

# تأثیر یون پرمنگنات بر مقاومت به خوردگی پوشش آندایز شده بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴-T۳

علی یزدانی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

محمد ابراهیم بحر العلوم

بخش مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

( دریافت مقاله : ۹۰/۰۲/۲۰ - پذیرش مقاله : ۹۰/۰۵/۳۰ )

## چکیده

در این پژوهش، تأثیر پرمنگنات پتاسیم، به عنوان یکی از بازدارنده‌های خوردگی، در غلظت‌های مختلف بر مورفولوژی، ضخامت، ترکیب و رفتار خوردگی پوشش آندایز ایجاد شده در محلول اسید سولفوریک ۱۷ درصد بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴-T۳ مورد بررسی قرار گرفته است. مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش اکسیدی آندایز به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و آنالیز عنصری EDX مورد مطالعه قرار گرفته و از آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به منظور بررسی رفتار خوردگی آلومینیوم‌های پوشش داده شده استفاده شده است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که افزودن پرمنگنات پتاسیم به الکترولیت آندایز منجر به ایجاد پوشش آندایز ضخیم‌تر، متراکم‌تر و با اندازه حفرات کوچکتر می‌شود. هم‌چنین بررسی‌های خوردگی نشان می‌دهد که استفاده از یون پرمنگنات، افزایش مقاومت به خوردگی پوشش آندایز را به همراه خواهد داشت. افزایش غلظت پرمنگنات در محلول آندایز، پوششی با مقاومت به خوردگی بالاتر را ایجاد می‌کند، بنحوی که میزان بهبود رفتار خوردگی پوشش در غلظت‌های ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار به ترتیب ۲۵٪ و ۸۵٪ است.

واژه های کلیدی: لایه آندی، آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴، پرمنگنات، بازدارنده خوردگی، امپدانس الکتروشیمیایی.

## Effect of potassium permanganate on corrosion performance of the anodized coating on 2024-T3 aluminum alloy

A. Yazdani

Malek-e-Ashtar University of Technology

M. E. Bahrololoom

Department of Engineering, University of Shiraz

(Received 10 May 2011, accepted 21 August 2011)

### Abstract

Effects of different concentrations of potassium permanganate, as a corrosion inhibitor, on morphology, composition, thickness and corrosion behavior of anodic film of 2024-T3 aluminum alloy formed in 17% sulfuric acid were investigated. Surface morphology and chemical composition of oxide film were studied using field emission scanning electron microscopy (FESEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), respectively. Potentiodynamic polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were conducted to assess the corrosion performance of the coatings. These analyses have shown that presence and addition of potassium permanganate during anodizing process results in more compact and thicker anodic film with smaller pore size. In addition Corrosion results have shown that using permanganate ions increased corrosion resistance of the anodic layer, increasing the potassium permanganate in anodize solution, would caused a coating with higher corrosion resistance. The quantity of the corrosion improvement was about 25% and 85% for 0.01 and 0.1M, respectively.

**Keywords:** Anodic Film, Al 2024 Alloy, Permanganate, Corrosion Inhibitor, EIS.

E-mail of corresponding author: [aliyazdani165@yahoo.com](mailto:aliyazdani165@yahoo.com)

## مقدمه

آندایز از بهترین انتخاب ها به منظور جایگزینی پوشش کروماته برای بهبود رفتار خوردگی آلیاژهای آلومینیوم در صنایع هوایی است. پوشش آندایز یک پوشش سرامیکی آلومینا ( $Al_2O_3$ ) است که به کمک پلاریزاسیون آندی سطح آلومینیوم در محلول های اسیدی مختلف ایجاد شده که بسته به نوع فرآیند آندایز، مقاومت به خوردگی آلومینیوم را به مقدار قابل توجهی افزایش می دهد. خواص خوردگی پوشش های آندایز را می توان به روش های مختلفی مانند استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  و بازدارنده های معدنی ارتقاء بخشید [۱۲-۱۷]. ترکیبات کرومات، مولیبدات، پرمنگنات و فسفات از جمله این بازدارنده ها هستند. تحقیقات مونتارلیر<sup>۲</sup> و همکاران [۱۷ و ۱۴] نشان داد که حضور بازدارنده های مولیبدات و پرمنگنات در حین عملیات آندایزینگ مقاومت به خوردگی پوشش آندایز را افزایش می دهد و این افزایش مقاومت به خوردگی برای پرمنگنات بیشتر از مولیبدات بود. بنابراین بررسی تأثیر این ممانعت کننده در غلظت های مختلف به منظور بهبود مقاومت به خوردگی پوشش آندایز ایجاد شده بر روی آلیاژهای آلومینیوم هوایی و انتخاب جایگزینی مناسبی برای پوشش کروماته بسیار حائز اهمیت است.

در این پژوهش تأثیر حضور بازدارنده پرمنگنات پتاسیم در محلول آندایزینگ در غلظت های مختلف بر مورفولوژی، ضخامت، ترکیب و خواص خوردگی پوشش آندایز بر روی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ مورد بررسی قرار گرفته است.

## مواد و روش آزمایش ها

نمونه های آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ با ابعاد  $50 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ ، بوسیله چربی زدایی در استن، غوطه وری در محلول آبی ۵ درصد وزنی هیدروکسید سدیم (NaOH) به مدت ۵ دقیقه و غوطه وری در محلول ۳۰ درصد حجمی اسید نیتریک به مدت ۲ دقیقه آماده سازی شدند. پس از هر مرحله، عملیات شستشو با آب مقطر و خشک کردن توسط دمش هوا بر روی نمونه ها انجام می گرفت. عملیات آندایز در یک پیل سه

آلیاژهای آلومینیوم ۲۰۲۴ و ۷۰۷۵، بدلیل نسبت استحکام به وزن بالا، از جمله مهمترین آلیاژهای مورد استفاده در صنایع هوا-فضا هستند [۲ و ۱]. فازهای ثانویه غنی از مس در این آلیاژها، که عامل خواص مکانیکی بسیار خوب هستند، از دیدگاه خوردگی نامطلوبند [۳ و ۴]. روش های بسیاری به منظور بهبود رفتار خوردگی این آلیاژها بویژه در استفاده آنها در ساخت هواپیماهای آب نشین مورد بحث و بررسی قرار گرفته اند. در میان تمامی روش ها، اعمال برخی پوشش های سطحی مؤثرترین روش بهبود مقاومت به خوردگی این آلیاژها، بویژه آلیاژ ۲۰۲۴ است. تحقیقات پیشین در این زمینه به خوبی نشان داده است، پوشش های کروماته رفتار خوردگی آلومینیوم را به شدت ارتقاء می بخشد و از آنجا که پوشش های کروماته به صورت غوطه وری بر روی سطح اعمال می شوند و زمان عملیات نیز پایین است، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است. همین ویژگی ها باعث شده است تا این پوشش، سال ها به عنوان پوشش سطوح آلومینیومی در صنایع هوایی مورد استفاده قرار گیرد. هرچند بدلیل خاصیت سمی بودن و سرطان زایی این پوشش ها، استفاده از آن ها به شدت محدود شده است. بر طبق سیاست های حاکم بر صنایع که به منظور کاهش مضرات کروم اتخاذ شده است، مصرف این مواد که در گروه دوم مواد سمی و خطرناک مرکز سیستم های هوانوردی<sup>۱</sup> (ASC) قرار دارند می بایست با کاهش همراه بوده و به تدریج از چرخه صنعت کنار گذاشته شود. با این تفاسیر، پوشش کروماته می بایست از صنایع و بویژه صنایع هوا-فضا حذف شود و این امر نیازمند یافتن پوششی محافظ با عملکردی بسیار خوب برای جانشین کردن کروماته است [۵، ۳ و ۶].

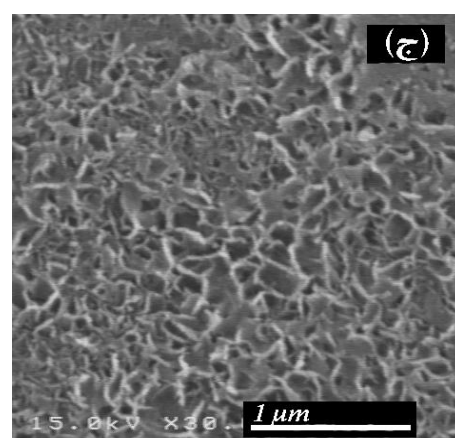
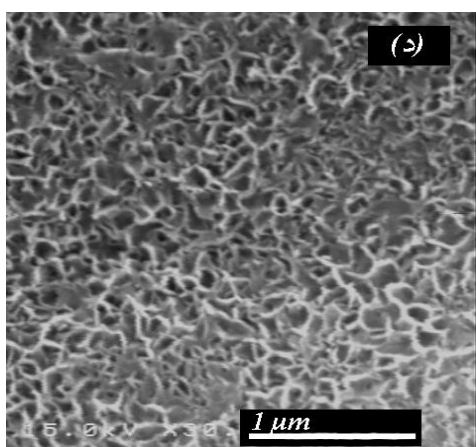
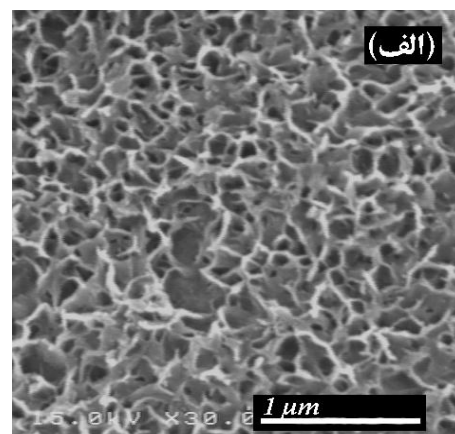
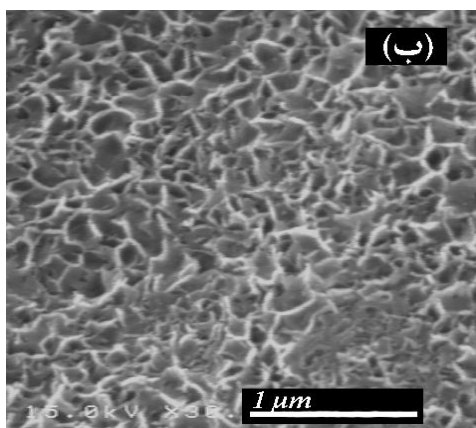
پوشش های زیادی نظیر پوشش های تبدیلی سریم، فسفات و آندایز [۲، ۷، ۸]، پوشش های پلیمری [۹، ۱۰] و پوشش های کامپوزتی [۱۱] به منظور یافتن جایگزینی مناسب برای پوشش های کروماته مورد بررسی قرار گرفته است. پوشش

<sup>2</sup> - Moutarlier<sup>1</sup> - Aeronautical Systems Center

پیش از بررسی مورفولوژی به کمک یک لایه بسیار نازک طلا پوشش داده شده اند. رفتار خوردگی نمونه‌های مختلف توسط روش پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از دستگاه  $\mu$ autolab type III ساخت هلند، بررسی شد. آزمون پلاریزاسیون در محلول نمکی ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم در دمای محیط و به کمک پیل سه الکترودی استاندارد شامل الکتروود مرجع Ag/AgCl (reference electrode) و الکتروود کمکی پلاتینی (counter electrode) انجام شد. این آزمون در محدوده روبش پتانسیل ۰/۲۵- تا ۰/۷۵ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) و با سرعت روبش ۱ mV/s انجام گرفت. هم چنین پتانسیل و چگالی جریان خوردگی نمونه‌ها با روش تافل محاسبه شد.

الکترودی حاوی محلول ۱۷ درصد وزنی اسید سولفوریک و غلظت مشخص بازدارنده، تحت پتانسیل ثابت ۲۰ ولت در دمای محیط و به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. از تلاطم مغناطیسی با سرعت ۱۰۰ rpm در طول فرآیند آندایز و به منظور جلوگیری از افزایش دمای موضعی محلول استفاده شد. غلظت‌های اضافه شده پرمنگنات پتاسیم به محلول اسید سولفوریک برابر با ۰، ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲۵ مولار انتخاب شدند.

ضخامت پوشش‌های ایجاد شده توسط دستگاه ضخامت سنج دیجیتال و مورفولوژی آن به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، مدل S4160 ساخت کمپانی هیتاچی ژاپن، مورد بررسی قرار گرفت. از آنجا که پوشش‌های آندایز هدایت الکتریکی بسیار کمی دارد، سطح نمونه‌های آندایز شده



شکل ۱. مورفولوژی پوشش‌های آندایز ایجاد شده در غلظت‌های مختلف پرمنگنات پتاسیم، (الف): ۰ مولار، (ب): ۰/۰۵ مولار، (ج): ۰/۱ مولار، (د): ۰/۲۵ مولار.

را تغییر نمی‌دهد، بلکه تنها اندازه حفرات پوشش را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مقایسه تصاویر مورفولوژی پوشش‌های مختلف نشان می‌دهد که افزایش غلظت پرمنگنات پتاسیم به محلول آندایز موجب کوچک شدن قطر حفرات موجود در پوشش پیش از عملیات سیل کردن می‌شود. به بیان دیگر افزودن غلظت پرمنگنات پتاسیم موجب تشکیل پوششی با فشردگی و چگالی بیشتر می‌شود.

از آنجا که عملیات سیل کردن در حقیقت به معنی ترکیب اکسید آلومینیوم با مولکول‌های آب و تبدیل آن به  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  و بسته شدن دهانه حفرات در اثر افزایش حجم ناشی از این واکنش است، می‌توان بیان نمود که راندمان عملیات آب بندی پوشش‌های آندایز با افزایش غلظت پرمنگنات پتاسیم افزایش می‌یابد.

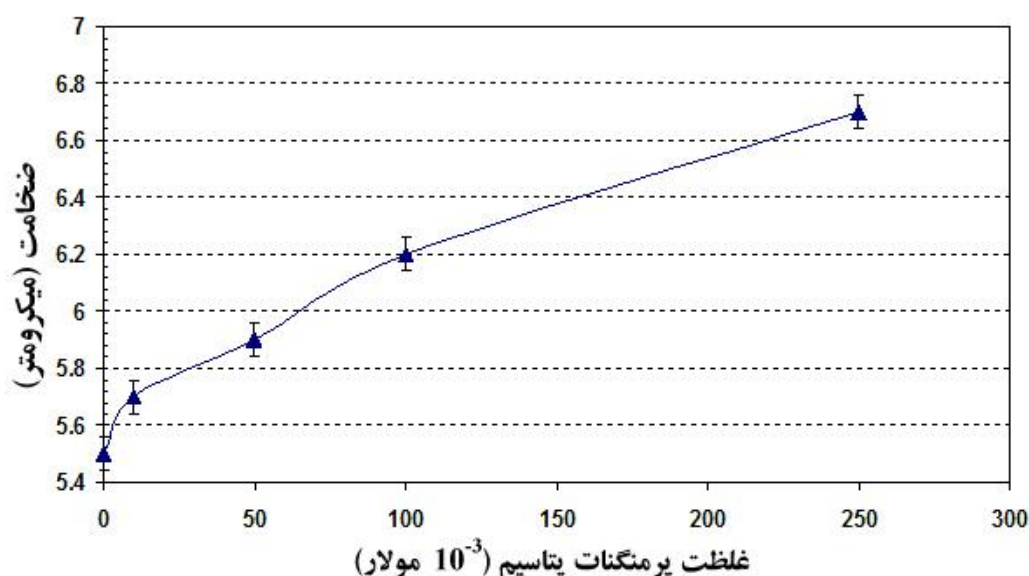
شکل ۲ نشان دهنده تغییرات ضخامت پوشش آندایز با غلظت پرمنگنات پتاسیم در محلول آندایز است. با توجه به این شکل، ضخامت پوشش آندایز با افزایش غلظت پرمنگنات پتاسیم افزایش می‌یابد، بگونه‌ای که افزودن ۰/۲۵ مولار پرمنگنات پتاسیم به محلول آندایز ضخامت این پوشش را از ۵/۵ میکرومتر به ۶/۷ میکرومتر افزایش می‌دهد. از آنجا که پرمنگنات از جمله مواد اکسید کننده نسبتاً قوی است، می‌تواند

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نیز در محلول مشابه و در محدوده فرکانس 100 kHz-100 mHz بر روی نمونه‌های پوشش داده شده انجام گرفت. برای مدل سازی نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از نرم افزار ZView2 استفاده شد. پیش از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی و بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های آندایز شده، عملیات آب بندی با قرار دادن پوشش‌های آندایز در آب جوش به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت تا حفرات این پوشش‌ها بسته شده و از نفوذ محلول خورنده به درون حفرات جلوگیری به عمل آید.

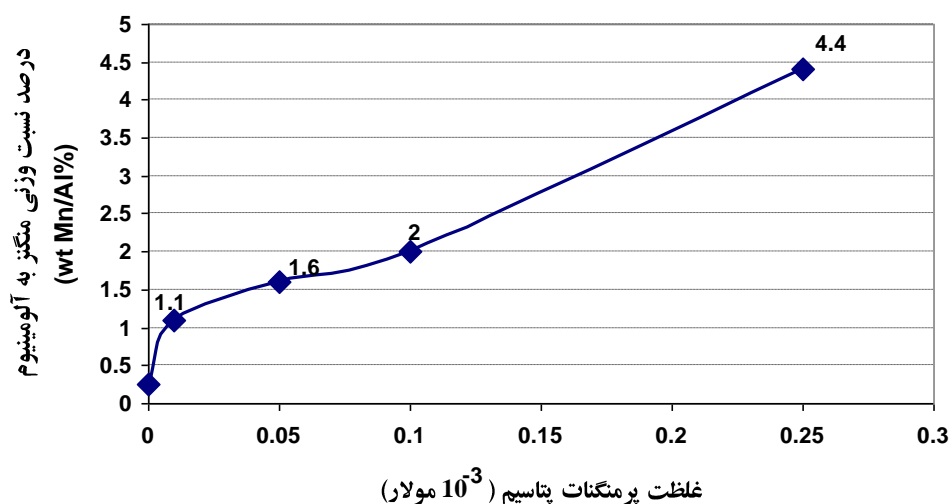
## نتایج و بحث

### مورفولوژی و ضخامت

تصویر SEM از سطح پوشش‌های ایجاد شده در حضور غلظت‌های مختلف ۰، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲۵ مولار پرمنگنات پتاسیم در شکل ۱ نشان داده شده است. مورفولوژی پوشش ایجاد شده در اسید سولفوریک بدون حضور پرمنگنات پتاسیم (شکل ۱-الف) نشان دهنده مدل کلاسیک شش وجهی لانه زنبوری است [۱۷]. شکل ۱ نشان می‌دهد که افزودن پرمنگنات پتاسیم به الکترولیت آندایزینگ شکل کلی مورفولوژی پوشش



شکل ۲. روند تغییر ضخامت پوشش آندایز با غلظت پرمنگنات پتاسیم در محلول آندایز.



شکل ۳. روند تغییرات درصد نسبت منگنز به آلومینیوم در پوشش با افزایش غلظت پرمنگنات پتاسیم در محلول آندایز.

### رفتار خوردگی

منحنی‌های پلاریزاسیون بدست آمده از پوشش‌های آندایز مختلف ایجاد شده در غلظت‌های مختلف پرمنگنات پتاسیم در محلول آندایز در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون شامل پتانسیل و چگالی جریان خوردگی در اثر حضور بازدارنده پرمنگنات پتاسیم در جدول ۱ آورده شده است. درصد کاهش چگالی جریان خوردگی از رابطه (۱) بدست می‌آید که در آن  $i_{corr}^0$  چگالی جریان پوشش آندایز بدست آمده از محلول اسید سولفوریک بدون حضور بازدارنده پرمنگنات پتاسیم بوده و  $i_{corr}$  چگالی جریان پوشش آندایز بدست آمده در حضور این بازدارنده است.

$$P(\%) = 100(1 - i_{corr}/i_{corr}^0) \quad (1)$$

منحنی‌های نایکوئیست<sup>۱</sup> و بد<sup>۲</sup> پوشش‌های بدست آمده در غلظت‌های مختلف پرمنگنات پتاسیم نیز به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ آورده شده است. مدار معادل شکل ۷ برای مدل کردن نتایج EIS و بدست آوردن پارامترهای مختلف خوردگی آنها استفاده گردید که در آن  $R_s$  مقاومت محلول،  $R_c$  مقاومت لایه آندایز و CPE عنصر فاز ثابت بوده که به منظور تشریح یکنواختی و توزیع خواص فیزیکی سیستم مورد بررسی قرار می‌گیرد. عنصر فاز ثابت (CPE) برای

بر روند اکسیداسیون سطح آلومینیوم در حین فرآیند آندایزینگ تأثیر گذاشته و با افزایش قدرت اکسید کنندگی محلول، سرعت تشکیل پوشش را افزایش داده و منجر به ایجاد پوششی با ضخامت بالاتر شود [۱۴]. بنابراین افزایش ضخامت پوشش با افزایش غلظت یون پرمنگنات در محلول را می‌توان ناشی از قدرت اکسید کنندگی پرمنگنات دانست.

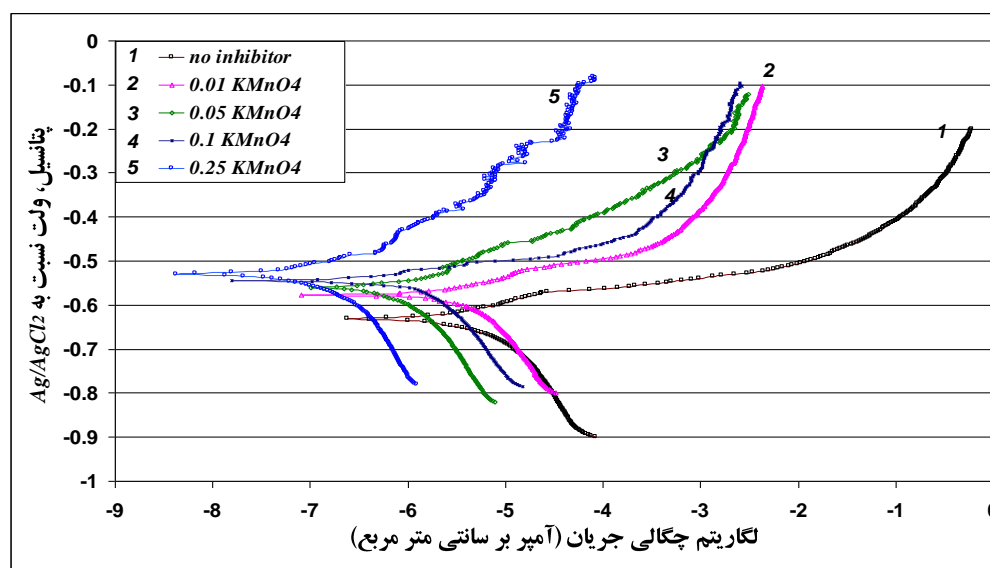
ترکیب شیمیایی پوشش‌های آندایز با استفاده از آنالیز تفکیک انرژی اشعه ایکس (EDX) بررسی شد. شکل ۳ روند تغییرات نسبت درصد وزنی منگنز به آلومینیوم (wt % Mn/Al) در پوشش آندایز با تغییر در غلظت پرمنگنات پتاسیم را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود مقدار منگنز در پوشش با افزایش غلظت پرمنگنات پتاسیم در محلول اسید سولفوریک افزایش می‌یابد. دلیل این تغییر در ترکیب پوشش آندایز را می‌توان در احتمال بیشتر قرار گرفتن ترکیبات منگنز دار در غلظت‌های بالاتر یون  $MnO_4^-$  در محلول آندایز جستجو نمود [۱۷]. شکل ۳ نشان می‌دهد که در پوشش آندایز ایجاد شده در محلول اسید سولفوریک بدون پرمنگنات پتاسیم نیز شاهد حضور منگنز می‌باشیم. منگنز موجود در این پوشش، ناشی از منگنز موجود در آلومینیوم ۲۰۲۴ است و از آنجا که پوشش آندایز به عنوان یک پوشش تبدیلی شناخته می‌شود این عنصر از آلومینیوم زیرلایه به پوشش منتقل شده و به کمک آنالیز EDX قابل تشخیص است.

<sup>1</sup> - Nyquist

<sup>2</sup> -Bode

می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که حضور ۰/۰۵ مولار پرمنگنات در محلول آندایز دانسیته جریان خوردگی را از  $0.223 \text{ mA/dm}^2$  به  $0.0411 \text{ mA/dm}^2$  کاهش داده است. این در حالی است که با پنج برابر کردن مقدار پرمنگنات پتاسیم در محلول آندایز (۰/۲۵ مولار) دانسیته جریان خوردگی پوشش حاصله بیش از ۱۵ برابر کاهش یافته و به مقدار ۰/۰۰۲۶۴ می‌رسد که بیانگر حدود ۹۹٪ بهبود مقاومت به خوردگی در مقایسه با پوشش ایجاد شده در عدم حضور ممانعت کننده در محلول آندایز است. علاوه بر این، افزایش غلظت پرمنگنات منجر افزایش پتانسیل خوردگی پوشش آندایز شده که خود شاهدهی بر عملکرد مثبت ممانعت کننده پرمنگنات پتاسیم در افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های آندایز است [۱۸].

جایگزینی ظرفیت خازنی مدار استفاده شده و میزان انحراف آن را از حالت ایده آل بیان می‌دارد. در مدل کردن نتایج، دو تابع برای CPE تعیین می‌شود که عبارتند از CPE-T که ماهیت ظرفیتی آن را نشان می‌دهد و CPE-P که بیانگر میزان انحراف آن از حالت ایده آل است [۱۹]. نتایج خوردگی بدست آمده از منحنی‌های نایکوئست در جدول ۲ گزارش شده است. مقاومت الکتریکی محلول خورنده در آزمون ( $R_s$ ) تقریباً در تمامی نتایج یکسان و در حدود  $15 \Omega \text{cm}^2$  بوده است. بنابراین این پارامتر از جدول ۲ حذف شده است. با توجه به منحنی‌های پلاریزاسیون نشان داده شده در شکل ۴ و نتایج حاصله از آن در جدول ۱، حضور پرمنگنات در حین فرآیند آندایز منجر به کاهش قابل توجه دانسیته جریان خوردگی و افزایش مقاومت به خوردگی پوشش آندایز



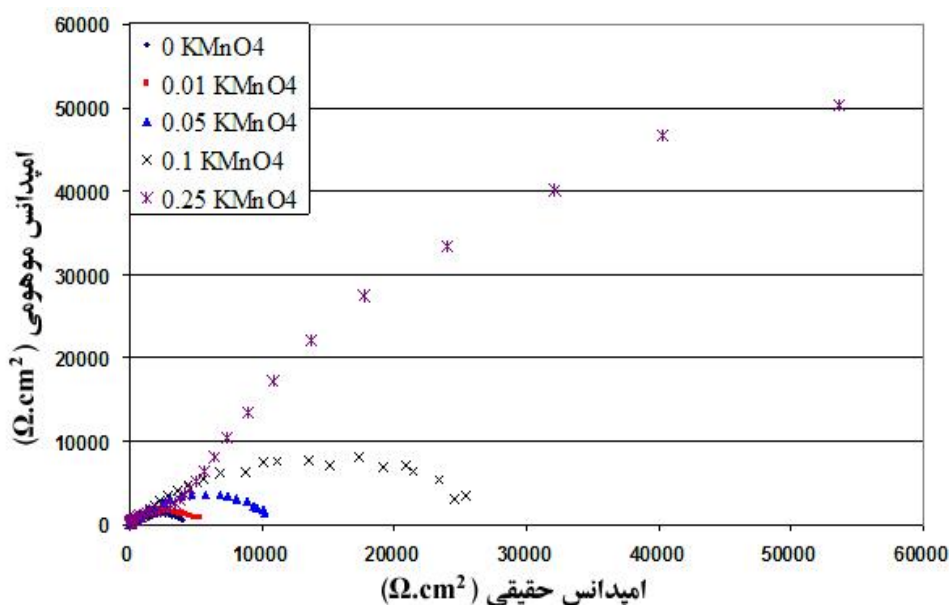
شکل ۴. منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های آندایز ایجاد شده در غلظت‌های مختلف پرمنگنات پتاسیم.

جدول ۱. پارامترهای خوردگی بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای پوشش‌های آندایز ایجاد شده در غلظت‌های مختلف پرمنگنات پتاسیم.

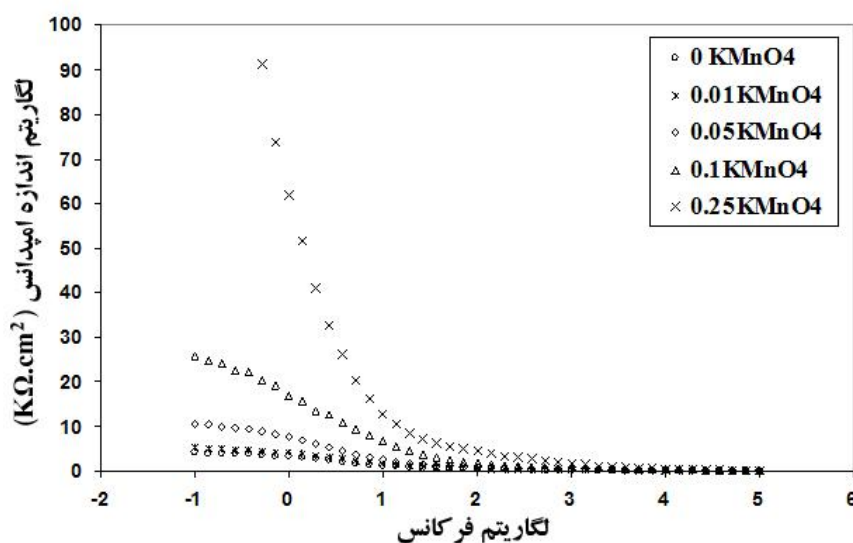
KMnO <sub>4</sub> Concentration	E <sub>Corr.</sub> (mV)	i <sub>Corr.</sub> (mA/dm <sup>2</sup> )	%P
۰ M	-۰/۶۳۳	۰/۲۲۳	
۰/۰۱ M	-۰/۵۸۷	۰/۱۲۳	%۴۵
۰/۰۵ M	-۰/۵۵۵	۰/۰۴۱۱	%۸۱
۰/۱ M	-۰/۵۴۳	۰/۰۱۳۴	%۹۴
۰/۲۵ M	-۰/۵۳۱	۰/۰۰۲۶۴	%۹۹

می‌دهد. بهبود مقاومت به خوردگی پوشش آندایز در اثر افزودن پرمنگنات پتاسیم به محلول آندایز را می‌توان به دلایلی از قبیل تغییر در ترکیب و افزایش مقدار منگنز در پوشش، تغییر در ضخامت پوشش و همچنین تغییر در مورفولوژی پوشش‌های آندایز نسبت داد. مقدار بالاتر منگنز در پوشش به عنوان یک اکسید کننده قوی، می‌تواند منجر به بهبود مقاومت به خوردگی پوشش شود، چرا که آنیون‌های پرمنگنات، ورود آنیون‌های مهاجم کلر به لایه محافظ را کاهش داده و به این ترتیب مقاومت به خوردگی آن را افزایش می‌دهد [17].

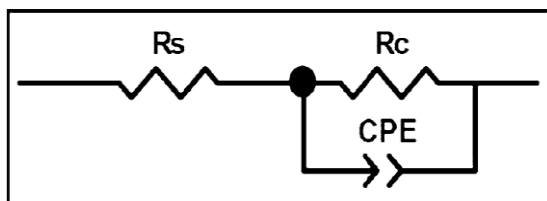
آنالیز نتایج آزمون‌های EIS پوشش‌های آندایز مختلف نتایج منحنی‌های پلاریزاسیون را تأیید می‌کند و نشان دهنده بهبود عملکرد خوردگی پوشش‌های آندایز در حضور پرمنگنات پتاسیم است. حضور 0/05 مولار پرمنگنات پتاسیم میزان مقاومت الکتریکی پوشش (Rc) را از  $4200 \Omega \text{cm}^2$  به  $11050 \Omega \text{cm}^2$  افزایش داده (حدود 62٪ بهبود) و با افزودن مقدار 0/25 مولار پرمنگنات پتاسیم به محلول اسید سولفوریک در حین فرآیند آندایز کردن مقدار مقاومت الکتریکی پوشش را تا  $153600 \Omega \text{cm}^2$  (بهبود 97٪) افزایش



شکل ۵- منحنی‌های نایکوئست پوشش‌های آندایز ایجاد شده در غلظت‌های مختلف پرمنگنات پتاسیم.



شکل ۶. منحنی‌های بد پوشش‌های آندایز ایجاد شده در غلظت‌های مختلف پرمنگنات پتاسیم.



شکل ۷. طرح واژه ای از مدار الکتریکی معادل مورد استفاده در مدل کردن نتایج EIS [۱۹].

### نتیجه گیری

در این پژوهش، تأثیر غلظت‌های مختلف پرمنگنات پتاسیم به عنوان یک بازدارنده خوردگی، بر مورفولوژی، ضخامت، ترکیب شیمیایی و مقاومت به خوردگی پوشش آندایز در محلول نمکی مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده، حضور یون پرمنگنات پتاسیم در محلول آندایز اندازه حفرات موجود در پوشش آندایز را کاهش و فشردگی این پوشش را افزایش می‌دهد که این تغییرات در غلظت‌های بالاتر پرمنگنات پتاسیم آشکارتر است. علاوه بر این، ضخامت پوشش آندایز تابعی از غلظت پرمنگنات پتاسیم در محلول آندایز بوده و با افزایش غلظت پرمنگنات پتاسیم افزایش می‌یابد. پرمنگنات پتاسیم تأثیر مثبتی بر عملکرد خوردگی پوشش آندایز داشته و افزایش غلظت آن در محلول آندایز منجر به بهبود مقاومت به خوردگی پوشش آندایز در محیط‌های نمکی می‌شود.

علاوه بر این، تغییر در ضخامت لایه مانع پوشش که می‌تواند با ظرفیت الکتریکی لایه محافظ تخمین زده شود، می‌تواند دلیل دیگری بر بهبود رفتار خوردگی پوشش‌های آندایز در حضور پرمنگنات پتاسیم است [۱۶]. ظرفیت الکتریکی لایه محافظ (CPE-T) تابعی است از ثابت دی الکتریک خلاء ( $\epsilon_0$ )، ثابت دی الکتریک اکسید آلومینیوم ( $\epsilon$ )، سطح الکتروود (S) و ضخامت لایه مانع ( $e_b$ )، که این تابعیت به شکل زیر است [۱۶]:

$$e_b = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot S / CPE - T$$

بنابراین کاهش میزان CPE-T با افزایش غلظت پرمنگنات می‌تواند به دلیل افزایش  $e_b$  یا کاهش  $\epsilon$  باشد که هر دو نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی پوشش آندایز هستند [۱۶]. همانگونه که مقایسه مورفولوژی پوشش‌های آندایز ایجاد شده در غلظت‌های مختلف پرمنگنات پتاسیم (شکل ۱) نشان داده است، افزودن پرمنگنات پتاسیم به الکترولیت فرآیند آندایز موجب کوچک شدن قطر حفرات موجود در پوشش شده و فشردگی پوشش را افزایش می‌دهد. این تغییر منجر به افزایش راندمان عملیات آب بندی شده و تراکم حاصله پس از عملیات آب بندی را افزایش می‌دهد. در نتیجه، پوشش‌های ایجاد شده در غلظت‌های بالاتر پرمنگنات پتاسیم، امکان ضعیف تری را برای نفوذ یون مهاجم کلر و دیگر عوامل خوردنده فراهم کرده و مقاومت به خوردگی پوشش را به شکل چشم گیری افزایش می‌دهد.

جدول ۲- پارامترهای خوردگی بدست آمده از منحنی‌های EIS برای پوشش‌های آندایز ایجاد شده در غلظت‌های مختلف پرمنگنات پتاسیم.

KMnO <sub>4</sub> Concentration	R <sub>C</sub> (Kohm cm <sup>2</sup> )	CPE-T (μF cm <sup>-2</sup> )	CPE-P (n)	Standard errors (%)
۰ M	۴/۲	۵۱/۷	۰/۶۸	۵/۵
۰/۰۱ M	۵/۶۱	۳۲/۴	۰/۶۶	۴/۳
۰/۰۵ M	۱۱/۰۵	۱۸/۱	۰/۷۳	۶
۰/۱ M	۲۶/۸۹	۹/۶	۰/۶۳	۴/۸
۰/۲۵ M	۱۵۳/۶	۲/۹	۰/۷۹	۶



## منابع

1. C. Vargel, M. Jacques, M.P. Schmidt, Corrosion of Aluminium, Elsevier Ltd (2004).
2. W. Pinc, S. Geng, M. O'Keefe, W. Fahrenholtz, T. O'Keefe, *Effects of acid and alkaline based surface preparations on spray deposited cerium based conversion coatings on Al 2024-T3*, Applied Surface Science, 255(2009)4061–4065.
3. D. Zhu, W. J. V. Ooij, *Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3*, Corrosion Science, 45(2003)2163–2175.
4. P. E. Hintze, L. M. Calle, *Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminum 2024-T3*, Electrochimica Acta, 51(2006)1761–1766.
5. X. Yu, C. Cao, *Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy*, Thin Solid Films, 423(2003)252–256.
6. R. L. Twite, G. P. Bierwagen, *Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys*, Progress in Organic Coatings, 33(1998)91–100.
7. A. S. Akhtar, K. C. Wong, K. A. R. Mitchell, *The effect of pH and role of Ni<sup>2+</sup> in zinc phosphating of 2024-Al alloy Part I: Macroscopic studies with XPS and SEM*, Applied Surface Science, 253(2006)493–501.
8. X. Li, X. Nie, L. Wang, D.O. Northwood, *Corrosion protection properties of anodic oxide coatings on an Al–Si alloy*, Surface and Coatings Technology, 200(2005)1994–2000.
9. Y. Liu, D. Sun, H. You, J. Shik Chung, *Corrosion resistance properties of organic–inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy*, Applied Surface Science, 246(2005)82–89.
10. J. Sinko, *Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings*, Progress in Organic Coatings, 42(2001)267–282.
11. D. Battocchi, A. M. Simoes, D. E. Tallman, G.P. Bierwagen, *Electrochemical behaviour of a Mg-rich primer in the protection of Al alloys*, Corrosion Science, 48(2006)1292–1306.
12. O. Zubillaga, F. J. Cano, I. Azkarate, I. S. Molchan, G.E. Thompson, A.M. Cabral, P.J. Morais, *Corrosion performance of anodic films containing polyaniline and TiO<sub>2</sub> nanoparticles on AA3105 aluminium alloy*, Surface and Coatings Technology, 202(2008)5936–5942.
13. M. G. Rubio, P. Ocón, A. C. Font, R. W. Smith, M. Curioni, G. E. Thompson, P. Skeldon, A. Lavía, I. García, *Influence of molybdate species on the tartaric acid/sulphuric acid anodic films grown on AA2024 T3 aerospace alloy*, Corrosion Science, 51(2009)2034–2042.
14. V. Moutarlier, M. P. Gigandet, B. Normand, J. Pagetti, *EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species*, Corrosion Science, 47(2005)937–951.
15. V. Moutarlier, S. Pelletier, F. Lallemand, M. P. Gigandet, Z. Mekhalif, *Characterisation of the anodic layers formed on 2024 aluminium alloy, in tetraborate electrolyte containing molybdate ions*, Applied Surface Science, 252(2005)1739–1746.
16. V. Moutarlier, M. P. Gigandet, J. Pagetti, L. Ricq, *Molybdate/sulfuric acid anodising of 2024-aluminium alloy: influence of inhibitor concentration on film growth and on corrosion resistance*, Surface and Coatings Technology, 173(2003)87–95.
17. V. Moutarlier, M. P. Gigandet, L. Ricq, J. Pagetti, *Electrochemical characterisation of anodic oxidation films formed in presence of corrosion inhibitors*, Applied Surface Science, 183(2001)1–9.
18. K. J. Lewis, J. Aklian, *Non-chromate corrosion inhibitors for aluminum alloys*, United States Patent 5951747.
19. R. Baboian, Corrosion test and standards, Copyright@2005 ASTM International, Printed in Balmore, MD.