

بررسی مقایسه‌ای مقاومت خوردگی و ریزساختار پوشش‌های آلومینا بر روی آلیاژهای آلومینیوم ۲۰۲۴ و ۶۰۶۱ با استفاده از روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما (PEO)

نجمه عظیم زاده^{۱*}، سید محمد موسوی خوئی^۲، میلاد رضایی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد - شناسایی و انتخاب مواد، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

^۲ دانشیار، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

^۳ استادیار، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

نویسنده مسئول: Azimzadeh.maral@gmail.com

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۱/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۴/۱۷

چکیده

در این تحقیق پوشش‌های آلومینایی بر روی دو آلیاژ آلومینیوم Al2024 و Al6061 با استفاده از روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما (PEO) اعمال شده و تاثیر زیرلایه آلومینیومی و ولتاژ اعمالی بر خواص نهائی پوشش بررسی گردید. از میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس برای مطالعه ساختار پوشش استفاده شد و آزمون‌های ریزسختی و خوردگی نیز برای بررسی خواص نهائی پوشش به کار گرفته شدند. نتایج آزمون‌ها نشان داد که با افزایش ولتاژ اعمالی مقدار فاز آلومینای آلفا در پوشش برای هر دو آلیاژ بیشتر می‌شود، اما این مقدار افزایش برای Al2024 با شیب کندتری صورت می‌گیرد. به طور کلی مقدار فاز آلومینای آلفا در پوشش Al2024 کمتر از پوشش‌های Al6061 است. وجود عناصر آلیاژی بیشتر در Al2024 سبب می‌شود تا پوشش آن نیز حاوی یون‌های آلیاژی بیشتری باشد که در این حالت از استحاله‌ی فاز گاما به آلفا جلوگیری می‌شود. همچنین مقاومت خوردگی نمونه‌هایی که با ولتاژ اعمالی ۴۰۰ و ۴۲۵ ولت پوشش داده شده‌اند به ترتیب بر روی نمونه‌های Al6061 و Al2024 بالاترین مقدار بوده است و پتانسیل خوردگی برای آنها به ترتیب ۰/۵۴۹- و ۰/۵۷۱- ولت اندازه‌گیری شده است. نتایج آزمون خوردگی همچنین نشان می‌دهد حضور ۶۷ تا ۶۸ درصد فاز آلومینا در پوشش سبب مقاومت خوردگی بهینه می‌شود. نتایج سختی سنجی نیز نشان می‌دهد که بیشینه مقدار سختی در نمونه‌هایی که با ۴۵۰ ولت پوشش داده شده‌اند، حاصل گردیده به طوری که مقدار آن برای دو نمونه ی Al2024 و Al6061 به ترتیب ۱۳۶۰ و ۱۴۷۵ ویکرز بوده است.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما، آلومینیوم، خوردگی، γ -Al₂O₃، α -Al₂O₃

Alloys Comparative Study on Microstructure and Corrosion Resistance of Alumina Coats on Al2024 and Al6061 alloys Coated by Plasma Electrolytic Oxidation Technique

N. Azimzadeh^{1*}, S. M. Mousavi Khoei², M. Rezaei³

¹ M. Sc. Student, Materials Engineering, Faculty of Mining and Metallurgy, Amirkabir University of Technology.

² Associate Professor, Faculty of Mining and Metallurgy, Amirkabir University of Technology.

³ Associate Professor, Faculty of Mining and Metallurgy, Amirkabir University of Technology.

* Corresponding Author: Azimzadeh.maral@gmail.com

Submission: 2017, 04, 14 Acceptance: 2017, 07, 08

Abstract

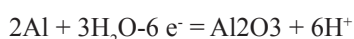
In this study, alumina was coated on Al2024 and Al6061 using plasma electrolytic oxidation method and the effects of Al substrate and applied voltage on the properties of coated samples were investigated. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction were used to study the microstructure of coated samples and microhardness and corrosion tests were employed to evaluate the final properties of the coats. The results showed that with increase of applied voltage, α -alumina increased in the coats of both alloys however it enhanced more moderately for Al2024. Generally, the amount of α -alumina in Al2024 specimens was less than that of Al6061. The presence of more alloying elements in Al2024 led to the more metallic ions in its coat preventing the gamma-to-alpha alumina transition. Moreover, the highest corrosion resistance belongs to the Al2024 coated by 400 V and the Al6061 coated by 425 V and the corrosion potential values for them were measured -0.571 V and -0.549 V, respectively. The corrosion test also indicated that 67-68% α -alumina in the coatings can lead to the highest corrosion resistance. The microhardness test indicated that the maximum hardness value belongs to the samples coated by 450 V so that the values for the Al2024 and Al6061 coats were 1360 and 1475 Vickers, respectively.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, aluminum, corrosion, α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃;

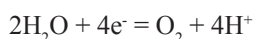
۱ - مقدمه

ویژگی‌های منحصر به فرد آلومینیوم و آلیاژهای آن مانند دانسیته پایین، هدایت حرارتی مناسب و نسبت استحکام به وزن بالا سبب شده است تا به طور گسترده در صنایع مختلف استفاده شود، هرچند مقاومت به سایش و خوردگی پایین این آلیاژها شرایط را برای به کارگیری آن‌ها در شرایط کاری مختلف محدود ساخته است [۱]. از این رو، روش‌های گوناگون پوشش‌دهی از جمله آبکاری [۳-۲]، رسوب‌دهی بخار فیزیکی [۵-۴]، رسوب‌دهی بخار شیمیایی [۷-۶]، آندایزینگ [۹-۸] و سل ژل [۱۱-۱۰] به کار گرفته شده‌اند تا خواص تریبولوژیک این آلیاژها را بهبود بخشند. هر یک از روش‌های مذکور مزایای خاص خود را دارا می‌باشند اما نقاط ضعفی همچون عدم چسبندگی پوشش، دشواری در انجام فرایند، ضخامت کم پوشش و یا حتی هزینه بالای بعضی از تجهیزات سبب شده است تا به طور صنعتی قابل استفاده نباشند. در این میان روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما^۱ (PEO) از تکنیک‌های جدیدی است که مشکلات به نسبت کمتری در مقایسه با روش‌های مذکور داشته است. به طور کلی این روش برای پوشش‌دهی فولادهای زنگ نزن و آلیاژهای سبکی مثل آلومینیوم پیشنهاد شده است [۱۵-۱۲]. در PEO، ایجاد پلاسما به منظور تبدیل سطوح آلیاژهای سبک به لایه‌های اکسیدی سرامیکی استفاده می‌شود. این گونه می‌توان بیان کرد که در روش PEO، سطح این دسته از آلیاژها با استفاده از تخلیه الکتریکی پلاسما و اعمال یک پتانسیل نسبتا بالا به پوشش‌های سرامیکی اکسیدی تبدیل می‌شود. این فرایند شامل چهار مرحله اصلی می‌شود که توسط مکانیزم‌های مختلف واکنش‌های آندی قابل شناسایی هستند [۱۶]. در مرحله اول، ولتاژ به سرعت افزایش یافته و اکسیداسیون آندی آلومینیوم با بازده جریان تقریبی ۱۰۰ درصد اتفاق می‌افتد. در این مرحله آندایزینگ مرسوم به همراه تولید مقدار گاز قابل توجهی اتفاق می‌افتد. پس از سقوط ناگهانی مقدار ولتاژ و شروع مرحله دوم، ولتاژ به آرامی افزایش یافته و نرخ رشد فیلم اکسیدی کاهش پیدا می‌کند. این پدیده ناشی از انحلال آندی و تبلور مجدد فاز فیلم اکسیدی می‌باشد. در مرحله سوم، نرخ تغییرات ولتاژ بیشتر شده، تخلیه‌های الکتریکی شدیدتر شده در حالی که چگالی آن کاهش یافته و از رنگ سفید به حالت نارنجی رنگ تغییر پیدا می‌کند. مرحله چهارم نیز شامل رشد فیلم است که با واکنش‌های شیمیایی پلاسما در فصل مشترک آند - الکترولیت کنترل می‌شود. در این مرحله، نرخ ولتاژ به مراتب کم‌تر از مرحله سوم است و جرقه‌ها قوی‌تر می‌شوند، اگرچه تعدادشان کمتر از قبل می‌گردد. در حقیقت، فرایند PEO ترکیب پیچیده‌ای از واکنش‌های الکتروشیمیایی و ترموشیمیایی و نفوذ حرارتی تحت دمای تخلیه الکتریکی بالاست که در این شرایط با تخلیه الکتریکی پلاسما به عنوان یک التزام،

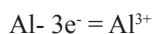
پوشش ایجاد شده و رشد می‌کند. واکنش‌های شیمیایی - فیزیکی در فرایند مرتبط با مواردی همچون ریزتخلیه‌های الکتریکی با زمان بسیار کوتاه، تخلخل‌های سطحی متصل در پوشش و تخلیه‌های الکتریکی خاصی که در خوشه‌ها اتفاق می‌افتد، هستند. تخلیه‌های الکتریکی به صورت گسسته و میکروسکوپی در زمان‌های بسیار کوتاه ایجاد می‌شوند و سیکل‌های متعدد حرارتی را بر روی پوشش اعمال می‌کنند که شرایط حرارتی و شیمیایی بر روی سطح را کنترل می‌کند. پس این تخلیه‌های الکتریکی نقش مهمی را در ترکیب شیمیایی فاز، وضعیت تشنی و ساختار پوشش ایفا می‌کنند [۱۷]. اما اصلی‌ترین واکنش‌هایی که در تشکیل پوشش آلومینایی بر روی آلیاژهای آلومینیوم اتفاق می‌افتد به صورت زیر می‌باشد [۱۸]:



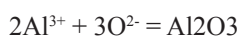
در واقع پوشش شامل شکل‌های هیدراته شده اکسیدها می‌باشد. در جریان‌های آندی بالا، اکسیژن نیز تاثیر بسزایی خواهد داشت:



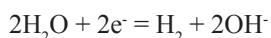
واکنش‌های تشکیل اکسید فلزی توسط انحلال آندی آلومینیوم به صورت زیر است:



اما واکنش بین کاتیون فلز و یون‌های اکسیدی به صورت زیر است:



همچنین واکنش هیدروژنی نیز از محتمل‌ترین مواردی است که اتفاق خواهد افتاد:



پارامترهای مختلفی از جمله چگالی جریان، ولتاژ، ترکیب شیمیایی الکترولیت و عملیات حرارت‌دهی در تشکیل لایه اکسیدی تاثیرگذار هستند. علاوه بر این پارامترها، ترکیب شیمیایی فلز زیرلایه نیز به طور قابل توجهی بر روی خواص نهایی پوشش PEO موثر خواهد بود. در مطالعاتی که بعضی از محققین انجام داده‌اند، مشخص شده است که آلیاژهای آلومینیومی حاوی مس پوششی با مقدار آلومینای آلفای بیشتری را نسبت به آلیاژهای آلومینیومی حاوی منیزیم ایجاد می‌کنند [۱۹]. در این تحقیق پوشش‌های PEO دو آلیاژ مختلف آلومینیوم با پارامترهای یکسان فرایند پوشش‌دهی بررسی شده است و تاثیر عناصر آلیاژی آن‌ها بر روی خواص نهایی نشان داده شده است. همچنین تاثیر تغییر ولتاژ اعمالی بر روی خواص نهایی پوشش‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

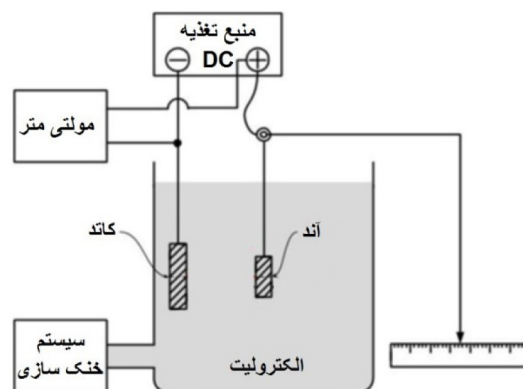
پس از اعمال پوشش، ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. از XRD به منظور ارزیابی فازهای تشکیل دهنده در پوشش استفاده شد. از ریزسختی سنجی ویکرز برای مطالعه خواص مکانیکی پوشش استفاده شده است. از سطح مقطع نمونه‌ها آزمون سختی سنجی در ۵ نقطه گرفته شده و میانگین آن گزارش شده است. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نیز به منظور بررسی خواص خوردگی انجام شد. محلول خوردگی حاوی ۳/۵ درصد وزنی NaCl بوده است. دمای آزمون ۲۰ درجه و الکتروود شمارنده و مرجع به ترتیب گرافیت و Ag/AgCl بوده اند. برای این آزمون در ابتدا نمونه‌ها آماده سازی شدند و در محلول خورنده به مدت زمانی ۲۴ ساعت قرار گرفتند تا به حالت پایدار برسند. سپس آزمون پلاریزاسیون با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه و دامنه پتانسیل بر اساس اندازه‌گیری OCP انتخاب شد و در محدوده‌ی $-mV250$ تا $+mV1000$ انجام گردید. شکل ۲ تصاویر ماکرو از نمونه‌ها پس از انجام آزمون خوردگی را نشان می‌دهد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی

به منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در پوشش PEO از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، فازهای آلومینای آلفا و گاما پایه‌ی ترکیبات پوشش بر روی سطح هر دو آلیاژ هستند. اما نکته مهمی که می‌توان

از دو آلیاژ آلومینیومی Al2024 و Al6061 در این تحقیق استفاده شده است. ترکیب شیمیایی آنها در جدول ۱ ارائه شده است. نمونه‌های آلومینیومی با ابعادی به اندازه‌ی ۲ در ۲ سانتیمتر و ضخامت ۴ میلیمتر ماشین کاری شدند. محلول آبی رقیق الکترولیتی با ترکیبی حاوی ۳ گرم بر لیتر هیدروکسید پتاسیم، ۳ گرم بر لیتر آلومینات سدیم و ۱۰ گرم بر لیتر پیروفسفات آماده شد و نمونه‌ها داخل آن قرار گرفت. یک منبع تغذیه DC برای اعمال پوشش به کار گرفته شد. ولتاژ کاری نیز برای هر دو آلیاژ به سه مقدار ۴۰۰، ۴۲۵ و ۴۵۰ ولت انتخاب شدند. دمای الکترولیت و زمان پوشش‌دهی برای همه نمونه‌ها در حین فرایند به ترتیب دمای محیط و ۹ دقیقه بوده است. تجهیزات به کار رفته در فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین شرایط پوشش‌دهی هر نمونه در جدول ۲ آورده شده است.



شکل ۱- تجهیزات به کار رفته در فرایند پوشش دهی.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی زیرلایه‌های پایه آلومینیوم بر حسب درصد وزنی

منگنز	کروم	سیلیسیم	روی	مس	منیزیم	
۰/۶۸	۰	۰/۰۵	۰/۰۴	۴/۶۵	۱/۸۹	آلومینیوم Al2024
۰/۲۷	۰/۲۴	۰/۶۴	۰/۰۷	۰/۱۸	۰/۹۱	آلومینیوم Al6061

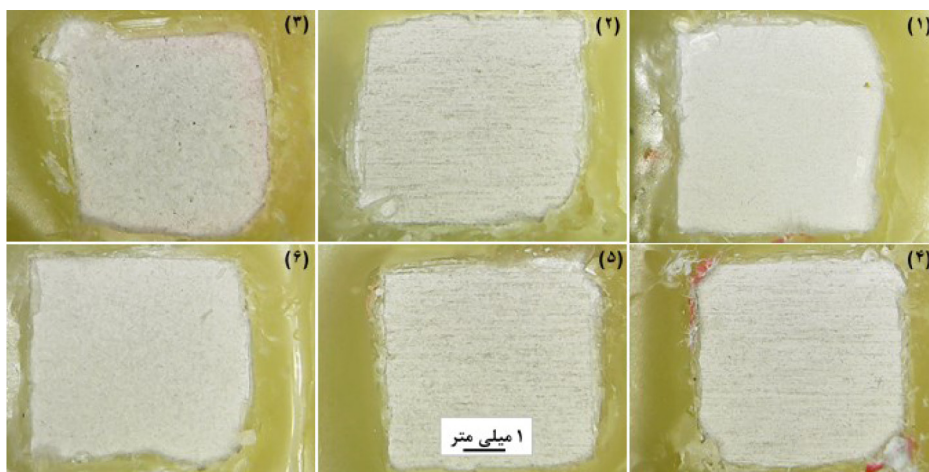
جدول ۲- پارامترهای پوشش دهی برای هر نمونه

شماره نمونه	زیرلایه	ولتاژ (V)	زمان (min)
۱	Al2024	۴۰۰	۹
۲	Al2024	۴۲۵	۹
۳	Al2024	۴۵۰	۹
۴	Al6061	۴۰۰	۹
۵	Al6061	۴۲۵	۹
۶	Al6061	۴۵۰	۹

پدیده نیز این گونه است که انرژی پیوند یون‌های منیزیم با اکسیژن کم است. از طرفی فاز نیمه پایدار گاما ساختاری مکعبی شکل به همراه پیوندهای اکسیژنی جانبی دارد. به همین دلیل تبدیل فاز گاما به فاز آلفا که دارای ساختاری هگزاگونال است، سبب تغییر اساسی در مقدار اکسیژن سیستم می‌شود. این استحاله سبب افزایش چگالی پوشش و رشد دانه در دماهای بالا می‌شود. اما وجود یون‌های عناصر آلیاژی با پیوندهای اکسیژنی ضعیف در شبکه و مرز دانه‌های گاما از رشد دانه و استحاله گاما به آلفا جلوگیری کرده و این فرایند را به دماهای بالاتر منتقل می‌کند [۱۹]. از اینرو در ولتاژهای کاری برابر، مقدار فاز گاما در Al2024 به دلیل بیشتر بودن عناصر آلیاژی مذکور بالاتر می‌باشد.

ولتاژ اعمالی نیز تاثیر بسزایی بر روی مقادیر و نوع فاز آلومینا دارد. با توجه به جدول ۳، افزایش ولتاژ کاری سبب شده است تا مقدار فاز آلومینای آلفا افزایش یابد. دو دلیل مهم برای این اتفاق وجود دارد. اول این که با بیشتر شدن ولتاژ از ۴۰۰ ولت به ۴۲۵ ولت و سپس ۴۵۰ ولت، حرارت و شدت تخلیه الکتریکی افزایش پیدا کرده و در نتیجه انجام استحاله‌ی گاما به آلفا امکان پذیرتر می‌شود. از طرفی با افزایش ولتاژ، تحرک یون‌های آلیاژی Mg^{2+} و Cu^{2+} بیشتر شده و مقادیر زیادی از این یون‌ها به الکترولیت منتقل شده و در نتیجه یون‌های Mg^{2+} و Cu^{2+} کمتری در پوشش باقی می‌مانند.

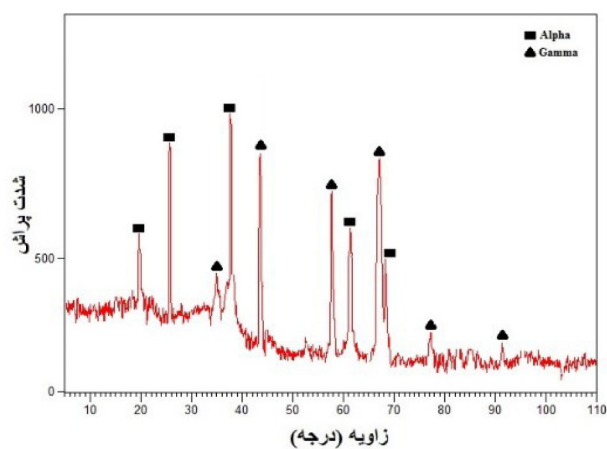
از این آنالیز دریافت کرد این است که تغییر در جنس زیرلایه (آلیاژ) و ولتاژ کاری تاثیر بسزایی بر روی مقادیر فازهای آلفا و گاما دارد. با توجه به آنالیز پرتو ایکس و با در نظر گرفتن روش نسبت شدت نرمالیزه شده (NIR) در تعیین مقادیر فازی [۲۰]، مشاهده می‌شود که به طور کلی مقدار فاز آلومینای آلفا در آلیاژ Al6061 به مراتب بیشتر از آلیاژ Al2024 می‌باشد. این امر نشان می‌دهد که تحت عملیات پوشش دهی با شرایط یکسان، نقش زیرلایه و عناصر آلیاژی آن از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. این گونه استنباط می‌شود که عناصر آلیاژی که در زیرلایه وجود دارند در ضخامت پوشش حرکت کرده و به الکترولیت منتقل می‌شوند. نتایج کار محققین دیگر در فرایند آندایزینگ نشان داده است که قابلیت حرکت یون‌های آلیاژی اعم از Mg^{2+} و Cu^{2+} به ترتیب ۱/۵، ۳/۲ برابر یون‌های آلومینیوم می‌باشد [۲۱-۲۲]. از اینرو می‌توان انتظار داشت که نرخ اکسیداسیون آلومینیوم مقدار یون‌های عناصر آلیاژی که از زیرلایه به پوشش و حتی الکترولیت وارد می‌شوند را کنترل کند. از طرف دیگر مقدار نوع آلومینای موجود در پوشش‌ها برای هر آلیاژ متفاوت بوده است (جدول ۳). همین موضوع ارتباط بین مقدار عناصر آلیاژی و نوع آلومینا را نشان می‌دهد. به طور کلی وجود یون‌های نظیر Mg^{2+} و Cu^{2+} سبب می‌شود تا فاز آلومینای گاما در پوشش پایدارتر باشد [۱۹]. بدین معنی که وجود این یون‌ها سبب می‌شود تا دمای استحاله آلومینای گاما به آلفا بالاتر رود. مکانیزم این



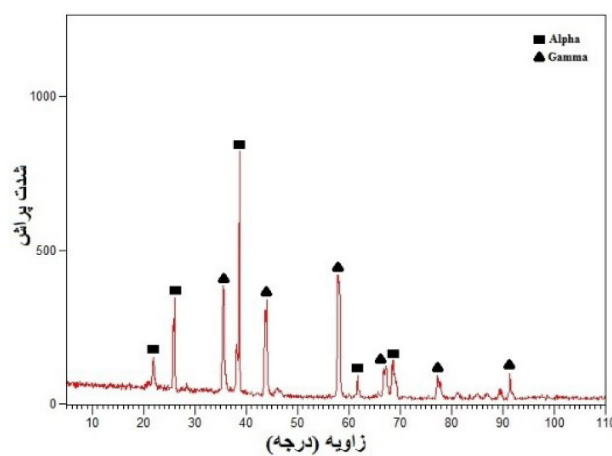
شکل ۲ - تصاویر ماکرو از نمونه‌ها پس از آزمون خوردگی (نمونه‌ها به ترتیب شماره موجود در جدول ۲ هستند)

جدول ۳ - درصد مقادیر آلومینا در پوشش‌ها

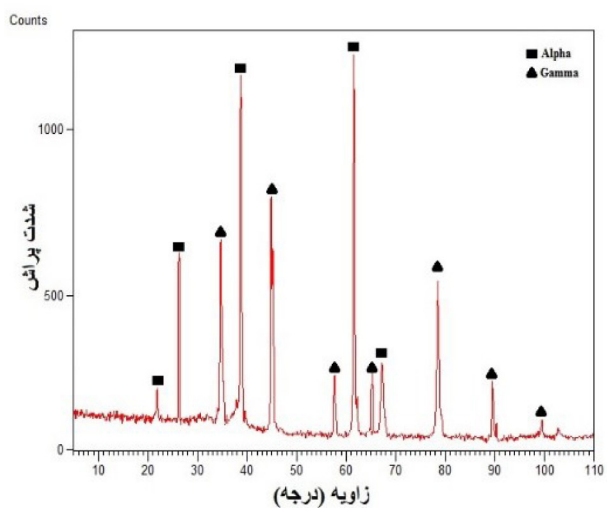
نوع آلومینا	آلفا	گاما	آلفا	گاما	آلفا	گاما
ولتاژ اعمالی	۴۰۰	۴۰۰	۴۲۵	۴۲۵	۴۵۰	۴۵۰
زیرلایه Al2024	۵۳	۴۷	۶۷	۳۳	۷۴	۲۶
زیرلایه Al6061	۶۸	۳۲	۷۳	۲۷	۷۹	۲۱



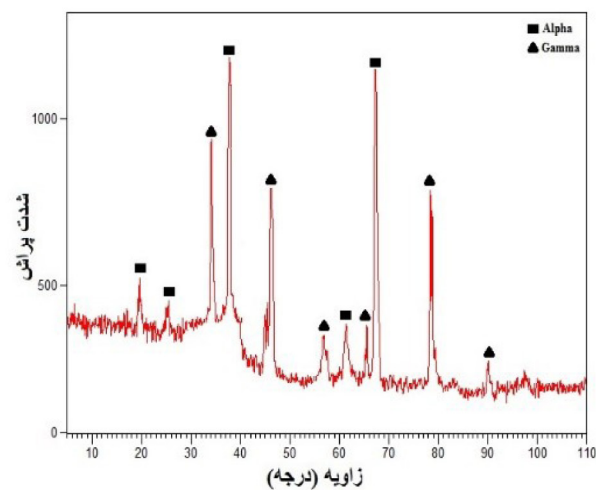
(ب)



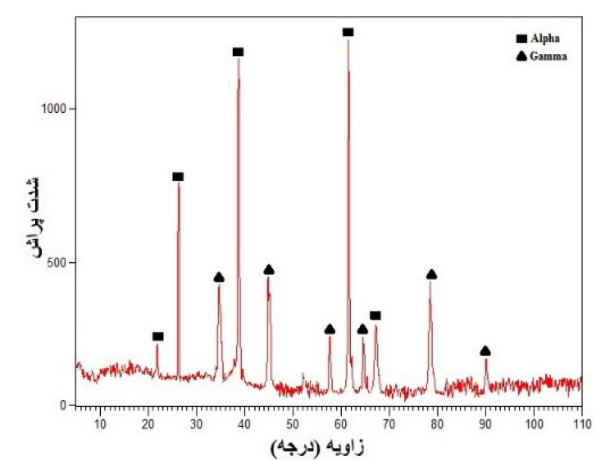
(الف)



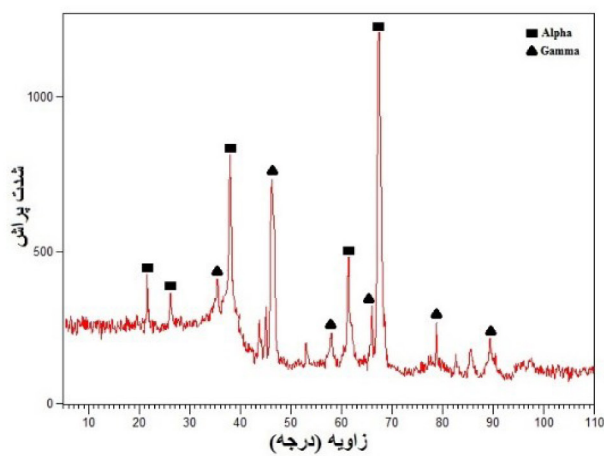
(د)



(ج)



(ی)



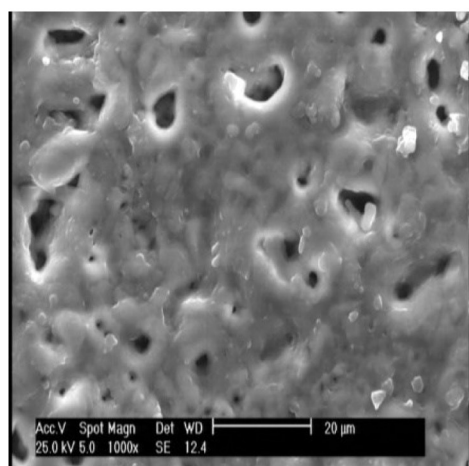
(ه)

شکل ۳ - پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های پوشش داده شده به ترتیب شماره نمونه از ۱ تا ۶

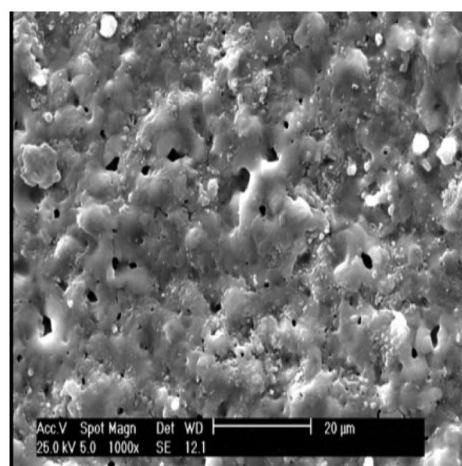
۲-۳- بررسی ریزساختاری

به بیرون انتقال پیدا کنند بیشتر شده و در نتیجه حفرات سطحی که بر روی پوشش ایجاد شده‌اند، افزایش می‌یابد و بزرگ‌تر می‌شوند. مکانیزم تشکیل حفرات که حاصل از خروج گاز اکسیژن از پوشش است در مرجع [۲۳] تایید شده است و روشی دقیق برای اندازه‌گیری این حفرات با استفاده از نفوذ جیوه در پوشش شرح داده شده است. دانه‌ها نیز با افزایش ولتاژ اعمالی درشت‌تر می‌شوند. افزایش ولتاژ اعمالی منجر به تولید بیشتر حرارت در حین ایجاد پوشش شده و در نتیجه دانه‌ها درشت‌تر می‌شوند. همچنین در ولتاژ ۴۵۰ ولت، برای هر دو نمونه ریزترکهایی بر روی سطح مشاهده می‌شود. دلیل ریزترک‌ها این است که با افزایش ولتاژ اعمالی، شیب حرارتی در سیستم افزایش یافته و تنش‌های داخلی بیشتر شده و در نتیجه ریزترک‌هایی در سطح حاصل می‌شوند. همچنین استحاله گاما به آلفا و تغییر در حجم هم یکی از مهمترین دلایل در تشکیل ریزترک‌هاست.

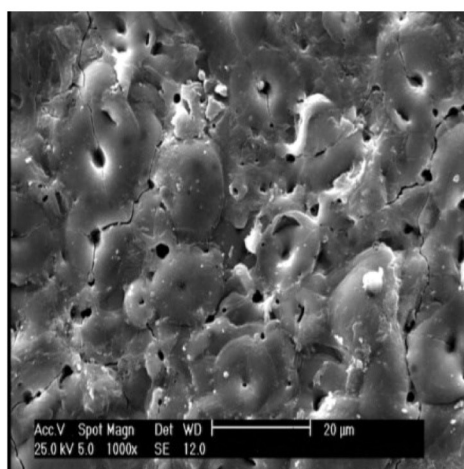
شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب ریزساختار پوشش Al2024 و Al6061 را با استفاده از میکروسکوپ اشعه الکترونی روبشی نشان می‌دهند. برای هر دو زیرلایه، با افزایش ولتاژ اعمالی مقدار حفرات موجود بر روی سطح بیشتر شده است. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، در فرایند اکسیژن تولید می‌شود [۱۸]. پس می‌توان نتیجه گرفت که این حفرات به دلیل خروج حباب‌های اکسیژن و گازهای حاصل از تخلیه الکتریکی است که از سطح نمونه به خارج از پوشش منتقل می‌شوند. به دلیل تخلیه الکتریکی‌هایی که در زمان بسیار کوتاه اتفاق می‌افتد، حتی مقداری از این حباب‌های اکسیژن در پوشش گیر افتاده و در نتیجه حفراتی نیز در داخل پوشش ایجاد می‌شوند (شکل ۶). همچنین با توجه به تصاویر میکروسکوپی، با افزایش ولتاژ اعمالی، تشکیل این حفرات اکسیژنی که در مذاب آلومینا گیر افتاده‌اند و می‌خواهند



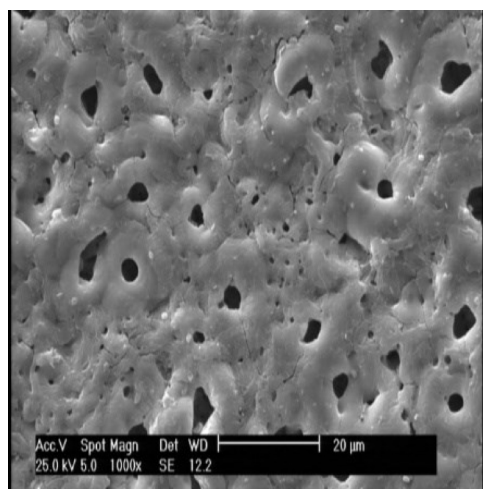
(ب)



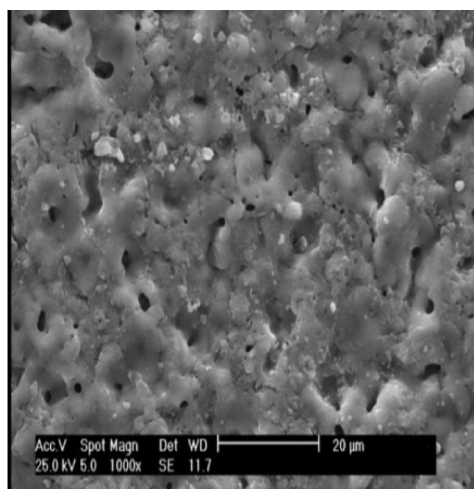
(الف)



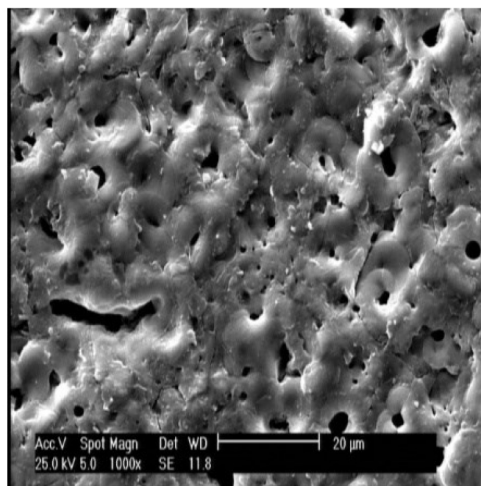
(ج)



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۵ - ریزساختار سطح زیرلایه ی Al۶۰۶۱ در ولتاژهای الف(۴۰۰، ب) ۴۲۵ و ج) ۴۵۰

که مشخص است، با افزایش ولتاژ اعمالی مقدار سختی بیشتر شده است. همچنین مقدار سختی برای آلیاژ Al6061 بیشتر از آلیاژ دیگر است. توزیع سختی در این نمونه‌ها به طور مستقیم متناسب با مقدار فاز آلفای تولید شده است. فاز آلومینای آلفا از فاز آلومینای گاما سخت‌تر است [۱۹]، از اینرو با افزایش این فاز متراکم و سخت، خواص سختی افزایش می‌یابد. در این تحقیق بیشینه مقدار سختی به اندازه‌ی ۱۴۷۵ ویکرز برای نمونه‌ی Al6061 که با ولتاژ ۴۵۰ ولت پوشش داده شده است، بدست آمد. در این نمونه آلومینای آلفا ۷۹ درصد بوده است. نتایج تحقیقات دیگر هم تاثیر مقدار آلومینای آلفا را بر سختی تایید کرده است. به طور مثال در مرجع [۱۹] افزایش فاز آلومینای آلفا در پوشش منجر به سختی ۱۴۰۰ ویکرز شده است. البته همان طور که از تصاویر میکروسکوپی مشخص بوده است،

در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌هایی که با ۴۵۰ ولت پوشش دهی شده اند، ارائه شده است. همان طور که در این تصاویر نیز مشخص است، مقدار ترک‌ها و عیوب بر روی سطح نمونه‌ی Al6061 به مراتب بیشتر از Al2024 است. این امر ناشی از این است که بر روی سطح Al6061 مقدار بیشتری از فاز گاما تبدیل آلفا شده است و در نتیجه‌ی این استحال، حجم پوشش تغییر کرده و ریز ترک‌های بیشتری ایجاد شده است. این در حالی است که بر روی Al2024 حضور ریز ترک‌ها به مراتب کمتر می باشد.

۳-۳- سختی سنجی

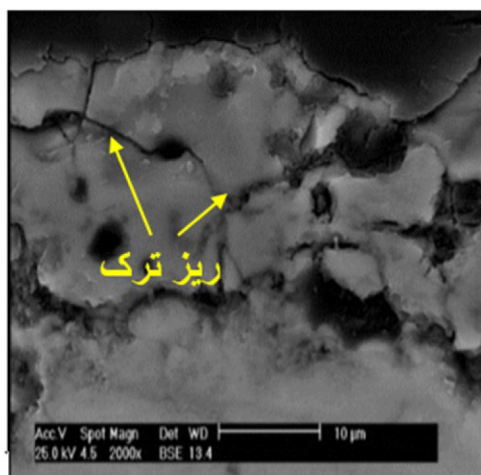
سختی سنجی ویکرز نیز به منظور بررسی سختی پوشش انجام شده است. نتایج حاصل در جدول ۴ نشان داده شده است. همان طور

پوشش نسبت به دو پوشش دیگر سریعتر اقدام به تشکیل لایه پسیو و محافظت از خوردگی کرده است. پس از پوشش بدست آمده در ۴۰۰ ولت، پوششی که با ۴۵۰ ولت حاصل شده است، مقاومت خوردگی بهتری نسبت به پوشش حاصل از ۴۲۵ ولت دارد. با این وجود توجه به رفتار شاخه‌ی آندی نمودارهای آزمون پلاریزاسیون نیز می‌تواند اطلاعات خوبی از میزان پایداری این پوشش‌ها داشته باشد. همانطور که تغییرات ناگهانی و بسیار سریع دانسیته جریان آندی ثبت شده در مورد پوشش ایجاد شده با استفاده از ولتاژ کاری ۴۲۵ ولت، بلافاصله پس از گذار از پتانسیل خوردگی مشاهده شده است؛ این پوشش از پایداری مناسبی برخوردار نبوده و به شدت در مقابل انحلال آندی حساس است. شکل ۵ (ب) نشان می‌دهد که تداخل بالاتر این پوشش نسبت به دو پوشش اعمالی دیگر بر آلیاژ Al6061 می‌تواند دلیلی بر این رفتار آندی بسیار شدید آن باشد. بدین معنی که در محدوده پلاریزاسیون آندی، سرعت جریان آندی افزایش شدیدی داشته است. شکل ۷ همچنین نشان می‌دهد که نمونه پوشش‌های حاصل از ولتاژ کاری ۴۲۵ و ۴۵۰ ولت به دلیل همین نقص در پوشش در پلاریزاسیون‌های شدید آندی بسیار عملکرد مشابهی داشته‌اند. بنابر آنچه گفته شد، معیار دیگری که می‌تواند برای ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش‌های حاصل از فرایند PEO در ولتاژهای کاری گوناگون از آن استفاده نمود، ولتاژ

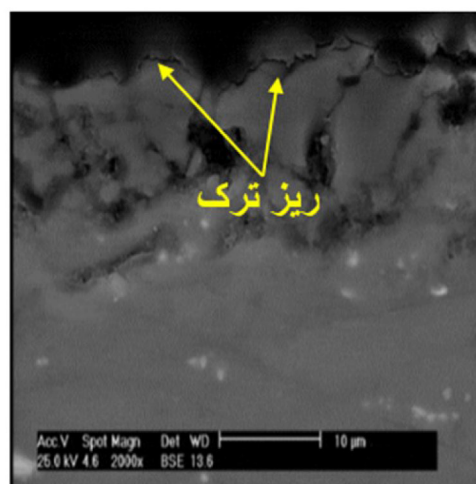
با افزایش ولتاژ به ۴۵۰ ولت، ریزترک‌هایی هم ایجاد می‌شوند که سبب افت خواص مکانیکی خواهند شد. پس صرف این مطلب که سختی بالاتر رفته نمی‌توان ادعا کرد که خواص پوشش بهتر شده است. باید حالتی بهینه را از بین ولتاژهای اعمالی انتخاب کرد.

۴-۳- مطالعه خواص خوردگی

به منظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های PEO بر روی دو آلیاژ مذکور، از آزمون پلاریزاسیون استفاده شده است. شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلیاژهای پوشش داده شده‌ی Al6061 و Al2024 را نشان می‌دهد. جدول ۵ نیز نتایج حاصل از استحصال مقادیر منحنی‌های آزمون پلاریزاسیون را نشان می‌دهد. نکته بارزی که از پوشش‌های اعمالی بر آلیاژ Al6061 استنباط می‌شود این است که تمام پوشش‌ها پس از اعمال پتانسیل‌های آندی ابتدا خورده شده و پس از مدتی به تشکیل لایه پسیو مبادرت ورزیده و رفتار روئین شدگی از خود نشان می‌دهند. اما در ادامه با بررسی سینتیک خوردگی و مقایسه جریان خوردگی این سه پوشش در ولتاژهای اعمالی مختلف، مشخص می‌شود که در ولتاژ ۴۰۰ به واسطه دانسیته جریان خوردگی کمتر، مقاومت خوردگی بهتر خواهد بود. همچنین علاوه بر این که پوشش بدست آمده با ولتاژ ۴۰۰ دارای مقاومت خوردگی بهتری است، این



(ب)



(الف)

شکل ۶ - سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده‌ی (الف) Al2024 و (ب) Al6061 با استفاده از ولتاژ کاری ۴۵۰ ول

جدول ۴ - سختی سنجی برای نمونه‌های مورد آزمون (بر حسب ویکرز)

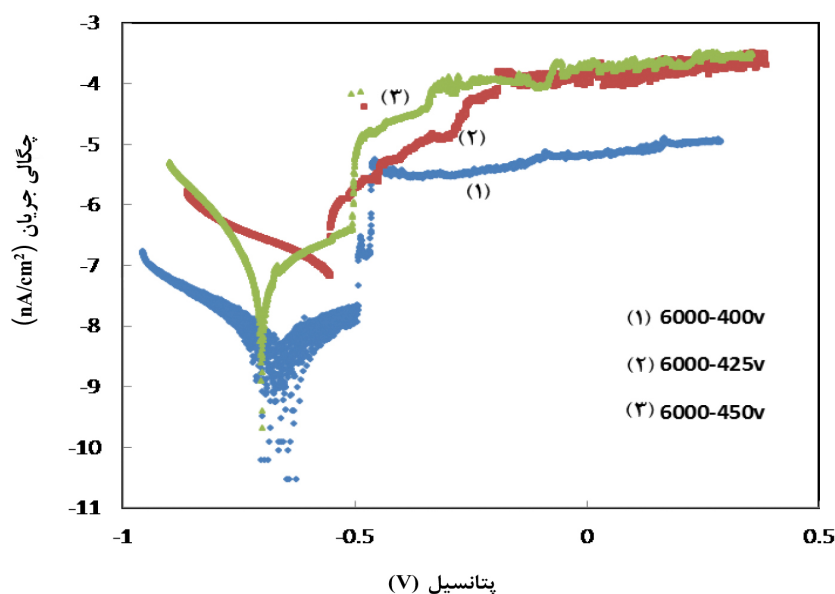
نوع آلیاژ / ولتاژ پوشش دهی	۴۰۰ ولت	۴۲۵ ولت	۴۵۰ ولت
Al2024	۱۰۷۳	۱۲۵۴	۱۳۶۰
Al6061	۱۳۱۸	۱۳۶۷	۱۴۷۵

از پلاریزاسیون آندی دچار افزایش ناگهانی در مقادیر دانسیته جریان آندی شده‌اند، که مورفولوژی و میزان تخلخل سطحی مشابه‌تر این پوشش‌ها نسبت به پوشش‌های اعمالی بر آلیاژ Al6061 را می‌توان دلیلی بر این امر در نظر گرفت. مقایسه‌ی پوشش‌های PEO بر آلیاژ Al2024 با استفاده از مقاومت پلاریزاسیون ارائه شده در جدول ۵ نیز نشان می‌دهد که علاوه بر مشابهت رفتار شاخه‌ی آندی، پوشش‌های اعمالی در ولتاژهای کاری ۴۰۰ و ۴۲۵ ولت، به لحاظ مقاومت پلاریزاسیون نیز اندکی با هم متفاوت هستند؛ درحالی‌که استفاده از ولتاژهای بالاتر به شدت مقاومت پلاریزاسیون را کاهش می‌دهد. بنابراین برای آلیاژ Al2024 استفاده از ولتاژهای پایین از اولویت بیشتری برخوردار خواهد بود.

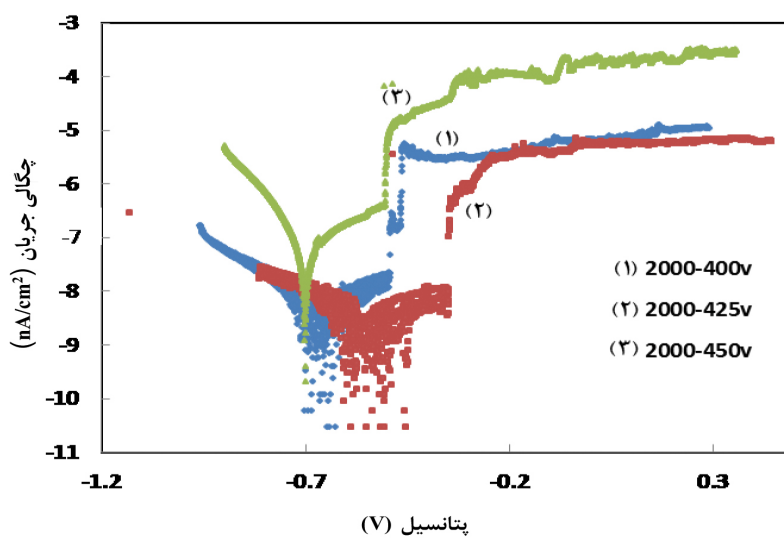
اما مقایسه‌ی خواص خوردگی این دو آلیاژ نکته‌ی بسیار مهمی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از تحلیل نتایج خوردگی مشخص شد، نمونه‌ی Al2024 که با ۴۲۵ ولت پوشش داده شده است (نمونه شماره ۲) بهترین خواص خوردگی را داشته و در آلیاژ Al6061 نیز پوششی که با ۴۰۰ ولت پوشش داده شده است (نمونه شماره ۴). با مشاهده‌ی آنالیز فازی این دو پوشش که در جدول ۳ آورده شده است، مشخص می‌شود که یک مقدار فاز آلفای بهینه لازم است تا بهترین خواص خوردگی بدست بیاید. این مقدار در حدود ۶۷-۶۸ درصد برای این دو نمونه بوده است. از اینرو، ولتاژ اعمالی برای پوشش باید به گونه‌ای انتخاب شود تا مقدار فاز آلفا و گاما به صورت بهینه در پوشش وجود داشته باشد. ولتاژ اعمالی بهینه برای Al2024 به مقدار ۴۲۵ ولت می‌باشد در حالی که برای Al6061، ۴۰۰ ولت است. بالاتر بودن ولتاژ برای آلیاژ سری ۲۰۲۴ به دلیل وجود یون‌های عناصر آلیاژی است که سبب می‌شود تا فاز آلفا مشکل‌تر بوجود بیاید. اما نکته‌ی مهم دیگری که باید به آن توجه کرد این است که اگر مقدار فاز آلفا از یک حد معینی در هر دو سری نمونه‌ها افزایش پیدا کند، مقاومت به خوردگی کمتر می‌شود. این امر می‌تواند ناشی از تنش‌های داخلی زیاد و تشکیل ریزترک‌ها در پوشش که به دلیل استحاله گاما به آلفاست، باشد. تصاویر گرفته شده از سطح خوردگی نمونه‌ها پس از آزمون نیز به طور کیفی تایید کننده‌ی نتایج آزمون خوردگی می‌باشد (شکل ۲). همان‌طور که از ظاهر سطوح خورده شده مشخص است، مقایسه نمونه‌های Al2024 نشان می‌دهد که سطح نمونه‌ای که با ۴۲۵ ولت پوشش داده شده است، کمترین میزان آثار خوردگی را به همراه داشته است این در حالی است که برای آلیاژ Al6061 نمونه‌ای که با ۴۰۰ ولت پوشش دهی شده کمترین میزان خوردگی مشاهده شده است. رفتار خوردگی آلیاژهای Al2024 و Al6061 در شرایط بدون پوشش پیش از این بررسی شده و تطبیق این نتایج با آزمون‌های انجام شده در این مقاله نشان می‌دهد در شرایط بهینه پوشش دهی، مقاومت به خوردگی در این آلیاژها در شرایط پوشش داده شده در مقایسه با شرایط بدون پوشش به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد [۲۴-۲۵].

آندی است که پوشش بصورت ناگهانی در آن دچار افزایش مقدار دانسیته جریان آندی می‌شود. این رخداد چنانچه تشریح شد برای پوشش در ۴۲۵ ولت، بلافاصله پس از عبور از پتانسیل خوردگی بوده و برای نمونه‌های حاصل از ۴۰۰ و ۴۵۰ ولت به ترتیب پس از ۱۷۷ و ۱۶۱ میلی‌ولت پلاریزاسیون آندی اتفاق می‌افتد که نشان دهنده‌ی مقاومت بالای این پوشش‌ها حتی در شرایط قرارگیری بعنوان آند در خوردگی‌های گالوانیک است. جدول ۵ علاوه بر ارائه داده‌های دانسیته جریان خوردگی، مقاومت پلاریزاسیون متناظر را نیز نشان می‌دهد. با توجه به اینکه استفاده از مقاومت پلاریزاسیون نیز می‌تواند معیاری برای ارزیابی عملکرد ضد خوردگی پوشش‌ها باشد، بنابراین لازم است که این مقدار نیز تحت بررسی قرار گیرد. از نکاتی که می‌توان در مورد مقادیر حاصل از این متغیر برای پوشش‌های ایجاد شده بر آلیاژ Al6061 به آن اشاره نمود آن است که اولاً این معیار ارزیابی پوشش، ترتیبی مشابه با آنچه در مورد دانسیته جریان خوردگی به آن اشاره شد، برای پوشش‌های صورت پذیرفته در ولتاژهای کاری گوناگون به روش PEO ارائه می‌دهد اما مقدار تفکیک پذیری آن به مراتب کمتر از مقایسه با دانسیته جریان خوردگی برای پوشش بر این نوع آلیاژ است. بعبارت دیگر چنانچه مقدار مقاومت پلاریزاسیون برای بررسی برتری ضد خوردگی پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده در ولتاژهای کاری مختلف مورد استفاده قرار گیرد، مقدار ولتاژ کاری اعمالی اثر کمتری را در کنترل خواص ضد خوردگی پوشش، از خود نشان خواهد داد. مطابق با سعی و خطای صورت گرفته، استفاده از لگاریتم مقدار مقاومت پلاریزاسیون شرایط مشابهی با تفکیک پذیری با استفاده از دانسیته جریان خوردگی برای هر دو آلیاژ مطروحه داشته است.

با توجه به شکل ۸ رفتار خوردگی Al2024 مشابه با آلیاژی Al6061 می‌باشد. بدین معنی که پس از اعمال پتانسیل آندی ابتدا پوشش خورده شده و پس از مدتی به تشکیل لایه‌ی پسیو مبادرت کرده است. اما با بررسی سینتیک خوردگی و مقایسه‌ی جریان خوردگی مشخص می‌شود که در این آلیاژ، پوششی که با ۴۲۵ ولت بدست آمده است بهترین مقاومت خوردگی را داشته است زیرا به واسطه‌ی جریان خوردگی کمتر و این که سریعتر لایه‌ی پسیو تشکیل داده است، مقاومت به خوردگی آن بهتر خواهد بود. پس از این نمونه، به ترتیب نمونه‌هایی که با ۴۰۰ و ۴۵۰ ولت پوشش داده شده‌اند، بهترین خواص خوردگی را داشته‌اند. با این حال مقایسه‌ی رفتار شاخه‌ی آندی این پوشش‌ها حاکی از عملکرد مشابه و مقدار دانسیته جریان پسیو تقریباً یکسان پوشش‌های حاصل از ولتاژهای کاری ۴۰۰ و ۴۲۵ است. پیشتر در بررسی خواص پوشش‌های ایجاد شده بر آلیاژ Al6061 دیده شد که استفاده از پرش‌های ناگهانی نمودار پلاریزاسیون آندی نیز می‌توان بعنوان معیاری برای ارزیابی خواص خوردگی پوشش بکار رود. با استفاده از این روش بررسی تمامی پوشش‌ها PEO ایجاد شده بر آلیاژ Al2024 پس از مقدار مشابهی



شکل ۷ - منحنی پلاریزاسیون برای نمونه‌های Al6061 به ترتیب الف) ۴۰۰، ب) ۴۲۵ و ج) ۴۵۰ ولت



شکل ۸ - منحنی پلاریزاسیون برای نمونه‌های Al2024 به ترتیب الف) ۴۰۰، ب) ۴۲۵ و ج) ۴۵۰ ولت

جدول ۵ - نتایج حاصل از برازش مقادیر نمودارهای آزمون پلاریزاسیون برای نمونه‌ها

کد نمونه	E_{corr} (V)	J_{corr} (nA/cm ²)	β_c (mV/dec)	Ba (mV/dec)	B (mV)	Rp (M ohm)
۱	-۰/۶۶۳	۸۲	۰/۴۲۲	۰/۱۱۱	۳۸/۱۵	۱/۸۶
۲	-۰/۵۴۹	۴۰	۰/۰۷۰	۰/۱۴۱	۲۰/۲۴	۱/۹۵
۳	-۰/۷۰۱	۱۹۴	۰/۰۷۲	۰/۰۹۸	۱۸/۰۸	۰/۳۷
۴	-۰/۵۷۱	۲۱۱	۰/۲۳۸	۰/۰۸۳	۲۶/۶۴	۰/۵۰
۵	-۰/۵۶۹	۱۳۳۲	۰/۳۴۹	۰/۰۶۰	۲۲/۱۴	۰/۰۷
۶	-۰/۷۳۴	۶۰۹	۰/۱۱۶	۰/۳۱۲	۴۰/۰۸	۰/۲۶

نتیجه‌گیری

در این تحقیق پوشش‌دهی دو آلیاژ Al2024 و Al6061 به روش PEO با ولتاژهای اعمالی مختلف انجام شد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که:

- ۱ - حضور عناصر آلیاژی همچون مس و منیزیم در Al2024 و تشکیل یون‌های Mg^{2+} و Cu^{2+} در حین فرایند PEO منجر به کاهش مقدار فاز آلومینای آلفا در پوشش‌های Al2024 نسبت به پوشش‌های Al6061 شده است.
- ۲ - افزایش ولتاژ اعمالی از ۴۰۰ ولت به ۴۵۰ ولت باعث مقدار تخلیه الکتریکی زیادتر و ایجاد جابجای اکسیژنی بیشتر شده و در نتیجه مقدار حفرات سطحی افزایش یافته است.
- ۳ - مقدار سختی با افزایش مقدار فاز آلومینای آلفا بیشتر می‌شود به طوری که بیشینه سختی برای نمونه‌ی پوشش داده شده‌ی Al6061 با ۷۹ درصد فاز آلومینا به مقدار ۱۴۷۵ ویکرز حاصل شد.
- ۴ - مقاومت به خوردگی بیشینه در نمونه‌های Al2024 برای نمونه‌ای است که با ۴۲۵ ولت پوشش داده شده است در حالی که ولتاژ اعمالی بهینه برای رسیدن به بهترین مقاومت به خوردگی در Al6061، ۴۰۰ ولت بوده است. تحلیل نتایج آزمون خوردگی و آنالیز فازی نشان می‌دهد که یک مقدار فاز آلومینای آلفای بهینه (۶۸ درصد) به منظور رسیدن به بهترین خواص خوردگی لازم است.

مراجع

- [1] R. Nunes et al, Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials, ASM International, Volume 2, 1992
- [2] V.P.R Krishnan et al, Electrodeposition of Ni-La2O3 composite on AA6061 alloy and its enhanced hardness, corrosion resistance and thermal stability, Surface and Coatings Technology, Vol. 324, 2017, Pp. 471-477
- [3] C. Frantz et al, Pulse electrodeposition of adherent nickel coatings onto anodized aluminium surfaces, Applied Surface Science, Vol. 330, 2015, Pp. 39-47
- [4] B. Li et al, Aluminum transfer buildup on PVD coated work rolls during thermomechanical processing, Surface and Coatings Technology, Vol. 308, 2016, Pp. 244-255
- [5] F. Quadrini et al, Surface Tailoring of Aluminum Sheets by PVD Sputtering, Procedia Engineering, Vol. 183, 2017, Pp. 375-380
- [6] M. Thieme et al, Superhydrophobic aluminium-based surfaces: Wetting and wear properties of different CVD-generated coating types, Applied Surface Science, Vol. 283, 2013, Pp. 1041-1050
- [7] A. Nebatti et al, Using the acetylacetonates of zinc and aluminium for the Metalorganic Chemical Vapour Deposition of aluminium doped zinc oxide films, Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 39, 2015, Pp. 467-47
- [8] M. Saeedkhani et al, Anodising of 2024-T3 aluminium alloy in electrolyte of sulphuric- boric- phosphoric mixed acid containing cerium salt as corrosion inhibitor, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 27, 2017, Pp. 711-721
- [9] E. Elabar et al, Anodizing of aluminium and AA 2024-T3 alloy in chromic acid: Effects of sulphate on film growth, Surface and Coatings Technology, Vol. 309, 2017, Pp. 480-489
- [10] R. Vignesh et al, Surface modification, characterization and corrosion protection of 1,3-diphenylthiourea doped sol-gel coating on aluminium, Vol. Progress in Organic Coatings, 111, 2017, Pp. 112-123
- [11] C. Magalhaes et al, Electrophoretic deposition of hybrid film on aluminium 2024 using sol-gel boehmite nanoparticles, Vol. Surface and Coatings Technology, 289, 2016, Pp. 165-171

- [12] X. Lu et al, Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 307, 2016, Pp. 1165–1182
- [13] J. Martin et al, Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 221, 2013, Pp. 70–76
- [14] H. Xie et al, Wear and corrosion resistant coatings on surface of cast A356 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in moderately concentrated aluminate electrolytes, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 27, 2017, Pp. 336–351
- [15] R. Barik et al, Corrosion, erosion and erosion–corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al₂O₃ coatings, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 199, 2005, Pp. 158– 167
- [16] E. Erfanifar et al, Growth kinetics and morphology of plasma electrolytic oxidation coating on aluminum, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 185, 2017, Pp. 162–175
- [17] Y. Zhang et al, Micro-structures and growth mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminium at different current densities *Surface and Coatings Technology*, Vol. 321, 2017, Pp. 236–246
- [18] F. Walsh et al, Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, Vol. 87, 2009, Pp. 122-135
- [19] Y. Oh et al, Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al₂O₃ coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, 2009, Pp. 141–148
- [20] G. sharma et al, Structure and Properties of Friction Stir Weld Joints of Structural Steel, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, Vol. 70, 2017, Pp. 201–208
- [21] H. Habazaki et al, Mobility of copper ions in anodic alumina films, *Electrochimica Acta*, Vol. 42, 1997, Pp. 2627-2635
- [22] H. Habazaki et al, Film formation and detachment during anodizing of Al–Mg alloys, *Corrosion Science* Vol. 41, 1999, Pp. 1599–1613
- [23] J. Curran et al, Porosity in plasma electrolytic oxide coatings, *Acta Materialia*, Vol. 54, 2006, Pp. 1985–1993
- [24] F. Gharavi et al, Corrosion behavior of Al6061 alloy weldment produced by friction stir welding process, *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 4, 2015, Pp. 314-322
- [25] K. S. Ghosh et al, Corrosion behavior of 2024 Al–Cu–Mg alloy of various tempers, *Transactions of nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, 2013, Pp. 3215-3227