

# بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

احمد بهرامیان، کیوان رئیسی و امین حکیمی زاد

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۳/۰۵/۰۷ - پذیرش مقاله: ۹۳/۰۶/۲۲)

## چکیده

روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی برای تقویت رفتار خوردگی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم استفاده شد. پوشش دهی در الکترولیت سیلیکاتی با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم و تحت چگالی جریان ثابت انجام شد. از آزمون تفرق اشعه ایکس، برای فازبندی و از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای ارزیابی مورفولوژی و ساختار پوشش استفاده شد. نتایج، تشکیل پوششی از جنس اکسید آلومینیوم با فاز غالب  $\gamma$  را نشان داد که سطحی متخلخل دارد و حفراتی در ساختار آن پراکنده شده‌اند. رفتار خوردگی پوشش با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول ۱ مولار اسید سولفوریک ارزیابی شد. آزمون پلاریزاسیون تافل، کاهش ده برابر چگالی جریان خوردگی و افزایش بیست و پنج برابر مقاومت انتقال بار را پس از پوشش دهی نشان داد. آزمون طیف‌سنجی الکتروشیمیایی آشکار ساخت که پوشش، سدی فیزیکی در برابر انتقال بار تشکیل می‌دهد و به واسطه ساختار غیر ستونی‌اش، نفوذ محلول خورنده را به داخل پوشش کند می‌کند.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم، پوشش دهی، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، رفتار خوردگی.

## Corrosion resistance improvement of 7075 Al alloy by plasma electrolytic oxidation

A. Bahramian, K. raeissi and A. Hakimizad

Materials Engineering Department, Isfahan University of Technology

(Received 29 July 2014, accepted 13 September 2014)

### Abstract

Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) method was employed to enhance corrosion resistance of 7075 Aluminum alloy. The coating process carried out in a silicate based electrolyte by DC constant current density. Characteristics of coating were evaluated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy methods. Analysis showed the formation of  $\gamma$ -alumina oxide film, which has a porous surface and some pores in its structure. Coating corrosion behavior was evaluated by electrochemical tests after 1 hour immersion in 1M  $H_2SO_4$ . Tafel Polarization test revealed that PEO decreased the corrosion current density as ten orders of magnitude, and increased the charge-transfer resistance as twenty five order of magnitude, and thus improved corrosion resistance of 7075 Al alloy. Electrochemical Impedance spectroscopy (EIS) test revealed that the coating formed a physical barrier against the charge transfer, and decreased the diffusion rate of the corrosive solution due to its non-columnar structure.

**Keywords:** 7075 Aluminum alloy, coating, Plasma Electrolytic Oxidation, Corrosion behavior

**E-mail of corresponding author:** ahmad.bahramian@ma.iut.ac.ir

## مقدمه

آلومینیوم اعمال نمود. به عنوان مثال، پوشش حاصل از آندایزینگ سخت بر آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم متخلخل است و سختی چندانی ندارد [۵]. همچنین این فرآیند در محیط‌های اسیدی انجام می‌شود که آثار زیان‌باری برای محیط زیست دارند [۴]. به تازگی استفاده از روشی سازگار با محیط زیست به نام اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی<sup>۵</sup> برای ایجاد پوشش‌های ضخیم و سخت روی آلومینیوم مورد توجه قرار گرفته است [۷]. تحقیقات، برتری پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی را بر پوشش‌های حاصل از آندایزینگ سخت نشان داده‌اند [۱]. این روش که به اکسیداسیون میکروجرقه‌ای<sup>۶</sup> نیز شهرت دارد در حقیقت همان فرآیند آندایزینگ است که در ولتاژهای بالا و در حضور تخلیه‌های پلاسمایی بر سطح زیرلایه انجام می‌گردد. تخلیه‌های پلاسمایی دما و فشار موضعی بالایی بر سطح ایجاد می‌کنند و فیلم اکسیدی سختی از ترکیب عناصر زیرلایه و اجزای داخل الکترولیت تشکیل می‌دهد [۸]. گزارش شده است که ضخامت فیلم اکسیدی در چگالی جریان ۱۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به‌طور متوسط در هر دقیقه ۰/۴۵ میکرومتر افزایش می‌یابد [۷ و ۹]، بنابراین رشد آندی فیلم، که در پتانسیل‌های بالاتر از ولتاژ شکست دی-الکتریک رخ می‌دهد، می‌تواند آلومینیوم را به پوشش آلومینای سخت تا ۱۵۰ میکرومتر ضخامت تبدیل می‌کند [۱۰]. پوشش‌های حاصل معمولاً از یک لایه چگال داخلی به همراه یک لایه متخلخل خارجی تشکیل می‌شوند و به‌واسطه سختی و چسبندگی بالا، بهبود مقاومت به سایشی آلومینیوم و آلیاژهایش را سبب می‌شوند [۱۰ و ۱۱]. این فرآیند به‌طور همزمان ترکیبی از مقاومت به سایش، مقاومت به خوردگی، استحکام مکانیکی، چسبندگی به زیرلایه و خواص گرمایی [۷ و ۹] را برای آلومینیوم و آلیاژهایش فراهم می‌کند که در کمتر فرآیند پوشش‌دهی قابل دستیابی است.

آلومینیوم و آلیاژهایش به دلیل خواص مطلوبی چون چگالی کم، استحکام ویژه بالا و رسانایی گرمایی و حرارتی مورد توجه صنایع مختلف قرار گرفته‌اند [۱ و ۲]. لایه بسیار نازکی از اکسید آلومینیوم روی آلومینیوم و آلیاژهایش حضور دارد که اگرچه مقاومت به خوردگی اتمسفری این آلیاژها را بهبود می‌بخشد، اما در برخی از محیط‌های خورنده کارایی ندارد، بنابراین استفاده از مهندسی سطح برای آلومینیوم و آلیاژهای آن به یک نیاز تبدیل شده است [۲]. کرومات<sup>۱</sup>، رنگ<sup>۲</sup> و آندایز<sup>۳</sup> نمودن روش‌های متداول بهبود مقاومت به خوردگی آلومینیوم و آلیاژهای آن است [۳].

روی به عنوان مهم‌ترین عنصر آلیاژی در گروه ۷۰۰۰ آلیاژهای آلومینیوم سبب بهبود قابلیت ریخته‌گری و خواص مکانیکی می‌گردد، از این رو این آلیاژها به گزینه‌ای مناسب برای صنایع هوافضا و اتومبیل‌سازی تبدیل شده‌اند. اما افزودن روی مقاومت به خوردگی آلومینیوم را کاهش می‌دهد که سبب شده است تا استفاده گسترده از این گروه به پوشش‌دهی مناسب آن‌ها مشروط گردد [۴]. آلیاژ معروف ۷۰۷۵ آلومینیوم که بیشتر در سازه‌های هواپیما کاربرد دارد نیز از این قاعده مستثنا نیست.

آندایزینگ یکی از روش‌های رایج اصلاح سطح است که با رشد الکتروشیمیایی لایه اکسیدی سبب بهبود خواص سطحی آلومینیوم می‌گردد [۲ و ۵]، اما پوشش حاصل از این روش نازک بوده و کاربرد آن محدود به استفاده‌های تزئینی است [۴]. فرآیند آندایزینگ با چگالی جریان‌های بیشتر و دمای الکترولیت کمتر به آندایزینگ سخت<sup>۴</sup> موسوم است که می‌تواند پوشش‌های ضخیم‌تر و سخت‌تری ارائه کند [۶]، اما این فرآیند به‌شدت تحت تأثیر عناصر آلیاژی زیرلایه است و از این رو نمی‌توان آن را بر همه آلیاژهای

<sup>1</sup> Chromating

<sup>2</sup> Panting

<sup>3</sup> Anodizing

<sup>4</sup> Hard Anodizing

<sup>5</sup> Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)

<sup>6</sup> Micro Arc Oxidation (MAO)

الکترولیت حین فرآیند در  $25 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد، به کمک یک پمپ سه فاز که الکترولیت را با دبی  $160$  لیتر بر دقیقه بین محفظه پوشش‌دهی و محفظه خنک‌کننده به‌طور پیوسته منتقل می‌کرد، ثابت نگه داشته شد. در محفظه پوشش‌دهی نمونه آلومینیومی نقش آند و دو ورق فولاد زنگ نزن  $316$  کم کربن نقش کاتد را ایفا کردند. اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی به مدت  $20$  دقیقه با چگالی جریان ثابت  $150 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  بر نمونه اعمال شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۵</sup> (Philips XL30 SEM) و تفرق‌سنج اشعه ایکس<sup>۶</sup> (Philips X'Pert-MPD) برای مشخصه‌یابی پوشش به کار گرفته شدند. آزمون تفرق اشعه ایکس با تابش اشعه  $K\alpha$  مس ایجاد شده با  $40$  kV و  $40$  mA در دامنه  $2\theta$  از  $20$  تا  $90$  درجه انجام شده و الگوی تفرق یافته حاصل با نرم‌افزار X'pert Highscore فازبازی شد. از نرم‌افزار ImageJ 1.44p برای محاسبه ضخامت و میزان تخلخل پوشش استفاده شد.

رفتار خوردگی پوشش و زیرلایه پس از یک ساعت غوطه‌وری در محیط  $1$  مولار اسید سولفوریک توسط آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۷</sup> و پلاریزاسیون تافل<sup>۸</sup> ارزیابی گردید. آزمون‌ها توسط پتانسیواستات AMETEK (مدل PARSTAT 2273) با یک سل سه الکترودی استاندارد حاوی الکتروکالومل اشباع به عنوان مرجع<sup>۹</sup> و یک میله پلاتینی به عنوان الکتروکاتدی<sup>۱۰</sup> انجام گرفتند. آزمون تافل در محدوده  $250$ - تا  $1300$  میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز<sup>۱۱</sup> با نرخ، رویش  $1$  mV/s صورت پذیرفت. برای اطمینان از نتایج،

بهبود خواص آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی به‌ندرت مورد بررسی قرار گرفته است. محدود تحقیقات صورت گرفته در این زمینه بهبود خواص تریبولوژیک زیرلایه را در اثر اعمال اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی گزارش کرده‌اند [۱۲ و ۱۳]، اما رفتار خوردگی پوشش حاصل را ارزیابی نکرده‌اند. ونوگوپال<sup>۱</sup> همکاران [۱۴] بهبود مقاومت به خوردگی موضعی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم در محیط NaCl پس از فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با مد جریان متناوب<sup>۲</sup> را گزارش نموده‌اند. آن‌ها لایه داخلی پوشش را دلیل بهبود مقاومت به خوردگی معرفی کرده‌اند، اما مقایسه مقادیر گزارش شده آن‌ها برای مقاومت به خوردگی این لایه و مقاومت انتقال بار زیرلایه، آشکار می‌سازد که پوشش اعمالی آن‌ها تأثیر چندانی بر مقاومت به خوردگی نیکواخت نداشته است. در تحقیق حاضر آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم با روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با مد جریان مستقیم<sup>۳</sup>، که ساده‌ترین و کاربردی‌ترین روش این فرآیند است، پوشش داده شده است [۱۵]. پوشش حاصل مشخصه‌یابی گردیده و رفتار خوردگی آن در محیط‌های اسیدی، به‌واسطه اهمیت آن در فرآیندهای متداول اسیدشویی ارزیابی شده است [۱۶].

#### روش تحقیق

از نمونه دیسکی شکل از آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ به قطر  $50$  میلی‌متر و ضخامت  $5$  میلی‌متر و با ترکیب شیمیایی ارایه شده در جدول ۱ جهت ایجاد پوشش اکسیدی الکترولیتی پلاسمای استفاده شد. نمونه تا زبری متوسط  $Ra=0.07 \mu\text{m}$  آماده‌سازی سطحی شد، سپس با استون شسته شد و در هوای گرم خشک گردید. آندایزینگ در محلول  $10$  گرم بر لیتر سیلیکات سدیم به همراه  $2$  گرم بر لیتر هیدروکسیدپتاسیم و با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم صورت گرفت. دمای

<sup>4</sup> Flow

<sup>5</sup> Scanning Electron Microscope

<sup>6</sup> X-Ray Diffractometer

<sup>7</sup> Electrochemical Impedance Spectroscopy

<sup>8</sup> Tafel Polarization

<sup>9</sup> Reference Electrode

<sup>10</sup> Counter Electrode

<sup>11</sup> Open Circuit Potential

<sup>1</sup> Venugopal

<sup>2</sup> Alternative Current (AC)

<sup>3</sup> Direct Current (DC)

جدول ۱. ترکیب شیمیایی زیرلایه مورد استفاده.

عنصر	منگنز	کروم	سیلیسیم	آهن	مس	منیزیم	روی	آلومینیوم
درصد وزنی	۰/۲	۰/۲	۰/۲	۰/۳	۱/۲	۲/۲	۵/۱	باقیمانده

هر آزمون سه مرتبه تکرار گردید. داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در ۳۶ نقطه در محدوده فرکانس ۰/۰۱ تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز در محدوده  $\pm 10$  mV نسبت به پتانسیل مدار باز به دست آمدند و نتایج حاصل با نرم‌افزار Zview تحلیل شد. در تمام آزمون‌های خوردگی ۰/۴۲ سانتی‌متر مربع از سطح نمونه در تماس با محلول خورنده بود.

**نتایج و بحث**

**آنالیز فازی پوشش**

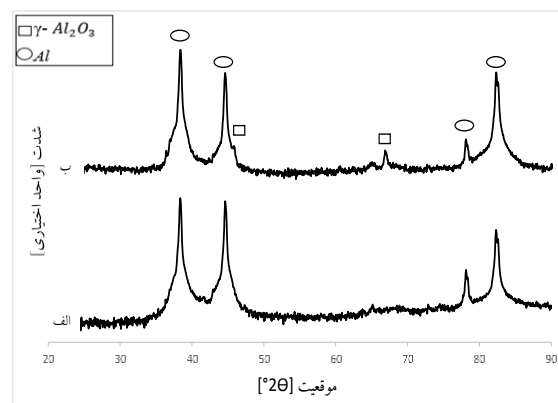
در شکل ۱ الگوی تفرق اشعه ایکس برای زیرلایه و پوشش آورده شده است. این الگو نشان می‌دهد که آلومینای  $\gamma$  فاز اصلی تشکیل‌دهنده پوشش است که با گزارش سایر محققین برای زیرلایه مشابه همخوانی دارد [۱۲، ۱۳ و ۱۷].

حضور پیک‌های قوی آلومینیوم در پوشش بیانگر این است که یا ضخامت پوشش از عمق نظری نفوذ اشعه ایکس کمتر است [۱۷] یا حضور شبکه‌ای از حفرات در ساختار پوشش سبب نفوذ عمیقتر اشعه ایکس گردیده است [۱۸]. حضور قابل توجه عناصر روی و منیزیم در آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم می‌تواند یکی از دلایل تشکیل آلومینای  $\gamma$  پس از فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی باشد. گزارش شده است که منیزیم بیشترین تأثیر را در ممانعت از تبدیل فازی آلومینای  $\gamma$  به آلومینای  $\alpha$  دارد [۱۹]. روی نیز همانند منیزیم عمل کرده و هرچه مقدارش در زیرلایه بیشتر باشد به میزان بیشتری از تبدیل فازی ذکر شده ممانعت می‌کند [۴]. همچنین برای تشکیل آلومینای  $\alpha$  به دمای بالا نیاز است که ممکن است با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم قابل دستیابی نباشد [۲۰]. بنابراین تشکیل فاز آلومینای  $\gamma$  در پوشش حاصل از اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم را می‌توان به دلایل عنوان شده نسبت داد. هرچند ممکن است مقادیر کمی از فاز آلومینای  $\alpha$  در فصل مشترک پوشش و زیرلایه تشکیل شده باشد [۱۷]، اما حتی در صورت تشکیل این فاز، به دلیل مقدار ناچیز آن، می‌توان از حضورش در پوشش صرف‌نظر نمود. فاز آلومینای  $\alpha$  نسبت به آلومینای  $\gamma$  چگال‌تر بوده و تخلخل کمتری دارد، از این رو خواص مکانیکی بهتری ارائه می‌دهد [۱۰ و ۱۱].

### مورفولوژی و ساختار پوشش

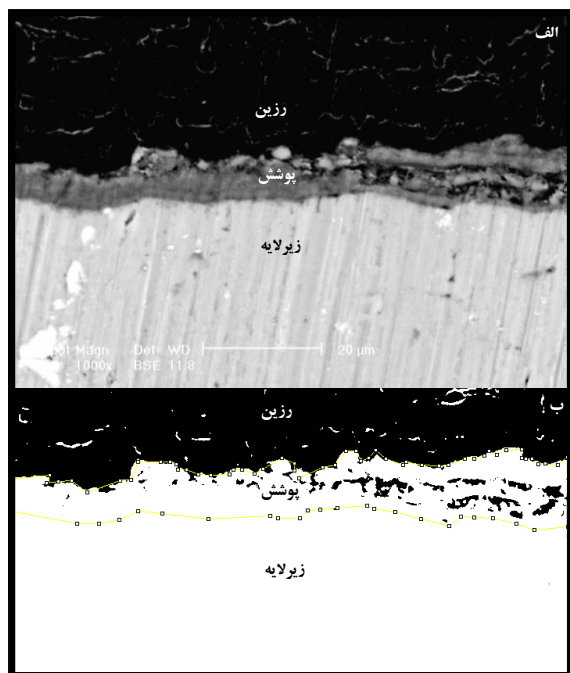
مورفولوژی سطح و سطح مقطع پوشش حاصل از اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر در شکل ۲ نشان داده شده است. مورفولوژی سطح نمونه

شکل ۱. الگوی تفرق اشعه ایکس (الف) آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم، (ب) پوشش حاصل از اعمال اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم.



شکل ۱. الگوی تفرق اشعه ایکس (الف) آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم، (ب) پوشش حاصل از اعمال اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم.

ضخامت متوسط پوشش ۸/۵ میکرومتر و میزان تخلخل آن ۸/۴ درصد است. حفرات در بعضی قسمت‌های پوشش با یکدیگر ارتباط دارند و شبکه‌هایی تشکیل داده‌اند. وجود حفرات علاوه بر تأیراتی که بر خواص مکانیکی پوشش از قبیل سختی<sup>۱</sup> و سفتی<sup>۲</sup> دارد می‌تواند باعث نفوذ محلول خورنده به پوشش و حمله آن به زیرلایه گردد و از این رو مهم‌ترین محدودیت این پوشش‌ها به حساب می‌آید [۱۸].

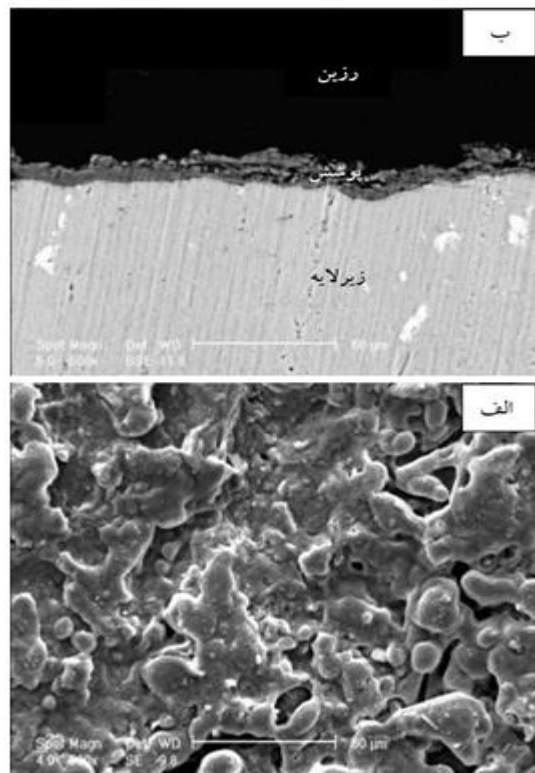


شکل ۳. الف) تصویر سطح مقطع نمونه 3i2t در بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر و ب) تحلیل آن توسط نرم‌افزار ImageJ

### ارزیابی رفتار خوردگی

نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل برای پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی و زیرلایه آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول ۱ مولار اسید سولفوریک در شکل ۴ نشان داده شده است. در جدول ۲ مقادیر پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ )، چگالی جریان خوردگی ( $i_{corr}$ )، شیب شاخه‌های آندی ( $\beta_a$ ) و کاتدی ( $\beta_c$ ) با استفاده از

(شکل ۲-الف) نشان‌دهنده انجماد سریع مذاب آلومینیوم می‌باشد که از کانال‌های تخلیه جرقه‌ها به سطح آمده است.



شکل ۲. الف) سطح، ب) مقطع پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم.

دمای موضعی بالای جرقه‌ها، آلومینیوم را ذوب می‌کند. مذاب حاصل حین انتقال به سطح، به دلیل تماس با اکسیژن موجود در الکترولیت پوشش‌دهی، اکسید شده و منجمد می‌گردد [۷، ۱۵، ۱۷ و ۲۱]. قطع هر جرقه بر روی سطح حفره‌ای به جا می‌گذارد از این رو پوشش‌های حاصل از اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی معمولاً سطحی متخلخل دارند [۱۵]. از سطح مقطع پوشش (شکل ۲-ب) مشاهده می‌شود که حفراتی در داخل پوشش حضور دارند. این حفرات ممکن است به دلیل به دام افتادن گاز در مذاب آلومینا [۲۱] ایجاد شده باشند و یا حفرات انقباضی باشند که حین انجماد ایجاد شده است [۱۱]. شکل ۳ سطح مقطع پوشش در بزرگ‌نمایی هزار برابر و تحلیل آن توسط نرم‌افزار ImageJ را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که

<sup>1</sup> Hardness  
<sup>2</sup> Stiffness

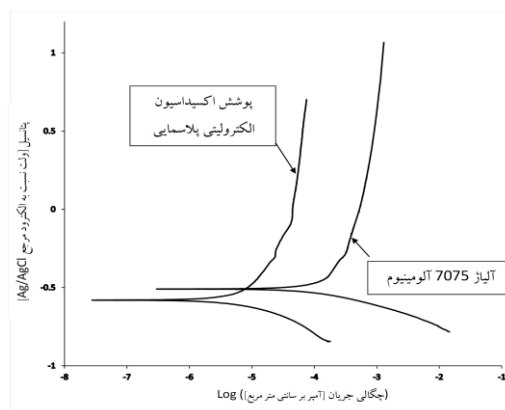
امپدانس الکتروشیمیایی نیز بررسی شد که روشی قدرتمند در ارزیابی رفتار خوردگی است [۲۴]. شکل ۵ نتایج حاصل از این آزمون را برای پوشش و زیرلایه پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول ۱ مولار اسید سولفوریک نشان می‌دهد. نمودار Bode Phase در شکل ۵-ب نشان می‌دهد که پوشش دارای سه ثابت زمانی در محدوده فرکانس تحت آزمایش است که به‌طور معادل سه نیم حلقه در نمودار Nyquist پوشش نیز وجود دارد (شکل ۵-الف). نیم حلقه کوچکی که در فرکانس‌های بالا وجود دارد مربوط به رفتار سدی پوشش (لایه متراکم داخلی) و نیم حلقه بزرگ دوم در محدوده فرکانسی متوسط به علت تشکیل موضعی لایه دوگانه الکتریکی بر روی سطح زیرلایه آلومینیومی ناشی از نفوذ و رسیدن محلول خورنده از طریق حفرات راه به در به سطح زیرلایه است که منجر به وقوع فرآیند خوردگی بر روی سطح زیرلایه می‌گردد [۲۵]. سومین ثابت زمانی در فرکانس‌های کم، به خاطر نفوذ با مسیر محدود گونه‌های فعال<sup>۳</sup> محلول خورنده درون پوشش، ظاهر شده است [۲۶]. در مورد زیرلایه آلومینیم، شکل ۵ نشان می‌دهد که زیرلایه دارای دو نیم حلقه در محدوده فرکانسی بالا و پایین و یک حلقه القایی در فرکانس متوسط است. فیلم اکسیدی و خوردگی زیرلایه آلومینیوم به ترتیب مسئول ایجاد نیم‌حلقه‌های موجود در فرکانس بالا و پایین هستند [۳]. حلقه القایی به دلیل جذب و دفع پیوسته گونه‌های فعال الکتروشیمیایی<sup>۴</sup> [۳] و یا یون‌های حاصل از زیرلایه [۲۲] بر سطح الکتروود در حین خوردگی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم ایجاد شده است.

نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بیان می‌کند که پس از غوطه‌وری نمونه پوشش‌دار در محیط سولفوریک اسید، الکتروولیت به راحتی به لایه متخلخل خارجی پوشش نفوذ کرده است. سپس الکتروولیت از طریق تخلخل‌های موجود به لایه درونی پوشش نفوذ کرده که

روش برون‌یابی تافل<sup>۱</sup> و مقدار مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) از معادله استرن-گری<sup>۲</sup> (رابطه ۱) به دست آمده‌اند.

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

شکل ۴ و جدول ۲ نشان می‌دهند که پوشش اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی چگالی جریان خوردگی را حدود ۱۰ برابر نسبت به زیرلایه کاهش داده است. اعمال اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی سطح فعالی را که در معرض محیط خورنده است کاهش می‌دهد و از این‌رو سبب کاهش چگالی جریان خوردگی و در نتیجه بهبود رفتار خوردگی می‌گردد [۲۲]. احیای هیدروژن و اکسایش آلومینیوم را می‌توان به ترتیب نیم‌واکنش‌های کاتدی و آنودی فرآیند خوردگی در نظر گرفت. پوشش‌ها می‌توانند مقاومت به خوردگی را با افزایش مقاومت انتقال بار در فصل مشترک فلز-الکتروولیت، محدود کردن جذب یون‌های مهاجم و افزایش پتانسیل زیرلایه افزایش دهند [۲۳].



شکل ۴. نمودارهای پلاریزاسیون تافل آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم و پوشش اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی روی آن پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول ۱ مولار اسید سولفوریک.

مکانیزم عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی و زیرلایه با آزمون طیف‌سنجی

<sup>3</sup> Reactive species

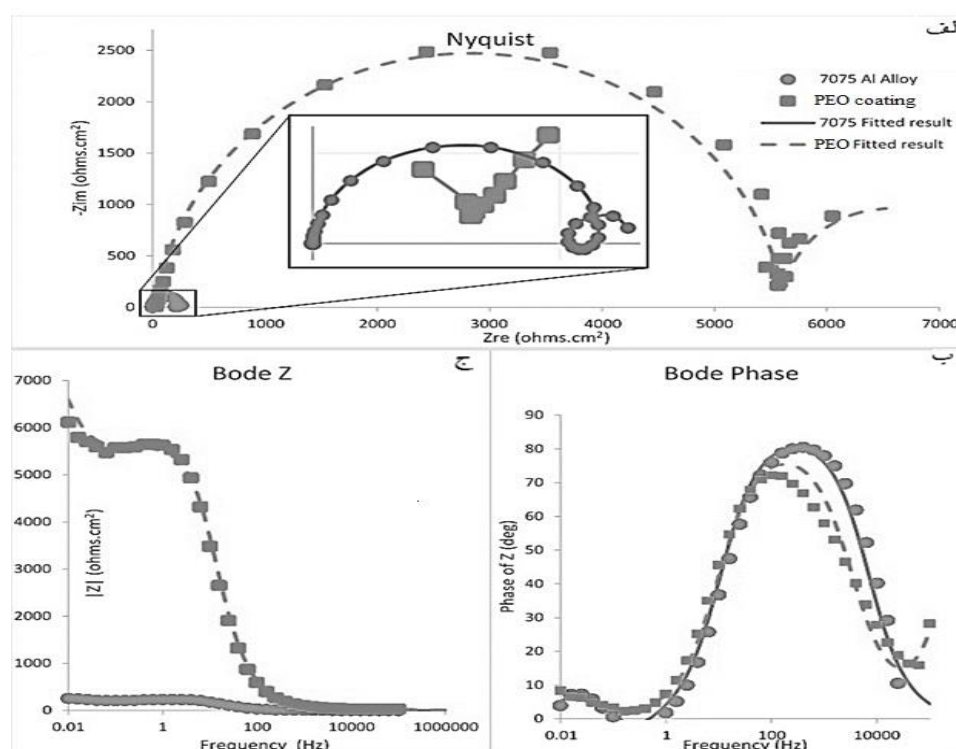
<sup>4</sup> Electrochemical active species

<sup>1</sup> Tafel Extrapolation method

<sup>2</sup> Stern-Geary Equation

جدول ۲. پتانسیل خوردگی، چگالی جریان خوردگی، شیب شاخه آندی/کاتدی و مقاومت پلاریزاسیون.

$R_p(\Omega.cm^2)$	شیب شاخه آندی/کاتدی ( $mV.dec^{-1}$ )		$i_{corr}(\mu A.cm^{-2})$	$E_{corr}(mV)$	نمونه
	$\beta_c$	$\beta_a$			
$315 \pm 43$	$1.01 \pm 2$	$423 \pm 19$	$115 \pm 16$	$-487 \pm 7$	آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم
$7394 \pm 1531$	$226 \pm 15$	$543 \pm 83$	$1.0 \pm 3$	$-563 \pm 6$	پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی



شکل ۵. نمودارهای الف- Nyquist - ب- Bode Phase - ج- Bode Z حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم و پوشش اکسیداسیون الکترولیتی روی آن پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول ۱ مولار اسید سولفوریک.

امپدانس حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در فرکانس‌های پایین می‌تواند ارایه دهنده میزان مقاومت به خوردگی نمونه باشد [۲۴]. بنابراین مقاومت به خوردگی زیرلایه پس از پوشش‌دهی به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است (شکل ۵-ج).

از مدار معادل پیشنهاد شده برای خوردگی آلومینیوم و پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی که در شکل ۶

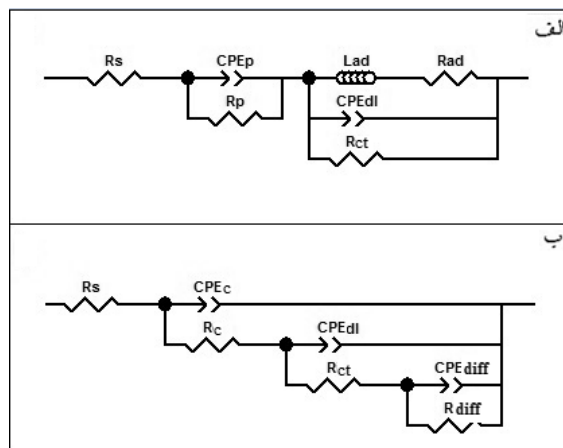
تأثیر آن در محدوده فرکانس‌های کم ( $f=50\text{ mHz}$ ) به شکل قله‌ای در شکل ۵-ب دیده می‌شود. از آنجایی که پوشش ساختاری غیرستونی دارد (شکل ۲)، نفوذ گونه‌های فعال الکترولیت به داخل پوشش از طریق مسیری زیگزاک رخ می‌دهد. این فرآیند که با نام نفوذ محدود شناخته می‌شود، به آهستگی اتفاق می‌افتد [۲۶] و خود را به صورت یک رفتار خازنی در فرکانس‌های کم نمایان می‌کند. مقدار

نزدیک‌تر باشد، میزان انحراف المان فاز ثابت از خازن ایده آل کمتر است.

مدار معادل معرفی شده توسط ونوگوپال و همکاران [۱۴] برای پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم فاقد المان‌های مربوط به نفوذ است. این امر می‌تواند به دلیل تفاوت در محلول‌های خوردگی (اسید سولفوریک و محلول نمک طعام) و گونه‌های فعال موجود در آن‌ها باشد. این محققین برای لایه متخلخل خارجی پوشش رفتار مقاوم به خوردگی پیشنهاد کرده‌اند. اما این لایه به دلیل پر شدن ساده حفرات آن توسط محلول خورنده، کاربردی از نظر مقاومت به خوردگی ندارد. در حقیقت، مقاومت پیشنهاد شده برای این لایه، مقاومت محلول خورنده در ترک‌ها و حفرات ( $R_c$ ) و رفتار خازنی پیشنهاد شده برای آن مربوط به لایه داخلی پوشش حین فرآیند خوردگی است [۲۵].

با توجه به نتایج حاصل از آزمون امپدانس متناوب، می‌توان نتیجه گرفت که لایه داخلی متراکم در پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی به عنوان یک لایه محافظ سدی در برابر عوامل خورنده عمل می‌کند. مقایسه مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) و ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکترونیکی ( $CPE_{dl}$ ) برای پوشش و زیرلایه نشان می‌دهد که پوشش مقاومت بیشتر و ظرفیت خازنی کمتری نسبت به زیرلایه دارد. این امر بیانگر عملکرد مناسب پوشش به عنوان سد فیزیکی در برابر حملات خوردگی است [۲۲]. آن گونه که ذکر شد، محلول خورنده با نفوذ به پوشش از طریق تخلخل‌های آن، به زیرلایه حمله می‌کند. اما مقدار بالای مقاومت نفوذی ( $R_{diff}$ ) پوشش بیان می‌کند که عبور محلول از داخل پوشش به سختی صورت می‌گیرد (نفوذ محدود) [۱۱ و ۲۶]، لذا آن را می‌توان به عنوان یک پوشش سدی (نفوذی) مؤثر در نظر گرفت.

نشان داده شده است، برای تطبیق نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد.



شکل ۶. مدار معادل پیشنهادی برای خوردگی آلیاژ ۷۰۷۵ (الف) پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آن.

در مدار معادل پیشنهاد شده برای خوردگی آلومینیوم،  $CPE_p // R_p$  و  $Lad // Rad$  به ترتیب مربوط به رفتار روئین و جذب گونه‌های فعال الکتروشیمیایی بر سطح هستند. در مدار معادل پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی،  $CPE_c // R_c$  و  $CPE_{dl} // R_{ct}$  به ترتیب مربوط به پوشش و فرآیند نفوذ الکترولیت به داخل پوشش است. در هر دو مدار  $R_s$  و  $CPE_{dl} // R_{ct}$  به ترتیب نشان دهنده مقاومت جبران نشده محلول و رفتار لایه دوگانه الکترونیکی (خوردگی) است. زبری سطح و ناهمگن بودن اکسید سطحی سبب توزیع غیر یکنواخت جریان می‌شود [۲۲]، از این رو از المان فاز ثابت<sup>۱</sup> که یک خازن غیرایده‌آل است [۱۱]، در مدارهای معادل استفاده شده است. اطلاعات حاصل از تحلیل نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی زیرلایه و پوشش با نرم‌افزار ZView به ترتیب در جدول ۳ و جدول ۴ خلاصه شده‌اند. مقادیر CPE-P در این جداول، میزان انحراف المان‌های فاز ثابت به کار رفته شده در مدارهای معادل را از خازن ایده‌آل نشان می‌دهند. هرچه مقادیر CPE-P به عدد یک

<sup>1</sup> Constant Phase Element (CPE)



جدول ۳. داده‌های تطبیق یافته با نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم.

محلول	لایه رویین			جذب واسطه‌های سطحی		لایه دوگانه الکتریکی			
	Rs ( $\Omega.cm^2$ )	CPEp-T F.cm <sup>-2</sup>	CPEp-P	Rp ( $\Omega.cm^2$ )	Lad (H)	Rad ( $\Omega.cm^2$ )	CPEdl-T F.cm <sup>-2</sup>	CPEdl-P	Rct ( $\Omega.cm^2$ )
	۰/۵±۰/۰۰	۰/۰۸±۰/۰۱	۰/۹۵	۸۱±۱۱	۸۵۲±۳	۱۲۷۰±۴۰	(۶/۱۳±۰/۷۸) ×۱۰ <sup>-۵</sup>	۰/۹۵	۲۴۶±۱۰

جدول ۴. داده‌های تطبیق یافته با نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش اکسیداسیون الکترولیتی شیمیایی روی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم.

محلول	پوشش			لایه دوگانه الکتریکی			فرآیند نفوذ			
	Rs ( $\Omega.cm^2$ )	CPEc-T F.cm <sup>-2</sup>	CPEc-P	Rc ( $\Omega.cm^2$ )	CPEdl-T F.cm <sup>-2</sup>	CPEdl-P	Rct ( $\Omega.cm^2$ )	CPEdif-T F.cm <sup>-2</sup>	CPEdif-P	Rdif ( $\Omega.cm^2$ )
	۲±۱	(۷/۵±۲/۱) ×۱۰ <sup>-۹</sup>	۰/۹۴	۱۹۲ ±۳۷	(۳/۴±۰/۶) ×۱۰ <sup>-۶</sup>	۰/۸۷	۶۱۵۳ ±۵۸۳	۰/۰۲ ±۰/۰۱	۱/۰۰	۱۷۴۳ ± ۳۶۱

### مراجع

1. U. Malayoglu, K. C. Tekin, U. Malayoglu and S. Shrestha, *An investigation into the mechanical and tribological properties of plasma electrolytic oxidation and hard-anodized coatings on 6082 aluminum alloy*, Materials Science and Engineering: A, 528(2011)7451-7460.
2. W. Bensalah, K. Elleuch, M. Feki, M. Wery, M.P. Gigandet and H.F. Ayedi, *Optimization of mechanical and chemical properties of sulphuric anodized aluminium using statistical experimental methods*, Materials Chemistry and Physics, 108(2008)296-305.
3. A. Hakimizad, K. Raeissi and F. Ashrafizadeh, *A comparative study of corrosion performance of sealed anodized layers of conventionally colored and interference-colored aluminium*, Surface and Coatings Technology, 206(2012)4628-4633.
4. A. E. G. Yucel Gencer, *The effect of Zn on the microarc oxidation coating behavior of synthetic Al-Zn binary alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 525(2012)159-165.
5. E. Zalnezhad, A. D. Sarhan and M. Hamdi, *Investigating the effects of hard*

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق، آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی پوشش دهی شد. نتایج نشان می‌دهند که پوششی دو لایه از فاز آلومینای  $\gamma$  تشکیل شده است. پوشش متخلخل بوده و حفراتی در ساختار آن پراکنده شده‌اند. گرچه حضور این حفرات سبب نفوذ محلول خوردنده به پوشش و حمله به زیرلایه می‌گردد، اما اعمال پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، به واسطه داشتن لایه چگال داخلی، سدی نفوذی در برابر انتقال بار در فصل مشترک فلز/محلول ایجاد می‌کند و باعث جلوگیری از خوردگی می‌گردد. این بهبود رفتار خوردگی مدیون حضور لایه داخلی متراکم پوشش بوده و لایه خارجی این پوشش از نظر خوردگی کاربردی ندارد.

### تقدیر

نویسندگان از حمایت‌های شرکت نانو آبکار ایستیس در طی این پژوهش صمیمانه تقدیر و قدردانی می‌کنند.

13. G. Sabatini, L. Ceschini, C. Martini, J. A. Williams and I. M. Hutchings, *Improving sliding and abrasive wear behaviour of cast A356 and wrought AA7075 aluminium alloys by plasma electrolytic oxidation*, *Materials & Design*, 31(2010)816-828.
14. R. P. A. Venugopal, S. Manwatkar, R. K. Sreekumar and G. S. L. Ramakrishna, *Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behaviour of AA7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22(2012)700-710.
15. R. H. U. Khan, A. Yerokhin, X. Li, H. Dong and A. Matthews, *Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration*, *Surface and Coatings Technology*, 205(2010)1679-1688.
16. D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi and S. Chafaa, *Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions*, *Corrosion Science*, 79(2014)50-58.
17. G. Sundararajan and L. Rama Krishna, *Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology*, *Surface and Coatings Technology*, 167(2003)269-277.
18. J. A. Curran and T. W. Clyne, *Porosity in plasma electrolytic oxide coatings*, *Acta Materialia*, 54(2006)1985-1993.
19. J. I. M. Yong-Jun Oh and J. H. Kim, *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*, 204(2009)141-148.
20. E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon and G. E. Thompson, *Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium*, *Electrochimica Acta*, 54(2009)6767-6778.
21. M. Javidi and H. Fadaee, *Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behavior, anodizing parameters on surface hardness of hard anodized aerospace AL7075-T6 alloy using fuzzy logic approach for fretting fatigue application*, *Int J Adv Manuf Technol*, 68(2013)453-464.
6. A. K. Mukhopadhyay and A. K. Sharma, *Influence of Fe-bearing particles and nature of electrolyte on the hard anodizing behaviour of AA 7075 extrusion products*, *Surface and Coatings Technology*, 92(1997)212-220.
7. W. C. Gu, G. H. Lv, H. Chen, G.-L. Chen, W.-R. Feng and S.-Z. Yang, *Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy*, *Materials Science and Engineering: A*, 447(2007)158-162.
8. A. D. M. Khorasanian, M. H. Shariat, M. E. Bahrololoom and S. Javadpour, *Microstructure and wear resistance of oxide coatings on Ti-6Al-4V produced by plasma electrolytic oxidation in an inexpensive electrolyte*, *Surface & Coatings Technology*, 206 (2011)1495-1502.
9. R. V. J. B. Bajat, S. Stojadinovic' and V. Miškovic'-Stankovic', *Corrosion Stability of Oxide Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum: Optimization of Process Time*, *corossion*, 69(2013)693-702.
10. M. Treviño, N. F. Garza-Montes-de-Oca, A. Pérez and M. A. L. Hernández-Rodríguez, A. Juárez, R. Colás, *Wear of an aluminium alloy coated by plasma electrolytic oxidation*, *Surface and Coatings Technology*, 206(2012)2213-2219.
11. R. C. Barik, J. A. Wharton, R. J. K. Wood, K. R. Stokes and R. L. Jones, *Corrosion, erosion and erosion-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 199(2005)158-167.
12. L. Rama Krishna, K. R. C. Somaraju and G. Sundararajan, *The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation*, *Surface and Coatings Technology*, 163-164(2003)484-490.

- Applied Surface Science, 286(2013)212-219.
22. D. Sreekanth, N. Rameshbabu, K. Venkateswarlu, C. Subrahmanyam, L. Rama Krishna and K. Prasad Rao, *Effect of K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> and Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> as electrolyte additives on pore morphology and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on ZM21 magnesium alloy*, Surface and Coatings Technology, 222(2013)31-37.
  23. 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, 258(2012)2416-2423.
  24. P. B. S. J. Liang, C. Blawert and W. Dietzel, *Influence of pH on the deterioration of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy in NaCl solutions*, Corrosion Science, 52(2010)540-547.
  25. E. Alsayheen, B. Campbell, E. McLeod, R. Rateick and V. Birss, *Exploring the effect of alkaline silicate solution composition on the ac/dc spark anodization of Al-Cu Alloys*, Electrochimica Acta, 60(2012)102-111.
  26. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland and A. Matthews, *An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling*, Corrosion Science, 45(2003)1243-1256.