

بررسی ویژگی‌های ضد خوردگی پوشش پلی‌یورتان بر روی زمینه‌ی منیزیمی AZ31 از راه اصلاح

شیمیایی سطح با نانو-پوشش تبدیلی بر پایه‌ی 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 نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۰۹/۳۰

تاریخ پذیرش:

۹۷/۱۱/۱۷

چکیده

در این پژوهش به بررسی اثر اصلاح شیمیایی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 به وسیله نانو ساختار پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم بر عملکرد ضد خوردگی پوشش پلی‌یورتان پرداخته شده است. سپس تاثیر متغیرهای مختلف بر محافظت خوردگی با آزمون‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی شد و نتایج بهینه‌ی هر متغیر به دست آمد. نتیجه‌ی آزمون‌های شناسایی، واکنش این پوشش را با سطح منیزیم نشان می‌دهد. خواص ضد خوردگی پوشش پلی‌یورتان اعمال شده بر روی سطح منیزیم اصلاح شده توسط پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم و اصلاح نشده توسط آزمون‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و چسبندگی (Pull-Off) بررسی شده است. نتایج EIS در ساعت‌های اولیه غوطه‌وری در الکترولیت (محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم) نشان دادند که مقاومت امپدانس و پیشینه‌ی زاویه فاز برای سطح اصلاح شده $150000 \Omega \text{ cm}^2$ و 80° - و سطح اصلاح نشده $100000 \Omega \text{ cm}^2$ و 70° - است. به تدریج با نفوذ عوامل خورنده مانند Cl⁻ و OH⁻ و کاهش عامل سدکنندگی پوشش، مقاومت آن کاهش یافته و آثار تاول زدگی و لایه شدگی در پوشش مشاهده می‌شود و در نهایت پس از گذشت ۲۴۰ ساعت قرارگیری در معرض الکترولیت با رسیدن عوامل خورنده به سطح زمینه منیزیم سبب جدایش کامل پوشش و آثار خوردگی بر سطح نمایان می‌شود. با توجه به نتایج آزمون‌ها، بهبود مقاومت به خوردگی و افزایش چسبندگی با آماده‌سازی توسط پوشش تبدیلی بر روی سطح منیزیم، مشاهده گردید.

آلیاژ منیزیم AZ31، عناصر کمیاب خاکی، پوشش تبدیلی، پراسئودیمیوم

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

منیزیم در جدول الکتروشیمیایی (emf) جزء عناصر فعال می‌باشد و به همین دلیل در برابر هوا و سایر عوامل خورنده به سرعت دچار خوردگی می‌شود. بنابراین برای افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم از انواع پوشش‌ها با روش‌های مختلف اعمال می‌توان استفاده نمود. به عنوان مثال از روش فرایند رسوب بخار (فیزیکی یا شیمیایی)، پوشش فلزی (انواع آبکاری)، پوشش آلی، انواع پوشش‌های تبدیلی (اندازینگ، کرومات، فسفات) و پوشش‌های تبدیلی بر پایه عناصر کمیاب خاکی استفاده نمود [۱،۲].

در گذشته از پوشش تبدیلی کرومات برای جلوگیری از خوردگی منیزیم به کار می‌رفت ولی بعداً به دلیل حضور یون کرومات و ایجاد سمیت و سرطان‌زا بودن و همچنین ناسازگاری و آلوده کردن محیط زیست استفاده از این روش محدود و ممنوع شد [۳]. سپس روش فسفات‌ها جایگزین کرومات‌ها شد که علاوه بر ایجاد مقاومت به خوردگی مطلوب، با افزایش زبری سطح، چسبندگی را نیز افزایش می‌دهد. ولی اعمال این روش سبب ایجاد لجن فسفات‌ها می‌شود و روش‌های از بین بردن آن، که مقرون به صرفه نیست [۳،۴].

در سال‌های اخیر، برای افزایش مقاومت خوردگی از پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی عناصر کمیاب خاکی استفاده می‌شود. عناصر کمیاب خاکی نظیر لانتانیم، سریم، پراسئودیموم و... که زیست سازگارند و برای محیط زیست ایجاد سمیت و آلودگی ندارد.

در سال ۲۰۰۶، برسلین و همکاران پوشش تبدیلی بر پایه‌ی سریم روی آلیاژ منیزیم تحقیق کردند و با آزمون‌های مختلف به بهبود مقاومت خوردگی، نسبت به آلیاژ منیزیم بدون پوشش پی بردند [۵].

در سال ۲۰۱۵، ژانگ و همکاران، میکروساختار و مقاومت خوردگی پوشش تبدیلی سریم-وانادیوم بر آلیاژ منیزیم AZ31B را بررسی نموده‌اند. پوشش تبدیلی سریم-وانادیوم سبب افزایش پتانسیل خوردگی به میزان ۱۵۷ mV و کاهش جریان خوردگی تقریباً ۸۰ برابر کمتر در مقایسه آلیاژ منیزیم AZ31B بدون اصلاح را نشان می‌دهد. مزیت این پوشش تبدیلی اعمال ساده و روش بسیار موثر برای افزایش مقاومت به خوردگی سطح آلیاژ منیزیم AZ31B است [۶].

در سال ۲۰۱۶، ماهی‌دستی و همکاران، پژوهشی درباره بهبود مقاومت به خوردگی فولاد توسط پوشش تبدیلی سریم دوست‌دار محیط زیست از طریق اصلاح دمایی قبل و بعد از اعمال پوشش اپوکسی انجام داده‌اند. تاثیر اصلاح دمایی نهایی توسط آزمون‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است؛ نتایج حاصل نشان‌دهنده بهبود مقاومت خوردگی و افزایش خواص چسبندگی در مقایسه با نمونه‌های اصلاح نشده می‌باشد [۷].

هان و همکاران در سال ۲۰۱۶، سه سطح آلیاژ منیزیم AZ91 با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی ایتزیم و فسفات و بدون پوشش را مقایسه کردند و مشاهده شد که سطح آلیاژ منیزیم با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی ایتزیم دارای جریان خوردگی کمتر و همچنین پتانسیل خوردگی مثبت‌تر

شده است [۸].

از آنجا که بیشتر مطالعات عناصر کمیاب خاکی، بر روی سریم انجام شده است، در پژوهش حاضر، تاثیر پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیموم بر خواص حفاظتی پلی‌یورتان روی زیربند آلیاژ منیزیم AZ31 مورد بررسی قرار گرفت.

۲) بخش تجربی

برای تهیه‌ی محلول شیمیایی پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیموم بر زمینه‌ی آلیاژ منیزیم AZ31، از پراسئودیموم نترات $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، هیدروژن پروکساید (H_2O_2) ، سود ۱۰٪ (NaOH) ، اسیدکلریدریک (HCl) ، ساخت شرکت Merck آلمان استفاده شد. قطعه‌های آلیاژ منیزیم AZ31 با ابعاد $۲۵ \times ۲۵ \times ۵$ میلی‌متر مکعب با ترکیب شیمیایی ۳٪ آلومینیوم، ۱٪ روی، ۰/۳۰۷٪ منگنز، ۰/۳۰۲٪ آهن، ۹۵٪ منیزیم از صنایع دفاع ایران تهیه شده است.

برای تهیه پوشش پلی‌یورتان از رزین پلی‌ال‌اکریلیک تاکریل ۷۶۵ x و ایزوسیانات دزمو دور N75 به عنوان سخت‌کننده، از شرکت رزین تاک تهیه شده است.

ابتدا نمونه‌های آلیاژ منیزیم AZ31 به منظور پاک‌سازی مکانیکی توسط ورق‌های سمباده ۴۰۰-۸۰۰-۱۲۰۰ به ترتیب صیقل داده و بعد از آن نمونه‌ها با استون چربی‌زدایی شدند و در دمای اتاق خشک می‌شود. برای تهیه‌ی محلول شیمیایی پوشش تبدیلی، از ۱۱/۳ گرم بر لیتر اسیدکلریدریک و ۲/۵ گرم بر لیتر هیدروژن پروکساید و یک لیتر آب مقطر و ۲٪ وزنی پراسئودیموم نترات استفاده شد. نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در محلول شیمیایی پوشش تبدیلی غوطه‌ور شدند. به منظور تعیین مشخصات سطح آلیاژ منیزیم AZ31 اصلاح شده با پوشش تبدیلی بر پایه پراسئودیموم، آزمون طیف‌سنجی افتراق پرتو ایکس (EDS) انجام شده است. این آزمون توسط دستگاه IRA3T-ESCAN ساخت کشور چک، برای تهیه میزان عناصر موجود برای بررسی سطح اصلاح‌شده سطح آلیاژ منیزیم AZ31 توسط پوشش تبدیلی بر پایه پراسئودیموم انجام می‌شود. برای این آزمون نمونه‌های 1×1 آلیاژ منیزیم AZ31 اصلاح‌شده توسط یک لایه رسانا (طلا) پوشانده شدند و آزمون انجام می‌شود.

آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) توسط دستگاه Nano-surfEasyScan برای اندازه‌گیری میزان زبری سطح آلیاژ منیزیم AZ31 اصلاح شده توسط رسوب نانوذرات پوشش تبدیلی پراسئودیموم انجام شد.

مقادیر بهینه‌ی مقاومت به خوردگی در متغیرهای متفاوت از جمله pH، غلظت، زمان، دما متفاوت تعیین گردید. سپس پوشش پلی‌یورتان بر روی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 اصلاح شده با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیموم، با ضخامت ۷۵ میکرومتر اعمال شد. تاثیر پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیموم بر خواص حفاظتی پلی‌یورتان روی زیربند آلیاژ منیزیم AZ31 مورد بررسی قرار گرفت.

در جدول ۱ آورده شده است. در عمل دو مشخصه از پرتو ایکس ساطع شده از سطح نمونه قابل اندازه گیری است: طول موج و انرژی. اندازه گیری این دو ویژگی، امکان تشخیص عناصر موجود در نمونه و انجام تجزیه و تحلیل کیفی را فراهم می کند؛ همچنین اندازه گیری 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 اندازه گیری می نماید. برای هر شدت جریان معین (معادل هر انرژی معین پرتو ایکس)، یک معادل بر روی یک محور (x) از صفر تا صدکیلو الکترون ولت (معادل با بیشینه ی قدرت تهییج در میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده) در نظر گرفته می شود و افزایش تعدد شدت جریان معین (پرتو ایکس با انرژی معین) منجر به شکل گیری پیک هایی شده است که ارتفاع آن با مقدار عنصر نسبت مستقیم دارد. بر اساس ارتفاع پیک ها درصد هر یک از عناصر در جدول ۱ آورده شده است. همان گونه که در جدول ۲ نشان داده شده که پوشش تبدیلی بر پایه ی پراسئودمیوم بر سطح منیزیم تشکیل شده است.

از آزمون AFM به منظور اندازه گیری میزان زبری سطح آلیاژ منیزیم اصلاح شده توسط رسوب نانوذرات پراسئودمیوم استفاده می شود. تصاویر سه بعدی شکل ۱ توزیع یکنواختی از مخروط های کوچکی که همان فرورفتگی و برجستگی ناشی از افزایش میزان زبری سطح اصلاح شده را نشان می دهد. نمونه ها به صورت فیلم نازک در ابعاد 1×1 سانتی متر مربع تهیه شدند. همان طور که می دانیم، پوشش تبدیلی از واکنش بین لایه های اتمی سطح فلزات با آنیون هایی از یک واسط مناسب بر روی سطح فلز تشکیل می شود که عموماً سبب تغییر ماهیت سطح فلز شده و مسیر نفوذ الکتروولت را مسدود می کند. در این پژوهش فلز زمینه ی منیزیم و محلول شیمیایی عامل ایجاد پوشش تبدیلی بر پایه پراسئودمیوم است، چون پوشش از طریق مشارکت مستقیم فلز پایه ایجاد شده سبب افزایش زبری سطح منیزیم شده است.

جدول ۱: نتایج کمی آزمون EDS

عناصر	شدت	کیلو الکترون ولت
O	۱۸۱/۳	۰/۵۴۰
Pr	۱۲۹/۸	۵/۰۵۰
Zn	۵/۰	۸/۶۵۰
Mg	۲۹۷۸/۸	۱/۲۸۰
Al	۶۱/۹	۲/۸۸۲

جدول ۲: مقادیر اندازه گیری شده برای هر یک از متغیرها

متغیرهای خوردگی	مقادیر اندازه گیری شده
pH	۲/۵-۳/۵-۴/۵-۵/۵
غلظت پراسئودمیوم بر حسب درصد وزنی	۰/۲-۰/۴-۰/۶-۰/۸
زمان بر حسب دقیقه	۲/۵-۵-۷-۱۰
دما بر حسب درجه ی سانتی گراد	۲۲-۳۰-۴۰-۵۰

برای تهیه ی پوشش پلی یورتان، از رزین پلی ال اکریلیک با درصد جامد ۶۰ استفاده شد که مایع شفاف با قابلیت ایجاد پیوند عرضی با انواع رزین های ایزوسیانات ها (جزء سخت کننده فیلم) است. همچنین فیلم ایجاد شده توسط آن دارای براقیت و چسبندگی خوب، خواص مکانیکی عالی و مقاومت مناسب در محیط (حتی در محیط های خورنده) می باشد. پوشش پلی یورتان توسط فیلم کش با ضخامت ۷۵ میکرون اعمال می شود و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای خروج حلال نگهداری شده است. به منظور افزایش دانسیته پیوند عرضی و پخت کامل فیلم، به مدت ۱ ساعت در دمای 100°C در کوره نگهداری شده و بعد از خنک شدن در دمای محیط، به مدت ۲۴ ساعت ضخامت پوشش پلی یورتان نهایی و خشک شده تقریباً 5 ± 0.59 است. سطوح آلیاژ منیزیم AZ31 اصلاح شده با پوشش تبدیلی و اصلاح نشده، توسط پوشش پلی یورتانی پوشش داده شدند و برای انجام آزمون امپدانس الکتروشیمیایی خراشی با طول 0.5 میلی متر ایجاد می شود.

برای بررسی عملکرد حفاظت از خوردگی نمونه ها در ابعاد 1 سانتی متر مربع از آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، پتانسیل مدار باز (OCP)، پلاریزاسیون، توسط دستگاه Ivium compact stat استفاده شده است. این آزمون در یک سلول سه الکترودی (KCl at/AgCl/Ag) که الکتروود مرجع کالومل اشباع، الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود کار نمونه های آلیاژ منیزیم AZ31 اصلاح شده با پوشش تبدیلی و اصلاح نشده می باشد. سطح نمونه های مورد آزمون به مساحت 1 سانتی متر مربع جدا شد و در معرض محلول $3/5$ درصد کلرید سدیم قرار گرفته شدند و نمودارهای باد و نایکوئیست طی زمان های مختلف غوطه وری بررسی شده است. اندازه گیری EIS در محدوده فرکانس 10 میلی هرتز تا 10^5 کیلوهرتز می باشد.

آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بر روی نمونه های آلیاژ منیزیم AZ31 اصلاح شده با پوشش تبدیلی و اصلاح نشده بعد از یک ساعت غوطه وری در محلول کلرید سدیم $3/5$ درصد، توسط دستگاه با مدل Ivium compactstat در محدوده پتانسیل $+0.2$ تا -0.2 میلی ولت از پتانسیل مدار باز و با همان الکترودهای EIS مورد بررسی قرار گرفته است.

همچنین برای دستیابی به میزان چسبندگی رزین پلی یورتان به سطح آلیاژ منیزیم از آزمون Pull-off توسط دستگاه Positec با استاندارد ASTM D 4145 در حالت خشک انجام شد.

۳) نتایج

۳)۱) اصلاح سطح منیزیم AZ31 با پوشش تبدیلی بر پایه ی پراسئودمیوم

برای دستیابی به گروه های عاملی موجود در سطح اصلاح شده آلیاژ منیزیم AZ31 توسط پوشش تبدیلی بر پایه ی پراسئودمیوم در بزرگنمایی 10 هزار برابر آزمون EDS انجام شد که نتیجه ی آن

۲(۳) بررسی خوردگی منیزیم اصلاح‌شده با پوشش تبدیلی پراسئودیمیم

مقادیر قابل اندازه‌گیری برای هر یک از متغیرهای خوردگی در جدول ۲ آورده شده است.

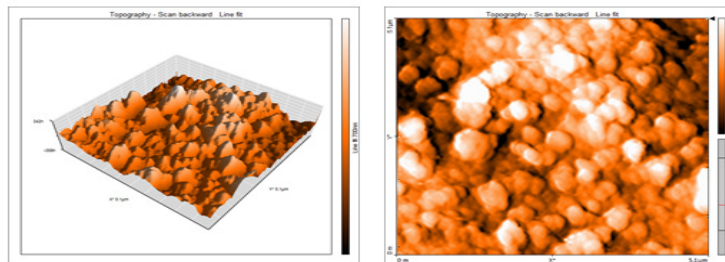
با توجه به نمودارهای باد و نایکوئیست در شکل ۲ و داده‌های جدول ۳، مقادیر بهینه که دارای بیشترین مقاومت به خوردگی هستند، تعیین شدند [۱۱].

در جدول ۳ مقدار بهینه‌ی pH برابر ۳/۵ است که با توجه به نمودار پوربه (شکل ۳) قابل توجه است. در pH اسیدی‌تر و یا بالاتر از ۳/۵، در سطح منیزیم لایه‌های اکسیدی و هیدروکسیدی تشکیل می‌شود که سبب کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود و در نتیجه مقدار امپدانس و بیشینه‌ی زاویه فاز نیز کمتر است.

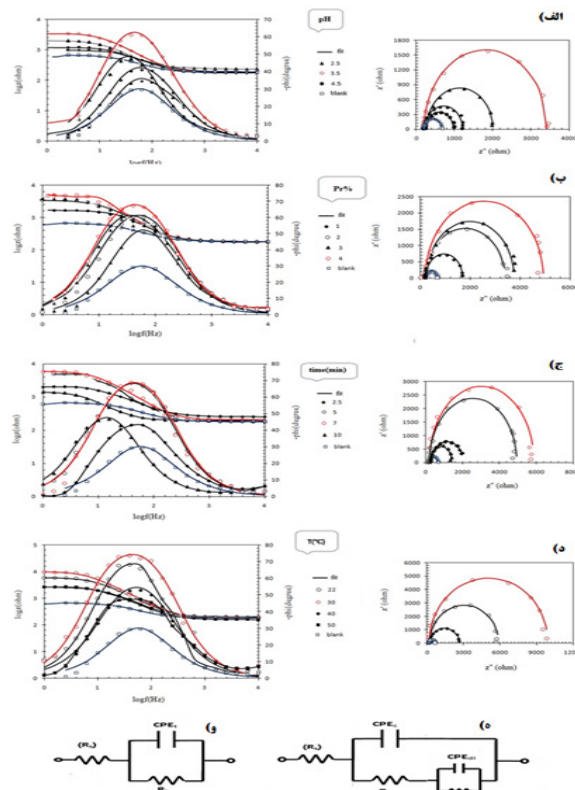
در مقدار غلظت بهینه‌ی پراسئودیموم، مشاهده می‌شود که به دلیل

تشکیل لایه‌ی پوشش تبدیلی یکنواخت‌تر، مقاومت بهتری مشاهده شده است. هم‌چنین مشاهده شده است که در زمان کمتر از زمان بهینه، فرصت برای تشکیل پوشش تبدیلی وجود نداشت و مقاومت به خوردگی کمتر را نشان می‌دهد و در زمان‌های بیشتر از ۷ دقیقه سطح منیزیم فرصت بیشتری برای تشکیل لایه‌های اکسیدی و هیدروکسیدی داشت که این لایه‌ها مانع تشکیل پوشش تبدیلی مطلوب و یکنواخت می‌گردد و بنابراین مقاومت به خوردگی کمتر است. در نهایت، مقدار بهینه‌ی دما ۳۰ °C است که در این دما پوشش تبدیلی بصورت یکنواخت و کاملاً متراکم است. در دماهای بالاتر پوشش تبدیلی تخریب شده و مقاومت خوردگی پائین‌تر می‌باشد.

به طور کلی، پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیموم، مسیر نفوذ عوامل خوردنده‌ای که از طریق محلول نمک ۳/۵ درصد برای



شکل ۱: تصاویر سه بعدی آزمون AFM بر سطح اصلاح شده آلیاژ منیزیم



شکل ۲: نمودار باد و نایکوئیست مقادیر بهینه متغیرهای خوردگی (الف) pH درصد وزنی پراسئودیموم (ج) دما (د) زمان (ه) مدار معادل الکتریکی نمونه اصلاح‌شده توسط پراسئودیموم (و) مدار معادل الکتریکی نمونه اصلاح‌نشده منیزیم AZ31

همچنین با توجه به تقریباً مثبت‌تر بودن پتانسیل خوردگی نمونه منیزیم AZ31 اصلاح شده با پوشش تبدیلی PrCC نسبت به منیزیم AZ31 بدون اصلاح می‌توان گفت که سطح منیزیم به صورت آندی حفاظت شده است.

۳(۳) بررسی مقاومت خوردگی بعد از اعمال رزین پلی‌یورتان
 برای بررسی عملکرد حفاظت از خوردگی پوشش تبدیلی پراسئودمیوم، نمونه‌ها در معرض محلول نمک ۳/۵ درصد قرار گرفته شدند و نمودارهای باد و نایکوئیست طی زمان‌های مختلف غوطه‌وری بررسی شده است. نمودارهای باد و نایکوئیست در شکل‌های ۶، افزایش سطح خازنی و مقدار امپدانس و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی سطح PU/Mg AZ31/PrCC نسبت به سطح بدون اصلاح PU/Mg AZ31 را در ساعت‌های ابتدایی غوطه‌وری نشان می‌دهند. در سطح اصلاح‌شده توسط پراسئودمیوم مقدار مقاومت امپدانس $150000 \Omega \text{ cm}^2$ و بیشینه‌ی زاویه فاز 70° است، که از این مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت که سطح منیزیم اصلاح‌شده توسط پراسئودمیوم با ایجاد خاصیت سدکنندگی مناسب، از نفوذ عوامل خورنده جلوگیری نمود و به همین دلیل R_c و R_{ct} تا ۴۸ ساعت افزایش یافت و به تدریج با گذشت زمان ۹۶ ساعت R_c و R_{ct} کاهش یافت که نشان‌دهنده‌ی افت اثر سدکنندگی لایه‌ی تبدیلی پراسئودمیوم است. درحالی‌که الکترولیت به سطح لایه‌ی دوگانه رسیده است و آثار تاول‌زدگی در نواحی اطراف خراش رویت می‌شود ولی هنوز عوامل خورنده به سطح

تخریب زیرلایه‌ی فلزی منیزیم وارد شده‌اند را مسدود می‌کند و چون عموماً این نوع پوشش‌ها عایق هستند میزان به وجود آمدن OH- کمتر است و این موضوع سبب جداسازی کمتر و در نهایت مقدار امپدانس و زاویه‌ی فاز بالاتر می‌شود.

برای دستیابی به جریان و سرعت خوردگی از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از دستگاه Ivium compact stat استفاده شده است. این آزمون در حالت کاتدی پلاریزه شده انجام می‌شود 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 ۱ سانتی‌متر مربع در معرض محلول نمک ۳/۵ درصد، به مدت یک ساعت قرار گرفتند.

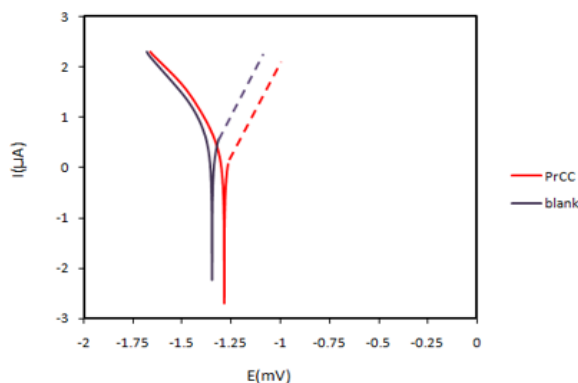
پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودمیوم (PrCC)، انحلال سطح منیزیم AZ31 در مناطق آندی را کاهش داده است و همین امر سبب افت شاخه آندی در شکل ۴ است. در حالی‌که شیب کاتدی افت محسوسی نشان نمی‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، میزان جریان خوردگی (i_{corr}) در نمونه اصلاح شده کمتر شده است و هم‌چنین پتانسیل خوردگی (E_{corr}) که مرتبط با سرعت آزاد شدن هیدروژن می‌باشد نیز به مقادیر مثبت‌تر رفته است. بنابراین اصلاح سطح منیزیم AZ31 با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودمیوم، سبب بهبود مقاومت پوشش و کم شدن سرعت خوردگی در مقایسه با سطح اصلاح نشده می‌شود.

برای دستیابی به مقادیر پتانسیل مدار باز متغیرهای بهینه خوردگی از آزمون پتانسیل مدار باز (OCP) استفاده شد و نتایج آن در شکل ۵ آورده شده است. این پتانسیل در حالتی است که جریان وجود ندارد و چون در محلول نمک غوطه‌ور است می‌توان از آن به معنای پتانسیل خوردگی نام برد. این آزمون تغییرات پتانسیل بر حسب زمان (۱۵ ثانیه) را نشان می‌دهد.

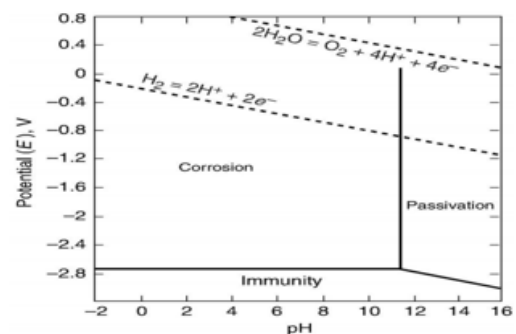
همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر در متغیرهای pH و غلظت Pr تغییرات زیادی ندارد و منحنی‌ها کاملاً روی هم واقع شده‌اند.

جدول ۳: مقادیر متغیرهای خوردگی

مقادیر بهینه	متغیرهای خوردگی
۲/۵	pH
۰/۸	غلظت پراسئودمیوم (W %)
۷	زمان (min)
۳۰	دما (°C)



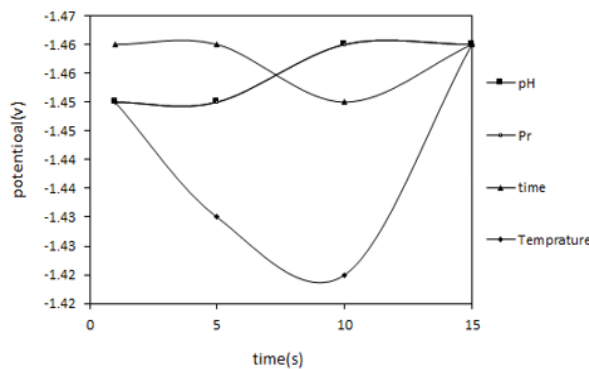
شکل ۴: نمودار پلاریزاسیون مربوط به یک ساعت غوطه‌وری در محلول نمک ۳/۵ درصد



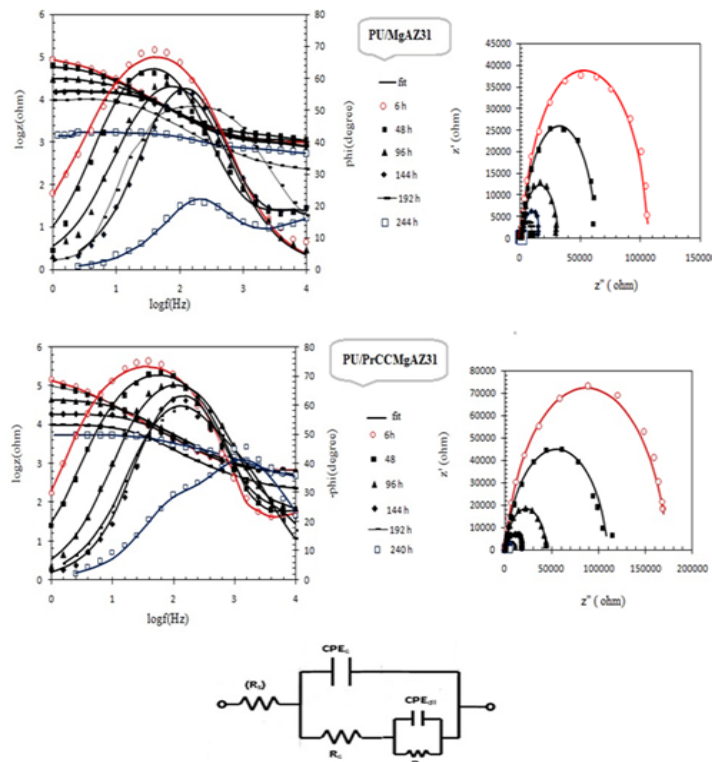
شکل ۵: نمودار پوربیه‌ی منیزیم در دمای ۲۵ °C و معرفی منطقه‌های خوردگی، غیر فعال و ایمن [۱۲]

پوشش سبب جدایش کامل پوشش از سطح فلز منیزیم، شده است و پوشش اعمالی به طور کلی از بین رفته است. در سطح منیزیم اصلاح‌نشده نیز در اتفاقات بالا در شدت بیشتر مشاهده می‌شود که این به دلیل عدم حضور نانولایه‌ی تبدیلی پراسنودیموم و حضور لایه‌های ناپایدار و سست اکسید و هیدروکسید منیزیم که خاصیت سدکنندگی ندارند، است که سبب مقاومت امپدانس کمتر از منیزیم اصلاح‌شده توسط پراسنودیموم است. در نتیجه، کاهش RC و Rct به معنی اتفاق فرایند خوردگی در سطح منیزیم/ پلی‌یورتان در ناحیه‌ی خراش و رسیدن الکترولیت خوردنده به سطوح زیرین پوشش است. هم‌چنین بالا بودن مقادیر RC و Rct به معنی

زیرین پوشش نرسیدن و جدایش کامل پوشش رخ نداده است. بعد از گذشت ۱۹۲ ساعت، مقدار مقاومت امپدانس و بیشینه‌ی زاویه فاز کاهش یافت و هم‌چنین RC و Rct کاهش قابل‌توجهی یافت و در نتیجه سطح زیر منحنی در فرکانس‌های بالاتر، از رفتار خازنی تبدیل به مقاومتی شد که به علت نفوذ عوامل خوردنده موجود در الکترولیت در سطح زیرین پوشش است که آثار لایه‌لایه‌شدن پوشش مشاهده می‌شود. بعد از گذشت ۲۴۰ ساعت غوطه‌وری، مقاومت امپدانس در تمام فرکانس‌ها رفتار مقاومتی دارد و بیشینه‌ی زاویه فاز حدوداً ۳۰- درجه است به همین علت RC و Rct به شدت زیاد کاهش یافت. در ضمن نفوذ کامل الکترولیت به سطح زیرین



شکل ۵: نتایج پتانسیل مدار باز برای مقادیر بهینه‌ی خوردگی PrCC بر سطح آلیاژ منیزیم AZ31



شکل ۶: نتایج نمودار باد و نایکوئیست برای نمونه‌های سطح اصلاح‌نشده و سطح اصلاح‌شده با پوشش تبدیلی و مدار معادل الکتریکی منطبق با هر دو سطح

الکتريکی و کمیت فیزیکی است و با توجه به اینکه سطوح ناهمگن است از CPE استفاده می‌شود. شکل مدار معادل الکتریکی در شکل ۶ آورده شده است. همچنین در جدول‌های ۴ و ۵ مقادیر کمی برای سطوح آلیاژ منیزیم اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده توسط پوشش تبدیلی پراسئودمیوم آورده شده است [۱۳].

همچنین برای دستیابی به میزان چسبندگی رزین پلی‌یورتان به سطح آلیاژ منیزیم، آزمون Pull-off در حالت خشک انجام شده است. مقدار چسبندگی برای Mg AZ31PrCC/PU (۷/۲۶) مگاپاسکال (تقریباً ۲/۵ برابر سطح MgAZ31/PU (۲/۶۱) مگاپاسکال) بوده است. همان‌طور که در شکل ۷ قابل مشاهده است، سطح منیزیم اصلاح شده با پوشش تبدیلی پراسئودمیوم به

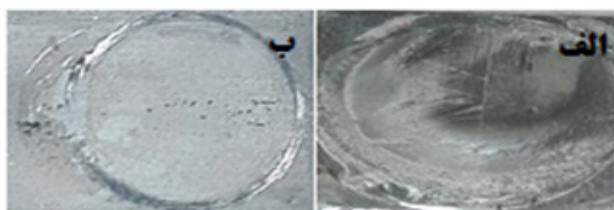
رفتار سدکنندگی لایه‌ی تبدیلی پراسئودمیوم و خواص چسبندگی مناسب پلی‌یورتان بر سطح منیزیم اصلاح‌شده توسط پراسئودمیوم است. همچنین نانولایه‌ی تبدیلی پراسئودمیوم با غیرفعال نمودن گونه‌های خوردنده‌ی الکترولیت به مکان‌های کاتدی فعال منجر به ایجاد کمتر یون‌های هیدروکسیل در لایه‌های زیرین پوشش می‌شود و از افزایش pH در سطح زیرین پوشش کمتر از سطح اصلاح‌نشده است. با استفاده از نرم افزار Z-simp مدار معادل الکتریکی رسم می‌شود. مقاومت محلول R_s ، مقاومت پوشش R_c ، مقاومت انتقال بار R_{ct} ، مقاومت کل R_t ، ظرفیت عنصر ثابت پوشش CPE_{dl} و ظرفیت عنصر ثابت لایه دوگانه CPE_{dl} است. ظرفیت خازن، معیاری برای اندازه‌گیری و توانایی نگهداری انرژی

جدول ۴: نتایج کمی معادل سازی نرم‌افزار منطبق با مدار معادل الکتریکی برای نمونه پوشش پلی‌یورتان سطح اصلاح نشده (\pm انحراف معیار سه تکرار)

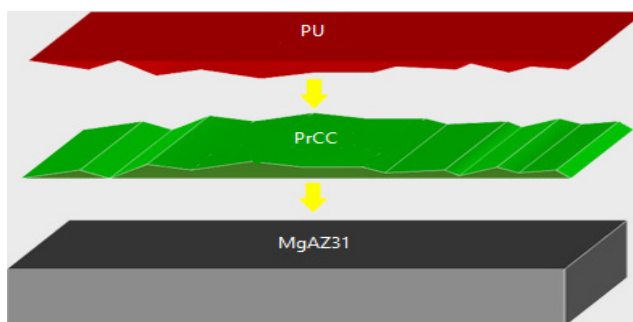
زمان	R_c ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{dl} $Y_0(\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n)$	n	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	CPE_{dl} $Y_0(\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n)$	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	OCp (v)
۶	۲۴/۹۵	۸/۸۰۱۰ \pm ۷۹	۱ \pm ۰/۰۱	۹/۲۹۵۱۰ \pm ۷۵	۰/۸۸ \pm ۰/۰۱	۰/۸۸ \pm ۰/۰۱	۱/۹۱۵۱۰ \pm ۷۹	۱/۳۵۱۰ \pm ۷۶	-۱/۳۹
۴۸	۲۶/۱۴	۸/۸۵۱۰ \pm ۸۰	۰/۸۸ \pm ۰/۰۲	۹۲۱/۹ \pm ۷۴	۰/۸۸ \pm ۰/۰۲	۰/۸۸ \pm ۰/۰۲	۷/۰۷۵۱۰ \pm ۸۰	۶/۲۱۵۱۰ \pm ۸۹	-۱/۴۳
۹۶	۲۹/۲۲	۸/۶۵۱۰ \pm ۷۶	۰/۹۴ \pm ۰/۰۲	۸۵۵/۸ \pm ۶۹	۰/۶۷ \pm ۰/۰۲	۰/۹۴ \pm ۰/۰۲	۴/۰۹۵۱۰ \pm ۷۶	۴/۸۰۵۱۰ \pm ۷۷	-۱/۴۳
۱۴۴	۲۵/۱۰	۹/۵۶۵۱۰ \pm ۸۴	۰/۸۶ \pm ۰/۰۴	۴۶۵/۲ \pm ۸۵	۰/۸۵ \pm ۰/۰۴	۰/۸۶ \pm ۰/۰۴	۴/۰۳۵۱۰ \pm ۸۴	۱/۶۲۵۱۰ \pm ۸۷	-۱/۴۰
۱۹۲	۲۴/۷۶	۱/۱۶۵۱۰ \pm ۹۰	۰/۹۲ \pm ۰/۰۴	۵۶۸/۴ \pm ۷۶	۰/۹۵ \pm ۰/۰۴	۰/۹۲ \pm ۰/۰۴	۴/۶۵۵۱۰ \pm ۹۰	۱۰۴۵۰ \pm ۸۲	-۱/۳۶
۲۴۴	۲۱/۰۵	۷/۱۵۵۱۰ \pm ۷۲	۰/۹۰ \pm ۰/۰۴	۴۲۳/۴ \pm ۸۸	۰/۷۳ \pm ۰/۰۴	۰/۹۰ \pm ۰/۰۴	۲/۲۱۵۱۰ \pm ۷۲	۹۴۸/۱ \pm ۷۶	-۱/۳۳

جدول ۵: نتایج کمی معادل سازی نرم‌افزار منطبق با مدار معادل الکتریکی برای نمونه پوشش پلی‌یورتان سطح اصلاح شده با پوشش تبدیلی پراسئودمیوم (\pm انحراف معیار سه تکرار)

زمان	R_c ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{dl} $Y_0(\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n)$	n	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	CPE_{dl} $Y_0(\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n)$	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	OCp (v)
۶	۲۶/۵۶	۷/۵۳۵۱۰ \pm ۷۸	۱ \pm ۰/۰۱	۱/۷۲۵۱۰ \pm ۸۰	۰/۸۸ \pm ۰/۰۱	۰/۸۸ \pm ۰/۰۱	۱/۷۲۵۱۰ \pm ۷۹	۱/۳۵۱۰ \pm ۷۶	-۱/۳۹
۴۸	۲۶/۱۵	۷/۱۷۵۱۰ \pm ۸۱	۰/۸۸ \pm ۰/۰۲	۱/۰۹۵۱۰ \pm ۷۵	۰/۸۷ \pm ۰/۰۲	۰/۸۸ \pm ۰/۰۲	۰/۰۰۱۸۵ \pm ۸۰	۶/۲۱۵۱۰ \pm ۸۹	-۱/۴۳
۹۶	۳۲/۴۴	۱/۰۵۵۱۰ \pm ۷۵	۰/۹۲ \pm ۰/۰۲	۵۰۷/۲ \pm ۷۱	۰/۹۲ \pm ۰/۰۲	۰/۹۲ \pm ۰/۰۲	۱/۲۱۵۱۰ \pm ۷۶	۴/۸۰۵۱۰ \pm ۷۷	-۱/۴۳
۱۴۴	۲۹/۷۹	۱/۱۱۵۱۰ \pm ۸۶	۰/۹۶ \pm ۰/۰۴	۵۶۶/۷ \pm ۸۵	۰/۹۶ \pm ۰/۰۴	۰/۹۶ \pm ۰/۰۴	۱/۲۱۵۱۰ \pm ۷۵	۱/۶۲۵۱۰ \pm ۸۷	-۱/۴۰
۱۹۲	۲۹/۷۹	۱/۲۱۵۱۰ \pm ۹۱	۰/۹۶ \pm ۰/۰۴	۵۶۶/۷ \pm ۷۶	۰/۹۶ \pm ۰/۰۴	۰/۹۶ \pm ۰/۰۴	۱/۲۱۵۱۰ \pm ۶۹	۱۰۴۵۰ \pm ۸۲	-۱/۳۶
۲۴۴	۲۹/۵۶	۶/۲۸۵۱۰ \pm ۷۴	۰/۸۰ \pm ۰/۰۴	۲۰۵ \pm ۸۹	۰/۸۰ \pm ۰/۰۴	۰/۹۰ \pm ۰/۰۴	۱/۲۱۵۱۰ \pm ۹۱	۹۴۸/۱ \pm ۷۶	-۱/۳۳



شکل ۷: نتایج آزمون چسبندگی برای (الف) برای نمونه‌های سطح اصلاح نشده و (ب) سطح اصلاح شده با پوشش تبدیلی



شکل ۸: نحوه قرارگیری پوشش تبدیلی بر پایه پراسئودمیوم بر زمینه‌ی آلیاژ منیزیم AZ31

۵) مراجع

- [1] G. L. Song, A. Atrens, Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys, Wiley online library, 1999.
- [2] P. Pokorny, P. Tej, P. Szelag, Chromate conversion coatings and their current application, *Metalurgija* 55(2016), 253-256.
- [3] Y. Su, Y. Guo, Z. Huang, Z. Zhang, G. Li, J. Lian, L. Ren, Preparation and corrosion behaviors of calcium phosphate conversion coating on magnesium alloy. *Surf. Coat. Tech.* 307(2017), 99-108.
- [4] C. Lin, W. Li, Corrosion Resistance of Cerium-Conversion Coated AZ31 Magnesium Alloys in Cerium Nitrate Solutions. *Mater. Trans.* 47(2006), 1020-1025.
- [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] X. Jiang, R. Guo, S. Jiang, Microstructure and corrosion resistance of Ce-V conversion coating on AZ31 magnesium alloys, *Appl. Surf. Sci.* 341(2015), 166-174.
- [7] Z. Mahidashti, T. Shahrazi, B. Ramezanzadeh, A new strategy for improvement of the corrosion resistance of a green cerium conversion coating through thermal treatment procedure before and after application of epoxy coating, *Appl. Surf. Sci.* 390(2016), 623-632.
- [8] 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.
- [9] E. Saeia, 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. Sci.* 127(2017), 186-200.
- [10] 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.
- [11] M.F. Montemora, A.M. Simesa, M.J. Carmezima, 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.
- [12] G. Song, A. Atrens, Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys, *Adv. Engin. Mater.* 1(1999), 11-33.
- [13] R. Amini, H. Vakili, B. Ramezanzadeh, Studying the effects of poly (vinyl) alcohol on the morphology and anti-corrosion performance of phosphate coating applied on steel surface. *J. Taiwan. Ins. Chem. Engin.* 58(2016), 542-551.

دلیل زبری ایجاد شده، چسبندگی بین سطح و پوشش پلی‌یورتان استحکام بیشتری دارد و شکست پیوستگی در لایه‌هایی از پلی‌یورتان مشاهده می‌شود ولی در سطح منیزیم اصلاح نشده شکست پیوستگی و چسبندگی به وجود آمده است زیرا زبری کافی برای چسبندگی بهتر پوشش پلی‌یورتان به سطح فراهم نشد و استحکام کمتری دارد.

سطح آلیاژ منیزیم AZ31 بعد از اصلاح با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم با انواع مختلفی از اکسیدهای پراسئودیمیوم مانند Pr_2O_3 ، PrO_2 و $\text{Pr}(\text{OH})_3$ که سبب افزایش زبری سطح و همچنین افزایش مقادیر انرژی آزاد سطح و کار چسبندگی شده است (شکل ۸). همین‌طور با افزایش زبری سطح، افزایش مساحت سطح و در نتیجه تعداد محل‌های چسبندگی افزایش یافته است و بعد از اعمال پوشش پلی‌یورتان، زنجیرهای قطبی این رزین با اکسیدهای پراسئودیمیوم رسوب یافته بر سطح آلیاژ منیزیم AZ31 واکنش کرده است و منجر به افزایش خواص و چسبندگی مکانیکی شده است.

۴) نتیجه گیری

در این پژوهش، تاثیر اصلاح سطح آلیاژ منیزیم AZ31 با پوشش تبدیلی بر پایه‌ی پراسئودیمیوم و عملکرد حفاظت از خوردگی پلی‌یورتان بررسی شده است. نتایج آزمون‌های انجام شده در این پژوهش حضور یکنواخت و بدون ترک خوردگی نانوفیلم اکسید پراسئودیمیوم مانند Pr_2O_3 ، PrO_2 و $\text{Pr}(\text{OH})_3$ بر سطح آلیاژ منیزیم AZ31 را نشان می‌دهد، که سبب افزایش زبری و در نهایت افزایش چسبندگی رزین پلی‌یورتان و بهبود حفاظت از خوردگی آن شده است.