

بررسی اثر چگالی جریان و زمان فرایند اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی بر مقاومت به خوردگی و ریزساختار پوشش به دست آمده بر آلیاژ Al 5052 در حمام فسفاتی

ائل‌شان باحجب‌خوشنودی^۱، محمد قربانی^{۲*}

^{۱*} کارشناسی ارشد مهندسی مواد، گروه خوردگی، دانشکده علم و مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف
^۲ دکترای مهندسی حفاظت و خوردگی مواد، گروه خوردگی، دانشکده علم و مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف

* نویسنده مسئول: ghorbani@sharif.edu

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۹

چکیده

با افزایش تقاضا برای آلیاژهای آلومینیوم، حفاظت از این آلیاژها در برابر خوردگی از اهمیت بالایی پیدا کرده است. پوشش‌های به دست آمده به روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی (PEO) با ایجاد یک پوشش سرامیکی، مقاومت به خوردگی سطح را افزایش می‌دهند. با این وجود این پوشش‌ها متخلخل بوده و کنترل آن وابسته به متغیرهای فرایند مانند چگالی جریان اعمالی، فرکانس، چرخه کاری و زمان اعمال پوشش است. در این پژوهش، آلیاژ آلومینیوم ۵۰۵۲ در زمان‌های ۲.۵، ۵، ۷.۵ و ۱۰ دقیقه و چگالی جریان‌های ۲۰-۴۰ A/dm² در حمام فسفاته تحت عملیات PEO قرار گرفته و خواص پوشش با آزمون‌های پلاریزاسیون، امپدانس الکتروشیمیایی و میکروسکوپی الکترونی روبشی مطالعه شده است. نشان داده شده است که با افزایش چگالی جریان خوردگی در زمان ثابت، اندازه حفرات افزایش یافته و نمونه PEO شده با چگالی جریان ۲۵ A/dm² بهترین مقاومت به خوردگی را به مقدار 1.94×10^{-8} A/cm² و با مقاومت لایه متراکم و متخلخل ۱۸۹ و ۵۳ کیلو اهم سانتی مترمربع به ترتیب از خود نشان می‌دهد. همچنین، با افزایش زمان اعمال پوشش در ابتدا اندازه حفرات به همدیگر پیوسته و به تدریج بسته می‌شوند که نمونه عملیات شده به مدت ۱۰ دقیقه بهترین مقاومت به خوردگی را به اندازه 3.04×10^{-6} A/cm² و با مقاومت لایه متراکم و متخلخل ۴۰۶ و ۹۲ کیلو اهم سانتی مترمربع به ترتیب داراست.

کلیدواژه: اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی، آلیاژ Al5052، اثر چگالی جریان، اثر زمان، مقاومت به خوردگی.

Investigating The Effect of Current Density and Coating Time of Plasma Electrolytic Oxidation on Corrosion Resistance and Microstructure of The Obtained Coating on Al 5052 Alloy in Phosphate Bath

E. Bahojb Khoshnoudi ¹, M. Ghorbani ^{*2}

¹Master of Science (M.S.c.)in Materials Science and Engineering, Corrosion group, Faculty of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

^{*2}Ph.D. in Materials Degradation and Prection Engineering ,Corrosion group, Faculty of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

* **Corresponding Author:** ghorbani@sharif.edu

Submission: 2024, 09, 11 **Acceptance:** 2025, 03, 19

Abstract

With the increasing demand for Aluminum alloys, the protection of these alloys against corrosion has become important. The coatings obtained by the plasma electrolytic oxidation (PEO) method increase the corrosion resistance of the surface by providing a ceramic coating. However, these coatings are porous and their control depends on process variables such as applied current density, frequency, duty cycle, and coating application time. In this research, Aluminum alloy 5052 was subjected to PEO treatment in the phosphate bath for 2.5, 5, 7.5 and 10 minutes with the current density of 20-40 A/dm², and the properties of the coatings were studied by polarization tests, electrochemical impedance spectroscopy and scanning electron microscopy. It has been shown that by increasing the current density at constant time, the size of the holes has increased and the PEO sample coated with the current density of 25 A/dm² had the best corrosion resistance exhibiting a corrosion current density of 1.94×10^{-8} A/cm² and resistance of 189 and 53 Ω cm² for the compact and porous layers, respectively. Also, with the increase in the coating application time, initially the holes are integrated to each other and are gradually closed, and the sample treated for 10 minutes manifested the best corrosion resistance rate of 3.04×10^{-9} A/cm² corresponding to 406 and 92 Ω cm² for compact and porous layer's resistance.

Keywords: Electrolytic Plasma Oxidation, Al5052 Alloy, Current Density Effect, Time Effect, Corrosion Resistance

۱- مقدمه

آلومینیوم و آلیاژهای آن به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد، مواد مهندسی بالقوه‌ای هستند و در کاربردهای مختلف مهندسی صنعتی مانند خودرو، هوافضا و مهندسی دریا مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. مصرف جهانی آلومینیوم در سال ۲۰۲۳ معادل ۶۷.۵۸ میلیون تن بوده و پیش‌بینی می‌شود مصرف آن تا سال ۲۰۲۹ به ۷۸.۴ میلیون تن افزایش یابد [۲]. این فلزات برای تولید پوشش‌های سطحی با مقاومت کافی در برابر سایش و خوردگی نیاز به فرایندهای نوین دارند زیرا آنها واکنش‌پذیر هستند و سختی کمی دارند [۳].

فرایند اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی (PEO)^۱ یکی از روشهای الکتروشیمیایی اعمال پوشش‌های ضخیم اکسید فلزی بر زیرلایه‌های فلزات روئین مانند آلومینیوم، زیرکونیم، تیتانیم و منیزیم است [۴]. فرایند PEO یک فرایند پوشش‌دهی کارآمد و سازگار با محیط زیست برای تولید پوشش محافظ سخت و محافظ خوردگی روی آلومینیوم و آلیاژهای آن است. با استفاده از عملیات PEO می‌توان یک فیلم اکسید محافظ روی Al و آلیاژهای آن تولید کرد. فیلم اکسید شامل یک لایه رویی متخلخل ضخیم و یک لایه مانع نازک است. با این حال، لایه بالایی متخلخل باعث افزایش نفوذ یون‌های خورنده به زیر لایه می‌شود که باعث خوردگی می‌شود. تعداد زیادی از منافذ و ترک‌ها به دلیل تخلیه با شدت بالا و تکامل گاز ایجاد می‌شود که منجر به عملکرد خوردگی پایین برای پوشش اکسید می‌شود [۵]. مجموعه‌ای از فرایندهای آندایزینگ اولیه، شکست و تخلیه الکتریکی، تشکیل پلاسمای و ایجاد جرقه بر سطح فلز، مراحل اساسی این فرایند هستند. چسبندگی عالی به زیرلایه فلزی و تشکیل پوشش‌های تبدیلی، سرعت بالای رشد لایه پوشش و خواص عالی پوشش‌های حاصله از مزایای روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی است [۶]. با توجه به خاصیت مناسب به دست آمده از پوشش PEO آلیاژهای آلومینیوم، این روش در بهبود مقاومت به خوردگی فولاد آلومینایز شده نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۷].

بسیاری از متغیرهای موثر بر خواص آلیاژ PEO شامل ترکیب الکترولیت، دما، ولتاژ اعمال شده، چگالی جریان، مدت زمان

اعمال فرایند و ترکیب آلیاژ عوامل اولیه موثر بر خواص نمونه‌های عملیات شده با PEO مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۸]. لی و همکارانش [۹] با اعمال پوشش PEO بر زیرلایه Al6063 در محلول شامل آلومینا، اثر چگالی جریان اعمالی را بر توپوگرافی و سختی سطح بررسی کردند. دهنوی و همکارانش [۳]. اثرات چرخه وظیفه، چگالی جریان و فرکانس بر ریزساختار و مورفولوژی نمونه‌های آلیاژ آلومینیوم در فرایند PEO بررسی کرده‌اند و نشان داده شد که با کاهش فرکانس و افزایش در چگالی جریان و چرخه کار، شعاع دهانه حفرات کاهش یافته و ضخامت پوشش افزایش می‌یابد. گوانگلیانگ و همکارانش [۱۰] در یک پژوهش توضیح دادند که وقتی چگالی جریان کمتر از 10 A/cm^2 باشد، نمونه‌های عملیات شده با PEO عمدتاً از $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ تشکیل شده‌اند، در حالی که نمونه‌های عملیات شده با PEO در چگالی جریان بالاتر تقریباً از $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تشکیل شده‌اند. همچنین اثر چرخه کار، فرکانس و چگالی جریان بر مقاومت به خوردگی آلیاژ Al6061 بررسی شده و نشان داده شده است که حضور نانوذرات آلومینا سبب کاهش اندازه حفرات شده و کاهش در چگالی جریان و افزایش فرکانس سبب کاهش تلفیق نانوذرات در سطح پوشش می‌شود [۸]. بهرامیان و همکارانش تشکیل پوششی از جنس اکسید آلومینیوم با فاز غالب γ را نشان دادند که پس از ارزیابی رفتار خوردگی در اسیدسولفوریک به روش غوطه وری، کاهش ده برابری چگالی جریان خوردگی را گزارش کردند [۱۱]. موه‌دانو و همکارانش [۱۲] نیز با بررسی اثر فرکانس بر پوشش‌های PEO آلیاژهای آلومینیوم این مساله را تایید کرده‌اند. در نهایت، نمونه‌های عملیات شده با PEO تحت شرایط چگالی جریان اعمالی بالا (15 A/cm^2)، چرخه کاری بالا (۸۰)، و افزایش فرکانس جریان (۲۰۰۰ هرتز) - در مقایسه با نمونه‌های عملیات شده با PEO تحت چگالی جریان اعمالی کم (10 A/cm^2)، چرخه کاری کم (۲۰)، و کاهش فرکانس جریان (۱۰۰ هرتز) - رفتار خوردگی بهتری را در چگالی جریان خوردگی کمتر و کاهش چگالی جریان لایه اکسید نشان دادند. علاوه بر این در پژوهش مذکور بهینه کردن مصرف انرژی حین

¹Plasma Electrolytic Oxidation

فرایند PEO با بررسی اثر فرکانس و چگالی جریان صورت گرفته است و نشان داده شده است با افزایش فرکانس نرخ رشد لایه پوشش افزایش یافته است.

در این مطالعه اثر زمان و چگالی جریان اعمال شده بر مقاومت به خوردگی و مورفولوژی نمونه‌ها در طول فرایند PEO الکترولیت فسفات روی Al5052 بررسی شده است. در درجه اول، چگالی جریان فرایند PEO در محدوده ۲۰-۴۰ A/dm² تغییر کرده است. در مرحله دوم، زمان فرایند بین ۲.۵-۱۰ دقیقه تغییر کرده است. مطالعه و شرح نتایج آزمون‌های مقاومت در برابر خوردگی و ریزساختار نمونه‌ها به منظور دستیابی به اثر زمان و اثر جریان ارائه شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱ - آماده‌سازی اولیه نمونه

نمونه‌های آلومینیوم ۵۰۵۲ به ابعاد ۳.۰ cm × ۱.۵ cm توسط گیوتین بریده شده و سپس به منظور ایجاد سطح مناسب برای پوشش‌دهی ابتدا تا سنباده ۱۰۰۰ پولیش شده و سپس به کمک آب دیونیزه و الکل شست و شو داده شدند. شایان ذکر است به منظور جلوگیری از اکسید شدن سطح نمونه‌ها پس از مرحله شست و شو از جریان هوای خنک به منظور خشک کردن استفاده شد. همچنین گوشه‌های تیز نمونه حتی الامکان به کمک سنباده صاف شد.

۲-۲ - فرایند پوشش‌دهی

حمام پوشش‌دهی مورد استفاده دارای ترکیب قلیایی و فسفاتی بوده که متشکل از هیدروکسید سدیم و سدیم‌تری‌فسفات به مقادیر ۴ و ۱۲ گرم بر لیتر به ترتیب است. فرایند پوشش‌دهی به کمک دستگاه طراحی شده فرایند PEO ساخت شرکت IPC^۱ در حالت جریان ثابت و سیگنال Bipolar (با فرکانس ۱۰۰۰ Hz) تحت جریان و زمان‌های مختلف انجام شده است. چیدمان فرایند شامل یک محفظه از جنس کوارتز مجهز به سیستم آبگرد (برای کنترل دما) و دو الکترود آند (نمونه‌های آلومینیوم) و کاتد (ورق فولاد زنگ‌نزن با مساحت ۵ برابر آند) بود. با توجه به اینکه در این فرایند نرخ پوشش‌دهی بالا بوده و ممکن است در سطح غلظت گونه‌های واکنش‌دهنده کاهش یابد، از همزن

مغناطیسی به منظور حصول اطمینان از یکنواختی غلظت در محلول استفاده شده است. همچنین به منظور افزایش تکرارپذیری آزمایش فاصله بین آند و کاتد برابر ۱۰ سانتی‌متر در نظر گرفته شد. پس از اتمام فرایند نمونه‌ها برای جلوگیری از واکنش‌های احتمالی ناخواسته بلافاصله توسط آب دیونیزه شسته شده و خشک شدند.

۲-۳ - مشخصه‌یابی نمونه‌ها و نحوه انجام آزمون‌ها

برای بررسی ریزساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Quanta200 (شرکت FEI) با آشکارساز ثانویه استفاده شده است. به منظور مشخصه‌یابی شیمیایی نواحی مدنظر از آشکارساز EDX استفاده شده است. برای انجام آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از یک سیستم سه الکترودی شامل الکترود کالومل اشباع (الکترود مرجع)، فولاد زنگ‌نزن (الکترود شمارنده) و نمونه‌ها با سطح ۱.۵×۱.۵ cm (الکترود کاری) در محلول آب دریا مصنوعی شامل ۳.۵ wt% NaCl استفاده شد. برای اجرای تست دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات Metrohm Lab مدل ۳۲۰ N به کمک نرم‌افزار Nova به کار گرفته شد. همچنین به منظور بررسی اثر لایه‌های تشکیل شده پوشش و مطالعه امپدانس هر یک در نمونه‌های مختلف، از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به کمک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل ۲۷۳ A با پالس سینوسی در بازه فرکانس ۰.۱ تا ۱۰۰ kHz استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ - بررسی اثر چگالی جریان اعمالی در فرایند PEO

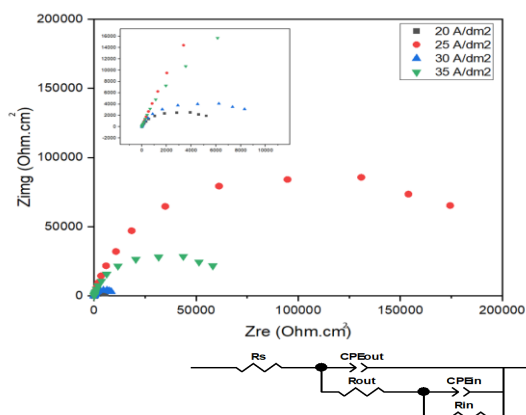
در ابتدای پژوهش به منظور بررسی اثر چگالی جریان اعمالی بر خاصیت پوشش به دست آمده به روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی، چگالی جریان در بازه ۲۰-۴۰ A/dm² به عنوان متغیر در نظر گرفته شده است. علت انتخاب کران پایین این بازه، معادل ۲۰ A/dm²، عدم توانایی افزایش ولتاژ برای شروع جرقه‌زنی با گذشت زمان

¹International Silicon Power Conversion

پوشش ناپایدار یا عدم وجود یک سطح فعال الکتروشیمیایی برای مطالعه ربط داد. جهت بررسی اختلاف در مقاومت به خوردگی و بررسی ریزساختار نمونه‌های پوشش داده شده از میکروسکوپی الکترونی روبشی استفاده شده است که در بخش بعدی بحث خواهد شد.

۳-۱-۲- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی‌های نایکویست نمونه‌های پوشش داده شده در چگالی جریان‌های مختلف، بر مبنای مدار معادل معرفی شده، طبق شکل ۲ بررسی شدند. طبق این مدار معادل، R_{in} و R_{out} به ترتیب مقاومت لایه متراکم داخلی و متخلخل بیرونی بوده و CPE_{in} و CPE_{out} به ترتیب نشانگر خازن غیرایده‌آل (المان فاز ثابت) لایه متراکم درونی و متخلخل بیرونی هستند که مقادیر کمی هر یک از متغیرهای مذکور در جدول ۲ خلاصه شده است. مطابق با نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، نمونه پوشش داده شده در چگالی جریان $25 A/dm^2$ ، بیشترین امپدانس را طبق شکل ۲ با مقاومت لایه متراکم و متخلخل معادل 189 و 53 کیلو اهم سانتی‌مترمربع، به ترتیب نشان می‌دهد. با توجه به داده‌های موجود در جدول ۲، به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت با افزایش مقاومت لایه‌ها، توانایی ذخیره بار یا خازنی کاهش یافته است. شایان ذکر است که ظرفیت خازنی لایه‌ها، متخلخل و متراکم، متناسب با چگالی تخلخل‌ها و رابطه عکس با ضخامت پوشش‌ها دارند [۱۳]. بنابراین، بالا بودن مقاومت دو لایه در نمونه پوشش داده شده در چگالی جریان $25 A/dm^2$ نشان از بسته شدن حفرات و ایجاد لایه متراکم را دارد.

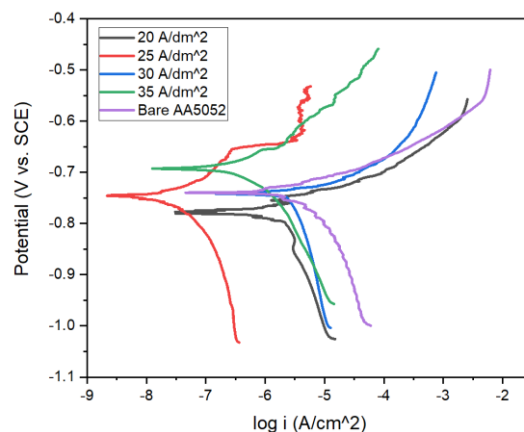


شکل ۲. منحنی نایکویست نمونه‌های پوشش داده‌شده در چگالی جریان‌های مختلف.

کافی در این چگالی جریان است. به منظور بررسی بهتر اثر این متغیر، زمان پوشش‌دهی ۵ دقیقه در نظر گرفته شد.

۳-۱-۱- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

در شکل ۱ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های پوشش داده شده با چگالی جریان‌های مختلف آورده شده است. مقادیر پتانسیل خوردگی (نسبت به الکترومد مرجع کالومل اشباع) و لگاریتم چگالی جریان خوردگی به دست آمده از این منحنی‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است. با توجه به ناپایداری سطح به دلیل تخلخل بالای سطح، تغییرات پتانسیل نسبت به زمان $(\frac{dE}{dt})$ در حدود $1 mV/s$ بود که علاوه بر ایجاد نویز در منحنی‌های پلاریزاسیون، گزارش پتانسیل مدار باز را دشوار می‌سازد. طبق جدول ۱ نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان $25 A/dm^2$ دارای بیشترین مقاومت به خوردگی بوده و نشان داد که در بین تمامی نمونه‌ها کمترین نرخ خوردگی است. شایان ذکر است که در نمونه $20 A/dm^2$ به دلیل پایین بودن چگالی جریان اعمالی فرایند، جرقه‌های بسیار کم و با اندازه کوچک در طول فرایند ایجاد شد که نشان می‌دهد عملاً پوشش قابل ملاحظه‌ای تشکیل نشده و نزدیکی مقدار چگالی جریان خوردگی برای این نمونه و زیرلایه خالی موافق این مشاهده است.



شکل ۱. منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده در چگالی جریان‌های مختلف.

از طرفی در نمونه‌ای که بیشترین مقدار چگالی جریان اعمال شده است، در حین انجام آزمون پلاریزاسیون، شاخه آندی و کاتدی منطقی به دست نیامد و به دلیل پراکنده بودن داده‌های ثبت شده توسط دستگاه از رسم منحنی آن جلوگیری شد. این موضوع را می‌توان به تشکیل یک

جدول ۱. پتانسیل و چگالی جریان خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده در چگالی جریان‌های مختلف

چگالی جریان PEO (A/dm^2)	زمینه Al5052	۲۰	۲۵	۳۰	۳۵
پتانسیل خوردگی (V vs. SCE)	-۰.۷۳۶	-۰.۷۷۷	-۰.۷۴۵	-۰.۷۴۱	-۰.۶۹۳
چگالی جریان خوردگی (A/cm^2)	۲.۵۸×۱۰^{-۷}	۲.۹۷×۱۰^{-۷}	۱.۹۴×۱۰^{-۸}	۱.۳۳×۱۰^{-۷}	۵.۵۲×۱۰^{-۸}

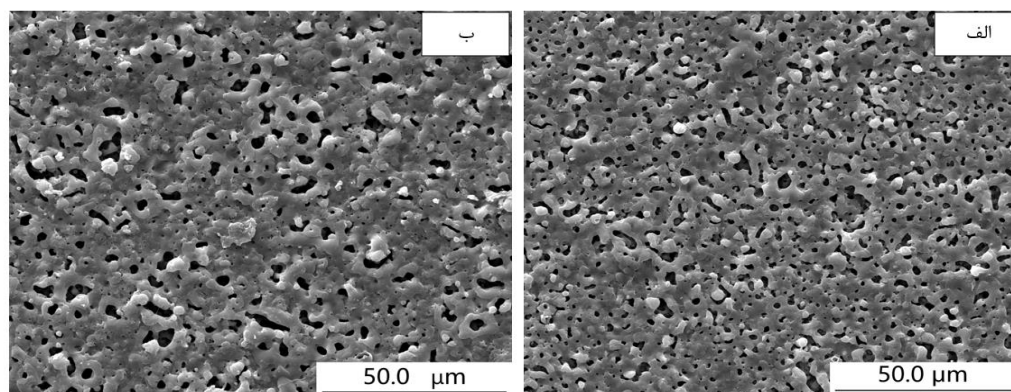
جدول ۲. مقادیر المان‌های مدار معادل منحنی ناپکویست

چگالی جریان پوشش‌دهی (آمپر بر دسی مترمربع)	R_{in} ($k\Omega.cm^2$)	R_{out} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{in} ($\mu F.cm^{-2}$)	CPE_{out} ($\mu F.cm^{-2}$)
۲۰	۴.۵	۱.۶	۳۱۰.۴	۳۲.۷
۲۵	۱۸۹.۳	۵۳.۸	۷۶.۵	۱۸.۱
۳۰	۷.۱	۲.۲	۴۶.۲	۲۴.۱
۳۵	۵۲.۲	۳۴.۲	۸۶۴.۱	۱۲۳.۷

۳-۱-۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی

برای بررسی و مقایسه ریزساختار نمونه‌های پوشش داده شده با جریان‌های مختلف، تصویر به دست آمده از میکروسکوپی الکترونی روبشی برای دو نمونه پوشش داده شده با جریان $۲۵ A/dm^2$ و $۴۰ A/dm^2$ آمپر در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ ب قابل مشاهده است، با افزایش جریان اعمالی در فرایند پوشش‌دهی تعداد حفرات درشت افزایش یافته است. همچنین، نمونه پوشش داده شده با جریان $۲۵ A/dm^2$ (شکل ۳ الف) ریزساختار یکنواخت‌تری را نشان می‌دهد. از طرفی در یک سری از مناطق که در شکل ۳ ب نشان داده شده است، حفرات بسیار ریز به وجود آمده است که ناشی از بسته شدن حفرات است. در راستای بررسی دقیق‌تر ریزساختار، سطح نمونه پوشش داده شده به مدت ۵ دقیقه و در چگالی جریان $۲۵ A/dm^2$ در بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر در شکل ۴ نشان داده شده است. در این شکل ترکیب شیمیایی ۳ نقطه از ریزساختار به کمک EDX مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج آن در جدول ۳ خلاصه شده است. مطابق شکل ۴ و جدول ۳، پوشش معادل منطقه ۱ حاوی مقدار بالای عنصر آلومینیوم و اکسیژن است که با تشکیل Al_2O_3 در ارتباط است و نشان می‌دهد اغلب پوشش متشکل از اکسید آلومینوم می‌باشد. از طرفی بالاتر بودن درصد اتمی آلومینیوم علاوه بر اکسیژن

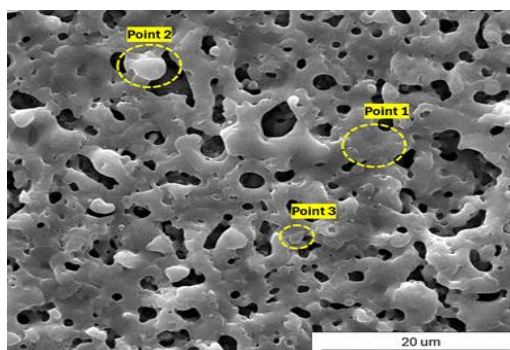
می‌تواند به دلیل برانگیخته شدن آلومینیوم توسط تشعشعات عناصر سبکتر باشد و یا به دلیل عمق نفوذ بالای پرتو الکترونی باشد که با در نظر گرفتن اینکه پوشش حاوی تخلخل بالا است، امکان تهاجم پرتو الکترونی بالا بوده و امکان ظهور ترکیب شیمیایی زمینه (Al5052) در پوشش وجود دارد. این اصل در مورد منیزیم موجود در ترکیب شیمیایی نیز صادق است. همچنین، اختلاف مقدار عناصر به دلیل خروج آلومینیوم از نقاطی است که جرقه‌ها تولید شده و مشارکت الکتروشیمیایی منیزیم و فسفر در واکنش‌ها توسط ریز جرقه‌ها که منجر به جذب آن‌ها به پوشش است، کمک می‌کند. به عبارت دیگر، به طور معمول، مناطق متأثر از گرما و مناطق تخلیه ریز قوس هر دو در طول عملیات PEO ایجاد می‌شوند. این دو ناحیه به دلیل داشتن انرژی زیاد ناشی از دمای فوق العاده بالا به عنوان مراکز جذب در نظر گرفته می‌شوند [۱۴]. علاوه بر این وجود فسفر با درصد اتمی قابل ملاحظه در زمینه با تشکیل فسفات آلومینیوم ($AlPO_4$) در ارتباط است که در گزارش‌های مختلف در مورد PEO الکترولیت‌های حاوی نمک فسفات نیز گزارش شده است [۱۵]. تخمین زده می‌شود که وجود مقدار فسفر با درصد اتمی بیشتر در نقطه ۳ ناشی از عدم شست‌وشوی کامل نمونه و باقی ماندن آن بر روی پوشش باشد.



شکل ۳. تصویر SEM نمونه پوشش داده شده به مدت ۵ دقیقه با چگالی جریان (الف) 25 A/dm^2 و (ب) 40 A/dm^2 .

جدول ۳. ترکیب شیمیایی مناطق نشان داده در شکل ۴

درصد اتمی / عنصر	نقطه ۱	نقطه ۲	نقطه ۳
O	۳۹.۸۱	۳۵.۰۱	۲۶.۴۳
Mg	۱.۹۶	۲	۰.۹۵
Al	۵۲.۷۴	۵۸.۲۶	۶۳.۸۳
P	۵.۴۹	۴.۷۳	۸.۷۹



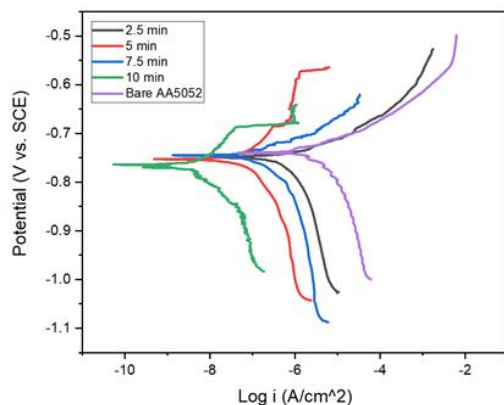
شکل ۴. تصویر SEM نمونه پوشش داده شده به مدت ۵ دقیقه و با چگالی جریان ۲۵ A/dm^2 .

تشکیل فراتر اکسید آلومینیوم است که با بالاتر بودن جریان اعمال PEO (افزایش ضخامت پوشش و کاهش عمق نفوذ پرتو الکترونی) همخوانی دارد. در منطقه ۲ یک آگلومره مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل باقی ماندن نمک فسفات در محلول بر روی نمونه باشد. اکسیژن و فسفر بالای موجود در منطقه ۱ حاکی از تشکیل فسفات آلومینیوم است.

با توجه به نزدیک بودن ترکیب شیمیایی منطقه ۱ با ۲ میتوان نتیجه گرفت کنتراست حاصل به دلیل اختلاف مسیر الکترون با آشکارساز می‌باشد.

با بررسی ریزساختار نمونه پوشش داده شده در چگالی جریان ۴۰ A/dm^2 و مقایسه ترکیب شیمیایی زمینه آن (شکل ۵ و جدول ۴) با نمونه ۲۵ A/dm^2 میتوان مشاهده کرد که زمینه دارای درصد بیشتری از عنصر آلومینیوم و اکسیژن است که این به معنی

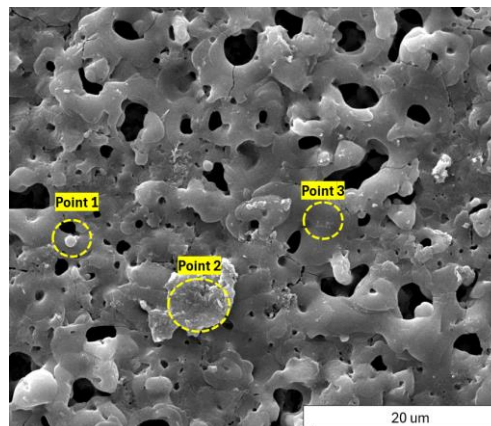
منظور بررسی علت این پدیده از میکروسکوپی الکترونی روبشی که در بخش بعد توضیح داده خواهد شد استفاده شده است.



شکل ۶. منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های مختلف.

۳-۲-۲- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

به منظور بررسی اثر زمان بر رشد لایه‌های متراکم و متخلخل و امپدانس هر یک از آزمون EIS استفاده شد که منحنی نایکویست نمونه‌ها در شکل ۷ آورده شده است. مشابه نتایج بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون، نمونه پوشش داده شده به مدت ۱۰ دقیقه بیشترین امپدانس را با مقاومت لایه داخلی و خارجی معادل ۴۰۶ و ۹۲ کیلو اهم سانتیمترمربع به ترتیب (جدول ۶) از خود نشان می‌دهد که به معنی این است که لایه داخلی یا متراکم، نقش اصلی در مقاومت از خوردگی را دارد. همچنین ظرفیت خازنی پایین این نمونه نشان دهنده پر شدن حفرات و کاهش قابلیت خازنی است. بر خلاف سایر نمونه‌ها، نمونه پوشش داده شده به مدت ۷.۵ دقیقه، یک خاصیت القایی در فرکانس‌های پایین از خود نشان می‌دهد که نشان از مقاومت به خوردگی پایین داشته و با داده‌های آزمون پلاریزاسیون در تطابق است. به طور کلی با افزایش زمان پوشش‌دهی به دلیل پر شدن حفرات، افزایش چگالی و ضخامت لایه‌ها مقادیر گزارش شده برای CPE کاهش یافته است [۱۳]. با افزایش زمان اعمال فرایند، با وجود افزایش مقاومت هر دو لایه، سهم مقاومت لایه متراکم به متخلخل افزایش پیدا کرده است که با افزایش مقاومت به خوردگی نمونه در ارتباط است.



شکل ۵. تصویر SEM نمونه پوشش داده شده به مدت ۵ دقیقه و با چگالی جریان 40 A/dm^2 .

جدول ۴. ترکیب شیمیایی مناطق نشان داده در شکل ۴

درصد اتمی / عنصر	نقطه ۱	نقطه ۲	نقطه ۳
O	۴۵.۳۲	۱۸.۲۲	۲۵.۱۱
Mg	۲.۳	۱.۲۹	۱.۵۲
Al	۴۸.۰۸	۷۰.۸۸	۶۶.۲۶
P	۴.۳	۹.۶	۷.۱۱

۳-۲-۳- بررسی اثر زمان پوشش‌دهی در فرایند PEO

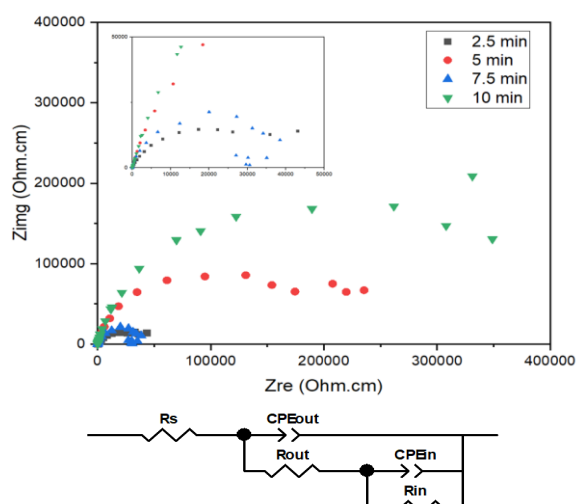
به منظور بررسی اثر زمان فرایند اعمال پوشش بر مقاومت به خوردگی و ریزساختار، نمونه‌های آلومینیوم ۵۰۵۲ در زمان‌های مختلف اعم از ۲.۵، ۵، ۷.۵ و ۱۰ دقیقه در چگالی جریان 25 A/dm^2 تحت فرایند PEO پوشش داده شدند. در ادامه، منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و تصاویر ریزساختار به دست آمده با میکروسکوپی الکترونی روبشی ارائه خواهد شد.

۳-۲-۱- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های مختلف در شکل ۶ آورده شده است و نتایج آن شامل پتانسیل و چگالی جریان خوردگی در جدول ۵ خلاصه شده است. با افزایش زمان پوشش‌دهی چگالی جریان خوردگی نمونه‌ها کاهش یافته است به نحوی که با افزایش زمان پوشش‌دهی از ۲.۵ به ۱۰ دقیقه لگاریتم چگالی جریان از 7×10^{-7} به 9×10^{-9} کاهش یافته است که به منزله کاهش بیش از دو مرتبه مقداری در چگالی جریان خوردگی است. به

جدول ۵. پتانسیل و چگالی جریان خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های مختلف

زمان اعمال پوشش (دقیقه)	زمینه Al5052	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰
پتانسیل خوردگی (V vs. SCE)	-۰.۷۳۶	-۰.۷۴۴	-۰.۷۵۲	-۰.۷۴۵	-۰.۷۷۲
چگالی جریان خوردگی (A/cm^2)	۲.۵۸×10^{-۷}	۲.۶۳×10^{-۷}	۱.۹۴×10^{-۸}	۷.۰۹×10^{-۸}	۳.۰۴×10^{-۹}



شکل ۷. منحنی نایکویست نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های مختلف.

جدول ۶. مقادیر المان‌های مدار معادل منحنی نایکویست نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های مختلف

زمان پوشش‌دهی (دقیقه)	R_{in} ($k\Omega.cm^2$)	R_{out} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{in} ($\mu F.cm^{-2}$)	CPE_{out} ($\mu F.cm^{-2}$)
۲.۵	۳۱.۴	۱۰.۲	۹۲.۳	۵۳.۸
۵	۱۸۹.۱	۵۳.۸	۷۶.۷	۱۸.۲
۷.۵	۱۷.۴	۲۶.۳	۱.۷	۳.۰
۱۰	۴۰۶.۵	۹۲.۱	۰.۵	۲.۵

۳-۲-۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی

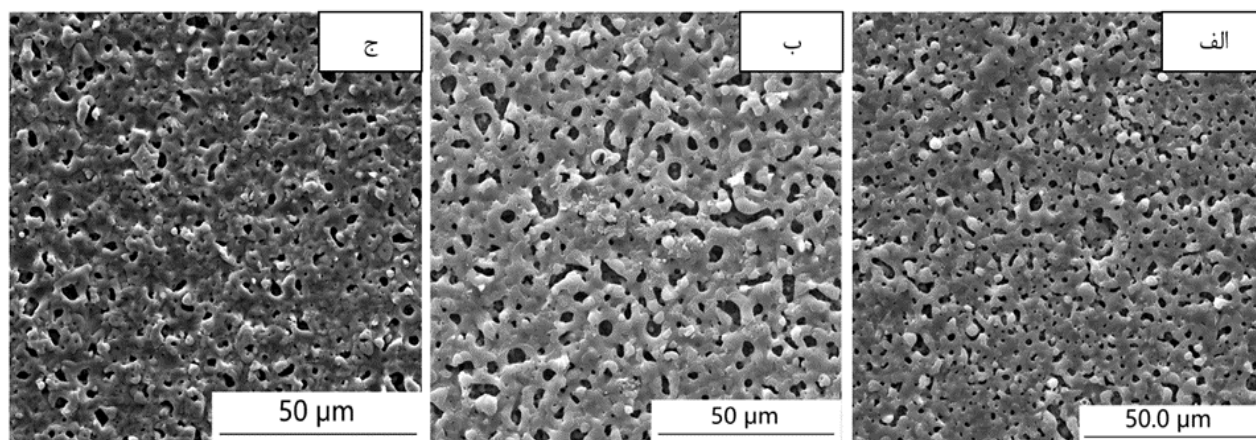
برای بررسی اثر زمان و تحول ریزساختار، تصاویر تهیه شده از نمونه‌های پوشش داده شده با چگالی جریان $۲۵ A/dm^2$ به مدت زمان ۵، ۷.۵ و ۱۰ دقیقه به روش میکروسکوپی الکترونی روبشی

در شکل ۸ نشان داده شده است. با مقایسه شکل ۸ الف و ۸ ب تعداد حفرات بزرگ‌تر و بسته شده هر دو افزایش پیدا کرده است این در حالی است که حفرات در شکل ۸ ج اغلب بسته شده و اندازه میانگین حفرات کاهش یافته است. این بدین معنی

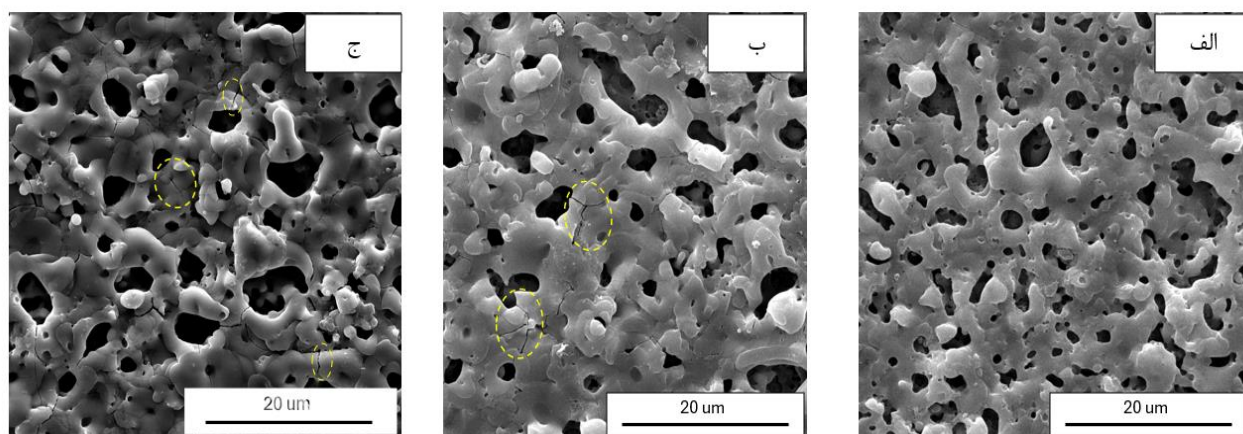
است که با افزایش زمان از ۵ به ۷.۵ دقیقه تشکیل جرقه‌های پلاسمای سبب پیوستن حفرات به یکدیگر و افزایش اندازه حفرات شده که با افزایش فراتر زمان پوشش‌دهی این حفرات به مرور بسته شده‌اند. با مقایسه مقادیر نرخ خوردگی مطابق جدول ۵ نیز این نتیجه صدق می‌کند.

همچنین شکل ۹ ریزساختار نمونه‌های تهیه شده در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد که نمونه PEO شده به مدت زمان ۱۰ دقیقه

دارای ترک‌های بیشتری در پوشش است که تعداد این پوشش‌ها در نمونه و ۷.۵ دقیقه کمتر بوده و در نمونه ۵ دقیقه تقریباً هیچ ترک مشابهی وجود ندارد. این قضیه می‌تواند به دلیل افزایش سیکل حرارتی اعمال شده به دلیل اعمال زمان بیشتر و ایجاد تنش حرارتی در پوشش و در نتیجه انتشار ترک بشود که این موضوع در خواص مکانیکی پوشش‌ها از اهمیت بیشتری برخوردار است.



شکل ۸. تصویر SEM نمونه‌های پوشش‌داده شده با چگالی جریان 25 A/dm^2 به مدت (الف) ۵، (ب) ۷.۵ و (ج) ۱۰ دقیقه.



شکل ۹. تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌های PEO شده در زمان‌های (الف) ۵، (ب) ۷.۵ و (ج) ۱۰ دقیقه.

۴- نتیجه گیری

- افزایش چگالی جریان خوردگی اعمالی بر آلیاژ Al5052 در حین فرایند PEO سبب افزایش اندازه دهانه حفرات میشود که این موضوع به دلیل افزایش انرژی پلاسمای موضعی ایجاد شده است که در نتیجه خروج بیشتر مذاب را به دنبال دارد. به همین دلیل نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان 25 A/dm^2 ، چگالی جریان خوردگی به اندازه $1.94 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ از خود نشان میدهد. نتایج آزمون امپدانس نشان داد این نمونه، مقاومت لایه متراکم و متخلخل معادل ۱۸۹ و ۵۳ کیلوهم سانتی مترمربع از خود نشان می دهد. این در حالیست که نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان 35 A/dm^2 چگالی جریان خوردگی به اندازه $5.52 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ با مقاومت لایه متراکم و متخلخل ۵۲ و ۳۴ کیلوهم سانتی مترمربع را داراست.
- با افزایش زمان اعمال پوشش در این فرایند بر آلیاژ Al5052 برخی از حفرات بسته شده در حالی که متوسط اندازه دهانه حفرات افزایش می یابد. همچنین با افزایش مدت زمان اعمال پوشش یکنواختی ریزساختار کاهش یافته است. با افزایش فراتر زمان اعمال پوشش، تعداد حفرات بسته افزایش و متوسط اندازه دانه دهانه کاهش یافت. همچنین عیوب پوشش مانند ترک با افزایش زمان پوشش دهی افزایش یافت. چگالی جریان خوردگی با افزایش زمان خوردگی از ۲.۵ تا ۱۰ دقیقه از $2.63 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ به $3.04 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ کاهش یافت. نمونه پوشش داده شده به مدت ۱۰ دقیقه بیشترین امپدانس را با مقاومت لایه داخلی و خارجی معادل ۴۰۶ و ۹۲ کیلوهم سانتی مترمربع به ترتیب از خود نشان داد که به معنی این است که لایه داخلی یا متراکم، نقش اصلی در مقاومت از خوردگی را دارد و با کاهش تعداد و بسته شدن حفرات مقاومت لایه متخلخل افزایش می یابد.

تشکر و قدردانی

از شبکه آزمایشگاهی فناوری های راهبردی که با حمایت مالی در بخش انجام مشخصه یابی در انجام این پژوهش کمک کرده اند قدردانی به عمل می آید.

مراجع

- [1] D. Yang, D.G. Od, A.G. Ramu, and D. Choi, Fabrication of enhanced corrosion protection of PEO/PFOTES nanocomposite film coatings on aluminum alloy deposited by plasma electrolytic oxidation, Materials Letters, Vol. 315, 2022, Pp. 131898.
- [2] Statista, Aluminum Industry Worldwide - Statistics & Facts, Statista, 2022.
- [3] V. Dehnavi, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, X.Y. Liu, and S. Rohani, Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior, Surface and Coatings Technology, Vol. 226, 2013, Pp. 100-107.
- [4] A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, and A. Matthews, Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy, Surface and Coatings Technology, Vol. 177, 2004, Pp. 779-783.
- [5] G. Liu, X. Lu, X. Zhang, T. Zhang, and F. Wang, Improvement of corrosion resistance of PEO coatings on Al alloy by formation of ZnAl layered double hydroxide, Surface and Coatings Technology, Vol. 441, 2022, Pp. 128528.
- [6] N. Barati, F. Golestani Fard, S. Rastegari, A. Meletis, and M. Faghihi-Sani, The effects of coating time on the properties of nanostructured alumina-zirconia coatings applied on 7075 Al Alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO), علوم و مهندسی سطح, Vol. 12, No. 28, 2015, Pp. 77-85.
- [7] M. Saket Bejandi, C. Dehghanian, S. M. Nouri, The Effect of Applied Voltage on PEO Coatings on Aluminized Steel, نشریه علوم و مهندسی خوردگی, Vol. 6, No. 22, 2016, Pp. 7-18.
- [8] M. Vakili-Azghandi and A. Fattah-Alhosseini, Effects of duty cycle, current frequency, and current density on corrosion behavior of the plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 Al alloy in artificial seawater, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 48, 2017, Pp. 4681-4692.

- [9] H.X. Li, W.J. Li, R.G. Song and Z.G. Ji, Effects of different current densities on properties of MAO coatings embedded with and without α -Al₂O₃ nanoadditives, *Materials Science and Technology*, Vol. 28, No. 5, 2012, Pp. 565-568.
- [10] Y. Guangliang, L. Xianyi, B. Yizhen, C. Haifeng, and J. Zengsun, The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of micro-arc oxidation coating, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 345, No 1-2, 2002, Pp. 196-200.
- [11] A. Bahramian and K. Raeissi and A.Hakimizad., Corrosion Resistance Improvement Of 7075 Al Alloy By Plasma Electrolytic Oxidation , *Iranian Journal Of Surface Science And Engineering* , Vol. 11, No. 24, 2015 , Pp. 61-71.
- [12] M. Mohedano, E. Lopez, B. Mingo, S. Moon, E. Matykina and R. Arrabal, Energy consumption, wear and corrosion of PEO coatings on preanodized Al alloy: The influence of current and frequency, *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 21 , 2022 , Pp .2061-2075.
- [13] M. Zhu, Y. Song, Z. Liu, D. Xu, K. Dong and E.H. Han, Optimization of thermal control and corrosion resistance of PEO coatings on 7075 aluminum alloy by frequency alteration, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 446 , 2022 , Pp. 128797.
- [14] A. Fattah-alhosseini, S.O. Gashti and M. Molaie, Effects of disodium phosphate concentration (Na₂HPO₄·2H₂O) on microstructure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on 2024 Al alloy , *Journal of Materials Engineering and Performance* , Vol. 27 , Pp. 825-834.
- [15] G. Lv, W. Gu, H. Chen, W. Feng, M.L. Khosa, L. Li, E. Niu, G. Zhang and S.Z. Yang, Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte, *Applied Surface Science*, Vol. 253, No. 5, 2006 , Pp. 2947-2952.