

بررسی اثر افزودن نانوذرات سنتز شده ZnO بر خواص خوردگی و سایشی پوشش ایجاد شده بر آلیاژ AM50 به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما

نیما رهبری فرد^۱، سعید رضا الهکرم^{۲*}، مهرناز قراگوزلو^۳، مهدی شکوه فر^۴

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران

^۳ دانشیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ

^۴ فارغ التحصیل مقطع دکتری، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir و gharagozlou@icrc.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۱۵

چکیده

در این مقاله، اثر افزودن نانوذرات ZnO بر پوشش تشکیل شده حاصل از فرآیند اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی (PEO) در الکترولیت پایه فسفاتی بر روی آلیاژ منیزیم AM50 بررسی شد. پس از انتخاب الکترولیت و شرایط پوشش دهی بهینه، نانوذرات ZnO در غلظت های متفاوت به محلول الکترولیت اضافه شد و اثر آن بر روی ساختار و خواص خوردگی و سایشی پوشش ها مورد بررسی قرار گرفت. ساختار سطح پوشش ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و پراش سنج اشعه ایکس و رفتار خوردگی آن ها توسط روش های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید در دمای محیط و همچنین رفتار سایشی پوشش به روش پین روی دیسک بررسی گردید. بررسی فازی و تصاویر میکروسکوپی پوشش ها نشان داد که افزودن نانوذرات ZnO تا مقدار مشخصی به خوبی موجب کاهش تخلخل و افزایش مقاومت به خوردگی و سایش پوشش می شود. اثر منفی افزودن بیش از حد نانوذرات ZnO به موجب میکرو ترک های سطحی حاصل از تنش های ایجاد شده در سطح پوشش می باشد. در نهایت پوشش تشکیل شده در الکترولیت حاوی $15 \frac{g}{L}$ تری سدیم فسفات و $5 \frac{g}{L}$ سدیم متاسیلیکات و $1 \frac{g}{L}$ نانوذرات ZnO، تحت جریان $0.2 \frac{A}{cm^2}$ در مدت زمان ۵ دقیقه به عنوان پوشش بهینه از نظر رفتار خوردگی و سایشی و همچنین بهترین مورفولوژی انتخاب شد.

کلیدواژه: آلیاژ منیزیم AM50، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما، رفتار خوردگی، رفتار سایشی، نانوذرات اکسید روی

The Effect of Particle Size on the Properties and Corrosion Behavior of Cu-Al₂O₃ Composite Prepared by Spark Plasma Sintering

N. Rahbarifard¹, S. R. Allahkaram², M. Gharagozlou³, M. Shokouhfar⁴

¹M.Sc, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

³Associate Professor, Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology

⁴Ph. D, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

* **Corresponding Author:** akaram@ut.ac.ir, gharagozlou@icrc.ac.ir

Submission: 2023, 12, 05 **Acceptance:** 2024, 05, 04

Abstract

In this article, the effect of adding ZnO nanoparticles on the coating formed by electrolytic plasma oxidation (PEO) process in phosphate-based electrolyte on AM50 magnesium alloy was investigated. After choosing the electrolyte and optimal coating conditions, ZnO nanoparticles were added in different concentrations to the electrolyte solution and its effect on the structure and corrosion properties of the coatings was investigated. Corrosion resistance of the coatings was evaluated using polarization method and electrochemical impedance spectroscopy in 3.5% sodium chloride solution at ambient temperature and wear behavior of the coatings was checked by pin on disc method. The scanning electron microscope (SEM) was employed to determine the surface structure and the thickness of the coatings and their phase composition was surveyed by X-ray diffractometer. Phase analysis and microscopic images of the coatings showed that the addition of ZnO nanoparticles up to a certain amount reduces the porosity and increases the corrosion and wear resistance of the coating. The negative effect of adding too much ZnO nanoparticles is due to surface micro-cracks resulting from the stresses created on the surface of the coating. Finally, the coating formed in the electrolyte containing 15g/L trisodium phosphate, 5g/L sodium metasilicate and 1g/L ZnO nanoparticles, under the current density of 0.2 A/Cm² for 5 minutes as the optimal coating in terms of corrosion and wear behavior and also the best morphology was selected.

Keywords: AM50 Magnesium alloy, plasma electrolytic oxidation (PEO), Corrosion behavior, Wear behavior, Zinc Oxide Nanoparticles

۱- مقدمه

معمولاً فلزات یا آلیاژهای با وزن سبک و انعطاف پذیری خوب مانند آلیاژهای منیزیم، آلومینیوم، تیتانیوم به عنوان زمینه در ساخت کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. منیزیم و آلیاژهای آن به واسطه داشتن چگالی پایین (۱/۷۴ گرم بر سانتی‌مترمکعب)، که تقریباً ۳۵ درصد کمتر از آلومینیوم، ۶۵ درصد کمتر از تیتانیوم و ۷۷ درصد کمتر از فولاد است و نیز دارا بودن استحکام ویژه بالا و همچنین فراوانی منابع آن در طبیعت یکی از مهمترین فلزات سبک محسوب می‌شوند. این فلز و آلیاژهای آن در صنایع مختلف مانند حمل و نقل و هوافضا مورد استفاده قرار می‌گیرند. منیزیم امروزه بخش بزرگی از تحقیقات علمی در جهان را به خود اختصاص داده است و پیشبینی می‌شود که کاربردهای بسیاری را در قرن جدید به خود اختصاص دهد. از خصوصیات آن انعطاف‌پذیری خوب، ریخته‌گری مناسب، استحکام به وزن بالا و چگالی بسیار پایین آن است. همچنین خواص نامناسبی مانند واکنش‌پذیری زیاد در حالت مذاب، خواص خستگی و خزشی نامناسب نسبت به آلومینیوم و قیمتی حدود دو برابر آلومینیوم دارد. با افزایش نیاز به کاهش وزن، به خصوص در خودروها توجه بیشتری به منیزیم شده است. یکی از نقاط ضعف این فلزات، سختی و مقاومت به خوردگی کم آن است. لذا در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری به منظور مطالعه و تحقیق در جهت بهبود خواص خوردگی آلیاژهای منیزیم انجام گرفته است [۱].

به طور کلی استفاده از مهندسی سطح به منظور بهبود خواص سایشی و خوردگی می‌تواند راه‌گشا باشد. عملیات سطحی مختلفی برای بهبود خواص خوردگی و سایشی منیزیم و آلیاژهای آن انجام شده است. پوشش‌های تبدیلی، آبکاری الکتریکی، آندایزینگ، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما، پوشش‌های پلیمری و فرآیندهای رسوب از فاز بخار از جمله روش‌های اصلاح سطح این آلیاژها هستند. روش‌های نامبرده، دارای مراحل آماده‌سازی دشوار بوده و از مواد شیمیایی سمی با غلظت بالا استفاده می‌شود. علاوه بر این اکثر این پوشش‌ها برای حفاظت در برابر خوردگی ناکافی بوده و بنابراین نیازمند عملیات تکمیلی و یا پوشش ثانویه هستند. فرآیندهای دیگر مانند CVD، PVD و عملیات لیزر پرهزینه هستند. در مقابل پوشش PEO علاوه بر ارزان بودن، با الکترولیت سازگار با

محیط زیست باعث افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. ایجاد لایه‌های اکسیدی توسط روش اکسیداسیون میکرو قوس یا اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما^۱ (PEO) یکی از روش‌های نسبتاً جدید برای اعمال پوشش‌های مقاوم به خوردگی و سایش بر روی فلزاتی چون آلومینیوم، تیتانیوم، منیزیم و آلیاژهای آن‌ها است. فرآیند PEO از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بوده و خواص خوردگی و سطحی را بهبود می‌بخشد. پوشش‌های ایجاد شده با این روش چسبندگی و سرعت رشد بیشتری نسبت به سایر روش‌های پوشش‌دهی (مانند الکترولس، آبکاری، PVD/CVD) دارند. پوشش‌های به دست آمده از این روش به دو لایه مجزا تقسیم می‌شوند: لایه‌ی متراکم داخلی و لایه‌ی متخلخل خارجی. با توجه به اینکه امروزه استفاده از روش پوشش‌دهی PEO روند رو به رشدی دارد، انجام بررسی‌ها برای اعمال پوششی که بتوان خواص خوردگی زیر لایه منیزیمی را با استفاده از این روش هرچه بیشتر بهبود بخشید، لازم به نظر می‌رسد. این قابلیت‌ها به مشخصات لایه‌ی اکسیدی (ترکیب فازی، ضخامت لایه اکسیدی و ساختار عیوب موجود در لایه‌ی اکسیدی) و محیط خورنده (طبیعت و غلظت یون‌های خورنده، pH، دما و غیره) بستگی دارند. پوشش‌های متراکم تر با ضخامت بیشتر، بسیار بهتر می‌توانند جلوی نفوذ یون‌های خورنده را بگیرند [۲ و ۳].

پوشش‌های سرامیکی با توجه به نحوه تنظیم پارامترهای مؤثر بر فرآیند ایجاد می‌شود، بدین معنی که به طور مثال نوع الکترولیت و جنس زیر لایه بسیار مهم بوده و مواد مختلف خواص متفاوت را ایجاد می‌کنند. پارامترهای الکتریکی (ولتاژ، دوره کاری و فرکانس) از عوامل مهم و تأثیرگذار روی ساختار، ضخامت و ترکیب پوشش‌ها می‌باشند. تغییراتی که در ساختار، ضخامت و ترکیب پوشش‌ها در اثر تغییر در پارامترهای پوشش‌دهی ایجاد می‌شود، به شدت روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های اعمالی اثرگذار است. به طور کلی، خواص خوردگی این پوشش‌ها بستگی به خواص ساختاری آن‌ها دارد که خواص ساختاری نیز به پارامترهای پوشش‌دهی و ترکیب الکترولیت وابستگی دارند. با استفاده از ایجاد تغییراتی در پارامترهای پوشش‌دهی و ترکیب الکترولیت (مانند افزودن نانو ذرات) می‌توان تغییراتی در ولتاژ شکست، دانسیته و شدت تخلیه‌ها ایجاد کرد و از این طریق

¹ Plasma electrolytic oxidation

اندازه حفره‌های سطح و خواص این پوشش‌ها را تحت تأثیر قرارداد [۴ و ۵۶].

آخرین پیشرفت‌ها در این زمینه بر افزودن ذرات به محلول، با هدف ترکیب شدن درجا یا آب‌بندی پوشش‌های متخلخل PEO و ایجاد ویژگی‌های جدید پوشش‌ها متمرکز شده است. افزودن ذرات به محلول روی فرایند PEO تأثیر می‌گذارد زیرا می‌تواند رسانایی، pH و گرانش محلول را تغییر دهد و در نتیجه بر مورفولوژی و خصوصیات پوشش تأثیر بگذارد [۷ و ۸]. موه‌دانو و همکاران [۹]، اثر غلظت ذرات CeO_2 را بر روی ریزساختار نهایی پوشش‌ها در محلول و تأثیر آن بر رفتار خوردگی مطالعه کردند. ذرات CeO_2 در پوشش‌ها قرار گرفتند و ترجیحاً در ترک‌ها و حفرات نشستند. این فرآیند هم بر جذب واکنشی و هم افزایش CeO_2 تحت ذوب موضعی که از طریق میکروتخلیه‌ها انجام می‌شود، تأثیر می‌گذارد. غلظت کمتر CeO_2 در محلول منجر به انسداد ناقص ترک‌ها و منافذ در پوشش می‌شود. با این وجود، افزایش غلظت ذرات تا ۱۰ گرم بر لیتر، ریزساختار ناهمگن بیشتری را ایجاد می‌کند که تعداد ترک‌ها و منافذ بیشتری دارد که مهر و موم نشده‌اند. رفتار خوردگی کوتاه مدت نمونه‌های پوشش داده شده از طریق ریزساختار پوشش‌ها مشخص شد. بنابراین 3- PEO-CeO_2 گرم بر لیتر بیشترین مقدار مقاومت کامل را نشان داد و 10- CeO_2 گرم بر لیتر کمترین مقدار را در مقایسه با پوشش PEO بدون افزودن CeO_2 نشان داد.

لی و همکاران [۱۰]، اثر افزودن نانوذرات TiO_2 (۲، ۴ و ۶ گرم بر لیتر)

را بر روی خواص آلیاژ منیزیم AZ91 مورد مطالعه قرار دادند. زمانی که افزودن نانوذرات TiO_2 به محلول کمتر از ۴ گرم بر لیتر بود، به ساخت پوشش‌های یکنواخت‌تر و ضخیم‌تر با

میکروحفرات کوچک‌تر از آنچه در محلول بدون نانوذرات TiO_2 تولید می‌شد کمک کرد. با این وجود، TiO_2 در حد زیاد می‌تواند یک اثر حرارتی متمرکز ایجاد کند که مقاومت در برابر خوردگی پوشش را به دلیل ایجاد ترک کاهش می‌دهد، همانطور که با افزودن ۶ گرم بر لیتر نانوذرات TiO_2 این اثر مشاهده شد.

هدف این مقاله تولید پوشش‌های کامپوزیتی MgO/ZnO با بیشترین مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش بر روی آلیاژ منیزیمی AM50 است. در این راستا پس از انتخاب محلول الکترولیت و دانسیته جریان بهینه، اثر افزودن نانوذرات سنتز شده ZnO به محلول الکترولیت بر مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و خواص خوردگی و سایشی پوشش‌های PEO مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده سازی نمونه

در این مقاله از آلیاژ منیزیم AM50 با ترکیب شیمیایی که در جدول ۱ گزارش شده است، به عنوان زیر لایه برای پوشش‌دهی استفاده شد. استوانه‌ای از جنس منیزیم به قطر ۳cm تهیه شد و توسط برش سیم^۱ به دیسک‌های با ضخامت ۴mm بریده شد. برای آماده‌سازی نمونه جهت انجام فرایند PEO به ترتیب از سنباده‌های ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ استفاده شد. نمونه‌ها پس از سنباده زنی تر^۲، ابتدا با استفاده از آب مقطر شستشو داده شدند و سپس عملیات چربی‌گیری در استون با استفاده از دستگاه اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. در نهایت، نمونه‌ها توسط آب مقطر شسته شده و در هوای گرم خشک شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ منیزیم AM50

عنصر	Mg	Al	Mn	Zn	Si	Fe	Cu
درصدوزنی	پایه	4/74	0/383	0/065	0/063	0/002	0/002

¹ Wire-cut

² Wet grinding

۲-۲- سنتز نانوذرات ZnO

نانوذرات ZnO به روش های گسترده ای سنتز می شوند اما در چند دهه اخیر آن دسته از روش ها که آلاینده محیط زیست ایجاد نمی کنند، حائز اهمیت می باشند. ایجاد آلودگی بطور عمده وابسته به مواد اولیه مورد استفاده، نوع حلال واکنش، شرایط دمایی و pH محلول می باشد. جهت سنتز نانوذرات ZnO از روش شیمی سبز^۱ استفاده شد که روشی آسان، اقتصادی و بدون آلودگی می باشد. در این روش از پیش ماده سالیسیل آلدهید^۲ و اسید آمینه گلیسین^۳ استفاده شد که جزو مواد شیمیایی سبز محسوب می شوند. این مواد با سمیت کم، آلودگی محیطی ایجاد نمی کنند و محلول در آب می باشند. بعلاوه حلال آب نیز به عنوان یک حلال سبز^۴، آلاینده گی محیط زیست ندارد. در این روش pH برابر ۷ می باشد که pH اسیدی یا بازی نیست و موادی را به محیط اضافه نمی کند. همچنین دمای محلول در این روش ۶۵ درجه سانتی گراد می باشد که دمای بالایی نیست و در نتیجه آلاینده گی حرارتی نخواهیم داشت [۱۱].

به منظور سنتز نانوذرات ZnO مراحل زیر به ترتیب طی شد:

۱- ۱۳/۴۵ میلی لیتر سالیسیل آلدهید در ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر در یک بشر حل شد.

۲- محلول بالا به محلول ۹/۴۸ گرم اسید آمینه گلیسین در ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر که تا دمای ۶۵ درجه سانتی گراد گرم شده، اضافه شد. محلول حاصل نیم ساعت با مگنت و استیرر همزده شد.

۳- ۲۳/۱۷ گرم استات روی ۲ به^۵ در ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و قطره قطره به محلول بالا در حال همزدن اضافه شد.

- ۴- pH محلول با افزودن محلول سدیم هیدروکسید ۶
 - ۵- یک مولار به کمک کاغذ pH در عدد ۷ تثبیت شد.
 - ۶- محلول حاصل یک ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد با مگنت و استیرر در حمام آب ۶۵ درجه سانتی گراد همزده شد و جهت تغلیظ در دمای اتاق قرار گرفت.
 - ۷- رسوب حاصل از تغلیظ محلول توسط قیف شیشه ای و کاغذ صافی صاف شد و سپس توسط آب مقطر و در نهایت اتانول شسته داده شد.
 - ۸- رسوب شست و شو داده شده به مدت ۲ ساعت درون آون در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک شد و پودر حاصل درون ظرف نمونه ریخته شد.
 - ۹- پودر خشک شده درون بوتله آلومینا ریخته شد و سپس در کوره دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت با سرعت ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه عملیات حرارتی شد.
 - ۱۰- در نهایت پودر حاصل از عملیات حرارتی در آسیاب ماهواره ای با ۲۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۵ دقیقه توسط گلوله هایی از جنس زیرکونیا آسیاب شد.
- تصویر SEM مربوط به نمونه ZnO عملیات حرارتی شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۱ آورده شده است. باتوجه به این شکل، مورفولوژی ذرات بصورت کروی مشاهده می شود. همچنین آگلومرهایی با ابعاد کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر در این پودر دیده می شود که در نهایت تشکیل ذرات با اندازه نانو را تایید می کند.

¹ Green chemical method

² Salicylaldehyde

³ Amino acid glycine

⁴ Green solvent

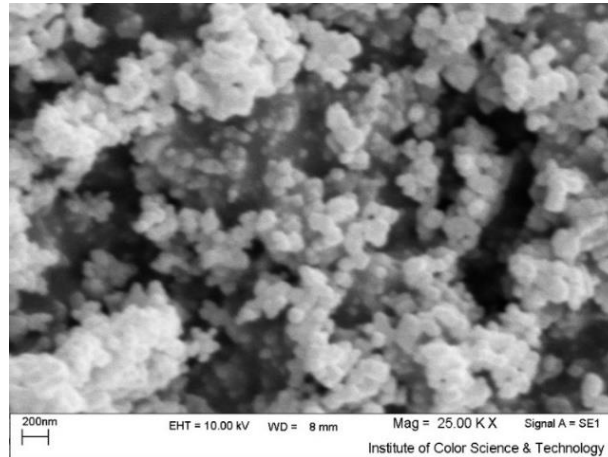
⁵ Zinc acetate dihydrate

⁶ Sodium hydroxide

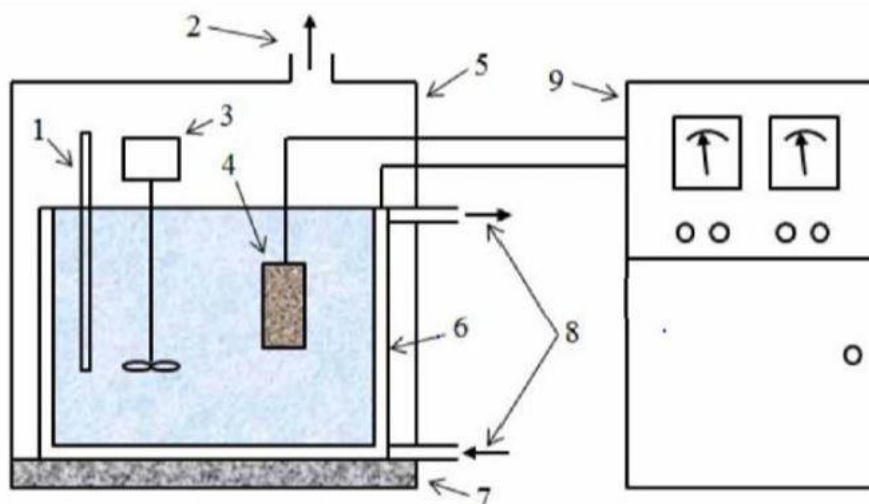
۲-۳- فرایند اعمال پوشش PEO

فرایند پوشش دهی توسط منبع تغذیه پالسی دوقطبی^۱ جریان ثابت با پالس های مربعی و به مدت ۵ دقیقه از زمان اعمال جریان انجام شد. این زمان به کمک پیش آزمون های انجام شده برای تعیین زمان شروع جرقه های نارنجی رنگ و درشت به دست آمد. علاوه بر زمان، فرکانس، دوره کاری^۲، چگالی

جریان اعمالی و ترکیب الکترولیت نیز از طریق پیش آزمون های انجام شده به گونه ای انتخاب شدند که مقاومت به خوردگی به میزان بهینه لحاظ شود. شکل ۲ شماتیک تجهیزات فرایند پوشش دهی اکسیداسیون الکترولیت پلاسما را نشان می دهد.



شکل ۱- تصویر SEM نانوذرات ZnO.



شکل ۲- شماتیک از تجهیزات فرایند پوشش دهی پلاسما: (۱) ترموکوپل (۲) خروج هوا (۳) همزن (۴) نمونه (۵) محفظه نگهدارنده (۶) حمام الکترولیت و کاتد (۷) میز کار (۸) سیستم خنک کننده (۹) منبع تغذیه

^۱ Bipolar

^۲ Duty cycle

دستیابی به تصاویری با وضوح مناسب، سطح نمونه‌ها قبل از قرارگیری در محفظه‌ی خلأ میکروسکوپ، توسط یک لایه نازک از طلا پوشانده شد. شایان ذکر است که برای بررسی سطح مقطع پوشش‌ها، نمونه‌ها درون یک رزین پخت سرد قالب‌گیری شد و این نمونه‌ها با استفاده از سنباده تا شماره ۱۵۰۰ عملیات سطحی شد و در ادامه با استفاده از خمیر الماسه و نمد پرداخت نهایی بر روی آن‌ها انجام گرفت. ضخامت متوسط پوشش‌ها همچنین درصد تخلخل آن‌ها توسط نرم افزار Image J اندازه‌گیری شد. همچنین از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips Xpert، جهت بررسی فازهای تشکیل شده در پوشش‌ها استفاده شد. آنالیز فازی نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار X'pert Highscore Plus انجام شد.

۲-۵ - ارزیابی خواص پوشش (خوردگی، سایش و سختی)

بررسی و ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجاد شده بر روی نمونه‌ها از طریق روش‌های تیپ‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۵ (EIS) و پلاریزاسیون تافلی انجام گرفت و به منظور در معرض قرار دادن پوشش‌ها با یک محلول خورنده از محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید استفاده شد. نمونه‌های پوشش داده شده در یک سل مخصوص قرار گرفت که این سل با استفاده از یک واشر پلیمری مساحت مشخص ۰/۷۸۵ سانتی‌متر مربع را از سطح نمونه‌ها در معرض الکترولیت قرار داد. در این سل نمونه مورد آزمایش به عنوان الکترود کاری^۶ قرار گرفت و از یک صفحه پلاتینی به مساحت یک سانتی‌متر مربع به عنوان الکترود کمکی^۷ و یک الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع^۸ استفاده شد. در این آزمون از یک دستگاه Solarton-SI 1287 به

طبق پژوهش‌های اخیر [۱۲ و ۱۳]، در فرایند پوشش‌دهی به روش PEO بطور کلی از سه محلول پایه فسفاتی، سیلیکاتی و آلومیناتی استفاده می‌شود که در تحقیق حاضر از محلول پایه فسفاتی تحت چگالی جریان ۰/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع، دوره کاری ۵۰٪ و فرکانس ۱۰۰۰ هرتز جهت اعمال پوشش استفاده شد. برای آماده‌سازی محلول جهت انجام فرایند PEO از ۱۵ گرم بر لیتر نمک‌های تری سدیم فسفات ۱۲ آب^۱، ۵ گرم بر لیتر سدیم متاسیلیکات ۹ آب^۲، و ۳ گرم بر لیتر پتاسیم هیدروکسید^۳ به منظور قلیایی کردن محیط به همراه آب مقطر استفاده شد. کدبندی نمونه‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

پس از تعیین الکترولیت و پارامتر چگالی جریان بهینه از طریق پیش آزمون‌ها انجام شده، اثر افزودن نانوذرات با دمای کلسینه ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۳ گرم بر لیتر به الکترولیت، بر عملکرد خوردگی و سایشی پوشش به منظور تعیین غلظت مناسب نانوذرات سنتز شده، مورد بررسی قرار گرفت. به منظور توزیع مناسب و جلوگیری از آگلومره شدن نانوذرات در الکترولیت، محلول بهینه به همراه نانوذرات افزوده شده به مدت نیم ساعت در حمام التراسونیک قرار گرفتند و سپس به مدت ۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شدند. همچنین در حین انجام پوشش‌دهی عمل همزدن روی همزن مغناطیسی ادامه یافت.

۲-۴ - مشخصه‌یابی پوشش

ضخامت، ترکیب شیمیایی، ساختار سطح مقطع پوشش و همچنین مورفولوژی سطح با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)^۴ مجهز به طیف سنج تفکیک انرژی (EDS) مورد ارزیابی قرار گرفت. به دلیل هدایت پایین پوشش‌های سرامیکی PEO و به منظور

¹ Trisodium phosphate dodecahydrate

² Sodium metasilicate nonahydrate

³ Potassium hydroxide

⁴ Field emission scanning electron microscope

⁵ Electrochemical impedance spectroscopy

⁶ Working electrode

⁷ Counter electrode

⁸ Reference electrode

عنوان پتانسیو استات و یک دستگاه آنالیز کننده فرکانس^۱ مدل Solartion-SI 1260 استفاده شد. به منظور پایداری شدن پتانسیل مدار باز نمونه‌ها، هر نمونه به مدت دو ساعت در معرض محلول قرار گرفت و سپس آزمون‌های الکتروشیمیایی بر روی آن‌ها انجام شد. داده‌های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون به ترتیب توسط نرم افزارهای ZView و CorrView تجزیه و تحلیل شدند.

جهت تعیین نرخ سایش و همچنین به دست آوردن ضریب اصطکاک در نمونه‌های مختلف، آزمون‌های سایش تحت نیروی ۳۰ نیوتن در سرعت‌های ۰/۵، ۱/۵ و ۲/۵ متر بر ثانیه در دمای محیط به روش پین روی دیسک و مطابق با استاندارد ASTM G99-17 انجام شد که در این روش پین از جنس فولاد 100Cr6 به عنوان عامل ساینده جهت انجام آزمون استفاده شد. همچنین سختی پوشش نمونه‌ها توسط دستگاه سختی سنجی مدل NanoScop III و روش نانوایندنتیشن براساس استاندارد ISO 14577-1. 2 اندازه‌گیری شد. سختی سنجی از سطح زیرلایه و پوشش‌ها تحت نیرویی معادل ۱۰۰۰ میکرونیوتن انجام شد. به جهت افزایش دقت در نتایج، آزمون سختی سنجی برای هر نمونه ۳ مرتبه تکرار و میانگین اعداد به دست آمده به عنوان نتیجه ثبت شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- منحنی ولتاژ-زمان فرایند PEO

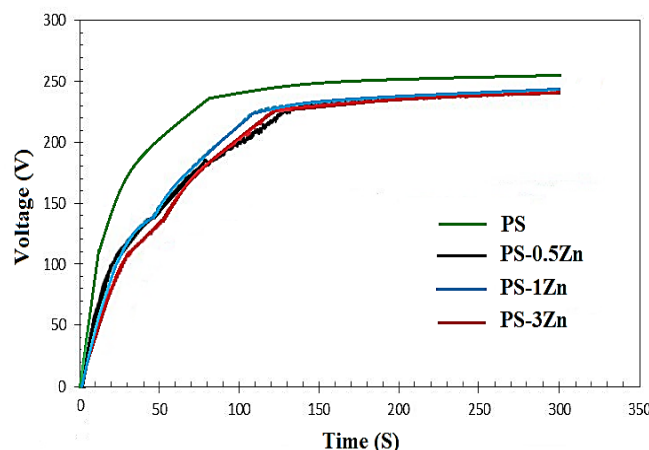
منحنی ولتاژ-زمان فرایند PEO در الکتrolیت حاوی و عاری از نانوذرات اکسیدروی طی مدت زمان ۵ دقیقه پوشش

دهی در شکل ۳ نشان داده شده است. این منحنی‌ها برای هر چهار نمونه، سه مرحله را نشان می‌دهند. پس می‌توان نتیجه گرفت که حضور نانوذرات درون الکتrolیت تأثیری بر ماهیت کلی فرایند PEO نمی‌گذارد. در نخستین مرحله، در اثر اختلاف پتانسیل ایجاد شده ناشی از تشکیل حباب‌های گازی بر روی سطح و همچنین تشکیل فیلم اکسیدی، ولتاژ بصورت ناگهانی افزایش پیدا می‌کند [۱۴]. با توجه به منحنی ولتاژ-زمان، مقادیر ولتاژ شکست، ولتاژ پایداری و زمان رسیدن به ولتاژ شکست در نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف نانوذرات ZnO، در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به نتایج این جدول، مشخص است که افزودن نانوذرات اکسیدروی به الکتrolیت تأثیر قابل توجهی بر زمان جرقه زنی دارد. بدین صورت که با حضور نانوذرات درون الکتrolیت، تشکیل لایه سدی به تأخیر افتاده و در نتیجه زمان رسیدن به ولتاژ شکست افزایش پیدا می‌کند. به بیان دیگر در الکتrolیت عاری از نانوذرات واکنش‌های آندایزینگ راحت‌تر اتفاق می‌افتد و زمان جرقه زنی کمتر است [۱۵]. شکست دی الکتریک لایه اکسیدی و جرقه زنی در کناره‌های تیز نمونه مرحله دوم آغاز می‌شود و با پیشرفت جرقه‌ها به کل سطح نمونه و تغییر رنگ آن‌ها از سفید به نارنجی ادامه پیدا می‌کند. در این مرحله، ولتاژ تا رسیدن به یک مقدار تقریباً پایدار به آرامی افزایش پیدا می‌کند. در مرحله سوم فرایند پوشش‌دهی، ولتاژ یک مقدار ثابت را نشان می‌دهد و تعداد جرقه‌های کمتر با اندازه بزرگتر را خواهیم داشت که این رفتار را می‌توان به مقاومت بالا و ثابت پوشش مرتبط دانست.

¹ Frequency analyzer

جدول ۲ - کدبندی نمونه‌ها

کد نمونه	PS	PS-0.5Zn	PS-1Zn	PS-3Zn
غلظت نانوذرات اکسید روی (گرم بر لیتر)	0	0/5	1	3



شکل ۳ - منحنی ولتاژ - زمان فرایند PEO در غلظت‌های مختلف نانوذرات

جدول ۳ - مقادیر ولتاژ شکست، ولتاژ پایداری و زمان رسیدن به ولتاژ شکست نمونه در غلظت‌های مختلف نانوذرات

کد نمونه	ولتاژ شکست دی الکتریک (V) $\pm 5V$	ولتاژ پایداری (V) $\pm 5V$	زمان رسیدن به ولتاژ شکست (S) $\pm 3S$
PS	110	240	10
PS-0.5Zn	100	225	20
PS-1Zn	105	230	23
PS-3Zn	107	223	27

مقایسه تصاویر FESEM نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO

در داخل و مجاورت تخلخل‌ها انباشته شده‌اند، و میزان انباشتگی آن‌ها با مقادیر بیشتر نانوذرات ZnO در الکترولیت افزایش می‌یابد. جادهی نانوذرات ZnO در پوشش ناشی از بار سطحی منفی آن‌ها است که باعث می‌شود تحت تاثیر میدان الکتریکی قوی حاصل از پتانسیل اعمالی، به سمت آند مهاجرت کنند. نانوذرات ZnO در طی تشکیل لایه اکسیدی

درون ساختار آن جادهی می‌شوند. مکان‌های ترجیحی برای رسوب گذاری نانوذرات، نواقص غنی از کشش مانند میکرو حفرات و ترک‌ها هستند [۱۹]. افزایش غلظت نانوذرات ZnO در الکترولیت منجر به حضور بیشتر آن‌ها در

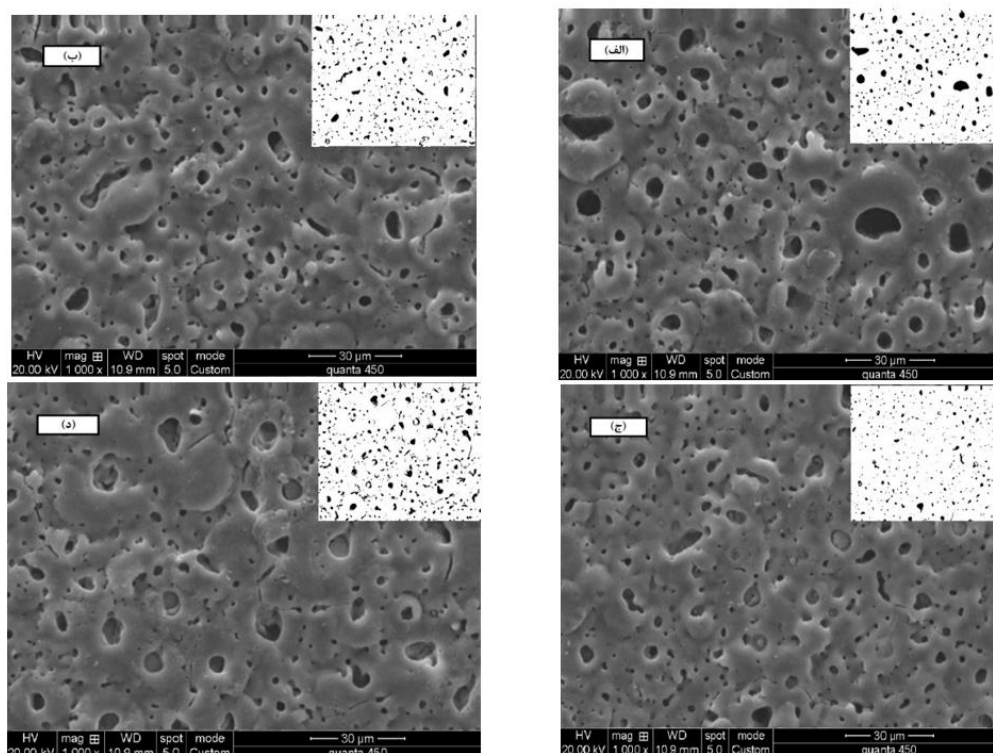
۳-۲- بررسی مورفولوژی و ضخامت پوشش

علاوه بر ترکیب الکترولیت و چگالی جریان اعمالی، حضور نانوذرات نیز بر مورفولوژی پوشش‌های تشکیل شده در اثر فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما تاثیر قابل توجهی دارد [۱۶ و ۱۷]. شکل ۴ مورفولوژی سطح پوشش‌های تشکیل شده در الکترولیت بدون نانوذرات و الکترولیت‌های حاوی نانوذرات با غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهد. در تمام پوشش‌ها، مشخصه اصلی پوشش‌های PEO یعنی میزان تخلخل بالا همراه با میکرو ترک‌های سطحی قابل رویت است [۱۸].

ساختار پوشش می شود. اما با توجه به تصویر مربوط به پوشش تشکیل شده در الکترولیت حاوی ۳ گرم بر لیتر نانوذرات ZnO، ترک هایی در مقیاس بزرگ تر دیده می شود که دلیل بوجود آمدن این ترک ها، ایجاد تنش در سطح پوشش بر اثر افزودن بیش از حد نانوذرات به الکترولیت می باشد.

کاهش تخلخل نسبی و اندازه حفرات در نمونه های پوشش داده شده در الکترولیت حاوی نانوذرات می تواند ناشی از کاهش انرژی تخلیه پلاسما بدلیل حضور نانوذرات ZnO در الکترولیت باشد. پیش تر در منحنی های پاسخ ولتاژ نسبت به زمان دیده شد که این کاهش در تخلخل نسبی منجر به کاهش شدت جرقه زنی و در نتیجه کاهش انرژی تخلیه پلاسما می شود. با توجه به نتایج مطالعات انجام شده توسط شین و همکاران، مقاومت الکتریکی پوشش PEO با جادهی نانوذرات سرامیک خنثی در لایه اکسیدی افزایش می یابد. از این رو با افزایش مقاومت پوشش، چگالی انرژی جرقه ها

کاهش می یابد [۲۰]. علاوه بر این، با توجه به تصاویر FESEM، جادهی نانوذرات ZnO در تخلخل ها و در مجاورت آن ها منجر به انسداد و کاهش تخلخل های سطحی می شود. انسداد منافذ باز روی سطح پوشش توسط نانوذرات ZnO، می تواند دلیلی برای کاهش زبری سطح نمونه ها باشد. نانوذرات اکسید روی در محلول پایه، بار سطحی منفی می گیرند. بنابراین زمانی که در میدان الکتریکی ناشی از اختلاف پتانسیل بین الکترود آند و کاتد قرار می گیرند، به سمت سطح آند و داخل پوشش حرکت می کنند. جدول ۴ متوسط اندازه حفرات سطحی و درصد تخلخل پوشش های PEO تشکیل شده در غلظت های متفاوت نانوذرات ZnO را نشان می دهد. اندازه حفرات بزرگتر و درصد تخلخل بیشتر برای نمونه PS-3Zn به این دلیل است که نرم افزار ترک ها را به عنوان تخلخل شناسایی می کند. درصد تخلخل بسیار پایین تر به همراه اندازه حفرات کوچک تر برای نمونه PS-1Zn کاملاً مشهود است.



شکل ۴ - مورفولوژی سطح نمونه های پوشش داده شده در غلظت های مختلف نانوذرات ZnO (الف: PS، ب: PS-0.5Zn، ج: PS-1Zn و د: PS-3Zn).

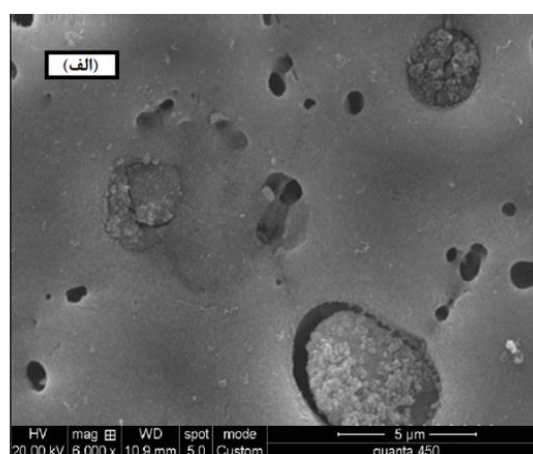
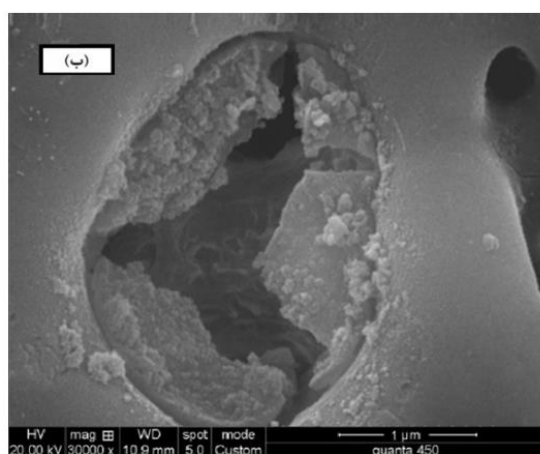
جدول ۴ - درصد تخلخل و متوسط اندازه حفرات پوشش برای غلظت‌های مختلف نانوذرات ZnO

کد نمونه	PS	PS-0.5Zn	PS-1Zn	PS-3Zn
درصد تخلخل (% $\pm$ ۱٪)	6/636	6/169	3/484	6/937
متوسط اندازه حفرات ($\mu\text{m}^2 \pm \mu\text{m}^2$)	1/441	1/032	0/789	1/206

شکل ۵ مورفولوژی سطح پوشش تشکیل شده در الکترولیت حاوی $1 \frac{g}{L}$ نانوذرات ZnO را در بزرگنمایی‌های بالاتر نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است نانوذرات ZnO به خوبی در خلل و فرج‌های پوشش جاده‌ای شده‌اند که منجر به کاهش درصد تخلخل و اندازه حفرات سطح پوشش می‌شوند. بررسی دقیق از مورفولوژی سطح تصاویر FESEM در بزرگنمایی بالاتر نشان می‌دهد که در سطح نمونه‌های تشکیل شده در الکترولیت حاوی ZnO، نانوذرات ZnO محکم به سطح چسبیده و در ساختار پوشش جذب می‌شوند. این ذرات بطور غیر یکنواخت بر روی سطح توزیع شده‌اند، و در مجاورت تخلخل‌ها انباشته شده‌اند و ظاهری خرده^۱ به خود گرفته‌اند.

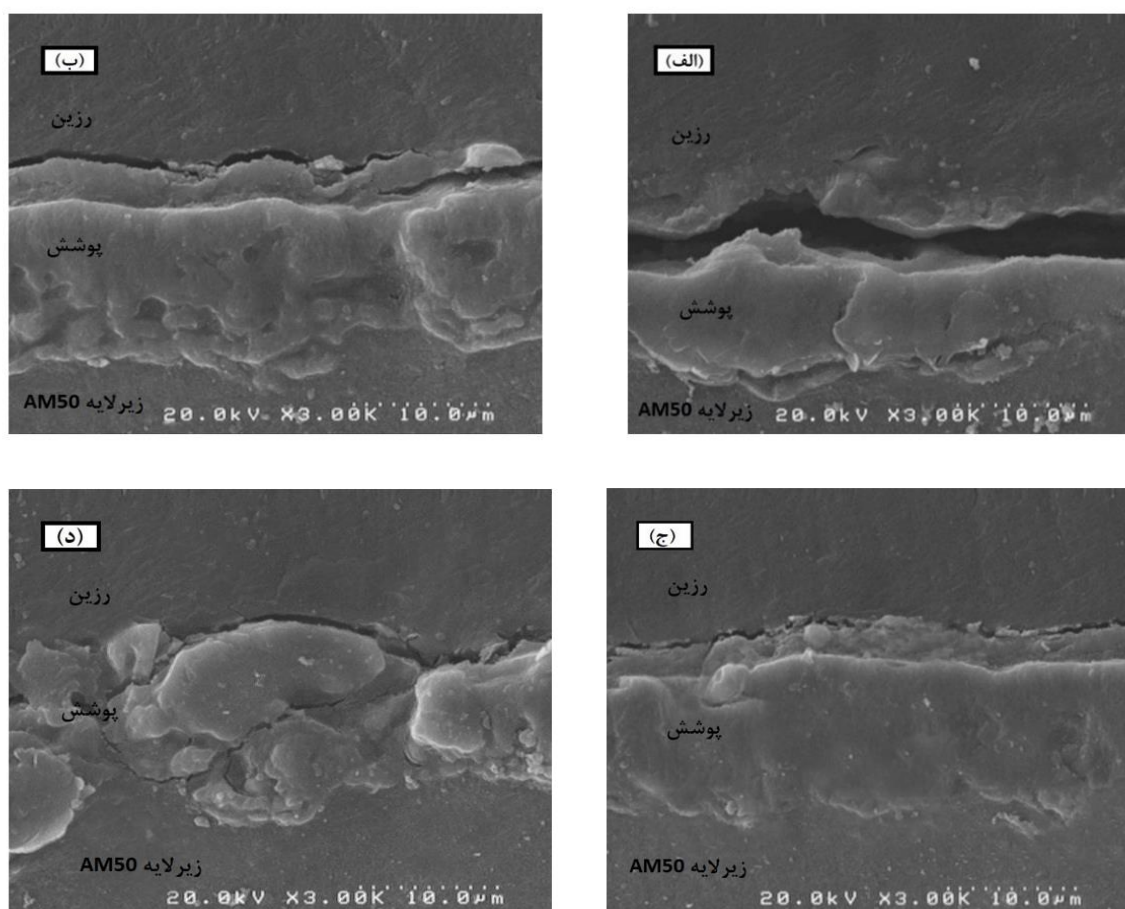
در شکل ۶ و ۷ به ترتیب تصاویر میکروسکوپی و تغییرات

ضخامت سطح مقطع پوشش‌های PEO ایجاد شده در غلظت‌های مختلف نانوذرات ZnO ارائه شده است. باتوجه به این تصاویر می‌توان دریافت که ضخامت پوشش‌های PEO علاوه بر پارامترهای الکتریکی فرایند و ترکیب الکترولیت، به غلظت نانوذرات افزوده شده نیز بستگی دارد. بدین صورت که ضخامت میانگین پوشش از حدود ۱۱ میکرومتر برای نمونه بدون نانوذره به حدود ۱۶ در نمونه حاوی ۳ گرم بر لیتر نانوذره افزایش یافته است. این پدیده را می‌توان به تاثیر نشست نانوذرات اکسیدروی در پوشش و افزایش نرخ رسوب گذاری نسبت داد [۲۱]. باوجود ضخامت بالاتر پوشش نمونه حاوی ۳ گرم بر لیتر نانوذره، وجود ترک در این نمونه می‌تواند منجر به ایجاد اثر منفی روی عملکرد خوردگی و سایشی آن شود.

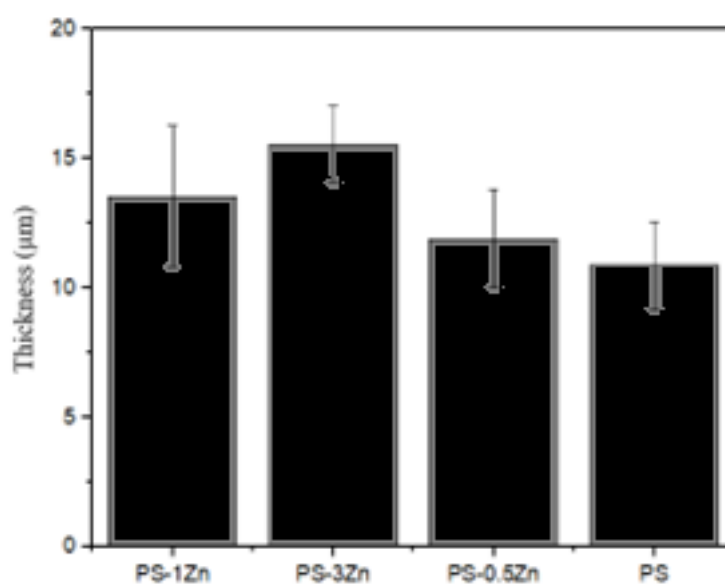


شکل ۵ - مورفولوژی سطح پوشش نمونه PS-1Zn: (الف) بزرگنمایی 6x و (ب) بزرگنمایی 30x

¹ Crumb-like



شکل ۶ - تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف نانوذرات ZnO: (الف) PS، (ب) PS-0.5Zn، (ج) PS-1Zn و (د) PS-3Zn.



شکل ۷ - تغییرات ضخامت پوشش‌های PEO در غلظت‌های مختلف نانوذرات ZnO.

۳-۳- بررسی ترکیب شیمیایی پوشش‌ها

جدول ۵ ترکیب شیمیایی پوشش‌های PEO شکل گرفته در محلول‌های حاوی و عاری از نانوذرات را نشان می‌دهد. در نتیجه حضور یون‌های فسفات و سیلیکات درون الکترولیت حین انجام فرایند یون‌های مذکور وارد پوشش می‌شوند. در واقع در اثر اعمال جریان، یون‌های Mg از زیر لایه آزاد شده و با یون‌های فسفات، سیلیکات و هیدروکسید وارد واکنش می‌شوند و روی سطح پوشش رسوب می‌کنند. همچنین مشخص است که با افزایش میزان غلظت نانوذرات اکسید روی به الکترولیت، میزان Zn در ترکیب پوشش افزایش می‌یابد.

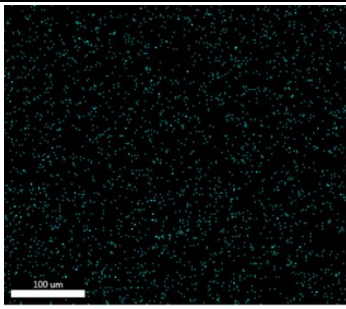
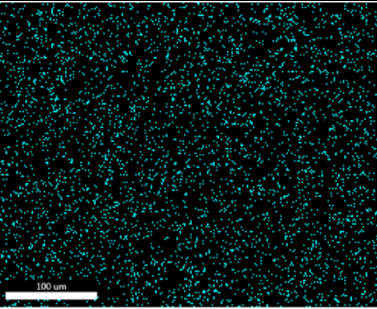
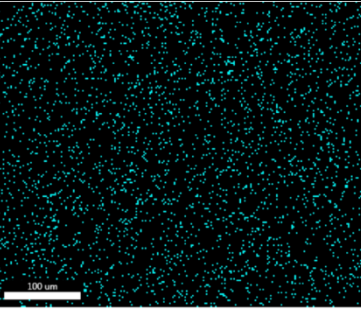
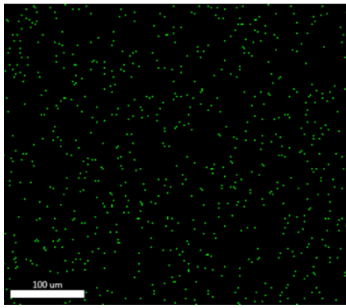
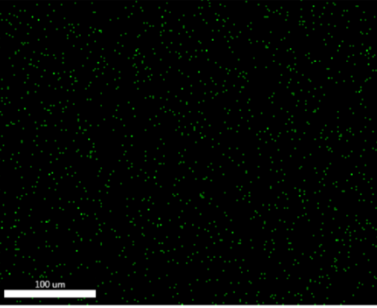
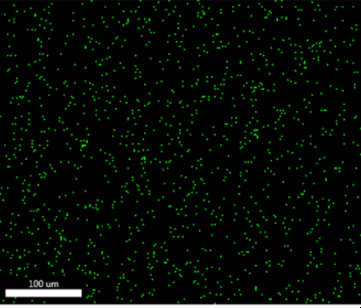
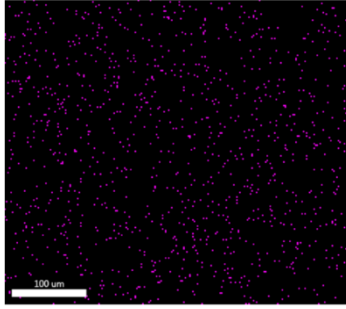
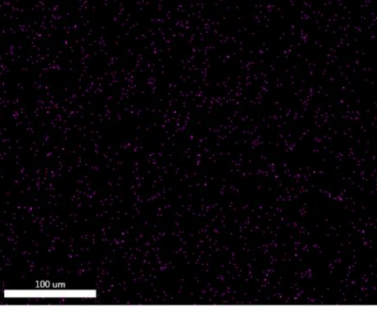
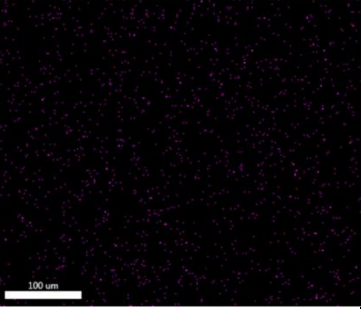
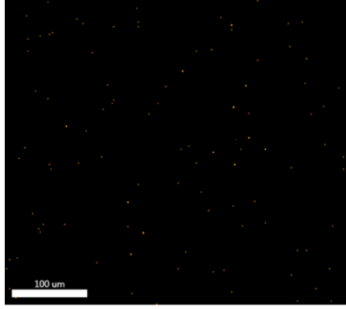
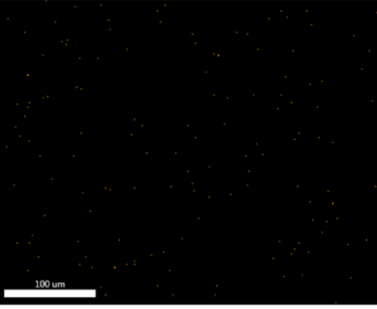
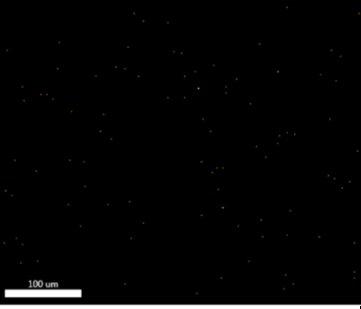
به منظور بررسی بهتر توزیع عناصر در پوشش PEO، نقشه آنالیز عنصری سطح پوشش‌ها در شکل ۸ نمایش داده شده است. در این تصویر مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار نانوذرات ZnO در محلول، تراکم نقاط نشان دهنده عنصر روی بیشتر می‌باشد.

شکل ۹ توزیع عنصری سطح مقطع نمونه PS-3Zn را نشان

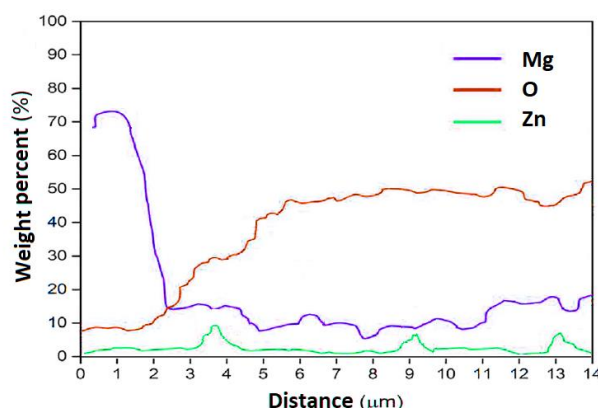
می‌دهد که توسط آنالیز خطی EDS بدست آمده است. مطابق با این آنالیز، ترکیب عنصری در نواحی مختلف سطح مقطع و همچنین پروفیل آن‌ها از لایه داخلی به سمت لایه خارجی قابل شناسایی است. وجود عناصر منیزیم و اکسیژن در پوشش به تشکیل MgO نسبت داده می‌شود. در پروفیل غلظتی روی، سه قله وجود دارد. این قله‌ها که در اطراف نانوذرات ZnO ایجاد شده‌اند، می‌توانند کاملاً نشان دهنده توزیع تصادفی ذرات درون پوشش اکسیدی باشند. از طرف دیگر، همچنین مقدار نسبتاً کمی از عنصر روی در تمام عمق پوشش شناسایی شد که جاده‌ی ZnO را در سراسر ضخامت پوشش اکسیدی تایید می‌کند. علاوه بر این، حضور نانوذرات ZnO در لایه داخلی، بیانگر این است که نانوذرات توزیع شده در محلول الکترولیت در مرحله ابتدایی فرایند PEO در بستر ته نشین شده‌اند که این مساله می‌تواند خواص پوشش را تحت تأثیر قرار دهد. حضور نانوذرات جاده‌ی شده در لایه مانع می‌تواند بر رفتار خوردگی تأثیرگذار باشد که در ادامه توضیح داده خواهد شد.

جدول ۵ - ترکیب شیمیایی پوشش‌های PEO در حضور و عدم حضور نانوذرات ZnO

کد نمونه	Mg (at%)	O (at%)	Si (at%)	P (at%)	Zn (at%)
PS	40. 1	48. 4	4. 1	7. 4	0
PS-0. 5Zn	46. 8	40. 7	4. 0	8. 0	0. 5
PS-1Zn	48. 1	39. 9	4. 4	6. 9	0. 7
PS-3Zn	48. 4	39. 6	3. 6	7. 5	0. 9

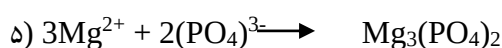
PS-3Zn	PS-1Zn	PS-0.5Zn	
			O
			Si
			P
			Zn

شکل ۸ - نقشه آنالیز عنصری از سطح پوشش‌های PEO تشکیل شده در غلظت‌های مختلف نانوذرات ZnO.



شکل ۹- توزیع عنصری سطح مقطع نمونه PS-3Zn

در طی این فرایند فلز Mg نقش آند را ایفا می کند و در نتیجه انحلال زیرلایه تحت ولتاژ و جریان بالا، منیزیم الکترون های خود را از دست می دهد و به یون های Mg^{2+} تبدیل می شود (واکنش ۱)، درحالی که یون های OH^- از طریق کانال های تخلیه به داخل منطقه تخلیه کشیده می شوند. بنابراین، $Mg(OH)_2$ توسط واکنش ۳ بر روی سطح آند تشکیل می شود. بدلیل انرژی حرارتی بالا حاصل از جرقه ها حین فرایند PEO، مطابق واکنش ۴، $Mg(OH)_2$ توسط فرایند دی هیدراتاسیون می تواند به MgO و H_2O تجزیه شود. از طرف دیگر، Na_3PO_4 در الکترولیت پایه، به یون های Na^+ و $(PO_4)^{3-}$ تجزیه می شود و یون های $(PO_4)^{3-}$ تحت تاثیر میدان الکتریکی قوی، به سمت آند منیزیمی مهاجرت می کنند و طبق واکنش زیر در مجاورت آند با کاتیون های Mg^{2+} واکنش می دهند:

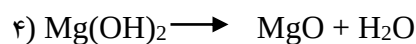
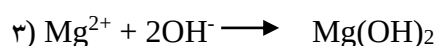
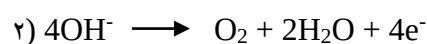
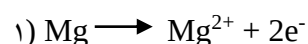


سپس انرژی حرارتی بالا، ترکیبات اکسیدی را در مناطق جرقه زنی سینتر کرده و پوشش رشد می کند. تیزی پیک های پراش نشان می دهد که پوشش PEO تشکیل شده ماهیت کریستالی دارد. اکسیدهای کریستالی بدلیل دما و فشار بالا در کانال های تخلیه ایجاد می شوند [۲۳]. به بیان دیگر نفوذ یون های Mg به سمت خارج و نفوذ یون های موجود در الکترولیت به سمت داخل، موجب شکل گیری فیلم اکسیدی

۳-۴- بررسی ترکیب فازی پوشش ها

به منظور بررسی چگونگی تاثیر نانوذرات ZnO بر فازهای موجود در پوشش های PEO، از آنالیز XRD برای تعیین فازهای تشکیل دهنده آن استفاده شد. شکل ۱۰ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های پوشش داده شده در الکترولیت های حاوی و عاری از نانوذرات اکسید روی را نشان می دهد. ضخامت نازک پوشش ها باعث شد که پیک های مربوط به بستر آلیاژ AM50 منیزیم در تمام الگوهای پراش نمایان شود. براساس الگوهای پراش، ترکیبات MgO و $Mg_3(PO_4)_2$ فازهای عمده ترکیب پوشش را در تمام نمونه ها تشکیل داده اند.

فازهای تشکیل شده در فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلازما وابسته به نوع عناصر آلیاژی زیرلایه فلزی و الکترولیت می باشد. واکنش های کلی که در فرایند PEO برای منیزیم رخ می دهند، به شرح زیر می باشند [۲۲]:



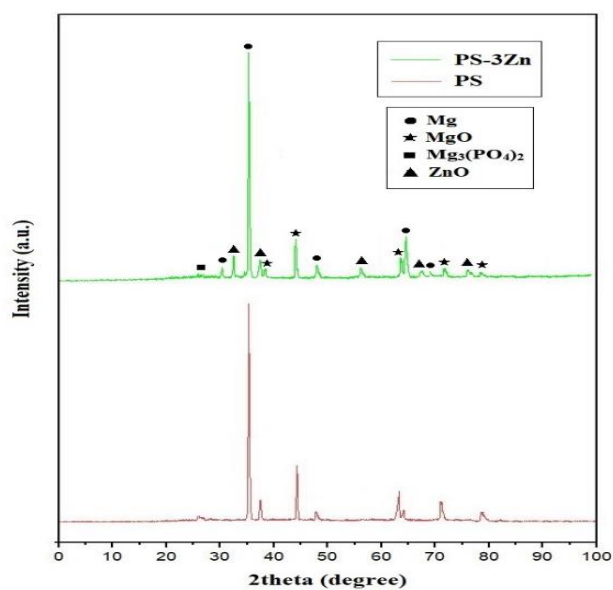
بر روی زیرلایه فلزی می شود و براساس واکنش های فوق، ساختار پوشش شکل می گیرد. برای تبدیل هیدروکسید منیزیم به اکسید آن انرژی بالایی نیاز است که این انرژی توسط جرقه ها تامین می شود. با افزودن نانوذرات ZnO به الکترولیت پایه، پیک های پراش فاز MgO ضعیف می شوند و پیک های فاز ZnO ظاهر می شوند. حضور فاز ZnO در الگوهای پراش نشان می دهد که نانوذرات اکسید روی در حین فرایند PEO با موفقیت درون پوشش های اکسیدی جاده می شده اند. پیک های ZnO می تواند به علت نشست مکانیکی نانوذرات اکسید روی در ساختار پوشش باشد. به بیان دیگر شدت پیک های این فاز نشان می دهد که اغلب نانوذرات به صورت جذب مکانیکی در ساختار پوشش جای می گیرند. در مقایسه با پوشش PEO تشکیل شده روی آلیاژ AM50 در الکترولیت پایه، شدت پیک های MgO و $Mg_3(PO_4)_2$ در نمونه PS-3Zn کاهش می یابد، که نشان دهنده این است که حضور نانوذرات ZnO در الکترولیت بر پیشرفت واکنش های ۱ تا ۴ در سطح آلیاژ AM50 تاثیر می گذارد.

۳-۵- بررسی رفتار خوردگی

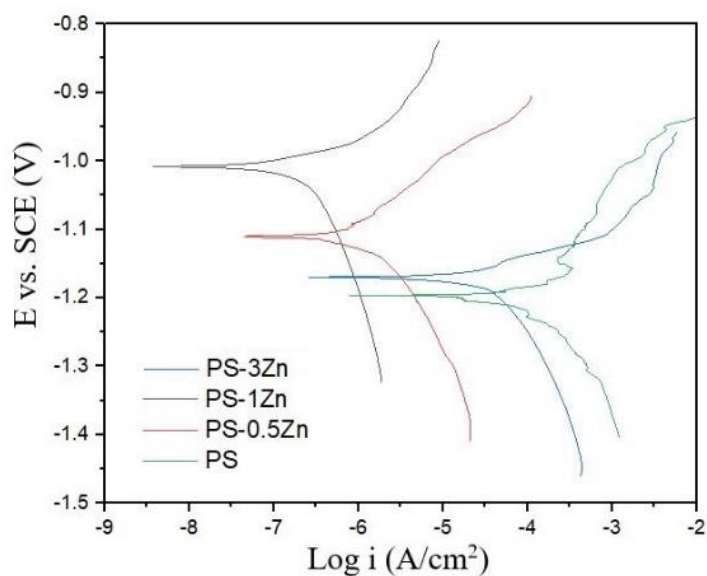
پوشش های سرامیکی تشکیل شده در اثر فرایند PEO از طریق نجیب تر کردن پتانسیل خوردگی، ممانعت از نفوذ یون های خورنده به زیرلایه و کاهش تحرک انتقال بار در فصل مشترک الکترولیت و فلز موجب افزایش مقاومت به خوردگی زیرلایه می شوند [۲۴]. در این بخش با بررسی منحنی های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش های PEO حاوی و عاری از نانوذرات اکسید روی در شکل های ۱۱ و ۱۲، تاثیر افزودن نانوذرات اکسید روی بر عملکرد خوردگی پوشش PEO تشکیل شده بر روی آلیاژ AM50 مطالعه شده است.

همانطور که از شکل ۱۱ مشخص است، با افزودن نانوذرات اکسید روی تا ۱ گرم بر لیتر، منحنی پلاریزاسیون نمونه های پوشش

داده شده در الکترولیت حاوی نانوذرات اکسید روی به سمت پتانسیل های خوردگی مثبت تر و چگالی جریان های کمتر انتقال می یابد. همواره از دو پارامتر فشردگی و ضخامت پوشش به عنوان دو عامل تاثیر گذار بر نرخ خوردگی یاد می شود که باتوجه به بررسی های فازی و مورفولوژیکی، نشست نانوذرات اکسید روی درون ساختار پوشش موجب فشردگی ساختار، پر کردن برخی از حفرات، کاهش میزان تخلخل ها و نهایتا افزایش ضخامت پوشش شده است. این درحالی است که برای پوشش تشکیل شده در الکترولیت حاوی $3 \frac{g}{L}$ نانوذرات اکسید روی وضعیت متفاوت است. همانطور که در تصاویر مربوط به ریزساختار این پوشش مشاهده شد، وجود ترک های ناشی از تنش در سطح این پوشش منجر به افزایش نفوذ الکترولیت خورنده و نتیجتا افزایش میزان خوردگی در این پوشش می شود. بنابراین افزودن نانوذرات اکسید روی تا ۱ گرم بر لیتر، با کاهش نفوذ الکترولیت خورنده و تحرک انتقال بار موجب بهبود عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش ها می شود. چگالی جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب های تافل کاتدی (β_c) و آنودی (β_a) حاصل از منحنی های پلاریزاسیون در جدول ۶ آورده شده است. با توجه به نتایج این جدول تمام پوشش های تشکیل شده از الکترولیت حاوی نانوذرات عملکرد مقاومت به خوردگی به مراتب بهتری نسبت به پوشش عاری از نانوذرات ایجاد کرده اند. بطوری که افزودن نانوذرات اکسید روی، چگالی جریان خوردگی نمونه PS را از $10^{-4} \times 3/96$ آمپر بر سانتی متر مربع به $10^{-6} \times 4/58$ آمپر بر سانتی متر مربع برای نمونه PS-0.5Zn و $10^{-7} \times 6/11$ آمپر بر سانتی متر مربع در نمونه PS-1Zn کاهش داده است که به ترتیب معادل حدود دو و سه مرتبه کاهش در نرخ خوردگی می باشد. پتانسیل خوردگی که معیاری برای تمایل به خورده شدن پوشش است، از $1/19$ - ولت در پوشش عاری از نانوذرات به $1/02$ - ولت در نمونه حاوی ۱ گرم بر لیتر نانوذرات اکسید روی تغییر کرده است. بدیهی است که این تغییر نمایانگر کاهش تمایل به خوردگی می باشد.



شکل ۱۰ - آنالیز فازی پوشش‌های PEO در حضور و عدم حضور نانوذرات ZnO.



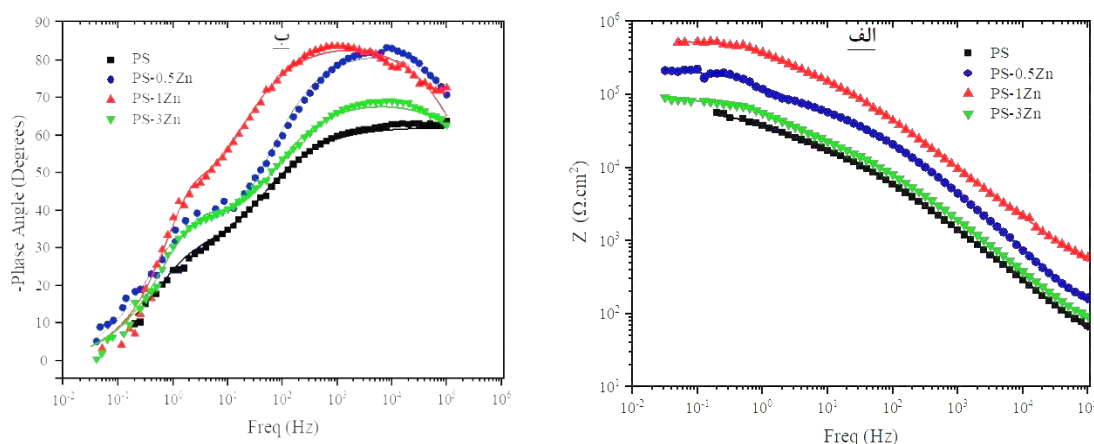
شکل ۱۱ - منحنی‌های پلاریزاسیون برای نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف نانوذرات ZnO.

جدول ۶ - پارامترهای حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون

کد نمونه	چگالی جریان خوردگی (A/cm^2)	پتانسیل خوردگی (V)	شیب تافل کاتدی (V/dec)	شیب تافل آنودی (V/dec)
PS	$3.96E-04$	-1.19	-0.25	0.20
PS-0.5Zn	$4.58E-06$	-1.11	-0.18	0.18
PS-1Zn	$6.11E-07$	-1.02	-0.15	0.56
PS-3Zn	$7.23E-05$	-1.16	-0.85	0.41

جهت دستیابی به اطلاعات تکمیلی پیرامون اثر افزودن نانوذرات ZnO بر روی رفتار خوردگی و مکانیزم آن، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی از نمونه‌ها گرفته شد که نتایج آن توسط منحنی‌های بد در شکل ۱۲ (الف) و منحنی‌های زاویه فاز در شکل ۱۲ (ب) نشان داده شده است. هر دو منحنی بد و زاویه فاز ضمن تایید نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون، بیشترین میزان مقاومت به خوردگی را برای پوشش تشکیل شده در الکترولیت حاوی ۱ گرم بر لیتر نانوذرات اکسید روی نسبت به دیگر نمونه‌ها نشان می‌دهند. فرایندهای مبتنی بر الکتروکاتولیک به ساختار پیچیده لایه اکسیدی پوشش، به صورت متوالی یا موازی انجام می‌شوند. بنابراین با مدل‌سازی طیف امپدانس حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به کمک مدار الکتریکی مناسب و سپس مطابقت دادن نتایج تجربی با مدار معادل و استخراج پارامترها، عملکرد خوردگی پوشش‌ها

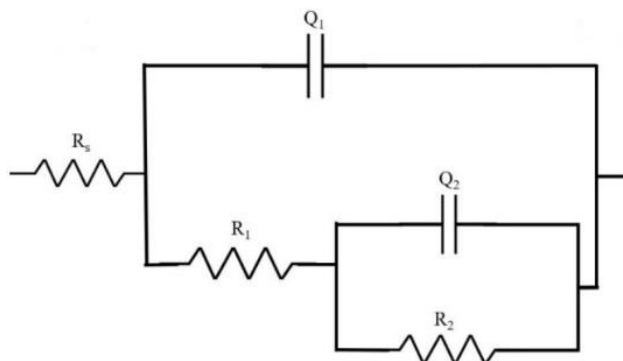
بررسی و توجیه می‌شود. مدار معادل پیشنهادی برای تمام نمونه‌های پوشش داده شده در الکترولیت‌های حاوی و عاری از نانوذرات اکسید روی در شکل ۱۳ نمایش داده شده است. همچنین نتایج آزمون EIS برای این پوشش‌ها توسط این مدار شبیه‌سازی شد و نتایج آن در جدول ۷ آورده شده است. نتایج جدول ۷ این حقیقت را آشکار می‌سازد که با افزودن نانوذرات ZnO به ساختار پوشش، به علت انسداد مسیرهای نفوذ سریع الکترولیت و افزایش ضخامت پوشش، رسیدن الکترولیت خورنده به فصل مشترک لایه فشرده/ زیرلایه با مانع روبه رو می‌شود و بدین ترتیب موجب افزایش میزان مقاومت نهایی پوشش می‌شوند. در مجموع پوشش PS-1Zn به علت نشست نانوذرات و همچنین ضخامت بالاتر نسبت به سایر نمونه‌ها بدون ایجاد ترک، مقاومت بیشتری نسبت به نفوذ الکترولیت مهاجم به سمت زیرلایه دارد و در نتیجه عملکرد خوردگی مطلوب‌تری ارائه می‌دهد.



شکل ۱۲ - الف) نمودار بد و ب) نمودار زاویه فاز برای پوشش‌های PEO تشکیل شده در غلظت‌های مختلف نانوذرات ZnO.

جدول ۷ - مقادیر حاصل از شبیه‌سازی داده‌های آزمون EIS با مدار معادل الکتریکی برای پوشش‌های PEO تشکیل شده در غلظت‌های مختلف نانوذرات ZnO

کد نمونه	$Q_1 (\Omega^{-1} \cdot S^n \cdot cm^{-2})$	n_1	$R_1 (\Omega \cdot cm^2)$	$Q_2 (\Omega^{-1} \cdot S^n \cdot cm^{-2})$	n_2	$R_2 (\Omega \cdot cm^2)$
PS	1.68E-06	0.68	2.32E+04	6.28E-06	0.70	3.73E+04
PS-0.5Zn	8.01E-07	0.76	2.01E+04	5.96E-06	0.71	5.30E+05
PS-1Zn	1.35E-06	0.67	6.69E+04	1.91E-07	0.99	7.27E+05
PS-3Zn	1.62E-06	0.70	1.78E+04	4.36E-06	0.76	9.10E+04



شکل ۱۳ - مدار الکتریکی به کار گرفته شده برای شبیه سازی پوشش های PS، PS-0.5Zn، PS-1Zn و PS-3Zn.

۳-۶- سختی

به منظور ارزیابی سختی پوشش ها از روش سختی سنجی نانو ایندنتیشن استفاده شد. نتایج آزمون های نانو سختی دینامیک در جدول ۸ آورده شده است. بررسی این نتایج مطابق انتظار نشان می دهد سختی سطح تمام پوشش ها در نتیجه ایجاد لایه سرامیکی سخت روی سطح زیرلایه بالاتر از زیرلایه منیزیمی می باشد. از سوی دیگر پوشش های حاوی نانوذرات اکسید روی در مقایسه با پوشش بدون نانوذره سخت تر می باشند. همانطور که از تصاویر مورفولوژی سطحی پوشش ها مشخص است، پوشش های تشکیل شده در الکترولیت حاوی نانوذرات به علت نشست نانوذرات اکسید روی در حفرات سطحی تخلخل کمتری دارد. ضمن اینکه میکروترک های سطحی ناشی از تنش در نمونه پوشش داده شده در الکترولیت حاوی ۳ گرم بر لیتر نانوذرات اکسید روی موجب کاهش اندک میزان سختی در این نمونه نسبت به نمونه حاوی ۱ گرم بر لیتر نانوذرات می شود.

۳-۷- خواص سایشی

آزمون های سایش بر اساس استاندارد ASTM G99 انجام

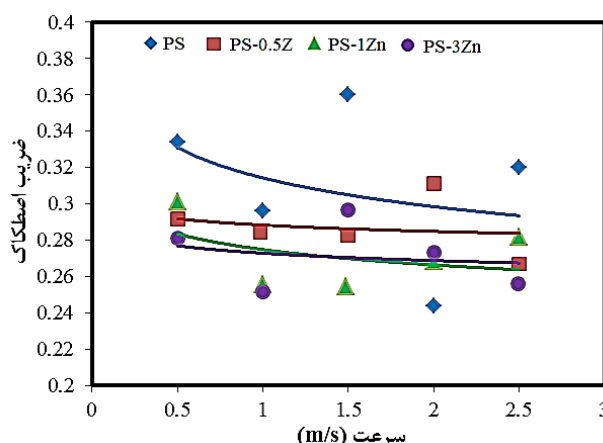
می شود. از این استاندارد به عنوان یک روش آزمایشگاهی برای تعیین میزان سایش مواد به کمک حرکت یک پین بر روی دیسک استفاده می شود. در روش پین روی دیسک، نرخ سایش مواد با استفاده از کاهش وزن یا کاهش حجم نمونه ها محاسبه می شود. همچنین با استفاده از این روش می توان ضریب اصطکاک مواد را نیز بدست آورد.

۳-۷-۱- بررسی اثر سرعت لغزش بر ضریب اصطکاک

در شکل ۱۴ تغییرات ضریب اصطکاک بر حسب سرعت لغزش در نیروی ثابت برای هر ۴ نمونه آورده شده است. همانطور که مشخص است با افزایش سرعت در هر نمونه، ضریب اصطکاک کاهش می یابد اما میزان شدت کاهش آن برای نمونه های مختلف، متفاوت است. در سرعت های لغزش کم، ضریب اصطکاک بالا ممکن است بدلیل مکانیزم سایش خراشان، بین دو سطح نرم و سخت باشد. همچنین در سرعت های پایین، چسبندگی سطوح در حال تماس بیشتر است. در حالت کلی با افزایش سرعت تغییر مکانیزم سایش از سایش خراشی به سایش کندگی را خواهیم داشت [۲۵].

جدول ۸ - سختی نمونه های بدون پوشش، حاوی و عاری از نانوذرات

کد نمونه	Bare	PS	PS-0.5Zn	PS-1Zn	PS-3Zn
سختی (GPa)	1/89±0/0	3/94±0/2	4/81±0/4	5/52±0/5	5/21±0/5



شکل ۱۴ - تغییرات ضریب اصطکاک بر حسب سرعت در نمونه‌های مختلف.

نانوذرات از ۱ به ۳ گرم بر لیتر، نرخ سایش افزایش پیدا می‌کند. در توجیه این مطلب می‌توان به این نکته اشاره کرد که با افزایش بیش از حد غلظت نانوذرات، آن‌ها خود به عنوان ذرات ساینده عمل کرده و موجب افزایش میزان نرخ سایش می‌شوند. از طرفی می‌توان گفت که با افزایش غلظت نانوذرات تا ۱ گرم بر لیتر، بدلیل افزایش در میزان سختی پوشش، مقاومت سایشی پوشش بهبود می‌یابد در حالی که با افزایش بیش از حد غلظت نانوذرات به ۳ گرم بر لیتر، ذرات سخت ZnO خود به عنوان ذرات ساینده به همراه ترک‌های موجود در سطح پوشش، موجب کاهش مقاومت سایشی آن می‌شوند.

بطور کلی می‌توان کاهش مقدار نرخ سایش را با رابطه‌ی زیر توضیح داد؛ حرارت ایجاد شده در اثر اصطکاک، منبع تعیین‌کننده دمای سطوح سایش است. با توجه به اینکه تست سایش در دمای محیط انجام شده است می‌توان نتیجه گرفت که حرارت ناشی از اصطکاک پین بر روی سطح سایش، دمای سطح سایش را تعیین می‌کند. همچنین طبق رابطه (۱) با افزایش سرعت لغزش و همچنین نیروی اعمالی، حرارت ایجاد شده در سطح افزایش می‌یابد.

$$Q = \mu W V \quad (1)$$

در این رابطه Q نرخ حرارت ایجاد شده (ژول بر ثانیه)، μ ضریب اصطکاک، W نیروی اعمالی (نیوتن) و V سرعت لغزش (متر بر ثانیه) است

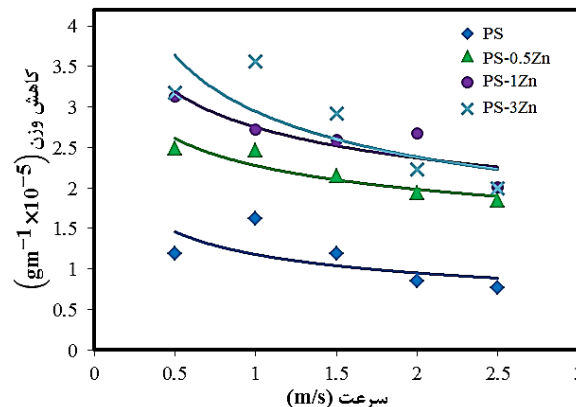
همانطور که در شکل مشخص است در سرعت‌های کمتر از ۱/۵ متر بر ثانیه ضریب اصطکاک نمونه‌ها با افزایش نانوذرات ZnO کاهش می‌یابد ولی در سرعت‌های بالاتر از ۱/۵ متر بر ثانیه زمانی که غلظت نانوذرات از ۱ به ۳ گرم بر لیتر، افزایش در میزان ضریب اصطکاک را شاهد هستیم.

گاربودی و استرافلینی رفتار سایشی آلیاژ AM60 منیزیم را بررسی کردند [۲۶]. نتایج نشان داد، در ابتدای لغزش ضریب اصطکاک به دلیل تماس سطوح که منجر به نرم شدن Mg می‌شود، بالا می‌باشد. با گذشت زمان ضریب اصطکاک کاهش یافته و به یک میزان پایدار می‌رسد.

۳-۲-۲- بررسی اثر سرعت بر نرخ سایش

در شکل ۱۵ تغییرات نرخ سایش بر حسب سرعت در نمونه‌های پوشش داده شده در الکترولیت حاوی نانوذرات ZnO و همچنین نمونه پوشش داده شده بدون نانوذرات آورده شده است.

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود در تمام نمونه‌ها، نرخ سایش با افزایش سرعت کاهش می‌یابد. در سرعت‌های لغزش کم، نرخ سایش بالا ممکن است بدلیل مکانیزم سایش خراشی بین دو سطح نرم و سخت باشد. در سرعت‌های لغزش بالاتر، بدلیل افزایش دمای تماس دو سطح در حال سایش، چسبندگی سطوح کاهش یافته و در نتیجه نرخ سایش کاهش می‌یابد. مشاهده می‌شود که دامنه تغییرات نرخ سایش با افزایش سرعت، در نمونه‌های عاری از نانوذرات و نمونه‌های با غلظت کم نانوذرات خیلی کمتر است. همچنین در سرعت‌های بالاتر از ۱/۵ متر بر ثانیه و با افزایش میزان



شکل ۱۵ - تغییرات نرخ سایش بر حسب سرعت در نمونه‌های مختلف.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش مشخصه یابی، رفتار خوردگی و خواص سایشی پوشش ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما (PEO) روی آلیاژ منیزیم AM50 تحت اثر افزودن نانوذرات سنتز شده ZnO بررسی شد. با افزودن نانوذرات ZnO به ساختار پوشش، به علت انسداد مسیرهای نفوذ سریع الکترولیت و افزایش ضخامت پوشش، رسیدن الکترولیت خورنده به فصل مشترک لایه فشرده/ زیرلایه با مانع روبه رو می‌شود و بدین ترتیب موجب افزایش میزان مقاومت نهایی پوشش می‌شوند. در مجموع پوشش PS-1Zn به علت نشست نانوذرات و همچنین ضخامت بالاتر نسبت به سایر نمونه‌ها بدون ایجاد ترک، مقاومت بیشتری نسبت به نفوذ الکترولیت مهاجم به سمت زیرلایه دارد و در نتیجه عملکرد خوردگی مطلوب‌تری ارائه می‌دهد. پوشش‌های تشکیل شده در الکترولیت حاوی نانوذرات به علت نشست نانوذرات اکسید روی در حفرات سطحی سختی بالاتری دارند. ضمن اینکه میکروتَرَک‌های سطحی ناشی از تنش در نمونه پوشش داده شده در الکترولیت حاوی ۳ گرم بر لیتر نانوذرات اکسید روی موجب کاهش اندک میزان سختی در این نمونه نسبت به نمونه حاوی ۱ گرم بر لیتر نانوذرات می‌شود. تفاوت در مقدار ضریب اصطکاک نمونه‌های پوشش داده شده در الکترولیت حاوی نانوذرات ZnO را می‌توان به تفاوت در مورفولوژی سطح و میزان تخلخل‌ها ناشی از غلظت‌های مختلف نانوذرات مرتبط دانست. اما دلیل افزایش ضریب اصطکاک برای پوشش حاوی ۳ گرم بر لیتر نانوذرات اکسید روی را می‌توان به ناهمواری‌های سطحی بیشتر در این پوشش و همچنین ترک‌های موجود در سطح این پوشش نسبت داد. دامنه تغییرات نرخ سایش با افزایش سرعت، در نمونه‌های عاری از نانوذرات و نمونه‌های با غلظت کم نانوذرات خیلی کمتر است. در سرعت‌های بالاتر از ۱/۵ متر بر ثانیه و با افزایش غلظت نانوذرات تا ۱ گرم بر لیتر، بدلیل افزایش در میزان سختی پوشش، مقاومت سایشی پوشش بهبود می‌یابد در حالی که با افزایش بیش از حد غلظت نانوذرات به ۳ گرم بر لیتر، ذرات سخت ZnO خود به عنوان ذرات ساینده به همراه ترک‌های موجود در سطح پوشش، موجب کاهش مقاومت سایشی آن می‌شوند.

تقدیر و تشکر

از حمایت‌های معنوی و مالی دانشگاه تهران و پژوهشگاه رنگ صمیمانه تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

- [1] M. Gupta and N. M. L. Sharon, Magnesium, Magnesium alloys, and magnesium composites, John Wiley & Sons, 2011.
- [2] Arrabal, R., et al., AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles, Applied Surface Science, Vol. 254, 2008, Pp. 6937-6942.

- [3] Sun, M., et al., Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy, *Corrosion Science*, Vol. 111, 2016, Pp. 753-769.
- [4] Gao, Y., A. Yerokhin, and A. Matthews, Effect of current mode on PEO treatment of magnesium in Ca-and P-containing electrolyte and resulting coatings. *Applied Surface Science*, Vol. 316, 2014, Pp. 558-567.
- [5] Farhadi, S., et al., Corrosion and wettability of PEO coatings on magnesium by addition of potassium stearate, *Journal of Magnesium and Alloys*, Vol. 5, 2017, Pp. 210-216.
- [6] Song, X., et al., The effect of pulse frequency on the electrochemical properties of micro arc oxidation coatings formed on magnesium alloy, *Journal of Magnesium and Alloys*, Vol. 1, 2013, Pp. 318-322.
- [7] M. Roknian, A. Fattah-alhosseini, S. O. Gashti, M. K. Keshavarz, Study of the effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on pure titanium substrate: microstructural analysis, antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution, *J. Alloys Compd.*, Vol. 740, 2018, Pp. 330-345.
- [8] M. Vakili-Azghandi, A. Fattah-alhosseini, M. K. Keshavarz, Effects of Al₂O₃ nano-particles on corrosion performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on 6061 aluminum alloy, *J. Mater. Eng. Perform*, Vol. 25, 2016, Pp. 5302-5313.
- [9] M. Mohedano, C. Blawert, M. L. Zheludkevich, Silicate-based Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings with incorporated CeO₂ particles on AM50 magnesium alloy, Vol. 86, 2015, Pp. 735-744.
- [10] W. Li, M. Tang, L. Zhu, H. Liu, Formation of microarc oxidation coatings on magnesium alloy with photocatalytic performance, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 258, 2012, Pp. 10017-10021.
- [11] Mehrnaz Gharagozlou, Zahra Baradaran, R. Bayati, A green chemical method for synthesis of ZnO nanoparticles from solid-state decomposition of Schiff-bases derived from amino acid alanine complexes, *Ceramics International*, Vol. 41, 2015, Pp. 8382-8387.
- [12] R. Zhang, S. Zhang, J. Xiang, L. Zhang, Y. Zhang, and S. Guo, Influence of Sodium Silicate Concentration on Properties of Micro Arc Oxidation Coatings Formed on AZ91HP Magnesium Alloys, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, 2012, Pp. 5072-5079.
- [13] A. Ghasemi, V. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, and K. Kainer, The Role of Anions in the Formation and Corrosion Resistance of the Plasma Electrolytic Oxidation Coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, 2010, Pp. 1469-1478.
- [14] A. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. Dowey, Plasma Electrolysis for Surface Engineering, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, 1999, Pp. 73-93.
- [15] S. Sarbishei, M. A. F. Sani, and M. R. Mohammadi, Effects of Alumina Nanoparticles Concentration on Microstructure and Corrosion Behavior of Coatings Formed on Titanium Substrate via PEO Process, *Ceramics International*, Vol. 42, 2016, Pp. 8789-8797.
- [16] P. B. Srinivasan, J. Liang, C. Blawert, M. Störmer, and W. Dietzel, Effect of Current Density on the Microstructure and Corrosion Behaviour of Plasma Electrolytic Oxidation Treated AM50 Magnesium Alloy, *Applied Surface Science*, Vol. 255, 2009, Pp. 4212-4218.
- [17] W. Kai, K. Bon-Heun, L. Chan-Gyu, K. Young-Joo, L. Sung-Hun, and B. Eungsun, Effects of Electrolytes Variation on Formation of Oxide Layers of 6061 Al Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 19, 2009, Pp. 866-870.
- [18] S. Stojadinović, R. Vasilic, M. Petković, B. Kasalica, I. Belča, A. Žekić, et al., Characterization of the Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium in Sodium Metasilicate, *Applied Surface Science*, Vol. 265, 2013, Pp. 226-233.
- [19] X. Lu, M. Mohedano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K.U. Kainer, M.L. Zheludkevich, Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions—a review, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 307, 2016, Pp. 1165-1182.
- [20] K.R. Shin, Y.G. Ko, D.H. Shin, Influence of zirconia on biomimetic apatite formation in pure titanium coated via plasma electrolytic oxidation, *Mater. Lett.*, Vol. 64, 2010, Pp. 2714-2717.
- [21] Y. Wang, D. Wei, J. Yu, and S. Di, Effects of Al₂O₃ Nano-additive on Performance of Micro-arc Oxidation Coatings Formed on AZ91D Mg Alloy, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 30, 2014, Pp. 984-990.
- [22] L.O. Snizhko, A. Yerokhin, N.L. Gurevina, D.O. Misnyankin, A.V. Ciba, A. Matthews, Voltastatic studies of magnesium anodising in alkaline solutions, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 205,

- [23] Z. Shahri, S.R. Allahkaram, R. Soltani, H. Jafari, Study on corrosion behavior of nano-structured coatings developed on biodegradable as cast Mg-Zn-Ca alloy by plasma electrolyte oxidation, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 347, 2018, Pp. 225-234.
- [24] A. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, and A. Matthews, Characterization of Oxide Films Produced by Plasma Electrolytic Oxidation of a Ti-6Al-4V Alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 130, 2000, Pp. 195-206.
- [25] . حاوی قلع " پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، AZ91۱۳۹۰ معین درباری، سینا، "خواص خزشی و سایشی آلیاژ
- [26] G. Straffelini, E. Gariboldi, Sliding behavior of hard and self-lubricating PVD coating against a Mg-alloy, *Wear*, Vol. 263, 2007, Pp. 1341-1346.

