

اصلاح شیمیایی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 برای بهبود مقاومت به خوردگی توسط پوشش تبدیلی دوست‌دار محیط زیست بر پایه‌ی عنصر خاکی کمیاب پراسئودیمیوم

مهسا ساکت بلگوری^۱، رضا امینی^۲، پونه کاردر^۳، مرتضی گنجایی ساری^۴

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

۲ استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

۳ استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

۴ استادیار، گروه پژوهشی نانو فناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران



چکیده

منیزیم دارای مزایای بسیاری است که موجب گسترش روزافزون استفاده از آن در صنایع مختلف از جمله هوافضا، الکترونیک، حمل و نقل و اتومبیل شده است. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های منیزیم، نسبت استحکام به وزن بالای آن می‌باشد. اما مقاومت به خوردگی نسبتاً ضعیف آن‌ها به‌ویژه در محیط‌های آب نمکی موجب محدود شدن استفاده از آن‌ها گردیده است. در این پژوهش، اصلاح شیمیایی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 به وسیله‌ی پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم بر برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم انجام شده است. نتیجه‌ی آزمون‌های شناسایی، واکنش این پوشش را با سطح منیزیم نشان می‌دهد. نتایج آزمون‌های ریخت شناسی نیز نشان می‌دهد که نانوذرات تجمع یافته‌ی پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم به صورت خوشه‌های کروی یکنواخت تشکیل شده است. نتایج آزمون خوردگی نشان داد که میزان جریان خوردگی (i_{corr}) در نمونه‌ی اصلاح شده تقریباً ۳ برابر کمتر شده است و همچنین پتانسیل خوردگی (E_{corr}) که مرتبط با سرعت آزاد شدن هیدروژن است، نیز به مقادیر مثبت‌تر (نجیب‌تر) رفته است. بنابراین مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم با اصلاح سطح با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم، افزایش یافته است.

تاریخ دریافت:

۹۷/۱۱/۰۳

تاریخ پذیرش:

۹۷/۱۱/۲۳

آلیاژ منیزیم AZ31، پوشش تبدیلی، عناصر خاکی کمیاب، پراسئودیمیوم، مقاومت به خوردگی

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

خوردگی در منیزیم و آلیاژهای آن از مهم‌ترین مباحث کاربردی در باره‌ی این فلز است. منیزیم یکی از سبک‌ترین فلزات با چگالی ۱/۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب و شبکه‌ی کریستالی شش وجهی می‌باشد. حدود ۲٪ از پوسته‌ی زمین از عنصر منیزیم تشکیل شده است و آب دریا نیز یکی از منابع تقریباً بی‌پایان آن می‌باشد. این عنصر در سال ۱۸۰۸ کشف شده است اما تا سال ۱۹۲۰ تنها کاربرد آزمایشگاهی داشت و در سال‌های بعد با شناخته‌شدن روش‌های ذوب و تصفیه، آلیاژهای ریختگی آن گسترش و توسعه یافت.

در واقع تمام آلیاژهای تجاری منیزیم که در ایالات متحده‌ی آمریکا تولید می‌شود، شامل آلومینیوم (۳ تا ۱۳ درصد) و منگنز (۰/۱ تا ۰/۴ درصد) می‌باشد. بسیاری نیز شامل زینک (۰/۵ تا ۳ درصد) هستند و همچنین بعضی از آن‌ها به وسیله عملیات حرارتی سختکاری شده‌اند. نام‌گذاری برای آلیاژهای منیزیم برخلاف نام‌گذاری فولاد و آلیاژهای آلومینیوم دارای استاندارد خاصی نمی‌باشد؛ بنابراین اکثر تولیدکنندگان از یک یا دو حرف، دو یا سه عدد و یک پسوند برای مشخص کردن آلیاژ استفاده می‌کنند؛ بنابراین اسامی آلیاژهای منیزیم معمولاً با دو (یا یک) حرف که در ادامه‌ی آن دو (یا سه) عدد آمده است مشخص می‌شود. حروف نشان دهنده‌ی المان‌های اصلی آلیاژ هستند (A: آلومینیوم، Z: زینک، M: منگنز، S: سیلیکون). اعداد نشان دهنده‌ی درصد نامی ترکیبات اصلی است. برای مثال AZ31 یک آلیاژ منیزیم با ۳ درصد جرمی آلومینیوم و ۱ درصد جرمی زینک است. ترکیبات دقیق مربوط به هر آلیاژ را باید از استانداردها بدست آورد. تمامی آلیاژها برای بیش از یک فرم محصول استفاده می‌شوند، ولی آلیاژهای AZ31، AZ61 و AZ80 برای زمان‌هایی که استحکام بیشتری مورد نیاز است استفاده می‌شود.

مهم‌ترین مزیت و خاصیت منیزیم که موجب گسترش روزافزون استفاده از آن در صنایع مختلف از جمله هوافضا، الکترونیک، حمل و نقل و اتومبیل شده است، نسبت استحکام به وزن بالای آن می‌باشد. اما مقاومت به خوردگی نسبتاً ضعیف آن‌ها به‌ویژه در محیط‌های آب نمکی موجب محدود شدن استفاده از آن‌ها گردیده است. حضور ناخالصی‌های فلزات سنگین و نجیب مثل آهن، نیکل و مس مؤثرترین عامل در کاهش مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم می‌باشد که ناخالصی آهن مهم‌ترین است و به مانند کاتالیزوری، تسریع کننده‌ی واکنش احیا می‌باشد [۱].

به همین منظور استفاده از پوشش‌های تبدیلی برای افزایش میزان مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم از اهمیت ویژه‌ی برخوردار است [۲]. پوشش‌های تبدیلی به فیلم‌های چسبنده، غیر محلول و آمورف یا کریستالی که به وسیله‌ی واکنش الکتروشیمیایی بین سطح فلز و محلول تشکیل می‌گردند، گفته می‌شود. این پوشش‌ها به منظور آماده‌سازی سطوح فلزی که منجر به افزایش میزان مقاومت به خوردگی این سطوح می‌شود، به کار می‌روند. اولین پوشش‌های تبدیلی

مورد استفاده بر پایه‌ی فسفات‌ها و کرومات‌ها بود که مقاومت به خوردگی مناسبی را از خود نشان دادند، اما به دلیل وجود مشکلات موجود در این دو پوشش محققان به دنبال جایگزینی برای آن‌ها می‌باشند، از جمله این مشکلات برای پوشش تبدیلی بر پایه‌ی فسفات‌ها می‌توان به این موارد اشاره کرد: سازگاری کم با محیط زیست، مشکلات تولید لجن محلول فسفات‌ها و دمای بالای اعمال این پوشش، اما درحالت پوشش کرومات‌ها می‌توان به سمی بودن و سرطانزایی آن اشاره نمود [۳-۴].

در سال‌های اخیر، برای افزایش مقاومت خوردگی از پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی عناصر کمیاب خاکی استفاده می‌شود. عناصر کمیاب خاکی نظیر لانتانیم، سریوم، پراسئودیمیم و... که زیست سازگارند و برای محیط زیست ایجاد سمیت و آلودگی ندارد. این عناصر برخلاف نامشان در زمین بسیار فراوان اند (به جز پروتیم و عنصرهای پرتوزا) برای نمونه سریوم ۲۵-امین عنصر فراوان است که غلظت آن ppm ۶۸ است (همانند مس). این عناصر به دلیل ویژگی‌های زمین شیمی در زمین بسیار پراکنده‌اند و در یک جا به اندازه‌ی کافی متمرکز نیستند. در نتیجه جستجو و بهره‌برداری از آن‌ها بسیار هزینه‌بر است. رسوب‌هایی از آن‌ها که بهره‌برداری از آن اقتصادی باشد را کانی خاک کمیاب می‌نامند.

در سال ۲۰۰۶، سانگ و همکاران پوشش تبدیلی بر پایه‌ی سریوم روی آلیاژ منیزیم تحقیق کردند و با آزمون‌های مختلف به بهبود مقاومت خوردگی، نسبت به آلیاژ منیزیم بدون پوشش پی بردند [۵]. هان و همکاران در سال ۲۰۱۶، سه سطح آلیاژ منیزیم AZ91 با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی ایتیریم و فسفات‌ها و بدون پوشش را مقایسه کردند و مشاهده شد که سطح آلیاژ منیزیم با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی ایتیریم دارای جریان خوردگی کمتر و همچنین پتانسیل خوردگی مثبت‌تر شده است [۶].

پراسئودیمیم یکی از فراوان‌ترین عناصر کمیاب خاکی زمین است. پراسئودیمیم یک فلز خاکستری رنگ کمیاب خاکی از لانتانیدهاست که نرم و انعطاف‌پذیر است. اگرچه پراسئودیمیم نسبت به سایر فلزات کمیاب خاکی نسبت به خوردگی در هوا مقاوم‌تر است اما در معرض هوا یک پوشش اکسید سبز رنگ تولید می‌کند. پراسئودیمیم هم مانند تمام عناصر کمیاب دارای سمیت کم و متوسط است. پراسئودیمیم در صنایع مختلفی نظیر ساخت آهنربای دائمی، موتور ژنراتور و توربین و همچنین به عنوان آلیاژ برای منیزیم برای موتور هواپیما کاربرد دارد. از این عنصر هم مانند سایر عناصر کمیاب خاکی به دلیل فراوانی مناسب و سمیت نسبتاً کم در سایر صنایع استفاده می‌شود [۷].

در سال ۲۰۱۸، رمضان‌زاده و همکاران، اثر اصلاح سطح فولاد با نانوفیلم اکسید پراسئودیمیم را بر عملکرد ضد خوردگی اپوکسی بررسی کردند. نتایج حاصل نشان داد که یک فیلم نانواکسید پراسئودیمیم به‌صورت یکنواخت و بدون ترک سطح فولاد را پوشش داد و همچنین افزایش زبری و انرژی آزاد سطح ایجاد شد. ترکیبات Pr_2O_3 و PrO_2

تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم، از آزمون پراکنش انرژی پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه Pert ProX شرکت Panalytical استفاده شد. ارزیابی اولیه‌ی ریخت‌شناسی سطح و ساختار رسوب تشکیل شده روی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 اصلاح‌شده با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با دستگاه LEO با انرژی ولتاژ شتابی ۱۰ کیلوولت انجام شد. برای این آزمون نمونه‌های با ابعاد ۱*۱ سانتی‌متر مربع آلیاژ منیزیم AZ31 اصلاح‌شده، توسط یک لایه‌ی رسانا پوشانده شدند و آزمون انجام شد. برای بررسی دقیق با رزولوشن بالا، ریخت‌شناسی سطح و ساختار رسوب تشکیل شده روی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 اصلاح‌شده با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با دستگاه MIRA3- TES- CAN با انرژی ولتاژ شتابی ۱۵ کیلوولت استفاده شده است. آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) توسط دستگاه Nanosurf easy Scan برای اندازه‌گیری میزان زبری سطح آلیاژ منیزیم AZ31 اصلاح شده توسط رسوب نانوذرات پوشش تبدیلی پراسئودیمیوم انجام شد. جهت دستیابی به میزان آبدوست یا آب‌گریزی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 اصلاح‌شده توسط رسوب نانوذرات پوشش تبدیلی پراسئودیمیوم و اصلاح‌شده، از آزمون زاویه‌ی تماس با دستگاه Plus 15 OCA type system استفاده شد.

برای بررسی رفتار مقاومت به خوردگی از آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه Ivium compact stat با آهنگ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه با محدودی پتانسیل ۴۰۰ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم انجام شد.

۳) نتایج

۳(۱) شناسایی عناصر موجود در پوشش تبدیلی

نتایج گروه‌های عاملی موجود در سطح اصلاح شده آلیاژ منیزیم AZ31 توسط پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم با استفاده از آزمون اسپکتروفتومتری تبدیل فوریه (FTIR) در شکل ۱ آورده شده است. بر این اساس نوارهای جذبی به ترتیب (۳۴۲۸/۷۳)، (۲۹۲۲/۴۱)، (۱۴۸۴/۱۱)، (۱۴۱۰/۹۵)، (۱۰۶۶/۶۰)، (۸۵۲/۱۲)، (۶۰۹/۳۹)، به ترتیب نشان دهنده‌ی پیوند کششی O-H (پیوند هیدروژنی) مربوط به $Mg(OH)_2$ و $PrOH$ و $Pr(OH)_3$ ، پیوند خمشی ارتعاشی آلهیدی ضعیف و CHO ، Pr_2O_3 ، PrO_2 ، MgO است که حضور این پیوندها، واکنش این پوشش را با سطح منیزیم نشان می‌دهد.

برای شناسایی فاز و تعیین مشخصات و خصوصیات سطح اصلاح شده‌ی آلیاژ منیزیم توسط پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم، از آزمون XRD استفاده شد. نمونه آنالیز XRD معمولاً به صورت پودری و در حدود ۳-۵ گرم می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شد، زاویه‌ی $31/41$ مربوط به $Mg(OH)_2$ و زاویه‌ی $32/60$ ، $33/66$ و $34/80$ مربوط به فاز Mg و $37/04$ و $37/07$ برای فازهای Pr_2O_3

بر روی سطح رسوب کردند و منجر به افزایش مقاومت به خوردگی و چسبندگی و کاهش جداشدگی کاتدی بعد از اعمال پوشش اپوکسی شد [۸].

در این پژوهش، اصلاح شیمیایی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 به وسیله‌ی پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم بر برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم انجام شده است. برای شناسایی ایجاد پوشش تبدیلی بر روی زمینه‌ی منیزیم، از طیف‌سنجی پراکنش انرژی پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده گردید. برای بررسی تغییرات میزان آبدوستی، بعد از اعمال پوشش تبدیلی، آزمون زاویه‌ی تماس و برای بررسی رفتار مقاومت به خوردگی از آزمون پلاریزاسیون استفاده شد.

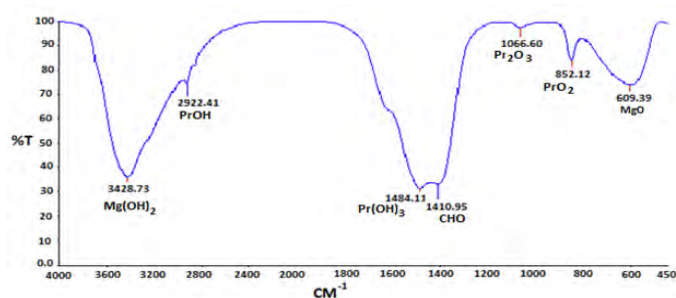
۲) بخش تجربی

برای تهیه‌ی محلول شیمیایی پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم بر زمینه‌ی آلیاژ منیزیم AZ31، از پراسئودیمیوم نیترات $Pr(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ، هیدروژن پروکساید (H_2O_2)، سود ۱۰٪ ($NaOH$)، اسیدکلریدریک (HCl)، ساخت شرکت Merck آلمان استفاده شد. قطعه‌های آلیاژ منیزیم AZ31 با ابعاد $25 \times 25 \times 5$ میلی‌متر مکعب با ترکیب شیمیایی ۳٪ آلومینیوم، ۱٪ روی، ۰/۳۰۷٪ منگنز، ۰/۳۰۲٪ آهن، ۹۵٪ منیزیم از صنایع دفاع ایران تهیه شده است. جهت آماده‌سازی مکانیکی، نمونه‌های منیزیم با کاغذ کاربید سیلیسیم با مش بندی ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ سمباده زده شدند و با آب بدون یون شستشو و سپس نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در استون چربی‌زدایی شدند و در مرحله‌ی آخر با آب بدون یون شستشو گردیدند. نمونه‌های آماده‌سازی شده با استفاده از گیره‌ی فلزی یا پنس در محلول پوشش تبدیلی قرار داده شدند (تمام مراحل در دمای ۲۵ درجه انجام شد). برای تهیه‌ی محلول شیمیایی پوشش تبدیلی از ۱۱/۳ گرم بر لیتر اسید کلریدریک HCl (تهیه شده از شرکت Merck)، ۲/۵ گرم بر لیتر هیدروژن پروکساید (H_2O_2 تهیه شده از شرکت Merck)، ۲٪ وزنی پراسئودیمیوم نیترات $Pr(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (تهیه شده از شرکت Merck) و یک لیتر آب مقطر استفاده شد و نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در محلول شیمیایی پوشش تبدیلی غوطه‌ور شدند. از سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک به عنوان تنظیم کننده‌ی pH استفاده شده است (در مراحل مختلف از مگنت و همزن مغناطیسی برای اختلاط استفاده شد).

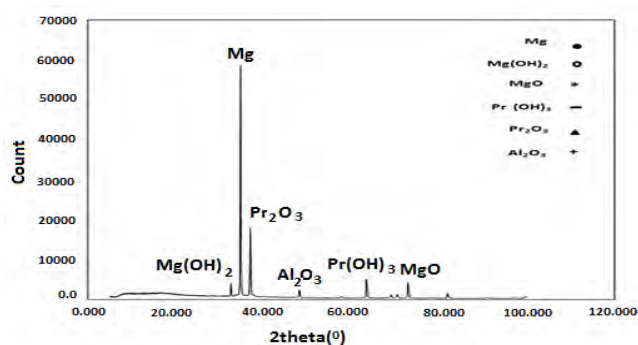
از آزمون اسپکتروفتومتری تبدیل فوریه (FTIR)، برای شناسایی ساختار شیمیایی نانوفیلم پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم تشکیل شده بر سطح آلیاژ منیزیم AZ31 توسط دستگاه spectrum one در محدوده اعداد موجی $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شده است. برای انجام این آزمون پوشش تبدیلی روی سطح منیزیم تراشیده شد و آزمون انجام می‌شود. برای شناسایی فاز و تعیین مشخصات و خصوصیات سطح اصلاح شده‌ی آلیاژ منیزیم AZ31 توسط پوشش

صیقلی بودن و عاری از هرگونه زنگ زدگی بر روی سطح منیزیم می‌باشد. همچنین هیچ خراش و سایش با خطوط روشن ناشی از ترک خوردگی حتی به صورت میکروتُرک و اشاعه و پیش‌روی آن ترک بر روی فیلم وجود ندارد و تأییدی بر حضور یکنواخت پوشش بر روی سطح منیزیم است. اندازه این نانوذرات حدوداً ۱۵۰ نانومتر است و می‌توان ضخامت این پوشش تبدیلی را ۳۶۹ نانومتر تخمین زد. عدم حضور ترک و سایش یا حباب و حفره حتی شکستگی در نانوذرات بر روی فیلم تبدیلی نشان‌دهنده‌ی عدم هرگونه خوردگی بر سطح می‌باشد، که این موضوع نشان می‌دهد که نانوذرات به درستی و پیوسته تشکیل شده‌اند و تخریبی ناشی از خوردگی وجود ندارد [۹].

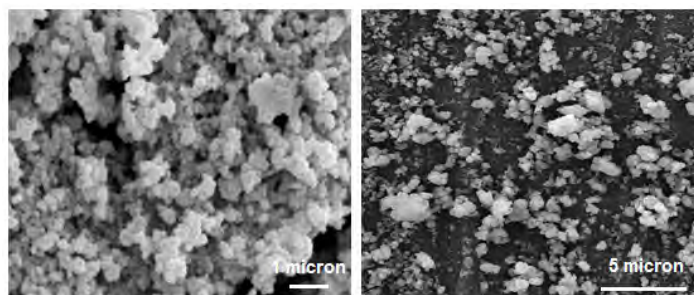
همچنین در بزرگ‌نمایی ۱۰ هزار برابر آزمون EDS انجام شده که نتیجه‌ی آن در جدول ۱ آورده شده است. در عمل دو مشخصه از پرتو ایکس ساطع شده از سطح نمونه قابل اندازه‌گیری است:



شکل ۱: نتایج آزمون FTIR موجود در سطح اصلاح شده آلیاژ منیزیم AZ31 توسط پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیم



شکل ۲: الگوی آزمون XRD برای سطح اصلاح شده‌ی آلیاژ منیزیم AZ31 توسط پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیم



شکل ۳: تصاویر SEM و Fe-SEM سطح منیزیم AZ31 اصلاح شده با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیم

و زاویه‌ی ۶۳/۵۴ مربوط به Pr(OH)_3 و زاویه‌ی ۴۸/۲۵ مربوط به Al_2O_3 و زاویه‌ی ۷۲/۹۸ مربوط به حضور MgO می‌باشد. همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، پوشش تبدیلی بر روی سطح منیزیم به شکل نانوذرات تشکیل شده است و در برخورد پراش اشعه‌ی ایکس موقعیتشان به وضوح مشخص گردید.

۲(۳) بررسی ریخت‌شناسی

برای بررسی میکروساختار و ریخت‌شناسی پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیم بر سطح آلیاژ منیزیم از آزمون SEM و Fe-SEM استفاده شده است. نتایج این آزمون در شکل ۳ نشان می‌دهد که نانوذرات تجمع یافته‌ی پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیم به صورت خوشه‌های کروی یکنواخت تشکیل شده است و بر روی این فیلم یکنواخت هیچ اثری از حضور حفره‌های تیره همراه با هاله‌ی سفید ناشی از چربی یا آلودگی سطح وجود ندارد و تأییدی بر

بر پایه پراسئودمیوم است، چون پوشش از طریق مشارکت مستقیم فلز پایه ایجاد شده سبب افزایش زبری سطح منیزیم شده است.

۳(۳) بررسی زاویه تماس

در این آزمون یک قطره آب بر روی سطح اصلاح نشده و سطح منیزیم اصلاح شده ریخته و اندازه‌گیری زاویه تماس قطره و آب توسط دستگاه تصویربرداری شد. همان‌طور که می‌دانیم، هرچه زاویه تماس به صفر نزدیک باشد، خاصیت آبدوستی (تر شوندگی) افزایش و هرچه زاویه تماس به 180° نزدیک باشد، آب‌گریزی افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۶ مقدار زاویه تماس برای سطح اصلاح شده $36/39^\circ$ و برای سطح بدون اصلاح $68/65^\circ$ اندازه‌گیری شده است. نتایج شکل ۵ نشان می‌دهد که اصلاح سطح آلیاژ منیزیم توسط پوشش تبدیلی بر پایه پراسئودمیوم سبب افزایش میزان قطبیت و آبدوستی نسبت به سطح بدون اصلاح می‌شود. حضور پوشش تبدیلی سبب تغییر خواص سطح ماده با درون آن می‌شود زیرا اتم‌ها و ملکول‌هایی که در مجاورت سطح ماده قرار می‌گیرند با نسبت به اتم‌های درون ماده پیوندهای کمتری دارند و از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدارتر هستند، این ناپایداری موجب افزایش انرژی ماده می‌شوند. در نتیجه در ابعاد نانو نسبت سطح به حجم ماده افزایش پیدا می‌کند و باعث ایجاد حفره در سطح می‌شود که سبب بالا رفتن انرژی سطح می‌شود [۶].

۴(۳) بررسی مقاومت به خوردگی

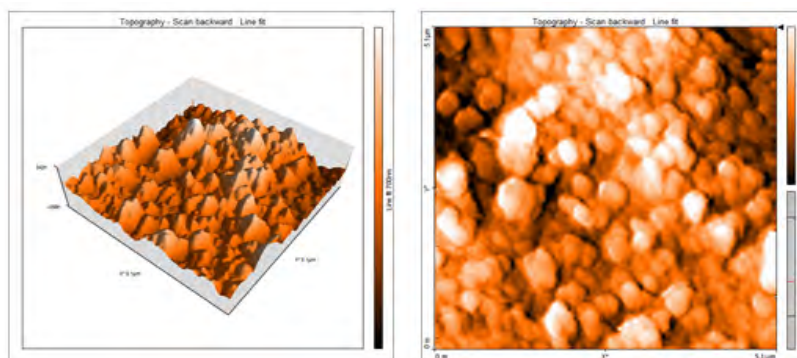
آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در حالت کاتدی پلاریزه شده انجام شد چون پلاریزاسیون کاتدی از شکسته شدن لایه‌ی غیرفعال تشکیل شده در سطح جلوگیری می‌کند. برای بررسی عملکرد حفاظت از خوردگی نمونه‌های اصلاح شده با پراسئودمیوم و بدون اصلاح، در ابعاد 1 سانتی‌متر مربع در معرض محلول نمک $3/5\%$ در مدت یک ساعت قرار گرفتند. این آزمون با سرعت پویش $0/1$ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. شیب

طول موج و انرژی. اندازه‌گیری این دو ویژگی، امکان تشخیص عناصر موجود در نمونه و انجام تجزیه و تحلیل کیفی را فراهم می‌کند؛ همچنین اندازه‌گیری تعداد ثبت هر نوع پرتو رسیده (از نظر طول موج و انرژی) در واحد زمان برای برآورد مقدار و حضور عناصر موجود در پوشش تبدیلی بر سطح آلیاژ منیزیم را به صورت کمی اندازه‌گیری می‌نماید. برای هر شدت جریان معین (معادل هر انرژی معین پرتو ایکس)، یک معادل بر روی یک محور (X) از صفر تا صدکیلو الکترون‌ولت (معادل با بیشینه‌ی قدرت تهییج در میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده) در نظر گرفته می‌شود و افزایش تعدد شدت جریان معین (پرتو ایکس با انرژی معین) منجر به شکل‌گیری پیک‌هایی شده است که ارتفاع آن با مقدار عنصر نسبت مستقیم دارد. براساس ارتفاع پیک‌ها درصد هر یک از عناصر در جدول ۱ آورده شده است. همان‌گونه که در جدول ۱ نشان داده شده که پوشش تبدیلی بر پایه پراسئودمیوم بر سطح منیزیم تشکیل شده است [۱۰].

تصاویر سه بعدی شکل ۴ توزیع یکنواختی از مخروط‌های کوچکی که همان فرورفتگی و برجستگی ناشی از افزایش میزان زبری سطح اصلاح‌شده است را با استفاده از آزمون AFM نشان می‌دهد. نمونه‌ها به صورت فیلم نازک در ابعاد 1×1 سانتی‌متر مربع تهیه شدند. همان‌طور که می‌دانیم، پوشش تبدیلی از واکنش بین لایه‌های اتمی سطح فلزات با آنیون‌هایی از یک واسط مناسب بر روی سطح فلز تشکیل می‌شود که عموماً سبب تغییر ماهیت سطح فلز شده و مسیر نفوذ الکترولیت را مسدود می‌کند. در این پژوهش فلز زمینه منیزیم و محلول شیمیایی عامل ایجاد پوشش تبدیلی

جدول ۱: نتایج کمی آزمون EDS

| عناصر | شدت | کیلو الکترون ولت |
|-------|--------|------------------|
| O | ۱۸۱/۳ | ۰/۵۴۰ |
| Pr | ۱۲۹/۸ | ۵۰۰۵۰ |
| Zn | ۵۰ | ۸/۶۵۰ |
| Mg | ۲۹۷۸/۸ | ۱/۲۸۰ |
| Al | ۶۱/۹ | ۲/۸۸۳ |

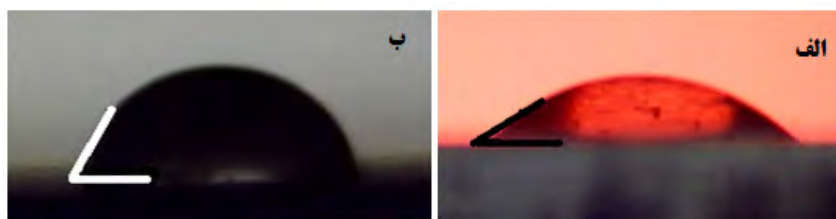


شکل ۴: تصاویر سه بعدی آزمون AFM بر سطح اصلاح شده آلیاژ منیزیم

دارد، پتانسیل برگشت‌پذیر در غلظت مناسب یون‌های منیزیم در محلول نمک، سبب منفی‌ترین پتانسیل شده است. همچنین خوردگی فلزات می‌تواند تحت تاثیر فیلم اکسید شده بر روی سطحش باشد که ای موضوع هم به پتانسیل الکتروود استاندارد مربوط است. در پتانسیل استاندارد فیلم اکسید تشکیل شد اما فیلم اکسید محافظ به دلایل زیر، در این پتانسیل شکل نمی‌گیرد [۱۱-۱۲].

- امکان انحلال فیلم اکسید در محلول
- از نظر سینتیکی فیلم اکسیدی نیاز به پتانسیلی دارد که در سرعت قابل توجهی شکل بگیرد
- ناپایداری فیلم اکسیدی در محلول خورنده حاوی یون‌های کلرید پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیم، انحلال سطح منیزیم در مناطق آندی را کاهش داده است و همین امر سبب افت شاخه آندی در شکل ۶ است. در حالی که شیب کاتدی افت محسوسی نشان نمی‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ و جدول ۲ مشاهده می‌شود، میزان جریان خوردگی (i_{corr}) در نمونه اصلاح شده تقریباً ۳ برابر کمتر شده است و همچنین پتانسیل خوردگی (E_{corr}) که مرتبط با سرعت آزاد شدن هیدروژن است، نیز به مقادیر مثبت‌تر (نجیب‌تر)

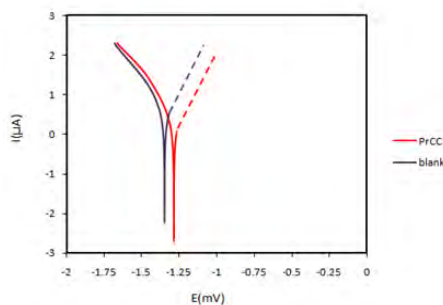
کاتدی یون‌های هیدروژن و مولکول‌های اکسیژن روی سطح فلز جذب می‌شوند تا واکنش انجام شود و انتقال یون‌ها از طریق محلول به سطح مشترک فلز/محلول از طریق نفوذ و انتشار اتفاق می‌افتد (تکامل احیای هیدروژن از طریق احیای آب). شیب آندی نشان دهنده انحلال نمونه است. اکسید به تدریج بر سطح نمونه‌ها به صورت فیلم نازک تشکیل شده و انتقال یون‌های فلزی از طریق این اکسید فلزی بسیار آهسته است و بنابراین جریان نیز کمتر شده است. برای فلزات مختلف، منحنی پلاریزاسیون کاتدی برای احیای یون‌های هیدروژن و یا مولکول‌های اکسیژن تغییرات چندانی ندارد و پتانسیل برگشت‌پذیر برای این واکنش‌ها تغییر ندارد اما تغییرات جریان و شیب تافل پلاریزاسیون دستخوش تغییرات زیادی می‌شود. به هر حال، منحنی پلاریزاسیون آندی بسیار وابسته به ماهیت فلز زمینه منیزیم AZ31 است؛ تمایل منیزیم برای یون‌هایش در محلول نمک مرتبط با پتانسیل الکتروود استاندارد واکنش منیزیم/یون منیزیم که نشان‌دهنده نیروی محرکه ترمودینامیکی برای واکنش انحلال است. می‌دانیم که هرچه پتانسیل الکتروود استاندارد منفی‌تر باشد (که در مورد آلیاژ مورد استفاده حدوداً داری ۹۵ درصد منیزیم است) تمایل بیشتری به تشکیل یون‌های فلزی



شکل ۵: تصاویر زاویه تماس (الف) سطح اصلاح شده آلیاژ منیزیم (ب) سطح بدون اصلاح آلیاژ منیزیم

جدول ۲: نتایج آزمون پلاریزاسیون

| متغیرها | نمونه‌ی اصلاح نشده | نمونه‌ی اصلاح شده |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| E_{corr} (V) | -1/3481 | -1/2854 |
| i_{corr} (A) | $9/17 \times 10^{-7}$ | $2/91 \times 10^{-7}$ |
| R_p (Ohm) | $1/18 \times 10^{12}$ | $2/17 \times 10^{12}$ |
| ba (V/dec) | ۰/۰۵۳ | ۰/۰۲۹ |
| bc (V/dec) | ۰/۰۴۷ | ۰/۰۳ |
| C_{Rate} (mm/y) | ۰/۰۰۲۹۹۹ | ۰/۰۰۰۹۵۱ |



شکل ۶: نمودار پلاریزاسیون مربوط به یک ساعت غوطه‌وری در محلول نمک ۳/۵ درصد

۵ مراجع

- [1] G. L. Song, A. Atrens, Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys, Wiley online library, 1999.
- [2] D. Zhu, W.J. van Ooij, Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3. *Corr. Sci.* 45(2003), 2163-2175.
- [3] H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sarabi, A.A. Sabbagh, Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study, *Surf. Coat. Tech.* 206(2012), 4132-4139.
- [4] H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sarabi, R. Mohammad Hosseini, A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating, *Prog. Org. Coat.* 77(2014), 322-330.
- [5] A.L. Rudd, C.B. Breslin, F. Mansfield, The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium. *Corr. Sci.* 42(2000), 275-288.
- [6] B. Han, D. Gu, Y. Yang, L. Fang, G. Peng, C. Yang, Preparation and Phosphating of Yttrium-Based Chemical Conversion Coatings on AZ91D Magnesium Alloy for Corrosion Protection. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11(2016), 10779-10794.
- [7] S.S. Jamali, S.E. Moulton, D.E. Tallman, M. Forsyth, J. Weber, Corrosion protection afforded by praseodymium conversion film on Mg alloy AZNd in simulated biological fluid studied by scanning electrochemical microscopy. *J. Electroanal. Chem.* 739(2015), 211-217.
- [8] M. Ramezanzadeh, Z. Sanaei, B. Ramezanzadeh, The influence of steel surface treatment by a novel eco-friendly praseodymium oxide nanofilm on the adhesion and corrosion protection properties of a fusion-bonded epoxy powder coating. *Ind. Engin. Chemis.* 62(2018), 427-435.
- [9] M.F. Montemor, A.M. Simes, M.J. Carmezim, Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection. *Appl. Surf. Sci.* 253(2007), 6922-6931.
- [10] E. Saei, B. Ramezanzadeh, R. Amini, M. Salami Kalajahi, Effects of combined organic and inorganic corrosion inhibitors on the nanostructure cerium based conversion coating performance on AZ31 magnesium alloy: Morphological and corrosion studies. *Corr. Sic.* 127(2017), 186-200.
- [11] D. Guergova, E. Stoyanova, D. Stoychev, I. Avramova, P. Stefanov, Self-healing effect of ceria electrodeposited thin films on stainless steel in aggressive 0.5 mol/L NaCl aqueous solution. *J. Rare. Earths.* 33(2015), 1212-1227.
- [12] T. Yousefi, A. N. Golikand, M. H. Mashhadizadeh, Synthesis and characterization of cerium oxide nano-particles in chloride bath: Effect of the H₂O₂ concentration and bath temperature on morphology, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 16(2013), 1943-1948.

رفته است. بنابراین اصلاح سطح منیزیم AZ31 با پوشش تبدیلی بر پایه پراسئودمیوم سبب بهبود مقاومت پوشش و کاهش سرعت خوردگی در مقایسه با سطح اصلاح نشده می شود. به طور کلی، پوشش تبدیلی بر پایه پراسئودمیوم مسیر نفوذ عوامل خوردنده‌ای که از طریق محلول نمک ۳/۵ درصد برای تخریب زیرلایه فلزی منیزیم را مسدود می کند و چون عموماً این نوع پوشش‌ها عایق هستند میزان به وجود آمدن OH- کمتر شده و این موضوع سبب جدایش کمتری و در نهایت مقاومت خوردگی بالاتر می شود. بنابراین پوشش تبدیلی پراسئودمیوم نسبت به آلیاژ منیزیم AZ31 بدون پوشش تبدیلی مقاومت به خوردگی بهتری دارد. چون آلیاژ منیزیم AZ31 بدون پوشش، در معرض محلول نمک لایه‌ی اکسیدی و هیدروکسیدی ناپایدار و غیرمقاوم ایجاد می کند که مقاومت به خوردگی بسیار کمی دارد، و حضور عوامل خوردنده موجود در الکترولیت محلول نمک و نفوذ در لایه‌های اکسیدی و هیدروکسیدی سبب تخریب سریع و مقاومت کم آن می شود.

۴ نتیجه گیری

در این پژوهش، اصلاح شیمیایی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 به وسیله‌ی پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودمیوم برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم انجام شده است. طیف‌سنجی پراکنش انرژی پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، ایجاد پوشش تبدیلی بر روی زمینه‌ی منیزیم را نشان داده است. بررسی آزمون زاویه‌ی تماس نشان داد که اصلاح سطح آلیاژ منیزیم توسط پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودمیوم سبب افزایش میزان قطبیت و آبدوستی نسبت به سطح بدون اصلاح شد. نتایج پلاریزاسیون نیز اثبات نمود که اصلاح سطح منیزیم با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودمیوم، سبب بهبود مقاومت پوشش و کم شدن سرعت خوردگی در مقایسه با سطح اصلاح نشده می شود.