

## اکسایش الکترولیتی پلاسمایی آلیاژ آلومینیم 2024-T3 و بررسی مقاومت به خوردگی و خصوصیات سطحی آن\*

حسین فدائی<sup>(۱)</sup>مهدی جاویدی<sup>(۲)</sup>

### چکیده

در این تحقیق، پوشش دهی آلیاژ آلومینیم 2024-T3 به کمک روش اکسایش الکترولیتی پلاسمایی بررسی شده است. الکترولیت مورد استفاده، محلولی قلیایی از افزودنی های سیلیکات، فسفات، هیدرواکسید پتاسیوم و گلیسرین بود و از منبع جریان DC با ولتاژ اعمالی پایین استفاده شد. مقاومت به خوردگی نمونه ها به کمک آزمون های پلاریزاسیون و طیف سنجی آمپدانس الکتروشیمیایی، و مقاومت به سایش آن ها، به روش پین بر روی دیسک بررسی شد. افزون بر این، مرفولوژی سطح و مقطع عرضی لایه ی اکسیدی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شد. نتایج نشان دادند که پس از فرایند اکسایش الکترولیتی پلاسمایی، مقاومت به خوردگی و سایش آلیاژ بهبود می یابد.

**واژه های کلیدی** اکسایش الکترولیتی پلاسمایی، آلیاژ آلومینیم، محلول قلیایی، خوردگی.

## Plasma Electrolytic Oxidation of 2024-T3 Aluminum Alloy and the Study of its Corrosion Resistance and Tribological Behavior

H. Fadaee

M. Javidi

### Abstract

In this study, plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy was investigated. The electrolyte used in this investigation was an alkaline solution containing additives of silicate, phosphate, potassium hydroxide and glycerin. A conventional DC power source with a low applied voltage was employed. Corrosion resistance of the oxide layer was investigated by means of Tafel plots and electrochemical impedance spectrometry. Furthermore, the wear resistance was investigated by pin on disc method. The surface and cross-sectional morphology of the oxide layer was also investigated by scanning electron microscopy. The composition of the oxide layer was studied by XRD. The results showed that after plasma electrolytic oxidation, the corrosion and wear resistance of the alloy are improved.

**Key Word** Plasma electrolytic oxidation, Aluminum alloy, Alkaline solution, Corrosion.

\* نسخه ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۹/۲۵ و نسخه ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۴/۲۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده ی مسئول: دانش آموخته ی کارشناسی ارشد بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

(۲) استادیار بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

## مقدمه

اکسایش الکترولیتی پلاسمای (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) روشی نسبتاً جدید برای اصلاح سطحی می‌باشد (این روش، اکسایش ریزقوس، MAO، Micro-arc Oxidation نیز نامیده می‌شود). در این روش، توجه زیادی به ساخت پوشش‌های اکسیدی سرامیکی بر روی آلیاژهای سبک آلومینیم، تیتانیم و منیزیم شده است [1-6]. فرایند PEO، مقاومت به خوردگی و سایش آلیاژها را می‌تواند افزایش دهد [6,7]. افزون بر این، خواص متنوع دیگری از جمله مقاومت در برابر لغزش، حفاظت حرارتی، نوری و دی‌الکتریک را می‌تواند به‌دنبال داشته باشد [8,9].

صرف‌نظر از این‌که چه نوعی از الکترولیت و یا چه شیوه‌های کنترل متغیرهای الکتریکی (جریان ثابت یا ولتاژ ثابت) اعمال شوند، سازوکار اساسی تشکیل پوشش‌های PEO مشابه است. ابتدا، یک پوسته‌ی غیرفعال، طبیعی و نازک بر روی سطوح فلزی زیرلایه به‌وجود می‌آید که می‌تواند اثر حفاظتی خیلی محدودی را فراهم نماید. با افزایش ولتاژ اعمالی، مقدار زیادی حباب‌گاز در اطراف الکتروود تولید می‌شود که آندایزینگ و تشکیل یک پوسته‌ی عایق متخلخل با ساختار ستونی عمود بر زیرلایه را به‌دنبال دارد. وقتی که ولتاژ از حد معینی (ولتاژ شکست) بیش‌تر می‌شود، شکست دی‌الکتریک در برخی از نواحی پراکنده در طول پوسته‌ی عایق اتفاق می‌افتد و این، با پدیده‌ی تخلیه‌ی جرقه‌ای همراه است. در این حالت، تعداد زیادی از جرقه‌های سفید، یکنواخت و ریز در سطح نمونه تولید می‌شود که در نهایت، منجر به تشکیل تعداد زیادی از ریزحفرات یکنواخت می‌شود [10-14]. آلیاژهای آلومینیم، به‌دلیل داشتن خواص عالی مانند استحکام بالا، چگالی پایین، خواص غیرمغناطیسی و شکل‌پذیری مناسب، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع

هوایی، دریایی و غیره دارند. آلیاژهای سری ۲۰۰۰، به‌دلیل برخورداری از استحکام ویژه‌ی (نسبت استحکام به وزن) بالا، در صنایع هوایی و دریایی به‌میزان زیادی استفاده می‌شوند. متأسفانه، برخی از آلیاژهای آلومینیم، به‌خصوص انواع متداول 2024-T3 و 2024-T6، اغلب مستعد به خوردگی می‌باشند. این آلیاژها، در گروه آلیاژهای کار شده‌ی آلومینیم عملیات حرارتی پذیر قرار دارند که استحکام ویژه‌ی بالایی دارند. آلیاژهای کار شده‌ی آلومینیم عملیات حرارتی پذیر، مقاومت به خوردگی پایین‌تری نسبت به آلیاژهای کار شده‌ی آلومینیم که عملیات حرارتی ناپذیر هستند، دارند. مقاومت به خوردگی کم این آلیاژها، به حضور مقادیر نسبتاً زیادی از ترکیبات بین‌فلزی مربوط می‌شود که به‌صورت ذرات رسوب توزیع شده‌اند و ریزساختار غیریکنواختی تشکیل داده و به‌این ترتیب، مقاومت کلی آلیاژ را در برابر محیط‌های خورنده کاهش داده‌اند. ریزساختار غیریکنواخت می‌تواند منجر به ایجاد اثرات گالوانیک بین زمینه و رسوب‌ها شود. افزون بر این، ممکن است بین زمینه و ذرات بین‌فلزی اختلاف پتانسیل وجود داشته باشد که سبب تشکل جفت گالوانیک می‌شود. این سبب شود تا آلیاژها به خوردگی‌های موضعی مانند خوردگی حفره‌ای یا بین‌دانه‌ای حساسیت بیش‌تری پیدا کنند، به‌خصوص وقتی که هنگام گار در معرض محیط خورنده هم قرار داشته باشند [9].

آلیاژهای آلومینیم ممکن است خواص سطحی ضعیف دیگری به‌خصوص در شرایط لغزشی، داشته باشند. ظرفیت کم تحمل بار و مقاومت کم به خراش به‌دلیل سختی کم و تمایل به چسبندگی زیاد به‌دلیل انعطاف‌پذیری و واکنش‌پذیری نسبتاً زیاد، از جمله‌ی این خواص هستند. روش‌های پیشرفته‌ی مهندسی سطح برای بهبود خواص سطحی این آلیاژها ارائه شده‌اند [9].

عمل آماده‌سازی به‌صورت مکانیکی با استفاده از کاغذهای ساینده‌ی شماره‌ی ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ انجام شد. پس از پولیش کاری شیمیایی، نمونه‌ها با آب مقطر و الکل شسته شدند و سپس، با دمنده‌ی هوا خشک شدند. از محلول آبی شامل  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : ۳۰ g/l،  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ : ۲۵ g/l،  $\text{KOH}$ : ۱۵ g/l،  $\text{Glycerin}$ : ۱۰ g/l برای عملیات PEO استفاده شد. فرایند PEO درون یک بشیر ۲ لیتری حاوی یک لیتر محلول برای مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شد. از یک ورق فولاد زنگ‌نزن به ابعاد  $2\text{cm} \times 3\text{cm} \times 2\text{mm}$  به‌عنوان الکترود کاتد در اطراف الکترود آند استفاده شد. نمونه‌هایی از آلیاژ آلومینیم 2024-T3 به‌عنوان آند برای عملیات PEO، در محلول غوطه‌ور شدند. ولتاژ ۳۰۰ ولت به‌کمک منبع تغذیه‌ی DC اعمال شد. به‌ازای این ولتاژ ثابت، چگالی جریان از  $13/25 \text{ A/dm}^2$  تا  $3/75 \text{ A/dm}^2$  تغییر کرد. نمونه‌ها بعد از فرایند PEO، درون آب مقطر شسته و با هوای فشرده خشک شدند.

در این پژوهش، پوشش PEO بر روی آلیاژ آلومینیم 2024-T3 درون الکترولیت بهینه ایجاد شد. الکترولیت مورد استفاده، از اجزای خیلی ارزان و فراوان تشکیل شده بود. از یک منبع تغذیه‌ی DC برای اعمال پوشش استفاده شد. ابتدا، بهینه‌سازی الکترولیت انجام شد و سپس، مقاومت به خوردگی و سایش پوشش بررسی شد. نوآوری این تحقیق، معرفی ترکیب جدیدی از الکترولیت (افزودن گلیسرین به‌عنوان ماده‌ی جدید در فرایند PEO)، پایین آوردن ولتاژ اعمالی و بهبود مقاومت به خوردگی و سایش بوده است. در این جهت، مقایسه‌ای از متغیرهای فرایند در آلیاژ ۲۰۲۴ بین نتایج این تحقیق و نتایج تحقیقات دیگر انجام شد و نتیجه در جدول (۱) گزارش شده است.

#### مواد و روش‌های انجام آزمون

الکترود مورد استفاده در این تحقیق، آلیاژ آلومینیم 2024-T3 با ترکیب ارائه شده در جدول (۲)، می‌باشد. نمونه‌هایی با ابعاد  $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1\text{mm}$  تهیه شد و

جدول ۱ مقایسه‌ی متغیرهای فرایند در این تحقیق و برخی از تحقیقات دیگر

مرجع	نام	ترکیب الکترولیت	ولتاژ (V)	چگالی جریان ( $\text{A/dm}^2$ )	زمان (دقیقه)	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )
[15]	دو و همکاران	$\text{NaOH}$ , $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ and an organic agent	Pulsed, with CPV and TSFC modes	-	۴۰	< ۲۵
[4]	ون و همکاران	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , $(\text{NaPO}_3)_6$ , $\text{Na}_2\text{WO}_4$	Pulsed, ۴۵۰	-	-	-
[3]	ون و همکاران	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{NaOH}$ , $(\text{NaPO}_3)_6$ , $\text{Na}_2\text{WO}_4$	Pulsed, ۶۰۰	-	۱۰	-
[7]	گادجا و همکاران	Electrolyte 1(E1): water glass, $\text{NaOH}$ Electrolyte 2(E2): water glass, $(\text{NaPO}_3)_{12-13}$ , $\text{NaOH}$	E1: AC E2: DC	E1: ۲۰ E2: ۸	E1: ۳۰ E2: ۳۰	< ۲۰ ۲۰ <
[5]	وؤ و همکاران	sodium aluminate, Graphite	Pulsed	۱۰	۱۰	۳۰
تحقیق حاضر	فدائی و همکاران	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , $\text{KOH}$ , glycerin	DC, ۲۹۰	۳/۷۵-۱۳/۲۵	۱۰	۳۰

### بحث و نتایج

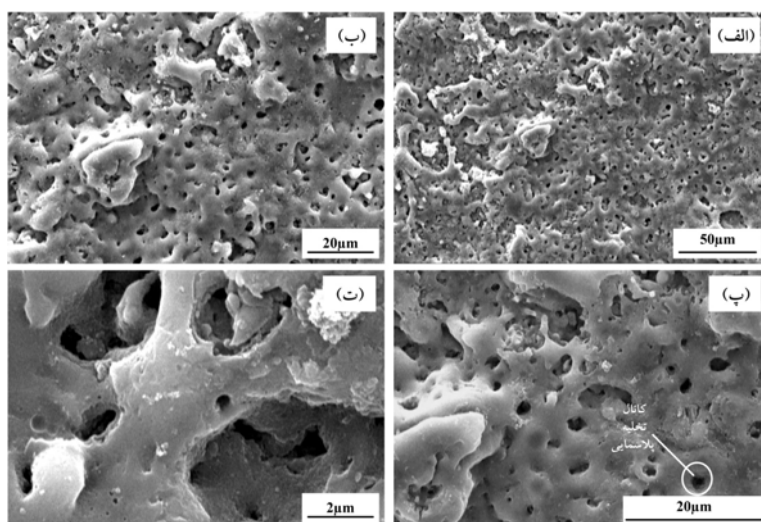
#### ریزساختار و مرفولوژی پوشش

شکل‌های (۱) و (۲)، به ترتیب تصویرهای SEM از سطح و مقطع عرضی پوشش PEO بر روی آلیاژ آلومینیوم 2024 را در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهند. این تصویرها، وجود کانال‌های تخلیه که به صورت لکه‌های دایره‌ای تاریک در تمام سطح توزیع شده‌اند را به وضوح نشان می‌دهند [16,17]. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، در فرایند PEO تعداد زیادی از کانال‌های تخلیه‌ی پراکنده در نتیجه‌ی عدم پایداری ریزنواحی هنگام دسترسی به ولتاژ شکست، تولید می‌شوند. اثر فروپاشی الکترون تحریک شده باعث می‌شود. تا مواد پاشش در اطراف مرکز تخلیه به دلیل دمای زیاد و فشار بالا، در مدت زمان کمتر از  $10^{-6}$  s به سرعت به درون کانال‌های تخلیه کشیده شوند و سبب ایجاد پوشش شوند. اجزای آنیونی مانند  $PO_4^{3-}$  و  $SiO_3^{2-}$ ، تحت یک نیروی میدان الکتریکی قوی از طریق الکتروفورسیس وارد کانال‌ها می‌شوند. در همان زمان، گذرگاه‌های تحت تأثیر دما و فشار زیاد به عناصر آلیاژی زیرلایه اجازه‌ی ذوب یا نفوذ به درون کانال‌ها را می‌دهند [9]. محصولات اکسیدی تحت خنک شدن سریع الکترولیت مجاور منجمد می‌شوند و ضخامت پوشش در ناحیه‌ی موضعی نزدیک به کانال‌های تخلیه افزایش می‌یابد. وقتی که کانال‌های تخلیه خنک می‌شدند، محصولات واکنش در دیواره‌های کانال نزدیک به کانال‌های تخلیه رسوب می‌کنند. در نهایت، گازهای تولید شده تحریک می‌شوند تا پس از آن به سمت بیرون از کانال‌های تخلیه فرار کنند و به این ترتیب، حفره‌های بسته شبیه به کوه آتش‌فشان تولید می‌شوند [16,17]. افزون بر این، تصویر مقطع عرضی در شکل (۲) ضخامت لایه‌ی اکسیدی را در حدود  $10 \mu m$  نشان می‌دهد.

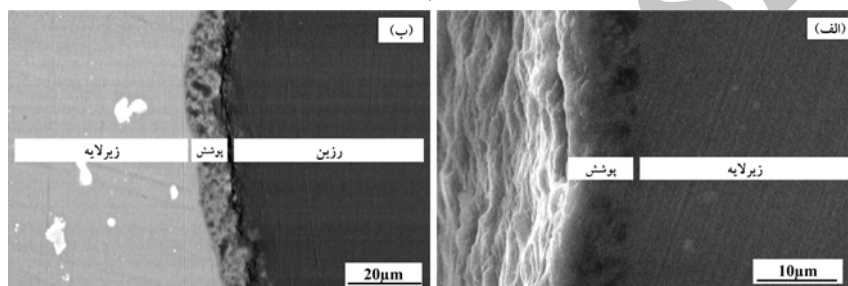
جدول ۲ ترکیب شیمیایی آلیاژ T3-2024 (درصد وزنی)

Al	زمینه
Cu	۴/۴۵
Mg	۱/۵۷
Si	۰/۰۶
Fe	۰/۱۷
Zn	۰/۱۶
Mn	۰/۵۶
بقیه	۰/۰۴

فازهای مربوط به لایه‌های اکسیدی به وسیله‌ی پراش سنج پرتوی X مدل Bruker Advance D8 به کمک الکتروود هدف از نوع مس بررسی شدند. ریزساختار و مرفولوژی سطحی نمونه‌های فرایند PEO، به کمک میکروسکپ الکترونی روبشی (Cambridge Stereoscan S360) بررسی شدند. مقاومت به خوردگی نمونه‌ها در محلول  $3.5 \text{ wt.}\% \text{ NaCl}$  به کمک دستگاه پتانسیواستات (Metrohm  $\mu$ AutoLab III) در دمای اتاق بررسی شد. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها به مدت ۳۶ ساعت در محلول غوطه‌ور شدند. از الکتروود نقره-کلرید نقره به عنوان الکتروود مرجع و از میله‌ی پلاتینی به عنوان الکتروود محاسبه‌گر استفاده شد. در آزمون برون‌یابی تافل که در محدوده‌ی  $\pm 200 \text{ mV}$  نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد، پتانسیل شروع، پایانی و نرخ روبش برای نمونه‌ی پوشش داده شده، به ترتیب  $-0.382 \text{ V}$ ،  $-0.782 \text{ V}$  و  $0.005 \text{ V/s}$  و برای نمونه‌ی بدون پوشش، به ترتیب  $-0.902 \text{ V}$ ،  $-0.502 \text{ V}$  و  $0.005 \text{ V/s}$  انتخاب شد. افزون بر این، اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی به کمک آمپدانس الکتروشیمیایی در گستره‌ی فرکانس  $0.1 \text{ Hz}$  تا  $100 \text{ kHz}$  و دامنه‌ی موج ولتاژ سینوسی  $10 \text{ mV}$  انجام شد. آزمون سایش به وسیله‌ی دستگاه پین بر روی دیسک با پین‌های استاندارد به قطر  $5 \text{ mm}$  و به طول  $50 \text{ mm}$  از جنس فولاد SAE52100 انجام شد. بار عمودی  $2 \text{ N}$ ، سرعت خطی پین  $0.04 \text{ m/s}$  و فاصله‌ی لغزش برابر با  $100 \text{ m}$  انتخاب شد.



شکل ۱ تصاویرهای SEM از سطح پوشش PEO بر روی زیرلایه آلایژ آلومینیم 2024-T3 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف؛ (الف) ۵۰۰X، (ب) ۱۰۰۰X، (پ) ۲۰۰۰X و (ت) ۱۰۰۰۰X



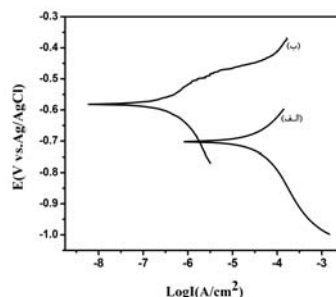
شکل ۲ تصویر SEM از مقطع عرضی پوشش PEO بر روی زیرلایه آلایژ آلومینیم 2024-T3

**پلاریزاسیون تافل.** شکل (۳)، نمودارهای پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌ی اکسید شده به روش PEO را نشان می‌دهد. مقادیر پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ )، چگالی جریان خوردگی ( $I_{corr}$ )، نرخ خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ )، با استفاده از نمودارها و به کمک نرم‌افزار مربوطه (General Purpose Electrochemical System) تعیین شدند (جدول ۳). لازم به ذکر است که مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) بر اساس رفتار پلاریزه‌ی خطی در نزدیکی پتانسیل مدار باز (OCP) و با استفاده از رابطه‌ی استرن-گری [8]، به شکل زیر محاسبه شد. نتایج در جدول (۳) گزارش شده‌اند.

$$R_p = \beta_a \beta_c / 2.3(\beta_a + \beta_c) I_{corr} \quad (1)$$

### رفتار خوردگی پوشش PEO

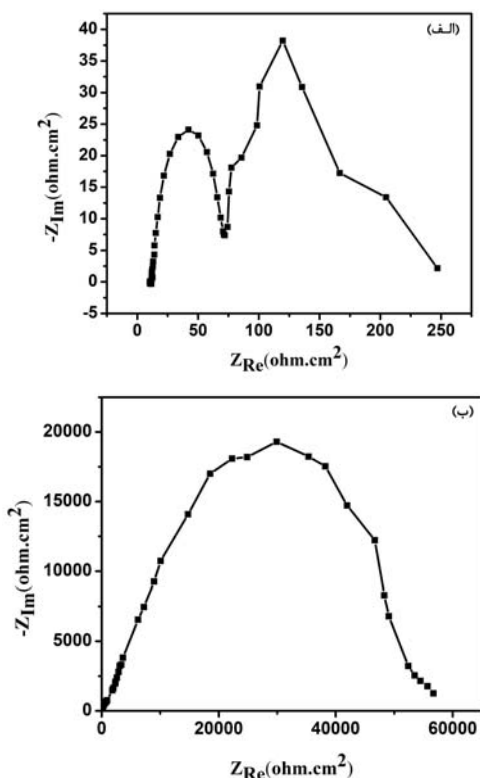
به منظور ارزیابی مقاومت به خوردگی نمونه‌های اکسید شده به روش PEO، از آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) درون محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم استفاده شد. نتایج به دست آمده در ادامه ارائه شده‌اند.



شکل ۳ نمودارهای پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌های بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب).

می باشد که بیان گر آن است که با اعمال پوشش PEO، چگالی جریان خوردگی زیرلایه‌ی بدون پوشش حدود ۱۶۰ برابر کم تر شده است. با توجه به نتایج به دست آمده در آزمون پلاریزاسیون و ذکر این نکته که نمونه‌ها به مدت زمان ۳۶ ساعت قبل از انجام آزمون پلاریزاسیون در محلول کلرید سدیم غوطه‌ور شده‌اند، می توان نتیجه گرفت که پوشش ایجاد شده به کمک فرایند PEO در این تحقیق با توجه به مدت زمان غوطه‌وری، مقاومت بهتری در برابر محیط خورنده داشته است.

بررسی آمپدانس الکتروشیمیایی. شکل‌های (۴) و (۵) به ترتیب نمودارهای نای کوئیسیت و بوید برای نمونه‌های با و بدون پوشش PEO را در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم بعد از غوطه‌وری به مدت زمان ۳۶ ساعت نشان می دهند.



شکل ۴ نمودارهای نای کوئیسیت برای نمونه‌ی بدون پوشش PEO

(الف) و با پوشش PEO (ب)

در رابطه‌ی  $\beta_a$  و  $\beta_c$  به ترتیب شیب خطوط آندی و کاتدی در نمودار تافل می باشند.

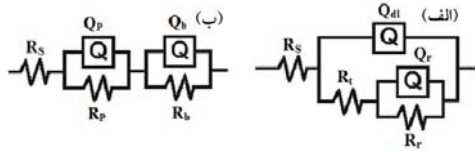
جدول ۳ متغیرهای تافل محاسبه شده برای نمونه‌های با پوشش و

بدون پوشش PEO

با پوشش PEO	بدون پوشش PEO	
-۰/۵۸۲	-۰/۷۰۲	$E_{corr}$ (V vs. Ag-AgCl)
$۲/۰۸۸E-۷$	$۳/۲۶۸E-۵$	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
$۱/۷۴۲E+۴$	$۴/۰۳۸E+۲$	$R_p$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )
$۲/۲۶۷E-۳$	$۳/۸۲۵E-۱$	Corrosion Rate(mm/year)

این داده‌ها نشان می دهند که با اعمال پوشش PEO بر روی آلیاژ آلومینیوم 2024-T3، مقاومت به خوردگی در محلول آبی ۳/۵ درصد کلرید سدیم در حدود چهل برابر افزایش می یابد. در مقایسه با آلیاژ آلومینیوم بدون پوشش، نمونه‌های با پوشش PEO پتانسیل خوردگی نجیب تر و چگالی جریان خوردگی پایین تر و مقاومت به خوردگی بهتری را از خود نشان داده است. ونگ و همکاران [4]، خوردگی پوشش‌های PEO اعمال شده بر روی آلیاژ آلومینیوم 2024 را بررسی کرده‌اند. نتایج پلاریزاسیون تافل حاصل از تحقیق آن‌ها نشان می دهند که چگالی جریان خوردگی آلیاژ پوشش دار، ۱۰۰ برابر کم تر از آلیاژ بدون پوشش بوده است [4]. راج و همکارش [8]، تشکیل پوشش‌های نانوماده‌ی مرکب سرامیکی از نوع آلومینا بر روی آلومینیوم به منظور افزایش مقاومت به خوردگی بدون غوطه‌وری را بررسی کرده‌اند. نتایج تحقیق آن‌ها نیز نشان می دهند که با اعمال پوشش، پتانسیل خوردگی نجیب تر و چگالی جریان خوردگی کاهش می یابد. مقدار  $I_{corr}$  در تحقیق آن‌ها، در محدوده‌ی  $۵/۲۶۹ \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> تا  $۱/۹۷۰ \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> برای نمونه‌ی پوشش دار و  $۶/۳۵۳ \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> برای حالت بدون پوشش بوده است [8]. در تحقیق حاضر، میزان  $I_{corr}$  برای نمونه‌ی با پوشش PEO و بدون آن، به ترتیب برابر با  $۳/۲۶۸ \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> و  $۲/۰۸۸ \times 10^{-۷}$  A/cm<sup>2</sup>

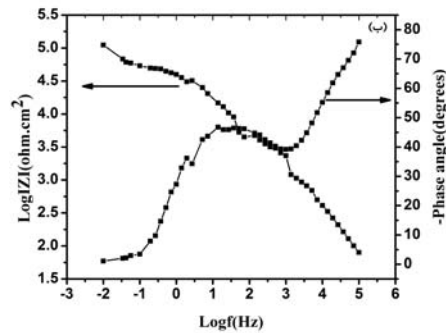
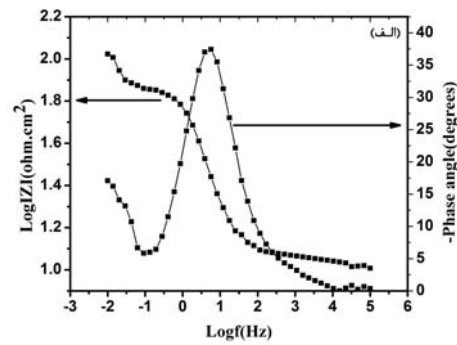
سطح مربوط می‌شود و برای در نظر گرفتن رفتار غیرایده‌آل خازن ایده‌آل به کار می‌رود.



شکل ۶ مدار معادل EIS برای نمونه‌ی بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب)

در این مدار معادل،  $R_s$  مقاومت محلول،  $Q_{dl}$  ظرفیت لایه‌ی دوگانه و  $R_t$  مقاومت انتقال بار لایه‌ی دوگانه بین آلیاژ و محلول،  $R_p$  مقاومت پوشش متخلخل خارجی،  $Q_p$  ظرفیت خازنی پوشش متخلخل خارجی،  $Q_b$  ظرفیت خازنی پوشش متراکم داخلی،  $R_b$  مقاومت پوشش متراکم داخلی و  $Q_r$  و  $R_f$  (در شکل الف)، به ترتیب ظرفیت خازنی و مقاومت خوردگی بین آلیاژ و محیط خورنده می‌باشد.

دو ثابت زمانی در نمودار بوید برای نمونه‌ی با پوشش PEO در شکل (۵-ب) وجود دارد. ثابت اول، ثابت زمانی است که در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود و به ظرفیت  $Q_p$  و مقاومت  $R_p$  (پوشش متخلخل خارجی) مربوط است، در حالی که ثابت زمانی دوم که در فرکانس‌های متوسط ظاهر می‌شود، با ظرفیت  $Q_b$  و مقاومت انتقال بار  $R_b$  مربوط به پوشش متراکم داخلی ارتباط دارد. با توجه به این که در این شکل دو ثابت زمانی مشاهده می‌شود و ثابت زمانی سوم مربوط به زیرلایه ملاحظه نمی‌شود، می‌توان پی برد که پس از غوطه‌وری به مدت ۳۶ ساعت، محیط خورنده به فصل مشترک زیرلایه با پوشش متراکم داخلی نفوذ نکرده است. این امر بیان‌گر مقاومت مطلوب پوشش متراکم داخلی در برابر نفوذ محیط خورنده است. بنابراین، می‌توان گفت که با اعمال پوشش اکسیدی، مقاومت به خوردگی آلیاژ به‌نحو چشم‌گیری بهبود یافته است. به‌طور مشابه، نمودارهای نایکوئیست و بوید برای نمونه‌ی بدون پوشش، به ترتیب در شکل‌های (۴-الف) و (۵-الف) نشان داده شده‌اند. دو ثابت زمانی در



شکل ۵ نمودارهای بوید برای نمونه‌ی بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب)

با در نظر گرفتن نمودارهای EIS و مرفولوژی خاص نمونه‌ی با پوشش PEO (شکل ۱) و نمونه‌ی بدون پوشش، مدار معادل EIS برای نمونه‌ی با پوشش PEO و نمونه‌ی بدون پوشش، در شکل (۶) نشان داده شده است. به‌دلیل ناهمگونی‌های لایه‌های متخلخل و متراکم برای نمونه‌ی پوشش‌دار و ناهمگونی‌های سطح نمونه‌ی بدون پوشش، واکنش‌های الکتروشیمیایی این لایه‌ها با تعریف عنصر فاز ثابت (CPE) که در این‌جا به‌اختصار با  $Q$  نشان داده شده است، بهتر شبیه‌سازی می‌شود. رابطه‌ی آمپدانس مربوط به  $Q$  به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(Y_0(j\omega)^n)} \quad (2)$$

عامل  $Y_0$ ، مقدار عددی آدیتانس است که مقدار آن برابر با عکس مقدار آمپدانس می‌باشد.  $n$  عامل پراکندگی فرکانس می‌باشد که از ۰ تا ۱ تغییر می‌کند. این کمیت به عوامل زیادی از جمله میزان خشونت

جدول ۴ داده‌های الکتروشیمیایی به دست آمده از آزمون EIS برای نمونه‌ی پوشش دار و بدون پوشش

پوشش دار		بدون پوشش	
۱۹	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	۱۱/۴۷	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )
۵۳۸۰۰	$R_b$ ( $\Omega.cm^2$ )	۷۲/۸	$R_{dl}$ ( $\Omega.cm^2$ )
۴/۵۴۷E-۷	$Q_b$ ( $F.cm^{-2}$ )	۰/۰۰۱۳	$Q_{dl}$ ( $F.cm^{-2}$ )
۳۸۹۰	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	۶۴/۷	$R_r$ ( $\Omega.cm^2$ )
۱/۱۱۶E-۶	$Q_p$ ( $F.cm^{-2}$ )	۰/۲۸۶۷	$Q_r$ ( $F.cm^{-2}$ )

### آزمون XRD

شکل (۷)، الگوی پراش پرتوی X برای نمونه‌ی پوشش داده شده را نشان می‌دهد. به دلیل این که پوشش متخلخل است و به اندازه‌ی کافی ضخیم نیست، پرتوهای X به آسانی در آن نفوذ کرده است [18,19]، و به این ترتیب، پیک‌های پراش مربوط به زیرلایه‌ی آلیاژ آلومینیوم به روشنی در الگوی XRD نمایان شده‌اند. طیف‌های XRD نشان می‌دهند که پوشش اساساً از فازهای  $(\alpha \text{ و } \gamma)Al_2O_3$ ،  $SiO_2$  و فاز بی‌شکل تشکیل شده است.

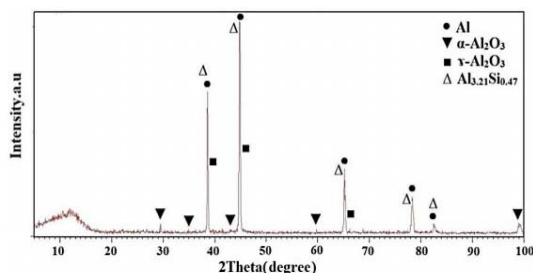
### آزمون سایش

نتایج مربوط به آزمون سایش برای نمونه‌های با و بدون پوشش PEO به صورت نمودارهای ضریب سایش بر حسب فاصله‌ی لغزش، در شکل (۸) نشان داده شده‌اند. نتایج بیانگر آن هستند که مقدار متوسط ضریب سایش برای نمونه‌ی پوشش دار برابر با ۰/۱ و برای نمونه‌ی بدون پوشش برابر با ۰/۵ می‌باشد. این نشان می‌دهد که نمونه‌ی پوشش دار مقاومت به سایش بالاتری دارد. ونگ و همکاران [20]، تأثیرات فلورید بر ساختار و خواص پوشش اکسایش ریزقوس بر روی آلیاژ آلومینیوم را بررسی کرده‌اند. نتایج حاصل از آزمون سایش در تحقیق آن‌ها، مقدار متوسطی برابر با ۰/۱۹ را

نمودار بوید در شکل (۵-الف) مشاهده می‌شود. دو کمان ظرفیت در نمودار نای کوئیس متناظر در شکل (۵-الف) دیده می‌شود. کمان اول که در فرکانس‌های متوسط ظاهر می‌شود، به ظرفیت لایه‌ی دوگانه ( $Q_{dl}$ ) و مقاومت انتقال بار ( $R_t$ ) لایه‌ی دوگانه بین آلیاژ و محلول مربوط می‌شود، در حالی که کمان دوم که در فرکانس‌های پایین ظاهر می‌شود، به واکنش خوردگی بین آلیاژ و محیط خورنده مربوط می‌شود که ظرفیت ( $Q_r$ ) و مقاومت ( $R_r$ ) را نتیجه می‌دهد. داده‌های حاصل از نتایج EIS برای نمونه‌های با و بدون پوشش PEO در جدول (۴) نشان داده شده‌اند. با توجه به جدول، پوشش‌های متراکم داخلی و متخلخل خارجی نسبت به زیرلایه بدون پوشش مقدار مقاومت ( $R$ ) بالاتری را نشان می‌دهند. به طوری که این امر بیانگر مقاومت بالاتر نمونه پوشش دار نسبت به زیرلایه بدون پوشش در برابر خوردگی می‌باشد. بعلاوه هر دوی پوشش متراکم داخلی و متخلخل خارجی ظرفیت خازنی ( $Q$ ) به مراتب پایین تری دارند که این امر نیز بیانگر مقاومت بالاتر نمونه پوشش دار 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 آلیاژ آلومینیوم نیز چنین حالتی دارد و مانند یک خازن پس از شارژ شدن کامل، با خارج شدن از مدار، مدار الکتریکی را قطع کرده و در نتیجه، نرخ خوردگی آلیاژ را کاهش می‌دهد. با مشاهده‌ی نمودارهای EIS و داده‌های به دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که مقاومت به خوردگی نمونه‌ی با پوشش اکسایش الکترولیتی پلاسمایی بهتر از نمونه‌ی بدون پوشش می‌باشد. این نتایج تأیید کننده نتایج آزمون پلاریزاسیون می‌باشند.

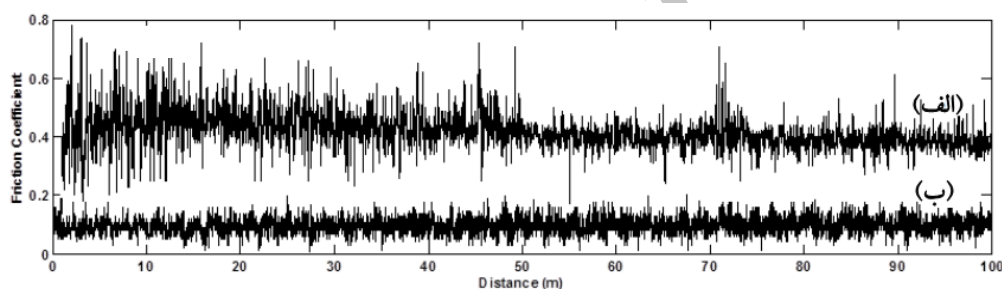


و تنها در نواحی اندکی از سطح دیده می‌شوند. خطوط موازی مربوط به سازوکار چسبیده مشاهده نمی‌شوند که این، بیان‌گر سایش نرم و حاکم بودن سایش خراشان به‌عنوان سازوکار اصلی سایش می‌باشد [9].

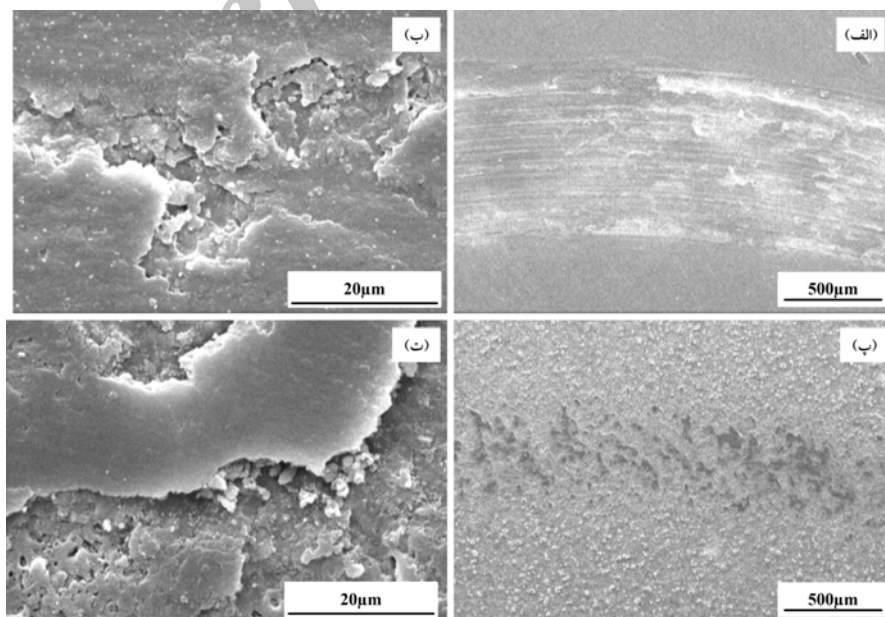


شکل ۷ الگوی پراش پرتوی X مربوط به آلیاژ آلومینیم 2024-T3 با پوشش PEO

نشان می‌دهد. این مقدار از مقدار به‌دست آمده در این تحقیق بزرگ‌تر است. شکل (۹)، تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطوح سایش برای نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش در بزرگ‌نمایی‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میزان آسیب ایجاد شده در نمونه‌ی بدون پوشش بیش از نمونه‌ی پوشش‌دار است. در تصویر با بزرگ‌نمایی پایین مربوط به سطح ساییده شده‌ی نمونه‌ی بدون پوشش، چند خط موازی در جهت لغزش مشاهده می‌شود. در بزرگ‌نمایی بالا، کندگی‌های متعددی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی عمل‌کرد هر دو سازوکار چسبیده (adhesive) و خراشان (abrasive) برای نمونه‌ی بدون پوشش است. از طرف دیگر، برای نمونه‌ی پوشش‌دار، میزان سایش سطح پوشش ناچیز است، اثرات سایش پیوسته نیستند



شکل ۸ نمودارهای ضریب سایش بر حسب فاصله‌ی لغزش برای نمونه‌های بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب)



شکل ۹ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح سایش در: الف و ب) نمونه بدون پوشش، پ و ت) نمونه پوشش‌دار

### نتیجه گیری

در این تحقیق، پوشش PEO با ضخامت حدود ۱۰ میکرومتر در یک الکترولیت با مواد خیلی ارزان بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم 2024-T3 ایجاد شد. پوشش که اکثراً از  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ،  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  و میزان اندکی از فاز بی شکل تشکیل شده بود، متراکم، یکنواخت و بدون ترک بود و ریزحفره‌های زیادی در سطح آن مشاهده شد.

۱- نتایج به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی آمپدانس الکتروشیمیایی، بیان‌گر

افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌ی پوشش‌دار

در مقایسه با نمونه‌ی بدون پوشش بود.

۲- با مقایسه‌ی مقادیر ضریب سایش و سطوح سایش

برای نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش، می

توان پی برد که نمونه‌ی با پوشش PEO در

مقایسه با نمونه‌ی بدون پوشش، مقاومت به

سایش بهتری دارد.

### مراجع

1. Wei, C.B., Tian, X.B., Yang, S.Q., Wang, X.B., Ricky, K.Y. F. and Paul, K.C., "Anode current effects in plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 5021–5024, (2007).
2. Yerokhina, A.L., Nieb, X., Leylandb, A., Matthews, A. and Dowey, S.J., "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, pp. 73–93, (1999).
3. Wen, L., Wang, Y.M., Liu, Y., Zhou, Y., Guo, L.X. Ouyang, J.H. and Jia, D.C., "EIS study of a self-repairing microarc oxidation coating", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 618-623, (2011).
4. Wen, L., Wang, Y., Zhou, Y., Ouyang, J.H., Guo, L. and Dechangia, J., "Corrosion evaluation of microarc oxidation coatings formed on 2024 Aluminium alloy", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 2687–2696, (2010).
5. Wu, X., Qin, W., Guo, Y. and Xie, Z., "Self-lubricative coating grown by micro-plasma oxidation on aluminum alloys in the solution of aluminate–graphite", *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp. 6395–6399, (2008).
6. Wang, K., Byeon, S.S. and Koo, B.H., "Nitrogen inducing effect on preparation of AlON–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on Al6061 alloy by electrolytic plasma processing", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp.S11–S14, (2010).
7. Godja, N., Kiss, N., Locker, Ch., Schindel, A., Gavrilovic, A., Wosik, J., Mann, R., Wendrinsky, J., Merstallinger, A. and Nauer, G.E., "Preparation and characterization of spark-anodized Al-alloys: Physical, chemical and tribological properties", *Tribology International*, Vol. 43, pp.1253–1261, (2010).

8. Raj, V. and Mubarak Ali, M., "Formation of ceramic alumina nanocomposite coatings on aluminium for enhanced corrosion resistance", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, pp. 5341–5352, (2009).
9. Dong, H., "Surface Engineering of Light Alloys: Aluminum, Magnesium and Titanium Alloys", Woodhead Publishing in materials. illustrated ed., Taylor & Francis, (2010).
10. Gu, W.Ch. Lv, G.H., Chen, H., Chen, G.L., Feng, W.R. and Yang, S.Z., "Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy", *Materials Science and Engineering*, Vol. A 447, pp. 158–162, (2007).
11. Lv, G., Gu, W., Chen, H., Feng, W., Khosa, M.L., Li, L., Niu, E., Zhang, G. and Yang, S.Z., "Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte", *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 2947–2952, (2006) .
12. Dunleavy, C.S., Golosnoy, I.O., Curran, J.A. and Clyne, T.W. "Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203, pp. 3410–3419, (2009).
13. Sundararajan, G. and Krishna, L.R. "Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 167, pp. 269–277, (2003).
14. Stojadinovic, S., Vasilic, R., Belca, I., Petkovic, M., Kasalica, B., edic, Z. and Zekovic, L., "Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 3258–3265, (2010).
15. Du, K., Gou, X., Gou, Q., Wang, F. and Tian, Y., "A monolayer PEO coating on 2024Al alloy by transient self-feedback control mode", *Materials Letters*, Vol. 91, pp. 45–49, (2013).
16. Duan, H., Yan, Ch. and Wang, F., "effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 3785–3793, (2007).
17. Curran, J.A. and Clyne, T.W., "Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 199, pp. 168– 176, (2005).
18. Wang, K., Koo, B.H., Lee, C.G., Kim, Y.J., Lee, S.H. and Byon, E., "Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation", *Trans Nonferrous Met . Soc. China*, Vol. 19, pp. 866-870, (2009).
19. Oh, Y.J., Mun, J. and H.Kim, J., "Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 141–148, (2009) .

20. Wang, Z., Wu, L., Caib, W., Shan, A. and Jiang, Z., "Effects of fluoride on the structure and properties of microarc oxidation coating on aluminium alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, pp. 188–193, (2010).

Archive of SID