

بررسی اثر زمان انجام فرایند بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی ایجادشده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) روی تیتانیوم خالص

مریم مولایی^۱، آرش فتاح‌الحسینی^{۲*}، سیدامید گشتی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان

^۲ دانشیار، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان

^۳ دکتری، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان

* نویسنده مسئول: a.fattah@basu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۵/۲۶

چکیده

در این مطالعه اثر زمان انجام فرایند پوشش‌دهی بر ریزساختار سطح و رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) روی زیرلایه تیتانیوم خالص بررسی شد. فرایندهای پوشش‌دهی در حمام پایه آلومیناتی و در شرایط یکسان ولتاژ ثابت ۴۲۰ ولت و در سه زمان مختلف ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ ثانیه انجام شدند. با مطالعه ریزساختار سطح پوشش‌ها مشخص شد که پوشش تشکیل شده در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه دارای ساختاری متراکم‌تر و یکنواخت‌تر همراه با حفرات سطحی ریزتر و تخلخل کم‌تری بود. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش حاصل نشان داد که این پوشش از فازهای اکسیدی تیتانیوم (روتیل و آاناتاز) و $TiAl_2O_3$ تشکیل شده بود. هم‌چنین بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها توسط آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول خورنده کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی نشان داد که پوشش تشکیل شده در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه دارای نجیب‌ترین پتانسیل خوردگی و کم‌ترین چگالی جریان خوردگی و در نتیجه بهترین مقاومت به خوردگی بود.

کلمات کلیدی: تیتانیوم، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO)، حمام پوشش‌دهی آلومیناتی، روتیل، آاناتاز، خوردگی؛

Investigation the Effect of Process Time on Microstructure and Corrosion Behavior of Ceramic Coatings Fabricated by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) on Pure Titanium

M. Molaie¹, A. Fattah-Alhosseini^{2*}, S. O. Gashti³

¹ MSc Student, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

² Associate Professor, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

³ Ph. D, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

* Corresponding Author: a.fattah@basu.ac.ir

Submission: 2017, 03, 13 Acceptance: 2017, 08, 17

Abstract

In this study, the effect of processing time on microstructure and corrosion behavior of coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) on pure titanium substrate was investigated. All PEO processes were performed in aluminate based electrolyte and under constant applied voltage (420 V) and at three times (180, 240 and 300 s). By studying the surface morphology of coatings, it was found that the coating formed at 180 s had the most compact and uniform structure with smallest micropores and the least porosity. The XRD pattern of this coating showed that the coating is composed of rutile, anatase and TiAl_2O_5 phases. Also, studying the corrosion behavior of coatings with potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests in 3.5 wt.% NaCl solution proved that the coating formed at 180 s exhibited the most noble corrosion potential, the lowest corrosion current density and the most polarization resistance and so the best corrosion resistance among all samples.

Keywords: Titanium, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), Aluminate electrolyte, Rutile, Anatase, Corrosion;

۱- مقدمه

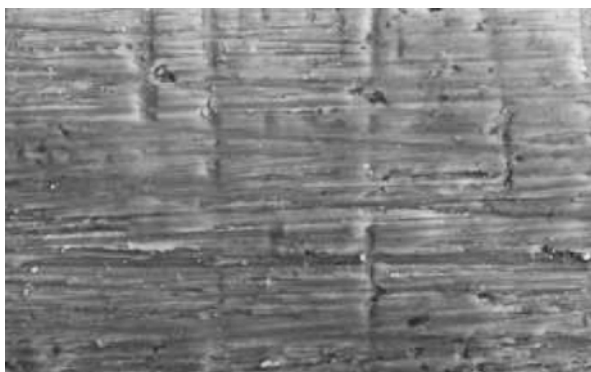
تیتانیوم و آلیاژهای آن به دلیل داشتن خواص عالی هم‌چون نسبت استحکام به وزن بالا، چگالی نسبتاً پایین، مقاومت به خوردگی خوب، نقطه ذوب بالا و رفتار مکانیکی و زیست‌سازگاری خوب [۲۹]، کاربردهای وسیعی در صنایع هوافضا، شیمیایی، زیست پزشکی، انرژی و دریایی دارند [۳، ۴]. علاوه بر این، تشکیل یک لایه اکسیدی سطحی و پایدار روی تیتانیوم و آلیاژهای آن در هنگام قرارگیری در معرض هوا یا رطوبت، توانایی حفاظتی خاصی در برابر اکسیداسیون و خوردگی به آن‌ها می‌بخشد. با این حال، ضخامت کم این لایه (۵ تا ۷۰ آنگستروم) منجر به تخریب سریع آن در محیط‌هایی مانند اسیدهای سولفوریک، هیدروکلریک و فسفریک می‌شود [۵، ۶]. از طرفی، مقاومت به سایش کم، سختی کم و ضریب اصطکاک بالا از جمله مواردی هستند که کاربردهای تریبولوژیکی تیتانیوم و آلیاژهای آن را محدود کرده است [۷]. روش‌های متعددی جهت پوشش‌دهی تیتانیوم و آلیاژهای آن وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به رسوب فیزیکی و شیمیایی بخار، فرایندهای نفوذی، پاشش پلاسما، عملیات اشعه لیزر و نیتروژن‌دهی اشاره نمود. این روش‌ها با تشکیل پوشش‌هایی سخت باعث بهبود خواص مواد می‌شوند [۸]. با این حال اکثر این روش‌ها گران قیمت و وقت‌گیر هستند و ممکن است چسبندگی مطلوبی ایجاد نکنند [۹]. بنابراین فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی^۱ که از روش آندایزینگ مرسوم مشتق شده است و باعث تشکیل پوشش‌های سرامیکی اکسیدی می‌شود در سال‌های اخیر ابداع شد. در این روش پوشش‌هایی با ضخامتی معمولاً در حدود ۱۰ تا ۱۰۰ میکرون روی سطح فلزات سبکی چون تیتانیوم، آلومینیوم، منیزیم و زیرکونیم تشکیل می‌شوند و خواص مکانیکی و مقاومت به سایش و خوردگی آن‌ها را بهبود می‌بخشند [۱۰، ۱۱]. این روش معمولاً به وسیله پدیده تخلیه الکتریکی (جرقه‌های گذرا، ریز و با عمر کوتاه) روی سطح نمونه (آند) به دلیل اعمال ولتاژهای بالا (بالتر از ولتاژ شکست) همراه با تحول گازی شناخته می‌شود [۱۲، ۱۳].

فرایند PEO اغلب در محلول‌های آبی قلیایی ضعیف و سازگار با محیط‌زیست متشکل از اجزای سیلیکات، فسفات و آلومینات انجام می‌شود [۱۴]. پوشش‌های PEO از اکسیدهای زیرلایه و اکسیدهای پیچیده اجزای حمام پوشش‌دهی تشکیل می‌شوند [۱۵]. عوامل متعددی مانند عوامل فرایند (ولتاژ، فرکانس، چرخه کاری و زمان اکسیداسیون) و مشخصه‌های زیرلایه و حمام پوشش‌دهی (ترکیب شیمیایی، غلظت و دما) وجود دارند که خواص پوشش‌های PEO را تحت تاثیر قرار می‌دهند [۱۶]. در این مطالعه، اثر زمان انجام فرایند پوشش‌دهی بر ریزساختار سطح و رفتار خوردگی پوشش‌های تشکیل شده روی زیرلایه تیتانیوم خالص در حمام پوشش‌دهی پایه آلومیناتی، تحت شرایط ولتاژ ثابت و در سه زمان مختلف بررسی شد.

۲- روش تحقیق

نمونه‌های تیتانیوم خالص (با خلوص ۹۹/۸ درصد وزنی) مربع شکل با ضلع ۲۰ میلی‌متر و ضخامت ۲ میلی‌متر به‌عنوان ماده زیرلایه در فرایندهای پوشش‌دهی استفاده شدند.

قبل از انجام هر فرایند پوشش‌دهی، سطح و لبه نمونه‌ها با سمپادهایی از شماره ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ صیقل داده شدند و پس از آن با آب مقطر شست‌وشو و با جریان هوای سرد خشک شدند. از حمام پوشش‌دهی پایه آلومیناتی حاوی ۱۰ گرم برلیتر نمک آلومینات سدیم (NaAlO_2)، ۴ گرم برلیتر نمک هیدروکسید پتاسیم (KOH) (به‌عنوان افزودنی) و ۰/۵ گرم برلیتر نمک فلئورید سدیم (NaF) (به‌عنوان عاملی برای افزایش هدایت الکتریکی حمام پوشش‌دهی) جهت انجام فرایند استفاده شد. فرایندها با استفاده از دستگاه پوشش‌دهی مدل PM700/7 PRC (IPS) با منبع تغذیه جریان مستقیم و در شرایط یکسان ولتاژ ثابت ۴۲۰ ولت و در سه زمان مختلف ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ ثانیه انجام شدند. در مراحل اولیه فرایند PEO با افزایش تدریجی ولتاژ اعمالی (تا ۴۲۰ ولت) در طی ۲۰ ثانیه، جریان به سرعت افزایش یافت و اکسیداسیون و تحول گازی شدیدی در حمام‌های پوشش‌دهی اتفاق افتاد. در این فرایندها نمونه تیتانیوم به‌عنوان آند و محفظه‌ای از جنس فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ کم‌کربن به‌عنوان کاتد استفاده شد. ریزساختار سطحی پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل JEOL JSM-840A بررسی شد. اندازه ریزحفرات سطحی و ضخامت پوشش‌ها با استفاده از نرم‌افزار Digimizer محاسبه شد. هم‌چنین از نرم‌افزار MIP جهت محاسبه درصد تخلخل پوشش‌ها استفاده شد. ترکیب فازی پوشش به وسیله تجزیه و تحلیل پراش پرتو ایکس و با استفاده از دستگاه پراش سنچ مدل APD 2000 و به وسیله اشعه $\text{Cu K}\alpha$ در زاویه ۲۰ تا ۱۰۰ درجه مورد مطالعه قرار گرفت. رفتار خوردگی نمونه‌های تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش‌های مختلف نیز با استفاده از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول خورنده کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی در دمای اتاق و با استفاده از دستگاه $\mu\text{Autolab Type III/FRA2}$ بررسی شد. این آزمون‌ها در سل تخت سه الکترودی انجام شدند. در این سل، از نمونه مورد آزمایش با سطح غوطه‌وری ۰/۴ سانتی‌متر مربع به‌عنوان الکترود کار، میله پلاتینی به‌عنوان الکترود کمکی و سیم نقره در محلول اشباع کلرید نقره (اشباع در محلول ۳ مولار کلرید پتاسیم) به‌عنوان الکترود مرجع استفاده شد. از نرم‌افزار NOVA 1.11 جهت استخراج داده‌های حاصل از منحنی‌ها و مدل‌سازی منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. قبل از انجام آزمون‌های خوردگی، به‌منظور دستیابی به پایداری و اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز، نمونه‌ها به مدت ۱۸۰۰ ثانیه در محلول خورنده مورد



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از زیرلایه تیتانیوم خالص بدون پوشش.

شکل ۲ ریزساختار سطحی پوشش‌های تشکیل شده در زمان‌های متفاوت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به دلیل تشکیل ریزجرقه‌ها روی سطح زیرلایه در حین انجام فرایند، تمامی نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های متفاوت نسبت به نمونه بدون پوشش دارای سطح غیریکنواخت و متخلخل همراه با حفرات بودند. اندازه میانگین ریزحفرات سطحی و درصد تخلخل محاسبه شده با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصویری پوشش‌های متفاوت در جدول ۱ آورده شده است. افزایش زمان انجام فرایند، عموماً منجر به ایجاد ریزتخلیه‌های شدیدتر و بزرگتر و با فواصل بیشتر و در نتیجه درشت شدن ساختار سطح پوشش به واسطه تشکیل حفرات نسبتاً بزرگ می‌شود [۲۱]. بنابراین با توجه به داده‌های ارائه شده در جدول ۱ مشخص شد که افزایش زمان انجام فرایند از ۱۸۰ تا ۳۰۰ ثانیه منجر به درشت شدن ساختار سطح و افزایش اندازه ریزحفرات شد. با این حال، با توجه به افزایش اندازه و کاهش تعداد ریزحفرات به دلیل کاهش فشار در کانال‌های تخلیه در حین انجام فرایند [۲۲] با افزایش زمان، درصد تخلخل سطحی ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. بنابراین مشخص شد که ریزساختار سطحی پوشش تشکیل شده در زمان ۱۸۰ ثانیه کم‌ترین اندازه ریزحفرات سطحی، کم‌ترین درصد تخلخل و بیش‌ترین یکنواختی و تراکم را داشت. در اصل افزایش اندازه حفرات در اثر افزایش زمان انجام فرایند پوشش‌دهی، به دلیل اعمال جریان الکتریکی کم‌تر در نتیجه پایداری دی‌الکتریک بود [۲۲]. هم‌چنین با افزایش زمان انجام فرایند از ۱۸۰ تا ۳۰۰ ثانیه، ضخامت پوشش حاصل افزایش یافت (جدول ۱).

۳-۳- ترکیب فازی پوشش

دو گروه حمام پوشش‌دهی در فرایندهای PEO استفاده می‌شود. گروه اول به وسیله مشارکت اکسیژن در پوشش منجر به تشکیل اکسیدهای فلزی می‌شود و گروه دوم شامل اجزای آنیونی است که عناصر دیگری (به جز اکسیژن) را در پوشش وارد می‌کند [۹].

نظر غوطه‌ور شدند. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در فرکانسی در محدوده ۱۰۰۰۰۰ تا ۰/۰۱ هرتز و دامنه ± 10 میلی‌ولت انجام شد. هم‌چنین با اعمال پتانسیل ۲۵۰- میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز تا پتانسیل ۵۰۰ میلی‌ولت، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه بر روی نمونه‌ها صورت گرفت. تمامی آزمون‌ها حداقل سه بار تکرار شده‌اند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- رشد پوشش‌ها

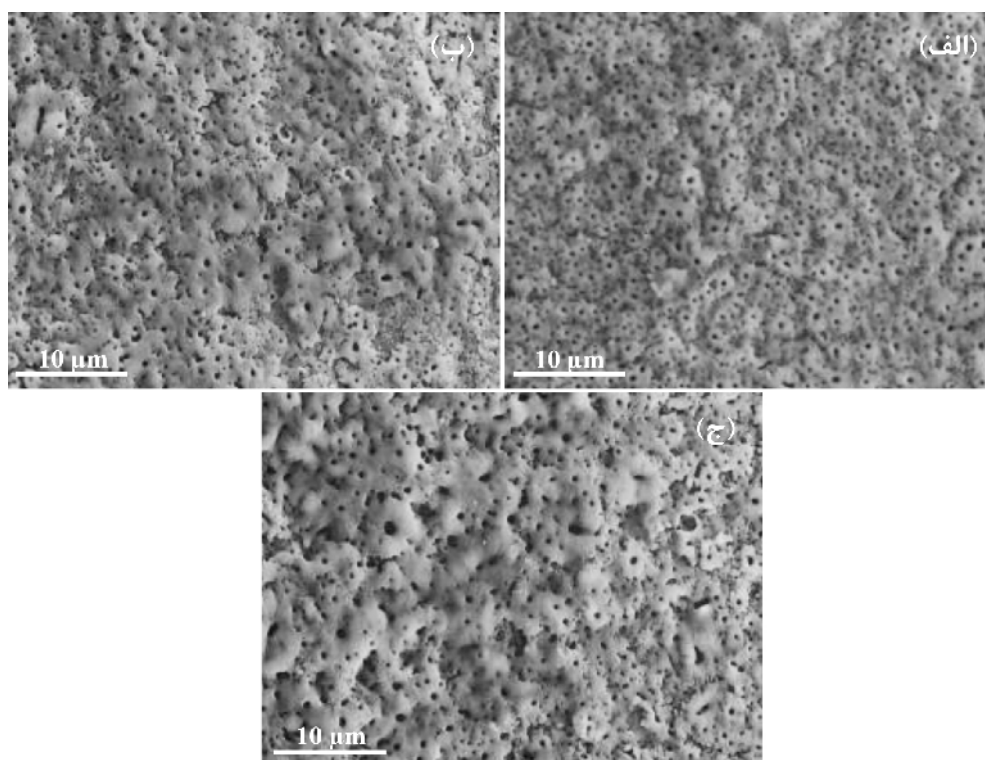
هنگامی که ولتاژ اعمالی به ولتاژ بحرانی (ولتاژ شکست) رسید، شکست دی‌الکتریک در نقاط ضعیفی روی سطح هم‌چون ریز ترک‌ها یا یون‌های ناخالصی اتفاق افتاد [۱۷]. سپس با دست‌یابی به ولتاژ شکست لایه اکسیدی، پدیده جرقه‌زنی روی سطح نمونه تیتانیوم اتفاق افتاد و جریان به آرامی کاهش یافت. در این مرحله تعداد زیادی جرقه ریز، سفید رنگ و با عمر کوتاه روی سطح نمونه ایجاد شد. درواقع هنگامی که اکسیژن کافی به شکل ترکیبات اکسیژن جذب می‌شود، تخلیه جرقه که به عنوان یک پدیده احتراقی و یک واکنش گرمازا شامل یک عامل اکسیدی شناخته می‌شود، آغاز می‌شود [۱۸]. جرقه‌ها می‌توانند دما و فشار موضعی کانال‌های تخلیه را به ترتیب از ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ درجه کلوین و ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ مگاپاسکال تغییر دهند و بنابراین منجر به فوران مواد مذاب از کانال‌های تخلیه و تشکیل حفراتی به شکل دهانه آتشفشان بر روی سطح پوشش شوند [۱۹، ۲۰]. با گذشت زمان، شدت و اندازه جرقه‌ها افزایش یافت درحالی‌که تعداد آن‌ها کاهش پیدا کرد. هم‌چنین رنگ آن‌ها به تدریج به زرد و سپس نارنجی تبدیل شد. از آن‌جا که ترکیب حمام پوشش‌دهی و دیگر شرایط به جز زمان پوشش‌دهی در سه فرایند انجام شده یکسان بود، مشخصه‌های جرقه‌ها مانند نشر نور و صدا، تعداد، اندازه، شدت و یکنواختی آن‌ها تا مدت زمان ۱۸۰ ثانیه مشابه بود. با افزایش زمان انجام فرایند تا ۲۴۰ و ۳۰۰ ثانیه، اندازه جرقه‌ها بزرگ‌تر و شدت آن‌ها بیش‌تر شد. مشخصه جرقه‌ها بر ریزساختار سطوح، اندازه و میزان یکنواختی ریزحفرات و خواص خوردگی پوشش‌های تشکیل شده در زمان‌های مختلف اثر گذاشت.

۳-۲- ریزساختار سطح

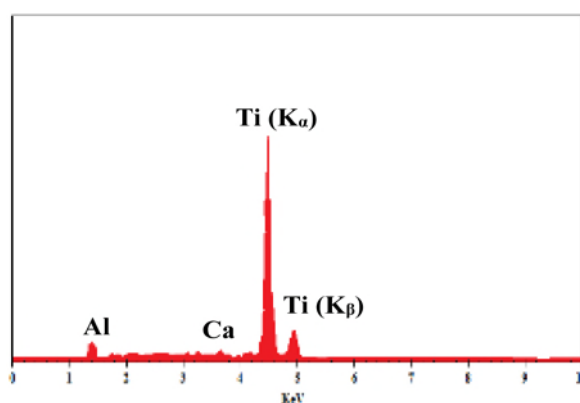
جهت مشخصه‌یابی پوشش ایجاد شده روی زیرلایه از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. در شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از زیرلایه تیتانیوم خالص پرداخت شده قبل از فرایند پوشش‌دهی آورده شده است. این تصویر، سطحی یکنواخت با خطوط و حفرات ناشی از فرایند پرداخت سطحی را نشان می‌دهد.

آنیونی حمام پوشش‌دهی و عنصر Ti که مربوط به زیرلایه تیتانیوم بود، تشکیل شده است.

شکل ۳ آنالیز EDS نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه را نشان می‌دهد. نتیجه نشان داد که پوشش از عنصر Al به عنوان جز



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار سطحی پوشش‌های تشکیل شده در زمان‌های پوشش‌دهی متفاوت (الف) ۱۸۰ ثانیه (ب) ۲۴۰ ثانیه (ج) ۳۰۰ ثانیه.



شکل ۳- آنالیز EDS نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه.

جدول ۱- مقادیر اندازه میانگین ریزحفرات سطحی، درصد تخلخل و ضخامت پوشش‌های تشکیل شده در زمان‌های پوشش‌دهی متفاوت

نمونه	اندازه میانگین ریزحفرات سطحی (میکرون)	درصد تخلخل سطحی	ضخامت (میکرون)
۱۸۰ ثانیه	۰/۴۹	۴/۰۲	۳/۴۱
۲۴۰ ثانیه	۰/۶۸	۵/۲۴	۳/۷۳
۳۰۰ ثانیه	۰/۷۹	۴/۸۶	۴/۱۴

منحنی نایکویست زیرلایه تیتانیوم بدون پوشش دارای یک نیمه حلقه خازنی در تمامی فرکانس‌ها می‌باشد. این رفتار به دلیل تشکیل یک لایه الکتریکی بر روی سطح نمونه و ظاهر شدن یک ثابت زمانی در مدار معادل ارائه شده در شکل ۶ - (الف) است. با اندازه‌گیری قطر نیمه حلقه در منحنی نایکویست زیرلایه، مقاومت به خوردگی آن به دست آمد. در مقابل، منحنی‌های نایکویست نمونه‌های دارای پوشش دارای دو نیمه حلقه خازنی هستند. حلقه بزرگ‌تر که در فرکانس‌های پایین ظاهر شده است مربوط به لایه متراکم داخلی و حلقه کوچک‌تر در فرکانس‌های بالا مربوط به لایه متخلخل خارجی است [۲۵]. لایه متراکم داخلی به دلیل اعمال ولتاژ بر روی فلز و لایه متخلخل به دلیل واکنش پلازما با فلز و حمام پوشش‌دهی در حین فرایند تشکیل می‌شود [۱].

منحنی نایکویست پوشش تشکیل شده در مدت زمان ۳۰۰ ثانیه دارای قطر حلقه کوچک‌تری در مقایسه با دو پوشش دیگر و حتی زیرلایه تیتانیوم بدون پوشش بود. این امر نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی ضعیف‌تر این پوشش در مقایسه با دیگر نمونه‌ها می‌باشد. این کاهش مقاومت به خوردگی ممکن است به دلیل از بین رفتن نسبی لایه رویین بر روی سطح تیتانیوم در حین انجام فرایند PEO باشد [۲۶]. در مقابل قطر حلقه‌ها در منحنی‌های نایکویست مربوط به پوشش‌های تشکیل شده در مدت زمان ۱۸۰ و ۲۴۰ ثانیه از قطر حلقه مربوط به زیرلایه تیتانیوم بزرگ‌تر بود. این رفتار نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی بهتر این دو پوشش در مقایسه با زیرلایه بدون پوشش است.

مقادیر مقاومت به خوردگی لایه‌های داخلی استخراج شده از مدار معادل نمونه‌ها در جدول ۲ گزارش شده است. از آنجایی که مقادیر مقاومت لایه داخلی پوشش‌ها از مقاومت لایه خارجی بسیار بزرگ‌تر بود، بنابراین مقاومت به خوردگی پوشش‌ها وابسته به لایه داخلی است و لایه خارجی نقش بسزایی در افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌ها ندارد. منحنی نایکویست مربوط به پوشش تشکیل شده در

برای مطالعه ترکیب فازی پوشش و تکمیل آنالیز EDS، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پوشش داده شده در شکل ۴ آورده شده است. اکسید تیتانیوم (TiO_2) که در صنایع بسیاری چون حس‌گرها، سل‌های خورشیدی، تلفن‌های همراه، خودرو و ایمپلنت‌های پزشکی کاربرد دارد، می‌تواند به وسیله فرایند PEO بر روی تیتانیوم و آلیاژهای آن تشکیل شود. روتیل، آناتاز و بروکیت سه شکل از اکسید تیتانیوم هستند [۲۳]. روتیل دارای پایداری بالا، خواص مکانیکی خوب به دلیل سختی بالا، چگالی بالا و خواص حفاظتی بهتری در مقایسه با آناتاز است [۲۴].

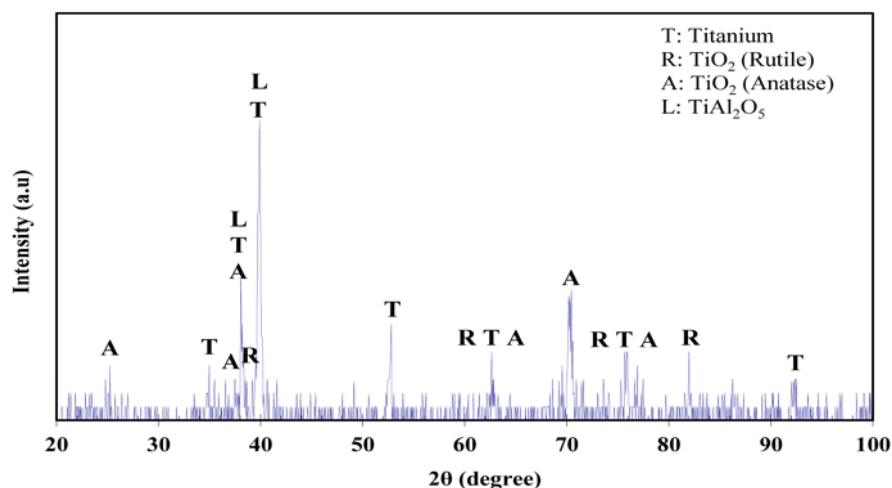
در الگوی پراش شکل ۴، فازهای اکسید تیتانیوم روتیل (JCPDS 01-088-1172) و آناتاز (JCPDS 01-075-1537) و مقدار کمی فاز TiAl_2O_5 (JCPDS 96-100-0061) مشاهده شد. به علاوه، به دلیل وجود تداخل در پوشش و نازک بودن آن، پرتو ایکس به راحتی به زیرلایه تیتانیوم نفوذ کرده و پیک‌های مربوط به تیتانیوم نیز در الگوی پراش ظاهر شدند.

۳-۴- رفتار خوردگی

به منظور ارزیابی مقاومت به خوردگی نمونه‌های دارای پوشش‌های تشکیل شده در زمان‌های متفاوت و مقایسه آن‌ها با یکدیگر آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شدند.

۳-۴-۱- آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

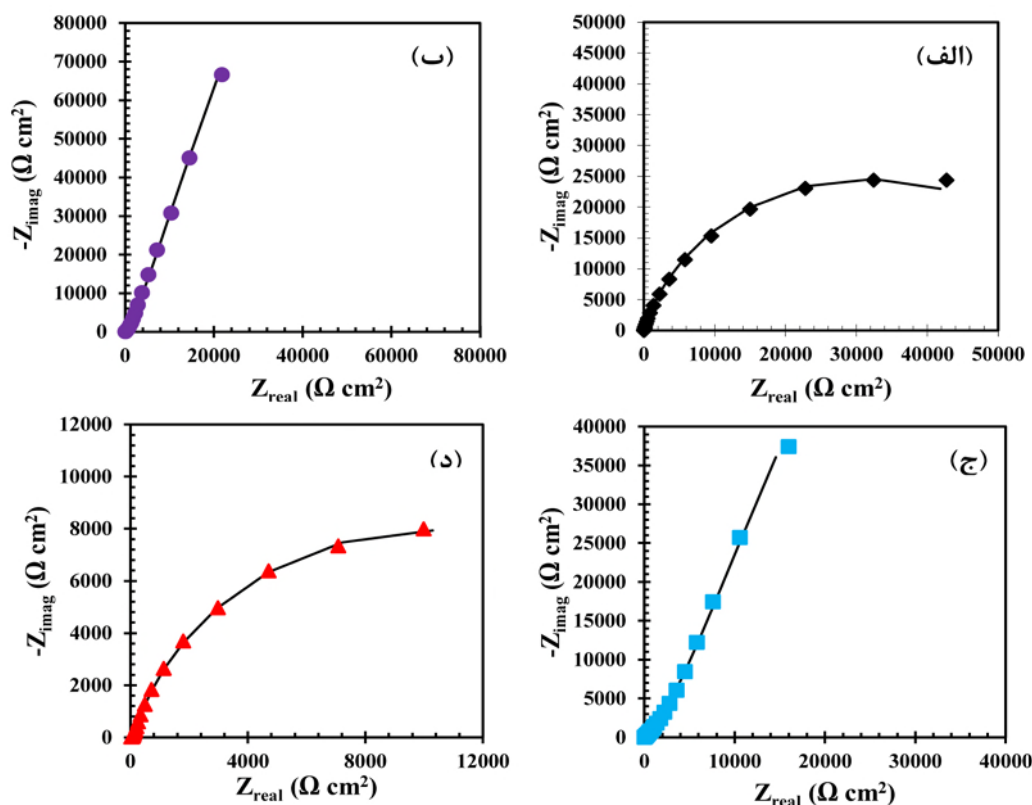
منحنی‌های نایکویست حاصل از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش‌های متفاوت در شکل ۵ آورده شده اند. در این منحنی‌ها، قسمت موهومی امپدانس برحسب قسمت حقیقی آن در هر فرکانس پس از ۱۸۰۰ ثانیه غوطه‌وری در محلول خورنده کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود،



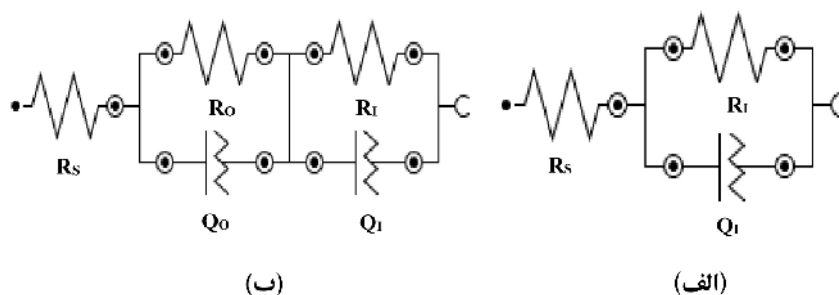
شکل ۴ - الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پوشش داده شده در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه.

نمونه‌ها بود. در این نمونه مقاومت به خوردگی در حدود ۳۶ برابر بزرگ‌تر از مقاومت زیرلایه بدون پوشش بود.

مدت زمان ۱۸۰ ثانیه دارای بزرگ‌ترین قطر حلقه و در نتیجه بزرگ‌ترین مقاومت به خوردگی ($2/28 \times 10^6$ اهم در سانتی مترمربع) در بین تمامی



شکل ۵- منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش‌های مختلف در محلول خورنده کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی (الف) زیرلایه بدون پوشش (ب) ۱۸۰ ثانیه (ج) ۲۴۰ ثانیه (د) ۳۰۰ ثانیه.



شکل ۶- مدار معادل پیشنهادی جهت مدل‌سازی داده‌های حاصل از منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (الف) نمونه بدون پوشش (ب) نمونه پوشش داده‌شده.

جدول ۲- داده‌های استخراج‌شده از منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های تیتانیوم بدون پوشش و پوشش داده‌شده در زمان‌های مختلف

نمونه	n	$Y_0 (\mu \Omega^{-1} s^n cm^{-2})$	$R_i (\Omega cm^2)$
زیرلایه تیتانیوم	۰/۸۳۹	۴۲/۵	$6/36 \times 10^4$
۱۸۰ ثانیه	۰/۸۴۶	۶۱	$2/28 \times 10^6$
۲۴۰ ثانیه	۰/۸۳۲	۱۰۷	$1/03 \times 10^6$
۳۰۰ ثانیه	۰/۸۴۴	۲۰۳	$2/03 \times 10^4$

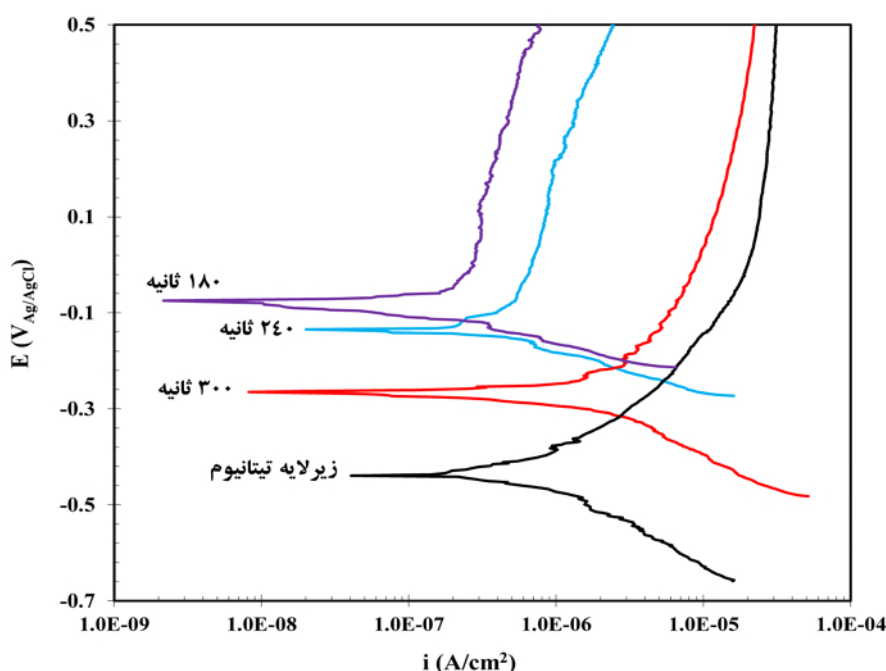
۳-۴-۲- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

جهت بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده و بدون پوشش، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شد. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای زیرلایه تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش‌های مختلف در محلول خورنده کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با اعمال پوشش روی نمونه در زمان‌های ۱۸۰ و ۲۴۰ ثانیه، منحنی‌ها به سمت چپ و بالا و در مدت زمان ۳۰۰ ثانیه به سمت راست و بالا نسبت به منحنی مربوط به نمونه بدون پوشش انتقال پیدا کردند. نمونه‌ای که ۱۸۰ ثانیه پوشش داده شده است، دارای بیشترین انتقال و در نتیجه بهترین رفتار می‌باشد. این منحنی دارای مثبت‌ترین پتانسیل خوردگی و کمترین چگالی جریان خوردگی است. با افزایش زمان پوشش‌دهی، پتانسیل خوردگی منفی‌تر شده و چگالی جریان خوردگی افزایش می‌یابد و منحنی‌های به سمت راست حرکت می‌کنند.

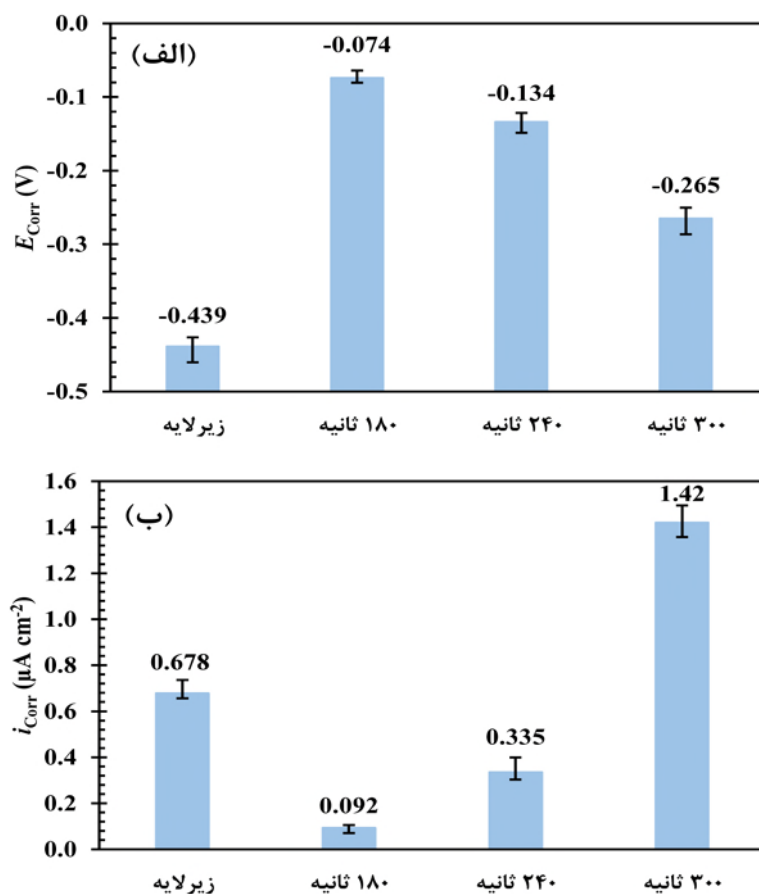
درحالی‌که پتانسیل خوردگی نشان‌دهنده تمایل ترمودینامیکی برای خوردگی است، چگالی جریان خوردگی نرخ خوردگی نمونه‌ها را نشان می‌دهد [۲۷]. با توجه به این که کاهش در چگالی جریان خوردگی نشان‌دهنده افزایش مقاومت به خوردگی می‌باشد [۲۸]، نمونه پوشش داده‌شده در مدت زمان ۳۰۰ ثانیه به واسطه داشتن بیش‌ترین چگالی جریان خوردگی و کم‌ترین مقاومت به خوردگی را نسبت به زیرلایه بدون پوشش و دو پوشش دیگر داشت. اگرچه

پتانسیل خوردگی مربوط به این نمونه نجیب‌تر از زیرلایه بدون پوشش بود. در اصل پتانسیل خوردگی نجیب‌تر نشان‌دهنده پایداری شیمیایی بالاتر زیرلایه تیتانیوم است [۱]. از آن‌جا که تنها عامل تغییر یافته در این مطالعه، زمان انجام فرایند بود، ریزساختار سطحی مهم‌ترین عامل موثر بر مقاومت به خوردگی پوشش‌ها به شمار می‌رفت. در حقیقت، ریزحفرات موجود در سطح پوشش به‌عنوان مسیرهایی برای یون‌های خورنده جهت دستیابی به زیرلایه و تاثیر بر مقاومت به خوردگی عمل کردند [۲۹]. بنابراین با افزایش زمان انجام فرایند پوشش‌دهی از ۱۸۰ تا ۳۰۰ ثانیه علی‌رغم افزایش ضخامت پوشش به دلیل افزایش اندازه حفرات سطحی و تخلخل، مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده‌شده کاهش یافت. بنابراین برای حفاظت موثر در برابر خوردگی پوشش علاوه بر داشتن ضخامت زیاد، باید عاری از عیوب ساختاری هم‌چون تخلخل باشد. مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) استخراج‌شده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۸ آورده شده‌اند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه پوشش داده‌شده در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه نسبت به دیگر نمونه‌ها، دارای نجیب‌ترین پتانسیل خوردگی (-0.074 ولت)، کم‌ترین چگالی جریان خوردگی (0.092 میکروآمپر در سانتی‌متر مربع) و در نتیجه بهترین مقاومت به خوردگی می‌باشد. در واقع چگالی جریان خوردگی در این نمونه حدود ۸ برابر کم‌تر از زیرلایه بدون پوشش است.



شکل ۷- منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش‌های مختلف.



شکل ۸- داده‌های استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش‌های مختلف (الف) پتانسیل خوردگی (ب) چگالی جریان خوردگی

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، اثر زمان انجام فرایند بر ریزساختار سطح و رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی زیر لایه تیتانیوم خالص بررسی و نتایج زیر حاصل شد:

(۱) افزایش زمان انجام فرایند پوشش دهی از ۱۸۰ تا ۳۰۰ ثانیه، منجر به افزایش اندازه ریزحفرات سطحی، کاهش تعداد حفرات و درشت شدن ساختار سطح پوشش به دلیل تشکیل جرقه‌های شدیدتر و بزرگتر و همچنین افزایش ضخامت شد. بنابراین ریزساختار سطحی پوشش تشکیل شده در زمان ۱۸۰ ثانیه کم‌ترین اندازه ریزحفرات سطحی (۰/۴۹ میکرون)، کم‌ترین درصد تخلخل (۴/۰۲ درصد) و بیش‌ترین یکنواختی و تراکم را داشت.

(۲) الگوی پراش پرتو ایکس پوشش تشکیل شده در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه نشان داد که این پوشش از فازهای اکسید تیتانیوم (روتیل و آناتاز) و $TiAl_2O_5$ تشکیل شده بود.

(۳) افزایش زمان انجام فرایند منجر به کاهش مقاومت به خوردگی پوشش حاصل شد. در نتیجه پوشش تشکیل شده در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه بهترین مقاومت به خوردگی (۲/۲۸×۱۰۶ اهم در سانتی متر مربع) را از خود نشان داد. مقاومت به خوردگی در این نمونه حدود ۳۶ برابر نسبت به مقاومت زیر لایه بدون پوشش افزایش یافت.

(۴) با افزایش زمان انجام فرایند، پتانسیل خوردگی پوشش‌ها کاهش و چگالی جریان خوردگی آن‌ها افزایش یافت. بنابراین پوشش تشکیل شده در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه دارای نجیب‌ترین پتانسیل خوردگی (۰/۰۷۴- ولت) و کم‌ترین چگالی جریان خوردگی (۸-۹/۲۰×۱۰-۸ آمپر بر سانتی متر مربع) و در نتیجه بهترین مقاومت به خوردگی بود. چگالی جریان خوردگی در این نمونه حدود ۸ برابر نسبت به زیر لایه بدون پوشش کاهش یافت.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه بوعلی سینا همدان که امکانات لازم را جهت انجام پروژه فراهم نموده، قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, A. Baradaran, Preparation of ceramic coating on Ti substrate by Plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance, *Applied Surface Science*, Vol. 257, 2011, Pp. 2617–2624.
- [2] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, A spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti–6Al–4V alloy by plasma electrolytic oxidation, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 134, 2012, Pp. 484–492.
- [3] S. K. Yazıcı, F. Muhaffel, M. Baydogan, Effect of incorporating carbon nanotubes into electrolyte on surface morphology of micro arc oxidized Cp-Ti, *Applied Surface Science*, Vol. 318, 2014, Pp. 10–14.
- [4] J.H. Wang, J. Wang, Y. Lu, M.H. Du, and F.Zh. Han, Effects of single pulse energy on the properties of ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on Ti alloy, *Applied Surface Science*, Vol. 324, 2015, Pp. 405–413.
- [5] Zh. Yao, Zh. Jiang, X. Wu, X. Sun, and Zh. Wu, Effects of ceramic coating by micro-plasma oxidation on the corrosion resistance of Ti–6Al–4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, 2005, Pp. 2445–2450.
- [6] M.R. Garsivaz jazi, M.A. Golozar, K. Raeissi, and M. Fazel, Evaluation of corrosion and tribocorrosion of plasma electrolytic oxidation treated Ti–6Al–4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 244, 2014, Pp. 29–36.
- [7] M. Mu, J. Liang, X. Zhou, Q. Xiao, One-step preparation of TiO₂/MoS₂ composite coating on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation and its tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 214, 2013, Pp. 124–130.
- [8] M. Aliofkhazraei, R. S. Gharabagh, M. Teimouri, M. Ahmadzadeh, Gh. B. Darband, H. Hasannejad, Ceria embedded nanocomposite coating fabricated by plasma electrolytic oxidation on titanium, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 685, 2016, Pp. 376–383.
- [9] M. Shokouhfar, S.R. Allahkaram, Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 291, 2016, Pp. 396–405.
- [10] Y. Qin, D. Xiong, and J. Li, Tribological properties of laser surface textured and plasma electrolytic oxidation duplex-treated Ti6Al4V alloy deposited with MoS₂ film, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 269, 2015, Pp. 266–272.
- [11] M. Sabaghi Joni, and A. Fattah-alhosseini, Effect of KOH concentration on the electrochemical behavior of coatings formed by pulsed DC micro-arc oxidation (MAO) on AZ31B Mg alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 661, 2016, Pp. 237–244.
- [12] L.C. Campanelli, L.T. Duarte, P.S.C.P.d. Silva, and C. Bolfarini, Fatigue behavior of modified surface of Ti–6Al–7Nb and CP-Ti by micro-arc oxidation, *Materials and Design*, Vol. 64, 2014, Pp. 393–399.
- [13] S. Stojadinovic, N. Radic, R. Vasilic, M. Petkovic, P. Stefanov, and Lj. Zekovic, B. Grbic, Photocatalytic properties of TiO₂/WO₃ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium in 12-tungstosilicic acid, *Applied Catalysis, B: Environmental*, Vol. 126, 2012, Pp. 334–341.

- [14] S. Aliasghari, A. Němcová, P. Skeldon, and G.E. Thompson, Influence of coating morphology on adhesive bonding of titanium pre-treated by plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 289, 2016, Pp. 101–109.
- [15] M. Khorasanian, A. Dehghan, M.H. Shariat, M.E. Bahrololoom, S. Javadpour, Microstructure and wear resistance of oxide coatings on Ti-6Al-4V produced by plasma electrolytic oxidation in an inexpensive electrolyte, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, 2011, Pp. 1495–1502.
- [16] Y.H. Wang, Zh.G. Liu, J.H. Ouyang, Y.M. Wang, and Y. Zhou, Influence of electrolyte compositions on structure and high temperature oxidation resistance of microarc oxidation coatings formed on Ti₂AlNb alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 647, 2015, Pp. 431–437.
- [17] H. Wang, F. Liu, X. Xiong, Sh. Ke, X. Zeng, and P. Lin, Structure, corrosion resistance and in vitro bioactivity of Ca and P containing TiO₂ coating fabricated on NiTi alloy by plasma electrolytic oxidation, *Applied Surface Science*, Vol. 356, 2015, Pp. 1234–1243.
- [18] T.E. Park, H.Ch. Choe, W.A. Brantley, Bioactivity evaluation of porous TiO₂ surface formed on titanium in mixed electrolyte by spark anodization, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 235, 2013, Pp. 706–713.
- [19] S. Sarbishei, M.A. Faghihi Sani, 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.
- [20] F. Liu, J.L. Xu, D.Z. Yu, F.P. Wang, L.C. Zhao, Effects of cathodic voltages on the structure and properties of ceramic coatings formed on NiTi alloy by micro-arc oxidation, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 121, 2010, Pp. 172–177.
- [21] V. Dehnavi, Surface modification of aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation, The University of Western Ontario. 2014.
- [22] S. Durdu, Ö. F. Deniz, I. Kutbay, M. Usta, Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 551, 2013, Pp. 422–429.
- [23] Y. Vangolu, E. Arslan, Y. Totik, E. Demirci, and A. Alsaran, Optimization of the coating parameters for micro-arc oxidation of Cp-Ti, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, 2010, Pp. 1764–1773.
- [24] V. Sáenz de Viteri, R. Bayón, A. Igartua, G. Barandika, J. Esteban Moreno, C. Pérez-Jorge Peremarch, M. Martínez Pérez, Structure, tribocorrosion and biocide characterization of Ca, P and I containing TiO₂ coatings developed by plasma electrolytic oxidation, *Applied Surface Science*, Vol. 367, 2016, Pp. 1–10.
- [25] A. Fattah-Alhosseini, M. Vakili-Azghandi, M. K. Keshavarz, Influence of concentrations of KOH and Na₂SiO₃ electrolytes on the electrochemical Behavior of ceramic coatings on 6061 Al Alloy processed by plasma electrolytic oxidation, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, Vol. 29, No. 3, 2016, Pp. 274–281.
- [26] F.Y. Teng, I.Ch. Tai, M.W. Wang, Y.J. Wang, Ch.Ch. Hung, Ch.Ch. Tseng, The structures, electrochemical and cell performance of titania films formed on titanium by micro-arc oxidation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 45, 2014, Pp. 1331–1337.

- [27] Zh. Yao, Zh. Jiang, Sh. Xin, X. Sun, X. Wu, Electrochemical impedance spectroscopy of ceramic coatings on Ti-6Al-4V by micro-plasma oxidation, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, 2005, Pp. 3273–3279.
- [28] Zh. Yao, Zh. Jiang, X. Sun, Sh. Xin, Zh. Wu, Influence of the frequency on the structure and corrosion resistance of ceramic coatings on Ti-6Al-4V alloy produced by micro-plasma oxidation, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 92, 2005, Pp. 408–412.
- [29] M. Babaei, Ch. Dehghanian, M. Vanaki, Effect of additive on electrochemical corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings formed on CP Ti under different processing frequency, *Applied Surface Science*, Vol. 357, 2015, Pp. 712–720.