

بررسی ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی سطح آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴

مریم مولایی، آرش فتاح الحسینی، سید امید گشتی*

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

*omid.gashti@gmail.com

چکیده:

در این مقاله اثر تغییر غلظت نمک فسفات سدیم در محلول مورد استفاده جهت فرآیند پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر رفتار الکتروشیمیایی و ریزساختار پوشش‌های تشکیل شده روی زیرلایه آلومینیم ۲۰۲۴ مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور ارزیابی رفتار خوردگی، نمونه‌ها در محلول نمک کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی قرار داده شده و آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شدند. ریزساختار ترکیبات سرامیکی تشکیل شده توسط پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. با توجه به نتایج حاصل از آزمون خوردگی می‌توان دریافت که افزایش غلظت فسفات سدیم باعث تضعیف رفتار خوردگی پوشش می‌شود. همچنین طیف پراش پرتو ایکس نشان‌دهنده تشکیل ترکیبات سرامیکی اکسیدی بوده و از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌توان نتیجه گرفت که افزایش غلظت فسفات سدیم در الکترولیت، منجر به بزرگ و بیش‌تر شدن حفرات سطحی و کاهش ضخامت و کیفیت پوشش می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۵/۵/۱۸

پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۱۴

کلید واژه:

آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، مقاومت به خوردگی، امپدانس الکتروشیمیایی.

۱- مقدمه

دلیل واکنش پذیر بودن، نیاز به پرداخت سطحی مناسبی جهت ایجاد لایه‌های سطحی با مقاومت کافی در برابر خوردگی و سایش دارند که در میان روش‌های پرداخت استفاده شده جهت ایجاد پوشش‌های مقاوم روی آن‌ها مانند هیدروترمال، رسوب بخار، سل-ژل، اکسیداسیون گرمایی و اکسیداسیون آندی روشی نسبتاً جدید با نام اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی^۱ و یا اکسیداسیون میکروفوس

آلومینیم دومین عنصر فلزی فراوان پوسته زمین است که به علت وزن کم، شکل‌پذیری بالا، خواص فیزیکی و مکانیکی منحصر به فرد، مقاومت به خوردگی بالا، استحکام بالا، چگالی پایین و مقرون به صرفه بودن یکی از پرکاربردترین مواد استفاده شده در تولید و صنایعی هم چون ماشین‌آلات، حمل و نقل، ساخت و ساز، بسته‌بندی، تجهیزات مهندسی و ... است [۱، ۲]. با این حال آلومینیم و آلیاژهای آن به

^۱ Plasma Electrolyte Oxidation



الکتریکی^۲ وجود دارد که به دلیل نرخ رشد بالا، تشکیل مستقیم فازهای کریستالی، سازگاری با محیط زیست و تجهیزات ارزان قیمت یکی از روش‌های مورد توجه محققان می‌باشد [۳، ۴].

در این روش که اساس آن بر پایه آندایزینگ است، پوشش‌های سرامیکی اکسیدی روی آلیاژهای سبکی مانند آلومینیم، تیتانیوم، منیزیم و زیرکونیم تشکیل می‌شوند. این روش در مقایسه با آندایزینگ منجر به تشکیل پوشش‌هایی با ضخامتی در حدود ده تا صد میکرون و مورفولوژی دولایه‌ای شامل یک لایه بیرونی آمورف با ساختاری درشت دانه و متخلخل و یک لایه داخلی کریستالی دارای حفرات ریز متعدد می‌شود [۵]. پوشش‌ها در این فرآیند به وسیله پلاریزاسیون آندی و در محلول‌های الکترولیتی آبی و برخلاف روش آندایزینگ در ولتاژهایی بالاتر از ولتاژ شکست تشکیل می‌شوند. لایه اکسیدی در این فرآیند رشد نموده و در یک پتانسیل بحرانی، میدان الکتریکی لازم برای شکست اکسید توسط یک سری از جرقه‌ها ایجاد شده و منجر به یونیزه شدن حرارتی و پدیده تخلیه میکرو قوس می‌شود. این امر اجازه تشکیل پوشش‌هایی شامل اکسیدهای غالب زیرلایه و اکسیدهای عناصر حاضر در الکترولیت را می‌دهد. پوشش‌های تشکیل شده ناشی از این فرآیند دارای چسبندگی خوب به زیرلایه، سختی بالا و مقاومت به سایش و خوردگی خوبی هستند [۳، ۵].

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی فرآیندی است که در آن می‌توان عوامل فیزیکی و شیمیایی متفاوتی را کنترل کرد و در این زمینه تحقیقات بسیاری انجام شده است که نشان

می‌دهد نوع جریان، ترکیب شیمیایی الکترولیت، دمای الکترولیت، ترکیب شیمیایی نمونه و ... می‌تواند خواص نهایی پوشش مانند ضخامت، ترکیب شیمیایی، مورفولوژی و سختی را تغییر دهد [۶-۸]. از آن جایی که اجزای الکترولیت در واکنش تشکیل لایه اکسیدی در طول فرآیند اکسیداسیون شرکت می‌کنند، بنابراین الکترولیت یکی از پارامترهای مهم و موثر در این فرآیند می‌باشد که می‌تواند ساختار، ترکیب و خواص دیگری از پوشش را به طرز قابل توجهی تغییر دهد و بازده این فرآیند به مشخصه‌های الکترولیت مانند غلظت، pH، حضور یون‌های فعال و شرایط تلاطم بستگی دارد [۷]. در واقع الکترولیت که منبع اکسیژن لازم برای انجام فرآیند اکسیداسیون و محیطی برای هدایت جریان و انتقال انرژی لازم برای اکسید کردن آند در فصل مشترک فلز- الکترولیت می‌باشد، به روپین شدن فلز و تشکیل یک لایه عایق نازک، که برای شکست دی‌الکتریک و تخلیه جرقه‌ها لازم است، کمک کرده و اجازه مشارکت اجزای الکترولیت در تشکیل پوشش و در نهایت بهبود و اصلاح خواص پوشش‌ها را می‌دهد [۹]. الکترولیت‌هایی با پایه سیلیکاتی، آلومیناتی و فسفاتی به طور گسترده‌تری به عنوان حمام‌های پوشش‌دهی و دستیابی به شرایط شکست الکترولیت و روپین‌سازی فلزات مقاوم به کار می‌رود [۲].

آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ یکی از آلیاژهای پر مصرف در صنایع بوده و اغلب حساس به خوردگی می‌باشد. در این آلیاژ، ذرات تشکیل دهنده بین‌فلزی منجر به خوردگی بین‌دانه‌ای و می‌شوند. همچنین این آلیاژ خواص تریبولوژیکی ضعیفی برای کاربردهای مکانیکی در برخی شرایط از خود نشان می‌دهد، بنابراین بهبود مقاومت به خوردگی و خواص

² Mico Arc Oxidation



شامل نمک‌های فسفات سدیم ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)، بوراکس ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) و هیدروکسید سدیم (NaOH) است که در ظرف حمام پوشش‌دهی ریخته شدند. جدول ۱ ترکیب شیمیایی الکترولیت‌های مورد استفاده را نشان می‌دهد. چگالی و نوع جریان استفاده شده در این فرآیند به ترتیب 15 A/dm^2 و DC خطی بود که در دمای 30°C درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۵ دقیقه توسط دستگاه اعمال پتانسیل (IPS) PM700/7 PRC به نمونه‌ها اعمال شد.

رفتار خوردگی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده، با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی پتانسیل مدار باز و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول نمک کلرید سدیم $3/5\%$ بررسی شد که در این آزمایش‌ها از دستگاه پتانسیوستات میکرو اتولب و از روش سل سه الکترودی که در آن میله پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی، نقره/کلرید نقره به عنوان الکتروود مرجع و نمونه‌های تحت آزمایش به عنوان الکتروود کاری هستند، استفاده شد. پیش از انجام آزمون‌های خوردگی، همه نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در محلول نمک کلرید سدیم $3/5\%$ قرار گرفتند تا به پایداری برسند و پس از آن با اعمال پتانسیل 250 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز، آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک با نرخ روبش 2 میلی‌ولت بر ثانیه روی آنها انجام گرفت. همچنین، تشخیص ریزساختار و فازها و ترکیبات تشکیل شده در سطح در حین انجام فرآیند، به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی JEOL JSM-840A و پراش پرتو ایکس توسط پراش دهنده APD 2000 در زاویه پراش 20° تا 90° درجه صورت گرفت.

سطحی این آلیاژ به وسیله عملیات سطحی ضروری می‌باشد [۱۰، ۱۱]. آلومینا به واسطه داشتن خواص تریبولوژیکی، شیمیایی، دی‌الکتریک، زیست‌پزشکی و نوری اغلب به عنوان ماده پوشش استفاده می‌شود. با رسوب‌دهی آلومینا روی مواد فلزی مانند آلومینیم و آلیاژهای آن می‌توان مقاومت به سایش اصطکاکی، خوردگی و اکسیداسیون را به مقدار قابل توجهی بهبود بخشید. اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، روشی مناسب برای ایجاد پوشش آلومینا روی آلیاژهای آلومینیم با نقطه ذوب نسبتاً پایین به واسطه دمای پایین ماده حجیم می‌باشد [۱۲]. هدف از انجام این تحقیق، مطالعه تاثیر غلظت نمک فسفاتی بر رفتار خوردگی و ریزساختار نهایی پوشش‌های آلومینایی تشکیل شده در فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ آلومینیم 2024 در الکترولیت پایه فسفاتی می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای انجام فرآیند پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، نمونه‌هایی با ابعاد $1 \text{ mm} \times 20 \times 20$ از آلیاژ آلومینیم 2024 بریده شده و به مدت ۳ ساعت در دمای 420°C درجه سانتی‌گراد در کوره آنیل شدند. قبل از انجام فرآیند، نمونه‌ها با سمباده‌هایی از جنس کاربید سیلیسیم با شماره‌های 400 تا 2000 پرداخت شده و پس از شست‌وشو با آب مقطر توسط جریان هوای سرد، خشک شدند. جهت انجام فرآیند، نمونه به قطب منفی (آند) و ظرف حمام پوشش‌دهی که از جنس فولاد زنگ‌نزن می‌باشد به قطب مثبت (کاتد) دستگاه اعمال پتانسیل متصل شدند. محلول استفاده شده جهت انجام پوشش‌دهی محلول پایه فسفاتی



جدول ۱- ترکیب شیمیایی الکترولیت‌های مورد استفاده

جهت پوشش‌دهی	
نمونه	الکترولیت
۱	$25 \text{ g/l Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 13 \text{ g/l Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 2 \text{ g/l NaOH}$
۲	$29 \text{ g/l Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 13 \text{ g/l Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 2 \text{ g/l NaOH}$

۳- نتایج و بحث

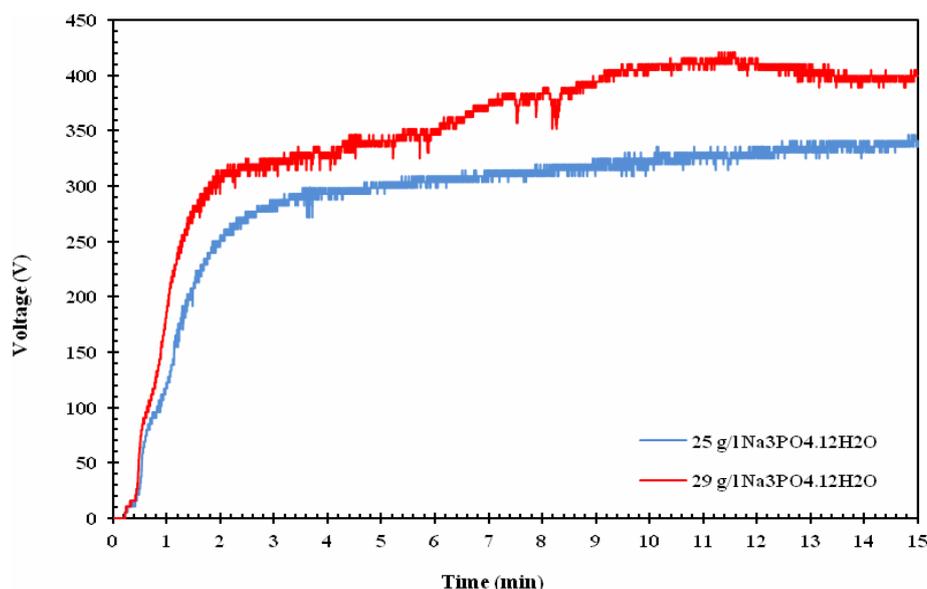
از آنجایی که این تحقیق در شرایط چگالی جریان ثابت انجام شده است، بنابراین در شکل ۱ منحنی ولتاژ-زمان پوشش‌های تشکیل شده روی آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ در دو الکترولیت مختلف که در حین انجام فرآیند اکسیداسیون به ثبت رسیده، آورده شده است. همان‌طور که در هر دو منحنی مشاهده می‌شود در ابتدای فرآیند با گذشت زمان، ولتاژ به سرعت و به صورت خطی افزایش یافته که این امر نشان‌دهنده تشکیل لایه اکسیدی عایق و نازکی روی سطح زیرلایه می‌باشد. در واقع، در این مرحله آندایزینگ مرسوم رخ داده و تحول گازی شدیدی مشاهده می‌شود. در نهایت، ولتاژ به مقداری بحرانی که همان ولتاژ شکست است، می‌رسد که منجر به شکست دی‌الکتریک در مناطق ضعیفی در سرتاسر لایه اکسیدی و تشکیل تعداد زیادی میکرو تخلیه خواهد شد که به صورت جرقه‌های ریز، یکنواخت و سفید رنگ بر سطح نمونه ظاهر می‌شوند. در مراحل بعدی فرآیند با افزایش بیشتر زمان، ولتاژ به آرامی افزایش یافته و نرخ رشد لایه اکسیدی نیز کاهش می‌یابد. همچنین میکرو تخلیه‌ها نیز شدیدتر و ماندگارتر شده و رنگ آن‌ها از سفید به زرد و سپس نارنجی تبدیل می‌شود. در مراحل پایانی

فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، نرخ افزایش ولتاژ از مراحل قبلی هم کم‌تر شده و جرقه‌ها شدیدتر اما تعداد آن‌ها کم‌تر می‌شود [۲]. با توجه به شکل ۱ و توضیحات گفته شده، ولتاژ شکست نمونه ۱ در حدود ۲۷۷ ولت بوده درحالی‌که همین مقدار برای نمونه ۲ به ۳۱۴ ولت می‌رسد. از سوی دیگر، زمان رسیدن به این مقدار بحرانی در نمونه ۲ کم‌تر از نمونه ۱ است. در واقع تاثیر افزایش غلظت نمک فسفاتی بر ولتاژ شکست مشهود بوده و این افزایش ولتاژ شکست در ازای افزایش غلظت نشان‌دهنده سریع‌تر بودن مراحل میانی فرآیند که مراحل تشکیل و افزایش نرخ پوشش می‌باشد، است. در ادامه، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها نشان می‌دهند که با گذر سریع از این مرحله در برخی نقاط نمونه ۲ پوششی تشکیل نشده و اگر تشکیل هم شده، دارای ضخامت بسیار کمی می‌باشد [۱۳]. شکل ۲، آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه ۱ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ترکیبات سرامیکی اکسیدی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ که فازهای مرسوم در پوشش‌های PEO آلیاژهای آلومینیم هستند، در طی فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی تشکیل شده‌اند. فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ یک سرامیک مهندسی با خلوص بالا است که می‌تواند به عنوان ماده خام در تولید سنگ سنباده مصنوعی، یاقوت و یاقوت کبود مصنوعی استفاده شود. این فاز از نظر ترمودینامیکی در همه دماها پایدار بوده و به دلیل داشتن ساختار هگزائگونال فشرده ساختاری متراکم را ایجاد می‌کند و دارای انرژی شبکه، نقاط ذوب و جوش بالا و سختی زیاد می‌باشد و مقدار آن با نزدیک شدن به سمت فصل مشترک زیرلایه-پوشش بیشتر می‌شود. از سوی دیگر، فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با ثابت

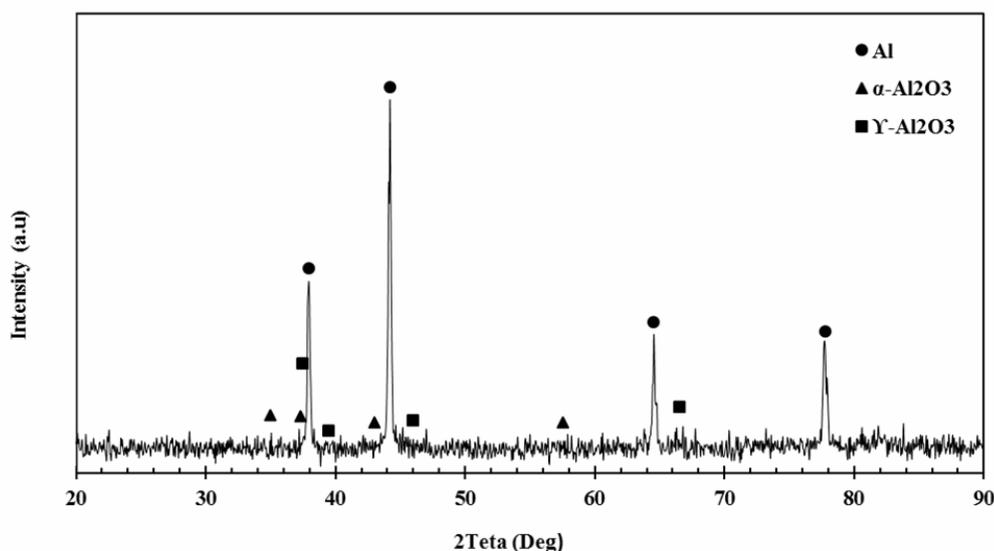


پوشش، پرتو ایکس به راحتی به درون زیرلایه آلومینیم نفوذ کرده و پیک‌های پراش زیرلایه آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ نیز علاوه بر پیک‌های ذکر شده، در الگوی XRD به وضوح مشخص هستند [۱۶، ۱۷]

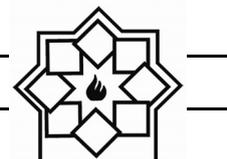
شبهه نسبتا بالا، چگالی پایین و ساختار مکعب با وجوه مرکزپر که عمدتا در سطح پوشش حضور دارد، شبهه پایدار بوده و این فاز شبهه پایدار می‌تواند در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به راحتی به فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تبدیل شود [۱۴، ۱۵]. به دلیل عدم داشتن ضخامت کافی و وجود تخلخل در



شکل ۱- منحنی ولتاژ-زمان نمونه‌های پوشش داده شده ۱ و ۲.



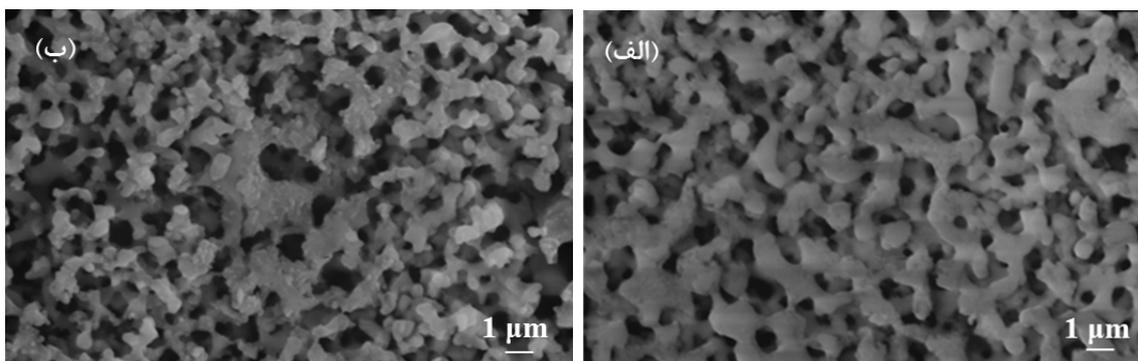
شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش نمونه ۱.



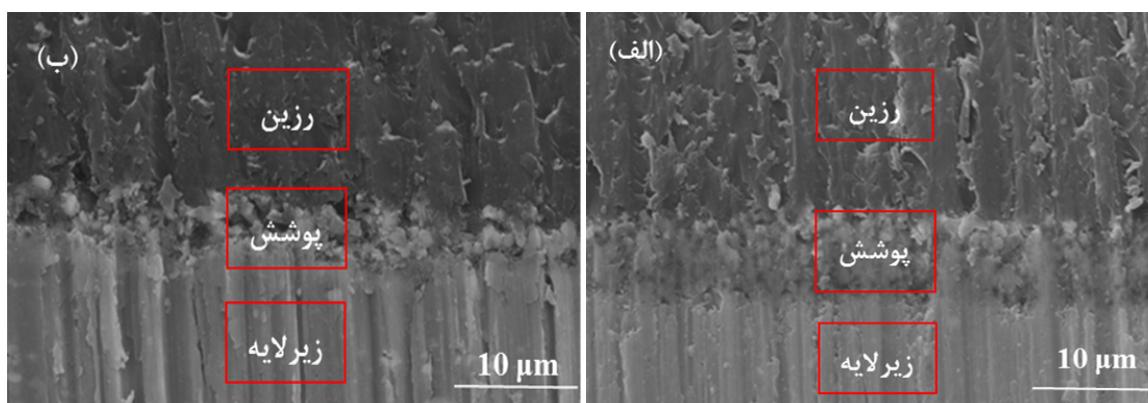
افزایش غلظت نمک فسفاتی در شکل ۳ کاملاً مشخص بوده و مشاهده می‌شود که پوشش تشکیل شده روی نمونه ۱ دارای سطحی یکنواخت‌تر، حفرات و تخلخل کم‌تر در مقایسه با نمونه ۲ است. بنابراین افزایش غلظت فسفات سدیم منجر به کاهش تراکم، فشردگی، یکنواختی سطح و افزایش حفرات سطحی شده است.

شکل ۴ نیز که نشان‌دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مقاطع عرضی پوشش‌ها است تایید کننده مباحث گفته شده می‌باشد. همان‌طور که مشخص است ضخامت پوشش تشکیل شده در نمونه ۲ کم‌تر از نمونه ۱ بوده و حتی در برخی نقاط پوششی تشکیل نشده است که همین مسئله باعث کاهش کیفیت پوشش در این الکترولیت می‌شود.

شکل ۳ نشان‌دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه‌های پوشش داده شده در دو الکترولیت مختلف است. در این شکل مشاهده می‌شود که هر دو پوشش تشکیل شده روی زیرلایه، عاری از ترک و دارای حفراتی می‌باشند که مربوط به کانال‌های تخلیه است. وجود این حفرات به دلیل ماهیت فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی طبیعی می‌باشد [۱۰]. در واقع اندازه این حفرات و وجود تخلخل که یکی از مشخصه‌های مهم در مورفولوژی پوشش‌هاست می‌تواند خواص پوشش مانند مقاومت حرارتی یا خوردگی را تحت تاثیر قرار دهد. از آنجایی که پارامترهای مختلفی مانند ترکیب الکترولیت، نوع جریان اعمالی و مشخصه‌های تخلیه بر مورفولوژی پوشش تاثیر دارد، اثر



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های پوشش داده شده در حمام‌های الف) نمونه ۱، ب) نمونه ۲.

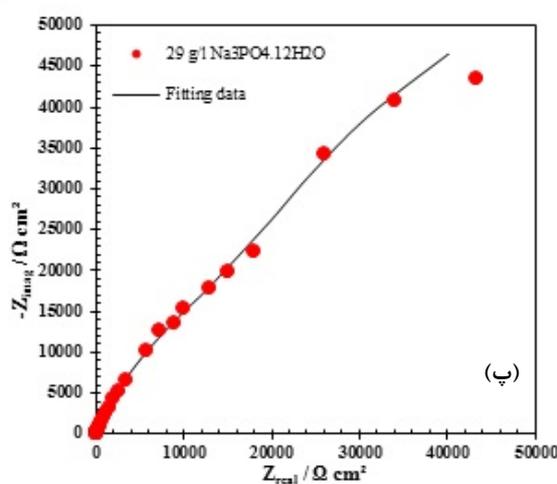
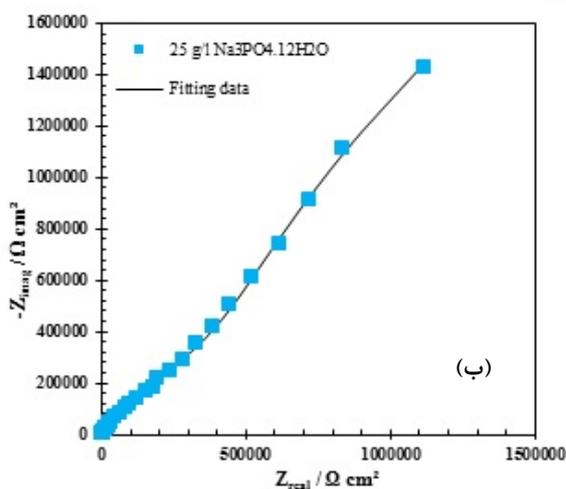
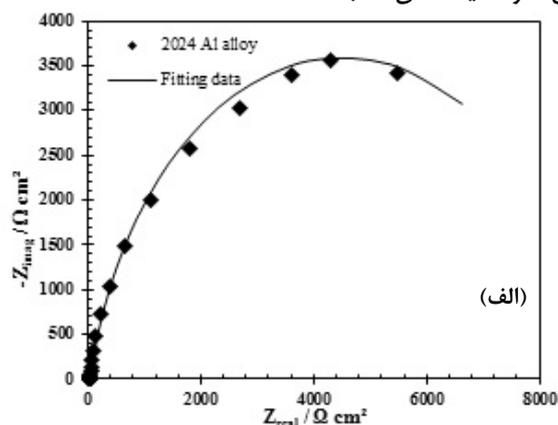


شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مقاطع عرضی نمونه‌های پوشش داده شده در حمام‌های الف) نمونه ۱، ب) نمونه ۲.



نمونه بدون پوشش در حین غوطه‌وری به مدت ۲ ساعت در محلول نمک کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی انجام شده است. شکل ۵ منحنی‌های نایکوئست نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است، قطر حلقه‌ها در نمونه‌های پوشش داده شده بیشتر از نمونه بدون پوشش است که این موضوع نشان دهنده نقش موثر فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیم می‌باشد. در بین دو نمونه دارای پوشش نیز، قطر حلقه نمونه ۱ نسبت به نمونه ۲ بسیار بیش‌تر است.

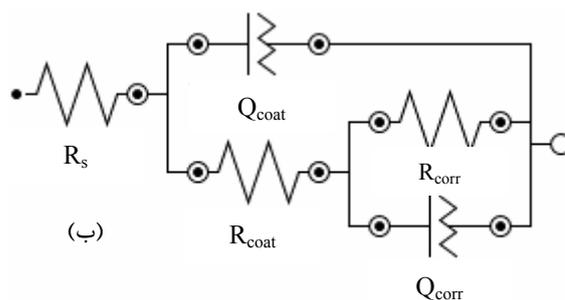
مقاومت به خوردگی پوشش‌های حاصل از فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، به عواملی هم‌چون متالورژی و پیش‌عملیات انجام شده روی زیرلایه، ترکیب شیمیایی الکترولیت و شرایط فرآیند مانند دما، ولتاژ اعمالی، چگالی جریان و زمان انجام فرآیند و هم‌چنین محیط خورنده بستگی دارد و این فرآیند می‌تواند به طرز قابل توجهی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها، به‌خصوص پوشش‌های تولیدی روی آلیاژهای آلومینیم و منیزیم را به دلیل آسیب پذیر بودن آن‌ها بهبود بخشد [۳]. به همین منظور طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی جهت بررسی اثر تغییر غلظت نمک فسفات سدیم بر پوشش‌ها و مقایسه آن‌ها با



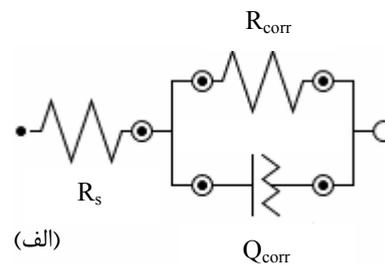
شکل ۵- منحنی‌های نایکوئست (الف) نمونه بدون پوشش، (ب) نمونه پوشش داده شده ۱ و (پ) نمونه پوشش داده شده ۲.



مدارهای معادل پیشنهادی استفاده شد. مقدار مقاومت به خوردگی هر سه نمونه در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه بدون پوشش دارای کم‌ترین مقاومت به خوردگی و نمونه ۱ دارای بیش‌ترین مقاومت به خوردگی می‌باشند. در نمونه ۱ مقاومت به خوردگی نسبت به نمونه بدون پوشش بیش از ۱۰۰۰ برابر افزایش یافته است، که این امر نشان از تأثیر بسیار مثبت پوشش دهی بر رفتار خوردگی آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ دارد. با افزایش غلظت نمک فسفاتی در نمونه ۲، مقاومت به خوردگی نیز کاهش می‌یابد. این موضوع در ادامه توسط اطلاعات مستخرج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون تایید خواهد شد.



جهت بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها و تعیین مقدار مقاومت به خوردگی هر نمونه، با توجه به منحنی‌های نایکوئست به دست آمده در شکل ۵، برای هر نمونه مدار الکتریکی معادل پیشنهاد شد. همان‌طور که در شکل ۵ نیز مشخص است، انطباق بسیار مناسبی بین منحنی‌های به دست آمده از آزمایش و مدارهای پیشنهادی وجود دارد. در شکل ۶ هر دو مدار معادل پیشنهادی آورده شده‌اند. در نمونه بدون پوشش تنها یک رفتار خازنی در مواجهه با محلول کلرید سدیم مشاهده شده و منجر به پیشنهاد مدار شکل ۶-الف شد. اما در نمونه‌های پوشش داده شده دو نیم حلقه لهیده ظاهر شدند و مدار معادل پیشنهادی شامل دو حلقه خازنی است (شکل ۶-ب). به دلیل ناقص بودن حلقه‌ها و لهیده شدن آن‌ها، از عنصر فاز ثابت به جای خازن در



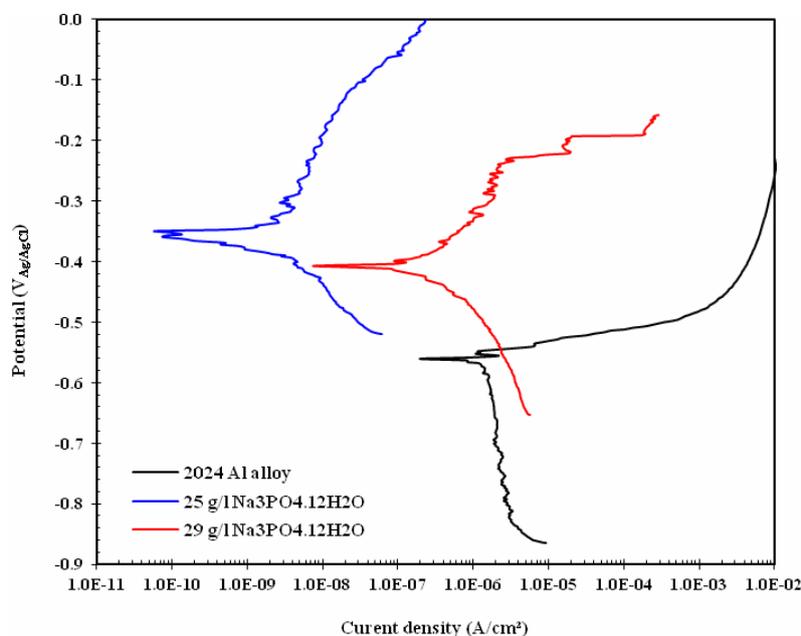
شکل ۶- مدار معادل پیشنهادی برای (الف) نمونه بدون پوشش و (ب) نمونه‌های پوشش داده شده.

نمونه دارای پوشش در مقایسه با زیرلایه آلومینیم ۲۰۲۴ به مقادیر پتانسیل مثبت‌تر و دانسیته جریان کم‌تری انتقال یافته‌اند که نشان دهنده تشکیل پوشش روی زیرلایه و بهبود مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده می‌باشد. هم‌چنین در بین دو نمونه دارای پوشش، نمونه ۱ دارای پتانسیل خوردگی بیش‌تر و چگالی جریان خوردگی کم‌تری بوده که این امر حاکی از بهتر بودن رفتار خوردگی و

در شکل ۷ نیز نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده و زیرلایه آلومینیم ۲۰۲۴ در محلول نمک کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی آورده شده است. در منحنی‌های پلاریزاسیون مرسوم، چگالی جریان خوردگی کم و پتانسیل خوردگی بالای پوشش نشان دهنده مقاومت به خوردگی خوب می‌باشد [۱۸]. پس با توجه به این اصل و آن چه در شکل ۶ مشاهده می‌شود، شاخه‌های آندی و کاتدی هر دو



یا به عبارتی کاهش نرخ خوردگی این نمونه در مقایسه با نمونه ۲ می‌باشد. به عبارتی نمونه ۱ مقاومت بیشتری در برابر انتقال یون‌های خورنده کلر به زیرلایه آلومینیم از خود نشان می‌دهد [۱۹، ۲۰].



شکل ۷- نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف فسفات سدیم.

در نمونه ۱ دارای پتانسیل خوردگی مثبت‌تر و چگالی جریان خوردگی حدود دو مرتبه کم‌تر از نمونه ۲ است که این امر نشان دهنده تشکیل پوششی فشرده‌تر و با حفرات کم‌تر و مقاومت به خوردگی بهتر در نمونه ۱ می‌باشد. چگالی جریان خوردگی نمونه ۱ نسبت به نمونه بدون پوشش بیش از ۱۲۰۰ برابر کاهش یافته است. این مقدار تغییر در تطابق با تغییرات مقاومت به خوردگی نمونه، حاکی از بهبود بسیار زیاد رفتار خوردگی نمونه در اثر اعمال پوشش دارد.

جدول ۲، اطلاعات استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) و همچنین مقادیر مقاومت به خوردگی استخراج شده از منحنی‌های نایکوئست را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر موجود در جدول که در تایید مباحث قبلی می‌باشد پتانسیل خوردگی هر دو نمونه دارای پوشش، مثبت‌تر از نمونه بدون پوشش بوده و چگالی جریان خوردگی آن‌ها نیز کم‌تر از نمونه بدون پوشش می‌باشد. همچنین پوشش تشکیل شده

جدول ۲- پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف فسفات سدیم

نمونه	E_{corr} (V _{Ag/AgCl})	i_{corr} (A cm ⁻²)	R_{corr} (kΩ cm ²)
بدون پوشش	-۰/۵۶۰	$۱/۶۶ \times ۱۰^{-۶}$	۹
۱	-۰/۳۵۰	$۱/۳۰ \times ۱۰^{-۹}$	۹۹۰۰
۲	-۰/۴۲۲	$۲/۵۰ \times ۱۰^{-۷}$	۹۶



- of Materials Science and Engineering, (2013).
- [2] V. Dehnavi, Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation, University of Western Ontario -Electronic Thesis and Dissertation Repository, Paper 2311, (2014).
- [3] F. C. Walsh, C. T. J. Low, R. J. K. Wood, K. T. Stevens, J. Archer, A. R. Poeton, A. Ryder, Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys, T. I. Met. Finish. Vol. 87, No 3, (2009).
- [4] Ch. H. Hsu, H. P. Teng, F. H. Lu, Effects of addition of $Al(NO_3)_3$ to electrolytes on alumina coatings by plasma electrolytic oxidation, Surf. Coat. Tech. Vol. 205, pp. 3677-3682, (2011).
- [5] H. Dong, Surface engineering of light alloys, Woodhead Publishing Limited, Oxford, (2010).
- [6] Ch. Ch. Tseng, J. L. Lee, T. H. Kuo, Sh. N. Kuo, K. H. Tseng, The influence of sodium tungstate concentration and anodizing conditions on microarc oxidation (MAO) coatings for aluminum alloy, Surf. Coat. Tech. Vol. 206, pp. 3437-3443, (2012).
- [7] C. S. Dunleavy, I. O. Golosnoy, J. A. Curran, T. W. Clyne, Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation, Surf. Coat. Tech. Vol. 203, pp. 3410-3419 (2009).
- [8] A. R. Matykina, P. Skeldon, G. E. Thompson, Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminum, Electrochem. Acta Vol. 54, pp. 6767-6778 (2009).
- [9] R. P. Venugopal, S. Manwatkar, R. K. Sreekumar and G. Ramakrishna, Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behavior of AA7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution, T. Nonferr. Metal. Soc. Vol. 22, pp. 700-

۴- نتیجه گیری

- با تغییر غلظت اجزای حاضر در الکترولیت استفاده شده در فرآیند پوشش دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی می توان مکانیزم فرآیند، ریزساختار و خواص نهایی پوشش را تغییر داد.
- با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح و مقاطع عرضی پوشش ها می توان گفت که با افزایش غلظت فسفات سدیم، حفرات سطحی پوشش ها افزایش و ضخامت و یکنواختی آن ها کاهش یافت.
- آنالیز پراش پرتو ایکس حاکی از تشکیل ترکیبات سرامیکی اکسیدی مانند فازهای $\alpha-Al_2O_3$ و $\gamma-Al_2O_3$ بود.
- نتایج آزمون های خوردگی نشان دادند که در اثر اعمال پوشش، مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده بیش از ۱۰۰۰ برابر افزایش و چگالی جریان خوردگی آن بیش از ۱۲۰۰ برابر کاهش یافته است. هم چنین افزایش غلظت فسفات سدیم در الکترولیت پوشش دهی باعث تضعیف رفتار خوردگی پوشش می شود.

تشکر و قدر دانی

نویسندگان از دانشگاه بوعلی سینا همدان که امکانات لازم را جهت انجام پروژه فراهم نموده، قدردانی می نمایند.

مراجع

- [1] Ch. J. Liang, In-situ Impedance Spectroscopy Studies of the Plasma Electrolytic Oxidation Coating Process, The University Of Sheffield Department



- [18] M. Javidi, H. Fadaee, Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behavior, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 286, pp. 212–219, (2013).
- [19] P. Liu, X. Pan, W. Yang, K. Cai, Y. Chen, Improved anticorrosion of magnesium alloy via layer-by-layer self-assembly technique combined with micro-arc oxidation, *Mater. Lett.* Vol. 75, pp. 118–121, (2012).
- [20] M. Kaseem, M.P. Kamil, J.H. Kwon, Y.G. Ko, Effect of sodium benzoate on corrosion behavior of 6061 Al alloy processed by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Tech.* Vol. 283, pp. 268-273, (2015).
- [10] H. Fadaee, M. Javidi, Investigation on the corrosion behavior and microstructure of 2024-T3 Al alloy treated via plasma electrolytic oxidation, *J. Alloy Compd.* Vol. 604, pp. 36–42, (2014).
- [11] K. Du, X. Gou, Q. Gou, F. Wang, Y. Tian, A monolayer PEO coating on 2024 Al alloy by transient self-feedback control mode, *Mater. Lett.* Vol. 91, pp. 45-49 (2013).
- [12] Effects of coating thickness on thermal conductivities of alumina coatings and alumina/aluminum hybrid materials prepared using plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Tech.* Vol. 207, pp. 96–101, (2012).
- [13] H. Ma, D. Li, Ch. Liua, Zh. Huang, D. He, Q. Yan, P. Liua, Ph. Nash, D. Shena, An investigation of $(\text{NaPO}_3)_6$ effects and mechanisms during micro-arc oxidation of AZ31 magnesium alloy, *Surf. Coat. Tech.* Vol. 266, pp. 151–159, (2015).
- [14] X. Shi-Gang, S. Li-Xin, Zh. Rong-Gen, H. Xing-Fang, Properties of aluminium oxide coating on aluminium alloy produced by micro-arc oxidation, *Surf. Coat. Tech.* Vol. 199, pp. 184- 188, (2005).
- [15] L. Rama Krishna, P. S. V. N. B. Gupta, G. Sundararajan, The influence of phase gradient within the micro arc oxidation (MAO) coatings on mechanical and tribological behaviors, *Surf. Coat. Tech.* Vol. 269, pp. 54–63, (2015).
- [16] L. Wen, Y. Wang, Y. Zhou, J.H. Ouyang, L. Guo, D. Jia, Corrosion evaluation of microarc oxidation coatings formed on 2024 aluminium alloy, *Corros. Sci.* Vol. 52, pp. 2687–2696, (2010).
- [17] S. S. Byeon, K. Wang, Y. G. Jung, B. H. Koo, Characteristic of $\text{AlON-Al}_2\text{O}_3$ coatings on Al6061 alloy by electrolytic plasma processing in aluminate and nitride electrolytes, *Surf. Coat. Tech.* Vol. 204, pp. 3196–3199, (2010).