





دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

ایجاد پوشش نانو کامپوزیتی آلومینا/روتیل روی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی و بررسی رفتار خوردگی آن

پایان نامه کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد

احمد بهرامیان

استاد راهنما:

دکتر کیوان رئیسی



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته خوردگی و حفاظت از مواد آقای احمد بهرامیان
تحت عنوان

**ایجاد پوشش نانو کامپوزیتی آلومینا/روتیل روی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم به روش اکسیداسیون
الکترولیتی پلاسمایی و بررسی رفتار خوردگی آن**

در تاریخ ۱۳۹۳/۶/۳۱ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر کیوان رئیسی

۲- استاد مشاور پایان نامه دکتر فخرالدین اشرفی زاده

۳- استاد داور دکتر مسعود عطاپور

۴- استاد داور دکتر مهشید خرازی‌ها

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر کیوان رئیسی

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق
موضوع این پایان نامه (رساله) متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	شش
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه	۲
فصل دوم: مروری بر مطالب	۴
۱-۲ آلومینیوم و آلیاژهای آن	۴
۲-۲ فرایندهای پوشش دهی آلومینیوم	۵
۳-۲ اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما	۵
۱-۳-۲ مکانیزم اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما	۹
۲-۳-۲ ویژگی‌ها و خواص پوشش حاصل از اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما	۱۲
۴-۲ پارامترهای موثر بر فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما	۱۵
۱-۴-۲ زیرلایه	۱۵
۲-۴-۲ الکترولیت	۱۶
۲-۴-۲-الف- نوع الکترولیت	۱۷
۲-۴-۲-ب- غلظت الکترولیت	۱۸
۲-۴-۲-ج- دمای الکترولیت	۲۱
۳-۴-۲ منبع قدرت	۲۲
۲-۴-۲-الف- چگالی جریان آندی	۲۲
۲-۴-۲-ب- مدت زمان فرایند	۲۴
۵-۲ بهبود کیفیت پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما	۲۵
۶-۲ پوشش‌های کامپوزیتی حاصل از اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما و ویژگی‌های آن	۲۷
۱-۶-۲ پارامترهای موثر بر ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی با اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما	۳۳
۷-۲ جمع‌بندی و هدف	۳۴
فصل سوم: روش تحقیق	۳۵
۱-۳ آماده سازی مواد و تجهیزات پوشش دهی	۳۵
۲-۳ فرایند پوشش دهی	۳۶
۳-۳ آزمون‌های مشخصه یابی پوشش	۳۸
۱-۳-۳ آنالیز فازی پوشش‌ها	۳۸
۲-۳-۳ ارزیابی ویژگی‌های پوشش	۳۸
۳-۳-۳ ارزیابی رفتار خوردگی	۳۹
۴-۳-۳ ارزیابی خواص مکانیکی	۳۹
فصل چهارم: نتایج و بحث	۴۰
۱-۴ پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی	۴۰
۱-۱-۴ پاسخ ولتاژ-زمان پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی	۴۰

۴۱ ۲-۱-۴ ساختار فازی پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی
۴۲ ۳-۱-۴ مورفولوژی و ساختار پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی
۴۸ ۴-۱-۴ ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی
۵۵ ۲-۴ پوشش‌های کامپوزیتی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی
۵۷ ۱-۲-۴ پاسخ ولتاژ-زمان پوشش‌های کامپوزیتی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی
۵۷ ۲-۲-۴ ساختار فازی پوشش‌های کامپوزیتی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی
۵۸ ۳-۲-۴ مورفولوژی و ساختار پوشش‌های کامپوزیتی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی
۶۳ ۴-۲-۴ ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی
۶۷ ۵-۳-۴ خواص مکانیکی پوشش‌های کامپوزیتی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی
۷۰ فصل پنجم: نتیجه‌گیری
۷۲ مراجع

چکیده

بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم هدف این پژوهش بود. بدین منظور، روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی به کار گرفته شد. فرایند پوشش دهی در الکترولیت سیلیکاتی با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم و تحت کولن ثابت انجام شد. با استفاده از آزمون تفرق اشعه ایکس، پوشش‌ها فاز یابی گردیدند و از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی برای ارزیابی مورفولوژی و ساختار آن‌ها استفاده شد. تحلیل نتایج نشان داد که اعمال این فرایند بر روی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم سبب تشکیل پوششی از جنس اکسید آلومینیوم با فاز غالب γ می‌گردد که سطحی متخلخل دارد و حفراتی در ساختار آن پراکنده شده‌اند. رفتار خوردگی پوشش‌ها با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول ۱ مولار اسید سولفوریک ارزیابی شد. آزمون پلاریزاسیون تافل، کاهش دو تا ده برابر چگالی جریان خوردگی و افزایش دو تا بیست و پنج برابر مقاومت انتقال بار را پس از پوشش دهی نشان داد. آزمون طیف سنجی الکتروشیمیایی آشکار ساخت که پوشش‌ها، سدی فیزیکی در برابر انتقال بار تشکیل می‌دهد و به واسطه ساختار غیر ستونیشان، نفوذ محلول خوردنده را به داخل پوشش کند می‌کند. در ادامه ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی با افزودن غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید تیتانیم به الکترولیت پوشش دهی بررسی شد. نتایج نشان داد که این نانوذرات، صرف نظر از غلظت آن در الکترولیت، در ساختار پوشش بدام افتاده و سبب کاهش تخلخل پوشش‌ها می‌گردد. نقشه عنصری حاصل از پوشش‌های کامپوزیتی آشکار ساخت که نانوذرات اکسید تیتانیم بیشتر در مناطق بالایی پوشش قرار گرفته‌اند. آزمایش تفرق اشعه ایکس حضور فاز آلومینای α در ساختار پوشش‌های کامپوزیتی نشان داد. پوشش‌های کامپوزیتی به واسطه تخلخل کمترشان رفتار خوردگی و خواص مکانیکی برتری نسبت به پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی داشتند.

کلمات کلیدی: آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم، پوشش، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، پوشش کامپوزیتی، خوردگی

فصل اول

مقدمه

آلومینیوم و آلیاژهای آن به دلایل خواص فیزیکی مطلوبی چون چگالی کم، رسانایی الکتریکی و گرمایی مناسب و استحکام ویژه بالا کارایی زیادی در صنعت دارد اما سختی و مقاومت به سایش کم کاربرد آنها را محدود کرده است. برای حل این مشکل می‌توان از روش‌های پوشش‌دهی مختلف مثل پاشش حرارتی، آندایزینگ و اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما^۱ استفاده نمود. اگرچه فرایند آندایزینگ سخت^۲ بسیار استفاده گردیده است، اما این فرایند با مشکلاتی چون خواص تریبولوژیکی و خستگی کم مرتبط است و ترکیب آلیاژ زیرلایه از اهمیت زیادی در این فرایند برخوردار است. بنابراین در مورد آلیاژهای آلومینیوم علاقه بسیاری برای دست‌یابی به پوشش‌های جدیدی است که کاربرد تریبولوژیکی آنها را از جمله مقاومت فرسایش، سایش خراشان و ... را بهبود بخشد.

پوشش‌های سرامیکی روی آلومینیوم سبب افزایش مقاومت به سایش می‌گردد، ضمن اینکه مقاومت به خوردگی خوبی نیز از خود نشان می‌دهد. تکنیک‌های زیادی از جمله پلاسما^۳ تخلیه قوس^۳، پاشش حرارتی^۴ و روش‌های رسوب در خلأ برای ایجاد پوشش‌های سرامیکی بر روی فلزات بررسی شده‌اند که این تکنیک‌ها به دمای بالای زیرلایه برای حصول چسبندگی مناسب پوشش به زیرلایه نیاز دارند. اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما^۵ که به اکسیداسیون میکرو جرقه^۵ نیز شناخته می‌شود، یک شیوه جالب برای ایجاد پوشش سرامیکی سخت و ضخیم بر روی فلزاتی چون تیتانیم، آلومینیوم، منیزیم و ... می‌باشد. تحقیقات نشان داده است که پوشش حاصل از این طریق خواص مکانیکی، گرمایی و چسبندگی به زیرلایه مناسبی ارائه می‌دهد. این خواص برای آلومینیوم و آلیاژهای آن که در صنایعی چون هوافضا و اتمبیل‌سازی کاربرد فراوان دارند، قابل توجه است.

¹ Plasma Electrolytic Oxidation: PEO

² Hard Anodizing: HA

³ Arc-discharge plasma

⁴ Gas-flame spray

⁵ Micro Arc Oxidation: MAO

فرایند PEO که بر اکسیداسیون آندی در ولتاژهای بالا استوار است، سبب ایجاد یک لایه ضخیم، سخت و چسبنده از آلومینا بر روی آلومینیوم می‌شود که حاوی یک لایه داخلی چگال پلی کریستالی از آلومینای α و یک لایه نرم تر و با تخلخل بیشتر خارجی از آلومینای γ است. گزارش شده است که پوشش سرامیکی آلومینا چسبندگی و مقاومت به سایش خوبی دارند. عموماً لایه خارجی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ ویکرز سختی داشته و تخلخل آن بیش از ۱۵٪ درصد است، در حالی که لایه داخلی ۹۰۰ تا ۲۰۰۰ ویکرز سختی دارد و تخلخل آن بین ۲ تا ۱۵٪ است. تخلخل مهمترین عیب این فرایند می‌باشد و از این رو معمولاً پیشنهاد شده است که لایه خارجی با سنباده زنی به مقدار ۱۰ تا ۲۰ میکرومتر حذف گردد. فرایند PEO روی آلیاژ آلومینیوم می‌تواند در محلول‌های مختلفی چون سیلیکاتی، بوراتی و کربناتی انجام گردد و مشخص شده است که حضور مقادیری از افزودنی‌های مختلف در محلول می‌تواند بر ساختار و ترکیب شیمیایی لایه سرامیکی بسیار اثر گذار باشد. به عنوان مثال نشان داده شده است که با افزودن پتاسیم پرمنگنات به الکترولیت مورد استفاده برای PEO منیزیم، مقاومت به خوردگی پوشش بهتر از زمانی است که الکترولیت فاقد آن است. در حضور پتاسیم پرمنگنات اگرچه ضخامت پوشش کمتری در زمان یکسانی بدست می‌آید، اما پوشش حاصل چگال‌تر است و تخلخل کمتری دارد، ضمن این که در لایه داخلی مقدار زیادی اکسید منگنز یافت می‌شود که به همراه اکسید منیزیم سبب ایجاد یک سد نفوذی قوی می‌گردد. بنابراین علاوه بر زیرلایه، عناصر موجود در الکترولیت نیز می‌توانند در ساختار پوشش شرکت کنند. از این رو پوشش‌های کامپوزیتی نیز با استفاده از فرایند PEO در دسترس هستند. برای این منظور می‌توان نانوذرات اکسیدی یا نمک فلزات را به الکترولیت مورد استفاده در فرایند افزود. نانوذرات اکسیدی می‌توانند در حین رشد پوشش در لایه اکسیدی حاصل از فرایند به دام افتند و پوششی نانو کامپوزیتی ایجاد کنند، در حالی که نمک فلزات در فرایند شرکت کرده و به رشد لایه سرامیکی کمک می‌کنند.

پوشش‌های کامپوزیتی آلومینا/روتیل به دلیل مقاومت به سایش و سختی بالا و مقاومت به خوردگی مناسب در صنایعی مانند ماشین‌کاری، نساجی و چاپ مورد استفاده قرار می‌گیرند. عموماً برای ایجاد این نوع پوشش نیز از سیستم‌های پاشش حرارتی استفاده می‌گردد. این پوشش‌ها همچنین به دلیل ضریب انبساط حرارتی و رسانایی گرمایی کم و مقاومت به شوک حرارتی مناسب برای تجهیزات نسوز و موتورها مورد توجه قرار گرفته‌اند. ایجاد این پوشش نیز با فرایند PEO مورد بررسی قرار گرفته است و عنوان شده است که با حضور نانوذرات روتیل در الکترولیت پوششی با عیوب کمتر حاصل می‌گردد.

استفاده از تکنیک‌های مهندسی سطح برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم ضروریست. بر این اساس، در پژوهش حاضر به ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی آلومینا/روتیل حاصل از فرایند PEO پرداخته شده است.

فصل دوم

مروری بر مطالب

۱-۲ آلومینیوم و آلیاژهای آن

آلومینیوم سومین عنصر فراوان در پوسته زمین بوده و به دلیل تمایل فراوانش به اکسیژن به صورت ترکیبات اکسیدی یافت می‌شود. کاربرد آلومینیوم و آلیاژهای آن دامنه وسیعی چون وسایل آشپزخانه تا قطعات هواپیما را شامل می‌شود. صنایع اتومبیل سازی برای تولید وسایل نقلیه با مصرف سوخت بهینه نیاز به کاهش وزن تولیدات خود دارند و از این رو به استفاده از فلزات سبک چون آلومینیوم رو آورده‌اند. مهمترین فاکتور آلومینیوم و آلیاژهایش نسبت بالای استحکام به وزن، مقاومت به خوردگی خوب، رسانایی بالای گرمایی و الکتریکی، ظاهر و ویژگی‌های مناسب ساختاری می‌باشد که سبب شده است آنها به ماده‌ای ضروری در زمینه‌های اتومبیل سازی، هواپیما سازی، ساختمان سازی و صنایع ماشین کاری تبدیل گردند. آلومینیوم و آلیاژهایش همین که در معرض هوا قرار گیرند فیلمی از اکسید یا هیدروکسید آلومینیوم تشکیل می‌دهند و به خاطر حضور این فیلم محافظ، مقاومت به خوردگی ذاتی در برابر اتمسفر دارند. این فیلم ذاتی ضخامتی در حدود ۲/۵ تا ۱۰ نانومتر داشته و از این رو حفاظت محدودی در محیط‌های مهاجم ارائه می‌دهد [۱].

عناصر مختلفی را می‌توان به آلومینیوم افزود و آلیاژهای متفاوتی بدست آورد. آلیاژهای آلومینیوم با توجه به عناصر آلیاژی اصلی آن طبقه بندی می‌گردند، به عنوان مثال، عنصر آلیاژی اصلی آلومینیوم گروه 7xxx، روی می‌باشد [۱]. آلیاژ ۷۰۷۵ از مهمترین آلیاژهای مهندسی است و به طور گسترده‌ای در صنایع هوا فضا مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲]. آلیاژهای این گروه به خاطر خواص مکانیکی مناسب آنها چون نسبت استحکام به وزن، چقرمگی^۱ و انعطاف پذیری^۲ بالا در صنایع هوا فضا و اتومبیل سازی مورد توجه قرار گرفته‌اند. افزودن روی به آلیاژ قابلیت ریختگی و خواص مکانیکی را بهبود می‌بخشد و از پارگی داغ جلوگیری می‌کند اما مقاومت به خوردگی اتمسفری را کاهش می‌دهد و

¹ Toughness

² Ductility

سبب محدودیت در استفاده از این آلیاژها می‌گردد [۳]. متاسفانه آلیاژهای گروه 7xxx به خوردگی موضعی چون خوردگی بین دانه‌ای و خوردگی تنش^۱ نیز حساس هستند و از این رو برای استفاده از آنها باید مقاومت به خوردگی آنها تقویت گردد [۴]. بنابراین، برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ سری 7xxx پوشش‌دهی مناسب الزامی است.

۲-۲ فرایندهای پوشش دهی آلومینیوم

مقاومت به خوردگی می‌تواند با اکسیداسیون بعدی سطح به روش‌های گرمایی، شیمیایی و الکتروشیمیایی تقویت شود. آندایزینگ فرایندی الکتروشیمیایی است که با پوشش‌های تبدیلی شیمیایی متفاوت می‌باشد و قادر است با اکسید کردن سطح، فیلمی با ضخامت بیشتر ارائه دهد. نام فرایند به دلیل آند شدن قطعه در سلول الکتروشیمیایی حین فرایند انتخاب شده است. در مقایسه با سایر تکنیک‌های مهندسی سطح، آندایزینگ با استفاده از اکسیداسیون کنترل شده فلز زیرلایه و تبدیل فلز مصرف شده به لایه اکسیدی شناخته می‌شود. لایه آندی ایجاد شده بر آلومینیوم اغلب ۵ تا ۲۵ میکرومتر ضخامت دارد و از این رو علاوه بر کاربرد تزئینی می‌تواند به عنوان لایه‌ای محافظ در برابر سایش و خوردگی استفاده گردد [۱]، اما این روش به دلیل استفاده از الکترولیت اسیدی برای محیط زیست زیان بار است. علاوه بر اینکه پوشش حاصل معمولاً نازک بوده و سختی بالایی ندارد و از این رو احتیاجات را برآورده نمی‌کند. بدین منظور یک شیوه جدید به نام اکسیداسیون میکرو جرقه یا اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما بر آلومینیوم و آلیاژهای آن اعمال می‌شود تا پوششی با خواص جالبی چون سختی، ضخامت و چسبندگی بالا و مقاومت به خوردگی و سایش عالی ایجاد گردد [۴].

۲-۳ اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما شیوه‌ای جدید برای اصلاح سطح با ایجاد پوششی سرامیکی ضخیم بر روی فلزات سبک آلومینیوم، تیتانیوم و منیزیم است. فرایند PEO علاوه بر بهبود مقاومت به سایش و خوردگی می‌تواند ویژگی‌های کاربردی چون کاهش اصطکاک و مقاومت به حرارت را نیز ارائه دهد. از آنجایی که ثبت و آنالیز یک جرقه ثابت مشکل است و حقایق تجربی در مورد آن نایاب است، فهم واضحی از ماهیت جرقه‌ها در دسترس نیست که سبب شده است تا این فرایند با نام‌های مختلفی شناخته گردد [۱].

تکنیک PEO توسعه تاریخی طولانی مدتی را تجربه نموده است. در دهه ۱۹۳۰ میلادی، بتز^۲ و همکارش پدیده تخلیه جرقه‌ها را مورد بررسی قرار دادند. تا دهه ۱۹۶۰ میلادی پیشرفت‌چندانی حاصل نگردید تا اینکه پوششی از کادمیوم نیوبات بر روی آند کادمیوم در الکترولیت حاوی نیوبوم با استفاده از تخلیه جرقه‌ها توسط گروس^۳ و همکارش ایجاد شد و به نخستین ارزش کاربردی تخلیه جرقه‌ها تبدیل گشت. از سال ۱۹۷۰ میلادی استفاده از جرقه‌ها برای ایجاد پوشش اکسیدی بر روی فلزات سبک در روسیه، آمریکا، آلمان و سایر کشورها آغاز گردید. توسعه تکنیک اما به دلیل کیفیت کم و نرخ رشد پایین پوشش به تعویق افتاد تا اینکه در دهه ۱۹۸۰ میلادی با تغییر الکترولیت از اسیدی به بازی و منبع

¹ Stress corrosion cracking: SCC

² Betz

³ Gruss

قدرت از جریان مستقیم به جریان پالسی دست‌یابی به پوشش‌هایی با کیفیت بالا میسر گشت. در ادامه سایر تحقیقات علمی در راستای فهم مکانیزم PEO و توسعه کاربردهای جدیدتر این تکنیک ادامه یافت [۱].

PEO روشی برای پرداخت سطح فلزات سبک در الکترولیت است که به ایجاد یک لایه ضخیم سرامیکی حاوی فازهای کریستالی و آمورف بر روی سطح منجر می‌شود. در پوشش، موادی از زیرلایه و الکترولیت وجود دارد. پوشش در ولتاژهای بالاتر از ولتاژ شکست دی‌الکتریک در شرایط جریان مستقیم^۱ و جریان متناوب^۲ تشکیل می‌گردد [۵].

اساس PEO بر اکسیداسیون رایج آندی فلزات سبک و آلیاژهای آنها در محلول آبی است، اما فرایند در ولتاژی بیشتر از ولتاژ شکست انجام می‌شود که سبب شده است تا میکرو جرقه‌ها رخ دهند. این پدیده سبب می‌شود تا پوششی متشکل از اکسید فلز زیر لایه به همراه اکسیدهای پیچیده از عناصر موجود در الکترولیت ایجاد گردد [۱]. رشد لایه با تولید نسبتاً زیادی گاز اکسیژن همراه است. پوشش می‌تواند در شرایط DC و AC در دامنه وسیعی از اشکال موج رشد کند. ضخامت‌های میکرونی با اجزای آمورف و کریستالی با توجه به نوع آلیاژ و الکترولیت قابل دسترسی است. در مقطع عرضی پوشش حاصل از جریان DC عموماً دو لایه مشاهده می‌شود، لایه داخلی ساختار ظریف‌تری از لایه خارجی دارد. لایه داخلی که یک منطقه سدی فشرده و باریک است که در فصل مشترک آلیاژ/پوشش قرار گرفته است و ضخامت آن تا ۱ میکرومتر می‌رسد. مشخص شده است که انتقال مدار کوتاه^۳ اجزای الکترولیت به لایه خارجی رخ می‌دهد. این پدیده به آنیون‌های موجود در الکترولیت یا مشتقات حاصل از میکرو تخلیه‌ها اجازه دسترسی به لایه داخلی را می‌دهد. کاتیون‌ها نیز می‌توانند از این طریق وارد این لایه شوند اما نسبت به آنیون‌ها این رخداد ناچیز است [۶]. شکل ۱-۲ شماتیکی از تجهیزات مورد استفاده در این فرایند را نشان می‌دهد. با انتخاب و تطبیق مناسب الکترولیت و پارامترهای الکتریکی می‌توان به خواص و ریزساختارهایی دست یافت که برای گستره وسیعی از کاربردها چون هوافضا، اتومبیل‌سازی، کشتی‌سازی، نساجی، تجهیزات الکتریکی و مواد کاتالیکی مناسب باشد [۱].

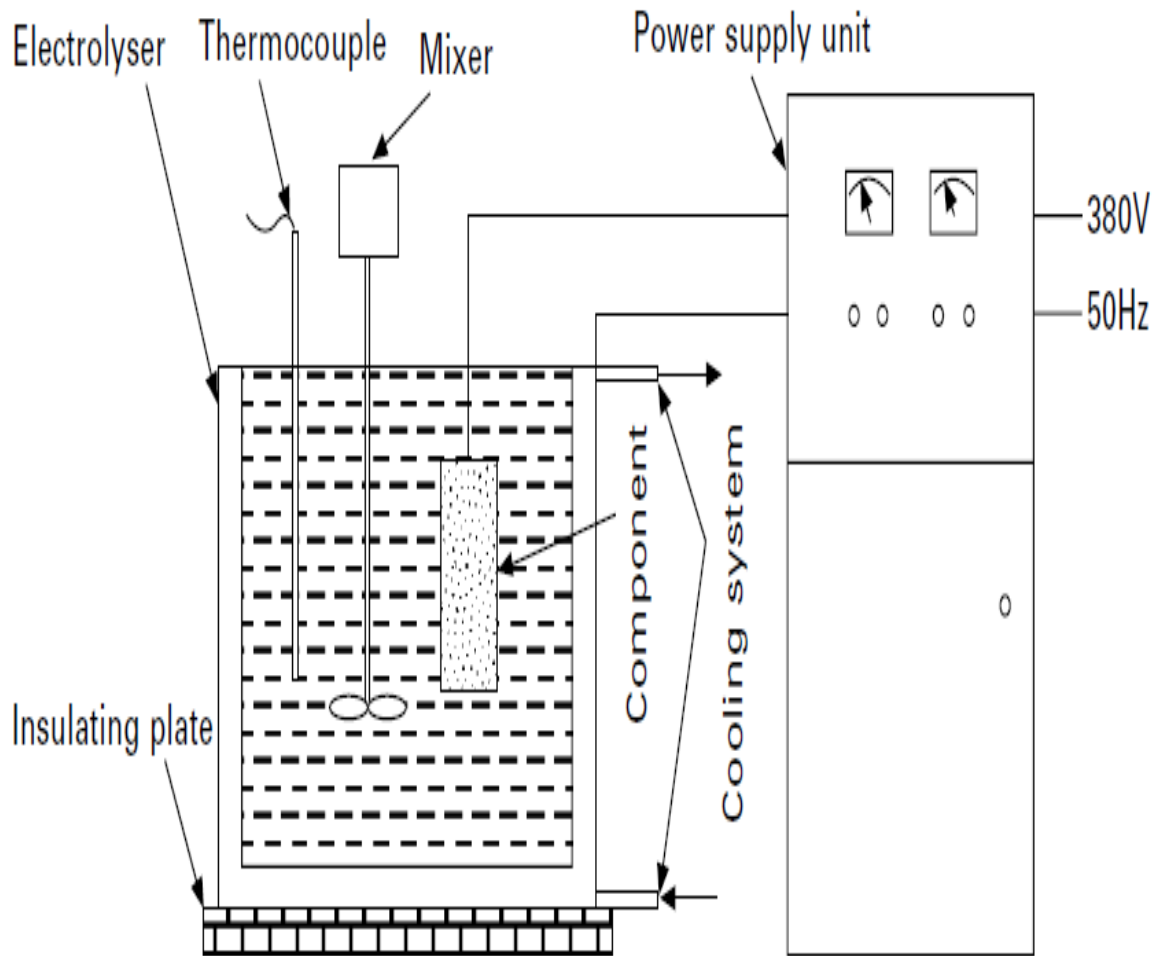
مزایای استفاده از فرایند PEO را می‌توان به صورت خلاصه مطابق آنچه در ادامه می‌آید، بیان نمود:

- ۱- گستره وسیعی از خواص سطحی چون مقاومت بالای خوردگی و سایش.
- ۲- عدم تخریب خواص مکانیکی زیرلایه به دلیل حرارت ورودی ناچیز.
- ۳- چسبندگی بالای پوشش به زیرلایه.
- ۴- عدم وابستگی فرایند به شکل و اندازه قطعه.
- ۵- سادگی عملکرد تجهیزات.
- ۶- هزینه پایین.
- ۷- دوست‌دار محیط زیست.

¹ Direct Current: DC

² Alternative Current: AC

³ Short circuit transition



شکل ۲-۱- سیستم مورد استفاده در فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما [۱].

PEO در مقایسه با آندایزینگ معمولی و آندایزینگ سخت خواص و ویژگی‌های بسیار مناسبی ارائه می‌کند. اگرچه آندایزینگ در محلول‌های قوی بازی ضخامتی در حدود چندین میکرومتر ایجاد می‌کند اما باز هم برای مقاومت به خوردگی و سایش مناسب نیست. از اینرو از آن تنها برای کاربردهای تزئینی استفاده می‌شود. فرایند PEO اگرچه از آندایزینگ معمولی مشتق شده است اما با رخداد جرقه‌ها وقتی ولتاژ اعمالی بیش از حد بحرانی می‌رسد، تقویت می‌گردد. بنابراین لایه سرامیکی ضخیم‌تر با خواص مناسب‌تر نسبت به آندایزینگ فراهم می‌کند. فرایند PEO با موفقیت برای اصلاح سطح آلومینیوم، تیتانیوم و منیزیم به کار رفته است و جایگزین آندایزینگ رایج در محلول‌اسیدی و پوشش‌های تبدیلی حاوی کروم در محیط‌های خطرناک گردیده است. جدول ۱-۲ مقایسه‌ای بین فرایندهای آندایزینگ معمولی، آندایزینگ سخت و PEO را نشان می‌دهد [۱]. از اطلاعات جدول ۱-۲ می‌توان دریافت که PEO در ولتاژهای بسیار بالاتری نسبت به آندایزینگ معمولی و سخت انجام می‌گردد، ولی در مقایسه با آنها خواص بسیار مناسب‌تری ارائه می‌دهد، ضمن اینکه بسیاری از محدودیت‌های ذکر شده برای آنها را نیز ندارد.

جدول ۱-۲- مقایسه بین فرایندهای آندایزینگ معمولی، آندایزینگ سخت و PEO [۱]

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی	آندایزینگ سخت	آندایزینگ معمولی	
۱۵۰-۸۰۰	۲۰-۱۲۰	۱۰-۵۰	ولتاژ اعمالی (V)
۵-۲۰	۱/۵-۳	۰/۵-۲/۵	چگالی جریان (A/dm ²)
چربی زدایی ← اکسیداسیون ← (آب بندی) بی نیاز از پیش پرداخت	چربی زدایی ← دیسماته کردن ← اکسیداسیون ← آب بندی	چربی زدایی ← دیسماته کردن ← اکسیداسیون ← آب بندی	روند انجام فرایند
چندین ده دقیقه	۳۰-۱۲۰	۱۰-۶۰	زمان اکسیداسیون (دقیقه)
<۵۰ (تنوع زیاد)	<۱۰	۰-۳۰	دمای کاری (°C)
باز ضعیف	اسید	اسید	نوع الکترولیت
۸۰۰-۲۰۰۰ (آلیاژهای آلومینیوم) ۳۰۰-۶۰۰ (آلیاژهای منیزیم) ۴۰۰-۷۰۰ (آلیاژهای تیتانیوم)	۳۰۰-۶۰۰	۱۵۰-۳۰۰	سختی پوشش (HV)
تا ۲۰۰ (قابل تنظیم)	۴۰-۷۰	۰/۱-۳	ضخامت پوشش (μm)
ترکیبی از اکسیدهای آمورف و نانو کریستالی	آمورف	آمورف	ترکیب پوشش
بیشترین	زیاد	کم	مقاومت به سایش
زیاد	متوسط	کم	مقاومت به خوردگی
زیاد	متوسط	کم	عایق الکتریکی
کم	زیاد	زیاد	تخلخل
متوسط (حدود ۰/۲۳)	زیاد (حدود ۰/۴۷)	کم	کاهش مقاومت به خستگی
دوست دار محیط زیست	حاوی آلاینده شدید کروم	حاوی اسید آلاینده	مشکلات محیط زیستی

۲-۳-۱ مکانیزم اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما

روند انجام فرایند PEO با ارزیابی پدیده تخلیه جرقه‌ها همراه می‌شود. محققان با تمرکز بر ماهیت جرقه‌ها مدل‌هایی برای مکانیزم اکسیداسیون چون بهمن الکترونی^۱، تاثیر تونل زنی الکترونی^۲ و مرکز تخلیه فیلم اکسیدی^۳ را پیشنهاد داده‌اند. اما هیچ کدام به دلیل کمیابی حقایق تجربی به طور کامل قابل قبول نیست زیرا ثبت یک جرقه مشخص و به ویژه فرایندهای فیزیکی و شیمیایی که در مناطق جرقه‌ها رخ می‌دهد، بسیار دشوار است [۱].

همانطور که عنوان شد مکانیزم پذیرفته شده‌ای برای فرایند PEO در دسترس نیست اما چندین مکانیزم پیشنهادی وجود دارد. ساده‌ترین مکانیزم اینگونه توضیح داده می‌شود که در اطراف آند حباب‌های گازی پیوسته‌ای ایجاد می‌شوند. به دلیل پتانسیل بالای بین آند و کاتد در سطح گازها آنیون‌ها تجمع می‌کنند. گاز موجود در حباب‌ها به دلیل پتانسیل موضعی قدرمند ایجاد شده یونیزه شده و سبب ایجاد جرقه بر سطح آند می‌گردند. در واقع حضور پلاسما است که باعث تمایز بین PEO و آندایزینگ معمولی می‌شود [۷]. اما این مکانیزم در توضیح چگونگی نگهداری میدان الکتریکی مناسب برای حمایت جرقه‌ها ناتوان هستند. از سوی دیگر فرضیاتی که میکرو جرقه‌ها را به شعله‌ور شدن گاز در حباب‌ها ربط می‌دهند نیز تفاوت بین مورفولوژی تخلخل‌ها و ابعاد واضح میکرو جرقه‌ها را نادیده می‌گیرند [۸].

مکانیزم دیگری با توجه به مشابهت فرایند PEO با جرقه‌های درخشان در یک مایع کاتدی^۴ پیشنهاد شده است. برخی از تحقیقات، شباهت‌های بین میکرو جرقه‌ها بر روی آند فلزات با ارزش که در الکترولیت غوطه‌ور شده‌اند و جرقه‌های گاز-بخار در یک الکترولیت مایع کاتدی، گزارش کرده‌اند. با فرضیات مشخص، می‌توان PEO را نوع خاصی از جرقه‌های روشن در سیستمی با کاتد الکترولیت مایع در نظر گرفت. یک توضیح کامل در مورد مکانیزم مناسب جرقه‌ها، مکانیزم تجزیه شیمیایی پرتوکافت^۵ است. طبق این نظریه، یون‌های مثبت به واسطه میدان الکتریکی شدید در مناطق کاتدی جرقه‌ها از گاز به الکترولیت کاتدی شتاب پیدا می‌کنند و سبب پرتوکافت (آنیون‌ها و ملکولهای آب) به صورت واکنش (۱-۲) می‌گردند:



الکترون‌های آزاد شده انرژی کافی برای فرار از الکترولیت به گاز را کسب کرده و نشر یون - الکترون ثانویه رخ می‌دهد. درجه یونیزه شدن در ستون پلاسما در جرقه‌های گازی با یک کاتد الکترولیتی 10^{-6} و برای میکرو جرقه‌ها بر روی آند فلزات با ارزش $10^{-6} \times 4$ تخمین زده می‌شود. اگرچه حضور الکترون آزاد در الکترولیت نزدیک مناطق جرقه پذیرفته شده است، اما در مورد اینکه گونه‌های حاصل از مبادله جرم شدید بین فاز گازی جرقه و الکترولیت بیش از پرتوکافت است نیز بحث گردیده است. تحقیقات جدید نشان دادند که مرحله اول جرقه‌های مناسب شامل نشر داخلی است که توسط پرتوکافت الکتریکی اجزای محلول و تولید الکترون در الکترولیت نزدیک جرقه‌ها و هیدراته شدن آنها انجام می‌شود. در مرحله دوم یعنی نشر خارجی، لایه مرزی الکترولیت حاوی الکترون‌های هیدراته شده به داخل منطقه جرقه گازی، بخار می‌شوند [۸]. حباب‌های گاز تشکیل شده بر سطح به عنوان مناطق جرقه‌ها در نظر گرفته

¹ Electronic avalanche

² Electronic tunneling effect

³ Oxide film discharge center

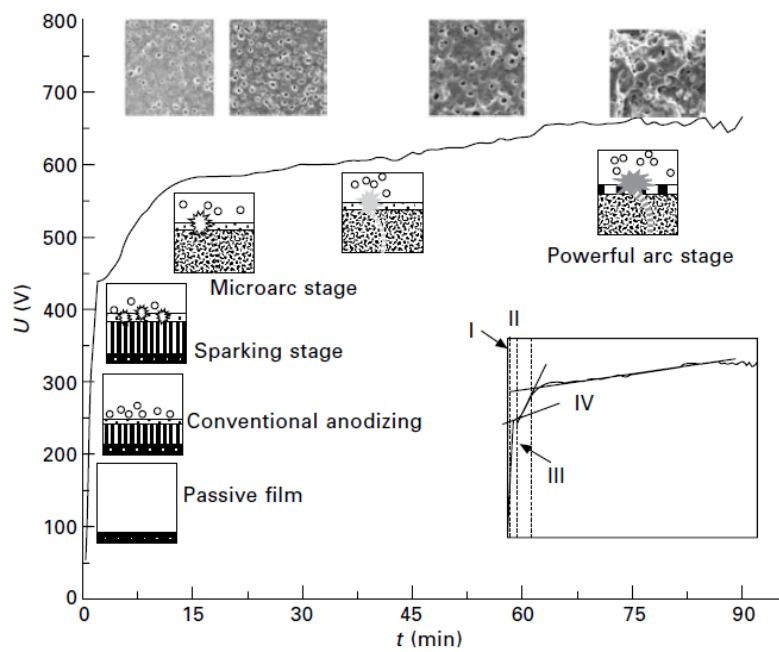
⁴ Liquid cathode

⁵ electroradiolytic

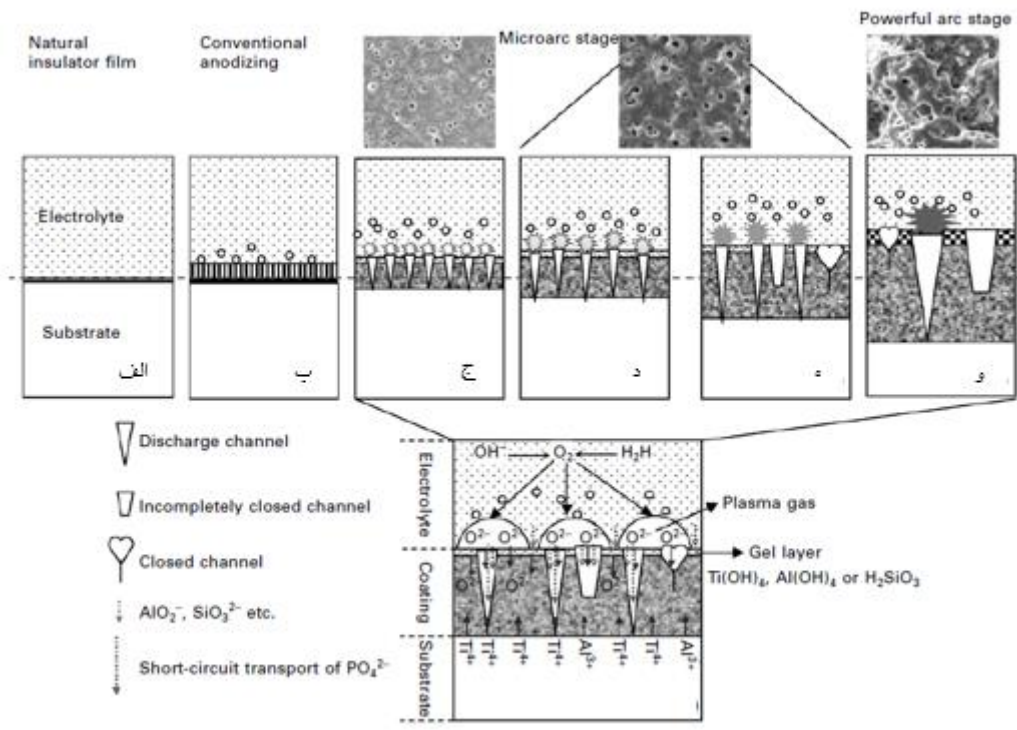
می‌شوند. جرقه‌ها برای حباب‌های کوچک حاوی مناطق کاتدی هستند که دمای گاز کم و دمای الکترون بالایی دارند. با افزایش اندازه حباب ستون‌های مثبت نیز ظاهر می‌گردد که دمای گاز بالاتری دارند و می‌توانند سبب ذوب تخلخل‌های اکسیدی شوند. در یک مدل توزیع حرارت استوانه‌ای برای کانال‌های تخلیه (جرقه) با استفاده از ظرفیت حرارتی و رسانایی گرمایی آلومینا نشان داده شد که نقطه ذوب آلومینای α در مدت زمان ۱۰ ms با میکروجرقه‌هایی با چگالی جریان 100 A.dm^{-2} قابل دستیابی است و با افزایش چگالی جریان در مدت زمان ۲ ms دمای 10000°C قابل پیش بینی است. چگالی جریان با تقسیم جریان اعمالی بر سطح جرقه‌هایی که در تصاویر ضبط شده‌اند، تخمین زده می‌شود. این مدل اتلاف حرارت را تنها در پوشش در نظر می‌گیرد. در مطالعات معمولاً انتقال حرارت از تخلیه پلاسمای حباب‌های گاز به الکترولیت مجاور آن صرف نظر می‌شود، از این رو دمای 1000°C حد بالای دمایی است که می‌توان به آن دست یافت. با استفاده از کالری متری می‌توان اتلاف گرما از تخلیه پلاسمای گاز به کاتد الکترولیتی را تخمین زد که نشان می‌دهد ۶۰٪ از انرژی آزاد شده از تخلیه‌ها به کاتد منتقل می‌شود که بخشی از این جریان گرما برای تبخیر الکترولیت استفاده می‌شود که این بخار بعداً به مناطق تخلیه (جرقه) باز می‌گردد. نشان داده شده است که چنین پدیده‌ای به نرخ سردکنندگی الکترولیت بستگی دارد [۸].

صرف نظر از الکترولیت مورد استفاده یا پارامترهای الکتریکی کنترل کننده، مکانیزم رشد پوشش یکسان است. به عنوان مثال شکل ۲-۲ پدیده جرقه‌ها و تغییر ساختار پوشش حین فرایند PEO را در چگالی جریان ثابت نشان می‌دهد. پذیرفته شده است که فیلم روئین ذاتی بر روی سطح فلز قرار دارد (شکل ۲-۳ الف) که حفاظت محدودی را برای فلز به همراه می‌آورد. با افزایش ولتاژ، مقادیر زیادی گاز ایجاد می‌شود و شبیه آندایزینگ متداول، فیلم عایق متخلخلی با ساختاری ستونی بر روی سطح فلز تشکیل می‌دهد (شکل ۲-۳ ب). زمانی که ولتاژ به حد مشخصی (ولتاژ شکست) می‌رسد، در برخی نقاط ضعیف فیلم عایق، شکست دی‌الکتریک رخ می‌دهد که با تخلیه جرقه‌ها همزمان می‌گردد (شکل ۲-۳ ج). در این مرحله تعداد زیادی جرقه‌های سفید ریز و یکنواخت بر روی سطح نمونه ایجاد می‌شود که تعداد زیادی حفره ریز و یکنواخت را بر سطح ایجاد می‌کند [۱].

در حالت جریان ثابت، جهت حصول اطمینان از رخداد پدیده شکست، ولتاژ افزایش می‌یابد تا به مقداری نسبتاً پایدار برسد (شکل ۲-۲). رنگ جرقه‌ها از سفید به زرد و در نهایت به نارنجی-قرمز تغییر می‌کند در حالی که تعداد آنها کاهش می‌یابد. در مرحله جرقه‌های زرد تا نارنجی-قرمز، نرخ رشد پوشش تقریباً سریع است که به مرحله میکرو جرقه‌ها شناخته می‌شود. همزمان با کاهش تعداد جرقه‌ها، شدت آنها افزایش می‌یابد که سبب خشن تر شدن پوشش می‌گردد (شکل ۲-۳ د و ۲-۳ ه). افزایش بیشتر ولتاژ، جرقه‌های بزرگی را با صدای بلندی پدید می‌آورد (شکل ۲-۳ و). این اتفاق سبب ریزش مواد پوشش و جدا شدگی موضعی آنها می‌گردد. پس پوشش حاصل از PEO را متخلخل کرده و چسبندگی آن را به زیرلایه کاهش می‌دهد. بنابراین برای دستیابی به پوششی با خواص مناسب از این مرحله از جرقه‌ها باید اجتناب گردد [۱].



شکل ۲-۲- شماتیک پدیده جرقه‌ها و تغییرات ریزساختاری پوشش حین فرایند PEO [۱].



شکل ۲-۳- شماتیک واکنش‌های شیمیایی مختلف و ارزیابی تغییرات ساختاری پوشش حین PEO بر روی تیتانیم [۱].

برای تعیین مکانیزیم رشد لایه اکسیدی حاصل از PEO روی آلومینیوم با اعمال جریان AC، ماتیکینا^۱ [۹] و همکارانش با ردیابی ایزوتوپ اکسیژن بیان کردند که اکسیژن موجود در الکترولیت به لایه داخلی پوشش نفوذ کرده و با آلومینیوم واکنش می دهد تا آلومینا شکل گیرد. کاهش نرخ رشد پوشش با افزایش مدت زمان پوشش دهی نیز به پخش شدن اکسیژن در پوشش یا نرسیدن به فصل مشترک زیر لایه/پوشش نسبت داده می شود.

۲-۳-۲ ویژگی ها و خواص پوشش حاصل از اکسیداسیون الکترولیتی پلازما

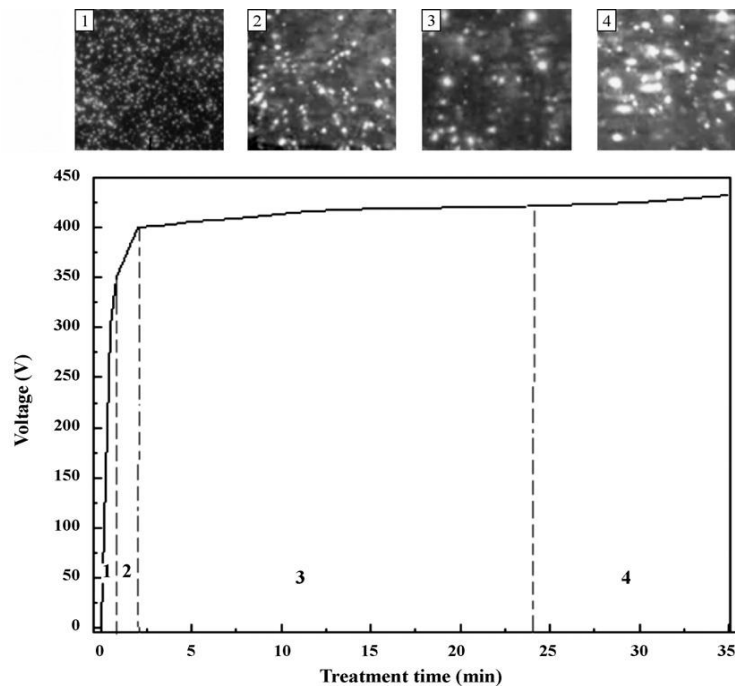
گو^۲ و همکارانش [۱۰] پوشش حاصل از فرایند PEO در چگالی جریان ثابت 10 A/dm^2 بر روی آلومینیوم را بررسی کردند. شکل ۲-۴ وابستگی ولتاژ به زمان و جرقه ها را برای تحقیق یاد شده نشان می دهد. به منظور مشخصه یابی سطح، فرایند در چهار مرحله زمانی مختلف انجام گرفت. در مرحله زمانی اول (۴۵ s) ولتاژ با بیشترین شیب به صورت خطی با زمان تغییر می کند. احیای شدید گاز به همراه نورهای کمی که سرانجام با تخلیه های روشن بر روی نمونه جایگزین می شوند، بر روی سطح مشاهده می شود. مورفولوژی سطح در این مرحله بسیار به انداز معمولی شباهت دارد. در مرحله بعد شیب افزایش ولتاژ کاهش می یابد و یک مجموعه کوچک و متحرک از میکرو جرقه ها بر روی سطح ظاهر می گردند و تا ۲۰ دقیقه ادامه می یابند. در این مرحله چگالی و قطر تخلخل ها تغییر می کنند. در مرحله سوم شیب خط ولتاژ-زمان مجدداً کاهش می یابد. در این مرحله مساحت هر یک از میکرو جرقه ها و اندازه تخلخل ها نسبت به دو مرحله قبل گسترش پیدا می کند و سطح زبرتر می شود. حفرات بزرگی در اطراف تخلخل ها ظاهر می شوند. در مرحله چهارم جرقه ها به صورت پیوسته رخ می دهند و ولتاژ تقریباً دیگر با زمان تغییر نمی کند اما ظاهر جرقه ها تغییر کرده و تنها چند جرقه بزرگ و ماندگار زرد رنگ مشاهده می شود. قرص های بزرگی از مواد ذوب شده در اطراف تخلخل ها دیده می شوند.

فرایند PEO سبب ایجاد یک لایه ضخیم، سخت و چسبنده از آلومینا بر روی آلومینیوم می شود که حاوی یک لایه داخلی چگال پلی کریستالی از آلومینای α و یک لایه نرم تر و با تخلخل بیشتر خارجی از آلومینای γ است. گزارش شده است که پوشش سرامیکی آلومینا چسبندگی و مقاومت به سایش خوبی دارد. عموماً لایه خارجی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ میکرومتر سختی داشته و تخلخل آن بیش از ۱۵٪ درصد است در حالی که لایه داخلی ۹۰۰ تا ۲۰۰۰ میکرومتر سختی دارد و تخلخل آن بین ۲ تا ۱۵٪ است. از این رو معمولاً پیشنهاد شده است که لایه خارجی با سنباده زنی به مقدار ۱۰ تا ۲۰ میکرومتر حذف گردد [۱۱].

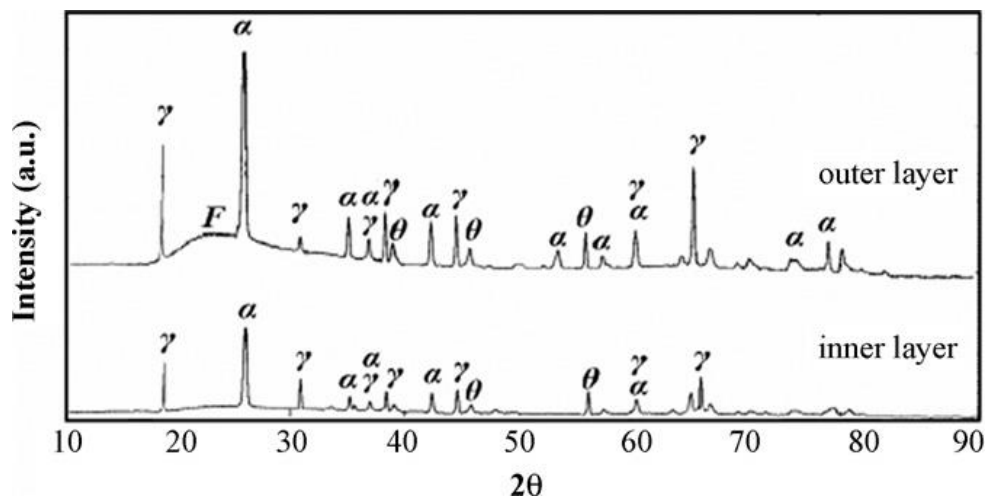
در تحقیقی برای بررسی فازهای موجود در لایه داخلی ۲۵ میکرومتر از ضخامت تقریبی ۷۵ میکرومتری پوشش با سنباده زنی برداشته شد و مورد بررسی تفرق اشعه ایکس قرار گرفت و مشاهده شد که مقدار فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و Al_2O_3 آمورف در لایه داخلی نسبت به لایه خارجی کمتر است (شکل ۲-۵). تحقیقات نشان داده است که برای تشکیل فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به سرعت های سرد کنندگی بالا نیاز است که در سطح به دلیل ارتباط با الکترولیت این سرعت فراهم می شود و از این رو مقادیر این فاز در سطح بیشتر است [۱۰].

¹ Matykina

² Gu



شکل ۲-۴- پاسخ ولتاژ-زمان حین فرایند PEO در چگالی جریان 10 A/dm^2 . در بالای شکل تخلیه‌ها در مناطق مختلف حین فرایند دیده می‌شود [۱۰].

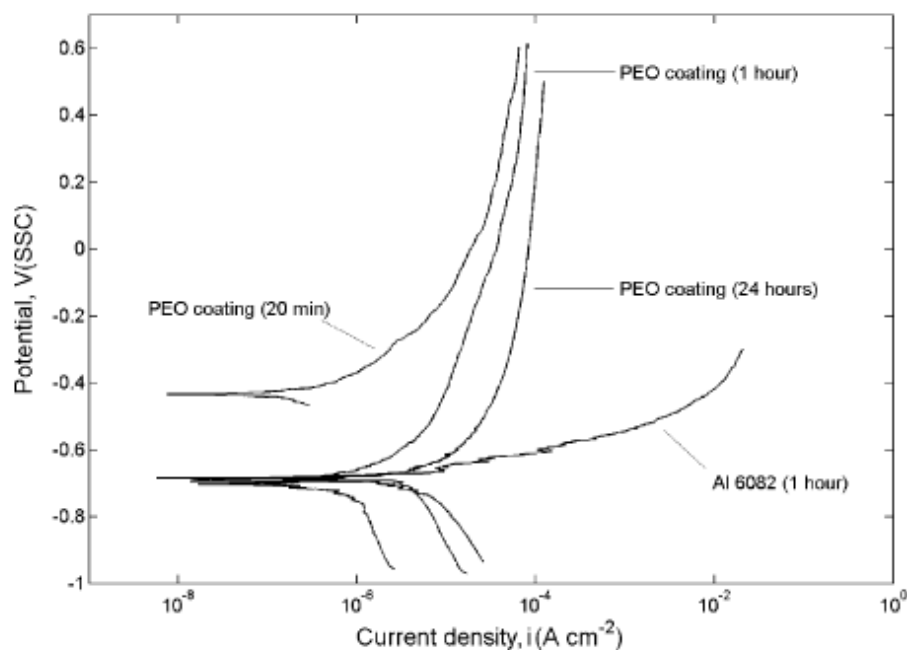


شکل ۲-۵- الگوهای تفرق اشعه ایکس برای لایه‌ای داخلی و خارجی پوشش سرامیکی PEO بر روی آلومینیوم [۱۰].

تخلخل‌ها مهمترین ویژگی‌های پوشش حاصل از PEO می‌باشند. تخلخل‌های بزرگ به دلیل به دام افتادن اکسیژن در مذاب به خاطر فشار و دمای بالا حین جرقه زدن، تشکیل می‌گردند. تخلخل‌های ریز در فصل مشترک فلز/پوشش به دلیل نفوذ الکترولیت به پوشش و رخداد میکرو جرقه‌های ریز تشکیل می‌شوند و سپس با گاز پر می‌شوند [۱۲]. پوشش ضخیم و متخلخل PEO یک فیلم کامل حفاظتی اکسیدی بر روی زیرلایه تشکیل می‌دهد. وقتی الکتروود پوشش دار در الکترولیت قرار می‌گیرد، به دلیل تبدیل به دهنده یا پذیرنده، مربوط به اختلاف پتانسیل در حامل‌های الکترون در پوشش و الکترولیت، لایه بار دار در فصل مشترک پوشش/الکترولیت ایجاد می‌گردد. مقاومت به خوردگی پوشش PEO نه تنها به ترکیب و ساختار پوشش بستگی دارد بلکه شدیداً به ویژگی‌های الکتریکی پوشش وابسته است. با

استفاده از آزمون موت-شاتکی^۱ نشان داده شده است که پوشش حاصل از PEO یک نیمه هادی نوع n است و با افزودن یونهای بور و فلور غلظت دهنده‌های الکترون در نیمه هادی کاهش می‌یابد. چون نیمه هادی‌هایی که غلظت دهنده الکترون کمتری دارند تمایل کمتری برای واکنش با آنیون‌های مهاجم چون کلرید از خود نشان می‌دهند، مقاومت به خوردگی پوشش حاصل در حضور آنیون‌های بور و فلور افزایش می‌یابد که با نتایج حاصل از آزمون‌های خوردگی همخوانی دارد [۱۳].

برای بررسی خواص خوردگی آزمون پلاریزاسیون تافل و برای بررسی مقاومت به خوردگی فرسایشی، محاسبه کاهش وزن در اثر برخورد ذرات، در محلول ۳/۵٪ NaCl انجام گرفته است [۱۱]. نمودارهای پلاریزاسیون شکل ۲-۶ بیان می‌کنند که با گذشت زمان محلول به داخل پوشش نفوذ می‌کند، در واقع حضور عیوب از جمله تخلخل‌ها سبب می‌شود که با گذشت زمان محلول به پوشش نفوذ کرده و سبب کاهش کارایی پوشش در برابر خوردگی شود. شکل ۲-۷ نرخ فرسایش را بر حسب انرژی ذرات برخورد کرده به چندین زیرلایه از جمله نمونه با پوشش PEO را در محلول ۳/۵٪ NaCl نشان می‌دهد. مطابق با شکل ۲-۷، افزایش انرژی ذرات برخورد کننده منجر به افزایش نرخ فرسایش می‌گردد. نسبت به بالک آلومینا، پوشش آلومینای حاصل از فرایند مقاومت به فرسایش کمتری از خود نشان می‌دهد. این اختلاف زمانی که انرژی ذرات برخورد کننده کم است، بیشتر به چشم می‌آید که دلیلی بر خوردگی تشدید شده با سایش می‌باشد. از این رو اگرچه این پوشش‌ها مقاومت به سایش مناسبی از خود نشان می‌دهند اما در شرایط خوردنده، نرخ سایش آنها افزایش خواهد یافت [۱۱].



شکل ۲-۶- نمودار پلاریزاسیون تافل برای آلومینیوم ۶۰۸۲ با و بدون پوشش PEO در محلول ۳/۵٪ NaCl با مدت زمان‌های مختلف [۱۱].

¹ Mott-Schottky