در دسترس بصورت الکترونیک @ www.jscw.icrc.ac.ir
نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۱۱، شماره ۳، (۱۴۰۰) ۹۳-۷۳
نوع مقاله: مروری
DOR: 20.1001.1.22517278.1400.11.3.6.8

مروری بر بهبود خواص مقاومت به خوردگی و سایش آلیاژهای منیزیم با استفاده از نانوذرات رنگدانه اکسید روی به روش اکسیدشدن الکترولیتی پلاسما

نیما رهبری فرد[۱و۲]، مهرناز قراگوزلو[۳*]، سعیدرضا الله کرم[۴*]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق‌پستی: ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵.

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۳- دانشیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۴- استاد، گروه شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق‌پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵.

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۷/۰۹ تاریخ بازبینی نهایی: ۰۰/۰۹/۱۷ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۹/۲۰ در دسترس به‌صورت الکترونیک: ۰۰/۰۹/۲۲

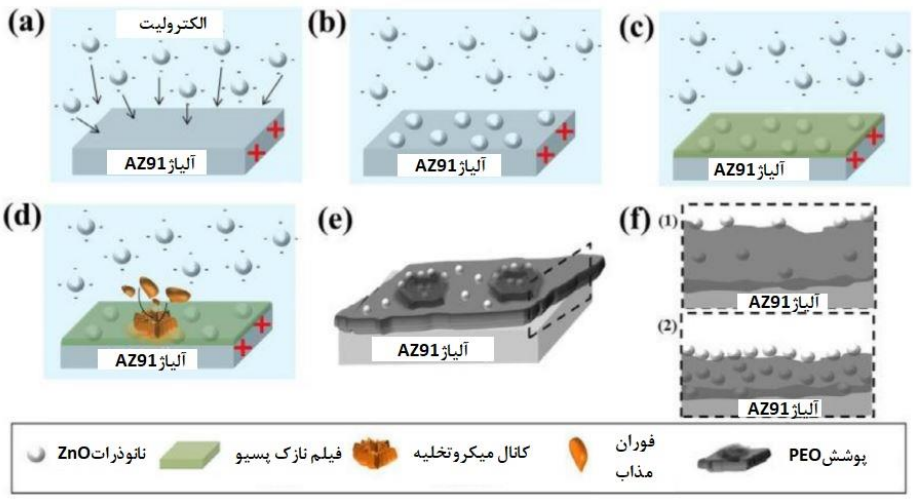
چکیده

منیزیم و آلیاژهای آن به دلیل داشتن خواص ویژه از قبیل چگالی بسیار کم، استحکام ویژه بالا، ظرفیت میرایی فوق‌العاده، قابلیت ماشین‌کاری و کارپذیری عالی پتانسیل بالایی در کاربردهای صنعتی نظیر صنایع هوافضا، خودروسازی و تجهیزات مخابراتی دارند. با این حال، منیزیم به‌دلیل فعالیت شیمیایی ذاتی بالا یکی از واکنش‌پذیرترین عناصر فلزی است و اکسیدی که تشکیل می‌دهد برخلاف اکسیدهای آلومینیم و تیتانیم، محافظت کمی از زیرلایه دارد که باعث ایجاد محدودیت در استفاده گسترده آن شده است. یکی از روش‌های بهبود خواص سطحی این فلز و آلیاژهای آن پوشش‌دهی است. پوشش‌دهی اکسیدشدن الکترولیتی پلاسما (PEO) به عنوان یک فرآیند پوشش‌دهی جدید گزینه مناسب برای اعمال یک لایه سرامیکی مقاوم به خوردگی و سایش بر روی فلزاتی مانند منیزیم که تمایل زیادی برای ایجاد فیلم پسیو دارند، می‌باشد. این پوشش دارای عیوبی نظیر ترک‌ها و تخلخل‌هایی است که باعث نفوذ راحت عوامل خورنده به زیر لایه فلزی می‌شود. استفاده از نانوذرات در الکترولیت، با ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی، موجب کاهش تخلخل‌های موجود می‌شود. در این حالت پوشش فشرده‌تر و نفوذ یون‌های خورنده بین لایه‌های پوشش سخت‌تر انجام می‌شود و نهایتا منجر به بهبود مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش این آلیاژ می‌شود. در این مطالعه تاثیر نانوذرات رنگدانه اکسید روی بر بهبود پوشش‌های PEO و سازوکارهای اختلاط آنها در الکترولیت بررسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی

خوردگی، نانوذرات، رنگدانه اکسید روی، اکسیدشدن الکترولیتی پلاسما، آلیاژهای منیزیم.

چکیده تصویری



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

Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science and Technolog

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir

Journal of Studies in Color World, Vol. 11, No.3, (2021) 73-93
Type: Review paper

Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

A Review of Improving Corrosion Wear Resistance Properties of Magnesium Alloys Using Nanoparticles of Zinc Oxide Pigment by Plasma Electrolytic Oxidation Method

Nima Rahbari Fard[1,2], Mehrnaz Gharagozlou[*2], Saeed Reza Allahkaram[*1]

1- Material Characterization and Selection Group, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran, P. O. Box: 4563-11155
2- Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

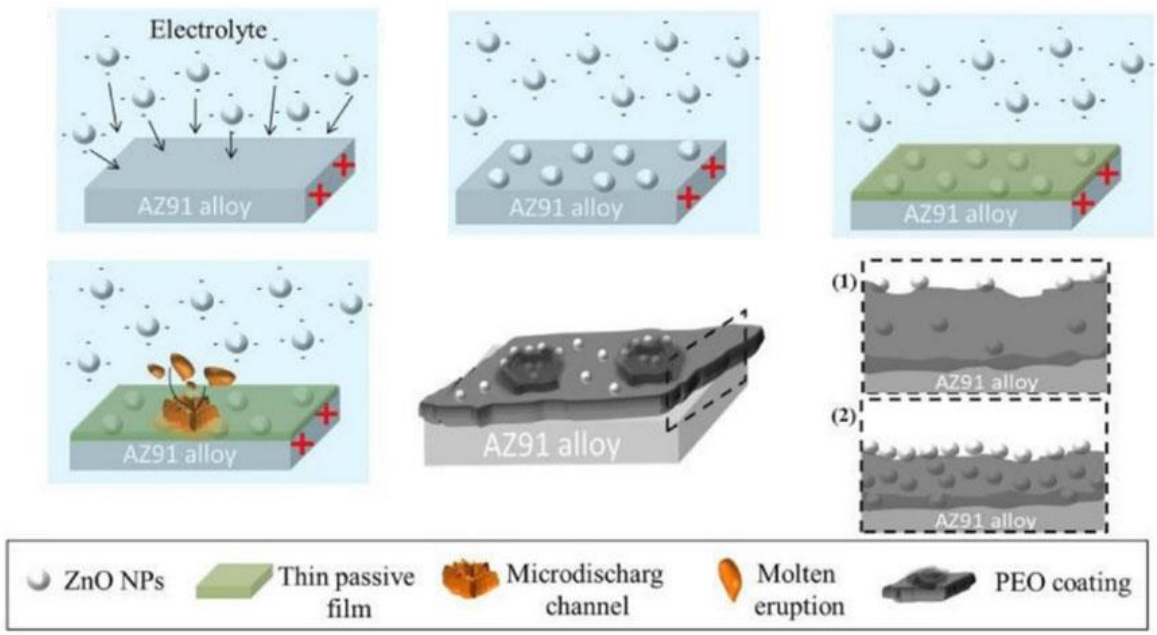
Abstract

Magnesium and its alloys have unique properties, including low density, high specific strength, excellent damping capacity, and excellent workability. These qualities have made them extremely attractive for aerospace and automotive telecommunications equipment applications. Magnesium is highly reactive due to its high intrinsic chemical activity. However, the oxide it forms has little substrate protection, unlike aluminum titanium oxides, thus limiting its widespread use. One way to improve the surface properties of this metal and its alloys is coating. Plasma electrolytic oxidation (PEO) as a new coating process is a good option for applying a corrosion abrasion-resistant ceramic layer to metals like magnesium that strongly form a passive film. This coating has crack, porosity, and defects that allow corrosive agents to penetrate the metal layer easily. The use of nanoparticles in the electrolyte reduces existing porosity by creating composite coatings. In this case, more compact coating and diffusion of corrosive ions between the coating layers are harder, thus improving alloys' corrosion resistance and abrasion resistance. This study investigates the effect of zinc oxide pigment nanoparticles on improving PEO coatings and their mixing mechanisms in the electrolyte.

Keywords

Corrosion, Nanoparticles, Zinc oxide pigment, Plasma electrolytic oxidation, Magnesium alloys.

Graphical abstract



Corresponding author: gharagozlou@icrc.ac.ir
akaram@ut.ac.ir

۱- مقدمه

منیزیم و آلیاژهای آن با داشتن خواص ویژه‌ای از قبیل سبکی ($1/74 g/cm^3$)، استحکام ویژه بالا، قابلیت ریخته‌گری مناسب و حفاظت در برابر امواج الکترومغناطیسی، پتانسیل فوق‌العاده‌ای در کاربردهای مهندسی نظیر صنایع هوافضا، اتومبیل و الکترونیک دارند. درعین‌حال به علت فعالیت شیمیایی بالا و پتانسیل الکتریکی بسیار منفی خواص خوردگی ضعیفی ارائه می‌دهند، به همین دلیل کاربرد آلیاژهای منیزیم محدود گردیده است [۳-۱]. عملیات سطحی مختلفی برای بهبود خواص خوردگی و سایشی منیزیم و آلیاژهای آن انجام شده است. پوشش‌های تبدیلی [۵ ،۴]، آبکاری الکتریکی [۷ ،۶]، آندایزینگ [۸]، اکسیدشدن الکترولیتی پلاسما [۹]، پوشش‌های پلیمری [۱۰] و فرآیندهای رسوب از فاز بخار [۱۱] ازجمله روش‌های اصلاح سطح این آلیاژها هستند.

روش‌های نامبرده، دارای مراحل آماده‌سازی دشوار بوده و در آنها 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 محیط‌زیست باعث افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. ایجاد لایه‌های اکسیدی توسط روش اکسیدشدن میکرو قوس یا اکسیدشدن الکترولیتی پلاسما[1] (PEO) یکی از روش‌های نسبتاً جدید برای اعمال پوشش‌های مقاوم به خوردگی و سایش بر روی فلزاتی چون آلومینیم، تیتانیم، منیزیم و آلیاژهای آن‌ها است. فرآیند PEO ازلحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه بوده و خواص خوردگی و سطحی را بهبود می‌بخشد. پوشش‌های ایجادشده با این روش چسبندگی و سرعت رشد بیشتری نسبت به سایر روش‌های پوشش‌دهی (مانند الکترولس، آبکاری، PVD/CVD) دارند [۱۷-۱۲].

پوشش‌های به‌دست‌آمده از این روش به دولایه مجزا تقسیم می‌شوند: لایه متراکم داخلی و لایه 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 ازاین‌روش هرچه بیشتر بهبود بخشید، لازم به نظر می‌رسد. این قابلیت‌ها به مشخصات لایه اکسیدی (ترکیب فازی، ضخامت لایه اکسیدی و ساختار عیوب موجود در لایه اکسیدی) و محیط خورنده (طبیعت و غلظت یون‌های خورنده، pH، دما و غیره) بستگی دارند. پوشش‌های متراکم‌تر باضخامت بیشتر، بسیار بهتر می‌توانند جلوی نفوذ یون‌های خورنده را بگیرند [۲۳-۱۸].

پوشش سرامیکی با توجه به نحوه تنظیم عوامل مؤثر بر فرآیند ایجاد می‌شود، بدین معنی که به‌طور مثال نوع الکترولیت و جنس زیر لایه بسیار مهم بوده و مواد مختلف خواص متفاوت را ایجاد می‌کنند. مشخصه‌های الکتریکی (ولتاژ، دوره‌کاری و بسامد) از عوامل مهم و تأثیرگذار روی ساختار، ضخامت و ترکیب پوشش‌ها می‌باشند. تغییراتی که در ساختار، ضخامت و ترکیب پوشش‌ها در اثر تغییر در مشخصه‌های پوشش‌دهی ایجاد می‌شود، به‌شدت روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های اعمالی اثرگذار است [۲۶-۲۲]. به‌طورکلی، خواص خوردگی این پوشش‌ها بستگی به خواص ساختاری آن‌ها دارد که خواص ساختاری نیز به مشخصه‌های پوشش‌دهی و ترکیب الکترولیت وابستگی دارند. با استفاده از ایجاد تغییراتی در مشخصه‌های پوشش‌دهی و ترکیب الکترولیت (مانند افزودن نانو ذرات) می‌توان تغییراتی در ولتاژ شکست، چگالی و شدت تخلیه‌ها ایجاد کرد و از این طریق اندازه حفره‌های سطح و خواص این پوشش‌ها را تحت تأثیر قرار داد [۲۸، ۲۷، ۲۵، ۲۰].

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 روش PEO تأثیر می‌گذارد. این اتفاق می‌افتد زیرا می‌تواند محلول را تغییر دهد، به عنوان مثال رسانایی، PH و گرانروی که ممکن است در نتیجه بر ریخت و خصوصیات پوشش تأثیر بگذارد [۳۰، ۲۹]. بنابراین، هدف از این مطالعه بررسی اثر افزودن نانوذرات بر سازوکار پوشش‌دهی به روش PEO می‌باشد.

۲-منیزیم و آلیاژهای آن

منیزیم با وزن اتمی ۲۴/۳۰۵۰ u، چگالی $1/74 g/cm^3$ سبک‌ترین فلز سازه‌ای و هشتمین عنصر فراوان روی کره زمین است که ۲/۷ درصد از پوسته زمین را به خود اختصاص داده است. منیزیم و آلیاژهای آن با داشتن استحکام ویژه، هدایت حرارتی، خاصیت تعدیل ارتعاش و پتانسیل بازیافت بالا، قابلیت ریختگی، ماشین‌کاری، جوشکاری و کارپذیری عالی، محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس، کاربردهای روزافزونی در صنایع مختلف ازجمله هوافضا، تجهیزات مخابراتی و ایمپلنت‌های زیست‌تخریب‌پذیر پیداکرده‌اند. بااین‌وجود منیزیم خواص نامطلوبی ازجمله فعالیت شیمیایی ذاتی بالا (با الکترونگاتیویته ۱/۳۱ تقریباً قابلیت الکترون‌دهندگی به همه فلزات را دارا می‌باشد) و درنتیجه مقاومت به خوردگی ضعیف، مقاومت به خزش و سایش پایین دارد [۳۱]. در جدول ۱ برخی از خواص منیزیم قابل مشاهده است. این فلز به‌صورت یک ماده آلیاژی در شکل‌های ریختگی، فورجینگ، اکستروژن، ورق‌های نورد شده و تسمه استفاده می‌شود [۳۲، ۳۱].

جدول ۱- برخی از خواص منیزیم [۳۲].

ساختار بلوری	هگزاگونال (hcp)
عدد اتمی	۱۲
وزن اتمی (g/mol)	۲۴/۳۰۵۰
ظرفیت	+۲
نقطه ذوب (^oC)	۶۵۰
مقاومت الکتریکی ($m.\ \Omega.\ cm^2$)	$۴/۴۵ \times ۱۰^{-۸}$

[1] Plasma electrolytic oxidation

آلیاژهای منیزیم به دودسته تقسیم می‌شوند. در دسته اول، عنصر آلیاژی اصلی آلومینیم است و دسته دیگر حاوی فلزات بسیار نامتعارف برای آلیاژسازی است. آلیاژهای دسته اول، انعطاف‌پذیر و دارای مقاومت به خوردگی عالی می‌باشند. آلیاژهای شامل عناصر خاکی کمیاب یا ایتریم عموماً برای کاربردهای دما بالا تا ۹۵۵ درجه سانتی‌گراد مناسب است، زیرکونیم به‌عنوان اصلاح‌کننده دانه در این دسته آلیاژها استفاده می‌شود [۳۲].

نام‌گذاری آلیاژهای منیزیم توسط ASTM B275 انجام می‌گیرد. بر طبق این استاندارد، نام هر آلیاژ از حرف اول نام لاتین دو عنصر آلیاژی اصلی به‌علاوه غلظت عناصر برحسب مقدار صحیح آن ساخته می‌شود. بر همین اساس برای آلیاژ AM50 که در این پژوهش استفاده‌شده، بیانگر وجود عناصر آلیاژی آلومینیم و منگنز با غلظت اسمی به ترتیب ۵ و زیر ۰/۳ درصد وزنی است [۳۳].

در انتخاب مواد برای ساخت قطعات مختلف خودرو مثل صندلی، منیزیم به جای پلاستیک، ورق فولاد و طراحی‌های ریخته گری ثقلی آلومینیم انتخاب شد. آلیاژهای AM50 با انعطاف‌پذیری بالا توسط ریخته‌گری تحت فشار منیزیم با بهترین ترکیب از استحکام بالا، سفتی خیلی زیاد، وزن کم و هزینه پایین بدست می‌آیند [۳۴].

۳- مروری بر رفتار خوردگی و سایشی آلیاژهای منیزیم

اگر پتانسیل الکتریکی هیدروژن برابر صفر در نظر گرفته شود، منیزیم در دمای $25\ ^{\circ}C$ دارای پتانسیل الکتریکی برابر $-2/3\ V$ می‌باشد. بااین‌حال به علت پلاریزه شدن سطح توسط یک‌لایه $Mg(OH)_2$ پتانسیل محلول آن در مقایسه با یک الکترود کالومل پایین‌تر است ($-1/7\ V$ در محلول رقیق کلریدی). لایه اکسیدی موجود در سطح منیزیم، حفاظت قابل‌توجه سطحی در محیط‌های صنعتی ایجاد می‌کند و نرخ خوردگی منیزیم را بین آلومینیم و فولاد کربنی ساده قرار می‌دهد. این فلز درصورتی‌که به مدت طولانی در چنین محیطی قرار گیرد، سطح آن به‌آسانی اکسید می‌شود.

آلیاژهای اولیه منیزیم در محیط‌های مرطوب تحت حمله شدید خوردگی قرار می‌گیرند که دلیل اصلی آن حضور ناخالصی‌هایی چون آهن و نیکل می‌باشد. به‌خصوص آهن در مقادیر بیش از ۰/۰۱۷٪ در برخی آلیاژها بر روی مقاومت به خوردگی تأثیر منفی دارد. در آلیاژهای Mg-Al یا Mg-Al-Zn مقادیر آهن کمتر می‌باشد. بااین‌حال حضور نیکل مضرتر از آهن واقع‌شده و این عناصر با ترکیباتی که تشکیل می‌دهند، در محیط‌های خورنده به‌عنوان کاتدهای کوچک عمل کرده و با زمینه آندی منیزیم باعث به وجود آمدن سلول‌های کوچک و خوردگی منیزیم می‌شوند. امروزه امکان کنترل دقیق‌تر حد ناخالصی‌های موجود در منیزیم در خلال تولید فراهم شده است و افزودن منگنز نیز تأثیر منفی این عناصر ناخالصی در آلیاژهای بدون زیرکونیم را به حداقل می‌رساند [۳۵]. مقاومت به خوردگی ضعیف منیزیم و آلیاژهای آن از دو دلیل اصلی نشأت می‌گیرد:

۱) فیلم‌های اکسیدی تشکیل‌شده روی آن بی‌نقص و محافظ نیستند.

۲) خوردگی گالوانیک می‌تواند در اثر ناخالصی‌ها و فازهای ثانویه مانند β و غیره بسیار مخرب باشد.

اشکال مختلف خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن عبارت‌اند از: خوردگی گالوانیک، خوردگی حفره‌ای، خوردگی بین‌دانه‌ای، خوردگی رشته‌ای، خوردگی شیاری، خوردگی تنشی و خوردگی خستگی. اصلی‌ترین و شایع‌ترین شکل‌های خوردگی در آلیاژهای منیزیم خوردگی گالوانیک و خوردگی حفره‌ای می‌باشند که هر دو به‌طور مستقیم به حضور ناخالصی و فاز ثانویه مربوط می‌شوند [۳۶].

رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیم با تغییر ترکیب شیمیایی تغییر می‌کند. در آلیاژهایی که عناصر آلیاژی، فازهای مرزدانه‌ای تولید می‌کنند، که به‌طور کل در مورد آلیاژهای ریختگی صادق است، نرخ خوردگی بیشتر از نرخ خوردگی منیزیم خالص است [۳۵].

اگرچه آلیاژهای منیزیم به طور خاص کاربردهای سایشی ندارند، اما در موارد گوناگون، ازجمله ترمزهای خودرو و قطعات موتور خودرو مانند پیستون و جداره‌ی سیلندرها ساخته شده از آلیاژهای منیزیم، در معرض حرکت‌های لغزشی و سایش هستند. همچنین، بهبود خواص سایشی در زمینه فرآوری منیزیم به روش‌هایی مانند نورد، فورج و غیره دارای اهمیت است. یکی از روش‌های عمده‌ی بهبود خواص سایشی آلیاژهای منیزیم، ساختن کامپوزیت‌های مقاوم به سایش پایه منیزیم است. از آن جایی که سایش با سختی رابطه ویژه‌ای دارد، افزودن ذرات سرامیکی به سختی بالا در ابعاد نانو و میکرو از جمله روش‌های موثر در افزایش مقاومت به سایش آلیاژهای منیزیم است.

۴- روش‌های بهبود مقاومت به خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن

امروزه سه روش محافظتی مورد استفاده قرار می‌گیرد:

- افزایش خلوص آلیاژهای منیزیم. این کار باهدف ممانعت در برابر خوردگی گالوانیک صورت می‌گیرد. فلزات سنگین موجود در ساختار می‌بایست تا حد امکان کاهش یابند.

- اضافه کردن عناصر آلیاژی خاص: اضافه کردن عناصر آلیاژی خاص باهدف ممانعت از فرآیندهای گالوانیکی در مقیاس میکرو و تشکیل پوشش قوی انجام می‌گیرد. عناصر آلیاژی کلاسیک (به‌جز Al) می‌توانند مقاومت به خوردگی منیزیم را افزایش دهند. افزودن آلومینیم تا ۱۰ درصد تأثیری روی شبکه منیزیم ندارد .افزودن مقادیر کافی از عناصر کمیاب خاکی از قبیل Nd، La و Ce اثر مثبت روی رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیم دارد. پتانسیل‌های استاندارد الکتروشیمیایی عناصر کمیاب خاکی بدون استثنا به منیزیم نزدیک است. در این روش از خوردگی گالوانیک ممانعت می‌شود. همچنین می‌توان با یک سرد کردن مناسب سطح بالایی از همگنی را در آلیاژ پایه منیزیم به‌دست آورد. در این روش اثرات پسیو شدن اضافی رخ می‌دهد که باعث می‌شود چگالی جریان خوردگی دو تا سه برابر کاهش یابد [۳۷].

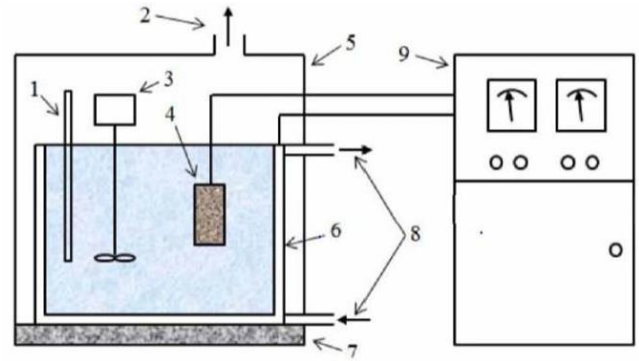
- بهینه‌سازی سطحی: یکی از مؤثرترین روش‌ها برای جلوگیری از خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن اعمال پوشش است. پوشش‌ها می‌توانند از زیرلایه موردنظر به دو روش محافظت کنند. معمول‌ترین روش، ایجاد سد فیزیکی بین محیط خورنده و زیر لایه است؛ اما در بعضی موارد حضور ترکیبات شیمیایی بازدارنده در پوشش باعث حفاظت زیرلایه می‌شود. برای اینکه پوشش‌ها حفاظت کافی را روی سطح اعمال کنند،

می‌بایست دارای خواصی چون یکنواختی، چسبندگی خوب به زیرلایه، بدون نقص و خاصیت خود ترمیمی (در مواردی که احتمال آسیب فیزیکی وجود دارد) باشند [۳۸].

یکی از مشکلات اصلی در پوشش‌دهی آلیاژهای منیزیم، آماده‌سازی سطح آلیاژ است. ازآنجاکه آلیاژهای منیزیم به‌سرعت در معرض هوا یا محیط خورنده یک‌لایه از هیدروکسید منیزیم روی سطح‌شان تشکیل می‌شود، این لایه برای چسبندگی و یکنواختی پوشش مشکل‌ساز واقع می‌شود [۳۸].

۵- اکسیدشدن الکترولیتی پلاسما

در این روش از یک منبع جریان الکتریکی با قدرت بالا برای اکسیدکردن سطح استفاده می‌شود. این روش که عمدتا برای اکسیدکردن سطح آلیاژهای آلومینیم، منیزیم و تیتانیم استفاده می‌شود باعث تولید یک لایه بسیار سخت اکسیدی-سرامیکی با رفتار سایشی و خوردگی عالی می‌شود. اصول عمومی این روش بسیار شبیه به آندایزینگ است و برای بسیاری از فلزات که آندایزینگ در آن‌ها بی‌اثر است قابل استفاده می‌باشد. این روش مانند آندایزینگ یک روش مبنی بر حضور الکترولیت است، اما در آن از یک الکترولیت غیرسمی قلیایی استفاده می‌شود. برخلاف پتانسیل اعمالی کم ۵۰-۱۰ ولتی در آندایزینگ در این روش ولتاژ بالاتر از ولتاژ شکست اکسیدها و معمولا در محدوده ۸۰۰-۴۰۰ ولت می‌باشد. جریان بالا امکان ایجاد میلیون‌ها سلول میکرونی تخلیه پلاسما را فراهم کرده و در نتیجه، دمای بالای این جرقه‌ها قسمتی از زیرلایه و اکسید سطحی ذوب شده و دوباره اکسید و منجمد می‌شوند. این پدیده لایه اکسیدی را سخت‌تر، چسبنده‌تر و متراکم‌تر می‌کند. در این روش نمونه را به قطب مثبت جریان وصل می‌کنند و درون محفظه الکترولیت قرار می‌دهند. محفظه الکترولیت عمدتا از جنس فولاد زنگ نزن طراحی شده و به قطب منفی جریان وصل می‌شود. علاوه بر آن سیستم با یک سیستم آبگرد به شکل پیوسته در دمای پیوسته در دمای ثابت نگهداری می‌شود. معمولا در بالای حمام از یک سیستم تخلیه هود مانند برای خارج کردن گازهای حاصل از پوشش‌دهی پلاسما استفاده می‌شود. شکل ۱ طرحواره از تجهیزات فرآیند پوشش‌دهی پلاسما را نشان می‌دهد [۳۹].



شکل ۱- طرحواره از تجهیزات فرآیند پوشش‌دهی پلاسما: ۱) ترموکوپل، ۲) خروج هوا، ۳) همزن، ۴) نمونه، ۵) محفظه نگهدارنده، ۶) حمام الکترولیت و کاتد، ۷) میزکار، ۸) سیستم خنک‌کننده، ۹) منبع تغذیه [۳۹].

۶- سازوکار رشد پوشش

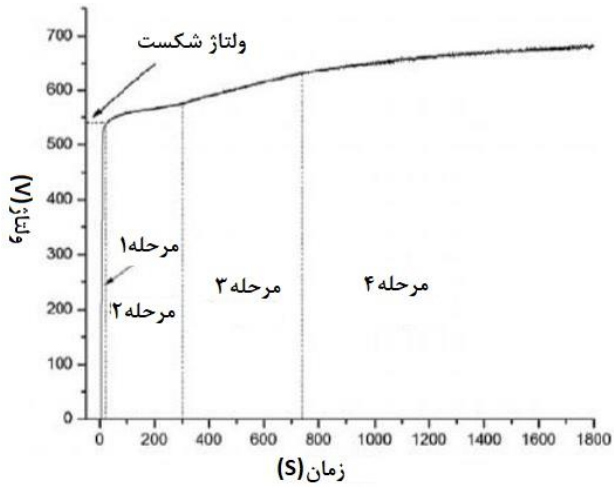
اگرچه تحقیقات بسیار زیادی توسط محققان در مورد تشکیل پوشش در PEO انجام گرفته است اما تلاش‌های کمی در مورد روشن شدن مکانیزم چگونگی تشکیل پوشش انجام شده است. اگر نحوه‌ی تغییر ولتاژ و افزایش حجم گاز تولیدی نسبت به زمان در حین یک فرآیند PEO معمولی رسم شود، همانطور که در شکل ۲ قابل مشاهده است، منحنی حاصله را می‌توان به ۴ منطقه تقسیم کرد که در هر منطقه یک فرآیند خاص رخ می‌دهد.

در منطقه اول آندایز، در منطقه دوم آندایز و انحلال لایه اکسیدی و در منطقه سوم آندایز، انحلال لایه اکسیدی و تصاعد گاز اکسیژن را داریم که در پایان منطقه سوم تخلیه پلاسما آغاز می‌شود. در منطقه چهارم، منطقه اکسیدشدن الکترولیتی پلاسما است. در شکل این منطقه‌ها دیده می‌شوند [۴۰].

در ابتدای فرآیند به سرعت یک فیلم نازک اکسیدی عایق روی سطح نمونه در محلول الکترولیت مناسب تشکیل می‌شود (شکل۲) سپس با افزایش ولتاژ فرآیند آندایز معمولی ادامه یافته و با رشد لایه اکسیدی در هر دو فصل مشترک فلز-اکسید و اکسید الکترولیت، که از طریق نفوذ معکوس کاتیون‌ها و آنیون‌های اکسیژن سرتاسر فیلم اکسیدی رشد می‌کند. وقتی که ولتاژ به یک مقدار بحرانی (ولتاژ شکست دی الکتریک) می‌رسد، فیلم اکسیدی یک شکست دی الکتریک از خودش نشان می‌دهد که در مکان‌هایی رخ می‌دهد که همراه با جرقه‌های تخلیه بار الکتریکی است. بلافاصله شار الکترونی در سرتاسر فیلم اکسیدی رخ می‌دهد [۳۹].

حال سه مرحله اصلی پوشش‌دهی پلاسما رخ می‌دهد که شامل مراحل زیر است:

در مرحله اول یکسری کانال‌های تخلیه روی لایه اکسیدی تشکیل می‌گردد که درنتیجه فقدان پایداری دی‌الکتریک از یک ناحیه‌ای با هدایت بالا رخ می‌دهد. ماده داخل کانال توسط شار الکترون‌های تولید شده حرارت داده می‌شود و دما تا ۱۰۴ کلوین می‌رسد. به دلیل میدان الکتریکی قوی، اجزای آنیونی به سمت کانال کشیده می‌شوند.



شکل ۲- نمودار ولتاژ-زمان فرآیند PEO [۳۹].

در نتیجه باتوجه به دمای بالا، فلز و عناصر آلیاژی ذوب می‌شوند و به سمت سطح می‌آیند و وارد کانال شده و اکسید می‌شوند. در مرحله دوم این فلز ذوب شده از کانال به سمت سطح پوشش خارج می‌شود و در اثر تماس با الکترولیت سرد و به سرعت اکسید و منجمد می‌شود. بنابراین باعث افزایش ضخامت در آن منطقه می‌گردد [۴۱].

در مرحله نهایی، کانال‌های تخلیه سرد می‌شوند و محصولات واکنش بر روی دیواره‌های آن می‌نشینند. این فرآیند، به اندازه تعداد محل‌های مجرایی که تخلیه انجام شده، در اطراف سوراخ‌ها خود را تکرار می‌کند و این امر منجر به افزایش ضخامت پوشش می‌گردد. لایه اکسیدی که از کانال خارج می‌شود به دلیل تماس سریع با الکترولیت نرخ سرمایش بالایی را تجربه می‌کند که موجب تشکیل ذرات اکسید فلز می‌گردد که بسته به جنس زیر لایه و ترکیب شیمیایی الکترولیت حین پوشش‌دهی ممکن است فازهای مختلفی از آن فلز در حین سردکردن ایجاد شود [۴۲]. شکل ۳ گویای نحوه شکل‌گیری و انجام مراحل بالا برای یک نمونه منیزیمی است. با تشکیل اکسید جدید حجم اکسید افزایش پیدا کرده و در نتیجه درپوش منجمد شده دارای ضخامت بیشتری نسبت به فیلم اکسیدی اطراف می‌شود. اگر پتانسیل اعمالی یکنواخت باشد، قوس‌های بعدی به احتمال زیاد در سایر مناطقی که هنوز فیلم اکسیدی در آن‌ها نازکتر است، اتفاق می‌افتد. در واقع تخلیه‌ها تمایل ذاتی برای ضخیم کردن نواحی نازکتر فیلم دارند [۳۹].

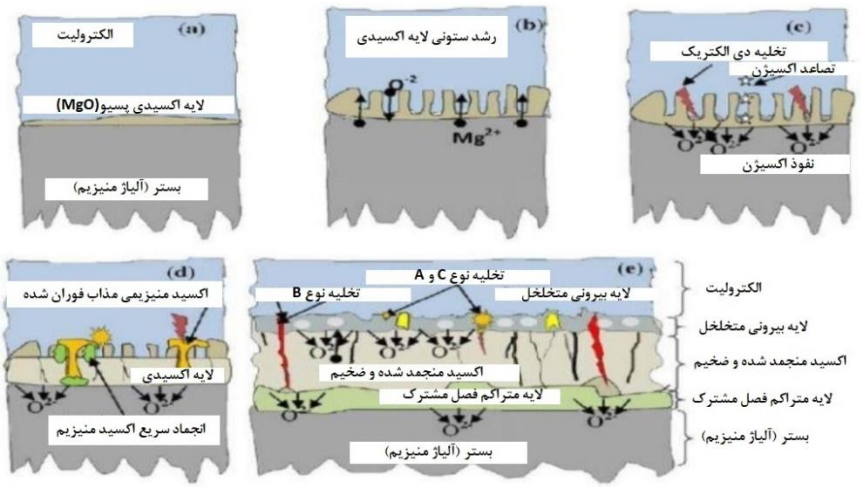
با ضخیم شدن فیلم پتانسیل مورد نیاز برای شکست لایه اکسیدی افزایش یافته و انرژی تخلیه‌های منفرد نیز بیشتر می‌شود. با توجه به اعمال ولتاژ و جریان ثابت به سیستم، با افزایش مقدار انرژی تخلیه‌ها، فرکانس آن‌ها کاهش می‌یابد. در حالتی که انرژی تخلیه‌های منفرد به قدری بزرگ باشد که مواد مذاب نتوانند به شکل یک درپوش منفرد، متراکم و منجمد شوند، عیوب موضعی در فیلم اکسیدی ایجاد می‌گردد [۳۹].

۷- خواص پوشش PEO

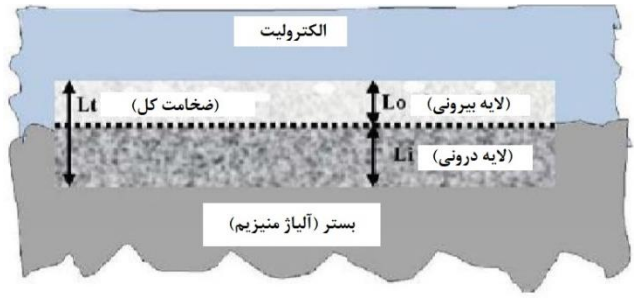
۷-۱- ساختار و ریخت‌شناسی

همانطور که در شکل ۴ مشخص است، معمولا پوشش‌های بدست آمده از این روش به دو لایه مجزا تقسیم می‌شوند: یک لایه متراکم داخلی و لایه متخلخل خارجی. در بعضی موارد یک ناحیه نازک داخلی نیز به عنوان لایه سوم در نظر گرفته می‌شود که اغلب غنی از فازهای کمپلکس عناصر آلیاژی است [۴۲].

در حین پیشرفت‌های اولیه در زمینه پوشش‌های PEO روی سطح آلومینیم، به این دلیل که میزان تخلخل آن‌ها در مقایسه با حفرات موجود در سطوح آندایز شده به میزان محسوسی کمتر بوده و به صورت ظاهری میزان تخلخل کمتر از ۱۰ درصد از حجم پوشش بوده، تمایل چندانی برای بررسی آن‌ها وجود نداشت. به هر حال اکثر تئوری‌ها و سازوکارهای موجود برای رشد پوشش PEO مرتبط با اندازه و هندسه این حفرات است.



شکل ۳- طرحواره فرآیند پوشش‌دهی PEO آلیاژ منیزیم [۳۹].



شکل ۴- شماتیکی از مقطع عرضی ساختار پوشش PEO [۳۹].

پوشش‌های PEO رشد یافته بر سطح منیزیم و تیتانیم دارای میزان خلل و فرج بیشتری هستند و بنابراین با جزئیات بیشتری مورد تحقیق قرار گرفته‌اند. حفرات مشاهده شده در پوشش PEO ایجاد شده روی منیزیم به حباب‌های گاز کروی به دام افتاده در پوشش نسبت داده شده‌اند، البته گفته شده است که اکثر این حفرات مسدود هستند و به فلز زیر لایه متصل نیستند [۴۳].

۷-۲- چسبندگی

این پوشش‌ها چسبندگی عالی از خود نشان می‌دهند. این چسبندگی به شدت به مقدار ضخامت پوشش وابسته است. اکثر گزارش‌ها حاکی از این است که با افزایش ضخامت پوشش، چسبندگی نیز افزایش می‌یابد و پوشش‌های بسیار نازک دارای چسبندگی مناسب نیستند. البته به نظر می‌رسد که میزان ضخامت بهینه برای بدست آمدن بیشترین میزان چسبندگی وجود دارد [۴۴]. این چسبنگی عالی فصل مشترک را می‌توان به حالت شکست چقرمه نواحی فصل مشترک ریزدانه پوشش نسبت داد [۴۵]. وجود دمای موضعی بالا در مجاورت فصل مشترک پوشش-زیرلایه در حین انجام فرآیند، منجر به درهم آمیختن و پیوند درون نفوذی قابل‌توجهی شده که ممکن است در چسبندگی پوشش نقش داشته باشد [۴۴].

۷-۳- مقاومت در برابر خوردگی

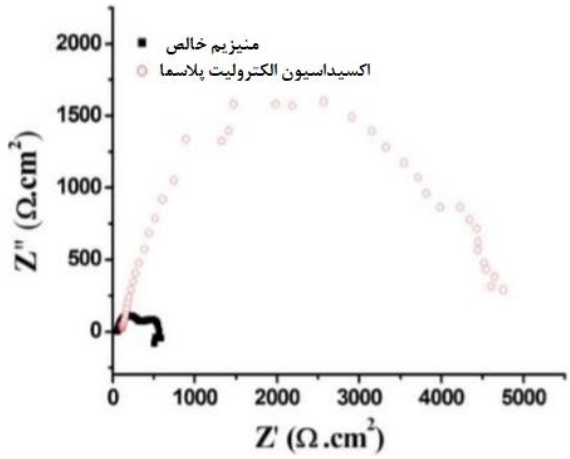
یکی از مهم‌ترین دلایل استفاده از پوشش‌های PEO بر روی فلزات از جمله آلیاژهای منیزیم، افزایش مقاومت به خوردگی آن‌ها می‌باشد. شکل ۵ تغییرات منحنی نایکوئست برای منیزیم خالص و منیزیم خالص به همراه پوشش PEO را در محلول شبیه ساز بدن نشان می‌دهد. در این شکل می‌توان به وضوح مشاهده نمود که بعد از پوشش‌دهی PEO بر روی منیزیم خالص مقاومت به خوردگی آن افزایش یافته است [۴۶]. هرچند لایه PEO تشکیل شده ظاهری متخلخل دارد و نفوذ الکترولیت درون پوشش به راحتی صورت می‌گیرد ولی به دلیل ایجاد یک لایه متراکم داخلی مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها بالا می‌باشد و درواقع لایه متراکم درونی بیشترین نقش را در افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های PEO ایفا می‌کند [۴۷].

۸- عوامل موثر بر فرآیند PEO

ویژگی‌های پوشش ایجاد شده در این روش به عواملی چون طبیعت فلز زیر لایه و عناصر آلیاژی به نوع منبع قدرت، چگالی، به‌کار رفته در آن، نوع و مقدار یون‌های موجود در الکترولیت حین پوشش‌دهی جریان اعمالی و زمان پوشش‌دهی بستگی دارد. در ادامه به بررسی اثر مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار روی پوشش‌دهی پرداخته می‌شود [۳۹].

۸-۱- جریان پوشش‌دهی

اصولا مهم‌ترین عامل، میزان ولتاژ یا جریان اعمالی است که به صورت ثابت اعمال می‌شود که معمولا چگالی جریان اعمالی بین ۰/۰۱ A/cm^2 تا ۰/۳ می‌باشد.

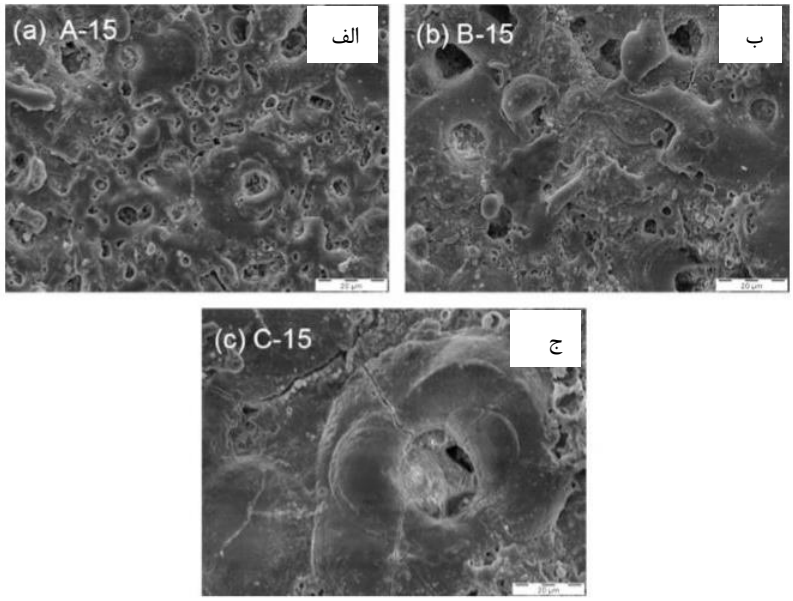


شکل ۵- منحنی نایکویست منیزیم خالص و پوشش‌دهی شده به روش PEO پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در SBF [۴۶].

میزان ولتاژ اعمالی (معمولا بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ ولت) می‌تواند تعیین‌کننده مدت زمان مناسب برای پوشش‌دهی باشد که معمولا این زمان بین ۳ تا ۱۸۰ دقیقه است و بسته به ولتاژ اعمالی و خواص مورد نظر قابل‌تغییر است. البته تفاوت‌های بین اعمال ولتاژ ثابت و اعمال جریان ثابت وجود دارد. استفاده از جریان ثابت در مقایسه با اعمال ولتاژ ثابت، باعث کاهش یافتن مدت زمان پوشش‌دهی می‌شود زیرا چگالی جریان که شدت جرقه زنی روی سطح نمونه را تعیین می‌کند، در طول فرآیند در سطح بالا و یکسان باقی می‌ماند و سرعت رشد را افزایش می‌دهد (با گذشت زمان در این حالت میزان ولتاژ سیستم افزایش می‌یابد) ولی با اعمال ولتاژ ثابت، چگالی جریان در طول فرآیند تدریجا کاهش می‌یابد (طبق رابطه V=IR به علت تشکیل پوشش، مقاومت نمونه افزایش می‌یابد و با ثابت بودن میزان ولتاژ اعمالی، جریان متناظر با آن کاهش می‌یابد) و در نتیجه سرعت رشد کاهش می‌یابد. به هر حال پوشش‌هایی که از اعمال چگالی جریان ثابت استفاده می‌کنند، دارای ریز ساختار خشن نسبت به حالت ولتاژ ثابت هستند [۳۹، ۴۸].

شکل ۶ ریخت‌شناسی سطحی پوشش‌های PEO شکل گرفته بر منیزیم AM50 در چگالی جریان‌های ۱۵، ۷۵ و ۱۵۰ mA/cm^2 به مدت زمان ۱۵ دقیقه را نشان می‌دهد. در این تصویر مشاهده می‌شود که در اثر افزایش جریان اعمالی، حفرات ایجاد شده بر سطح پوشش بزرگ‌تر شده که ناشی از افزایش انرژی جرقه‌ها حین پوشش‌دهی می‌باشد [۴۹]. با وجود ایجاد نواقص کم‌تر و حفرات کوچک‌تر برروی سطح در اثر اعمال شدت جریان کمتر، پوشش ایجاد شده ضخامت کمتری خواهد داشت [۴۹].

بطور کلی چگالی جریان یکی از مهم‌ترین پارامترهای الکتریکی اثرگذار روی خواص پوشش‌های PEO است و باید به‌اندازه‌ای بزرگ باشد که برای فراهم آوردن شرایط موردنیاز پوشش‌دهی کافی باشد. مقادیر چگالی جریان ۱ تا ۳۰ A/dm^2 در مقالات منتشرشده، گزارش‌شده است. تغییر چگالی جریان می‌تواند روی ترکیب، مقدار فاز، میکرو ساختار و نرخ رشد پوشش‌ها اثر بگذارد [۵۰، ۵۱].



شکل ۶- مورفولوژی پوشش PEO بر روی منیزیم AM50 در شدت جریان‌های الف) ۱۵، ب) ۷۵، ج) ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع [۴۹].

در بررسی‌های صورت گرفته توسط وانگ[1] و همکارانش [۵۲]، چگالی جریان $20\ mA/cm^2$ به‌عنوان مقدار بهینه چگالی جریان برای پوشش‌دهی به روش PEO تعیین شده است، در چگالی جریان‌های بالاتر از آن پوشش ضخیم‌تر می‌شود، اما میکرو ترک‌های بیشتر و حفرات بزرگ‌تری به خاطر انرژی ورودی بالاتر تولید می‌شود.

۸-۲- دمای الکترولیت

سرمایش الکترولیت جهت طولانی‌تر کردن عمر مفید الکترولیت لازم است. چنانچه دما به بالاتر از حد مجاز (بین ۵۰-۳۰ درجه سانتی‌گراد) برسد، فرآیند پوشش‌دهی با سرعت بالاتری انجام می‌گیرد، اما الکترولیت بسیار سریع‌تر از عناصر مفید تخلیه می‌شود [۵۳].

۸-۳- ترکیب شیمیایی الکترولیت

تأثیرات داخلی الکترولیت در موارد زیر خلاصه می‌شود:

۱) اولین و مهم‌ترین تأثیر، عبارت است از ارتقای پسیو شدن فلز برای ایجاد یک فیلم نازک و عایق، که یک شرط برای شکست دی‌الکتریک و تخلیه جرقه است.

۲) ایفای نقش یک محیط برای هدایت جریان و انتقال انرژی موردنیاز برای اکسیدشدن آندی که در فصل مشترک فلز - الکترولیت اتفاق می‌افتد.

۳) فراهم کردن منبع اکسیژن به‌صورت نمک اکسیدی که برای اکسیدشدن ضروری است.

۴) اجازه دادن به ترکیبات موجود در الکترولیت برای مشارکت در تشکیل پوشش که منجر به بهبود خواص پوشش می‌شود [۵۴].

به‌منظور فراهم شدن شرایط شکست دی‌الکتریک، افزودنی‌هایی که باعث ارتقای پسیو شدن قوی فلزات می‌شوند (مانند سیلیکات‌ها، آلومینات‌ها و فسفات‌ها) به‌طور گسترده به‌عنوان الکترولیت‌های پایه استفاده می‌شوند. این سه گروه مزایای زیر را دارند:

۱) در صورت استفاده از این مواد رسیدن به ولتاژ جرقه‌زنی سریع‌تر اتفاق می‌افتد که این به معنای ذخیره زمان است.

۲) ترکیبات موجود در الکترولیت یعنی سیلیکات، فسفات یا آلومینات، با واکنش و رسوب‌گذاری در ترکیب پوشش شرکت می‌کنند و باعث افزایش نرخ رشد پوشش می‌شوند .

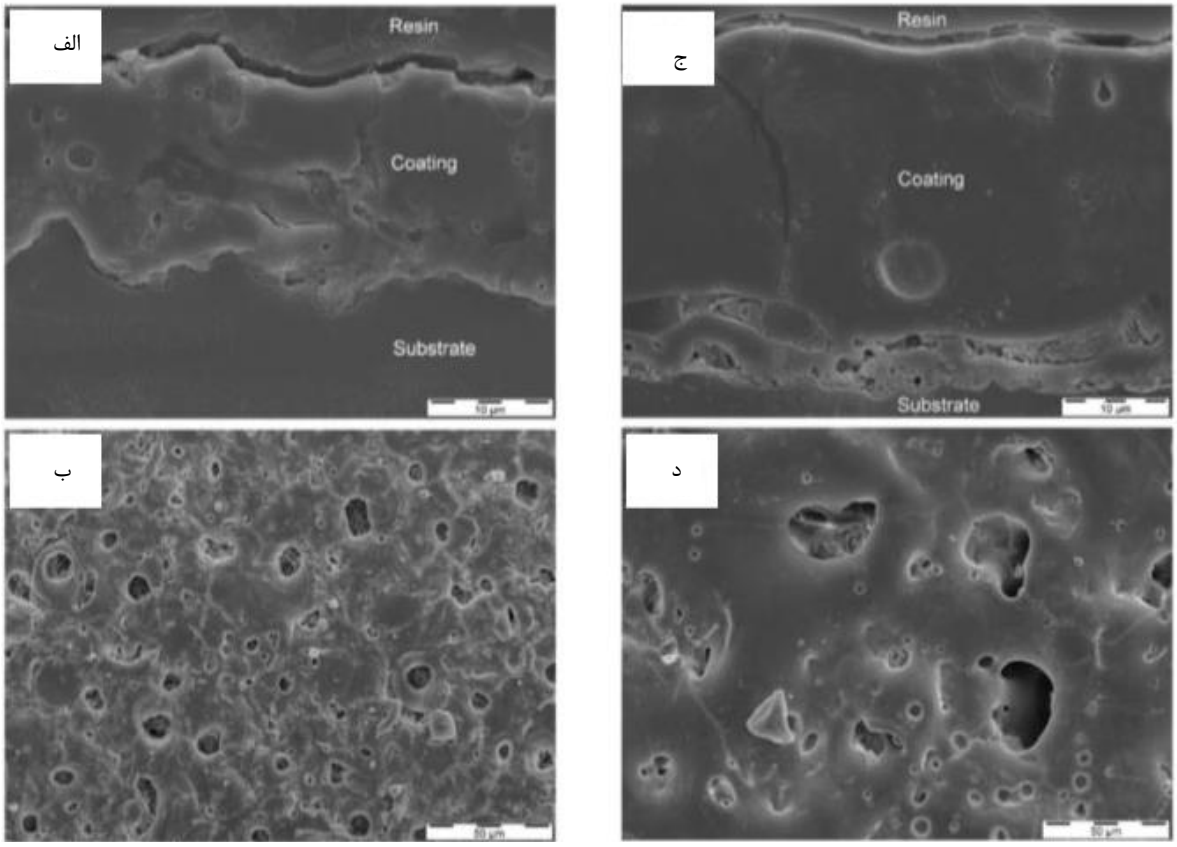
۳) بهبود مقاومت به خوردگی و سایش در کنار دوست‌دار محیط‌زیست بودن که باعث محبوبیت استفاده از آن‌ها در مقیاس صنعتی می‌شود.

بطور معمول پوشش‌دهی PEO برای آلیاژهای منیزیمی از الکترولیتی حاوی یون‌های فسفات و سیلیکات به همراه افزودنی‌های دیگر در آن مانند NaOH، KOH برای قلیایی کردن آن استفاده می‌شود. لیانگ و همکارانش در پژوهشی پوشش‌دهی قطعات منیزیم AM50 را در دو الکترولیت پایه فسفاتی و پایه سیلیکاتی به روش PEO بررسی کردند. در شکل ۷ مشاهده می‌شود که در اثر پوشش‌دهی در محلول پایه فسفاتی پوشش ضخیم‌تری ایجاد می‌شود. با این وجود در تصویر ریخت‌شناسی سطحی پوشش‌ها مشاهده می‌شود که پوششی که در الکترولیت پایه فسفاتی تشکیل شده است دارای تخلخل‌های بزرگ‌تری می‌باشد [۵۵]. در این پژوهش بیان شد که مقاومت به خوردگی پوشش پایه فسفاتی بیشتر از پایه سیلیکاتی می‌باشد.

۹- تأثیر نانوذرات استفاده شده در پوشش‌های PEO

رنگدانه ماده‌ای پودری است که در یک محیط مناسب پخش می‌شود و می‌تواند علاوه بر ویژگی‌های رنگی دارای ویژگی‌های حفاظتی، ضدخوردگی و مغناطیسی نیز باشد [۲].

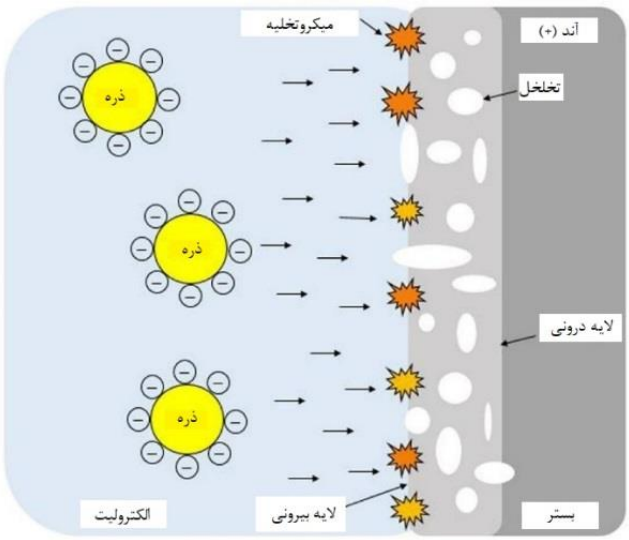
[1] Wang



شکل ۷- ریخت‌شناسی سطحی و سطح مقطع پوشش‌های PEO آلیاژ AM50 در الکترولیت (a-b) پایه سیلیکاتی و (c-d) پایه فسفاتی [۵۵].

اکسید روی ZnO از مهم‌ترین رنگدانه‌های سفید است که باعث ایجاد شفافیت و خواص ضدخوردگی ایجاد مقاومت در رنگ می‌شود. نانوذرات رنگدانه اکسید روی کاربرد بسیار وسیعی در طیف گسترده ای از صنایع مانند کاشی و سرامیک، لعاب‌سازی، تولید شیشه، پوشش‌های ضدخوردگی، لاستیک‌سازی و روان‌سازها، رنگ‌سازی، تولید چسب، مواد غذایی، آرایشی بهداشتی و باتری دارد [۳]. در بسیاری از مطالعات، افزودن نانوذرات به محلول به صورت پودر یا سل است. از آنجا که انعطاف‌پذیری بیشتری دارد و گزینه‌های بیشتری نسبت به ذرات کم شده روی بستر فراهم می‌کند. علاوه بر این، تشکیل ذرات درجا ممکن است به طور عمدی در داخل الکترولیت اتفاق بیفتد یا اگر در تمام مراحل PEO از میزان حلالیت برخی ترکیبات فراتر رود [۵۶]. همچنین، چنین روش‌هایی را می‌توان به عنوان الکترولیت‌های حاوی ذرات شناخت. بدست آوردن پراکندگی یکنواخت ذرات در الکترولیت PEO یک چالش است. عامل مهمی که رفتار شارژ در فصل مشترک جامد/ مایع را توضیح می‌دهد ζ است. از این روش برای محاسبه ζ فیلم در ترم‌های معادله هلمولتز-اسمولوچوفسکی استفاده می‌شود [۵۷، ۵۸]. بزرگی ζ درجه دافعه الکترواستاتیک را در بین ذرات مجاور درون الکترولیت نشان می‌دهد. ذرات با مقادیر بالاتر ζ پایدارتر هستند و این امر منجر به جلوگیری از کلوخه‌شدن و ته‌نشینی در الکترولیت PEO می‌شود. ζ بالا در روش الکتروفورتیک مطلوب است زیرا نرخ تحرک ذرات را در یک میدان الکتریکی خاص افزایش می‌دهد [۵۹، ۶۰].

شکل ۸ ذرات اضافه شده به لایه اکسید موجود در پوشش PEO را نشان می‌دهد. کشف شد که بسیاری از این ذرات دارای بار منفی هستند و در محلول‌های قلیایی فعلی و استفاده شده، ζ منفی نشان می‌دهند. ζ منفی می‌تواند ترکیب ذرات را ساده کند زیرا بستر و پوشش روی سطح آن به عنوان آند در پالس‌های مثبت یا DC تحت شرایط AC عمل می‌کند [۶۱].



شکل ۸- طرحواره نشان دهنده اضافه شدن ذرات به فیلم اکسید موجود در پوشش PEO [۶۱].

۱۰- جذب ذرات و سازوکارهای اختلاط در الکترولیت‌ها

سازوکارهای جذب و اختلاط ذرات در پوشش‌های PEO اخیراً در بسیاری از مطالعات بررسی شده است. منافذ سطح پوشش به عنوان مسیرهای جذب ذرات برای ورود به داخل پوشش شناخته شده‌اند زیرا عموما منافذ پس از فرآیند PEO توسط ذرات پر می‌شوند. بردبار- خیابانی و همکارانش [۶۲] با مطالعه تغییرات در ریخت‌شناسی مشاهده شده و طبق نظریه‌های الکتروشیمیایی، سازوکار بعدی را برای اختلاط نانوذرات ZnO در پوشش MgO پیشنهاد دادند. نانوذرات ZnO قادر به حل شدن در محلول‌های آبی مانند انواع یونی نیستند. آن‌ها همچنین بعد از توزیع در محلول، بار منفی می‌گیرند. بنابراین، فرض بر این است که سطح نانو ذرات ZnO که بار منفی دارند، باعث می‌شود آن‌ها به سمت لایه AZ91 مهاجرت کنند که به عنوان آند با بار مثبت عمل می‌کند (شکل ۹ الف، ب). هنگام شروع مراحل اکسیدشدن، در اولین مرحله، یک لایه نازک و محافظ روی بستر بلافاصله درون الکترولیت قلیایی تشکیل می‌شود و نانوذرات اکسید روی در این فیلم به دام می‌افتند (شکل ۹ ج).

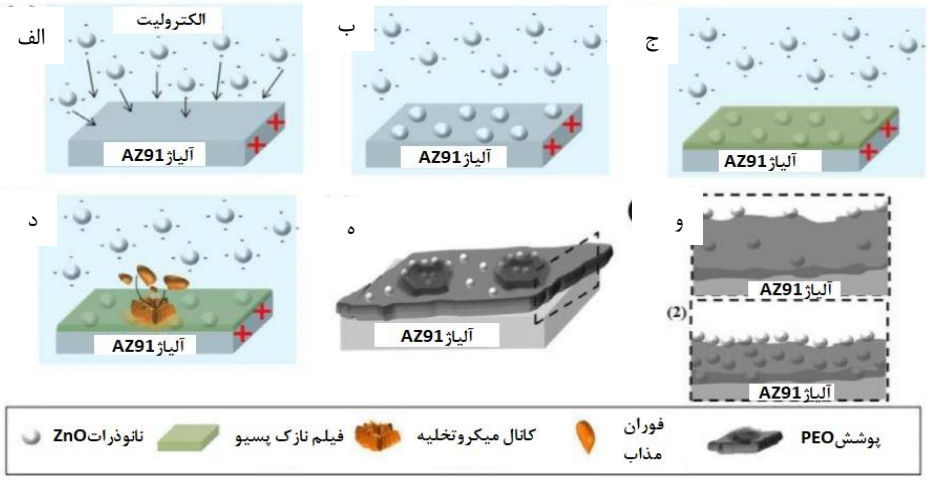
ارابل[1] و همکارانش [۶۳] گزارش دادند که در طول دوره آنودایزینگ، لایه‌های نازک پسیو با ضخامت تقریبی ۳۰۰ و ۲۰۰ نانومتر به ترتیب روی منیزیم ایجاد شدند. سپس بعد از تجزیه دی الکتریک و شروع جرقه، نانوذرات اکسید روی هنوز از طریق فیلم اکسیدی، به ویژه از طریق کانال‌های تخلیه دارای انرژی سطح بالاتر، تحت تأثیر نیروی الکتروفورتیک جذب می‌شوند. فوران مذاب اکسیدی منجر می‌شود که بخشی از نانوذرات اکسید روی تجمع یافته در نزدیکی کانال تخلیه در سراسر میکرو تخلیه به دام بیفتد (شکل ۹ د، ه). علاوه بر این، نوسان و آشفتگی اکسید مذاب در حالی که جرقه ایجاد می‌کند، منجر به اختلاط مقدار کمی از نانوذرات ZnO در الکترولیت در نزدیکی محل تخلیه الکتریکی و انجماد سریع به دلیل تماس با الکترولیت باعث اختلاط آن‌ها در فیلم اکسید می‌شود (شکل ۹ ه). تکرار میکرو تخلیه‌ها در کنار یکدیگر باعث تغییر انتقال و راندن ذرات می‌شود. نانوذرات اکسید روی ممکن است در حین اغتشاش در طی هر مرحله از اکسید مذاب جدا شود. افزایش غلظت نانو ذرات ZnO در داخل الکترولیت باعث می‌شود که در تمام مراحل فوق ذرات بیشتری در پوشش گیر بیفتند. به هر حال، ضخامت فیلم اکسیدی با کاهش انرژی ناشی از میکرو تخلیه کاهش می‌یابد. بنابراین، افزایش غلظت نانو ذرات ZnO منجر به چگالی بیشتر فیلم اکسیدشدن می‌شود، اما نرخ رشد آن را کاهش می‌دهد (شکل ۹ و). در نتیجه، اختلاط نانوذرات ZnO در داخل پوشش اکسید در روش PEO از جذب فیزیکی آن‌ها بر روی بستر ناشی می‌شود؛ به دلیل اختلاط مکانیکی آن‌ها با اکسید مذاب در اغتشاش که با استفاده از میکروتخلیه‌ها و همچنین نیروی الکتروفورتیک ایجاد شده است.

مطالعات مرتبط بطور بدیهی نشان می‌دهند که ترکیب ذرات می‌تواند با اختلاط واکنش‌پذیر، نسبتاً واکنش‌پذیر یا بی‌اثر در روش PEO، با تکیه بر ترکیب شیمیایی الکترولیت، مشخصه‌های الکتریکی به کار رفته، بستر، نقطه ذوب، اندازه و پایداری شیمیایی ذرات اتفاق بیفتد [۶۴]. باید در نظر داشت که اگر ذرات مخلوط شده بدون واکنش یا تشکیل فاز جدید باشند، این یک ترکیب بی‌اثر است. احتمال دیگر اختلاط واکنش پذیر یا نسبتاً واکنش پذیر است؛ زمانی که ذرات از طریق انرژی زیاد تخلیه‌ها ذوب شده و سپس با سایر قسمت‌های زمینه و الکترولیت واکنش دهند.

۱۱- اثر افزودن نانوذرات بر ریخت‌شناسی و ریزساختار پوشش

بدیهی است که ریخت‌شناسی و ریزساختار پوشش‌های مملو از ذرات در مقایسه با پوشش‌های بدون ذرات متمایز هستند زیرا این ذرات روی روند PEO تأثیر می‌گذارند و در تشکیل پوشش نقش دارند. از ذرات اکسید متنوعی به منظور اصلاح پوشش‌های PEO بکارگرفته شده بر روی منیزیم و آلیاژهای آن استفاده شده است.

[1] Arrabal



شکل ۹- سازوکار رشد پوشش روی آلیاژ AZ91: الف) نانوذرات اکسید روی با بار منفی که به سطح جذب می‌شوند، ب) رسوب نانوذرات، ج) تشکیل لایه محافظ نازک، د) تشکیل کانال میکرو تخلیه و فوران مذاب، ه) تشکیل پوشش PEO و و) طرحواره پوشش PEO (نمای مقطعی) در غلظت‌های کم و زیاد نانوذرات [۶۳].

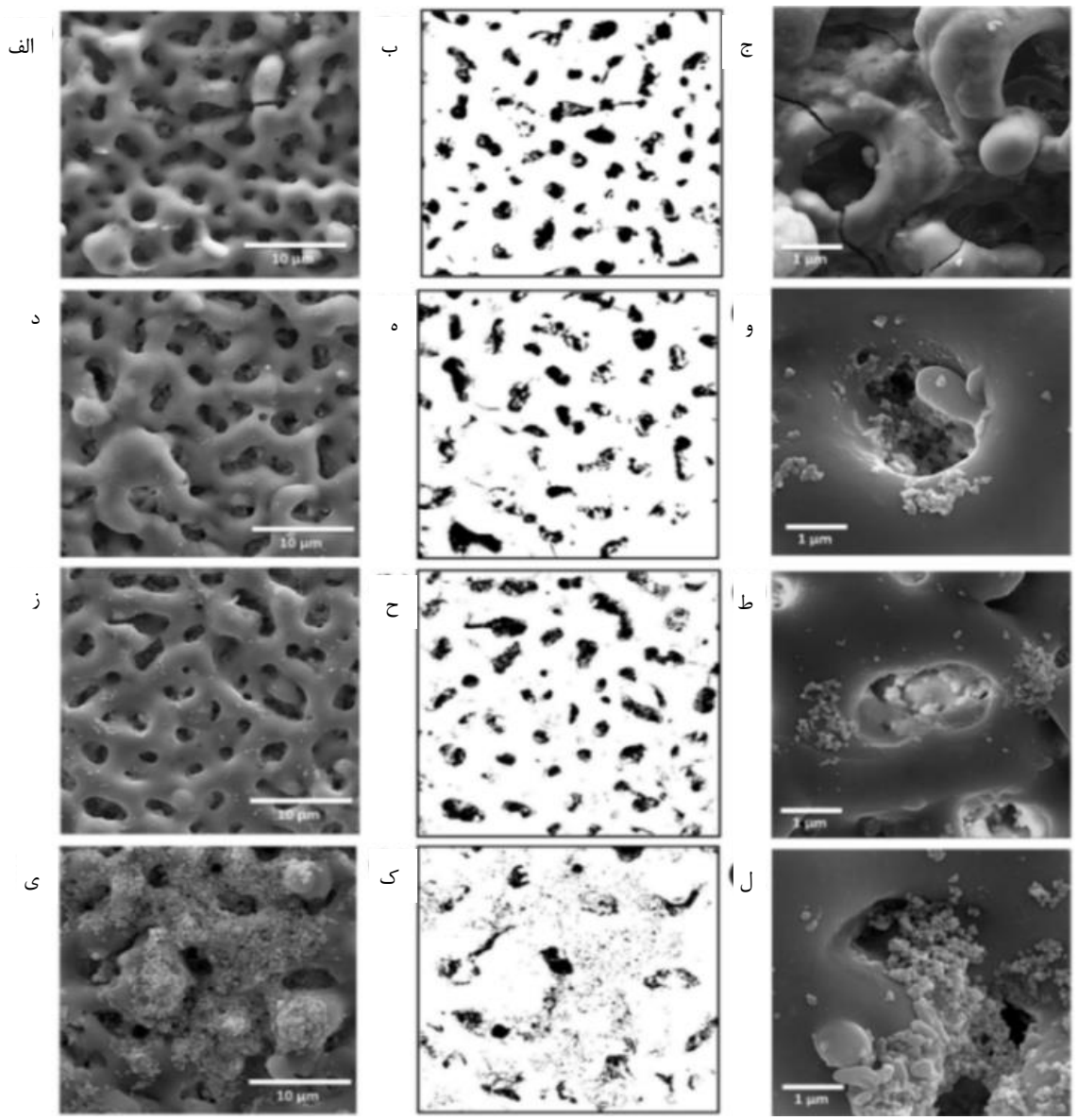
به طور کلی، ذرات اکسیدی که دارای اندازه‌های کوچک و نقاط ذوب کم هستند، می‌توانند ترکیبات واکنشی بسیار راحت‌تری نسبت به ذرات با نقاط ذوب بالا داشته باشند که اندازه آن‌ها بزرگ است. ذرات ریز (نانوذرات SiO_2) ذوب شده، با سایر ترکیبات واکنش نشان داده و منجر به کسر بالاتر فاز بی‌شکل در پوشش‌ها می‌شوند. در عوض، ترکیب شیمیایی پوشش‌هایی که در محلول‌های با اندازه ذرات میکرو SiO_2 بدست آمد، بجز حضور ذرات ترکیبی خنثی تحت تأثیر قابل توجهی قرار نگرفت [۶۵، ۶۶].

بردبار-خیابانی و همکارانش [۶۲]، اثر غلظت نانوذرات ZnO از ۰ تا ۴/۵ گرم بر لیتر در الکترولیت پایه فسفات را بر ریزساختار، ترکیب شیمیایی و خواص خوردگی پوشش‌ها مورد بررسی قرار دادند. یک گروه از نمونه‌ها در الکترولیت پایه اصلاح شدند، درحالی که گروه دیگر در الکترولیت پایه حاوی ۱/۵، ۳ و ۴/۵ گرم بر لیتر نانوذرات ZnO پوشش داده شدند. نمونه‌های مربوطه به ترتیب Z0، Z1، Z2 و Z3 نامگذاری شده‌اند. مشخصات الکترولیت‌ها در جدول۲ آورده شده است.

در شکل ۱۰ تصاویر FE-SEM از ریزساختار سطح و تصاویر تجزیه و تحلیل باینری از نمونه‌های پوشش داده شده در الکترولیت‌های حاوی غلظت‌های مختلف نانوذرات ZnO به تصویر کشیده شده است.

جدول ۲- کدهای شناسایی پوشش‌های PEO به همراه ترکیب شیمیایی، pH و رسانایی الکترولیت مربوطه [۶۲].

نمونه	الکترولیت ($g.L^{-1}$)			pH	رسانایی ($ms.cm^{-1}$)
	$K_3PO_4.3H_2O$	KOH	ZnO		
Z0	۵	۲	-	۱۲/۲۴	۳۱/۱۸
Z1	۵	۲	۱.۵	۱۲/۵۶	۳۲/۷۵
Z2	۵	۲	۳	۱۲/۶۸	۳۴/۳۹
Z3	۵	۲	۴.۵	۱۲/۹۲	۳۸/۰۳



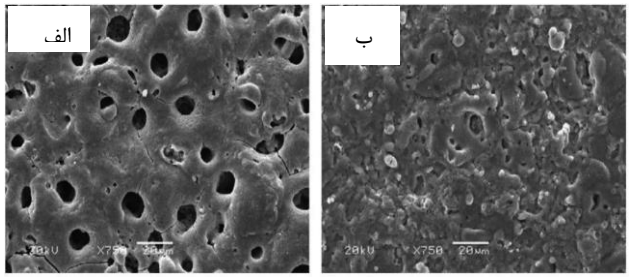
شکل ۱۰- تصاویر FE-SEM ریخت سطحی و تصاویر آنالیز باینری برای نمونه‌های الف- ج) بدون ذرات، د- و) ۱/۵٪، ز- ط) ۳٪ و ی- ل) ۴/۵٪ از ZnO [۶۲].

سطح تمام نمونه‌ها دارای یک ساختار حفره مانند معمولی ناشی از حوادث میکروتخلیه محلی است که در طی تشکیل لایه در مرحله اکسیدشدن میکروجرقه رخ داده است. این ریخت به‌دلیل خروج مواد مذاب در طول کانال میکروتخلیه در هنگام جرقه ایجاد شده است. مواد مذاب بدلیل برخورد با الکترولیت روی سطح پخش شده و سپس به سرعت جامد می‌شود. تصاعد گاز و انجماد سریع به عنوان منشا تشکیل منافذ و ترک‌ها است [۶۷]. مقایسه تصاویر FE-SEM نشان می‌دهد که در سطح نمونه‌های تشکیل شده در الکترولیت‌های حاوی ZnO (Z1، Z2 و Z3)، نانوذرات ZnO (شناسایی شده توسط EDS) کاملا به سطح چسبیده و در ساختار پوشش قرار می‌گیرند. این ذرات بطور غیریکنواخت روی سطح توزیع می‌شوند و در مجاورت منافذ جمع شده و ظاهری شبیه خرده به خود می‌گیرند. بررسی دقیق ریخت سطح تصاویر FE-SEM با بزرگنمایی بالاتر نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO نیز در داخل منافذ جمع شده‌اند و تجمع آن‌ها با مقادیر بیشتری از نانوذرات ZnO در الکترولیت افزایش یافته است. جایگزینی نانوذرات ZnO روی پوشش از بارمنفی سطح آن‌ها ناشی می‌شود که باعث می‌شود تحت تاثیر میدان الکتریکی قوی ناشی از پتانسیل اعمال شده، به سمت آند مهاجرت کنند. این نانوذرات ZnO در طی تشکیل لایه اکسیدی در ساختار این لایه جادهی می‌شوند. مکان‌های ترجیحی برای قرارگیری نانوذرات، نقایص غنی از کشش مثل میکروحفرات یا ترک‌ها هستند. افزایش غلظت نانوذرات ZnO در الکترولیت منجر به حضور بیشتر آن‌ها در ساختار پوشش می‌شود. مقایسه تخلخل نسبی پوشش‌های تخمین‌زده شده توسط تصاویر باینری آنالیز شده نشان می‌دهد که نمونه‌های Z0، Z1، Z2 و Z3 به ترتیب دارای تخلخل ۳۶/۴٪، ۲۹/۵٪، ۲۵/۲٪ و ۱۴/۶٪ هستند. بنابراین تخلخل نسبی نمونه‌ها به ترتیب Z0>Z1>Z2>Z3 می‌باشد. کاهش تخلخل نسبی می‌تواند ناشی از کاهش انرژی تخلیه پلاسما بدلیل حضور نانوذرات ZnO در الکترولیت باشد. لیانگ[1] و همکارانش [۶۸]، گزارش می‌دهند که لایه‌های اکسیدی بر روی آلیاژ AM60B منیزیم به روش PEO در الکترولیت قلیایی فسفات با افزودن سل تیتانیم دی اکسید (تیتانیا) و بدون آن تشکیل شده‌اند. شکل ۱۱ (الف و ب) به ترتیب ریخت‌شناسی سطح لایه‌های اکسیدی را که به ترتیب در داخل محلول بدون سل تیتانیا و همراه آن تشکیل شده‌اند، نشان می‌دهد. ریخت‌شناسی نرمال لایه اکسیدی تشکیل شده در الکترولیت فسفات قلیایی بدون افزودن سل تیتانیا در شکل ۱۱ الف نشان داده شده است. بدیهی است که دیده شد لایه اکسیدی در قسمت بیرونی سطح، زبری نسبی را نشان می‌دهد. ترک‌ها و میکروحفرات در بالای سطح دیده شدند. قطر میکروحفرات از ۱ تا ۱۰ میکرومتر متغیر است. مشخص است که این میکروحفرات بزرگ‌تر، ساختار باز دارند که عمیقاً درون لایه قرار می‌گیرند و پذیرفته شده است که به کل لایه اکسیدی نفوذ نخواهند کرد [۶۹]. سطوح نمونه‌هایی (شکل ۱۱ ب) که توسط لایه‌هایی با افزودن سل تیتانیا به محلول قلیایی فسفات پوشش داده شده‌اند، در مقایسه با شکل ۱۱ الف پایدارتر هستند. علاوه بر این، لایه اکسیدی تشکیل شده در داخل این محلول در مقایسه با لایه تشکیل شده در الکترولیت فسفات قلیایی، میکروحفرات کمتر و کوچکتری دارد. همچنین، مشاهده شده است که این میکروحفرات به منظور انسداد درونی آشکار می‌شوند. بنابراین، افزودن سل تیتانیا به محلول قلیایی فسفات می‌تواند تغییر قابل ملاحظه‌ای در مورفولوژی سطح ایجاد کند و باعث ایجاد یک لایه اکسید یکنواخت با نقص ساختاری کمتر در ساختار آلیاژ منیزیم شود.

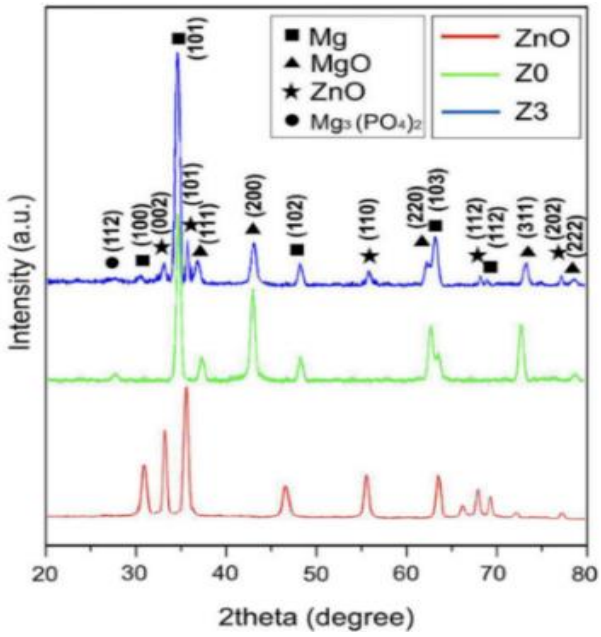
لیم[2] و همکارانش [۶۶]، لایه‌های PEO را روی AZ31 درون یک محلول پایه Na_2SiO_3 دارای نانوذرات CeO_2 ایجاد کردند. نانوذرات CeO_2 به طور کلی به پوشش کمک می‌کنند و ترک‌ها و منافذ را در سراسر سطح پر می‌کنند.

۱۲- آنالیزهای فازی و ساختاری پوشش‌های PEO به همراه نانوذرات

بردبار- خیابانی و همکارانش [۶۲] همچنین برای تایید چگونگی تاثیر افزودن نانوذرات ZnO بر فازهای موجود در پوشش‌های PEO، از آنالیز XRD برای تعیین فازهای سازنده استفاده کردند (شکل ۱۲).



شکل ۱۱- تصاویر SEM لایه اکسیدی تشکیل شده در محلول فسفاتی الف) بدون و ب) با افزودن ۴٪ سل تیتانیم دی اکسید [۶۸].



شکل ۱۲- الگو XRD نانوذرات ZnO، نمونه‌های Z0 و Z3 [۶۲].

[1] Liang

[2] Lim

ضخامت نازک پوشش‌ها باعث شد پیک‌های مربوط به بستر منیزیم AZ91 در تمام الگوهای پراش یافت شود. پیک‌های پراش مربوط به عملیات PEO در الکترولیت پایه، MgO و $Mg_3(PO_4)_2$ را به عنوان اجزای اصلی پوشش PEO نشان داد. واکنش‌های کلی که در فرآیند PEO برای منیزیم رخ می‌دهند، به شرح واکنش ۱- ۴ می‌باشد [۷۰]:

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \quad (۱)$$

$$4OH^- \rightarrow O^2 + 2H_2O + 4e^- \quad (۲)$$

$$Mg^{2+} + OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \quad (۳)$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O \quad (۴)$$

تحت تاثیر میدان الکتریکی، منیزیم الکترون‌هایش را از دست می‌دهد و به یون‌های Mg^{2+} تبدیل می‌شود (واکنش ۱). درحالی که یون‌های OH^- از طریق کانال‌های تخلیه به منطقه تخلیه کشیده می‌شوند. بنابراین Mg $(OH)_2$توسط واکنش ۳ روی سطح آند تشکیل می‌شود. با توجه به انرژی گرمایی بالای جرقه‌ها در طی فرآیند PEO، مطابق واکنش ۴، می‌توان Mg $(OH)_2$ را توسط فرآیند آب‌گیری به MgO و H_2O تجزیه کرد.

از طرف دیگر، K_3PO_4 در الکترولیت پایه به یون‌های K^+ و$(PO_4)^{3-}$ تجزیه می‌شود و آنیون‌های $(PO_4)^{3-}$ بدلیل میدان الکتریکی قوی به سمت آند منیزیمی مهاجرت می‌کنند و با کاتیون‌های Mg^{2+} در مجاورت آند واکنش می‌دهند، مطابق واکنش ۵ [۷۱]:

$$3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 \quad (۵)$$

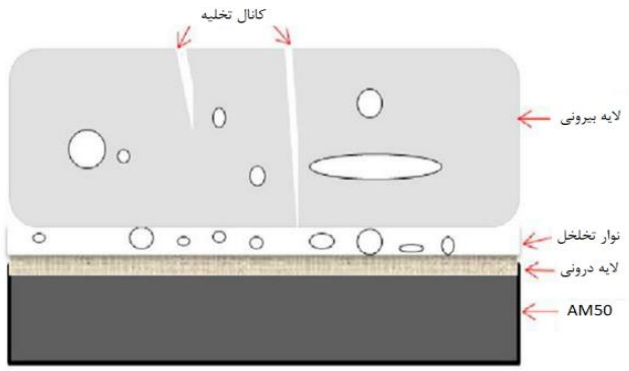
سپس انرژی حرارتی بالا، ترکیبات اکسیدی را در ناحیه جرقه سینتر کرده و پوشش‌ها رشد می‌کنند. تیزی پیک‌های پراش اظهار می‌کنند که پوشش ساخته شده PEO ماهیت بلوری دارد. اکسیدهای بلوری بدلیل درجه حرارت بالا و فشار بالا در کانال‌های تخلیه ساخته می‌شوند [۷۲]. با افزودن نانوذرات ZnO به الکترولیت پایه، پیک‌های پراش فاز MgO ضعیف می‌شوند و پیک‌های فاز ZnO ظاهر می‌شوند. حضور فاز ZnO در الگوهای پراش نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO در طی فرآیند PEO با موفقیت در پوشش‌های اکسیدی گنجانده شده‌اند. در مقایسه با پوشش PEO که در آلیاژ منیزیم AZ91 در الکترولیت پایه تشکیل شده است، شدت پیک MgO و $Mg_3(PO_4)_2$ در نمونه Z3 کاهش می‌یابد. که نشان می‌دهد حضور نانوذرات ZnO در الکترولیت بر پیشرفت واکنش‌های ۴-۱ بر روی سطح آلیاژ منیزیم AZ91 تاثیر می‌گذارد [۶۲].

۱۳- اثر افزودن ذرات روی ضخامت پوشش

از نظر ریخت‌شناسی سطح مقطع، تمام پوشش‌های تولید شده می‌توانند به سه منطقه مشخص شامل نوار منافذ، فیلم بیرونی و فیلم مانع فشرده داخلی تقسیم شوند. بر اساس مکانیسم رشد گزارش شده [۷۳]، پوشش‌های PEO همزمان به جهات معکوس رشد می‌کنند، که شامل رشد به سمت داخل بستر و رشد رو به بیرون به سمت فصل مشترک پوشش/ محلول. رشد داخلی را می‌توان به نفوذ اکسیژن به سمت منیزیم نسبت داد، در حالی که رشد خارجی ضخامت ناشی از بیرون راندن مداوم مواد مذاب در سطح پوشش و انجماد به دنبال آن می‌باشد. سرانجام، نوار منافذ ایجاد می‌شود زیرا دینامیک رشد دو جهت همیشه شبیه هم نیستند و منجر به ایجاد یک منطقه پر نشده در پوشش می‌شوند. لایه بیرونی در مقایسه با دو قسمت دیگر پوشش واقعاً ضخیم‌تر است و بیش از نیمی از ضخامت کل پوشش را شامل می‌شود. با این وجود، بسیاری از نقص‌های قابل مشاهده را می‌توان به طور غیر منتظره و در یک بزرگنمایی نسبتاً کم مشاهده کرد. به طور کلی، این نقص‌ها منافذ گاز به دام افتاده، کانال‌های تخلیه باقیمانده و منافذ باز است که به دلیل انجماد خود به خود و جرقه‌های کوتاه مدت تولید می‌شوند که توسط خنک‌سازی فوری بوسیله محلول ایجاد می‌شوند. بنابراین، فرض بر این است که این فیلم بیرونی قادر به تأمین حفاظت کافی از بستر در برابر خوردگی نیست. برعکس، ضخامت فیلم داخلی تقریباً ۲ µm است، اما برخی از نقص‌ها را می‌توان در فیلم و در مرز بستر/ پوشش آشکار کرد. بنابراین، می‌توان دریافت که پوشش‌های تشکیل شده به دلیل محافظت فیلم نسبتاً فشرده داخلی، به طور چسبناکی به زیر لایه ثابت شده‌اند و عموما در برابر خوردگی مقاوم هستند [۷۳].

یانگ[1] و همکارانش [۷۴]، گزارش می‌دهند که نقص‌های موجود در لایه بیرونی تمایل دارند که با افزودن و افزایش غلظت ذرات HA آب‌بندی شوند. این بهینه‌سازی در ریخت سطح مقطع با ریزساختار متناظر سطح مطابقت خوبی دارد که نشان می‌دهد ذرات HAp می‌توانند بر رفتار تخلیه تأثیر بگذارند و ترکیب پوشش را تغییر دهند [۶۵].

لو[2] و همکارانش [۷۵]، یک مدل ساختاری ساده از سطح مقطع را ارائه دادند (شکل۱۳) که به تحلیل بعدی و تحلیل‌های بیشتر کمک می‌کند. با این وجود، نسبت‌های حجمی این سه منطقه در سامانه‌های مجزا تغییر خواهد کرد. پوشش با بالاترین ضخامت، دارای فیلم خارجی با بیشترین ضخامت است. منافذی با اندازه‌های کوچک به نظر می‌رسد ناخالصی‌های گازی هستند که پس از از بین رفتن میکروجرقه‌ها در هنگام انجماد به دام افتاده‌اند.



شکل ۱۳- نمایش شماتیک سطح مقطع [۷۵].

[1] Yang
[2] Lu

بعضی از کانال‌های تخلیه برای هرگونه پوشش قابل‌مشاهده هستند و منافذ باز نیز روی سطح وجود دارند و کاملاً نفوذکننده نیستند. ضخامت و فشردگی فیلم می‌تواند در حضور ذرات اکسیدی تغییر یا افزایش یابد. مشخص شد که فیلم بیرونی پوشش در مقایسه با پوشش‌های تشکیل شده در الکترولیت‌های بدون ذرات، فشرده‌تر و پایدارتر می‌شود [۷۶، ۱۸].

هیچ تمایل آشکاری برای تأثیر ذرات بر ضخامت پوشش وجود ندارد. از آنجایی که پوشش‌ها به طور معمول همان ضخامت را نشان می‌دهند [۶۱] یا حتی با افزودن ذرات نازک‌تر می‌شوند [۷۶، ۶۵]، پی برده شد که ذرات اکسیدی برای افزایش ضخامت پوشش کارایی ندارند. با این حال، چندین گزارش توضیح دادند که پوشش‌ها در حضور ذرات کمی ضخیم‌تر می‌شوند [۷۸، ۷۷]. تغییر ضخامت پوشش‌های حاوی ذرات با تحول تغییر یافته ولتاژ/ جریان در روش PEO مرتبط است.

لو و همکارانش [۷۹] پیشنهاد کردند که افزودن نانوذرات با تغییر روند تحول ولتاژ و جریان در واکنش PEO، باعث ایجاد تغییر در ضخامت پوشش می‌شوند. این تغییر به ماهیت نانوذره اضافه شده بستگی دارد و می‌تواند باعث افزایش یا کاهش ضخامت پوشش شود.

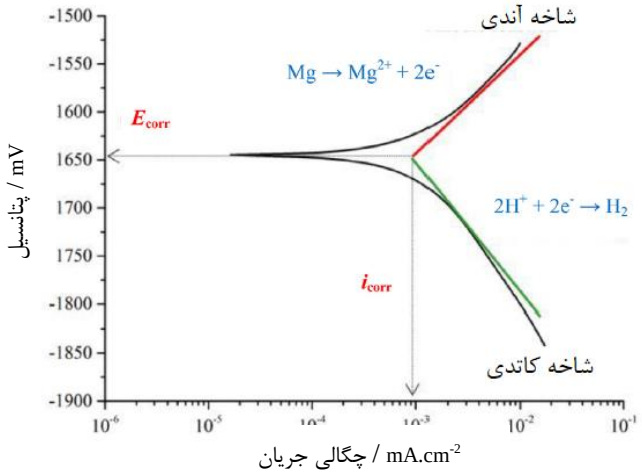
به طور خاص، با اضافه شدن نانوذرات Si_3N_4 به واکنش PEO در AM50، تمایل به کاهش ضخامت گزارش شد [۸۰]، در حالی که وقتی نانو ذرات Al_2O_3 به فرآیند PEO در AZ91D اضافه می‌شوند، ضخامت پوشش افزایش می‌یابد، که احتمالاً به دلیل واکنش بین بستر منیزیم و ذرات Al_2O_3 می‌باشد[۷۷]. به نظر می‌رسد که افزایش ضخامت پوشش‌های PEO برای AM50 به دلیل تشکیل فاز Mg_2SiO_4 توسط واکنش بین MgO مذاب و نانوذرات Si_3N_4 در تخلیه پلاسما است [۸۰].

۱۴- اثر افزودن ذرات روی رفتار خوردگی پوشش‌ها

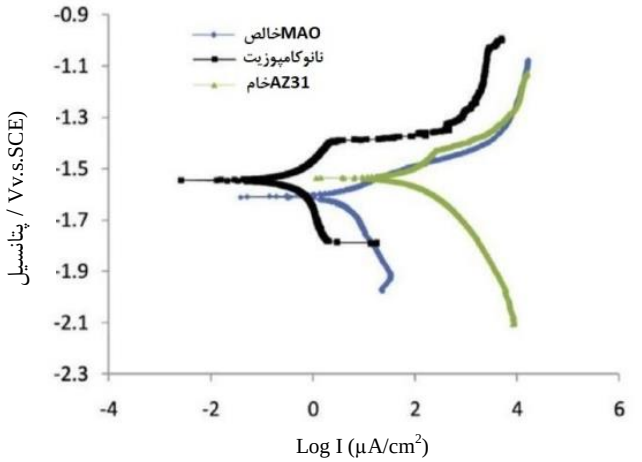
همانطور که در شکل ۱۴ نشان داده شده است، تقاطع دو شاخه تافل رفتار خوردگی را مشخص می‌کند. پتانسیل خوردگی (Ecorr) با جنبه ترمودینامیکی همراه است و حساسیت به خوردگی را نشان می‌دهد، در حالی که چگالی جریان خوردگی (icorr) نرخ متوسط خوردگی را از طریق ناحیه‌ای در سطح نمونه مشخص می‌کند. بطورکلی، icorr کمتر و Ecorr بالاتر معمولا مقاومت به خوردگی بالاتر و همچنین عملکرد ضدخوردگی بهتری را نشان می‌دهد. منحنی‌های پلاریزاسیون کاتدی تصاعد هیدروژن را از طریق کاهش آب نشان می‌دهند، در حالی که منحنی‌های پلاریزاسیون آندی نشان دهنده انحلال زمینه منیزیمی هستند. وجود پوشش می‌تواند به طور چشمگیری بر واکنش کاتدی و آندی تأثیر بگذارد. باید توجه داشت که طرح‌های پلاریزاسیون مطمئناً تصویری واقعی از مقاومت در برابر خوردگی به دلیل تأثیر اختلاف منفی ارائه نمی‌دهند. بنابراین، icorr در بالا با چگالی جریان در تقاطع عمودی با Ecorr از طریق شیب تافل کاتدی تعریف می‌شود. مقادیر اندازه‌گیری شده نسبتاً کیفی هستند و بیشتر خواص پوشش مانع را نشان می‌دهند و هیچ اطلاعاتی در مورد سینتیک انتقال بار الکتروشیمیایی ارائه نمی‌دهند که انتظار می‌رود در مورد روش تافل باشد [۸۱]. جریان پلاریزاسیون کاتدی برای تمام پوشش‌ها به وضوح کمتر از بستر منیزیمی است که نشان می‌دهد تصاعد هیدروژن کاتدی توسط پوشش محدود می‌شود. افزایش رفتارهای خوردگی بیشتر به دلیل فازهای اخیرا ایجاد شده و پایدار یا از طریق ذرات ترکیب شده بی‌اثر است که از پایداری شیمیایی بسیار بالایی برخوردار هستند.

سیفوری[1] و همکارانش [۸۲]، نشان دادند که لایه نانوکامپوزیت مقاومت به خوردگی بالاتری در مقایسه با پوشش PEO خالص دارد. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی برای PEO خالص، آلیاژ خام و لایه‌های نانوکامپوزیت در محیط r-SBF در شکل ۱۵ نشان داده شده است.

مشخصه‌های آزمون خوردگی مانند icorr، Ecorr و مقاومت پلاریزاسیون (RP) نمونه‌ها با استفاده از برون‌یابی تافل در مرحله خطی منحنی‌های کاتدی و آندی تحلیل شده‌اند. بدیهی است که مشاهده شده است که icorr در حدود یک برابر از طریق جادهی نانوذرات در لایه اکسید کاهش می‌یابد.



شکل ۱۴- شرح شماتیک تعیین چگالی جریان خوردگی (تقاطع دو شاخه تافل رفتار خوردگی را تعیین می‌کند) [۸۱].



شکل ۱۵- نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های تجربی در محلول r-SBF [۸۲].

[1] Seyfoori

علاوه بر این، پوشش نانوکامپوزیت RP بیشتری را نشان می‌دهد که در مقایسه با آلیاژ خام منیزیم و لایه PEO خالص، کم و بیش دو برابر آنرا افزایش می‌دهد. وجود نانوذرات در ساختار PEO از لایه ای گرفته شده است که می‌تواند از نفوذ محیط خورنده دارای یون کلر به سمت بستر جلوگیری کند و در نتیجه می‌تواند مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیت را در مقایسه با پوشش PEO خالص افزایش دهد. این اتفاق شامل منافذ ساختاری است که لایه‌های میکرو قوس اکسید شده را پر می‌کند و می‌تواند به دلیل نسبت بزرگ سطح به حجم نانوذرات HAp باشد.

بردبار- خیابانی و همکارانش [۶۲]، اثر افزایش غلظت نانوذرات ZnO از صفر تا ۴/۵ g/l در الکترولیت پایه فسفات را بر رفتار خوردگی پوشش‌ها را بررسی کردند. شکل ۱۶ (الف-ج) نمودارهای EIS نمونه‌های پوشش داده شده با PEO را نشان می‌دهد.

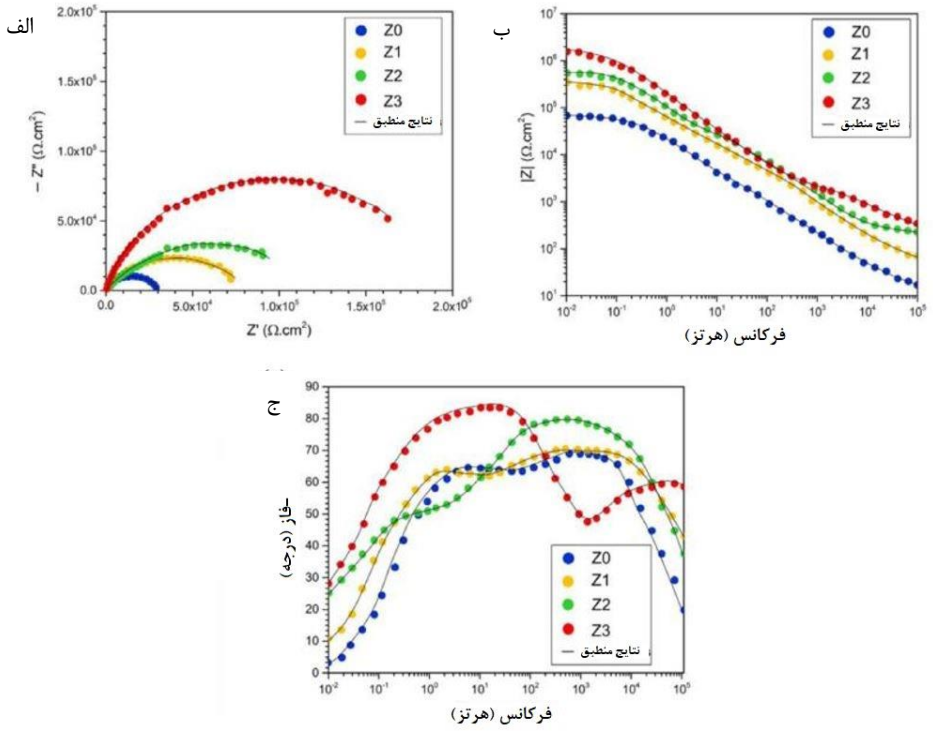
نقاط نشان دهنده داده‌های تجربی و خطوط نمایانگر داده‌های فیت شده هستند. رفتار خوردگی نمونه‌ها را می‌توان از نظر کیفی با نمودار EIS مقایسه کرد. در این شرایط، نیم‌دایره‌های بزرگ‌تر معمولاً مقاومت به خوردگی بالاتری را نشان می‌دهند. نمونه Z3 حلقه خازنی با شعاع بزرگ‌تری را نشان می‌دهد و نمایانگر این است که محافظت در برابر خوردگی بهتر و مؤثرتری در مقایسه با نمونه‌های دیگر ارائه می‌کند. علاوه بر این، مدول امپدانس (|Z|) نمونه Z0 در محدوده ۶۴ kΩ cm^2 در بسامدهای پایین بود، در حالی که امپدانس نمونه Z3 در بسامدهای مشابه ۸ kΩ cm^2 بود (شکل ۱۶ ب). مطابق شکل۱۶ ج، پوشش‌های PEO که دارای نانوذرات ZnO هستند، افزایش پیک زاویه فاز را در بسامد بالا نشان می‌دهند که یک مشخصه متداول برای امپدانس سیستم پوشش است. علاوه بر این، برای نمونه Z3 زاویه فاز حدود ۸۰ درجه است که نشان می‌دهد فرآیند الکتروشیمیایی در بسامد بالا انجام می‌شود و نرخ خوردگی را کاهش می‌دهد [۶۲].

موهدانو[1] و همکارانش [۷۶]، 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 افزایشی 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 $\frac{g}{l}$ ۱۰، ریزساختار ناهمگن بیشتری را ایجاد می‌کند که تعداد ترک‌ها و منافذ بیشتری دارد که مهر و موم نشده اند. رفتار خوردگی کوتاه مدت نمونه‌های پوشش داده شده از طریق ریزساختار پوشش‌ها مشخص شد. بنابراین $\frac{g}{LL}$ 3- $PEO-CeO_2$ بیشترین مقدار مقاومت کامل را نشان داد و $\frac{g}{LL}$ 10- $PEO-CeO_2$ کمترین مقدار را در مقایسه با پوشش PEO بدون افزودن CeO_2 نشان داد.

لی[2] و همکارانش [۸۳]، اثر افزودن نانوذرات TiO_2(۲، ۴ و$\frac{g}{l}$ ۶) را بر روی خواص آلیاژ منیزیم AZ91 مورد مطالعه قرار دادند. زمانی که افزودن نانوذرات TiO_2 به محلول کمتر از ۴ گرم در لیتر بود، به ساخت پوشش‌های یکنواخت‌تر و ضخیم‌تر با میکروحفرات کوچک‌تر از آنچه در محلول بدون نانوذرات TiO_2 تولید می‌شد کمک کرد.

[1] Mohedano
[2] Li



شکل ۱۶- نمودارهای الف) نایکوئست، ب، ج) Bode نمونه‌های پوشش داده شده [۶۲].

با این وجود، TiO_2 درحد 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 $\frac{g}{l}$ نانوذرات TiO_2 این اثر مشاهده شد.

کیوانی و همکارانش [۸۴]، تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید روی (۰، ۲، ۴، ۶ و ۸ $\frac{g}{l}$) اضافه‌شده به حمام پایه (۱۰ $\frac{g}{l}$ $Na_3PO_4.12H_2O$+ ۱/۵ $\frac{g}{l}$ NaOH) بروی ریزساختار، ترکیب فاز و خواص خوردگی پوشش‌های ایجاد شده روی AZ31 در چگالی جریان ثابت (۷/۱ $\frac{A}{dm2}$) توسط فرآیند اکسیدشدن الکترولیت پلاسما مورد بحث قرار دادند. افزایش غلظت نانو ذره اکسید روی باعث کاهش ولتاژ شکست می‌شود و به نوبه خود منجر به پدیده‌های مختلف تخلیه می‌شود. نتایج XRD نشان داد که این پوشش‌ها حاوی فازهای سرامیکی Mg، $Mg_3(PO_4)_2$ و ZnO هستند. از تصاویر FE-SEM سطح و سطح مقطع پوشش‌ها، مشاهده شد که متراکم‌ترین (با ضخامت ۶/۵۵ میکرومتر) و یکنواخت‌ترین پوشش با کمترین میزان تخلخل (۰/۵٪) و کوچک‌ترین اندازه حفرات (قطر متوسط ۲/۶ میکرومتر) با استفاده از الکترولیت حاوی ۶ $\frac{g}{l}$ نانوذرات ZnO به دست آمد. آزمون خوردگی از نمونه‌های پوشش‌داده‌شده و بدون پوشش در محلول هنک نشان داد که پوشش مذکور بهترین رفتار خوردگی را با پتانسیل خوردگی ۱/۴۶۱۵ VAg/AgCl- و چگالی جریان خوردگی ۰/۰۸ $\mu A/cm^2$ دارد. نتایج EIS همچنین مقاومت به خوردگی پوشش مذکور را ۱/۰۵×۱۰^6 $\Omega.cm^2$ تخمین زد.

لو و همکارانش [۸۵]، اثر ذرات دارای نقاط ذوب متمایز را بر خصوصیات پوشش PEO را بررسی کردند. پوشش‌های PEO روی آلیاژ AM50 در الکترولیت پایه فسفات قلیایی و با افزودن ذرات با اندازه میکرو SiO_2، رس، Si_3Ni_4 و SiC و بدون افزودن آن‌ها تشکیل شد. آن‌ها نشان دادند که ترکیب واکنش‌پذیر ذرات رس به تشکیل یک فیلم متراکم کمک می‌کند و بنابراین مقاومت در برابر خوردگی پوشش را اصلاح می‌کند. مقاومت به خوردگی پوشش‌های PEO با استفاده از پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی اندازه‌گیری شد (شکل۱۷).

مشاهده می‌شود که icorr پوشش (۸/۷ ± ۲/۲ nA. cm^{-2}) بارگیری شده با استفاده از ذرات رس بسیار کمتر از پوشش‌های دیگر است. باید توجه کرد که آزمون پلاریزاسیون فقط داده‌های محدودی را ارائه می‌دهد و مقاومت در برابر خوردگی کوتاه مدت فیلم را بیان می‌کند و بنابراین، اندازه‌گیری طیف‌سنجی امپدانس شیمیایی (EIS) طولانی مدت به منظور تعیین مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های PEO انجام می‌شود. به منظور تعیین روش تخریب و رفتار خوردگی از EIS استفاده شد. پوشش‌ها الگوی دو حلقه‌ای را در نمودار نایکوئست نشان می‌دهند که همزمان با منحنی‌های نسبی آن‌ها در نمودار Bode در فرکانس‌های متوسط و پایین به خوبی اتفاق می‌افتد. نگاهی دقیق به نمودارهای Bode نشان می‌دهد که نشانه‌های مشخصی از روش آرام‌سازی سوم در بسامدهای بالا وجود دارد. این ثابت زمانی با بسامد بالا را می‌توان به وجود فیلم PEO بیرونی نسبت داد، در حالی که یکی در فرکانس‌های متوسط پاسخ از فیلم مانع داخلی را نشان می‌دهد. در نهایت، روش آرام‌سازی با بسامد پایین می‌تواند مربوط به فعالیت الکتروشیمیایی (ظرفیت دولایه و مقاومت انتقال بار) در نقص در فصل مشترک فلز/ محلول باشد [۸۵].

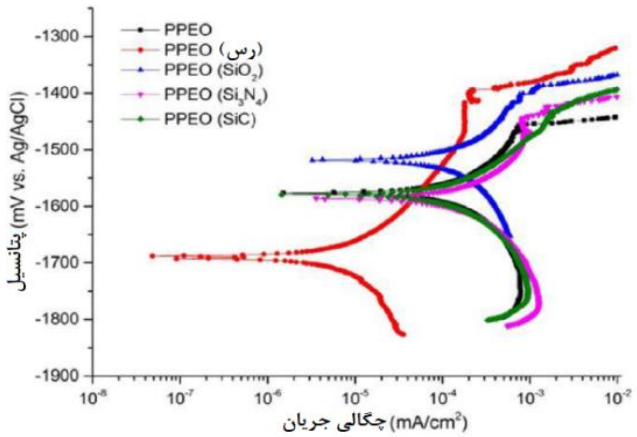
عسگری و همکارانش [۸۶]، اثر نرخ هم‌زدن الکترولیت و غلظت نانوذرات آلومینا در الکترولیت بر روی جذب نانوذرات در پوشش تشکیل شده توسط روش پلاسما اکسیدشدن الکترولیتی روی آلیاژ منیزیم AZ31 را مورد بررسی قرار دادند. بیشینه مقدار جذب نانوذرات در سرعت هم زدن ۱۰۰ rpm به دست آمد. نتایج نشان داد که در نرخ هم‌زدن بالاتر، به دلیل ایجاد جریان آشفته‌تر و شستشوی نانوذرات از سطح آند، سطح جذب نانوذرات کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت نانوذرات آلومینا در الکترولیت تا ۳۰ $\frac{g}{l}$ ، جذب آنها در پوشش افزایش یافته و سپس به سطح اشباع می‌رسد. علاوه بر این، جذب بالای نانوذرات و کاهش میزان تخلخل پوشش در ۱۰۰ rpm و غلظت ۳۰ $\frac{g}{l}$ نانوذرات منجر به ایجاد بهترین مقاومت در برابر خوردگی در پوشش می‌شود. مطالعات رفتار سایشی نشان داد که کمترین میزان سایش مربوط به الکترولیت حاوی ۳۰ $\frac{g}{l}$ نانوذرات آلومینا می‌باشد.

۱۵- اثر افزودن نانوذرات مختلف روی خواص سایشی پوشش‌ها

در ادامه رفتار سایشی پوشش‌ها به طور جداگانه برای افزودنی‌های متمایز بررسی می‌شود. در بسیاری از موارد، از روش گلوله روی صفحه استفاده شده است و بارها در محدوده ۱ تا ۴۵ نیوتن بوده است [۸۷].

۱۵-۱- نانوذرات نیتریدی

پس از افزودن نانوذرات تیتانیم نیترید TiN به محلول‌های پایه، مقاومت سایشی پوشش‌های حاوی نانوذرات در مقایسه با پوشش‌های بدون نانوذرات بهبود یافت. علیرغم اکسیدشدن ناقص نانوذرات TiN به اکسی نیترید و TiO_2، مشارکت این مواد نانوساختار در پوشش‌های PEO باعث می‌شود که پوشش‌های جامد سرامیک مانند با میکروسختی بالا و عملکردهای ضدسایش شکل بگیرند. به دلیل تخلخل کمتر و ریزسختی بالاتر، پوشش‌هایی که نانوذرات TiN دارند چرخه‌های بار بیشتری را در مقایسه با پوشش ساده تحمل می‌کنند.



شکل ۱۷- منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌ها [۸۵].

افزایش غلظت نانوذرات TiN از ۳ $\frac{g}{l}$ به ۴ $\frac{g}{l}$ منجر به محافظت کمتر در برابر سایش شد .غلظت ۴ گرم بر لیتر نانوذرات TiN منجر به کلوخه‌شدن قابل‌توجهی شد که به نوبه خود منجر به کاهش استحکام چسبندگی و خواص مکانیکی پوشش شد. علت چنین رفتاری را می‌توان با تولید پوشش‌های ترد تر در مقایسه با پوشش‌های تولید شده در محلول‌های دارای غلظت کمتر نانوذرات TiN مرتبط دانست [۸۸].

حتی باوجود اینکه پوشش با ۴ $\frac{g}{l}$ نانوذرات نیترید سیلیسیم Si_3N_4 دارای کمترین ضریب اصطکاک (COF) بود، مسیر سایش عمیق‌تر و عریض تر مقاومت سایش ضعیفی را نشان داد. از سوی دیگر، سخت‌ترین پوشش با ۳ $\frac{g}{l}$ نانوذرات Si_3N_4، نشان‌دهنده COF کمتر و مسیر سایش باریکی است که هر دو مقاومت سایش مناسبی را نشان می‌دهند.

تولید فازهای بیشتر Mg_2SiO_4 و MgO و ارتباط با ریزساختار اصلی $MgAl_2O_4$ ممکن است در نتیجه افزایش سختی درون پوشش حاوی ۳ $\frac{g}{l}$ نانوذرات Si_3N_4 باشد. نواحی مسطح بیشتری برای مسیرهای سایش در پوشش‌های با ۲ $\frac{g}{l}$ و ۴ $\frac{g}{l}$ نانوذرات Si_3N_4 به دلیل سختی کمتر آنها یافت شد، در حالی که نواحی مسطح کمتری برای سخت‌ترین پوشش با ۳ $\frac{g}{l}$ نانوذرات Si_3N_4، مشاهده شد. مقاومت در برابر سایش پوشش از طریق مشارکت بی اثر نانوذرات Si_3N_4 افزایش یافت [۸۵].

۱۵-۲- نانوذرات کاربیدی

مقاومت به سایش پوشش‌های نانوکامپوزیت WC نسبت به پوشش‌های ساده بالاتر بود. مشارکت نانوذرات WC در پوشش‌ها می‌تواند سختی پوشش را طبق قانون سختی در مواد کامپوزیتی افزایش دهد ازآنجایی که سختی WC بیشتر از پوشش‌های PEO می‌باشد. بنابراین، نانوذرات WC می‌توانند مقاومت در برابر سایش پوشش‌های PEO را بهبود بخشند [۸۹].

افزودن نانوذرات SiC به محلول‌های پایه منجر به دستیابی به پوشش‌های کامپوزیتی با COF کمتر و پایدارتر نسبت به پوشش‌های ایجاد شده در محلول‌های بدون SiC شد. این به دلیل اثر نورد ایجاد شده توسط نانوذرات SiC بر روی سطح پوشش بود که به عنوان روان‌کننده در اندازه‌گیری‌های لغزشی عمل می‌کرد. مقاومت سایشی پوشش‌های کامپوزیت SiC بسیار بالاتر از نمونه‌های ساده بود. مقاومت به سایش پوشش‌های کامپوزیت نسبت به پوشش‌های ساده برتری داشت همانطورکه سختی پوشش‌های کامپوزیت بیشتر از پوشش‌های ساده بود.کل سطوح ساییده شده پوشش‌های کامپوزیتی دارای نانوذرات SiC نسبتاً صاف بودند و هیچ مدرکی دال بر جداشدگی پوشش‌ها کشف نشد. این مشاهدات نشان داد که در آزمون لغزش فقط کمی آسیب سایشی روی سطح پوشش‌های کامپوزیت اتفاق افتاده است. SiC در بین ذرات فوق‌سخت طبقه‌بندی می‌شود و سختی آن را می‌توان تا HV ۳۰۰۰ نیز بدست آورد. از آنجایی که این ذرات سرامیکی در ابعاد نانو در پوشش‌ها گنجانده شده‌اند، می‌توانند نقش محافظتی در بهبود مقاومت به سایش حتی در کسر حجمی بسیار کم داشته باشند. این نانوذرات SiC بر روی سطح پوشش پخش شدند و پس از آن درگیر فرآیند سایش در اندازه‌گیری لغزش شدند. این ذرات تنش برشی اصطکاکی بین گلوله‌های فولادی و پوشش را به میزان قابل‌توجهی کاهش دادند و در نتیجه منجر به کاهش COF و نرخ سایش پوشش‌ها شدند. مشارکت نانوذرات SiC منجر به افزایش ضخامت پوشش و کاهش زبری سطح شد که ممکن است به بهبود رفتار سایشی آنها نیز کمک کند. جادهی میزان بیش از حد نانوذرات SiC برای رفتار سایشی پوشش مضر بود [۸۵، ۹۰].

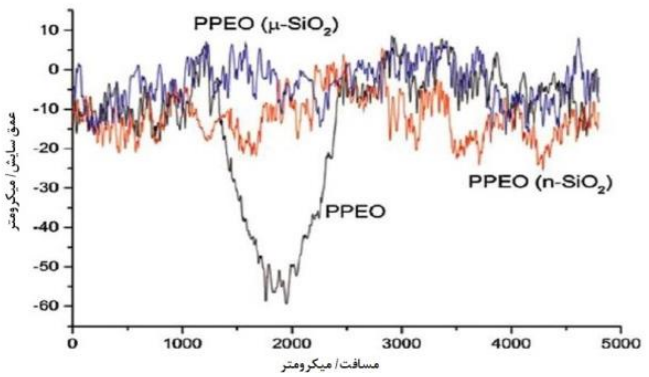
۱۵-۳- نانوذرات WS_2

پوشش کامپوزیت WS_2 در مقایسه با پوشش ساده، بهبود بیشتری را در رفتار ضدسایش نشان داد. این امر به طور قابل‌توجهی رفتار ضدسایش پوشش کامپوزیت را به دلیل درجه چگالی به طور قابل‌توجهی بالاتر، فازهای ترمودینامیکی پایدار و نقص‌های کمتر بهبود بخشید. این خواص می‌توانند به طور موثر سختی و استحکام پیوند را افزایش دهند و به نوبه خود ممکن است به رفتار ضد سایش عالی کمک کنند [۹۱].

۱۵-۴- نانوذرات اکسیدی

پوشش‌های PEO دارای نانوذرات SiO_2 در مسیر سایش دست نخورده هستند. درحالی‌که پروفیل عمق سایش پوشش‌های PEO نشان میدهد مسیر سایش در پوشش ساده که در آزمون سایشی که با سایش عمیق در عمق پروفیل پایدار بود، به طور کامل حذف شده است (شکل ۱۸). این مشاهدات همچنین با عمق کم مسیر سایش حفظ شد. سختی پوشش با افزودن ذرات افزایش می‌یابد، بنابراین نرخ سایش پوشش‌های دارای ذرات SiO_2 کمتر از پوشش بدون SiO_2 بود. پوشش حاوی نانوذرات SiO_2 نرخ سایش کمتری نسبت به پوشش دارای میکروذرات SiO_2 نشان داد. به دلیل سختی بالاتر پوشش حاوی نانوذرات SiO_2 ، چرخه‌های بار زیادی را تحمل کرد و سایش آن کمتر از پوشش بدون SiO_2 بود [۶۵].

در یک شرایط، پس از افزودن نانوذرات SiO_2 با اندازه ۳۵ نانومتر به محلول پایه، هیچ تغییر عمده‌ای در شدت سایش پوشش مشاهده نشد. پوشش دارای ذرات ۵۰ نانومتری SiO_2 دارای بدترین شدت سایش است. عملکرد تریبولوژیکی بهبود یافته پوشش‌های کامپوزیتی دارای SiO_2 را می‌توان به لایه ضخیم با نانوذرات خنثی SiO_2 جاسازی شده روی سطح پوشش یا سختی بالاتر نسبت داد [۶۵، ۸۵].



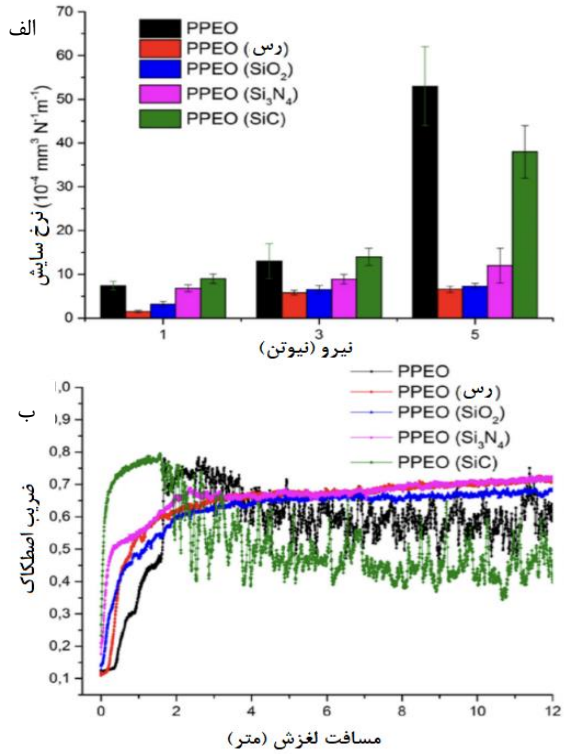
شکل ۱۸- پروفیل عمق سایش پوشش‌های PEO [۶۵].

افزودن نانوذرات ZrO_2 به محلول‌های پایه منجر به تولید پوشش‌های کامپوزیتی با سختی بالاتر و تخلخل کمتر و در نتیجه مقاومت به سایش بیشتر نسبت به پوشش‌های ساده شد. سایش پوشش با نانوذرات ZrO_2 /SiO_2 کمتر از پوشش نانوذرات آزاد بود. این روند را می‌توان از طریق سختی بالای نانوذرات ZrO_2 /SiO_2 توضیح داد [۹۲، ۹۳].

مشاهده شد که افزودن نانوذرات Al_2O_3 در محلول‌ها منجر به نرخ سایش کمتر پوشش‌ها می‌شود. این به دلیل پر شدن منافذ فیلم توسط نانوذرات بود. در شروع آزمون سایش، لایه متخلخل پوشش ساییده شد و نانوذرات به دلیل ساییدگی از ساختار بیرون کشیده شدند و نقش روانکاری را ایفا کردند. سختی بسیار بالای نانوذرات Al_2O_3 اصطکاک لغزشی را به اصطکاک غلتشی تبدیل کرد و حجم ساییده شده را کاهش داد [۹۴].

کمترین نرخ سایش در غلظت $۳۰\frac{g}{l}$ نانوذرات Al_2O_3 و سپس $۲۰\frac{g}{l}$، ۴۰، ۱۰ و ۰ رخ داد. در واقع، نرخ سایش با افزایش جذب نانوذرات کاهش یافت. پوشش‌های حاوی ترکیب بالایی از نانوذرات Al_2O_3 دارای سازوکار سایش ساینده بودند (نمونه‌های پوشش داده شده با افزودنی). برای پوشش‌هایی که مشارکت کم نانوذرات Al_2O_3 دارند، مکانیسم کنترل‌کننده سایش، سایش چسبنده بود (نمونه‌هایی که بدون افزودنی پوشش داده شده‌اند) [۹۵].

لو[1] و همکارانش [۸۵]، تأثیر ذرات با نقاط ذوب مختلف را بر خواص پوشش‌های اکسیدشدن الکترولیتی پلاسما مورد بررسی قرار دادند. پوشش‌های PEO روی آلیاژ AM50 منیزیم از الکترولیت پایه فسفات قلیایی (۲۰ g/L Na_3PO_4 + ۱ g/L KOH) با و بدون افزودن ذرات اندازه ریز رس، SiO_2، Si_3Ni_4 و SiC ایجاد شدند. رفتار سایش لغزشی خشک پوشش‌های PEO به روش پین روی صفحه مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۱۹ (الف) نرخ سایش پوشش‌ها را تحت بارگذاری‌های مختلف نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که ترکیب ذرات می‌تواند مقاومت در برابر سایش را بخصوص برای پوشش بارگذاری شده با ذرات رس و SiO_2 بهبود بخشد. به‌دلیل تشابه رفتار در بارهای کم (۱ و ۳N)، تغییر ضریب اصطکاک در طول آزمون سایش تحت بار ۵N در شکل (b) ۱۹ نشان داده شده است. در مورد پوشش بدون ذرات و با ذرات SiC، ضریب اصطکاک طی یک دوره نسبتا کوتاه از ۰/۱۲ به حدود ۰/۷۸ افزایش می‌یابد، که با نوسانات شدید دنبال می‌شود و نشان‌دهنده شکست پوشش است. درمقابل، ضریب اصطکاک پوشش‌ها با افزودن ذرات رس، SiO_2 و Si_3N_4 از ۰/۱۲ به‌صورت یک حالت پایدار به مقدار ۰/۱±۰/۷ در طول ۲متر و ۱۲متر لغزش افزایش می‌یابد. افزایش مقاومت در برابر سایش پوشش را می‌توان به فاز بی‌شکل تازه تشکیل شده (ترکیب واکنشی) و ذرات ترکیب شده بی‌اثر نسبت داد، که منجر به تشکیل یک لایه متراکم و سختی بالای پوشش می‌شود. با این حال هنگامی که لایه با مقدار بیش از حد ذرات ترکیب شده بی‌اثر، متخلخل و دارای نقص شود، می‌تواند عملکرد سایشی پوشش را بدتر کند [۸۵].



شکل ۱۹- الف)نرخ سایش پوشش‌ها تحت بارهای مختلف و ب) تغییرات ضریب اصطکاک در طی ۱۲ متر لغزش در آزمون‌های سایش نوسانی تحت بار ۵N [۸۵].

۱۶- نتیجه‌گیری

در بخش‌های گذشته، تحقیقات انجام‌گرفته روی اعمال پوشش‌ها به روش PEO روی منیزیم و آلیاژهای آن، اجمالاً مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که مشاهده شد فرآیند اکسیدشدن الکترولیتی پلاسما (PEO) با ایجاد یک لایه اکسیدی، مقاومت به خوردگی زیر لایه منیزیمی را افزایش می‌دهد. بااین‌حال، حفرات و ترک‌های موجود در لایه بیرونی که مشخصه پوشش‌های PEO هستند، دلیل اصلی افت خواص مقاومت به خوردگی این نوع پوشش‌ها می‌باشد؛ بنابراین کاهش تخلخل و یا جلوگیری از ایجاد حفرات از طریق تنظیم مشخصه‌های الکتریکی و ترکیب الکترولیت برای بهبود خواص پوشش در دستور کار بسیاری از محققان این حوزه قرارگرفته است. اثر افزودن نانوذرات مختلف نیتریدی، کاربیدی و اکسیدی روی خواص سایشی پوشش‌ها بررسی شد. استفاده از نانوذرات در الکترولیت، با ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی، موجب کاهش تخلخل‌های موجود می‌شود. در این حالت پوشش فشرده‌تر و نفوذ یون‌های خورنده بین لایه‌های پوشش سخت‌تر انجام می‌شود و نهایتا منجر به بهبود مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش این آلیاژ می‌شود.

تشکر و قدردانی

از حمایت‌های دانشگاه تهران و پژوهشگاه رنگ قدردانی می‌گردد. همچنین از جناب آقای دکتر شیدوش وکیلی‌پور، دانشیار دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران صمیمانه تشکر می‌شود.

[1] Lu

۱۷- مراجع

1. A. S. H Makhlouf, H. Soliman, "*Effect of Nano-Additives (Al_2O_3 NaF) on the Performance of Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Magnesium Alloys*", Hbook of Nanoceramic Nanocomposite Coatings Materials, Elsevier, 389-401, **2015**.
2. H. N. Vatan, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, M. Kasiri-Asgarani, "Structural, tribological electrochemical behavior of SiC nanocomposite oxide coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) on AZ31 magnesium alloy" J. Alloys Compd. 683, 241-255, **2016**.
3. Yu, L. , J. Cao, Y. Cheng, "An improvement of the wear corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate–hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles", Surf. Coat. Technol. 276, 266-278**, 2015**.
4. A. S. Hamdy, "Alkaline-based surface modification prior to ceramic-based cerate conversion coatings for magnesium AZ91D", Electrochem. solid-state lett. 10, **21-25, 2007**.
5. A. Salam Hamdy, "Enhancing the corrosion resistance of magnesium alloy AZ91D in 3. 5 per cent NaCl solution by cerate conversion coatings", Anti-Corros. Methods Mater. 53, 367-373**, 2006**.
6. I.Saeki, T. Seguchi, Y. Kourakata, Y. Hayashi, "Ni electroplating on AZ91D Mg alloy using alkaline citric acid bath", Electrochim. Acta. 114**,** 827-831, **2013**.
7. X.Chen, "Corrosion-resistant electrochemical platings on magnesium alloys: a state-of-the-art review", Corros. 68, 518-535, **2012**.
8. H. Y. Hsiao, , H. C.Tsung, W. T. Tsai, "Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicate-containing electrolytes" Surf. Coat. Technol. **2005**. 199 (2-3) : p. 127-134.
9. R. Arrabal, "Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys", Surf. Coat. Technol. 203**,** 2207-2220**, 2009**.
10. , R. G. Hu, S. Zhang, J. Bu, C.Lin, G. Song, "Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings", Prog. Org. Coat. 73**,** 129-141, **2012**.
11. Garcés G., M. C. Cristina, M. Torralba, P. Adeva, "Texture of magnesium alloy films growth by physical vapour deposition (PVD)," J. Alloys Compd. 309, 229-238**, 2000**.
12. Y.Gao, A. Yerokhin, A. Matthews, "Deposition evaluation of duplex hydroxyapatite plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium", Surf. Coat. Technol. 269, 170-182, **2015**.
13. Y. Gao, A. Yerokhin, A. Matthews, "DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: In-vitro corrosion studies", Surf. Coat. Technol. 234, 132-142, **2013**.
14. Y. Gao, A. Yerokhin, E. Parfenov, A. Matthews, "Application of voltage pulse transient analysis during plasma electrolytic oxidation for assessment of characteristics corrosion behaviour of Ca- P-containing coatings on magnesium", Electrochim. Acta. 149, 218-230, **2014**.
15. Z. U. Rehman, S. Hun Shin, I. Hussain, B. Heun Koo, "Structure corrosion properties of the two-step PEO coatings formed on AZ91D Mg alloy in K2ZrF6-based electrolyte solution", Surf. Coat. Technol. 307**,** 484-490, **2016**.
16. N. Van Phuong, B. R. Fazal, S. Moon, "Cerium- phosphate-based sealing treatments of PEO coated AZ31 Mg alloy", Surf. Coat. Technol. 309, 86-95**, 2017**.
17. B. Kazanski, B.Kazanski, A.Kossenko, M. Zinigrad, A. Lugovskoy, "Fluoride ions as modifiers of the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AZ91D magnesium alloy", Appl. Surf. Sci. 287, 461-466, **2013**.
18. R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldon, G. E. Thompson, M. C. Merino, "AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles", Appl. Surf. Sci. 254, 6937-6942, **2008**..
19. Sun, M. , et al. , "Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy", Corros. Sci. 111, 753-769**, 2016**.
20. Y. Gao, A. Yerokhin, A. Matthews, "Effect of current mode on PEO treatment of magnesium in Ca- P-containing electrolyte resulting coatings", Appl. Surf. Sci, 316**,** 558-567, **2014**.
21. M. Mohedano, R.Arrabal,B.Mingo, A.Pardo,E. Matykina, "Role of particle type concentration on characteristics of PEO coatings on AM50 magnesium alloy" Surf. Coat. Technol. 334**,** 328-335**, 2018**.
22. S.S.Farhadi, M.Aliofkhazraei, Gh.Barati Darband, A.Abolhasani, A.Sabour Rouhaghdam, "Corrosion wettability of PEO coatings on magnesium by addition of potassium stearate", J. Magnes. Alloy. 5, 210-216, **2017**.
23. Gh.Barati Darband, M.Aliofkhazraei, P.Hamghalam, N.Valizade, "Plasma electrolytic oxidation of magnesium its alloys: Mechanism, properties applications", J. Magnes. Alloy. 5, 74-132, **2017**.
24. Y.GeabBailing, Jianga, M. Liu, C. Wang, W. Shend, "Preparation characterization of the micro-arc oxidation composite coatings on magnesium alloys", J. Magnes. Alloy. 2**,** 309-316, **2014**.
25. X.Song, "The effect of pulse frequency on the electrochemical properties of micro arc oxidation coatings formed on magnesium alloy", J. Magnes. Alloy. 1, 318-322**, 2013**.
26. B.Salami, A. Afshar, A. Mazaheri, "The effect of sodium silicate concentration on microstructure corrosion properties of MAO-coated magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid", J. Magnes. Alloy. 2, 72-77**, 2014**.
27. W.Chen, Z. Wang, L. Sun, S. Lu, "Research of growth mechanism of ceramic coatings fabricated by micro-arc oxidation on magnesium alloys at high current mode", J. Magnes. Alloy. 3, 253-257, **2015**.
28. Z.Shahri, S.R. Allahkaram, R. Sotani, H. Jafari, "Study on corrosion behavior of nano-structured coatings developed on biodegradable as cast Mg–Zn–Ca alloy by plasma electrolyte oxidation", Surf. Coat. Technol. 347, 225-234**, 2018**.
29. 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 cor- rosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution", J. Alloys Compd. 740, 330–345, **2018**.
30. M. Vakili-Azghi, A. Fattah-alhosseini, M. K. Keshavarz, "Effects of Al_2O_3 nano-particles on corrosion performance of plasma elec- trolytic oxidation coatings formed on 6061 aluminum alloy", J. Mater. Eng. Perform. 25, 5302–5313, **2016**.
31. L. Krishna, R. G. Sundararajan, "Aqueous corrosion behavior of micro arc oxidation (MAO) -coated magnesium alloys: a critical review. Jom. 66, 1045-1060**, 2014**.
32. M. Kutz, , "*Materials Mechanical Design*", John Wiley Sons. **2006**
33. Gupta, M. S. N. M. Ling, "*Magnesium, magnesium alloys, magnesium composites*", John Wiley & Sons**, 2011**.
34. A. A. Luo, "Magnesium casting technology for structural applications", J. Magnes. Alloy. 1, 2-22**, 2013**.

۳۵. ع .م .اکتسابی، *روشهای نوین در تکنولوژی ساخت لایه‌ها*، مرکز تحقیقات هسته ای ایران، **۱۳۷۳**.

36. M. Gharagozlou, R. Jafari, "Comparative Study on the Effect of heat treatment temperatures on colorimetric properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles $CoFe_2O_4/SiO_2$ nanocomposites", Prog. Color Colorants Coat. 8, 37-45, **2015**.
37. R. Zeng, "Review of studies on corrosion of magnesium alloys", T. Nonferr. Metal. Soc. 16, 763-771**, 2006**.
38. J.Gray, B. Luan, "Protective coatings on magnesium its alloys—a critical review", J. Alloys Compd. **2002**. 336 (1-2) 88-113.
39. G. B. Darb, M. Aliofkhazraei, P. Hamghalam, N. Valizade, "Plasma electrolytic oxidation of magnesium its alloys: Mechanism, properties applications," J. Magnes. Alloy. 5, 74-132, **2017**.
40. L. Yu, J. Cao, Y. Cheng, "An improvement of the wear corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate–hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles", Surf. Coat. Technol. 276, 266-278, **2015**.
41. N. Kumar, A. Jyothirmayi, K. S. Raju, R. Subasri, "Effect of functional groups (methyl, phenyl) on organic–inorganic hybrid sol–gel silica coatings on surface modified SS 316," Ceram. Int. 38, 6565-6572, **2012**.
42. C. E. Barchiche, E. Rocca, C. Juers, J. Hazan, J. Steinmetz, "Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods," Electrochim. Acta. 53, 417-425, **2007**.
43. R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldon, G. Thompson, M. Merino, "AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles" , *Appl. Surf. Sci.* 254, 6937-6942, **2008**.
44. X. Wu, P. Su, Z. Jiang, S. Meng, "Influences of current density on tribological characteristics of ceramic coatings on ZK60 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation," Appl. Mater. Interfaces, 2, 808-812, **2010**.
45. X. Nie, E. Meletis, J. Jiang, A. Leyl, A. Yerokhin, A. Matthews, "Abrasive wear/corrosion properties TEM analysis of Al_2O_3 coatings fabricated using plasma electrolysis", Surf. Coat. Technol. 149, 245-251, **2002**.
46. A. Alabbasi, A. Mehjabeen, M. B. Kannan, Q. Ye, C. Blawert, "Biodegradable polymer for sealing porous PEO layer on pure magnesium: An in vitro degradation study," Appl. Surf. Sci. 301, 463-467, **2014**.
47. R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G. Thompson, "Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys", Surf. Coat. Technol. 203, 2207-2220, **2009**.
48. K. Gunduz, Z. Oter, M. Tarakci, Y. Gencer, "Plasma electrolytic oxidation of binary Mg-Al Mg-Zn alloys", Surf. Coat. Technol. 323, 72-81, **2017**.
49. P. B. Srinivasan, J. Liang, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, "Effect of current density on the microstructure corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy," Appl. Surf. Sci. 255, 4212-4218, **2009**.
50. ع .قربانیان، م. تجلی، م. موسوی خوئی، ح. توکلی، "کاربرد روش سطح پاسخ در بهینه‌سازی ترکیب شیمیایی و سختی پوشش اکسید آلومینیمی ایجاد شده به روش پلاسمای الکترولیتی"، فصلنامه علمی مواد نوین، ۹، ۱۳۹۸.
51. Y. Yangi, H. Wu, "Effects of current density on microstructure of titania coatings by micro-arc oxidation", J. Mater. Sci. Technol. 28, 321-324, **2012**.
52. S. Wang, Q. Ma, Y. Li, "Characterization of microstructure, mechanical properties corrosion resistance of dissimilar welded joint between 2205 duplex stainless steel 16MnR", Mater. Des. 32**,** 831-837, **2011**.
53. S.Yu -Long, Y. Feng-Ying, X. Guang-Wen, "Effect of pulse duty cycle on micro-plasma oxidation of aluminum alloy", Mater. Lett. 59**,** 2725-2728, **2005**.
54. L.Pezzato, K.Brunelli, P.Dolcet, M.Dabalà, "Plasma electrolytic oxidation coating produced on 39NiCrMo3 steel", Surf. Coat. Technol. 307, 73-80, **2016**.
55. J. Liang, P. B. Srinivasan, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, "Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate phosphate based electrolytes", Electrochim. Acta. 54, 3842-3850, **2009**.
56. F. Liu, D. Shan, Y. Song, E. H. Han, W. Ke, "Corrosion behavior of the composite ceramic coating containing zirconium oxides on AM30 mag- nesium alloy by plasma electrolytic oxidation", Corros. Sci. 53, 3845–3852, **2011**.
57. K. Wei, L. Chen, Y. Qu, Y. Zhang, X. Jin, W. Xue, J. Zhang, "Zeta potential of microarc oxidation film on zirlo alloy in different aqueous solutions", Corros. Sci. 143, 129–135, **2018.**
58. J. Virkutyte, M. Sillanpää, P. Latostenmaa, "Electrokinetic soil reme- diation - critical overview", Sci. Total Environ. 289, 97–121**, 2002**.
59. D. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli, C. C. Sorrell, "The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion electrophoretic de- position of ZrO_2", J. Eur. Ceram. Soc. 32, 235–244**2012**.
60. A. Mehdilo, M. Irannajad, B. Rezai, "Effect of chemical composi- tion crystal chemistry on the zeta potential of ilmenite, Col- loids Surfaces A", Physicochem. Eng. Asp. 428, 111–119, **2013**.
61. K. M. Lee, K. R. Shin, S. Namgung, B. Yoo, D. H. Shin, Electrochem- ical response of ZrO2-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation, Surf. Coatings Technol. 205, 3779–3784**, 2011**.
62. A. Bordbar-Khiabani, B. Yarm, M. Mozafari, "Enhanced corrosion resistance in-vitro biodegradation of plasma electrolytic oxida- tion coatings prepared on AZ91 Mg alloy using ZnO nanoparticles- incorporated electrolyte", Surf. Coat. Technol. 360, 153–171, **2019**.
63. R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G. E. Thompson, "Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys", Surf. Coat. Technol. 203, 2207–2220, **2009**.
64. K. M. Lee, B. U. Lee, S. Il Yoon, E. S. Lee, B. Yoo, D. H. Shin, "Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorpo- rated particles", Electrochim. Acta. 67, 6–11, **2012**.
65. X. Lu, C. Blawert, Y. Huang, H. Ovri, M. L. Zheludkevich, K. U. Kainer, "Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO2 particles", Electrochim. Acta. 187, 20–33, **2016**.
66. T. S. Lim, H. S. Ryu, S. H. Hong, " Electrochemical corrosion properties of CeO_2 -containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation", Corros. Sci. 62, 104–111, **2012**.
67. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyl, A. Matthews, S. J. Dowey, "Plasma electrolysis for surface engineering", Surf. Coat. Technol. 122, 73-93, **1999**.
68. J. Liang, L. Hu, J. Hao, "Preparationcharacterization of oxide films containing crystalline TiO_2 on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation", Electrochim. Acta. 52, 4836–4840, **2007**.
69. H. Duan, K. Du, C. Yan, F. Wang, "Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D", Electrochim. Acta. 51, 2898–2908, **2006**.

70. L. O. Snizhko, A. Yerokhin, N. L. Gurevina, D. O. Misnyankin, A. V. Ciba, A. Matthews, "Voltastatic studies of magnesium anodizing in alkaline solutions", Surf. Coat. Technol. 205, 1527-1531, **2010**.
71. S. Stojadinović, N. Tadić, N. Radić, B. Grbić, R. Vasilić, "MgO/ZnO coatings formed on magnesium alloy AZ31 by plasma electrolytic oxidation: structural, photo-luminescence photocatalytic investigation", Surf. Coat. Technol. 310, 98-105, **2017**.
72. L. Zhu , Z. Guo, Y. Zhang, Z. Li, M. Sui, "A mechanism for the growth of a plasma electrolytic oxide coating on Al", Electrochim. Acta. 208, 296-303, **2016**.
73. R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, "An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing", Electrochim. Acta. 112, 111–119, **2013**.
74. J. Yang, X. Lu, C. Blawert, S. Di, M. L. Zheludkevich, "Microstructure corrosion behavior of Ca/P coatings prepared on magnesium by plasma electrolytic oxidation", Surf. Coat. Technol. 319, 359–369, **2017**.
75. X. Lu, S. P. Sah, N. Scharnagl, M. Störmer, M. Starykevich, M. Mo- hedano, C. Blawert, M. L. Zheludkevich, K. U. Kainer, "Degradation be- havior of PEO coating on AM50 magnesium alloy produced from elec- trolytes with clay particle addition", Surf. Coat. Technol. 269, 155–169, **2015**.
76. M. Mohedano, C. Blawert, M. L. Zheludkevich, "Silicate-based Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings with incorporated CeO_2 particles on AM50 magnesium alloy", Mater. Des. 86, 735-744,, **2015**.
77. Y. Wang, D. Wei, J. Yu, S. Di, "Effects of Al_2O_3 nano-additive on performance of micro-arc oxidation coatings formed on AZ91D Mg alloy", J. Mater. Sci. Technol. 30, 984–99, **2014**.
78. D. Zhang, Y. Gou, Y. Liu, X. Guo, "A composite anodizing coating containing superfine Al2O3 particles on AZ31 magnesium alloy", Surf. Coat. Technol. 236,52–57, **2013**.
79. 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. 307, 1165–1182, **2016**.
80. Y. Yang, H. Wu, "Effects of current frequency on the microstructure wear resistance of ceramic coatings embedded with SiC nano- particles produced by micro-arc oxidation on AZ91D magnesium alloy", J. Mater. Sci. Technol. 26, 865–871, **2010**.
81. E. McCafferty, "Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method", Corros. Sci. 47, 3202–3215, **2005**.
82. A. Seyfoori, S. Mirdamadi, Z.S. Seyedraoufi, A. Khavi, M. Aliofk hazraei, "Synthesis of biphasic calcium phosphate containing nanostructured films by micro arc oxidation on magnesium alloy, Mater. Chem. Phys. 142, 87–94, **2013**.
83. W. Li, M. Tang, L. Zhu, H. Liu, "Formation of microarc oxidation coat- ings on magnesium alloy with photocatalytic performance", Appl. Surf. Sci. 258, 10017–10021, **2012**.
84. A. Keyvani , M. Zamani , M. Bahamirian , E. Nikoomanzari, A. Fattah-alhosseini, H. Sina , "Role of incorporation of ZnO nanoparticles on corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 Magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation technique", Surf. Interfaces. 22, 100728, **2021.**
85. X. Lu, C. Blawert, K. U. Kainer, T. Zhang, F. Wang, M. L. Zheludke- vich, "Influence of particle additions on corrosion wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy", Surf. Coat. Technol. 352, 1–14**, 2018**.
86. M. Asgari, M. Aliofkhazraei, Gh. Barati Darb, A. Sabour Rouhaghdam, "Evaluation of alumina nanoparticles concentration stirring rate on wear corrosion behavior of nanocomposite PEO coating on AZ31 magnesium alloy", Surf. Coat. Technol. 309, 124-135, **2017.**
87. M. Molaei, K. Babaei, A. Fattah-alhosseini, "Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg its alloys under the addition of nano- micro-sized additives into the electrolytes", J. Magnes. Alloy. 9, 1164-1186**, 2021**.
88. D.V. Mashtalyar, S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, I.M. Imshinet- skiy, A.V. Puz, "Plasma electrolytic oxidation of the magnesium alloy MA8 in electrolytes containing TiN nanoparticles", J. Mater. Sci. Technol. 33, 461–468**, 2017**.
89. H. Nasiri Vatan , R. Ebrahimi-Kahrizsangi, M. Kasiri Asgarani ,"Effect of WC Nano-powder on Properties of Plasma Electrolytic Oxidation coating Fabricated on AZ31B", Int. J. Electrochem. Sci. 11, 929–943, **2016**.
90. H. Nasiri Vatan, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, M. Kasiri-Asgarani, "Structural, tribological and electrochemical behavior of SiC nanocomposite oxide coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) on AZ31 ma", J. Alloys Compd. 683, 241–255, **2016**.
91. Z. Li, X. Wang, X. Dong, F. Hu, S. Liu, M. Zhang, T. Yuan, Y. Yu, Q. Kuang, Q. Ren, J. Wang, X. Jing, "Void-size-matched hierarchical 3D titania flowers in porous carbon as an electrode for high-density supercapacitive charge storage", J. Alloys Compd. 818, 153341, **2021**.
92. S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, D.V. Mashtalyar, I.M. Imshinetskiy, A.V. Samokhin, Y.V. Tsvetkov, "Fabrication of coatings on the surface of magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation using ZrO_2 and SiO_2 nanoparticles", J. Nanomater, 2015, **2015**.
93. D. V. Mashtalyar, I. M. Imshinetsky, S. L. Sinebryukhov, "Formation and properties of composite nanostructured PEO-coatings on metals and alloys", International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE), **2017.**
94. M. Asgari, M. Aliofkhazraei, G.B. Darb, A.S. Rouhaghdam, "Evaluation of alumina nanoparticles concentration and stirring rate on wear and corrosion behavior of nanocomposite PEO coating on AZ31 magnesium alloy", Surf. Coat. Technol. 309, 124–135, **2017**.
95. M. Asgari, M. Aliofkhazraei, G. Barati Darb, A. Sabour Rouhagh- dam, "How nanoparticles and submicron particles adsorb inside coating during plasma electrolytic oxidation of magnesium", Surf. Coat. Technol. 383, 125252, **2020**.