

بررسی تاثیر دانسیته جریان اعمالی بر روی مورفولوژی و خواص خوردگی پوشش اکسید تیتانیوم ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

حسن بختیاری زمانی^۱، احسان صائب‌نوری^{۲*}، سید علی حسن‌زاده تبریزی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران
^۲ استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران
^۳ دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران

* saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ دی ۱۳۹۶

پذیرش: ۶ اسفند ۱۳۹۶

چکیده:

در این پژوهش خواص ریزساختاری و خوردگی پوشش سرامیکی اکسید تیتانیوم ایجاد شده در یک الکترولیت کربناتی تحت تاثیر عامل کلیدی دانسیته جریان فرآیند پوشش‌دهی مورد بررسی قرار گرفت. عملیات پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در دانسیته جریان‌های ۶۵/۵، ۸۲/۵ و 100 mA/cm^2 ، فرکانس ۱۵۰۰ Hz و سیکل کاری ۱۰٪ طی مدت ۱۰ دقیقه بر روی سطح تیتانیوم خالص تجاری انجام گردید. نتایج نشان داد که مورفولوژی سطح و خواص خوردگی پوشش‌ها به تغییرات دانسیته جریان بستگی دارد. افزایش دانسیته جریان اعمالی منجر به تغییراتی در مورفولوژی، از حالت پنکیکی به پنکیکی با دهانه‌های آتشفشانی می‌شود و متوسط قطر حفرات از حدود ۱ میکرومتر به ۴ میکرومتر افزایش می‌یابد که سبب افزایش زبری سطح نیز می‌گردد. تغییرات دانسیته جریان سبب تغییرات ولتاژ و شدت پلاسمای اطراف نمونه‌ها می‌شود به طوری که بر روی شدت میکروجرقه‌ها و گرادیان حرارتی فیلم اکسیدی تاثیر مستقیم می‌گذارد و باعث تبدیل هر چه بیشتر فاز اکسیدی آناناز به روتیل می‌شود. مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجاد شده با افزایش دانسیته جریان پوشش‌دهی افزایش می‌یابد به طوری که شدت جریان خوردگی نسبت به نمونه بدون پوشش ۱۰ برابر کاهش یافته است که علت آن به افزایش ۲/۵ برابری ضخامت پوشش و فشرده‌تر شدن لایه درونی پوشش، کاهش تخلخل‌های باز سطحی فاز و وجود فاز عمده روتیل نسبت داده شد.

کلید واژه:

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، الکترولیت کربناتی قلیایی، دانسیته جریان فرآیند پوشش‌دهی، دهانه‌های آتشفشانی، ضخامت پوشش، مقاومت به خوردگی

مقاومت به خزش و خستگی خوب، خواص مکانیکی مطلوب

و غیر مغناطیسی بودن هستند [۲۰۱]. این فلز مقاومت خوبی نسبت به خوردگی یکنواخت در محیط‌هایی مثل آب مقطر، آب دریا (هوا زدایی شده و اکسیژن دار) و آب شور دارد. افزون بر این، تیتانیوم در محیط‌های حاوی اسیدهای اکسید

۱- مقدمه

تیتانیوم و آلیاژهای آن دارای خواص عالی چون دانسیته و مدول الاستیک کم، دمای ذوب و نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی خوب، زیست سازگاری بالا،



روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) بر پایه پلاریزاسیون آندی مواد تحت فرآیند در یک محلول الکترولیت آبی در شرایط تخلیه پلاسمایی بر سطح آند، استوار می‌باشد. این فرآیند را می‌توان برای فلزاتی چون آلومینیوم، تیتانیوم، منیزیم و آلیاژهای آن‌ها (فلزات والو^۱) به کار برد. امروزه تمایل رو به افزایشی در زمینه کاربرد این پوشش‌ها وجود دارد، سرعت فرآیند نسبتاً بالا بوده و از لحاظ اقتصادی به صرفه است و این امکان وجود دارد که برای قطعاتی به هر شکل و هر اندازه مورد استفاده قرار گیرد. اصلی‌ترین پارامتری که در حین فرآیند باید کنترل شود، دانسیته جریان اعمالی می‌باشد. به طور معمول جهت رسیدن به شرایط مورد نیاز برای الکترولیز پلاسمایی، دانسیته جریان در محدوده بین ۰/۱ تا ۰/۳ آمپر بر سانتیمتر مربع تنظیم می‌گردد بر اساس قانون اول فارادی که بیان می‌کند میزان جرم رسوب کرده برابر است با حاصل ضرب جریان در زمان، می‌توان نرخ رشد پوشش را تعریف نمود [۱۵ و ۱۶]. چگالی جریان اعمالی برای ایجاد پوشش و بر روی ویژگی‌های آن بسیار تاثیرگذار است. از آنجایی که رشد پوشش از طریق ذوب فلز و سرد شدن سریع آن است، با افزایش چگالی جریان آندی اعمالی، انرژی وارد شده به پوشش نیز افزایش می‌یابد و از این رو مقدار بیشتری فلز ذوب شده و بنابراین ضخامت و نرخ رشد پوشش افزایش می‌یابد. البته باید توجه نمود که در چگالی جریان‌های خیلی بالا، گرمای آزاد شده توسط فرآیند نیز زیادتر می‌شود و از این رو قدرت حل‌کنندگی الکترولیت نیز افزایش می‌یابد که تاثیرات مضر بر خواص پوشش می‌گذارد. همچنین به

کننده مثل اسید کرومیک و اسید نیتریک به دلیل تشکیل یک لایه غیرفعال، مقاومت به خوردگی خوبی دارد. در نقطه مقابل فیلم اکسیدی تشکیل شده روی تیتانیوم، در محیط‌های اسیدی، مثل اسید سولفوریک و اسید کلریدیک حل شده و در نتیجه نمی‌تواند از تیتانیوم محافظت کند [۳]. این لایه اکسیدی در محیط‌های ساینده و هم‌چنین، در محیط‌های اسیدی احیایی از بین می‌رود و سطح این فلز در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد. به همین دلیل کاربرد تیتانیوم بدون اعمال پوشش محافظ روی سطح آن محدود است [۴-۷]. اکسید تیتانیوم به علت تطبیق‌پذیری مناسب، یک پوشش سرامیکی خوب برای سطح فلزات است که اساساً برای افزایش مقاومت به خوردگی استفاده می‌شود، از طرفی هم بواسطه کاربردش در زمینه‌های فتوالکتروشیمیایی، نوری و نیز به علت خواص کنترل رطوبت و درجه بالای زیست‌سازگاری در کاربردهای پزشکی استفاده می‌شود و مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۸-۱۰]. روش‌های متعددی جهت پوشش‌دهی تیتانیوم و آلیاژهای آن وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به رسوب فیزیکی و شیمیایی بخار، فرآیندهای نفوذی، پاشش پلاσμα، عملیات اشعه لیزر و نیتروژن‌دهی اشاره نمود. این روش‌ها با تشکیل پوشش‌هایی سخت باعث بهبود خواص مواد می‌شوند [۱۱ و ۱۲]. با این حال اکثر این روش‌ها گران‌قیمت و وقت‌گیر هستند و ممکن است چسبندگی مطلوبی ایجاد نکنند [۱۳ و ۱۴]. بنابراین فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی که از روش آندایزینگ مرسوم مشتق شده است و باعث تشکیل پوشش‌های سرامیکی اکسیدی می‌شود در سال‌های اخیر ابداع شد.

¹ Valve



شدند تا فرآیند قلیایی‌شویی بر روی آنها صورت پذیرد. عملیات حکاکی جهت حذف اکسیدهای سطحی در محلول هیدروفلوئوریک اسید، اسید نیتریک و آب مقطر با نسبت ۳۰:۱۰:۱ (درصد حجمی) به مدت ۹۰ ثانیه بصورت غوطه‌ور انجام گرفت. فرآیند پوشش‌دهی در این مرحله به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) صورت پذیرفت. در این روش نمونه‌های تیتانیومی در نقش آند (قطب مثبت) و ظرف فلزی از جنس فولاد زنگ‌نزن (قطب منفی) به عنوان کاتد ایفای نقش می‌کنند. شرایط سیستماتیک دستگاهی برای انجام این تحقیق مطابق جدول ۲ در نظر گرفته شد.

جدول ۲- شرایط اعمال پوشش با دانسیته جریان متفاوت

نوع نمونه	نوع برق	دانسیته جریان (mA/cm ²)	فرکانس (Hz)	سیکل کاری	زمان فرآیند (دقیقه)
A	AC	۶۵	۱۵۰۰	٪۱۰	۱۰
B	AC	۸۲/۵	۱۵۰۰	٪۱۰	۱۰
C	AC	۱۰۰	۱۵۰۰	٪۱۰	۱۰

به منظور شناسایی فازهای موجود در سطح نمونه‌های پوشش داده شده، آزمایش پراش سنجی پرتو ایکس بر روی آنها انجام شد. پراش سنج پرتو ایکس مورد استفاده، ساخت شرکت Philips مدل PW 1730 و لامپ تولید کننده پرتو X آن، آند مسی و مجهز به تک فام ساز بلوری پرتو K α -Cu با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم بوده است. در کلیه آزمایش‌ها گام پراش سنج ۰/۰۵ درجه و زمان هر گام ۱ ثانیه، ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر انتخاب گردید. برای بررسی‌های مورفولوژی از

دلیل مقاومت الکترولیت، فاصله آند تا کاتد می‌تواند بر چگالی جریان آندی اعمالی بر نمونه‌ها موثر باشد [۱۷]. هدف از انجام این پژوهش تعیین تاثیر دانسیته جریان اعمالی بر روی ساختار و خواص خوردگی پوشش اکسید تیتانیوم تشکیل شده به روش PEO می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

نمونه‌های مورد آزمایش در این تحقیق از جنس تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ ساخت شرکت تیمت^۱ آلمان بود که ترکیب شیمیایی آنها در جدول ۱ ذکر گردیده است:

جدول ۱- ترکیب شیمیایی اسمی تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ (wt.%)

Fe	C	N	H	O	other	Ti
۰/۱۲	۰/۰۰۹	۰/۰۱۳	۰/۰۰۱۸	۰/۱۰	۰/۴	۹۹/۳۵۶۲

نمونه‌ها از یک ورق تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ به ضخامت ۳ میلی‌متر با ابعاد ۱۳×۱۳ میلی‌متر انتخاب گردید. شیاری بر روی یکی از سطوح آنها جهت اتصال سیم مسی با قطر ۱/۵ میلی‌متر ایجاد گردید (انجام این عملیات باعث می‌شود که از فرآیندهایی همچون جوش نقطه‌ای، استفاده از چسب نقره و یا آبکاری نیکل و لجیم کاری جلوگیری به عمل آید [۱۷]). نمونه‌ها با استفاده از سنباده‌های SiC با شماره‌های ۱۲۰، ۲۴۰، ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ پرداخت شدند و سپس با پودر آلومینای ۰/۵ میکرومتر پولیش گردیدند. برای حذف آلاینده‌های آلی مانند چربی‌ها نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه درون محلول ۲۰٪ وزنی هیدروکسید سدیم با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور

^۱ TIMET



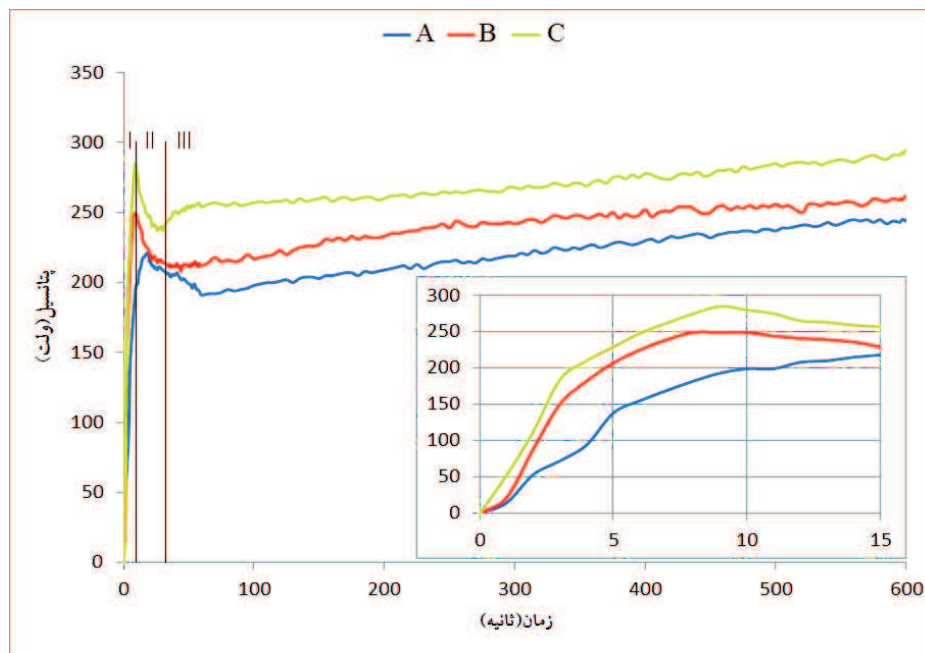
محدوده ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل مدار باز ± 10 mV انجام گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تغییرات نمودار ولتاژ-زمان

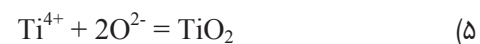
شکل ۱ نمودار V-t پوشش‌های تشکیل شده در دانسیته جریان‌های اعمالی مختلف را نشان می‌دهد. در منطقه یک نمودار ولتاژ- زمان برای نمونه‌های پوشش داده شده تحت دانسیته جریان متفاوت، ولتاژ به صورت خطی و با شیب زیاد رو به افزایش است؛ به طوری که فیلم اکسیدی شروع به تشکیل شدن می‌نماید. در این منطقه چون که دانسیته‌های جریان روال افزایشی دارند، شیب افزایش ولتاژ نیز بر اساس قانون اهم افزایش می‌یابد. از طرفی هم مقاومت محلول سیستم به طور قابل پیش‌بینی (به دلیل آزاد شدن گاز اطراف آند و تشکیل فیلم اکسیدی) روبه افزایش است. افزایش ولتاژ در طی مدت زمان‌های ۲۰، ۱۱ و ۹ ثانیه به ترتیب برای نمونه‌های A، B و C در حدود ۲۲۱، ۲۴۹ و ۲۸۵ ولت است. متوسط نرخ افزایش ولتاژ برای نمونه‌های یاد شده در این منطقه به ترتیب ۱۱، ۲۵ و ۳۲ می‌باشد. در تحلیل کلی این منطقه با تغییر دانسیته جریان می‌توان گفت چگالی جریان یونی سهم بیشتری از چگالی جریان کل در اختیار دارد، اما با افزایش مقاومت پوشش در برابر انتقال یون به دلیل ضخیم شدن فیلم اکسیدی، سهم آن از چگالی جریان کل کاهش می‌یابد. از این رو مقادیر ولتاژ به منظور کنترل قدرت میدان الکتریکی و ثابت نگاه داشتن چگالی جریان کل، می‌بایست افزایش یابد [۱۷].

دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 435VP ساخت مشترک کشورهای آلمان و انگلستان با رزولوشن ۴ نانومتر، ولتاژ شتاب دهنده ۳ تا ۳۰ کیلو وات و بزرگنمایی ۱۵ تا ۱۲۰۰۰۰ برابر استفاده گردید. از دستگاه زبری سنج سوزنی Mahr مدل M303 ساخت کشور آلمان جهت بررسی ناهمواری و خشن بودن سطح استفاده شد. از دستگاه میکرو سختی سنج (ویکرز) Koopa مدل KM3 جهت اندازه‌گیری میزان سختی پوشش تحت استاندارد ASTM E 384 استفاده گردید. سختی سطح در سه نقطه و با اعمال بار ۵۰۰ گرم به کمک فرو رونده مربع القاعده از جنس الماس با مدت نشست ۱۰ ثانیه در بزرگنمایی ۲۰ برابر مورد ارزیابی قرار گرفت. میانگین سه سختی اندازه‌گیری شده به عنوان سختی سطح در نظر گرفته شد. ارزیابی رفتار خوردگی نمونه‌ها با تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ در دمای محیط انجام شد. نمونه‌ها در این آزمایش بوسیله دستگاه پتانسیو استات/گالوانو استات EG&G مدل PARSTAT 2273 ارزیابی گردید. نمونه‌های مورد آزمایش قبل از انجام تست جهت پایداری پتانسیل درون محلول مذکور به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شدند. از الکترود مرجع کالومل اشباع، الکترود کمکی پلاتین و الکترود کاری به عنوان مجموعه سل الکتروشیمیایی استفاده گردید. میزان سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه بود، شاخه کاتدی تقریباً از ۰/۲۵ ولت منفی‌تر از پتانسیل مدار باز نمونه شروع می‌شد و تا حدود ۲ ولت به سمت مقادیر نجیب در شاخه آندی ادامه می‌یافت. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در ۳۰ نقطه در



شکل ۱- نمودار v-t برای شرایط: (A) 65 mA/Cm^2 ، (B) 82.5 mA/Cm^2 و (C) 100 mA/Cm^2

به طور کلی واکنش‌هایی که امکان رخ دادن آنها برای تولید TiO_2 وجود دارد عبارت هستند از:

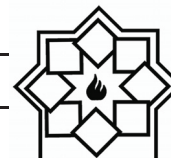


اختلاف در کاهش ولتاژ و زمان برای نمونه‌های ذکر شده احتمالاً بخاطر انحلال فیلم اکسیدی ایجاد شده است؛ به عبارت بهتر با افزایش دانسیته جریان سرعت انحلال (کاهش ولتاژ) بیشتر می‌گردد، لیکن با جرقه‌زنی زودتری برای نمونه‌های یاد شده روبه‌رو هستیم به طوری که لایه اکسیدی سریع‌تر شکسته می‌شود و فرآیند جرقه‌زنی تسریع می‌گردد.

منطقه دو نمودار مذکور از قانون الکترولیز فارادی پیروی می‌کند و برای نمونه‌های دارای پوشش، کاهش ۱۳، ۱۵ و ۱۷ درصدی ولتاژ وجود دارد. این امر نشان دهنده شکست فیلم اکسیدی در منطقه یک می‌باشد که با شروع جرقه‌زنی همراه است. کاهش ولتاژ برای نمونه‌های A، B و C به ترتیب طی مدت ۴۱، ۴۸ و ۲۰ ثانیه از ۲۲۱ V به ۱۹۱ V، ۲۴۹ V به ۲۱۱ V و ۲۸۵ V به ۲۳۷ V بوده است. فرآیند جرقه‌زنی در این منطقه رخ می‌دهد که اطلاعات آن در جدول ۳ آمده است:

جدول ۳- اطلاعات تکمیلی نمودار V-t

نمونه	ولتاژ جرقه‌زنی (V)	زمان جرقه‌زنی (s)	ولتاژ نهایی فرآیند (V)
A	۲۱۴	۲۲	۲۴۵
B	۲۲۷	۱۷	۲۶۲
C	۲۷۵	۱۲	۲۹۵

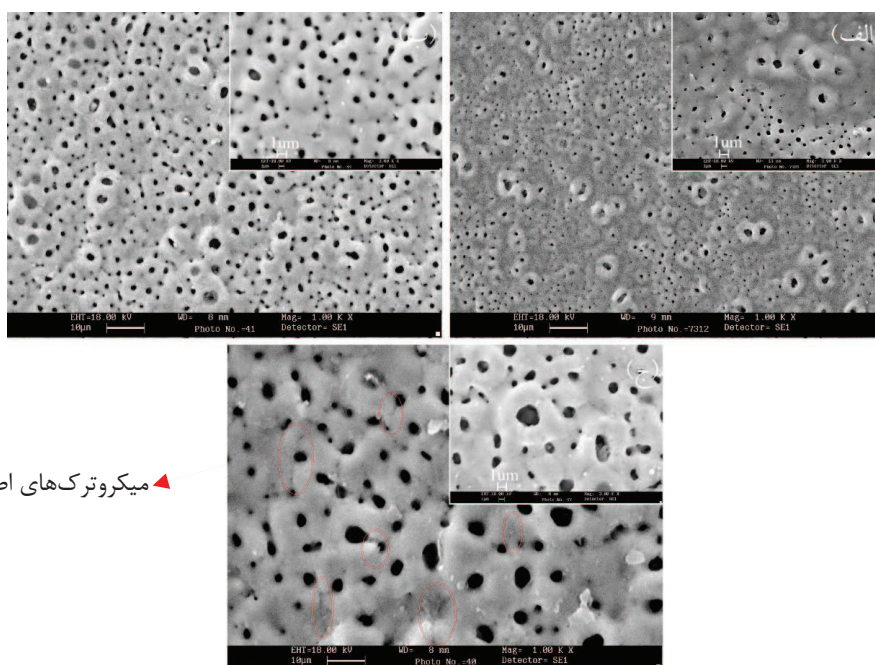


ناحیه‌های اول و دوم به یکدیگر نزدیک‌تر شده و ناحیه دوم در پاسخ ولتاژ-زمان کوچک‌تر می‌گردد. شیب بیشتر ناحیه اول نمودارهای ولتاژ-زمان در چگالی جریان‌های اعمالی بیشتر نیز می‌تواند به همین دلیل باشد [۱۷].

۳-۲- بررسی مورفولوژی و ساختار

با توجه به شکل ۲ ملاحظه می‌شود مورفولوژی سطحی پوشش با تغییر دانسیته جریان دستخوش تغییرات شده است به طوری که با افزایش دانسیته جریان به میزان $17/5 \text{ mA/cm}^2$ شاهد افزایش قطر تخلخل‌های به وجود آمده بر روی سطح هستیم. این افزایش قطر حفرات یقیناً بخاطر افزایش ولتاژ اعمالی می‌باشد چرا که این افزایش منجر به ایجاد جرقه‌های با شدت و قدرت بالاتری می‌گردد که نتیجه آن بزرگ‌تر شدن قطر تخلخل‌ها می‌شود و افزایش زبری سطح را در پی دارد.

در منطقه سه نمودار $V-t$ که از زمان‌های ۶۱، ۶۰ و ۳۱ ثانیه شروع می‌گردد ولتاژ با شیب خطی ملایمی افزایش می‌یابد که نمایانگر ثابت شدن پتانسیل و مقاومت سیستم است چرا که در این مرحله چگالی جریان الکترونی سهم غالب از چگالی جریان کل را در اختیار دارد (دلیل متفاوت بودن ولتاژهای نهایی نمونه‌های پوشش داده شده، کاهش مقاومت سیستم و بعضاً پوشش می‌باشد که نشأت گرفته از افزایش دانسیته جریان اعمالی است). جرقه‌ها در این مرحله با توجه به افزایش دانسیته جریان برای نمونه C به صورت قوس‌های کوچک بوده؛ این در حالی است که این روال برای نمونه A برعکس بوده و جرقه‌های کوچک با توزیع غیریکنواخت بر روی سطح همراه است. با افزایش چگالی جریان اعمالی وسعت ناحیه دوم کاهش می‌یابد. این کاهش می‌تواند به رشد سریع‌تر پوشش در چگالی جریان‌های بالاتر مربوط باشد. بنابراین، با افزایش سرعت رشد پوشش،



▲ میکروترک‌های اطراف حفرات

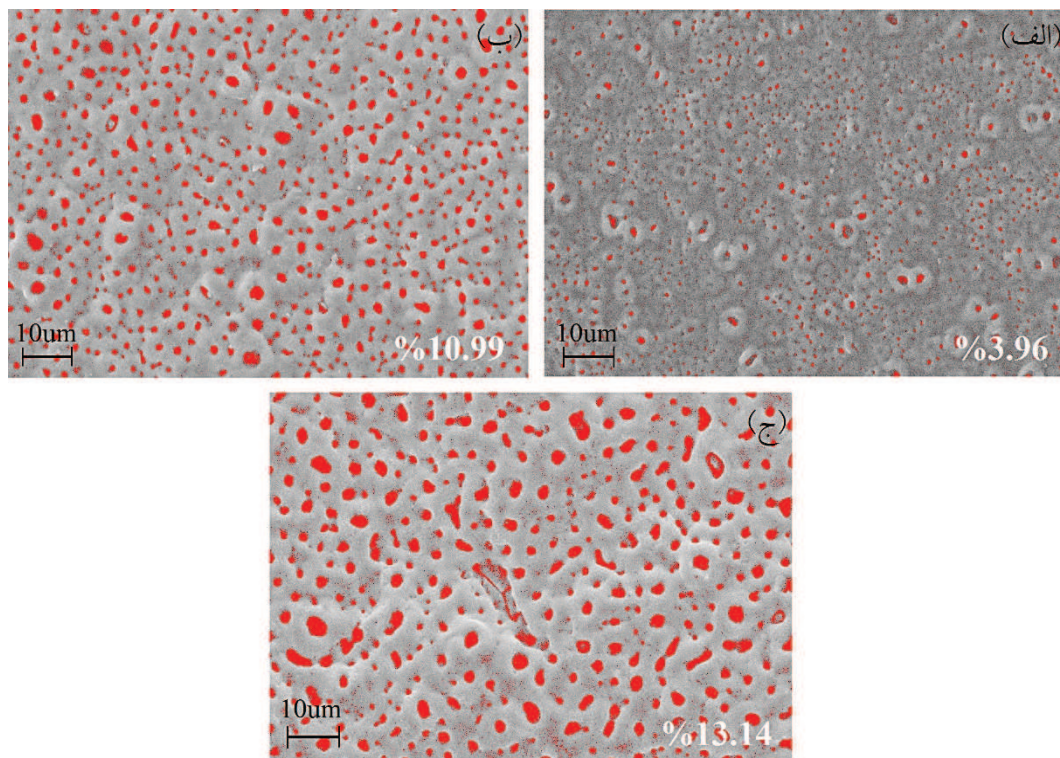
شکل ۲- تصاویر SEM در دو بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ برابر برای نمونه‌های: (الف) A، (ب) B و (ج) C



شده است. همچنین تغییرات دانسیته جریان سبب ایجاد زبری بیشتر در سطح بر اثر تغییر قطر منافذ و توزیع آنها (به دلیل تغییر اندازه جرقه‌ها در فرآیند پوشش‌دهی) می‌شود. متوسط قطر تخلخل‌های اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های A، B و C به ترتیب ۰/۹۲۵، ۲/۱۴۱ و ۳/۸۷۰ میکرومتر می‌باشد.

همچنین مطابق شکل ۳ درصد تخلخل‌های سطحی برای نمونه‌های مذکور ۳/۹۶، ۱۰/۹۹ و ۱۳/۱۴ درصد با استفاده از نرم افزار ImageJ تخمین زده شد. نتایج نشان داد که نمونه A دارای کمترین درصد تخلخل و اندازه حفرات می‌باشد.

پوشش‌های بدست آمده همگی دارای ساختار پنیکی متخلخل با دهانه‌های آتشفشانی و توزیع ناهمگن بر روی سطح هستند. دلیل وجود دهانه‌های آتشفشانی در ساختار سطحی، انجماد سریع مذاب تیتانیومی می‌باشد که از کانال‌های تخلیه جرقه به سطح آمده است به عبارت دیگر دمای موضعی بالای جرقه‌ها، تیتانیوم را ذوب می‌کند؛ مذاب حاصل حین انتقال به سطح به دلیل تماس با اکسیژن موجود در الکترولیت پوشش‌دهی، اکسید شده و منجمد می‌گردد [۱۷]. طبق تصاویر SEM با افزایش دانسیته جریان، قطر تخلخل‌ها افزایش یافته اما از تعداد آنها کاسته



شکل ۳- تصاویر تخلخل سنجی محاسبه شده با نرم افزار ImageJ بر اساس ASTM E2109 برای نمونه‌های:

(الف) A، (ب) B و (ج) C

ناشی از ذوب و انجماد هرچه بیشتر در فرآیند جرقه‌زنی می‌باشد؛ به عبارت دیگر وجود انرژی الکتریکی برای

با افزایش دانسیته جریان، در سطح نمونه‌ها شاهد به وجود آمدن میکرو ترک‌هایی هستیم که دلیل آنها حرارت



متغیر بودن دانسیته جریان در فرآیند جرقه‌زنی در طی فرآیند پوشش‌دهی می‌باشد. درصد وزنی اکسیدهای بدست آمده از شدت پیک‌ها در الگوهای XRD با روابط ۶ و ۷ [۱۹ و ۲۰] محاسبه گردیده است:

$$X_R = \frac{1}{1 + 0.8 \left(\frac{I_A}{I_R} \right)} \quad (6)$$

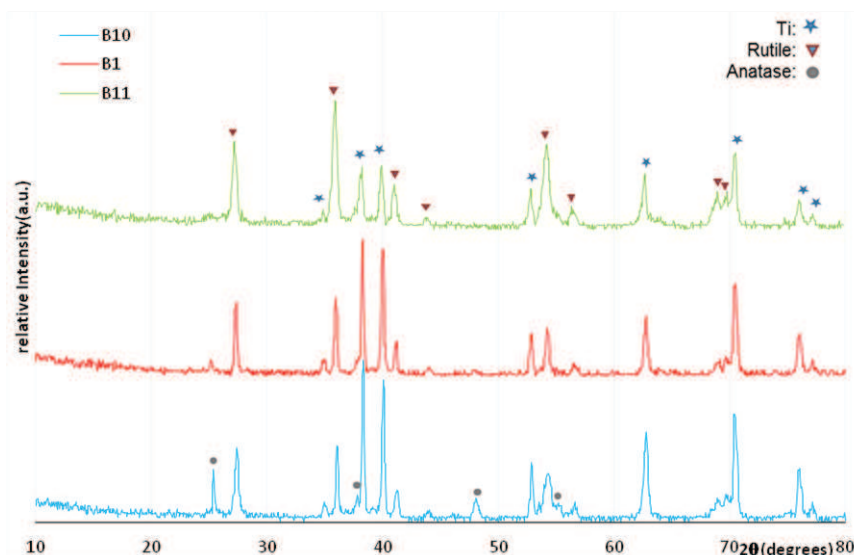
$$X_A = \frac{1}{1 + 1.26 \left(\frac{I_R}{I_A} \right)} \quad \text{یا} \quad X_A = 1 - X_R \quad (7)$$

در روابط فوق X_A و X_R به ترتیب درصد وزنی فازهای روتیل و آناتاز هستند همچنین I_A و I_R نیز به ترتیب شدت پیک‌های آناتاز (۱۰۱) و روتیل (۱۱۰) می‌باشند؛ میزان فازهای اکسیدی ایجاد شده در جدول ۴ ذکر گردیده است. با توجه به مقادیر و الگوهای XRD ملاحظه می‌شود که با افزایش دانسیته جریان از میزان فاز اکسیدی آناتاز کاسته و بر میزان فاز اکسیدی روتیل افزوده شده است.

دانسیته جریان‌های بالا در فرآیند جرقه‌زنی سبب ذوب موضعی بیشتر فلز می‌شود و با توجه به اینکه، سرد شدن ناگهانی در سطح و محل جرقه‌زنی رخ می‌دهد شاهد انقباض حوضچه‌های مذاب تولید شده توسط تخلیه الکتریکی هستیم که منجر به ایجاد میکرو ترک‌های سطحی گردیده است. با توجه به نمودار ولتاژ- زمان و رابطه مستقیم ولتاژ با دانسیته جریان (طبق قانون اهم) در فرآیند پوشش‌دهی، نشان می‌دهد که تغییرات ولتاژ و دانسیته جریان منجر به تغییراتی در مورفولوژی سطح، اندازه و قطر تخلخل‌ها می‌شود و مهر تاییدی بر دلیل ساختار متفاوت نمونه‌ها می‌باشد.

۳-۳- بررسی فازی

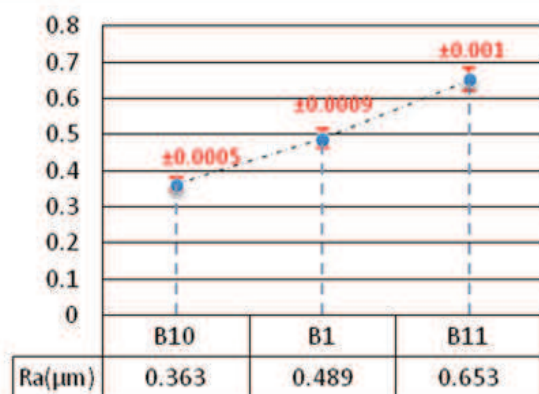
شکل ۴ الگوی XRD فیلم‌های تشکیل شده در دانسیته جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. بر اساس این الگو ملاحظه می‌شود پوشش‌های بدست آمده دارای دو فاز اکسید تیتانیوم آناتاز و روتیل می‌باشد. این تغییرات حاکی از



شکل ۴- الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های پوشش داده شده با دانسیته جریان‌های: (A) 65 mA/cm^2 (B) $82/5 \text{ mA/cm}^2$ و 100 mA/cm^2 (C)



مورفولوژی را می‌توان به تغییرات و لتاژ در فرآیند اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی نسبت داد؛ به عبارت بهتر افزایش جریان استفاده شده در فرآیند سبب افزایش انرژی برای میکرو تخلیه‌ها در سینترینگ می‌شود بنابراین افزایش دانسیته جریان منجر به افزایش ابعاد کانال‌های تخلیه و در نتیجه افزایش زبری در سطح پوشش می‌گردد [۲۱].



شکل ۵- نمودار زبری سطح نمونه‌های پوشش داده شده

با شروع فرآیند پوشش‌دهی در ابتدا با اعمال جریان فلز پایه در الکترولیت شروع به انحلال می‌نماید و با گذشت زمان و ایجاد شکست دی‌الکتریک و نیز تشکیل پلاسمای بر روی سطح نمونه، فرآیند اکسیداسیون آغاز شده و به صورت تبدیلی تیتانیوم به اکسید تیتانیوم تبدیل می‌شود. برآیند این دو وزن حاصل از قبل از عملیات و بعد از فرآیند پوشش‌دهی، وزن نهایی را مشخص می‌نماید. با توجه به تعاریف ذکر شده می‌توان برای پوشش‌های حاصل شده در این مرحله گفت که وزن پوشش تشکیل شده در مقایسه با زیر لایه انحلال یافته کمتر بوده، چرا که وزن نهایی نمونه-ها کاهش پیدا کرده است. با توجه به شکل ۶ و محاسبات انجام شده با فرمول ۸ [۲۲]، کمترین کاهش مربوط به

جدول ۴- درصد فازهای اکسیدی تشکیل شده در دانسیته جریان‌های متفاوت

نمونه	TiO ₂ - روتیل (%Wt)	TiO ₂ - آاناتاز (%Wt)
A	۷۴/۵	۲۵/۵
B	۸۳/۹	۱۶/۱
C	۹۷/۵	۲/۵

میزان فاز آاناتاز در نمونه A، ۲۵/۴۴٪ و در نمونه C، ۲/۵٪ محاسبه شده است این در حالیست که درصد وزنی فاز روتیل برای دو نمونه مذکور از ۷۴/۵۶٪ به ۹۷/۵٪ افزایش داشته است. دلیل این امر تغییرات و لتاژ و شدت پلاسمای اطراف نمونه‌ها می‌باشد به طوری که بر روی شدت میکرو جرقه‌ها و گرادیان حرارتی فیلم اکسیدی، تأثیری مستقیم ایفا می‌نمایند. به عبارت دیگر و لتاژ تشکیل فیلم با افزایش دانسیته جریان بالاتر رفته که این امر منجر به شدت جرقه‌زنی بیشتر کانال‌های جرقه گردید به این ترتیب انرژی جرقه‌زنی بالاتر رفته که باعث افزایش دمای موضعی می‌شود؛ با توجه به این تحلیل از لحاظ ترمودینامیکی فاز آاناتاز به فاز روتیل پایدار تبدیل شده است [۲۱]. در نتیجه، با توجه به تحلیل فوق، این گمانه زده می‌شود که افزایش دانسیته جریان باعث تبدیل هر چه بیشتر فاز اکسیدی آاناتاز به روتیل می‌گردد و عمده فاز اکسیدی بدست آمده غالباً فاز روتیل خواهد بود.

۳-۴- بررسی تغییرات وزن، زبری، ضخامت و سختی

با توجه به آزمون زبری سنجی از سطح در شکل ۵ و تصاویر میکروسکوپی به وضوح افزایش زبری سطح با افزایش دانسیته جریان قابل ملاحظه می‌باشد. این تغییر

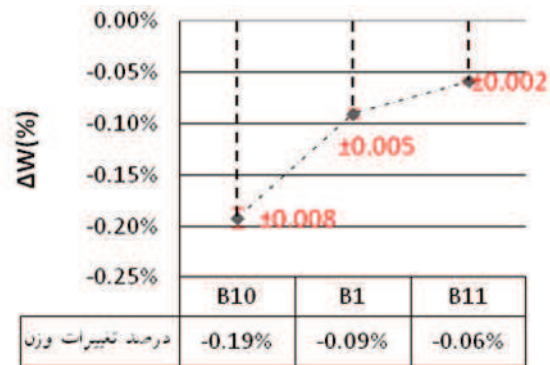


تصاویر ذیل ملاحظه می‌شود که نمونه‌های A، B و C دارای ضخامت‌های ۳/۱، ۶/۲ و ۷/۹ میکرومتر می‌باشند به طوری که می‌توان نرخ رشد پوشش را برای نمونه‌های یاد شده ۳۱۰، ۶۲۰ و ۷۹۰ نانو متر بر دقیقه در نظر گرفت. همان طور که در تصاویر ملاحظه می‌شود با افزایش دانسیته جریان در فرآیند پوشش‌دهی، ضخامت افزایش یافته است. افزایش $2/5 \text{ mA/cm}^2$ در فرآیند پوشش‌دهی منجر به افزایش ۳۵ برابری ضخامت پوشش شده است. می‌توان گفت پوشش‌دهی در دانسیته جریان کم باعث می‌شود که جرقه‌های کوچک با گرما و انرژی کمتری تولید شود در نتیجه پوشش به آهستگی رشد کرده است. انرژی کم اعمال شده توسط جرقه‌ها و نرخ سرد کنندگی بالای الکترولیت سبب انجماد سریع تیتانیوم مذاب می‌گردد؛ به دلیل انجماد سریع مذاب، حفراتی در ساختار پوشش به وجود می‌آید و این حالت به وضوح در مقطع نمونه A قابل مشاهده است. در مورد مقطع نمونه C که دارای دانسیته جریان بیشتری می‌باشد می‌توان گفت، جرقه‌های پر انرژی مذابی با دمای بالا ایجاد می‌کنند که به صورت یکنواخت بر سطح نمونه پخش می‌گردند. از این رو ساختار چگال و متراکم این پوشش می‌تواند به دلیل پر شدن خلل و فرج موجود در مقطع عرضی پوشش با مذاب اکسید تیتانیوم نسبت داده می‌شود. در یک تحلیل کلی، زمانی که از دانسیته جریان بالایی حین فرآیند پوشش‌دهی استفاده گردد، به دلیل اعمال انرژی بیشتر، جرقه‌های قوی‌تری رخ می‌دهد. بنابراین پوشش سریع‌تر رشد می‌کند. زمانی که ضخامت پوشش به حد مشخصی برسد، جرقه‌های قدرتمند به صورت موضعی در نواحی ضعیف پوشش رخ می‌دهند که بسیار زیان بارند. بنابراین لازم است که پوشش‌دهی در دانسیته جریان

نمونه C است که با اعمال دانسیته جریان 100 mA/cm^2 پوشش داده شده است همچنین بیشترین کاهش وزن مربوط به نمونه A بوده که با دانسیته جریان 65 mA/cm^2 پوشش‌دهی گردیده است. دلیل اختلاف در مقدار وزن پوشش‌ها و نمونه‌های پوشش داده شده می‌تواند بخاطر انحلال زیر لایه و فرآیند تخلیه با توجه به میزان دانسیته جریان اعمالی باشد؛ به عبارت دیگر با افزایش جریان از یک طرف در مراحل اولیه ایجاد TiO_2 سرعت انحلال تیتانیوم افزایش می‌یابد اما با رسیدن به ولتاژ شکست، سرعت انحلال کاهش یافته و در عوض بر سرعت تبدیل تیتانیوم به اکسید تیتانیوم افزایش می‌یابد که نتیجه این امر کاهش وزن کمتر نمونه در دانسیته جریان بالاتر است.

$$\% \Delta W = \frac{M_2 - M_1}{M_2} \times 100 \quad (8)$$

در این رابطه M_1 وزن نمونه قبل پوشش‌دهی، M_2 وزن نمونه پس از پوشش‌دهی و ΔW درصد تغییرات وزن نمونه می‌باشد.



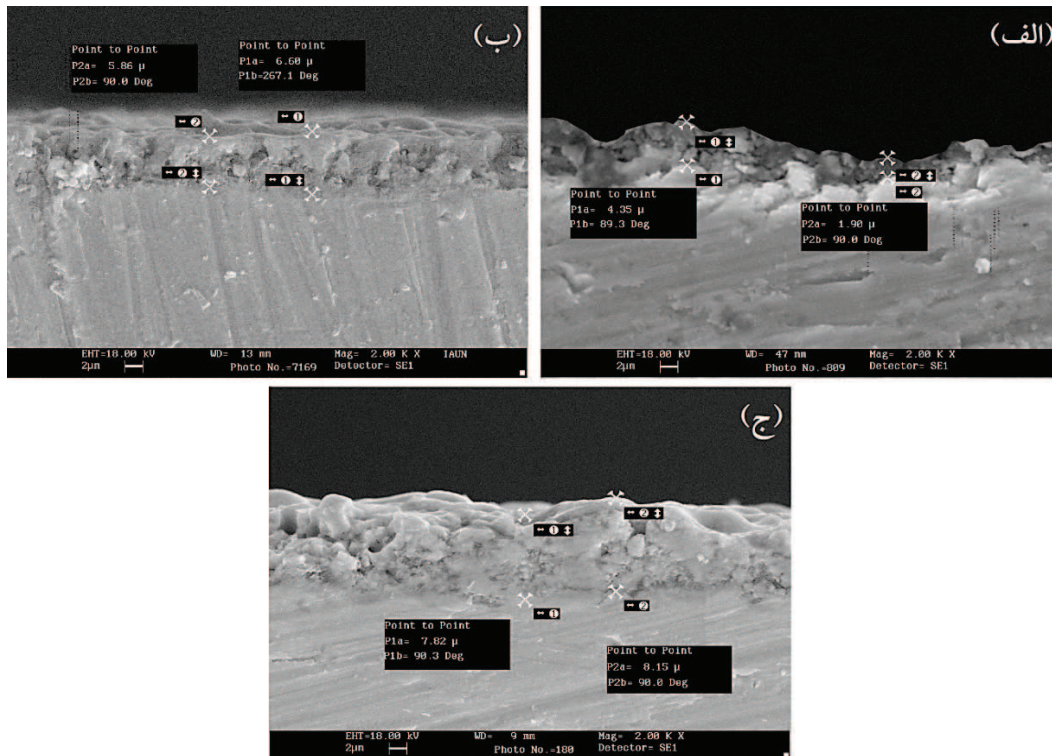
شکل ۶- نمودار درصد تغییرات وزن نمونه‌های پوشش داده شده

شکل ۷ تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به

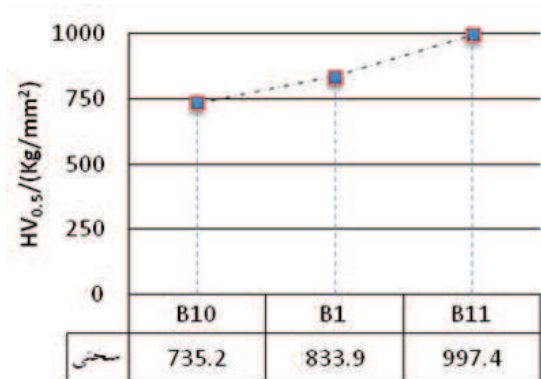


مختلف پوشش‌دهی استفاده می‌شود. به کار بردن مقیاسی مانند ظاهر پوشش برای تعیین دولایه‌ای بود پوشش، ایده‌آل نیست کما این که در پوشش بدست آمده نیز این ساختار قابل تشخیص نمی‌باشد.

اعمالی بالا برای مدت زمان کمتری انجام شود [۱۷]. ادعای وجود ساختار دولایه‌ای واضح در برخی منابع [۲۳]، به ندرت دیده می‌شود و غالباً از ضخامت نسبی لایه‌های متخلخل و کاربردی به عنوان پارامتری برای مشخص کردن شرایط



شکل ۷- سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده در بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر دانسیته جریان‌های: (الف) ۶۵، (ب) ۸۲/۵ و (ج) ۱۰۰ mA/cm²



شکل ۸- نمودار سختی نمونه‌های پوشش داده شده

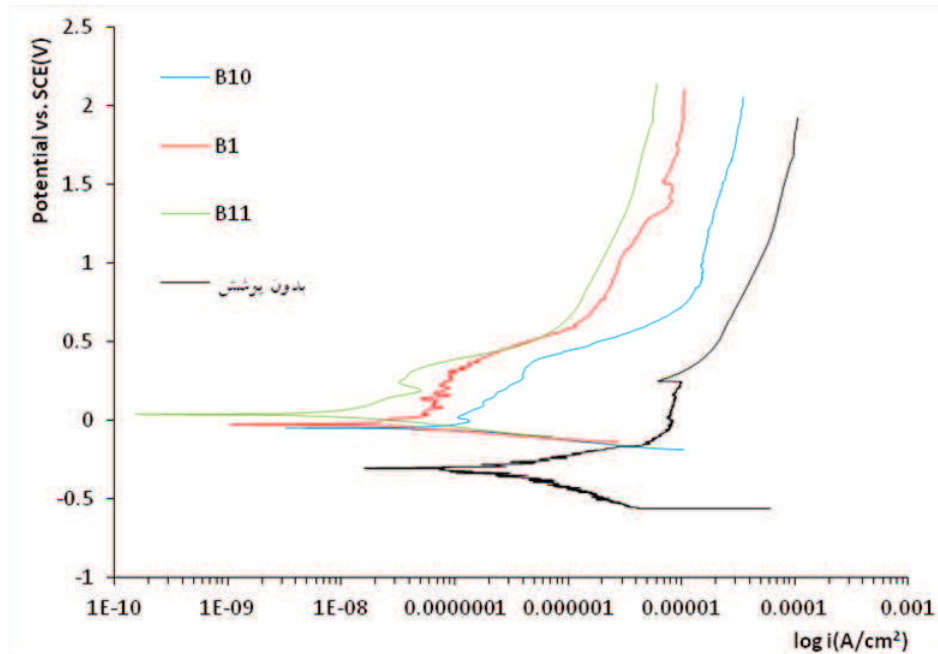
شکل ۸ نمودار سختی نمونه‌های پوشش داده شده با دانسیته جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشخص است با افزایش دانسیته جریان بر میزان سختی پوشش افزوده شده که دلیل اصلی آن افزایش ضخامت پوشش‌ها می‌باشد. به عبارت بهتر، اختلاف سختی ۲۶۰ ویکرز برای نمونه‌های پوشش داده شده با کمترین و بیشترین دانسیته جریان به دلیل افزایش ضخامت ۲/۵ برابری، متراکم‌تر بودن پوشش و وجود فاز عمده روتیل است.



۳-۵- بررسی رفتار خوردگی

رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی توسط روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ارزیابی گردید. نتایج آزمون پلاریزاسیون

برای پوشش PEO در دانسیته جریان‌های اعمالی متفاوت پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در NaCl ۳/۵٪ در شکل ۹ نشان داده شده است. جدول ۵ نیز خروجی‌های حاصل از نمودار یاد شده را ذکر کرده است.



شکل ۹- نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک نمونه‌های پوشش داده شده با دانسیته جریان متفاوت: (A) ۶۵ mA/cm²، (B) ۸۲/۵ mA/cm² و (C) ۱۰۰ mA/cm²

جدول ۵- نتایج نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک نمونه‌های پوشش داده با دانسیته جریان متفاوت

نمونه	β_c (mV/decade)	β_a (mV/decade)	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} (nA/cm ²)	$I_{passivation}$ (μ A/cm ²)	R_p (K Ω .cm ²)	V_{corr} (μ m/year)	درصد تخلخل‌های باز	بازده پوشش
بدون پوشش	-۱۱۲	۱۰۷	-۳۰۹	۸۶	۶/۳	۱۳۶	۲۹/۸	-	-
A	-۶۶	۱۱۱	-۴۳	۴۸/۱	۳/۹	۵۶۳	۱۶/۶	۴۷/۰۷	۴۴
B	-۳۹	۱۱۴	-۲۲	۹/۸	۴/۷	۱۱۱۰	۳/۴	۲۵/۳	۸۸/۵
C	-۷۴	۱۹۵	۳۷	۸/۴	۱/۲	۱۸۷۲	۲/۹	۱۵/۱۹	۹۰/۱

استرن - گری [۲۴] مقاومت پلاریزاسیون (R_p) بدست آمد:

$$R_p = \frac{\beta_c \times \beta_a}{2.303 \times (\beta_c + \beta_a) \times I_{corr}} \quad (۹)$$

به کمک برون یابی تافل خطوط کاتد و آند مقادیر شیب آندی و کاتدی محاسبه شد و با قرار دادن آنها در رابطه



که در معرض محیط خورنده است کاهش می‌دهند و از این رو سبب کاهش دانسیته جریان خوردگی و در نتیجه بهبود رفتار خوردگی می‌گردد که دلیل این امر کاهش تحریک حامل‌های بار در فصل مشترک زیر لایه/الکترولیت می‌باشد. بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونه C است، این نمونه چگال‌ترین ساختار و بیشترین ضخامت را در میان پوشش‌ها دارد؛ بنابراین مقاومت به خوردگی بالای این نمونه به این حقیقت اشاره دارد که غلظت عیوب پوشش تاثیر بسیار مهم‌تری نسبت به ضخامت آن بر رفتار خوردگی دارد. نتایج بیان می‌کنند که مقاومت به خوردگی پوشش‌ها به ترتیب $C > B > A$ افزایش پیدا می‌کند و میزان حفراتی که به سطح فلز راه دارند نیز به همین ترتیب کاهش می‌یابد. در تحلیل کلی، با افزایش دانسیته جریان اعمالی، یک روند کاهشی در سرعت خوردگی دیده می‌شود. این کاهش دانسیته جریان خوردگی و افزایش مقاومت به خوردگی ناشی از کاهش درصد تخلخل‌ها و حفرات باز در پوشش تشکیل شده در دانسیته جریان بالا و همچنین افزایش ضخامت پوشش اکسیدی ایجاد شده به علت انجام سریع‌تر واکنش‌های مربوط به تشکیل و رسوب اکسید تیتانیوم در سطح نمونه می‌باشد. به عبارت بهتر می‌توان گفت که با افزایش دانسیته جریان اعمالی از ۶۵ به 100 mA/Cm^2 پتانسیل خوردگی نجیب‌تر گردیده است و نشان دهنده کاهش تمایل ترمودینامیکی نمونه‌ها در مقابل تهاجم یون کلر می‌باشد. همچنین اختلاف ۶ برابری در دانسیته جریان خوردگی، کاهش سرعت خوردگی از $16/6$ به $2/9 \mu\text{m/year}$ و افزایش بیش از ۳ برابری در مقاومت خوردگی، همگی مهر تاییدی بر ایده‌آل‌تر بودن پوشش C می‌باشد که این

به کمک رابطه ۱۰ نرخ خوردگی (V_{corr}) نمونه‌ها محاسبه شد. در این رابطه $M.W$ جرم مولکولی ماده خورده شده، n تعداد بار انتقال یافته در حین فرآیند، d دانسیته فلز خورده شده و I_{corr} دانسیته جریان خوردگی می‌باشد [۷]:

$$V_{\text{corr}} = \frac{0.0032 \times I_{\text{corr}} \times (M.W)}{n \times d} \quad (10)$$

طبق یافته‌های کروس و همکاران، میزان تخلخل‌های باز پوشش‌های سرامیکی به صورت الکتروشیمیایی و با استفاده از معادله ۱۱ [۲۵] قابل محاسبه است:

$$P = \left(\frac{R_{ps}}{R_p} \right) \times 10 \left(\frac{\Delta E_{\text{corr}}}{\beta_a} \right) \quad (11)$$

در معادله فوق، P میزان کل تخلخل‌های باز، R_{ps} مقاومت پلاریزاسیون زیر لایه، R_p مقاومت پلاریزاسیون پوشش، β_a تفاوت پتانسیل‌های خوردگی پوشش و زیر لایه و E_{corr} شیب شاخه آندی در نمودار تافل زیر لایه می‌باشد. بازده چسبندگی و حفاظتی پوشش با استفاده از رابطه ۱۲ محاسبه گردید. در این رابطه i_{corr} دانسیته جریان خوردگی نمونه بدون پوشش و $i_{\text{corr}(C)}$ دانسیته جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده می‌باشد. نتایج حاصل راندمان نشان داد که نمونه C با $90/1\%$ دارای بیشترین بازدهی حفاظتی می‌باشد.

$$\text{بازده} = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}(C)}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (12)$$

شکل ۹ و جدول ۶ نشان می‌دهند که پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی دانسیته جریان خوردگی را کاهش می‌دهند، در حالی که می‌توان از تغییر پتانسیل خوردگی چشم پوشی کرد. پوشش‌های PEO سطح فعالی را



اختلاف نشأت گرفته از میزان تخلخل‌های راه به در کم و ضخامت بیشتر و متراکم بودن پوشش می‌باشد که مانع از نفوذ یون‌های مخرب به درون پوشش و رسیدن آن‌ها به سطح فلز می‌گردد.

شکل ۱۰ و ۱۱ به ترتیب نمودار نایکوئیست و مدار معادل پیشنهادی را برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دهی شده تحت شرایط سیستماتیک دستگاهی متفاوت پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول NaCl ۳/۵٪ نشان می‌دهد. همچنین جدول ۷ اطلاعات استخراج شده از نمودار و مدار معادل را مشخص می‌نماید. مکانیزم عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش TiO_2 ایجاد شده با طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی گردید که روش قدرتمندی در ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌ها می‌باشد.

نمودار نایکوئیست برای زیرلایه تیتانیومی شامل یک نیم حلقه لهیده خازنی در تمامی فرکانس‌های اعمالی است که نشان دهنده تشکیل یک لایه اکسیدی رویین روی سطح فلز می‌باشد. اما نمودار نایکوئیست نمونه‌های پوشش داده شده شامل سه نیم حلقه لهیده می‌باشند. یک نیم حلقه کوچک که در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود مربوط به مقاومت به خوردگی لایه خارجی متخلخل است که به دلیل وجود همین تخلخل و مقاومت کم لایه خارجی، این نیم حلقه خیلی کوچک خواهد بود [۲۶]. اما وجود نیم حلقه بزرگ و ناحیه شبه خطی بترتیب مربوط به لایه داخلی فشرده ایجاد شده پایین لایه متخلخل و فصل مشترک پوشش با زیر لایه تیتانیومی است که در فرکانس‌های پایین ظاهر می‌شود، نشان از مقاومت به خوردگی خوب این لایه نسبت به لایه خارجی و همچنین نسبت به لایه رویین

تشکیل شده روی سطح فلز دارد. لایه متخلخل دارای مقاومت کمتری نسبت به لایه فشرده داخلی می‌باشد که علت تشکیل آن هم به موجب حضور جرقه‌ها در طی فرآیند پوشش‌دهی می‌باشد.

در این مدار R_s به معنی مقاومت محلول بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، R_p ، R_b و R_{ct} به ترتیب مقاومت خوردگی لایه اکسیدی متخلخل، مقاومت لایه متراکم داخلی و مقاومت پلاریزاسیون خوردگی واقع در فصل مشترک پوشش با فلز پایه است و C یک خازن غیر ایده‌آل یا عنصر فاز ثابت^۱ (CPE) نامیده می‌شود. در واقع به دلیل آنکه صفحات لایه دوگانه ایجاد شده بین سطح الکتروود و الکتروولیت دقیقاً موازی با هم نیست و همچنین صفحه الکتروود زبر و ناهمگون است از عنصر فاز ثابت به جای خازن ایده‌آل استفاده می‌شود. تفاوت این دو عنصر در فرمول امپدانس خودش را نشان می‌دهد:

امپدانس خازن برابر است با: $Z=1/j\omega C$ و این مقدار برای CPE برابر است با: $Z=1/(Y_0j\omega)^n$ که در این فرمول‌ها C به معنی ظرفیت خازن، ω فاز، Y_0 ادیتانس (برعکس امپدانس و معادل پارامتر ظرفیت در خازن ایده‌آل) و Z عبارت موهومی $\sqrt{-1}$ است. همان طور که دیده می‌شود اختلاف این دو تنها در یک توان n است که این مقدار عددی بین صفر و یک است. مقدار صفر آن مقاومت ایده‌آل و مقدار یک آن خازن ایده‌آل را تداعی می‌کند.

از طرفی، از آنجایی که مقدار CPE نشان دهنده سطح تماس پوشش با محلول خورنده است، افت مقدار C_p با تغییر دانسیته جریان اعمالی به منزله کاهش موثر سطح تماس و

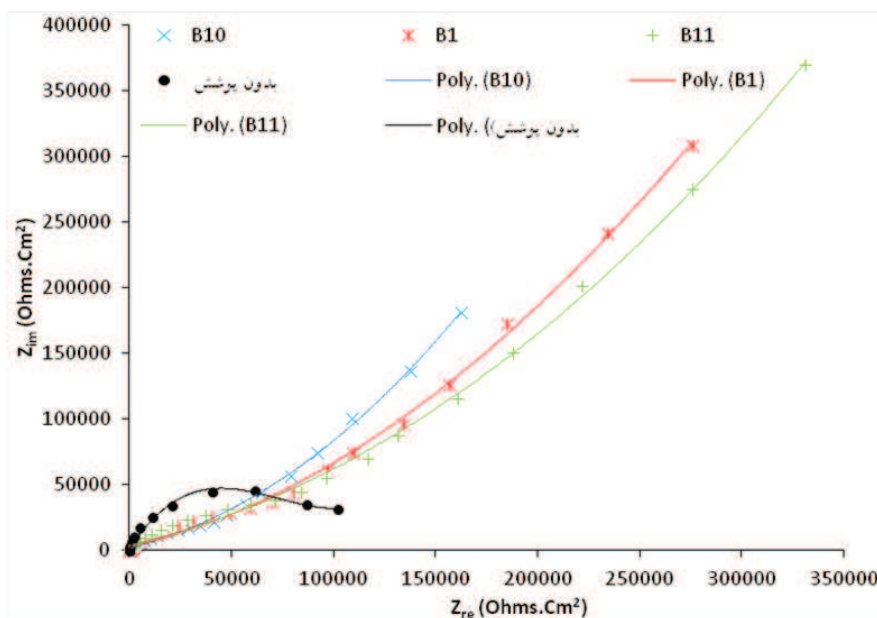
¹ constant phase element



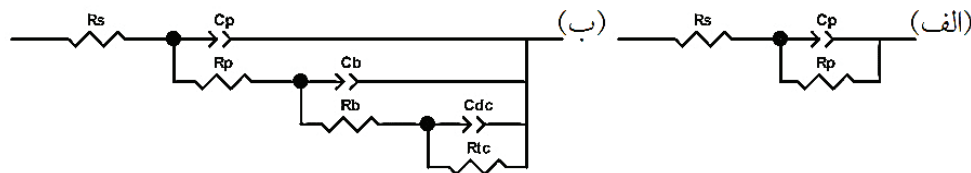
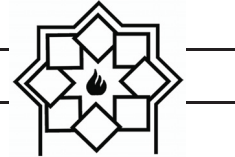
شدن کامل، با خارج شدن از مدار، مدار الکتریکی را قطع کرده و در نتیجه، نرخ خوردگی فلز را کاهش می‌دهد. هر چه عدد C_{dc-P} بزرگتر باشد، به معنی پیوستگی و یکنواختی بیشتر در فصل مشترک پوشش با فلز است. در این صورت جریان خوردگی کمتر می‌باشد؛ زیرا جریان خوردگی متناسب با سطح تماس محلول با فلز است. هر چه عیوب و ناپیوستگی‌ها بیشتر باشد، سطح تماس مؤثر محلول و فلز بیشتر شده و در نتیجه جریان خوردگی افزایش می‌یابد.

با محاسبه امپدانس می‌توان دریافت که با افزایش قطر نیم دایره در نمودار نایکوئیست، مقدار مقاومت پلاریزاسیون خوردگی (R_{ct}) در برابر خوردگی افزایش یافته است. طبق نمودارهای نایکوئیست و داده‌های خروجی از آن در جدول ۶ ملاحظه می‌شود که نمونه C دارای بیشترین مقاومت به خوردگی و نمونه A دارای کمترین مقاومت به خوردگی در بین نمونه‌های پوشش داده شده می‌باشند.

یا عبارتی کاهش تخلخل‌های سطحی و بهبود عملکرد خوردگی پوشش حاصل می‌باشد. به عبارت بهتر پوشش‌های متراکم داخلی و متخلخل خارجی نسبت به زیرلایه بدون پوشش مقدار مقاومت بالاتری را نشان می‌دهند. به طوری که این امر بیانگر مقاومت بالاتر نمونه پوشش‌دار نسبت به زیرلایه بدون پوشش در برابر خوردگی می‌باشد [۲۷]. بعلاوه هر دوی پوشش متراکم داخلی و متخلخل خارجی ظرفیت خازنی به مراتب پایین‌تری دارند که این امر نیز بیانگر مقاومت بالاتر نمونه پوشش‌دار در برابر خوردگی می‌باشد. برای توجیه مقدار پایین ظرفیت خازنی در افزایش مقاومت به خوردگی می‌توان گفت که هرچه مقدار ظرفیت خازن کمتر باشد، با مصرف جریان کمتر شارژ شده و از مدار خارج می‌شود. با خارج شدن خازن از مدار دیگر جریان برقرار نیست. زیرا با شارژ شدن خازن، جریان از آن عبور نمی‌کند و مدار قطع می‌شود. لایه اکسیدی متراکم بر روی سطح تیتانیوم نیز چنین حالتی دارد و مانند یک خازن پس از شارژ



شکل ۱۰- نمودار طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده با دانسیته جریان‌های اعمالی مختلف



شکل ۱۱- مدار معادل پیشنهادی نمونه‌های: (الف) بدون پوشش و (ب) پوشش داده شده

جدول ۶- نتایج نمودار طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده تحت شرایط سیستماتیک متفاوت

نمونه	لایه متخلخل خارجی			لایه متراکم داخلی			فصل مشترک پوشش با فلز پایه			
	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_p-T ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	C_p-P	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_b-T ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	C_b-P	R_b ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dc-T} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	C_{dc-P}	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
بدون پوشش	۶/۴۶	۰/۳۳	۰/۹۵	$1/0.8 \times 10^5$	-	-	-	-	-	-
A	۵/۷۳	۰/۱۶	۰/۸۴	۹۹۵	۳/۵	۰/۵۴	۵۹۰۸۷	۰/۱۷	۰/۶۲	$3/1.89 \times 10^6$
B	۸/۱۶	۰/۹۶	۰/۸۴	۱۵۷۶	۲/۱۸	۰/۵۳	۱۱۱۶۲۰	۰/۱۱	۰/۶۴	$1/2.4 \times 10^7$
C	۱۰/۱۷	۰/۷۹	۰/۸۴	۱۹۱۳	۱/۷	۰/۵۴	۱۲۲۱۳۰	۸/۸	۰/۶۹	$2/6.1 \times 10^7$

پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با افزایش دانسیته جریان اعمالی در فرآیند پوشش‌دهی افزایش می‌یابد؛ همچنین سرعت خوردگی و دانسیته جریان خوردگی نیز ۱۰ برابر کاهش یافته است. در آنالیز امپدانس نیز شاهد افزایش قطر نیم دایره‌های نایکوئیست با افزایش دانسیته جریان پوشش‌دهی می‌باشیم.

مراجع

- [۱] م. شکوه‌فر، چ. دهقانیان، م. منتظری، " اعمال پوشش به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیوم در دو الکترولیت مختلف و بررسی رفتار خوردگی آن"، چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گران ایران، ص ۲۶۰۲-۲۶۱۶، تهران، ۱۳۸۹.
- [2] D. Quintero, O. Galvis, J.A. Calder'on, J.G. Castaño, F. Echeverría, " Effect of

۴- نتیجه‌گیری

- دانسیته جریان اعمالی، ولتاژ نهایی نمونه‌ها در پایان فرآیند پوشش‌دهی افزایش یافته است؛ همچنین جرقه‌زنی نیز در زمان‌های کمتری آغاز می‌گردد.
- با افزایش دانسیته جریان قطر و درصد تخلخل‌های سطح افزایش می‌یابد به طوری که ساختار سطحی همه نمونه‌ها پنیکی متخلخل با دهانه‌های آشفشانی بدست آمده است.
- میزان فازهای اکسیدی تشکیل شده اعم از روتیل و آناتاز با افزایش دانسیته جریان دستخوش تغییراتی شده‌اند به طوری که از میزان فاز آناتاز کاسته و بر میزان فاز روتیل افزوده شده است.
- با افزایش دانسیته جریان اعمالی زبری سطح، ضخامت پوشش و سختی افزایش می‌یابد.
- مقاومت به خوردگی پوشش‌های اکسیدی در آزمون



- [6] N. K. Kuromoto, R. A. Simão, and G. A. Soares, "Titanium Oxide Films Produced on Commercially Pure Titanium by Anodic Oxidation with Different Voltages", *Materials Characterization*, vol. 58, pp. 114-121, 2007.
- [7] ح. نیازی، ف. گلستانی‌فرد، م. شاهمیری، "افزایش مقاومت به خوردگی موضعی تیتانیوم خالص تجاری در محیط اسید سولفوریک با استفاده از روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی"، *مجله مواد نوین*، شماره ۲، صفحه ۱۲۷-۱۳۷، زمستان ۱۳۹۴.
- [8] B. Shayegh Boroujeny, "Design and Investigation of TiO_2-SiO_2 Thin Films on AISI 316L Stainless Steel for Tribological Properties and Corrosion Protection", *Journal of Advanced Materials and Processing*, Vol.3, pp.13-24, 2015.
- [9] S. Naghibi, Sh. Vahed, O. Torabi, "Evaluation of Photocatalytic Activity of Fe Doped TiO_2 Thin Film Prepared by Sol-Gel Hot Dip-Coating", *Journal of Advanced Materials and Processing*, Vol.2, pp.55-664, 2014.
- [10] M. H. Hong, D. H. Lee, K. M. Kim, Y. K. Lee, "Study on bioactivity and bonding strength between Ti alloy electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, No.258, pp.1223-1231, 2014.
- [3] H. Niazi, F. Golestani-Fard, W. Wang, M. Shahmiri, H. R. Zargar, A. Alfantazi, and R. Bayati, "Structure-Property Correlation in EEMAO Fabricated $TiO_2-Al_2O_3$ Nanocomposite Coatings", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol.6, pp.5538-5547, 2014.
- [4] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, and A. Baradaran, "Preparation of Ceramic Coating on Ti Substrate by Plasma Electrolytic Oxidation in Different Electrolytes and Evaluation of its Corrosion Resistance", *Applied Surface Science*, vol.257, pp.2617-2624, 2011.
- [5] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, and A. Baradaran, "Preparation of Ceramic Coating on Ti Substrate by Plasma Electrolytic Oxidation in Different Electrolytes and Evaluation of its Corrosion Resistance : Part II", *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 2416-2423, 2012.



پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پالسمایی (PEO) روی تیتانیوم خالص"، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۴، صفحه ۷-۱۹، تابستان ۱۳۹۶.

[15] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey; Review of Plasma electrolysis for surface engineering; Surface and Coatings Technology; Vol.122, , pp.73-93, 1999.

[۱۶] ب. قربانپان، م. اسماعیلی، س.م. موسوی خوئی، م. ایزدی، "مروری بر فرآیند اکسیداسیون به روش پالسمای الکترولیتی"، سیزدهمین همایش علمی دانشجویی مواد و متالورژی ایران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، مهر ۱۳۹۵.

[۱۷] ا. بهرامیان، "ایجاد پوشش نانو کامپوزیتی آلومینا/روتیل روی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم به روش اکسیداسیون الکترولیتی پالسمایی و بررسی رفتار خوردگی آن"، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، ۱۳۹۳.

[۱۸] م. حسینی، ا. سیدسجادی، م. مومنی هامانه، "ساخت آندهایی با سطح موثر کاتالیستی بالا و بررسی رفتار الکتروشیمیایی آنها در واکنش آزاد شدن گاز کلر"، نشریه بین المللی علوم مهندسی دانشگاه علم و صنعت ایران، جلد ۱۹، صفحه ۴۱-۴۴، ۱۳۸۷.

[19] K. Venkateswarlu, N. Rameshabu, D. Sreekanth, A.C. Bose, V. Muthupandi, S.

substrate and TiO₂ film by micro-arc oxidation ", Thin Solid Films, No.519, pp.7065-7070, 2011.

[11] M. Aliofkhaezaei, R. S. Gharabagh, M. Teimouri, M. Ahmadzadeh, Gh. B. Darband, H. Hasannejad, Ceria embedded nanocomposite coating fabricated by plasma electrolytic oxidation on titanium, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 685, 2016, pp. 376-383.

[۱۲] ا. دانش پژوه، آ. زارع بیدکی، م. حاجی صفری، "بررسی تاثیر زمان فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پالسمایی بر رفتار خوردگی آلیاژ Ti-13Nb-13Zr در محلول رینگر هوازدایی شده"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۲، صفحه ۱۴۵-۱۵۵، تابستان ۱۳۹۶.

[13] M. Shokouhfar, S.R. Allahkaram, Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles, Surface and Coatings Technology, Vol. 291, pp. 396-405, 2016.

[۱۴] م. مولایی، آ. فتاح‌الحسینی، ا. گشتی، "بررسی اثر زمان انجام فرایند بر ریزساختار و رفتار خوردگی



تنگستات سدیم به کترولیت بر خواص متالورژیکی و خوردگی پوشش ایجادشده توسط روش اکسیداسیون الکترولیتی پالسمایی بر آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵"، هفدهمین سمینار ملی سطح، دانشگاه صنعتی اصفهان، بهمن ۱۳۹۵.

[25] J. Creus, H. Mazille, H. Idrissi, "Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques", Surface and Coatings Technology, Vol.130, pp. 224-232, 2000.

[۲۶] م. مولایی، آ. فتاح‌الحسینی، س.ا. گشتی، " بررسی ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پالسمایی روی سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴، علوم و مهندسی سرامیک، دوره ۵، شماره ۱، ۱۳۹۵.

[۲۷] ا. خدابندلویی، آ. فتاح‌الحسینی، س.ا. گشتی، " بررسی اثر سیلیکات سدیم بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی تشکیل شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پالسمایی بر روی آلیاژ آلومینیوم ۵۰۵۲، علوم و مهندسی سرامیک، دوره ۶، شماره ۲، ۱۳۹۶.

Subramanian," Fabrication and characterization of micro-arc oxidized fluoride containing titania films on Cp Ti", Ceramics International, Vol.39, pp.801-812, 2013.

[20] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, A.C. Bose, V. Muthupandi, N.K. Babu, S. Subramanian," Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti", Applied Surface Science, Vol.258, pp.6853-6863, 2012.

[21] Y. Yang and H. Wu," Effects of Current Density on Microstructure of Titania Coatings by Micro-arc Oxidation", J. Mater. Sci. Technol., Vol.28, pp.321-324, 2012.

[22] J. A. Curran," Thermal and Mechanical Properties of Plasma Electrolytic Oxide Coatings", University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, September 2005.

[۲۳] م. علی‌اف خضرای، ر. بخشی، م.ح. مرادی، ع. صبور روح‌آقدم، پوشش‌های اکسیدی نانو ساختار، فدک ایستاتیس، تهران، ۱۳۹۴.

[۲۴] م. اصغری، ک. رئیسی، ا. حکیمی زاد، "اثر افزودن