

بررسی نقش افزودنی پرمنگنات پتاسیم بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی پالسی بر آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم

ریحانه علی‌رضانی^{۱*}، کیوان رئیسی^۲، امین حکیمی‌زاد^۳، مونیکا سانتاماریا^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۲ استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۳ دانشجوی دکتری مهندسی مواد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۴ استاد دانشکده مهندسی عمران، محیط زیست، هوا فضا و مواد، دانشگاه پالرمو، ایتالیا

* نویسنده مسئول: R.aliramezani@ma.iut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۳/۲۷

چکیده

فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با جریان پالسی بر آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم در یک حمام الکترولیتی سیلیکاتی در حضور و غیاب پرمنگنات پتاسیم به عنوان افزودنی انجام شد. نتایج نشان داد که افزودن پرمنگنات پتاسیم به الکترولیت منجر به ایجاد یک اکسید حاوی عناصر منگنز به عنوان عنصر اصلی، سیلیسیم و آلومینیوم و با ضخامت بیشتری می‌شود که دارای ریز ساختار و مورفولوژی سطحی متفاوتی با اکسید حاصل از حمام الکترولیتی بدون این افزودنی است. مشاهدات نشان دادند که در حضور پرمنگنات پتاسیم، آزاد شدن اکسیژن با شدت بیشتری انجام شد، کیفیت جرقه‌زنی روی سطح بهبود یافت و از رخداد ریزتخلیه‌های مخرب جلوگیری گردید، لذا پوششی متراکم‌تر و یکنواخت‌تر با عیوب سطحی کمتری حاصل شد. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها به وسیله آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکترودشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم با pH برابر با ۴ مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پوشش اکسیدی حاصل در حضور پرمنگنات پتاسیم دارای مقاومت به خوردگی بالاتری است که علت آن به افزایش ضخامت پوشش و فشرده‌تر شدن لایه درونی پوشش نسبت داده شد.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی؛ آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵؛ پوشش؛ خوردگی؛ پرمنگنات پتاسیم؛

The Role of Potassium Permanganate Additive on Microstructure and Corrosion Behavior of Pulsed Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 7075 Al alloy

R. Aliramezania^{1*}, K. Raeissia², A. Hakimizada³, M. Santamariab⁴

^{1, 2, 3} Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan 8415683111, Iran

⁴ Electrochemical Materials Science Laboratory, DICAM, Università di Palermo, Viale delle Scienze, Ed. 6, 90128, Palermo, Italy

* Corresponding Author: R.aliramezani@ma.iut.ac.ir

Submission: 2017, 03, 18 Acceptance: 2017, 06, 17

Abstract

Plasma electrolytic oxidation (PEO) process using a pulsed current regime was performed on 7075 Al alloy in silicate based electrolytic bath with and without potassium permanganate as an additive. The results showed that with adding potassium permanganate to the electrolyte, an oxide coating containing Mn as the major element, Si and Al with a higher thickness was formed, which showed different microstructure and surface morphology than that produced in bath containing no additive. According to the observations, oxygen reduction became intense, the sparking quality on the surface was improved and the occurrence of destructive discharges were prevented and thus, a uniform and compact coating with lower defects was achieved. The corrosion behavior of the PEO coatings was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization technique in 3.5 % NaCl solution at pH 4. The results showed that the coating produced in the presence of potassium permanganate had the higher corrosion resistance due to its higher thickness and compactness of the inner layer.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation, 7075 Al alloy, coating, corrosion resistance, potassium permanganate;

۱- مقدمه

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی که به نام‌های دیگری نظیر اکسیداسیون میکرو قوس^۱ یا رسوب جرقه‌ای آندی^۲ نیز معروف است، اخیراً توجه بسیاری از محققین را برای اصلاح سطح فلزات سبک و آلیاژهایشان نظیر آلومینیوم، منیزیم و تیتانیوم به واسطه تشکیل پوشش‌های سرامیکی بر سطح آن‌ها بخود جلب کرده است. پوشش‌های ایجاد شده با این فرایند، ضخامتی حدود ۱۰-۱۰۰ میکرومتر داشته و دارای خواص بی‌نظیری از جمله مقاومت به خوردگی، خصوصیات خوب تریبولوژیکی و حرارتی می‌باشند [۱]. اساس اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی همان اکسیداسیون آندی یا آندایزینگ است، با این تفاوت که این فرایند، بالای ولتاژ شکست لایه اکسیدی انجام شده و منجر به ایجاد تعداد زیادی تخلیه بصورت جرقه یا به عبارتی پلاسما با انرژی بالا می‌گردد که در اثر آن، ذوب، انجماد و رشد پوشش و تشکیل فازهای کریستالی بخصوص فازهای دمای بالا اتفاق می‌افتد [۲، ۳]. از آنجایی که ریزتخلیه‌ها، نقش مهمی را در رشد و همچنین خواص پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، نظیر ترکیب شیمیایی و ریزساختار ایفا می‌کنند، درک عواملی که بر خصوصیات تخلیه‌ها و رخدادهایی که در زمان این تخلیه‌ها اتفاق می‌افتند، بسیار حائز اهمیت است. از جمله مهم‌ترین این عوامل، نوع منبع جریان و ترکیب الکترولیت مورد استفاده در فرایند است. گزارش شده است که استفاده از جریان پالسی دارای مزایای زیادی نسبت به جریان‌های متناوب و مستقیم می‌باشد، زیرا به این روش می‌توان زمان تخلیه و قدرت تخلیه جرقه ایجاد شده را کنترل نمود و به پوششی متراکم‌تر، یکنواخت‌تر با عیوب ساختاری کمتری دست یافت [۴، ۵]. ترکیب الکترولیت و افزودنی‌ها نیز تاثیر زیادی بر ریزتخلیه‌ها و وارد کردن برخی عناصر به درون پوشش و تغییر خواص آن دارند [۱]. در این راستا محققین زیادی اثر افزودنی‌های مختلف را مورد بررسی قرار داده‌اند. بژات و همکارانش بیان نمودند که در حین اعمال میدان الکتریکی قوی و تشکیل میکروتخلیه‌ها، ترکیبات آنیونی درون الکترولیت به سمت کانال‌های تخلیه حرکت کرده و درون کانال‌های تخلیه، تشکیل اکسید داده و موجب رشد پوشش، افزایش ضخامت و همچنین رخداد تخلیه در مناطق دیگر سطح نمونه می‌شوند [۶]. در همین راستا لی و همکارانش با بکارگیری آمونیوم متاوانادات و ورود VO_3^- ، به پوشش سیاه رنگ یکنواختی روی سطح آلیاژ آلومینیوم دست یافتند [۷]. ژانگ و همکارانش، پوششی با عیوب

کمتر، ضخامت بیشتر و با مقاومت به خوردگی بالا در حضور سدیم تنگستات را گزارش نمودند [۸]. در این میان پرمگنات پتاسیم که یک اکسید کننده قوی و قابل مشارکت در عملیات پوشش‌دهی است، چندان بررسی نشده است. پرمگنات پتاسیم می‌تواند با تشدید واکنش‌های احیاء اکسیژن مسلمان بر تخلیه‌های رخ داده و همچنین خواص پوشش حاصله تاثیر گذار باشد. برخی از محققین به بررسی جزئی تاثیر پرمگنات پتاسیم بر خواص آلیاژهای منیزیم پرداخته و بهبود خواص این آلیاژ را گزارش نموده‌اند [۹، ۱۰]، اما تاثیر آن بر آلیاژ آلومینیوم همچنان ناشناخته است. هدف از این پژوهش، پوشش‌دهی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم در دو الکترولیت سیلیکاتی با و بدون افزودنی پرمگنات پتاسیم و بررسی تاثیر این افزودنی بر نوع تخلیه‌های ایجاد شده در عملیات اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی و در نهایت ارزیابی ریزساختار، ترکیب، ضخامت و مقاومت به خوردگی پوشش‌های حاصل می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از نمونه‌های استوانه‌ای شکل با قطر ۲ سانتی‌متر و ارتفاع ۱ سانتی‌متر از آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم استفاده شد. ترکیب شیمیایی دقیق این آلیاژ توسط آنالیز کوانتومتری مطابق جدول ۱ تعیین شد. در ابتدا نمونه‌ها توسط سمباده‌های ۲۴۰۰-۱۲۰۰ تازبری سطحی ۰/۰۷ میکرومتر آماده‌سازی سطحی شدند. سپس توسط استون شستشو و در معرض هوای گرم خشک شدند. جهت انجام فرایند پوشش‌دهی، از یک منبع جریان مستقیم به همراه یک پالسر برای فراهم نمودن جریان پالسی دو قطبی با فرکانس ۶۵۷ هرتز و دانسته جریان ۸ آمپر بر دسی‌متر مربع در دامنه^۳ ولتاژ متقارن و چرخه کاری^۴ مثبت و منفی نامتقارن استفاده گردید. از یک محفظه پوشش‌دهی پلی‌اتیلنی شفاف به میزان تقریبی ۷۰ لیتر برای الکترولیت و پمپ الکتریکی سانتریفیوژی برای هم زدن و خنک کردن الکترولیت و ثابت نگه داشتن دمای الکترولیت (25 ± 2) درجه سانتی‌گراد استفاده شد. در این سامانه، نمونه نقش آند و دو ورق فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ کم کربن نقش کاتد را ایفا کردند و فرایند پوشش‌دهی به مدت ۳۰ دقیقه انجام پذیرفت. ترکیب دو الکترولیت مختلف مورد استفاده در جدول ۲ ارائه شده است. جهت بررسی مورفولوژی سطح و مقطع نمونه‌های پوشش داده شده و همچنین تعیین ترکیب شیمیایی آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به سیستم طیف‌سنج توزیع انرژی (EDS) استفاده گردید. ترکیب فازهای تشکیل دهنده پوشش نیز

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ ۷۰۷۵ مورد استفاده

عنصر	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Cr	Mn	Al
درصد وزنی	۵/۱۸	۲/۴۲	۱/۴۴	۰/۴۹	۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۱۵	باقی مانده

جدول ۲- ترکیب الکترولیت مورد استفاده

نمونه	الکترولیت (گرم بر لیتر)		
	سیلیکات سدیم	هیدروکسید پتاسیم	پرمنگنات پتاسیم
C1	۱۰	۲	-
C2	۱۰	۲	۳

پوشش دهی، سطح بطور کامل تغییر کرده و مورفولوژی ریزدانه‌تر، متراکم‌تر و یکنواخت‌تری حاصل شده است که این مورفولوژی را می‌توان به خاصیت اکسیدکنندگی قوی پرمنگنات پتاسیم و تخلیه متفاوت رخ داده ناشی از آن روی سطح نسبت داد. گزارش شده است که در حضور پرمنگنات پتاسیم، احیاء اکسیژن بیشتر شده [۱۲] و در واقع تخلیه‌های روی سطح در اثر یونیزه شدن حباب‌های گازی (تخلیه نوع اول) رخ می‌دهند. این تخلیه‌ها بر سطح پوشش رخ داده و علاوه بر رشد پوشش منجر به گرم شدن، ذوب شدن و زینتر شدن سطح پوشش‌ها می‌شوند [۱]. لذا سطح متراکم‌تری حاصل شده است (شکل ۱-د). از طرفی هوانگ و همکارانش گزارش نمودند که با اضافه شدن پرمنگنات پتاسیم، تشکیل ترکیبات اکسیدی حاوی منگنز موجب پر شدن تخلخل‌ها و ایجاد سطحی متراکم می‌گردد [۹].

از طرفی وجود دهانه‌های آشفشانی می‌تواند بنابر دو دلیل باشد: اولاً در اثر خروج گازها که در حضور پرمنگنات پتاسیم تولید آن‌ها تشدید شده است، ثانیاً به دلیل تشکیل تخلیه‌های قوی‌تری در برخی از نواحی سطح پوشش که در دانسته جریان ثابت به دلیل لزوم عبور جریان بیشتر از پوشش ضخیم‌تر (شکل ۲) به ناچار رخ خواهد داد. اما با توجه به شکل ۱-ه مشخص است که این تخلخل‌ها به زیرلایه راه ندارند. شکل ۲، تصاویر SEM از مقطع عرضی پوشش‌های تشکیل شده در دو الکترولیت مذکور را ارائه می‌کند. گزارش شده است که پوشش‌های PEO دو لایه ای می‌باشند: یک لایه بیرونی متخلخل و یک لایه درونی متراکم که این دو لایه مجزا از همدیگر نیستند و در مقایسه با لایه داخلی، تخلخل‌ها در لایه خارجی به مراتب بیشتر می‌باشند [۱۳، ۱۴]. نتایج نشان می‌دهد که با اضافه شدن پرمنگنات پتاسیم، پوشش‌ها متراکم‌تر شده و اتصال بهتری نیز با زیر لایه داشته است و همچنین ضخامت پوشش بخصوص ضخامت لایه متراکم نیز بیشتر شده و دو لایه بودن پوشش مشخص گردیده است. مقدار ضخامت اندازه‌گیری شده توسط دستگاه ضخامت سنج برای پوشش‌ها در جدول ۳ گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که پوشش رشد یافته در الکترولیت حاوی پرمنگنات پتاسیم، ضخامتی حدود سه برابر بیشتر از پوشش حاصل از شرایط عدم حضور پرمنگنات پتاسیم را دارد. روشن است که افزودن پرمنگنات پتاسیم با تشدید واکنش‌های اکسیداسیون و نیز مشارکت در این واکنش‌ها موجب افزایش نرخ رشد پوشش و در نتیجه افزایش ضخامت آن شده است.

توسط آزمون تفرق اشعه ایکس با زاویه کم^۱ با زاویه تابش ۱۰ درجه اشعه Ka در محدوده زاویه تفرق (۲θ) ۷۰-۱۰ درجه بررسی گردید. ضخامت پوشش‌های حاصله توسط دستگاه ضخامت‌سنج پرتابل جریان گردابی اندازه‌گیری شد. فام پوشش‌ها نیز با استفاده از آنالیز طیف نوری توسط دستگاه اسپکتروفتومتر^۲ تعیین و مقادیر روشنی^۳ (L*) گزارش شدند. برای ارزیابی رفتار خوردگی نمونه‌ها از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک^۴ و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۵ به کمک دستگاه پتانسیواستات در دمای اتاق و محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با pH=۴ (با افزودن هیدروکلریک اسید) استفاده شد. برای انجام آزمون‌ها از یک سیستم سه الکترودی متشکل از الکترود کالومل (SCE) به عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتینی به عنوان الکترود کمکی و نمونه به عنوان الکترود کاری استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی و ریزساختار پوشش

تصاویر SEM گرفته شده از سطح پوشش‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. محققین زیادی مورفولوژی متفاوت پوشش‌های PEO را ناشی از تخلیه‌های رخ داده روی سطح آنها دانسته‌اند [۱۱-۵]. بطور کلی دو نوع تخلیه برای پوشش‌های PEO تعریف شده است. تخلیه‌های نوع اول که در اثر یونیزاسیون حباب‌های گازی روی سطح پوشش‌ها ایجاد می‌شوند. در حالیکه تخلیه‌های نوع دوم ناشی از شکست دی الکتریک پوشش اکسیدی روی سطح در حضور میدان الکتریکی قوی بوده و کاملاً درون پوشش رخ داده و منجر به نفوذ الکترولیت به فصل مشترک زیر لایه پوشش و واکنش اکسید و فلز می‌گردند. [۵]. شکل ۱- (الف و ب) نشان‌دهنده مورفولوژی پنکیکی پوشش در شرایط غیاب پرمنگنات پتاسیم (نمونه C1) در دو بزرگنمایی متفاوت می‌باشد. مشخصه پنکیکی بدست آمده در الکترولیت عاری از پرمنگنات پتاسیم از طریق رخدادهای تخلیه‌های نوع دوم بر سطح و سپس انجماد اکسید مذاب خارج شده از طریق کانال‌های تخلیه در تماس با الکترولیت سرد است. از شکل ۱-ب قابل مشاهده است که این پنکیک‌ها احتمالاً به زیرلایه متصل هستند. شکل ۱- (ج-ه) ساختار فوم مانند و همچنین مناطق دهانه آشفشانی پوشش در حضور پرمنگنات پتاسیم (نمونه C2) را نشان می‌دهند. قابل مشاهده است که با افزودن پرمنگنات پتاسیم به الکترولیت

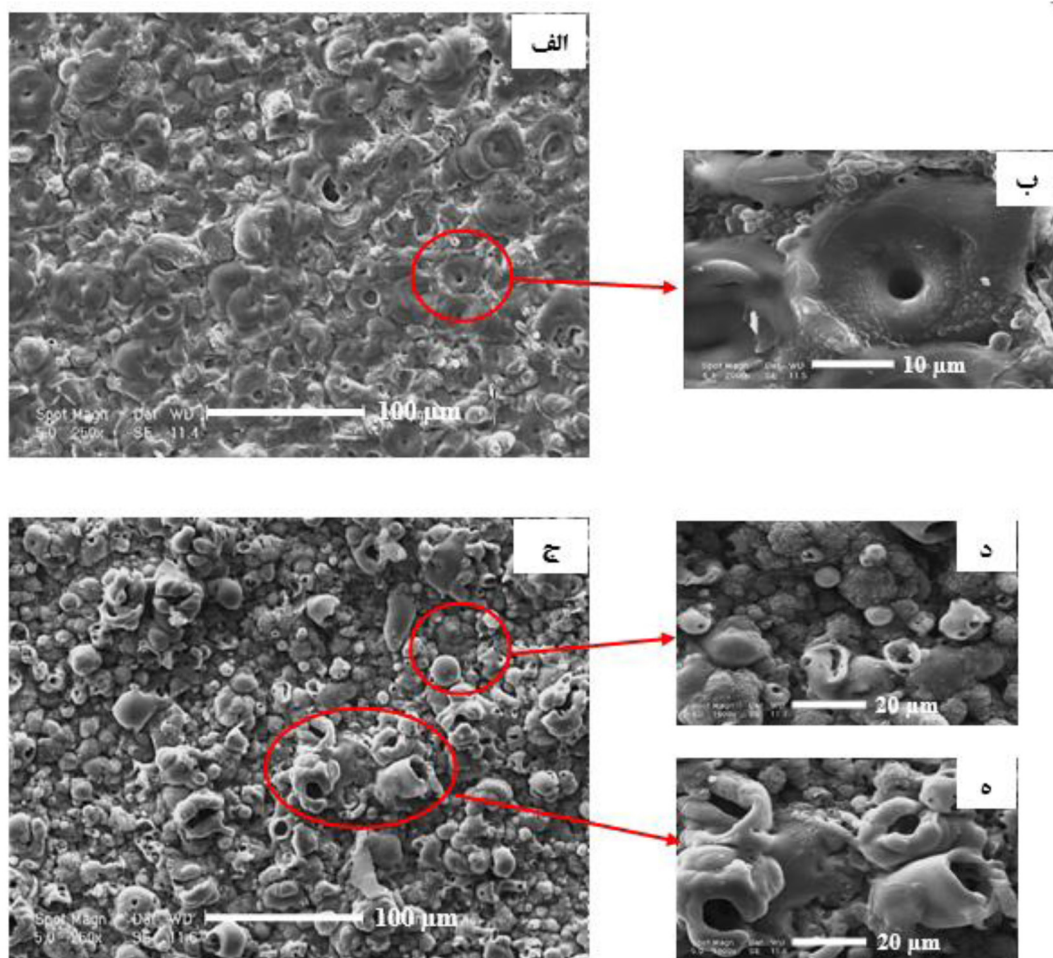
1- Low angle X-Ray Diffraction (XRD)

3- Lightness

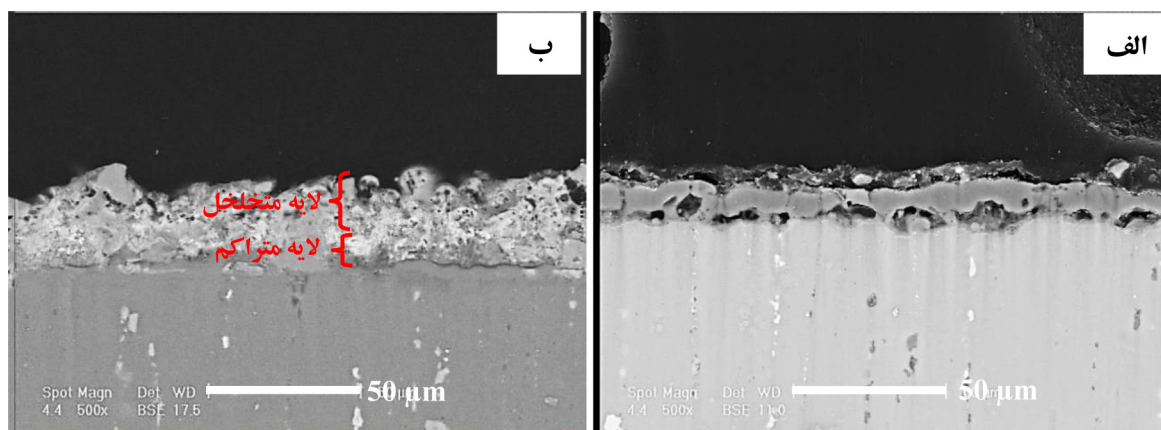
5- Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

2- Spectrophotometry

4- Potentiodynamic polarization



شکل ۱- تصاویر SEM سطح پوشش‌های PEO: (الف و ب) C1، (ج-ه) C2.



شکل ۲- تصاویر مقطع عرضی پوشش‌های تشکیل شده در دو الکترولیت مختلف (الف) C1، (ب) C2

جدول ۳- ضخامت پوشش‌ها در دو الکترولیت مختلف

نمونه	C1	C2
ضخامت پوشش (μm)	10.33 ± 1.3	27.18 ± 0.55

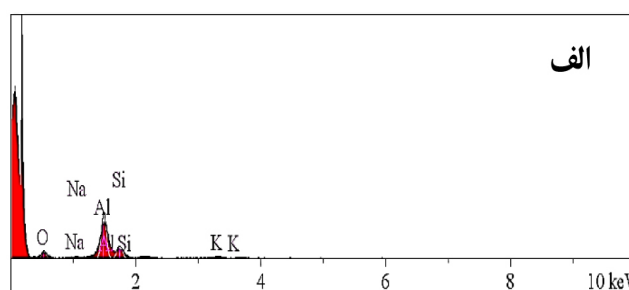
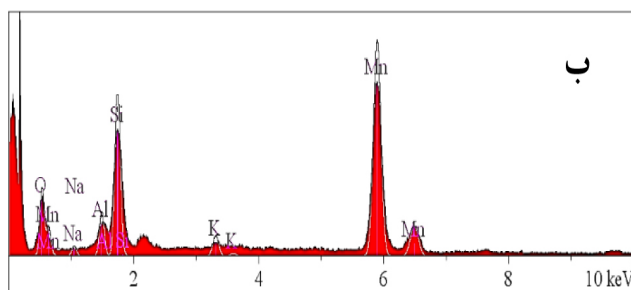
۲-۳- ترکیب شیمیایی پوشش‌ها

(جدول ۲)، بنابراین حضور مقدار بیشتر عنصر Mn در ترکیب شیمیایی پوشش از لحاظ ترمودینامیکی توجیه می‌شود. در واقع در یک محیط بازی، واکنش‌های تشکیل اکسید منگنز نسبت به تشکیل اکسید سیلیسیم خودبخودی تر بوده و تشکیل اکسید منگنز ترجیح داده می‌شود [۱۵].

۳-۳- آنالیز فازی پوشش‌ها

الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌های تشکیل شده بر آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ در دو الکترولیت مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج این آزمون نشان می‌دهد که در الگوی پوششی که در الکترولیت عاری از پرمنگنات پتاسیم شکل گرفته است، پیک‌های قوی مربوط به زیر لایه آلومینیومی مشاهده می‌شود که وجود این پیک‌ها را می‌توان به وجود تخلخل در فصل مشترک پوشش / زیرلایه (شکل ۲) نسبت داد. در حقیقت اشعه ایکس می‌تواند از طریق تخلخل‌های پوشش به زیر لایه نفوذ کند. در کنار پیک‌های مربوط به زیر لایه، پیک‌های اصلی مربوط به Al_2O_3 کریستالی است که در اثر واکنش ۱ در فصل مشترک فلز - پوشش با نرخ سرد شدن کمتر حاصل می‌شود و پیک پهن در محدوده $2\theta = 10-25^\circ$ احتمالاً مرتبط با هالوی آمورف SiO_2 می‌باشد.

الگوی آنالیز عنصری EDS انجام شده بر پوشش‌های C1 و C2 در شکل ۳ و درصد وزنی عناصر آن‌ها در جدول ۴ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در پوشش C1، عناصر اصلی تشکیل دهنده پوشش Al، Si و O می‌باشند که در این میان Al بیشترین درصد وزنی را بخود اختصاص داده است. دلیل آن رخداد تخلیه‌های نوع دوم و در نتیجه واکنش با زیر لایه و حضور بیشتر عناصر زیر لایه در پوشش است [۵]. این در حالی است که با اضافه شدن پرمنگنات پتاسیم به الکترولیت، علاوه بر سه عنصر اصلی Al، Si و O، عنصر Mn نیز در ترکیب پوشش دیده شده و بیشترین درصد را دارا می‌باشد. در حقیقت تخلیه‌های نوع اول که روی سطح پوشش اتفاق می‌افتند، منجر به ورود بیشتر ترکیبات الکترولیت به داخل پوشش می‌گردند، بطوریکه مطابق با شکل ۳، در حضور پرمنگنات پتاسیم درصد وزنی Al ناشی از زیرلایه کمتر و Mn ناشی از افزودنی افزایش یافته است. در اثر اعمال میدان الکتریکی قوی بین آند و کاتد، آنیون‌های موجود در الکترولیت به سمت آند حرکت کرده و از طریق کانال‌های تخلیه رخ داده روی سطح به داخل پوشش نفوذ می‌کنند. قابل ذکر است که پتاسیم پرمنگنات یک افزودنی است و غلظت آن نسبت به سیلیکات سدیم خیلی کمتر بوده است



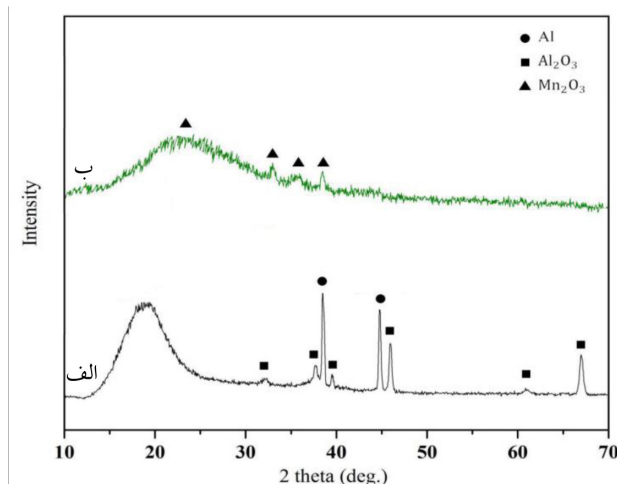
شکل ۳ ت الگوی آنالیز عنصری EDS پوشش‌های تشکیل شده در دو الکترولیت مختلف (الف) C1 و (ب) C2.

جدول ۴ - درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده پوشش‌ها در دو الکترولیت مختلف

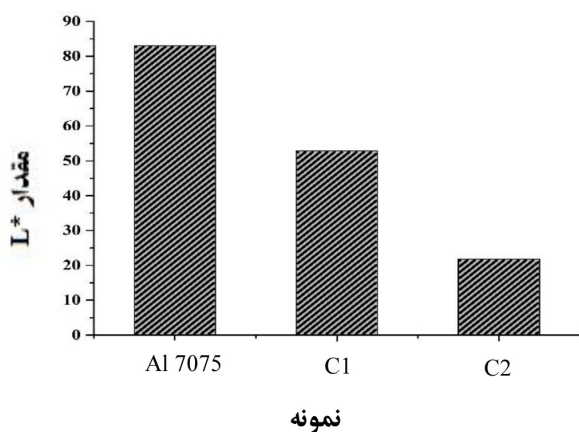
پوشش		عناصر سازنده (درصد وزنی)
C2	C1	
۲۰/۹	۳۳/۵	O
۶/۶	۵۰/۸	Al
۱۷/۹	۱۳/۵	Si
۵۲/۶	-	Mn
۱/۷	۱/۳	K
۰/۳	۰/۹	Na

پس از یک ساعت غوطه‌وری برای پوشش‌های بدست آمده، در شکل ۶- الف نشان داده شده است. همان‌طور که در بیشتر مقالات گزارش شده است [۳، ۱۷ و ۱۸]، از آنجا که پوشش‌های PEO پوشش‌های دو لایه هستند، نمودارهای نایکوئیست آنها در زمان‌های اولیه غوطه‌وری (عدم وقوع خوردگی زیرلایه) عموماً دو نیم دایره دارند که یکی از این نیم دایره‌ها بسیار کوچک‌تر از نیم دایره دیگری است و مربوط به لایه متخلخل خارجی پوشش می‌باشد. نیم دایره بزرگتر، مقاومت به خوردگی لایه متراکم داخلی را نشان می‌دهد. بنابراین، مدار الکتریکی پیشنهادی برای این پوشش‌ها مطابق با شکل ۷- الف شامل دو ثابت زمانی بوده که هر ثابت زمانی متشکل از یک مقاومت (R) و یک خازن غیرایدهال (CPE) است. CPE که در واقع جایگزین خازن‌ای دهال (C) است، بدلیل زبری سطح، وجود تخلخل‌ها و احتمالاً ترک‌های موجود روی سطح پوشش انتخاب شده و بصورت زیر تعریف می‌گردد [۱۷]:

$$Z_{CPE} = 1/[Y_0(j\omega)^n] \quad (۱)$$



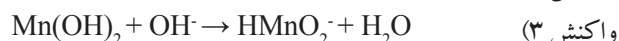
شکل ۴ - الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های پوشش دار (الف) C1 و (ب) C2.



شکل ۵ - مقادیر L* فام زیرلایه و پوشش‌های تشکیل شده در دو الکترولیت مختلف.



شکل ۴ (ب) بوضوح نشان می‌دهد که با افزودن پرمنگنات پتاسیم، پیک‌های آلومینیوم مربوط به زیر لایه بدلیل تراکم و ضخامت بالا و همچنین حضور عنصر سنگین منگنز بطور کامل از بین رفته‌اند و در توافق با نتایج EDS فاز غالب پوشش Mn_2O_3 می‌باشد. مکانیزم تشکیل اکسید منگنز را می‌توان این‌گونه بیان کرد که ابتدا یون MnO^{4-} ناشی از پرمنگنات پتاسیم درون الکترولیت و نزدیک کاتد به هیدروکسید منگنز با عدد اکسایش کمتر تبدیل می‌گردد (واکنش ۲). از آنجایی که pH الکترولیت پوشش‌دهی حدوداً ۱۲ و قلیایی بوده، هیدروکسید تشکیل شده می‌تواند از طریق واکنش تعادلی ۳ به یون HMnO_2^- تبدیل شده و در نهایت از آنجایی که آنیون HMnO_2^- در pH بالاتر از ۱۳ پایدار است، به سمت آند حرکت کرده و تشکیل اکسید منگنز بر آند (نمونه آلومینیومی) می‌دهد.



۳-۴- تعیین فام

فام پوشش‌های PEO می‌تواند در دامنه وسیعی با توجه به شرایط تغییر کند که عناصر آلیاژی زیرلایه و بخصوص ترکیب الکترولیت نقش اصلی را برای ایجاد رنگی خاص ایفا می‌کنند [۱۶]. شکل ۵ مقادیر L^* فام زیرلایه و پوشش‌های رشد یافته در الکترولیت‌های مختلف را نشان می‌دهد. همچنین L^* فام زیرلایه آلومینیومی برای مقایسه بهتر گزارش شده است. مقدار L^* نشان‌دهنده میزان روشنی رنگ پوشش بوده و مقدار آن از ۰ (سیاه) تا ۱۰۰ (سفید) متغیر است. نتایج نشان می‌دهد که پوشش‌های PEO بطور کامل سطح درخشان فلز آلومینیوم را پوشانده‌اند و موجب کدر شدن سطح فلز زیرلایه شده‌اند. همچنین پوششی که درون الکترولیت حاوی پرمنگنات پتاسیم تشکیل شده است، پوششی تیره با کم‌ترین مقدار L^* بوده که نشان‌دهنده ورود ترکیبات منگنز به داخل پوشش است. بطور کلی با توجه به نتایج EDS، تشکیل اکسیدهای سیاه رنگ منگنز در کانال‌های تخلیه منجر به تیره شدن رنگ پوشش شده است [۱۰]. گزارش شده است که پوشش‌های سیاه جذبی حاصل از یک الکترولیت دوست دار محیط زیست که حاوی افزودنی‌های سیاه کننده هستند، پتانسیل بالایی برای کاربرد در پوشش‌های کنترل کننده دما روی آلیاژهای آلومینیوم در تجهیزات هوافضا پیدا کرده‌اند [۱۶].

۳-۵- ارزیابی رفتار خوردگی

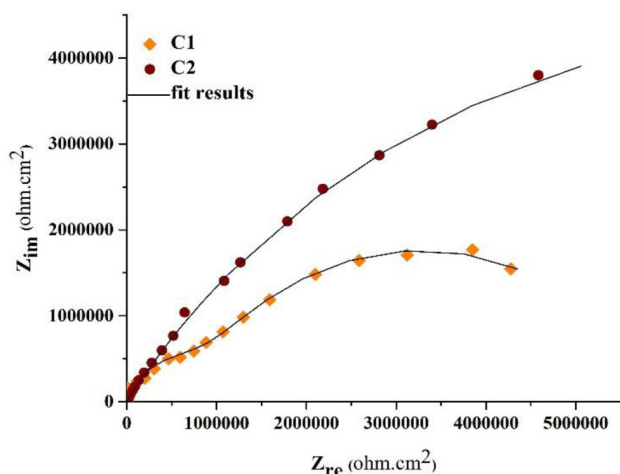
رفتار خوردگی آلیاژ زیرلایه و نمونه‌های C1 و C2 توسط آزمون EIS پس از غوطه‌وری در محلول خورنده ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید با pH برابر با ۴ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون EIS

خوردگی و یک ثابت زمانی ($L_{ad}-R_{ad}$) وابسته به جذب سطحی گونه‌های فعال الکتروشیمیایی روی سطح است. منحنی‌های برازش حاصل از تطبیق توسط مدارهای الکتریکی معادل انتخابی، بصورت خط روی داده‌ها در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. مقادیر المان‌های الکتریکی بدست آمده توسط مدارهای الکتریکی در شکل ۷، در جدول ۵ و جدول ۶ خلاصه شده‌اند.

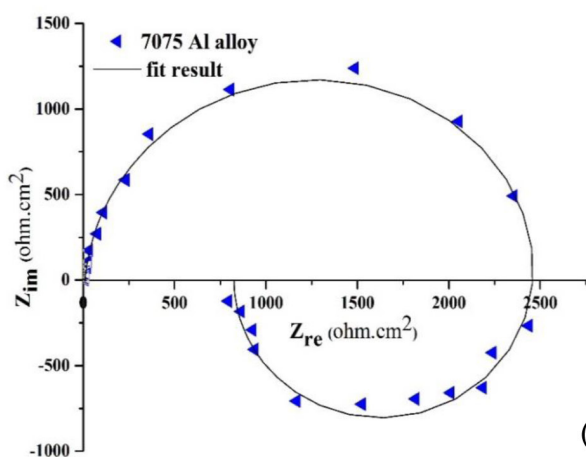
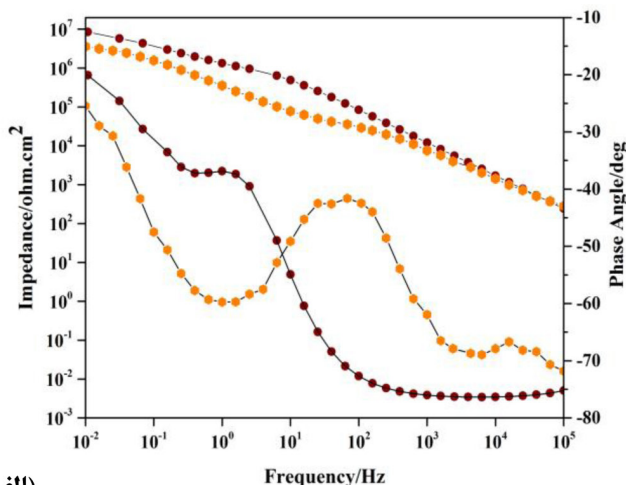
از آنجایی که در نمودار نایکوئیست پوشش‌های PEO، حلقه القائی و نیم‌دایره مربوط به خوردگی آلومینیوم مشاهده نمی‌شود، بنابراین نتیجه‌گیری می‌شود که پوشش‌ها، از خوردگی زیرلایه آلومینیومی جلوگیری کرده‌اند. همچنین بر طبق اطلاعات ارائه شده در جدول ۵، مقدار مقاومت لایه داخلی پوشش‌ها بیشتر از لایه خارجی آنها است و این مطلب برای پوشش حاصل از حمام حاوی پرمنگنات پر رنگ‌تر می‌باشد. این نشان می‌دهد که

جائی که Y_0 ثابت CPE، z واحد موهومی $(\sqrt{-1})$ ، W فرکانس زاویه‌ای (rad/s) و n توان تجربی است که مقدار آن بین صفر تا یک متغیر است. ثابت زمانی در فرکانس‌های بالا مربوط به لایه متخلخل بیرونی (CPE_0-R_0) و ثابت زمانی در فرکانس‌های پایین مرتبط با لایه متراکم درونی (CPE_1-R_1) می‌باشد.

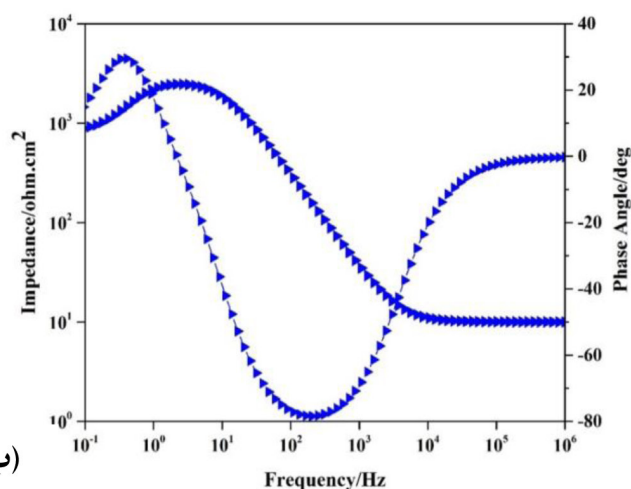
برای مقایسه بهتر، نمودارهای نایکوئیست و باد زیرلایه آلومینیومی نیز در شکل ۶-ب نشان داده شده است. شکل ۶-ب نشان می‌دهد که نمودار نایکوئیست زیرلایه دارای یک نیم دایره خازنی و یک حلقه القائی است که به ترتیب ناشی از خوردگی سطح آلیاژ آلومینیوم و جذب گونه‌های فعال شیمیایی در معرض محلول خورنده می‌باشد [۱۹]. بنابراین، مدار معادل پیشنهاد شده برای خوردگی آلومینیوم (شکل ۷-ب) دارای یک ثابت زمانی (CPE_p-R_p) مربوط به تشکیل لایه دوگانه الکتریکی به موازات مقاومت انتقال بار در فرآیند



(الف)



(ب)



شکل ۶- نمودارهای نایکوئیست و باد حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با pH=۴: (الف) پوشش‌های PEO، (ب) آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم

مدار باز با گذشت زمان برای نمونه‌های پوشش داده شده، آورده شده که نشان می‌دهد، انتخاب زمان ۱ ساعت غوطه‌وری برای این پوشش‌ها جهت رسیدن به شرایط پایدار درون محلول مناسب بوده است. آزمون‌های پلاریزاسیون، به دلیل اعمال پتانسیل، قادر به تسریع نفوذ عوامل خوردنده به داخل پوشش‌ها و لذا ایجاد وضعیت خوردگی تسریع یافته^۲ هستند. نمودارهای پلاریزاسیون بدست آمده در شکل ۹ نشان داده شده و پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل (دانسیته جریان و پتانسیل خوردگی) در جدول ۷ ارائه شده‌اند.

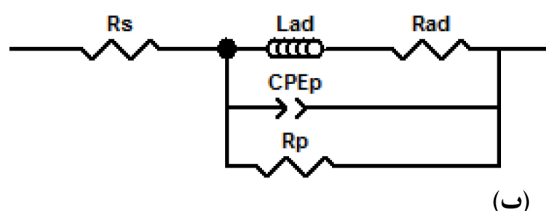
نتایج نشان می‌دهد که پوشش‌های ایجاد شده پتانسیل خوردگی را چندان تغییر نداده‌اند، اما دانسیته جریان خوردگی آلیاژ آلومینیوم را بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش داده‌اند. همچنین قابل مشاهده است که با افزودن پرمگنات پتاسیم، دانسیته جریان خوردگی کمتر (بیشتر از سه برابر) شده و لذا بهترین مقاومت به خوردگی برای نمونه دارای پوشش حاصل از الکترولیت حاوی پرمگنات پتاسیم بدست آمده است. همان‌طور که بیان شد، دلیل این امر وجود ساختار متراکم تر و در نتیجه جلوگیری از هجوم یون‌های مخرب و خوردنده می‌باشد. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در همخوانی کامل با نتایج آزمون EIS است.

عملکرد خوردگی بالای این پوشش (به خصوص پوشش منگنز دار) تقریباً توسط مقاومت لایه داخلی آنها دیکته می‌شود. به نظر می‌رسد که در حضور پرمگنات پتاسیم، ضخامت و تراکم ساختار لایه داخلی پوشش افزایش یافته و بیشتر ضخامت پوشش را لایه متراکم تشکیل داده است (شکل ۲) و چون یون‌های مخرب نظیر کلرید از طریق تخلخل‌های سطحی به داخل پوشش راه پیدا می‌کنند، هرچقدر ضخامت و مهم‌تر از آن، تراکم پوشش بیشتر باشد، از ورود یون‌های مخرب بطور موثرتری جلوگیری شده و لذا عملکرد حفاظت از خوردگی پوشش بهبود می‌یابد [۹]. از طرفی، از آنجایی که مقدار CPE نشاندهنده سطح تماس پوشش با محلول خوردنده است [۲۰]، افت مقدار CPEo با افزودن پرمگنات پتاسیم ($1/06 \times 10^{-10} \mu F.cm^{-2}$) به منزله کاهش موثر سطح تماس و یا عبارتی کاهش تخلخل‌های سطحی و بهبود عملکرد خوردگی پوشش حاصل می‌باشد.

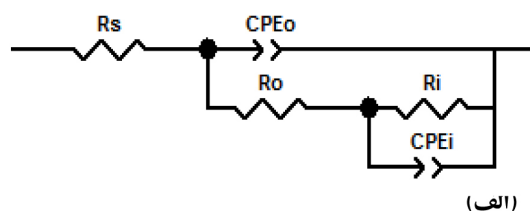
رفتار خوردگی پوشش‌ها توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نسبت به پتانسیل مدار باز^۱ پس از ۱ ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید با pH اسیدی ۴ نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. در شکل ۸، نمودار تغییرات پتانسیل

جدول ۵ - داده‌های تطبیق یافته با نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش‌های PEO

نمونه پوشش			لایه متراکم داخلی			لایه متخلخل خارجی		
دار			n_i	CPE_i ($\mu F.cm^{-2}$)	R_i ($\Omega.cm^2$)	n_o	CPE_o ($\mu F.cm^{-2}$)	R_o ($\Omega.cm^2$)
C1			۰/۷۶	۰/۳۱	$4/62 \times 10^6$	۰/۸۵	$4/82 \times 10^{-2}$	$1/19 \times 10^5$
C2			۰/۶۵	۰/۶۸	$1/52 \times 10^7$	۰/۷۱	$1/06 \times 10^{-10}$	$1304/13$



(ب)

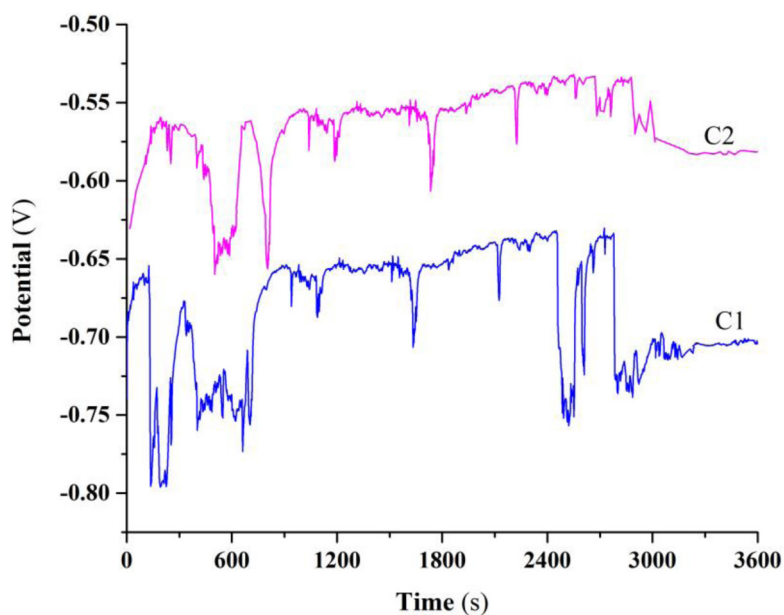


(الف)

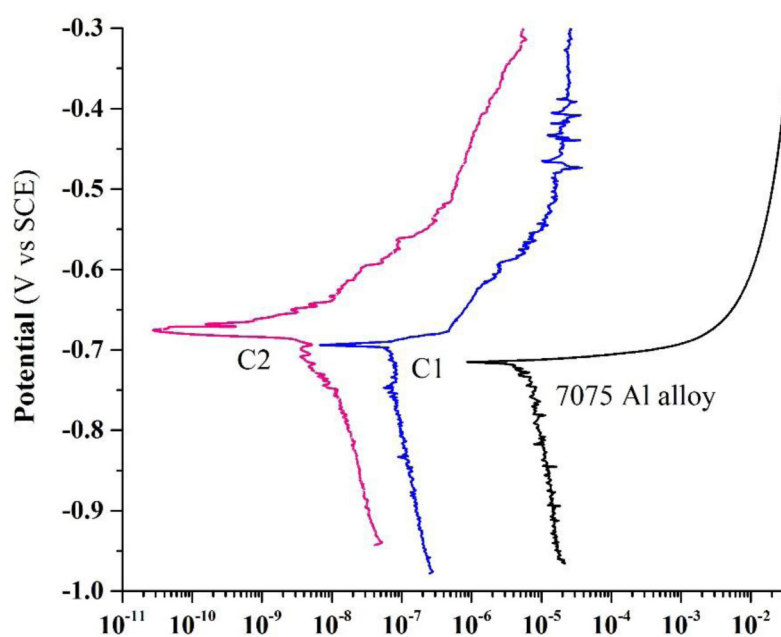
شکل ۷ - مدارهای الکتریکی پیشنهادی برای: (الف) پوشش‌های PEO، (ب) آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم.

جدول ۶ - داده‌های تطبیق یافته با نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم

زیر لایه	R_p ($\Omega.cm^2$)	CPE_p ($\mu F.cm^{-2}$)	n_p	L_{ad} (H)	R_{ad} ($\Omega.cm^2$)
آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم	۲۵۴۵	۷/۱	۰/۹۵	۸۵۰	۱۲۰۰



شکل ۸ - تغییرات پتانسیل مدار باز پوشش‌های PEO با گذشت زمان.



شکل ۹ - نمودارهای پلاریزاسیون آلیاژ زیرلایه و پوشش‌های PEO پس از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با pH=۴.

جدول ۷ - پتانسیل و چگالی جریان خوردگی زیرلایه و پوشش‌ها

نمونه	آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم	پوشش C1	پوشش C2
چگالی جریان خوردگی (nA.cm ⁻²)	۱۷۲۳/۰±۸۹	۱۰±۰/۳	۳±۰/۹
پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)	-۷۲۸/۴±۱۵	-۶۹۴/۸±۱۶	-۶۶۲/۲±۱۸

نتیجه‌گیری

- (۱) پرمنگنات پتاسیم با تغییر نوع تخلیه‌های پلازما بواسطه خاصیت اکسیدکنندگی قوی خود موجب تغییر مورفولوژی سطح پوشش می‌شود.
- (۲) افزودن پرمنگنات پتاسیم به الکترولیت منجر به ایجاد یک اکسید حاوی منگنز به عنوان عنصر اصلی، سیلیسیم و آلومینیوم و با ضخامت بیشتری می‌شود.
- (۳) در الکترولیت حاوی پرمنگنات پتاسیم، ورود ترکیبات منگنز به داخل پوشش و تشکیل اکسیدهای منگنز موجب تیرگی رنگ پوشش شده‌اند.
- (۴) پوشش‌های PEO، با ایجاد یک سد در برابر عوامل خوردنده، از خوردگی زیرلایه آلیاژ آلومینیوم جلوگیری می‌کنند. از طرفی دیگر، در حضور پرمنگنات پتاسیم، پوشش حاصل دارای عملکرد حفاظت از خوردگی قوی‌تری بود و این امر به خاطر افزایش شدید مقاومت لایه داخلی پوشش به واسطه تراکم تر شدن لایه داخلی پوشش و البته به خرج لایه خارجی متخلخل در حین افزایش ضخامت پوشش بوده است.
- (۵) در شرایط اعمال پلاریزاسیون، نرخ خوردگی زیرلایه با پوشش تشکیل شده از حمام حاوی پرمنگنات پتاسیم بیشتر از سه مرتبه کمتر از این مقدار در مورد پوشش تشکیل شده در غیاب پرمنگنات پتاسیم ارزیابی شد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از شرکت نانو آبکار ایساتیس به خاطر همکاری در بخش پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی کمال قدردانی و تشکر را دارند.

مراجع

- [1] S. P. Sah, E. Tsuji, Y. Aoki, and H. Habazaki, Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte—Understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation, *Corrosion Science*, Vol. 55, 2012, Pp. 90-96.
- [2] Q. Li, J. Liang, and Q. Wang, Plasma electrolytic oxidation coatings on lightweight metals, *Modern Surface Engineering Treatments*, Mahmood Aliofkhazraei (Eds.), InTech, 2013.
- [3] V. Dehnavi, D. W. Shoesmith, B. L. Luan, M. Yari, X. Y. Liu, and S. Rohani, Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy—The effect of the PEO process stage, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 161, 2015, Pp. 49-58.
- [4] S. Yu-Long, Y. Feng-Ying, and X. Guang-Wen, Effect of pulse duty cycle on micro-plasma oxidation of aluminum alloy, *Materials Letters*, Vol. 59, 2005, Pp. 2725-2728.
- [5] Q. Li, J. Liang, B. Liu, Z. Peng, and Q. Wang, Effects of cathodic voltages on structure and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on aluminium alloy, *Applied Surface Science*, Vol. 297, 2014, Pp. 176-181.
- [6] S. Stojadinovi, Corrosion evaluation of zirconium doped oxide coatings on aluminum formed by plasma electrolytic oxidation, *Acta Chim. Slov*, Vol. 61, 2014, Pp. 308-315.
- [7] J. Li, H. Cai, and B. Jiang, Growth mechanism of black ceramic layers formed by microarc oxidation, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2007, Pp. 8702-8708.
- [8] N. Xiang, R. Song, C. Wang, Q. Mao, Y. Ge, and J. Ding, Formation of corrosion resistant plasma electrolytic oxidation coatings on aluminium alloy with addition of sodium tungstate species, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol. 51, 2016, Pp. 146-154.
- [9] I. J. Hwang, B. U. Lee, Y. G. Ko, and D. H. Shin, Corrosion response of annealed oxide film of pure Mg via plasma electrolytic oxidation in an electrolyte containing KMnO₄, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, 2011, Pp. S473-S477.

- [10] D.-Y. Hwang, S. Ki-Ryong, Y. Bongyoung, P. Deok-Yong, S. Dong-Hyuk, and L. Dong-Heon, Characterization of plasma electrolytic oxide formed on AZ91 Mg alloy in KMnO₄ electrolyte, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 19, 2009, Pp. 829-834.
- [11] R. Hussein, X. Nie, D. Northwood, A. Yerokhin, and A. Matthews, Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 43, 2010, Pp. 105-203.
- [12] J. Yang and J. J. Xu, Nanoporous amorphous manganese oxide as electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline solutions, Electrochemistry communications, Vol. 5, 2003, Pp. 306-311.
- [13] J. Bajat, R. Vasilic, S. Stojadinovic, and V. Miškovic-Stankovic, Corrosion stability of oxide coatings formed by plasma electrolytic oxidation of aluminum: optimization of process time, Corrosion, Vol. 69, 2013, Pp. 693-702.
- [14] H. Duan, K. Du, C. Yan, and F. Wang, Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D, Electrochimica Acta, Vol. 51, 2006, Pp. 2898-2908.
- [15] P. Atkins, Shriver and Atkins' inorganic chemistry: Oxford University Press, USA, 2010.
- [16] H. Dong, Surface engineering of light alloys: aluminium, magnesium and titanium alloys: Elsevier, 2010.
- [17] M. Babaei, C. Dehghanian, and 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. 720-712.
- [18] R. Barik, J. Wharton, R. Wood, K. Stokes, and R. Jones, Corrosion, erosion and erosion-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al₂O₃ coatings, Surface and coatings technology, Vol. 199, 2005, Pp. 158-167.
- [19] A. Hakimizad, K. Raeissi, and F. Ashrafizadeh, A comparative study of corrosion performance of sealed anodized layers of conventionally colored and interference-colored aluminium, Surface and Coatings Technology, Vol. 206, 2012, Pp. 4628-4633.
- [20] D. Sreekanth, N. Rameshbabu, K. Venkateswarlu, C. Subrahmanyam, L. R. Krishna, and K. P. Rao, Effect of K₂TiF₆ and Na₂B₄O₇ as electrolyte additives on pore morphology and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on ZM21 magnesium alloy, Surface and Coatings Technology, Vol. 222, 2013, Pp. 31-37.