

ارزیابی خوردگی پوششهای کروماته بر روی آلیاژهای آلومینیم در تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی

رضا شجاع رضوی^{۱*}، تقی شهرابی^۲ و رضا مظفری نیا^۳

۱. مربی گروه علمی اتصالات، مرکز تحقیقات فناوری و ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۲. استادیار بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

۳. استادیار مرکز تحقیقات فناوری و ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

صندوق پستی: ۱۱۵-۸۳۱۴۵ شاهین شهر اصفهان - ایران

Shoja_r@yahoo.com

چکیده - در این پژوهش با اعمال پوشش‌های تبدیلی کروماته بر روی آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱، شرایط بهینه برای ترکیب محلول کروماته و زمان غوطه‌وری بدست آمد، به طوریکه، نیازهای استاندارد از قبیل مقاومت به خوردگی در آزمون آب نمک پاشی، مقاومت الکتریکی و کیفیت پوشش تأمین گردید. سپس رفتار خوردگی پوشش اعمال شده با استفاده از تستهای الکتروشیمیایی بررسی شد. براساس منحنیهای پلاریزاسیون نافل و سیکنی بدست آمده در آب دریا و آب مقطر، عملکرد و مکانیزم حفاظتی این پوششها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این بررسیها نشان داد که مکانیزم حفاظت از خوردگی، تشکیل فیلم محافظ کرومات و آلومینا است و رفتار خوردگی مناسب و مقاومت الکتریکی پایین این پوششها، با توجه به همین مکانیزم توجیه میگردد.

کلید واژگان: خوردگی، پوشش کروماته، آلومینیم و تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی

۱- مقدمه

می‌گردد. یکی از شدیدترین مشکلات خوردگی سیستمهای الکترونیکی از بین رفتن اتصالات الکتریکی می‌باشد. عملیات محافظ برای فصل مشترکهای مرتبط الکتریکی در عین حال که کنترل خوردگی مناسبی را ایجاد می‌کند، باید هدایت الکتریکی خوبی را نیز تأمین کند. فرایندهایی از قبیل روکش کردن فلزات، اعمال فیلمهای تبدیلی شیمیایی و آب بند کردن اتصالات با یک سد رطوبتی آلی در تأمین این دو نیاز مؤثر هستند [۱]. با توجه به کار برد گسترده آلیاژهای آلومینیم در تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی، تحقیقات

تحقیق بر روی عدم کارآیی قطعات الکتریکی و الکترونیکی ناشی از پدیده خوردگی پیشینه‌ای کمتر از نیم قرن دارد. با این وجود در طراحی‌های نوین، مقاومت به خوردگی یکی از مهمترین عوامل در تضمین کیفیت این تجهیزات شده است. نتایج تحقیقات نشان داده است که حتی مقادیر کم رطوبت و آلودگی‌های خورنده منجر به بروز مشکلات حاد ناشی از خوردگی در بردهای مدار چاپی، مدارهای مجتمع، رابطهای الکتریکی و گستره وسیعی از قطعات روکش داده شده

حمام کروماته (پایه اسید کرومیک) عبارت بود از: اسید انیدرید کرومیک (۳،۵gr) دی کرومات سدیم (۳،۵gr) ، مقدار اسید نیتریک به منظور کنترل pH و افزودنی های دیگر.

دما $25^{\circ}C$ و pH بین ۱/۲ تا ۲ تنظیم گردیده بود. نمونه های A بدون پوشش و زمان غوطه وری برای نمونه های B, C, D, E به ترتیب ۲، ۳، ۴ و ۶ دقیقه در محلول کروماته غوطه ور شدند. سپس نمونه هایی که بر روی آنها پوشش تبدیلی کروماته اعمال شده بود به مدت ۲۴ ساعت در دمای $32^{\circ}C$ ($90^{\circ}F$) قرار گرفتند.

۲-۳- ارزیابی کیفیت پوشش

ساده ترین راه ارزیابی پوشش کروماته بررسی رنگ، یکنواختی و صافی سطح نمونه ها می باشد. با ارزیابی چشمی می توان کیفیت عملیات آماده سازی سطح، تمیزکاری و اعمال پوشش را مورد ارزیابی قرار داد، همچنین، می توان از وجود پوشش محافظ در تمامی سطح نمونه اطمینان یافت [۴]. به همین منظور نمونه های پوشش داده شده به صورت چشمی بررسی شد.

به منظور مطالعه و بررسی نمونه ها در زیر میکروسکپ نوری و الکترونی و مقایسه آنها با یکدیگر نمونه های شماره ۱ تا ۴ مقطع زده شده و به صورت عمودی مانت گردیدند. سمپاده زنی و پولیش با نهایت دقت انجام شد تا به پوشش آسیبی نرسد.

۲-۴- آزمون آب نمک پاشی^۱

نمونه های شماره ۵ تا ۹ در معرض آزمون آب نمک پاشی با نمک ۵٪ مطابق با استاندارد ASTM B117 به مدت ۱۶۸ ساعت قرار گرفتند [۵]. بعد از پایان آزمون، نمونه ها به آرامی در آب متلاطم تمیز (گرمتر از $38^{\circ}C$) فرو برده شدند تا

گسترده ای به منظور محافظت از خوردگی آلومینیم و آلیاژهای آن در این تجهیزات انجام شده است. نتایج این تحقیقات نشان می دهد کلیه سطوح آلومینیمی در تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی، مگر آنهایی که روکش شده اند، باید با یک فیلم شیمیایی مطابق با استاندارد MIL - C - 5541 پوشش داده شوند و یا مطابق با استاندارد MIL - A - 8625 آندایز شوند، همچنین، برای دستیابی به رسانایی مطلوب، آلومینیم باید با یک فیلم MIL - C - 5541, Class3 پوشش داده شود [۲]. این پوششها دارای مقاومت خوردگی و هدایت الکتریکی مناسب می باشند؛ بطوریکه در آزمایش ۱۶۸ ساعته آب نمک پاشی، مطابق با استاندارد ASTM B117 پایدار بوده و مقاومت الکتریکی پایین، مطابق با MIL - C - 81706 را تأمین می کنند [۳]. در این تحقیق پوشش تبدیلی کروماته مطابق با استاندارد مذکور بر روی نمونه آلومینیمی اعمال شده و ارزیابی های مختلف مانند مطالعات میکروسکوپی، آزمونهای الکتروشیمیایی، آب نمک پاشی و مقاومت الکتریکی مورد بحث و بررسی قرار گرفته اند.

۲- مواد و روش های آزمایش

۲-۱- مواد

جنس نمونه ها از آلیاژ آلومینیم 6061-T6، مطابق با QQ-A-250/11، انتخاب گردید. ضخامت، طول و عرض نمونه ها به ترتیب ۰/۸، ۲۵۴ و ۷۶۲ میلی متر (۰/۰۳۲، ۱۰ و ۱۳ اینچ) بوده و با حروف A, B, C, D, E مشخص و از ۱ تا ۱۹ شماره گذاری گردید. نمونه ها به گونه ای تمیز شدند که ضمن زدودن کلیه اکسیدها، آلودگی ها و مواد خارجی دیگر، به فلز پایه آسیبی نرسید.

۲-۲- روش اعمال پوشش

پس از چربی زدایی با یک محلول قلیایی (به همراه یک مرحله خنثی سازی با اسید) و اسید شویی با محلول اسید نیتریک، نمونه ها در حمام کروماته غوطه ور شدند. ترکیب

1. Salt Spray Test

باشد. شکل‌های (۳) و (۴) تصاویر مقطع نمونه‌های "C" و "D" را در زیر میکروسکپ الکترونی عبوری^۱ در بزرگنمایی $1500\times$ نشان می‌دهند. ضخامت پوشش در این نمونه‌ها حدود ۵ میکرومتر است. آنالیز انرژی پاشنده اشعه ایکس^۲ نشان داد که میزان کروم از عمق نمونه‌ها به طرف سطح آنها افزایش می‌یابد، چنانچه، مقدار کروم در پوشش ۵۰ - ۴۵ درصد بود.

۳-۲- آزمون آب نمک پاشی

نتایج این آزمون در جدول (۱) تنظیم شده است. این نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های "C"، "D" و "E" شرایط استاندارد MIL-C-5541E را تأمین می‌کنند، بنابراین، زمان غوطه‌وری باید بیش از ۳ دقیقه باشد و بهترین زمان ۴ دقیقه می‌باشد. همچنین نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که انجام عملیات کروماته مناسب مقاومت به خوردگی نمونه‌ها را در آزمون آب نمک پاشی بهبود می‌بخشد.

۳-۳- اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی

نتایج آزمون اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی، در جدول (۲)، نشان می‌دهد که مقاومت الکتریکی متوسط نمونه‌های "A"، قبل از آب نمک پاشی، کمتر از نمونه‌های "D" است، اما، بعد از این آزمون، به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. این افزایش زیاد، در اثر نرخ خوردگی شدید و ایجاد حفره، محصولات خوردگی و لکه‌های با مقاومت الکتریکی بسیار بالا، می‌تواند منجر به ایجاد آسیب، نویز و قطعی مدار در تجهیزات الکترونیکی شده و کارایی آنها را مختل سازد.

همانطور که استاندارد MIL - C - 81706 بیان می‌کند، مقاومت الکتریکی نمونه‌ها تحت فشار $13/8 \text{ Mpa}$ (200 psi)، باید، قبل از آب نمک پاشی، کمتر از $77 \mu\Omega / \text{cm}^2$

رسوبات نمک از روی سطح نمونه‌ها برداشته شود. سپس نمونه‌ها توسط جریان هوای تمیز و فشرده به سرعت خشک شده و مورد ارزیابی چشمی قرار گرفتند.

۲-۵- اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی

مقاومت الکتریکی نمونه‌های شماره ۵ تا ۹، بعد از آزمون آب نمک پاشی، و نمونه‌های شماره ۱۰ و ۱۱، قبل از آب نمک پاشی، اندازه‌گیری شد. مدار و تجهیزات تست مطابق استاندارد MIL - C - 81706 فراهم گردید [۶]. فشار اعمالی 200 Psi و الکترودهای تماسی از جنس مس انتخاب گردید و سطح آنها با سمباده 1000 متالوگرافی آماده‌سازی شد. بر روی هر نمونه ده اندازه‌گیری انجام شد و میانگین مقاومت الکتریکی تماسی هر نمونه تحت فشار مذکور محاسبه گردید.

۲-۶- آزمونهای الکتروشیمیایی خوردگی

نمونه‌های شماره ۱۱ تا ۱۹ برای آزمایشهای پلاریزاسیون تافل و سیکیلی در آب مقطر و آب دریا استفاده شدند. برای انجام این آزمایشها از دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل 273A استفاده شد. غلظت کلی نمک در آب دریای مورد استفاده $35/1 \text{ Kg}$ و غلظت یون کلر در آن برابر $19/37 \text{ g / Kg}$ بود. دما 25 درجه سانتیگراد، الکترود مرجع الکترود کالومل ($\text{SCE}: 0,24157$)، نرخ جاروب 10^{-3} volt/Amp ، 5×10^{-3} pH آب دریا برابر $8,2$ و آب مقطر 7 بود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی پوشش

رنگ ظاهری پوشش زرد براق و با افزایش زمان غوطه‌وری، رنگ آن از زرد به قهوه‌ای متمایل شده بود. پوشش یکنواخت و عاری از هر گونه خراش و حفره ماکروسکوپی بنظر می‌رسید. با مقایسه شکل‌های (۱) و (۲) میتوان دریافت که با افزایش زمان غوطه‌وری، ضخامت پوشش افزایش می‌یابد، چنانچه ضخامت پوشش در نمونه "E" تقریباً دو برابر نمونه "B" می

1. Scanning Electron Microscope

2. Energy Dispersion Analysis of X-ray (EDAX)

($5000 \mu\Omega / \text{in}^2$) و بعد از آن، کمتر از ($1550 \mu\Omega / \text{cm}^2$)
 ($10000 \mu\Omega / \text{in}^2$) باشد. بنابراین، کلیه نمونه های پوشش داده
 شده مطابق شرایط استاندارد می باشند. نکته دیگر اینکه
 مقاومت الکتریکی نمونه های "E"، نسبت به دیگر نمونه ها،
 بیشتر بوده و بهتر است که عملیات غوطه وری در کمتر از 6
 دقیقه انجام شود.

۳-۴-۴- آزموهای الکتروشیمیایی خوردگی

۳-۴-۱- پلاریزاسیون تافل^۱ شکل‌های (۵) و (۶) منحنیهای
 پلاریزاسیون تافل نمونه‌ها را در آب دریا و آب مقطر نشان
 می‌دهد. ترکیب آلومینیم 6061 دارای مقادیر نسبتاً زیادی
 منیزیم می‌باشد؛ اما، این منیزیم با سیلیسیم موجود ترکیب شده
 و تشکیل فاز بین فلزی سیلیسید منیزیم^۲ می‌دهد که این فاز
 خیلی پایدار بوده و در شرایط آزمایش و در پتانسیلهای پایین
 هیچگاه نمی‌تواند به صورت آندی حل شود. بنابراین، تغییر
 شیب موجود در منحنیهای آندی در اثر فرایند پسیو شدن می
 باشد. در نمونه های بدون پوشش، با توجه به تشکیل لایه
 محافظ آلومینا، شیب ناحیه پسیو کمتر است از طرف دیگر در
 نمونه های پوشش داده شده، به علت تشکیل لایه محافظ و
 مؤثر آلومینا و کرومات، شیب ناحیه پسیو بیشتر و تقریباً
 عمودی است. هنگامی که لایه پسیو بر روی نمونه های "D"
 و "A" تشکیل شد، مقاومت الکتریکی متوسط آنها تحت
 فشار 200 psi، به ترتیب، $10109 / \mu\Omega / \text{cm}^2$ و $134 / 85$
 ($65220 \mu\Omega / \text{in}^2$ و 870) بدست آمد. بنابراین، تشکیل لایه
 محافظ آلومینا برای کاربرد در سیستمهای الکترونیکی
 نامطلوب است.

همانطور که ملاحظه می شود به علت فرایند حفره دار
 شدن^۳، در اثر وجود یون کلر، یک ناحیه "فلات مانند"^۴ در

منحنیهای پلاریزاسیون در آب دریا در انتهای ناحیه پسیو
 وجود دارد، در حالیکه، در آب مقطر مشاهده نمی شود؛
 همچنین یون کلر منجر به حرکت منحنیها به سمت پتانسیلهای
 آندی تر و دانسیته جریانهای بیشتر می گردد.

۳-۴-۲- پلاریزاسیون سیکلی^۵ شکل‌های (۷)، (۸) و (۹)

منحنیهای پلاریزاسیون سیکلی نمونه‌ها را در آب دریا نشان
 می دهند. مشاهده می شود که در تمام شکلها منحنی برگشت،
 نسبت به منحنی رفت، دارای مقادیر دانسیته جریان بیشتری
 است و پتانسیل معکوس دارای حلقه پس مانند مثبت است.
 همچنین پتانسیل محافظت^۶ یا پسیو شدن مجدد^۷ پائین تر از
 پتانسیل حفره دار شدن^۸ و بالاتر از پتانسیل مدار باز^۹ می‌باشد.
 بنابراین، در پتانسیلهای زیر پتانسیل حفاظت، حفره دار شدن و
 خوردگی شیاری رخ نمی دهد. در پتانسیلهای بین پتانسیل
 حفاظت و پتانسیل حفره دار شدن، حفره ها رشد می کنند،
 ولی حفره های جدید به وجود نمی آیند و در پتانسیلهای
 بالای پتانسیل حفره دار شدن، هم حفره ها به وجود می آیند
 و هم رشد می یابند. پتانسیل حفره دار شدن و محافظت،
 دانسیته جریان حفره دار شدن و مساحت حلقه پسماند برای
 تمامی نمونه ها تقریباً یکسان است؛ بنابراین مقاومت به حفره
 دار شدن و خوردگی موضعی نمونه ها تفاوت چندانی نمی
 کند.

بر خلاف آب دریا، در آب مقطر دانسیته جریان منحنی
 برگشت کمتر از منحنی رفت است و این موضوع در شکل
 (۱۰) قابل مشاهده است. بنابراین، مقاومت به حفره دار شدن
 نمونه ها در آب مقطر بسیار خوب است و احتمال آن خیلی
 کم می‌باشد.

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| 4. Plateau | 7. Repassivation Potential |
| 5. Cyclic Polarization | 8. Pitting Potential |
| 6. Protection Potential | 9. Open Circuit Potential |

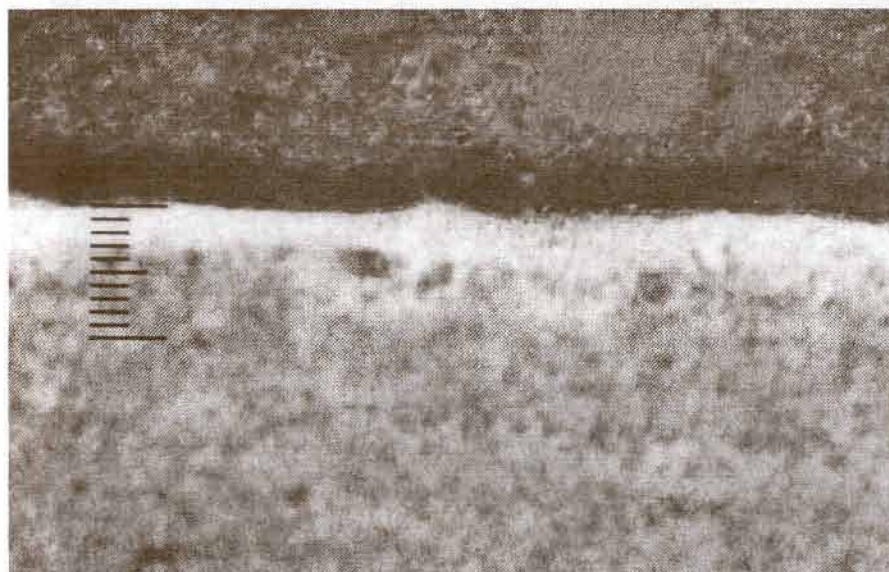
1. Tafel Polarization
2. Mg₂Si
3. Pitting

جدول ۱ نتایج آزمون آب نمک پاشی

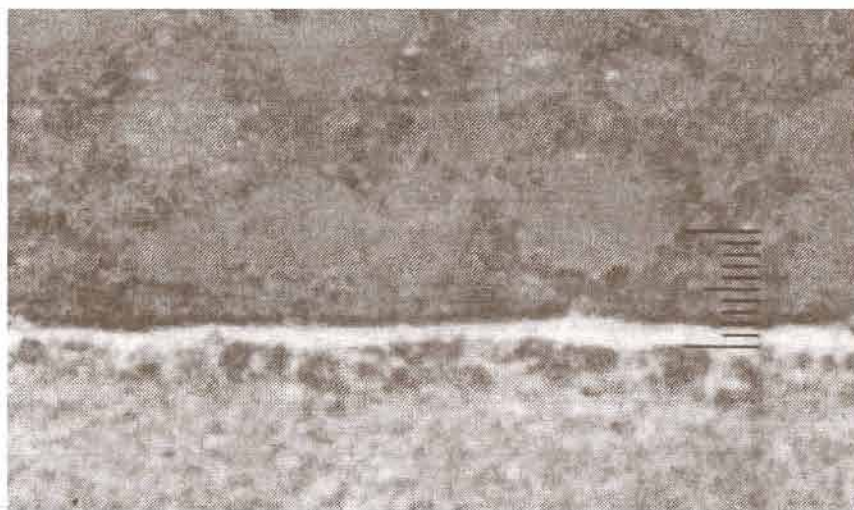
نمونه ها	نتایج آزمون
"A"	پس از ۱۰۶ ساعت، حفره هایی بر روی سطح نمونه ها به وجود آمد و بعد از ۱۲۲ ساعت، سطح نمونه ها به طور کامل خورده شد.
"B"	پس از ۱۳۲ ساعت، لکه ها و حفره هایی بر روی سطح نمونه ها ظاهر شد و بعد از ۱۶۸ ساعت ۱۸ لکه یا حفره جداگانه، که قطر بعضی از آنها بیش از ۰/۸ mm بود، بر روی سطح پنج نمونه دیده شد.
"C"	پس از ۱۴۸ ساعت، لکه ها و حفره هایی بر روی سطح نمونه ها ظاهر شد و بعد از ۱۶۸ ساعت، ۹ لکه یا حفره جداگانه، با قطر کمتر از ۰/۸ mm بر روی سطح پنج نمونه دیده شد.
"D"	پس از ۱۶۸ ساعت، تنها ۲ لکه جداگانه، با قطر کمتر از ۰/۸ mm بر روی سطح پنج نمونه دیده شد.
"E"	پس از ۱۶۸ ساعت، ۴ لکه جداگانه، با قطر کمتر از ۰/۸ mm بر روی سطح پنج نمونه دیده شد.

جدول ۲ نتایج آزمون اندازه گیری مقاومت الکتریکی

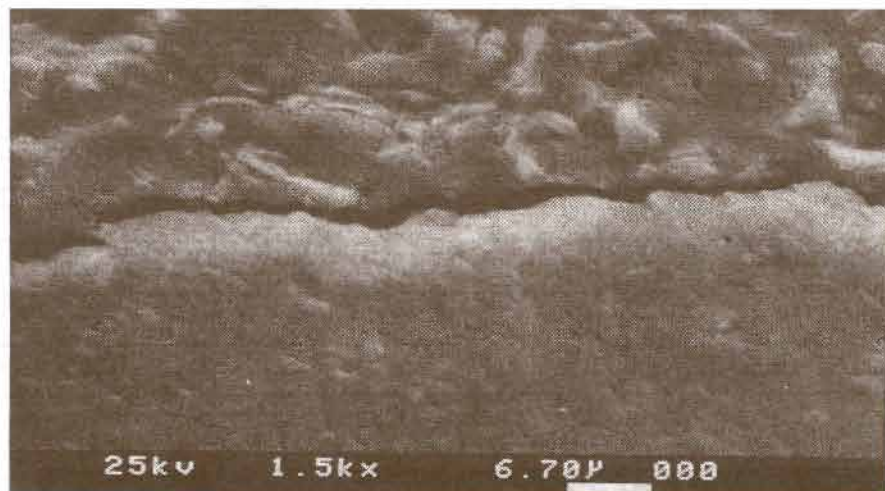
نمونه ها	متوسط مقاومت الکتریکی ($\mu\Omega / \text{cm}^2$)	
	قبل از آب نمک پاشی	بعد از آب نمک پاشی
"A"	۱۳	۱۲۰۵۳
"B"	۳۶	۱۷۰
"C"	۴۶	۱۵۹
"D"	۴۸	۱۵۷
"E"	۱۵۰	۵۱۶



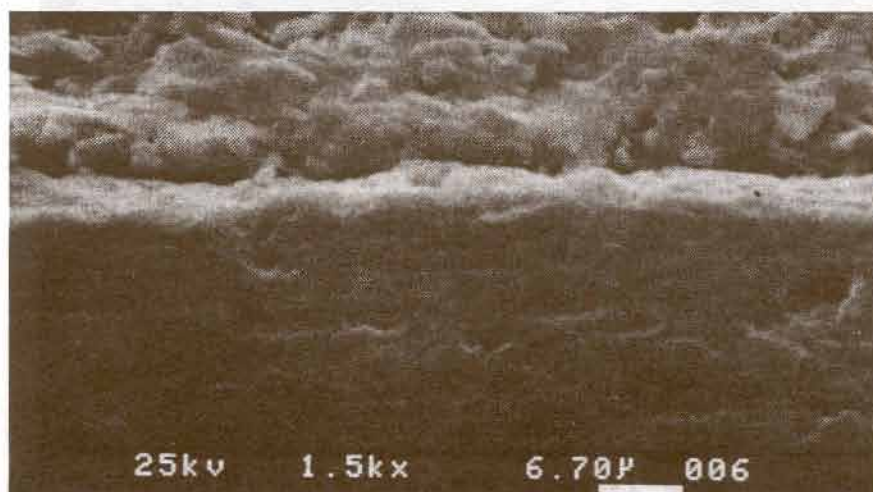
شکل ۱ مقطع نمونه "E" در زیر میکروسکپ نوری در بزرگنمایی $\times 15000$ (اندازه خط کش $20\mu\text{m}$ است)



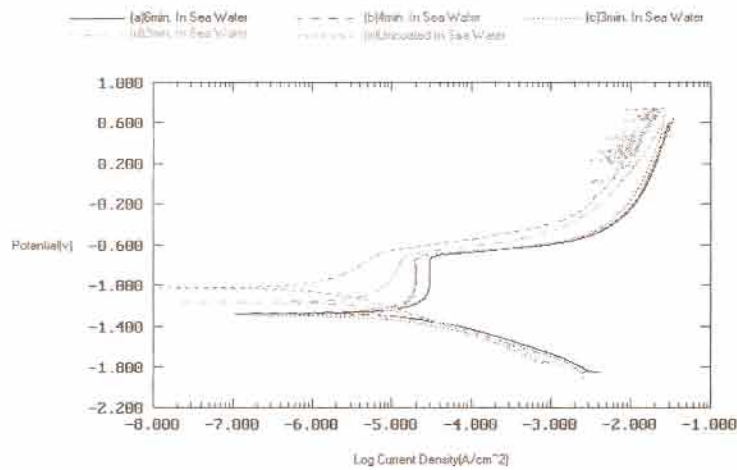
شکل ۲ مقطع نمونه "B" در زیر میکروسکپ نوری در بزرگنمایی ۱۵۰۰x (اندازه خط کش ۱۰μm است)



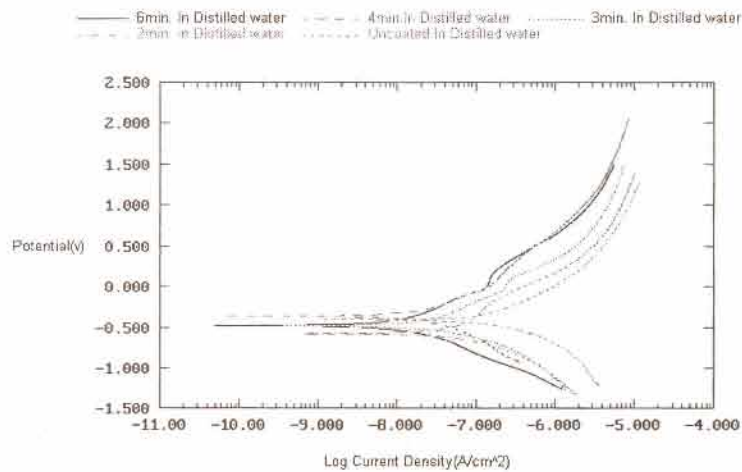
شکل ۳ تصویر SEM نمونه "C" در بزرگنمایی ۱۵۰۰x



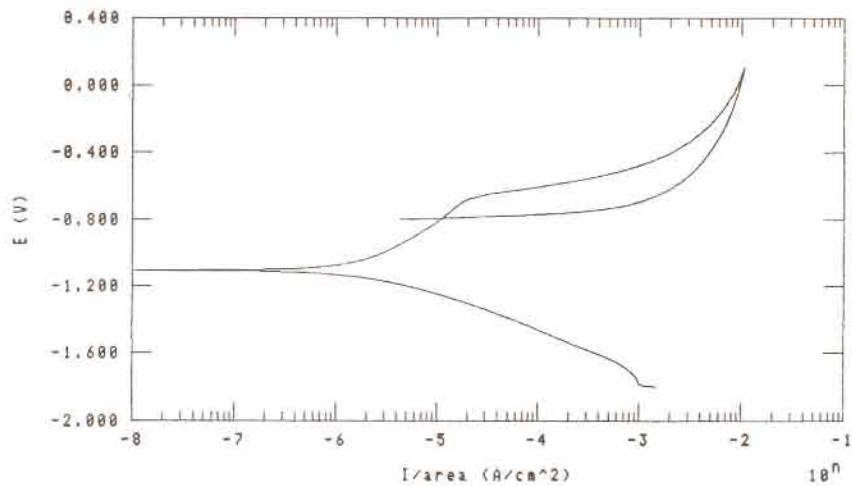
شکل ۴ تصویر SEM نمونه "D" در بزرگنمایی ۱۵۰۰x



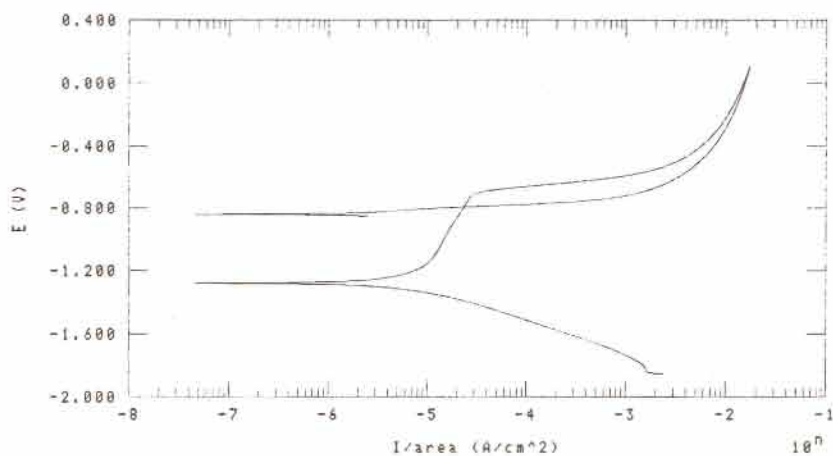
شکل ۵ منحنیهای پلاریزاسیون Tafel نمونه ها در آب دریا



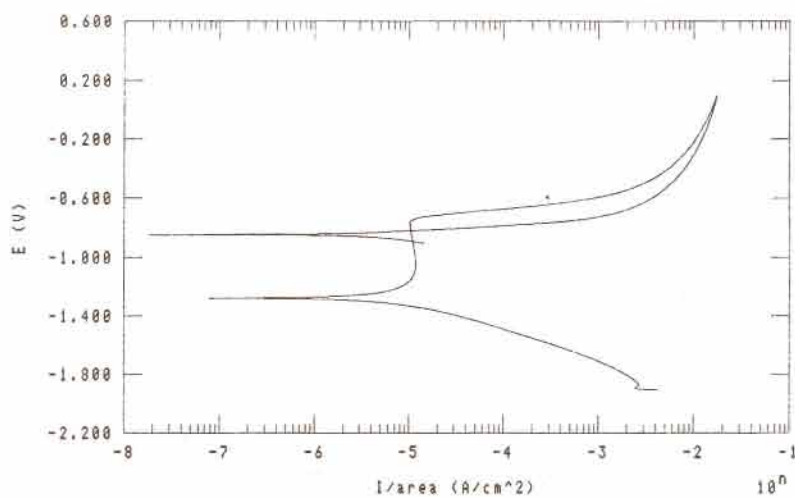
شکل ۶ منحنیهای پلاریزاسیون Tafel نمونه ها در آب مقطر



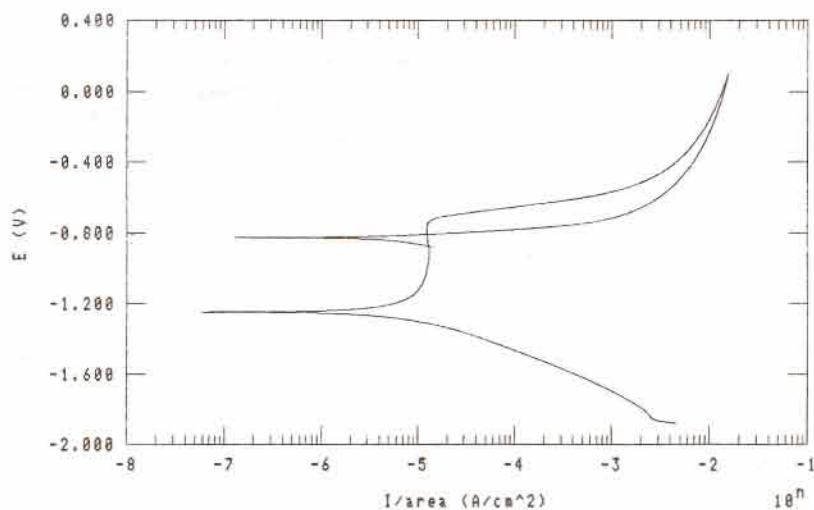
شکل ۷ منحنی پلاریزاسیون سیکنی نمونه "A" در آب دریا



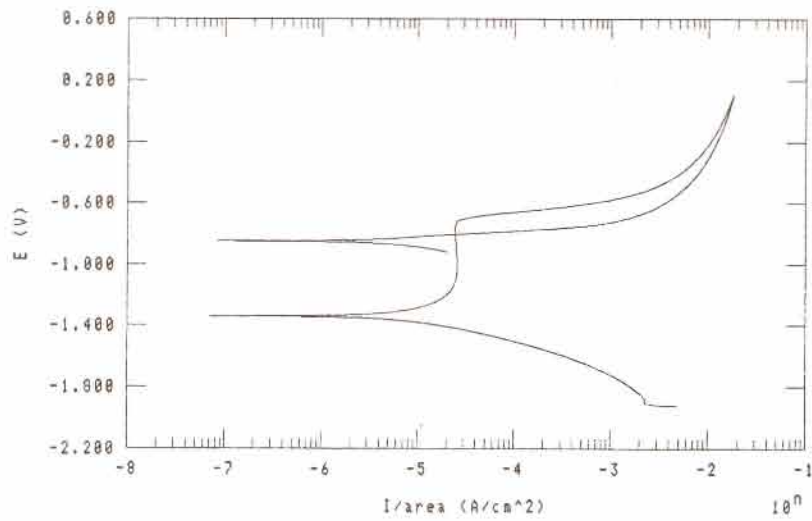
شکل ۸ منحنی پلاریزاسیون سیکنی نمونه "B" در آب دریا



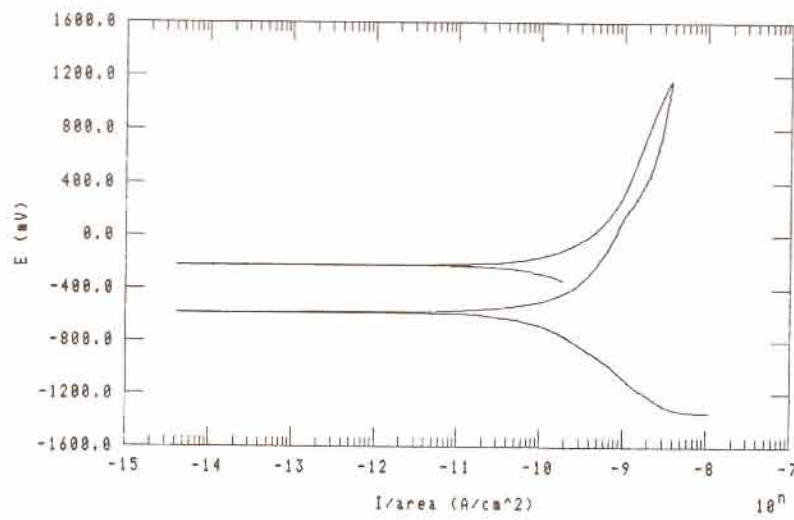
شکل ۹ منحنی پلاریزاسیون سیکنی نمونه "C" در آب دریا



شکل ۱۰ منحنی پلاریزاسیون سیکنی نمونه "D" در آب دریا



شکل ۱۱ منحنی پلاریزاسیون سیکلی نمونه "E" در آب دریا



شکل ۱۲ منحنی پلاریزاسیون سیکلی نمونه "B" در آب مقطر

۳- نتیجه گیری

بر اساس یافته های آزمایشی که از این پژوهش حاصل شده، نتایج زیر بدست آمده است:

- تصویر نمونه ها در زیر میکروسکوپ نوری و الکترونی نشان می دهد که با افزایش زمان کروماتر کردن، یکنواختی و ضخامت پوشش بیشتر می شود

- نتایج آزمون آب نمک پاشی نشان می دهد که نمونه هایی که حداقل ۳ دقیقه کروماتر شده اند شرایط استاندارد را تأمین کرده و بهترین مقاومت به خوردگی در آزمون ۱۶۸ ساعته پاشش آب نمک ۰.۵٪ زمانی حاصل می شود که زمان غوطه وری ۴ دقیقه باشد.

- اندازه گیری مقاومت الکتریکی نمونه ها نشان می دهد که تمامی نمونه های کروماتر شده نیازهای استاندارد را برآورده می کند؛ اما، افزایش زمان کروماتر کردن به بیش از ۴ دقیقه ضریب اطمینان را کاهش می دهد.

- نتایج پلاریزاسیون تافل نشان می دهد که ۳ الی ۴ دقیقه بهترین زمان پوشش دهی برای حصول بهترین مقاومت به خوردگی در آب مقطر و آب دریا می باشد و بهبود مقاومت به خوردگی، در اثر تشکیل لایه محافظ کرومات و آلومینا است.

- نتایج پلاریزاسیون سیکنی نشان می دهد که پوشش کروماتر اعمالی مقاومت به خوردگی حفره ای خوبی در آب مقطر و آب دریا دارد، به خصوص در محیط هایی که یون کلر

و دیگر هالورژنها وجود ندارد.

۴- فهرست واژگان لاتین

- 1- Salt Spray Test
- 2- Scanning Electron Microscope
- 3- Energy Dispersion Analysis of X-ray(EDAX)
- 4- Tafel Polarization
- 5- Pitting
- 6- Plateau
- 7- Cyclic Polarization
- 8- Protection Potential (E_{pro})
- 9- Repassivation Potential (E_{rep})
- 10- Pitting Potential (E_{pit})
- 11- Open Circuit Potential (OCP)

۵- مراجع

- [1] Guttenplan, J. D., Corrosion in The Electronics Industry, ASM Handbook, vol.13, 1990, pp. 1107-1112.
- [2] White, E., Slenski, G., and Dobbs, B., Case Histories and Failures of Electronics and Communications Equipment, ASM Handbook, vol. 13, 1990, pp. 1113-1126.
- [3] Farmer, M. E., and Guttenplan, J. D., Electrical Resistance Stability of Chemical Films on Aluminum, Material Performance, April 1984, pp. 9 - 13.
- [4] Military Specification, MIL - C - 5541E, Chemical Conversion Coatings on Aluminum and Aluminum Alloys, 1990.
- [5] ASTM B117, Standard Method of Salt Spray (Fog) Testing, 1990.
- [6] Military Specification, MIL - C - 81760, Chemical Conversion Materials for Coating Aluminum and Aluminum Alloys, 1979.