح مقطع نمونه پوشش‌دهی شده در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۰٫۹ مگاپاسکال و زمان ۲۰ ساعت را نشان می‌دهد و پوشش ایجاد شده، حدود ۲٫۸ میکرومتر ضخامت دارد. شکل ۳ ب مربوط به نمونه پوشش‌دهی شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۱٫۵ مگاپاسکال و زمان ۲۰ ساعت است و پوشش کاملاً یکنواخت و متراکم بر روی نمونه ایجاد شده و ضخامت آن نیز حدود ۵ میکرومتر است. بنابراین با مقایسه شکل‌های ۳ الف و ب مشاهده می‌شود که با افزایش دما

بررسی میکروسختی در اثر پوشش دهی در محیط آبی درون اتوکلاو

برای بررسی میکروسختی در اثر پوشش دهی در محیط آبی درون اتوکلاو، بر روی سطح نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۱٫۵ مگاپاسکال و زمان ۲۰ ساعت، میکروسختی گرفته شد. جدول ۲ نتایج میکروسختی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در اثر پوشش دهی میکروسختی تغییر قابل توجهی نکرده است. بنابراین پوشش هیدروکسیدی، هیچ تاثیر قابل توجهی بر میکروسختی نمی‌گذارد.

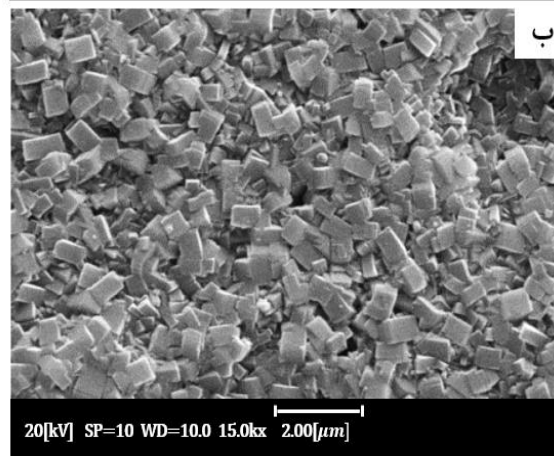
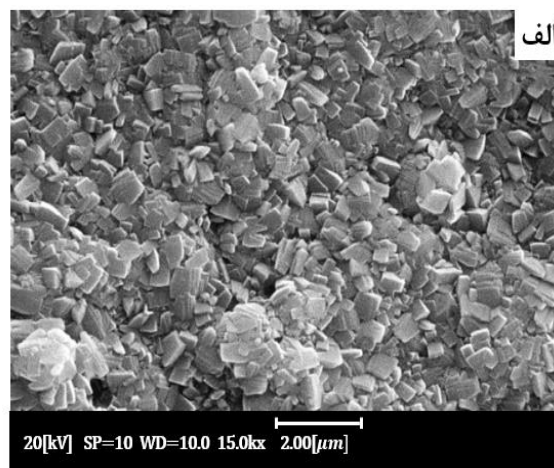
جدول ۲. نتایج میکروسختی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۱٫۵ مگاپاسکال و زمان ۲۰ ساعت

نوع نمونه	میانگین میکروسختی (HV)
بدون پوشش	۳۲٫۷
پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد	۳۳٫۵

بررسی مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده درون اتوکلاو و نمونه بدون پوشش

برای بررسی مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده در محیط آبی درون اتوکلاو نسبت به نمونه بدون پوشش، بر روی نمونه‌ها آزمون پلاریزاسیون تافل در محلول ۳٫۵ درصد وزنی آب نمک (NaCl) در دمای محیط گرفته شد. شکل ۵ نمودارهای پلاریزاسیون تافل نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ ساعت و فشار ۰٫۸ مگاپاسکال را نشان می‌دهد. کاهش جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده در مقایسه با آلومینیوم بدون پوشش، قابل توجه است. پتانسیل نمونه

می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بلورهای $\text{AlO}(\text{OH})$ کاملاً سطح را پوشانده‌اند و پوشش به طور یکنواخت بر روی سطح ایجاد شده است. بلورهای $\text{AlO}(\text{OH})$ به صورت کریستال‌های مکعبی شکل هستند و ابعاد بلورها بین ۴۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر متغیر است. با توجه به شکل ۴ و نتایج لی و همکاران [۹] با افزایش دما، ابعاد بلورها نیز کمی افزایش یافته که باعث افزایش ضخامت پوشش شده است.



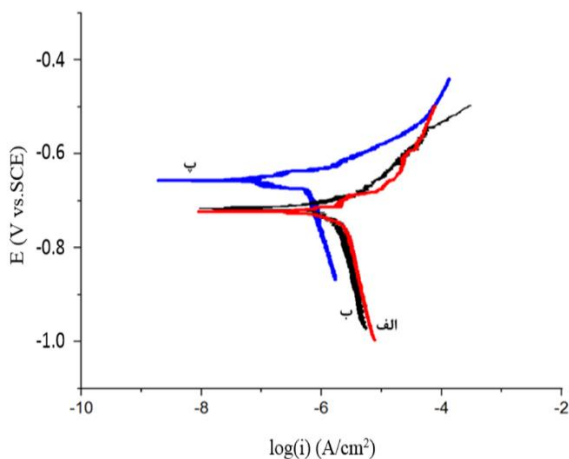
شکل ۴. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) از سطح نمونه‌های پوشش داده شده درون اتوکلاو در زمان ۲۰ ساعت و (الف) دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۰٫۹ مگاپاسکال و (ب) دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲٫۷ مگاپاسکال.

۰,۰۹۲	۰,۱۱۱	شیب آندی (β_a)
۰,۱۱۴	۰,۱۶۷	شیب کاتدی (β_c)
$۲,۲۱ \times ۱۰^۴$	$۲,۹۰ \times ۱۰^۳$	مقاومت به پلاریزاسیون (Ω/cm^2)

همانطور که مشاهده می‌شود جریان خوردگی در نمونه پوشش داده شده یک دهم جریان خوردگی نمونه بدون پوشش است و مقاومت پلاریزاسیون نمونه پوشش داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش به اندازه ۷/۶ برابر افزایش یافته است. این نشان می‌دهد که پوشش‌دهی در محیط آبی درون اتوکلاو به دلیل ایجاد پوشش اکسیدی/ هیدروکسیدی، باعث افزایش مقاومت به خوردگی سطح آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ می‌شود.

بررسی تاثیر پارامترهای زمان و دما در ایجاد پوشش اکسیدی/ هیدروکسیدی

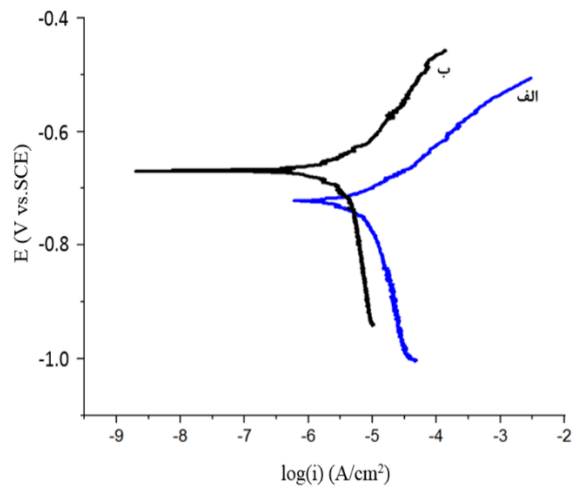
شکل ۶ نمودارهای پلاریزاسیون تافل نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۰,۷ مگاپاسکال و زمان‌های ۸ و ۱۴ و ۲۰ ساعت را نشان می‌دهد.



شکل ۶. نمودارهای پلاریزاسیون تافل نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۰,۷ مگاپاسکال و زمان‌های الف) ۸ ساعت، ب) ۱۴ ساعت و پ) ۲۰ ساعت.

پوشش داده شده (۶۷۰- میلی‌ولت) بیشتر از نمونه بدون پوشش (۷۳۰- میلی‌ولت) است. با استفاده از نمودارهای تافل، شیب آندی (β_a) و شیب کاتدی (β_c) محاسبه شد و با استفاده از رابطه زیر مقاومت پلاریزاسیون (R_p) تعیین شد [۱۰].

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.31 \text{corr.} (\beta_a + \beta_c)} \quad (۱)$$



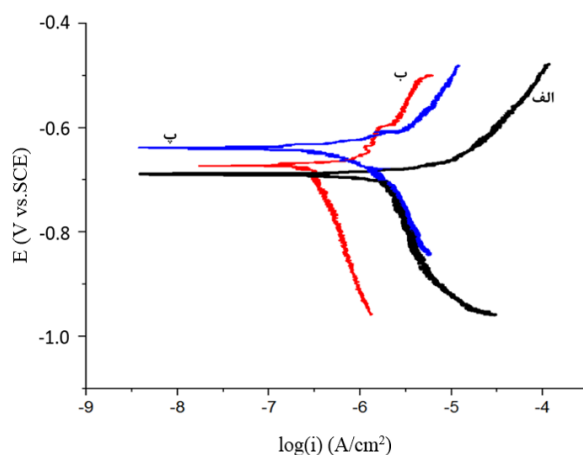
شکل ۵. نمودارهای پلاریزاسیون تافل نمونه‌های الف) بدون پوشش و ب) پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ ساعت و فشار ۰,۸ مگاپاسکال.

جدول ۳ نتایج خوردگی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ ساعت و فشار ۰,۸ مگاپاسکال را نشان می‌دهد. داده‌ها به وضوح نشان می‌دهد که حفاظت از خوردگی توسط پوشش هیدروکسیدی افزایش یافته است.

جدول ۳. نتایج خوردگی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ ساعت و فشار ۰,۸ مگاپاسکال

نوع نمونه	بدون پوشش	پوشش داده شده
جریان خوردگی (A/cm^2)	۱×۱۰^{-۵}	۱×۱۰^{-۶}
پتانسیل خوردگی (V vs. SCE)	-۰,۷۳	-۰,۶۷

با مقایسه جدول‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش دما جریان خوردگی کاهش و پتانسیل خوردگی و مقاومت به خوردگی افزایش یافته است. همچنین ضخامت پوشش نیز کمی افزایش می‌یابد. بنابراین افزایش دما نیز، باعث افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. نتایج بدست آمده مطابق با نتایج رامز آددین و همکاران [۸] است.



شکل ۷. نمودارهای پلاریزاسیون تافل نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۱٫۵ مگاپاسکال و زمان‌های الف) ۸ ساعت، ب) ۱۴ ساعت و پ) ۲۰ ساعت.

جدول ۵. نتایج خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۱٫۵ مگاپاسکال و زمان‌های مختلف

شماره نمونه	P234	P224	P214
دما (°C)	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰
فشار (MPa)	۱٫۵	۱٫۵	۱٫۵
زمان (hr)	۲۰	۱۴	۸
ضخامت (μm)	۴٫۵	۲٫۷	۱
جریان خوردگی (A/cm ²)	1×10^{-7}	$3,98 \times 10^{-7}$	$7,9 \times 10^{-7}$
پتانسیل خوردگی (V vs. SCE)	-۰٫۶۳	-۰٫۶۹	-۰٫۶۷
مقاومت پلاریزاسیون (Ω/cm ²)	$5,18 \times 10^4$	$6,27 \times 10^3$	$4,28 \times 10^3$

همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان، جریان خوردگی کاهش و مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها افزایش می‌یابد. نمودارهای الف و ب ظاهراً بر یکدیگر منطبق‌اند ولی شیب کاتدی یکسان و شیب آندی متفاوتی دارند. همچنین پتانسیل خوردگی نمونه پ نسبت به دو نمونه دیگر افزایش یافته است. با توجه به جدول ۴ ضخامت پوشش با افزایش زمان افزایش یافته است.

جدول ۴. نتایج خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۰٫۷ مگاپاسکال و زمان‌های مختلف

شماره نمونه	P131	P121	P111
دما (°C)	۱۶۰	۱۶۰	۱۶۰
فشار (MPa)	۰٫۷	۰٫۷	۰٫۷
زمان (hr)	۲۰	۱۴	۸
ضخامت (μm)	۳	۱٫۵	۰٫۴
جریان خوردگی (A/cm ²)	$1,56 \times 10^{-7}$	1×10^{-6}	$1,26 \times 10^{-6}$
پتانسیل خوردگی (V vs. SCE)	-۰٫۶۵	-۰٫۷۲	-۰٫۷۲
مقاومت پلاریزاسیون (Ω/cm ²)	$3,96 \times 10^4$	$9,32 \times 10^3$	$1,99 \times 10^3$

شکل ۷ نمودارهای پلاریزاسیون تافل نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۱٫۵ مگاپاسکال و زمان‌های ۸ و ۱۴ و ۲۰ ساعت را نشان می‌دهد. در اینجا هم مانند شکل قبل با افزایش زمان، پتانسیل خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون افزایش و جریان خوردگی کاهش یافته است. با توجه به جدول ۵ افزایش زمان باعث افزایش ضخامت پوشش شده است. بنابراین با افزایش زمان، ضخامت پوشش افزایش می‌یابد و باعث بالا رفتن مقاومت به خوردگی نمونه می‌شود.

همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش فشار، جریان خوردگی کاهش و پتانسیل خوردگی افزایش یافته است. جدول ۶ نتایج خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده در فشارهای مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۶ در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش فشار باعث افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. همچنین ضخامت پوشش‌های هیدروکسیدی با بالا رفتن فشار، افزایش یافته است.

جدول ۶. نتایج خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده درون اتوکلاو در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ ساعت و فشارهای مختلف

شماره نمونه	PI32	PI31	PI33
دما (°C)	۱۶۰	۱۶۰	۱۶۰
فشار (MPa)	۰٫۵	۰٫۷	۰٫۹
زمان (hr)	۲۰	۲۰	۲۰
ضخامت (μm)	۲٫۴	۳	۳٫۵
جریان خوردگی (A/cm ²)	$۱٫۲۹ \times ۱۰^{-۷}$	$۱٫۵۶ \times ۱۰^{-۷}$	$۹٫۶۵ \times ۱۰^{-۸}$
پتانسیل خوردگی (V vs.SCE)	-۰٫۷۴	-۰٫۶۵	-۰٫۶۲
مقاومت پلاریزاسیون (Ω/cm ²)	$۱٫۷۸ \times ۱۰^۴$	$۳٫۹۶ \times ۱۰^۴$	$۵٫۳۹ \times ۱۰^۴$

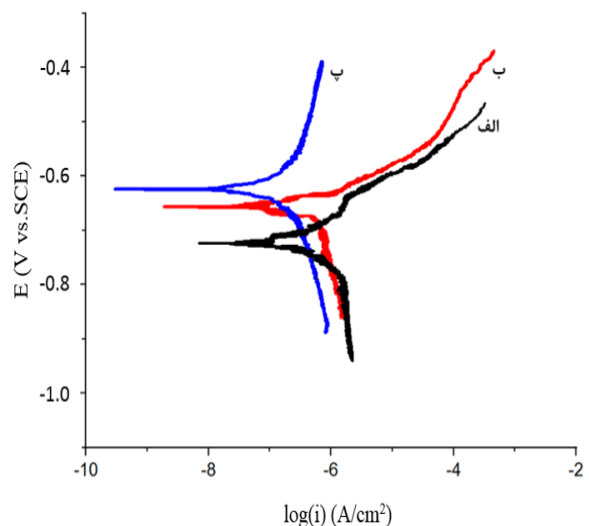
شکل ۹ منحنی‌های پلاریزاسیون تافل نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ ساعت و فشارهای ۰٫۸، ۱٫۵ و ۲٫۷ مگاپاسکال را نشان می‌دهد. در اینجا نیز طبق رابطه آنتوان (۲) در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، آب در فشارهای کمتر از ۱٫۵ مگاپاسکال در حالت بخار و در فشارهای بالاتر در حالت مایع است. بنابراین پوشش‌دهی در فشار ۰٫۸ مگاپاسکال به صورت بخار آب و در فشارهای ۱٫۵ و ۲٫۷ مگاپاسکال، پوشش‌دهی به صورت غوطه‌ور در آب انجام شده است.

بررسی تاثیر پارامتر فشار در ایجاد پوشش هیدروکسیدی برای بررسی تاثیر پارامتر فشار در ایجاد پوشش هیدروکسیدی، پوشش‌دهی در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و فشارهای ۰٫۵، ۰٫۷ و ۰٫۹ مگاپاسکال در دو حالت بخار آب و غوطه‌ور در آب انجام شد. با توجه به رابطه آنتوان (۲) در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد آب در فشارهای کمتر از ۰٫۶۱ مگاپاسکال در حالت بخار و در فشارهای بالاتر در حالت مایع است [۱۱]. بنابراین پوشش‌دهی در فشار ۰٫۵ مگاپاسکال به صورت بخار آب و در فشارهای ۰٫۷ و ۰٫۹ مگاپاسکال، پوشش‌دهی به صورت غوطه‌ور در آب انجام شده است.

$$\log(P) = 8.14019 - \frac{1810.94}{244.485 + T} \quad (2)$$

P: میلی‌متر جیوه
T: درجه سانتی‌گراد

شکل ۸ منحنی‌های پلاریزاسیون تافل نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ ساعت و فشارهای ۰٫۵، ۰٫۷ و ۰٫۹ مگاپاسکال را نشان می‌دهد.



شکل ۸. نمودار پلاریزاسیون تافل نمونه‌های پوشش داده شده درون اتوکلاو در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ ساعت و فشار (الف) ۰٫۵ مگاپاسکال، (ب) ۰٫۷ مگاپاسکال و (پ) ۰٫۹ مگاپاسکال.

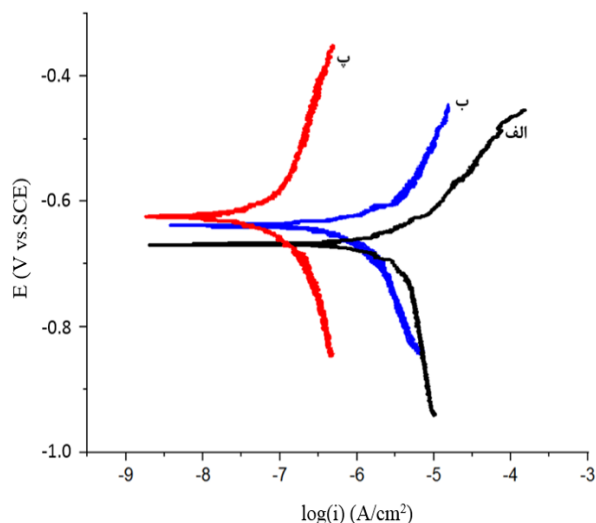
جدول ۷. نتایج خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده درون اتوکلاو در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ ساعت و فشارهای مختلف

شماره نمونه	P235	P234	P236
دما (°C)	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰
فشار (MPa)	۰٫۸	۱٫۵	۲٫۷
زمان (hr)	۲۰	۲۰	۲۰
ضخامت (μm)	۲	۴٫۵	۵
جریان خوردگی (A/cm ²)	1×10^{-6}	1×10^{-7}	$7,99 \times 10^{-8}$
پتانسیل خوردگی (V vs.SCE)	-۰٫۶۶	-۰٫۶۳	-۰٫۶۱
مقاومت پلاریزاسیون (Ω/cm ²)	$2,21 \times 10^4$	$5,18 \times 10^4$	$6,36 \times 10^4$

نتیجه‌گیری

- پوشش‌دهی در محیط آبی درون اتوکلاو تاثیر قابل توجهی بر میکروسختی ندارد.
- در این روش پوشش‌دهی، فاز اکسیدی/ هیدروکسیدی AIO(OH) ایجاد می‌شود.
- پوشش اکسیدی/ هیدروکسیدی ایجاد شده باعث افزایش حدود ۱۰ برابری مقاومت به خوردگی سطح آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ می‌شود.
- در روش پوشش‌دهی درون اتوکلاو، افزایش دما و زمان و فشار، باعث بهبود مقاومت به خوردگی نمونه‌ها می‌شود.
- روش پوشش‌دهی در محیط آبی درون اتوکلاو در حالت مایع و غوطه‌ور به دلیل بالاتر بودن فشار اتوکلاو نسبت به حالت بخار آب روشی مطلوب‌تر است.

همانطور که از شکل ۹ مشاهده می‌شود، با افزایش فشار جریان خوردگی کاهش و پتانسیل خوردگی افزایش یافته است.



شکل ۹. نمودار پلاریزاسیون تافل نمونه‌های پوشش داده شده درون اتوکلاو در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ ساعت و فشار الف) ۰٫۸ مگاپاسکال، ب) ۱٫۵ مگاپاسکال و پ) ۲٫۷ مگاپاسکال.

با توجه به جدول ۷ در دمای پوشش‌دهی ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش فشار باعث بهبود مقاومت به خوردگی نمونه‌ها شده است. بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده و نتایج رامز آددین و همکاران [۱۲] و لی و همکاران [۱۳]، در روش پوشش‌دهی درون اتوکلاو، افزایش فشار باعث بهبود مقاومت به خوردگی می‌شود و پوشش‌دهی به صورت غوطه‌وری در آب با توجه به بالاتر بودن فشار نسبت به روش پوشش‌دهی با بخار آب روشی مطلوب‌تر است. علت این امر افزایش ضخامت پوشش اکسیدی/ هیدروکسیدی با افزایش فشار آب درون اتوکلاو است.

9. H.Li, N.Takata, M.Kobashi, *Microstructure and Cracking Behavior of Hydroxide Films Formed on Aluminum-Alloy Sheets Prepared by Steam Coating*, Materials Science & Engineering, 764 (2019) 138247.

10. F. Mansfeld, *The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents*, Springer US, 1976.

11. C. Antoine, Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les temperatures, Academie des Sciences, 107 (1888) 681-684.

12. Rameez Ud Din, Visweswara C. Gudla, Morten S. Jellesen, *Accelerated growth of oxide film on aluminium alloys under steam: Part I: Effects of alloy chemistry and steam vapour pressure on microstructure*, Surface & Coatings Technology, 276 (2015) 77-88.

13. H.Li, N.Takata, M.Kobashi, *In Situ Scanning Electron Microscopy Observation of Crack Initiation and Propagation in Hydroxide Films Formed by Steam Coating on Aluminum-Alloy Sheets*, Journal Materials, 13 (2020) 1238-1250.

مراجع

1. Ai.Serizawa, O.Takuhiro, K.Watanabe, *Formation of Anticorrosive Film for Suppressing Pitting Corrosion on Al-Mg-Si Alloy by Steam Coating*, Journal Coatings, 8 (2018) 23-34.

2. T.Ishizaki, S.Chiba, H.Suzuki, *In situ formation of anticorrosive Mg-Al layered double hydroxide-containing magnesium hydroxide film on magnesium alloy by steam coating*, ECS Electrochemistry Letters, 2 (2013) 15-17.

3. T.Ishizaki, S.Chiba, K.Watanabe, *Corrosion resistance of Mg-Al layered double hydroxide container-containing magnesium hydroxide films formed directly on magnesium alloy by chemical-free steam coating*, Journal of Materials Chemistry A, 1 (2013) 8968-8977.

4. T.Ishizaki, N.Kamiyama, K.Watanabe, *Corrosion resistance of Mg(OH)₂/Mg-Al layered double hydroxide composite film formed directly on combustion-resistant magnesium alloy AMCa602 by steam coating*, Corrosion Science, 92 (2015) 76-84.

5. K.Nakamura, M.Tsunakawa, Y.Shimada, A.Serizawa, T.Ishizaki, *Formation mechanism of Mg-Al layered double hydroxide-containing magnesium hydroxide films prepared on Ca-added flame-resistant magnesium alloy by steam coating*, Surface and Coatings Technology, 328 (2017) 436-443.

6. S.H. Wang, C.S. Liu, F.J. Shan, *Corrosion behavior of a zirconium-titanium based phosphonic acid conversion coating on AA6061 aluminium alloy*, Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 21 (2008) 269-274.

7. L.H.Chiu, C.Y.Tsai, K.H.Chen, C.J.Hu, H.Chang, *Effect of coarse second-phase particles on galvanic corrosion of anodized 6061 aluminum alloy coupled with C1100 copper*, International Journal Electrochemical Science, 10 (2015) 6572-6585.

8. Rameez Ud Din, Kirill Bordob, Naja Tabrizian, *Steam based conversion coating on AA6060 alloy: Effect of sodium silicate chemistry and corrosion performance*, Applied Surface Science, 423 (2017) 78-89.