

بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیوم به روش طراحی فاکتوریل کسری

راضیه چهارمحالی^۱، آرش فتاح الحسینی^{۲*}، مینو کرباسی^۳

^۱ کارشناس ارشد، ^۲ استاد، ^۳ دکتری، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

* نویسنده مسئول: a.fattah@basu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۰۷

چکیده

پوشش دهی به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روشی نسبتاً جدید برای افزایش مقاومت به خوردگی فلزات است. هدف از این پژوهش، به حداکثر رساندن مقاومت به خوردگی پوشش‌های اعمال شده روی زیرلایه تیتانیوم خالص با بهینه‌سازی متغیرهای فرایند پوشش دهی است. به منظور این بررسی، آزمایش‌ها به روش طراحی فاکتوریل کسری برای تعیین عوامل مؤثر بر یک پاسخ، طراحی شده‌اند. عوامل اصلی فرایند شامل غلظت الکترولیت، پارامترهای الکتریکی (چگالی جریان، فرکانس و چرخه کار) و زمان پوشش دهی در دو سطح مختلف در نظر گرفته شده است. ریزساختار سطحی و فازهای موجود در پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. خواص خوردگی پوشش‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید توسط آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است. تجزیه و تحلیل آماری نشان داد که شرایط بهینه را می‌توان در غلظت ۵ گرم بر لیتر سدیم فسفات، ۴ گرم بر لیتر پتاسیم هیدروکسید، چگالی جریان ۶ آمپر بر دسی متر مربع، چرخه کاری ۸۰ درصد، فرکانس ۱۰۰۰ هرتز و زمان ۱۰ دقیقه به دست آورد.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، تیتانیوم خالص، طراحی فاکتوریل کسری، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

Improving Corrosion Resistance of Coatings Created by Plasma Electrolytic Oxidation Method on Pure Titanium Substrate Through Fractional Factorial Design

R. Chaharmahali¹, A. Fattah-alhosseini^{2*}, M. Karbasi³

¹M.Sc, ²Professor, ³PhD, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

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

Submission: 2022 , 10 , 24 **Acceptance:** 2022 , 11 , 28

Abstract

Plasma electrolytic oxidation coating has emerged as a relatively new method to increase the corrosion resistance of metals. This research aims to improve the corrosion resistance of coatings applied on pure titanium substrate by optimizing the parameters of the coating process. For this purpose, the experiments were designed using the fractional factorial design method to determine the determinants of a response. The main factors of the process include electrolyte concentration, electrical parameters (current density, frequency and duty cycle) and treatment time at two different levels. The microstructural and phase analysis of the coating were carried out using Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction (XRD). Corrosion behavior of coatings in 3.5 wt% NaCl solution was studied by electrochemical impedance spectroscopy analyze. Statistical analysis showed that the optimal conditions can be obtained in the concentration of 5 g/L sodium phosphate, 4 g/L potassium hydroxide, current density 6 amps/square meter, duty cycle 80%, frequency 1000 Hz, and treatment time of 10 min.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, pure Ti, fractional factorial design, electrochemical impedance spectroscopy.

۱- مقدمه

تیتانیوم و آلیاژهای آن به دلیل دارا بودن خواصی مانند چگالی نسبتاً پایین، مدول الاستیک کم، استحکام ویژه بالا و مقاومت به خوردگی خوب به‌طور گسترده‌ای کاربرد دارند [۱ و ۲]. از آنجایی که تیتانیوم یک ماده واکنش‌پذیر است، یک لایه اکسیدی پایدار و محکم با قرار گرفتن در معرض هوا روی سطح آن تشکیل می‌شود که از فلز در برابر تخریب محیطی محافظت می‌کند. با این حال، ماهیت نازک (کم‌تر از ۱۰ نانومتر) این لایه اکسیدی منجر به تخریب آن می‌شود [۵-۳]. تاکنون روش‌های پوشش‌دهی متعددی برای افزایش مقاومت به خوردگی تیتانیوم و آلیاژهای آن مورد استفاده قرار گرفته است، که می‌توان به روش‌های سل - ژل [۶]، رسوب‌دهی فیزیکی بخار [۷]، رسوب‌دهی شیمیایی بخار [۸]، هیدروترمال [۹] و اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی [۱۰] اشاره کرد. در بین روش‌های اصلاح سطح، روش PEO به علت سهولت و کارایی در ساخت پوشش‌های سرامیکی توجه زیادی را از سوی محققان به خود جلب کرده است [۱۱ و ۱۲]. این فرایند با آندایزینگ معمولی شروع می‌شود اما با جرقه‌زنی پایان می‌یابد خاصیت جرقه‌زنی باعث تبدیل لایه اکسیدی به یک پوشش سرامیکی متخلخل می‌شود که چسبندگی خوبی با زیرلایه برقرار می‌کند، همچنین این روش دارای تجهیزات ساده است و می‌توان قطعاتی با اشکال پیچیده را پوشش داد [۱۳]. ویژگی‌ها و خواص پوشش‌های PEO به‌شدت تحت تأثیر طبیعت فلز زیرلایه و متغیرهای فرآیند است که از مهم‌ترین متغیرها می‌توان به میزان چگالی جریان، مدت زمان پوشش‌دهی، چرخه‌ی کاری، فرکانس اعمالی و ترکیبات الکترولیت اشاره کرد، که در سال‌های اخیر توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است. شکوه‌فر و همکاران [۱۴]، اثر ترکیب شیمیایی الکترولیت بر رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده روی زیرلایه تیتانیوم خالص را بررسی کردند. برای این منظور، فرایند PEO تحت شرایط یکسان در سه الکترولیت مختلف (سدیم سیلیکات، سدیم فسفات و سدیم تتراپورات) انجام شد. بررسی رفتار

خوردگی پوشش‌ها در محلول رینگر نشان داد که تمامی نمونه‌ها مقاومت به خوردگی بیش‌تری نسبت به زیرلایه داشتند اما پوشش ایجاد شده در الکترولیت فسفاتی به دلیل ضخامت بالا و مقادیر بیش‌تری فاز روتایل، رفتار خوردگی بهتری نسبت به دو نمونه دیگر نشان داد. گوتام^۶ و همکاران [۱۵]، اثر فرکانس (۵۰ و ۱۰۰۰ هرتز) و چرخه کاری (۱۰ و ۹۵ درصد) را بر خواص خوردگی پوشش‌های ایجاد شده روی تیتانیوم خالص در الکترولیت پایه فسفاتی بررسی کردند. نتایج نشان داد که پوشش ایجاد شده در فرکانس اعمالی ۱۰۰۰ هرتز و چرخه کاری ۹۵ درصد به دلیل ایجاد پوشش متراکم‌تر و ضخامت بیش‌تر، مقاومت به خوردگی بالاتری را در محلول شبیه‌ساز بدن دارد. چنگ^۷ و همکاران [۱۶]، به بررسی اثر زمان پوشش‌دهی بر رفتار خوردگی، در الکترولیت‌های پایه فسفاتی و سیلیکاتی پرداختند. آن‌ها با بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم مشاهده کردند که با افزایش زمان پوشش‌دهی، از ۱۰ ثانیه تا ۶۰ دقیقه، مقاومت به خوردگی پوشش‌ها کاهش یافت. آن‌ها بیان کردند که اگر چه با افزایش زمان، ضخامت پوشش‌ها افزایش پیدا کرد اما به دلیل افزایش اندازه تخلخل‌ها مقاومت به خوردگی پوشش کاهش یافته است. تمامی متغیرهای PEO بر ویژگی‌های پوشش تأثیرگذار هستند اما روش تحقیق مرسوم از طریق آزمون و خطا برای تعیین حالت بهینه نیازمند هزینه و زمان زیادی است، بنابراین روش‌های طراحی آزمایش برای بهینه‌سازی متغیرهای PEO بسیار سودمند هستند. وانگولو^۸ و همکاران [۱۷]، از روش تاگوشی برای اصلاح متغیرهای پوشش PEO برای به حداکثر رساندن مقاومت به خوردگی در آلیاژ تیتانیوم استفاده کردند. عوامل اصلی فرآیند شامل ترکیبات الکترولیت، ولتاژ، فرکانس و زمان کاری در سطوح مختلف در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودنیا میک در محلول سدیم کلرید نشان داد که ولتاژ عامل مؤثر بر رفتار خوردگی پوشش بود زیرا به‌طور مستقیم بر تعداد و اندازه منافذی که در اثر ذوب روی سطح تشکیل شده‌اند، تأثیر می‌گذارد. مولایی و همکاران [۱۸]،

1 - Sol-gel

2 - Physical vapor deposition (PVD)

3 - Chemical vapor deposition (CVD)

4 - Hydrothermal

5 - Plasma electrolytic oxidation (PEO)

6 - Gowtham

7 - Cheng

8 - Vangolu

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از فلز تیتانیوم خالص با ابعاد $1 \times 15 \times 20$ میلی‌متر استفاده شد. سپس، سطح و لبه‌ی نمونه‌ها با سنباده‌هایی حاوی ذرات SiC در محدوده ۲۲۰ تا ۱۰۰۰ پرداخت شد و پس از شستشو با الکل، سطح نمونه‌ها خشک شدند. در این بررسی، منبع تغذیه‌ی جریان ثابت مدل PRC(IPS) PM700/7 جهت فرایند پوشش‌دهی استفاده شد. طراحی آزمایش بر اساس FFD انجام شده است، که در این روش طراحی آزمایش به صورت $2^{(K-P)}$ نشان داده می‌شود، که در آن K تعداد متغیرها و P کسری از تعداد آزمایش‌ها است [۲۱]. این روش در دو سطح به صورت 2^{K-3} صورت گرفت که پارامترهای مؤثر در این روش، چرخه کار، چگالی جریان، فرکانس، زمان پوشش‌دهی، غلظت سدیم فسفات و پتاسیم هیدروکسید انتخاب شدند، که در جدول ۱ نشان داده شده است.

برای بررسی ریزساختار سطح از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (QUANTA 200 FEI-working) مجهز به آنالیز عنصری (EDS) مورد مطالعه قرار گرفت. توزیع اندازه منافذ پوشش‌ها با استفاده از آنالیز تصویر FE-SEM با استفاده از نرم‌افزار MIP تعیین شد. برای شناسایی فازهای موجود در پوشش از پراش دهنده PHILIPS PW1730 با استفاده از پرتو $Cu K\alpha$ در زاویه پراش ۲۰ تا ۸۰ درجه با اندازه گام‌های ۰/۰۵ استفاده شد. آنالیز کمی پراش اشعه ایکس به روش ریتولد^۳ با استفاده از نرم‌افزار MAUD انجام شد.

به‌طور منسجم مقاومت به خوردگی پوشش‌های PEO روی زیرلایه تیتانیوم را از طریق طراحی آزمایشی تاگوجی در چهار سطح مختلف مورد مطالعه و بهینه‌سازی قرار دادند. پنج متغیر فرآیند شامل فرکانس، چگالی جریان، چرخه کاری، زمان پوشش‌دهی و نسبت کلسیم به فسفر در نظر گرفته شد.

نتایج نشان داد که نسبت کلسیم به فسفر کارآمدترین متغیر فرآیند PEO در مقاومت به خوردگی پوشش‌ها در محلول شبیه‌ساز بدن بود به‌طوری‌که در کم‌ترین نسبت کلسیم به فسفر (۰/۶۵ درصد) بیش‌ترین مقاومت پلازماسیون (۱/۵۵۸ مگا اهم در سانتی مترمربع) حاصل شد.

علاوه بر این، تاکنون روش‌های طراحی آزمایش مختلفی مانند روش مکعب مرکزی برای دستیابی به بیش‌ترین میزان فعالیت فتوکاتالیستی [۱۹]، روش تاگوجی به‌منظور یافتن کم‌ترین ضریب اصطکاک و بیش‌ترین سختی [۲۰ و ۱۷] بکار برده شده است. در میان روش‌های مختلف طراحی آزمایش، طراحی فاکتوریل کسری^۱ یک روش کارآمد برای بهینه‌سازی فرایندهای چند متغیره است. این روش، تعداد آزمایش‌ها کم‌تری را نسبت به طراحی فاکتوریل کامل به کار می‌گیرد و همچنین، متغیر اثرگذار را غربالگری می‌کند. در پژوهش حاضر، از روش FFD برای بهینه‌سازی متغیرهای فرایند PEO شامل ترکیب شیمیایی الکترولیت، چگالی جریان، زمان پوشش‌دهی، فرکانس و چرخه کاری برای دستیابی به بیش‌ترین مقاومت به خوردگی پوشش روی زیرلایه تیتانیوم خالص استفاده شد.

جدول ۱- متغیرها و سطوح انتخاب شده در این آزمایش

متغیرها	کدگذاری	واحد	سطوح
			بالا (+) پایین (-)
Na ₃ PO ₄	A	g.L ⁻¹	۱۰ ۵
KOH	B	g.L ⁻¹	۴ ۱
Duty cycle	C	%	۸۰ ۵۰
frequency	D	Hz	۲۰۰۰ ۱۰۰۰
Current density	E	A.dm ⁻²	۹ ۶
Time	F	min	۱۰ ۷

1 - Fractional factorial design (FFD)

2 - Field Emmision Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

3 - Rietveld

آزمایش‌ها و پاسخ متناظر را از طریق طرح FFD نشان می‌دهد. به‌طورمعمول، در آزمایش‌های طراحی شده از تحلیل واریانس^۲ در تجزیه و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی استفاده می‌شود که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است. اهمیت آماری مدل و ترم‌های آن، با استفاده از P-value (که مرتبط با F-value است) تعیین می‌شود که P-value های کوچک‌تر (F-value بزرگ‌تر) منجر به اهمیت آماری بیش‌تری می‌شوند [۲۲]. به‌طورمعمول متغیرهایی با P-value کم‌تر یا برابر ۰/۰۵ در مدل باقی می‌مانند. با توجه به نتایج، غلظت پتاسیم هیدروکسید (B) و P-value کم‌تری را ارائه می‌دهد که نشان می‌دهد مهم‌ترین عامل است. در جدول ۳، شاخص‌های آماری از جمله R^2 و ضریب تعیین تعدیل شده (R^2_{adj}) به‌طورمعمول به‌منظور اعتبارسنجی مدل ارائه شدند. مقدار $R^2 = ۹۴/۵۴$ نشان می‌دهد که تغییرات ۹۴ درصد پاسخ را می‌توان با مدل نهایی شرح داد، این بدان معنی است که مطابقت مناسبی میان مدل نهایی برازش داده شده و داده‌های آزمایشگاهی وجود دارد. R^2_{adj} معمولاً برابر یا کوچک‌تر از R^2 است.

آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی روی تیتانیم خالص بدون پوشش و دارای پوشش در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید انجام شده است. در آزمون‌های الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات میکرو اتولاب^۱ به روش سه الکترودی استفاده شد. سیم نقره در محلول اشباع نقره/کلرید نقره (Ag/AgCl) به‌عنوان الکتروود مرجع و میله پلاتینی به‌عنوان الکتروود کمکی و نمونه‌های مورد آزمایش به‌عنوان الکتروود کاری مورد استفاده قرار گرفتند. ابتدا نمونه‌ها برای رسیدن به حالت پایدار تحت شرایط پتانسیل مدارباز به مدت ۲ ساعت در محلول خوردگی قرار داده شدند. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه طول موج ± ۱۰ میلی‌ولت انجام شد.

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش، از طرح ۳-۲^۶ برای مشخص کردن متغیرهای مؤثر بر رفتار خوردگی پوشش‌ها استفاده شد. جدول ۲

جدول ۲- طراحی آزمایش به روش FFD به همراه پاسخ آن‌ها

کد	A	B	C	D	E	F	مقاومت به خوردگی
N1	-۱	-۱	+	+	-۱	-۱	۰/۳۲
N2	+	+	-۱	+	-۱	-۱	۳/۲۱
N3	+	-۱	-۱	-۱	-۱	+	۰/۲
N4	+	+	+	+	+	+	۱/۷۲
N5	-۱	+	+	-۱	-۱	+	۳/۷۳
N6	-۱	+	-۱	-۱	+	-۱	۰/۳۶
N7	-۱	-۱	-۱	+	+	+	۱/۲۸
N8	+	-۱	+	-۱	+	-۱	۰/۲۴

1 - Autolab

2 - Analysis of Variance (ANOVA)

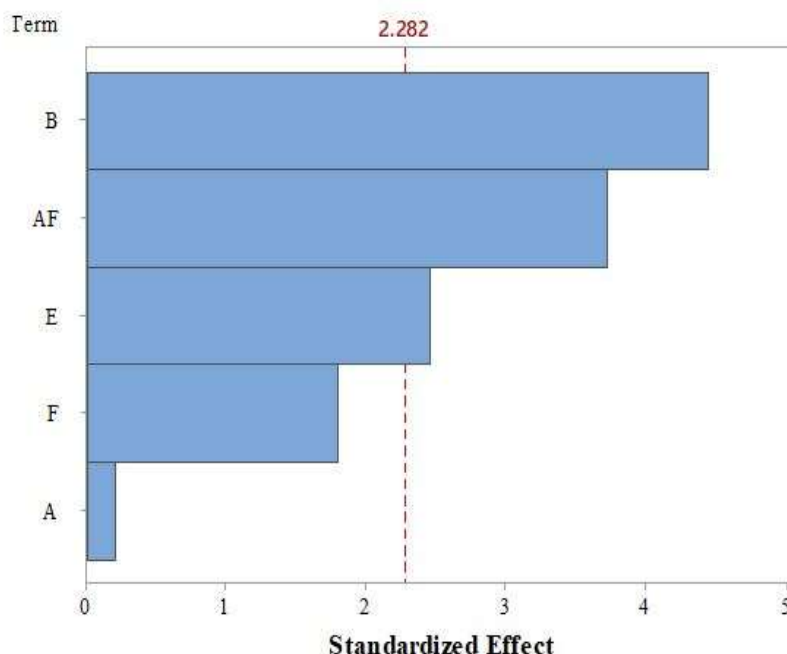
جدول ۳- نتایج تحلیل واریانس

پارامترها	درجه آزادی	F-value	P-value
A	۱	۰/۰۴	۰/۸۵۵
B	۱	۱۹/۷۱	۰/۰۴۷
E	۱	۶/۰۱	۰/۱۳۴
F	۱	۳/۱۹	۰/۲۱۶
AF	۱	۱۳/۹۱	۰/۰۶۵
$R^2 = ۹۵/۵۴$		$R^2(\text{adj}) = ۸۴/۴$	

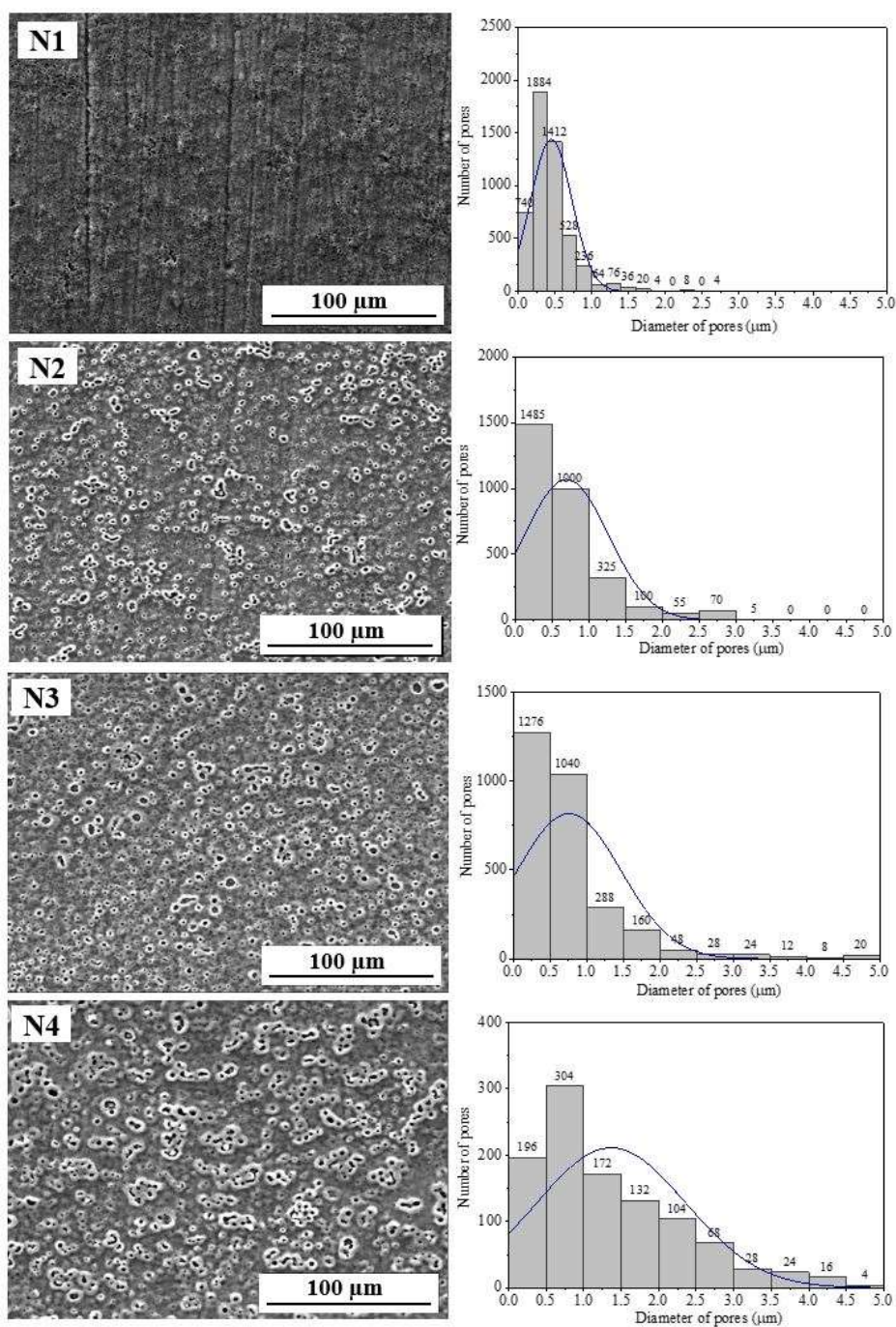
اهمیت متغیرها را می‌توان با استفاده از نمودار پارتو^۱ که در آن متغیرهای مورد بررسی بر اساس کاهش اثر بر پاسخ از بالا به پایین مرتب شده است را تفسیر کرد. شکل ۱ به‌وضوح نشان می‌دهد که غلظت پتاسیم هیدروکسید مهم‌ترین عامل در بهبود رفتار خوردگی پوشش‌های PEO است.

تصاویر FE-SEM از سطح نمونه‌های ایجادشده در متغیرهای مختلف فرآیند پوشش‌دهی در شکل ۲ نشان داده شده است. در سطح تمامی نمونه‌ها حفراتی دیده می‌شود که بر اثر ایجاد جرقه‌های پلاسمایی در حین فرآیند تولید می‌شوند. در واقع با رسیدن به ولتاژ شکست، عمل تخلیه‌ی الکتریکی صورت گرفته

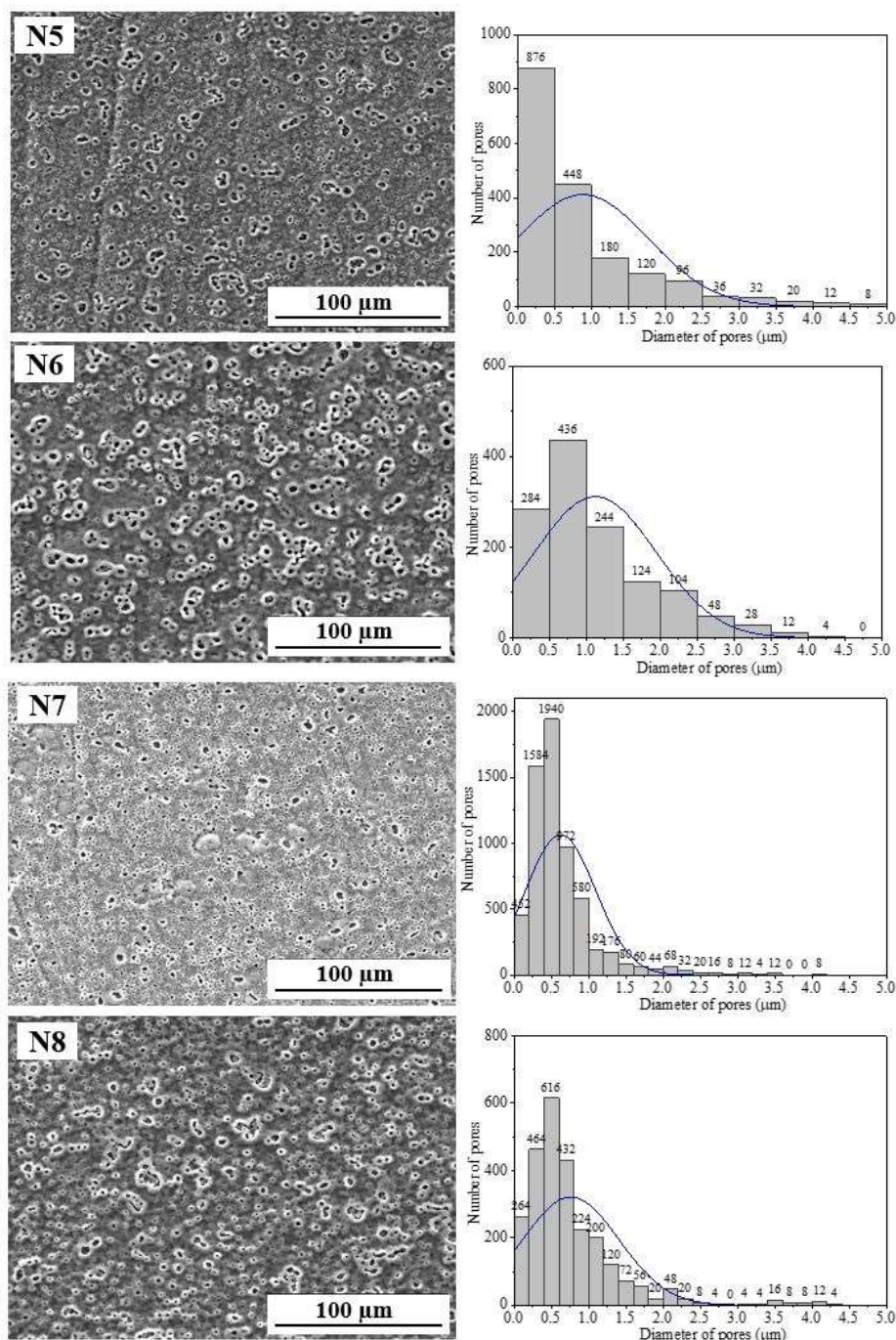
که منجر به شکل‌گیری دما و فشار موضعی بالا در کانال‌های تخلیه می‌شود. افزایش دما و فشار در کانال‌های تخلیه شرایط ذوب زیرلایه در ابعاد میکرومتری را فراهم می‌کند. سپس در اثر تماس با الکترولیت، این محصولات به‌سرعت سرد شده و در حال نشست روی دیواره‌ی داخلی کانال‌ها به‌صورت جامد در می‌آیند و در نتیجه کانال‌های تخلیه را پر می‌کنند. در حین این فرآیند به علت خروج گاز اکسیژن از این کانال‌ها، حرارت کم‌عمقی در سطح باقی می‌ماند [۲۵-۲۳]. با این حال، ساختار هر پوشش متفاوت از سایر پوشش‌ها بود که نشان‌دهنده تأثیر پارامترهای مختلف پوشش است.



شکل ۱- نمودار پارتو جهت مشخص کردن متغیرهای مؤثر.



شکل ۲- تصاویر FE-SEM از سطح پوشش‌های ایجادشده تحت متغیرهای فرایند PEO.

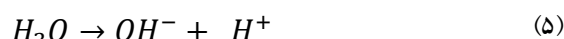
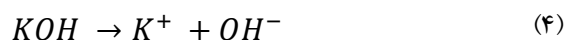
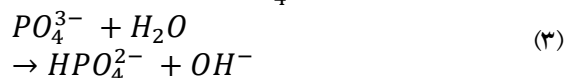
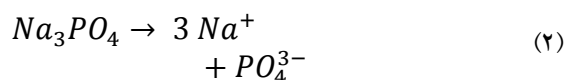


ادامه شکل ۲- تصاویر FE-SEM از سطح پوشش‌های ایجادشده تحت متغیرهای فرایند PEO.

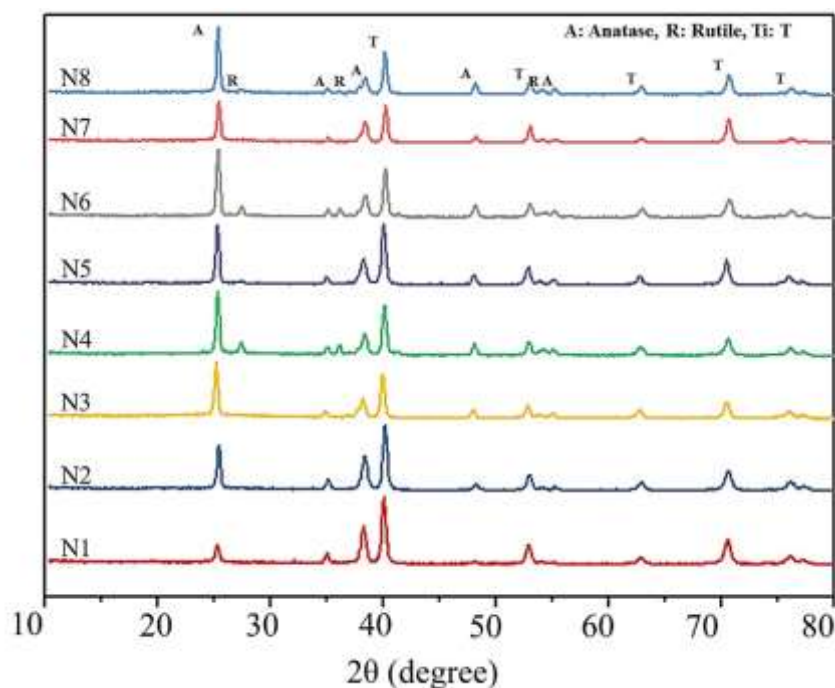
نتایج نشان داد که شدت پیک‌ها تحت تأثیر پارامترهای مختلف پوشش‌دهی است. واکنش‌های شیمیایی (در محیط پلاسما و دمای بالا) که حین فرآیند پوشش‌دهی تیتانیوم در تمامی الکترولیت‌های پوشش‌دهی به روش PEO رخ می‌دهند، به‌صورت زیر گزارش شده است [۲۶-۲۸]:

الگوی XRD از پوشش‌های ایجادشده در شرایط مختلف پوشش‌دهی در شکل ۳ نشان داده شده است. در الگوی XRD همه‌ی نمونه‌های پوشش داده شده، دو فاز آناتاز (کد مرجع: ۰۳۸۷-۰۰۲-۰۰)، روتایل (کد مرجع: ۰۱-۰۷۸-۱۵۱۰) و تیتانیوم به دلیل ماهیت متخلخل بودن پوشش‌ها مشاهده می‌شود.

و در صورت وجود حرارت به فاز روتایل تبدیل می شود [۳۰ و ۲۹]. درصد وزنی فاز آاناتاز و روتایل با استفاده از نرم افزار MAUD محاسبه شد و در جدول ۴ نشان داده شده است. درصد وزنی عناصر موجود در نمونه‌ها از طریق آنالیز طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتوایکس در یک مساحت مشخص از سطح نمونه بررسی و نتایج آن در جدول ۵ آورده شده است. نتایج نشان داد که عناصر اصلی پوشش‌ها Ti, O, P, و عناصر Na, K هستند که به‌طور یکنواخت روی پوشش توزیع شده‌اند. حضور عنصر P در ترکیبات عنصری پوشش‌ها به دلیل جذب یون‌های PO_4^{3-} طبق واکنش ۲، درون کانال‌های تخلیه است.



فاز روتایل با نقطه ذوب ۱۸۶۰ درجه سلسیوس در بسیاری از دماها و فشارها پایدار بوده اما فاز آاناتاز یک فاز شبه پایدار است



شکل ۳- الگوی XRD از نمونه‌های مختلف.

جدول ۴- ترکیب شیمیایی نمونه‌های مختلف با استفاده از روش ریتولد

نمونه	N8	N7	N6	N5	N4	N3	N2	N1
آاناتاز (درصد)	۸۹/۲	۹۷/۴	۹۱/۷	۹۹/۸	۹۶/۸	۹۸/۴	۹۹/۱	۹۷/۶
روتایل (درصد)	۱۰/۸	۲/۶	۸/۳	۰/۲	۲/۹	۷/۹	۰/۹	۳/۲

همچنین مقدار اندکی عنصر K در ترکیبات عنصری نمونه‌ها مشاهده می‌شود. کاتیون‌های K^+ در اثر یونیزه شدن نمک KOH در آب ایجاد می‌شوند؛ که به دلیل ایجاد میکروجرقه‌ها در محیط پلازما و وجود اختلاط در ترکیبات الکترولیت، ورود مقداری کمی از کاتیون‌های K^+ به درون کانال‌های تخلیه‌ای ایجادشده روی آند و قرارگیری این عنصر در ترکیبات عنصری پوشش‌های اکسیدی، دور از ذهن نیست.

نمودارهای حاصل از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۴ نشان داده شده است. در این نمودارها قسمت حقیقی امپدانس بر حسب قسمت موهومی آن در هر فرکانس پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید رسم شده است. نمودار نایکویست برای زیرلایه تیتانیومی شامل یک نیم‌حلقه خازنی در تمامی فرکانس‌های اعمالی است و این رفتار مربوط به تشکیل یک لایه اکسید روی سطح فلز است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمودار نایکویست (شکل ۴ (الف و ج)) پوشش‌ها یکسان است و پوشش‌ها شامل دو نیم‌حلقه خازنی هستند. نیم‌حلقه کوچک‌تر که در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود مربوط به مقاومت به خوردگی لایه خارجی متخلخل است که به دلیل وجود این تخلخل‌ها و مقاومت کم لایه خارجی این نیم‌حلقه کوچک است. در مقابل، نیم‌حلقه بزرگ‌تر مربوط به لایه داخلی فشرده ایجاد شده بین لایه متخلخل و زیرلایه تیتانیومی بوده و در فرکانس‌های پایین ظاهر می‌شود. بزرگ بودن این نیم‌حلقه

حاکی از مقاومت به خوردگی بالای این لایه نسبت به لایه خارجی و همچنین نسبت به لایه روین تشکیل شده روی سطح فلز است. همچنین مشخص است که قطر حلقه‌ها در منحنی‌های نایکویست مربوط به نمونه‌های دارای پوشش بیش‌تر از قطر حلقه منحنی نمونه بدون پوشش است. در واقع این موضوع نقش مؤثر فرایند PEO در بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه تیتانیومی را نشان می‌دهد. همچنین در بین نمونه‌های دارای پوشش نیز قطر حلقه منحنی مربوط به پوشش N5 بزرگ‌تر از قطر حلقه سایر پوشش‌ها است. شکل ۴ (ب و د) منحنی بد را در این شرایط نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در فرکانس‌های بالا رفتار خطی در منحنی وجود دارد که مقدار امپدانس در این قسمت معرف مقاومت محلول است [۳۱]. در فرکانس‌های پایین مقدار امپدانس نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی است.

برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه بدون پوشش و با پوشش مدار معادل پیشنهادی در شکل ۵ (الف و ب) ارائه شده است. لازم به ذکر است که برای برازش بهتر داده‌ها با مدار معادل به جای استفاده از المان خازن (C) از CPE که یک خازن غیرایده‌آل است، استفاده شده است. رابطه‌ی المان فاز ثابت به صورت زیر است [۳۲]:

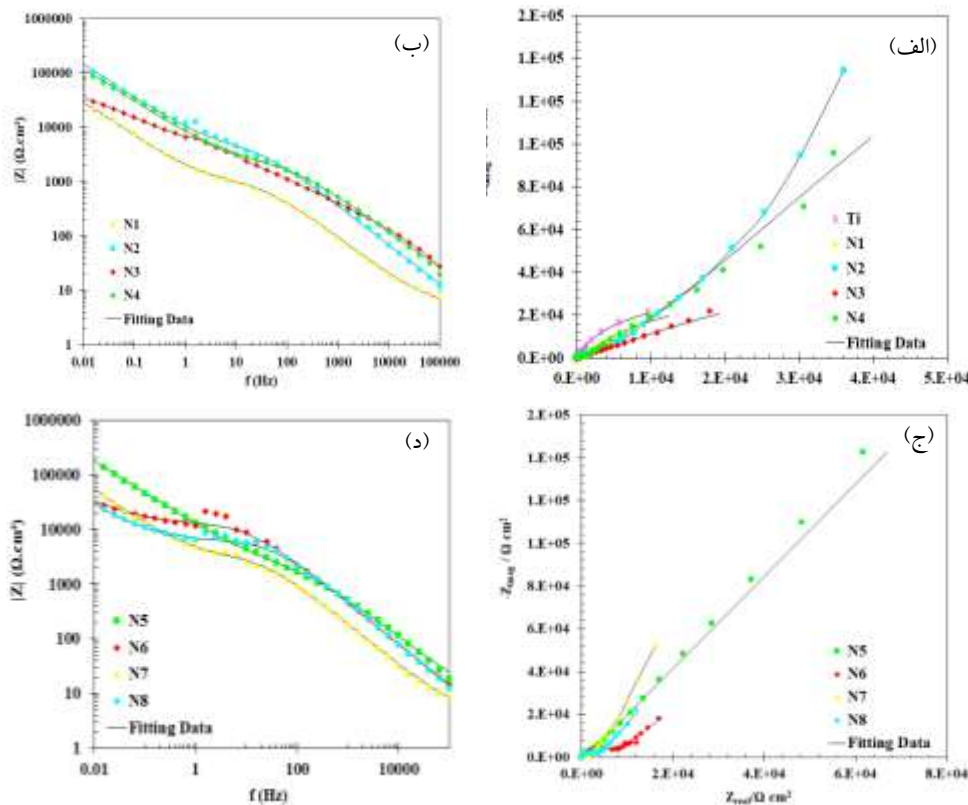
$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (7)$$

جدول ۵- نتایج حاصل از آزمون EDS

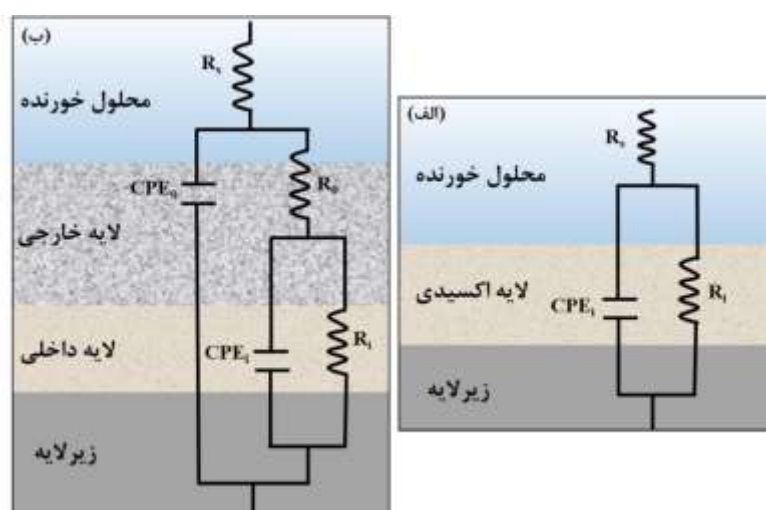
درصد اتمی								کد نمونه
N8	N7	N6	N5	N4	N3	N2	N1	
۶۰/۱۲	۵۸/۷۶	۵۸/۲	۵۷/۰۶	۵۹/۹۳	۵۹/۹۹	۵۸/۳	۵۷/۴۵	O
۱/۰۸	۰/۶۸	۲/۰۸	۱/۲۱	۱/۳۱	۰/۹۶	۱/۰۴	۰/۵۱	Na
۴/۵۱	۴/۱۸	۳/۰۷	۳/۰۳	۲/۷۵	۴/۹	۳/۶۵	۲/۹۳	P
۰/۱۲	۰/۲	۰/۴	۰/۲	۰/۱۶	۰/۱۹	۰/۱۱	۰/۱	k
۳۴/۱۷	۳۶/۱۸	۳۶/۲۵	۳۸/۵	۳۵/۸۵	۳۳/۹۵	۳۶/۹	۳۹/۰۱	Ti

۱ قرار دارد. اگر شاهد رفتار خازن ایده‌آل باشیم، مقدار n برابر ۱ خواهد شد، در حالی که در عمل این عدد بین ۰ و ۱ متغیر است.

در اینجا Y_0 ثابت CPE، Z واحد موهومی، ω فرکانس زاویه‌ای (rad/s) موج سینوسی که برابر $\omega = 2\pi f$ بوده و f فرکانس بر حسب Hz است و n توان تجربی است که در محدوده‌ی ۰ تا



شکل ۴- (الف و ج) نمودارهای نایکویست و (ب و د) بد نمونه‌های دارای پوشش و بدون پوشش.



شکل ۵- مدارمعادل پیشنهادی (الف) نمونه بدون پوشش و (ب) نمونه دارای پوشش.

لایه‌ی متخلخل خارجی دارای مقاومت کم‌تری نسبت به لایه‌ی فرآیند PEO است. این امر نشان می‌دهد که لایه داخلی پوشش‌ها به دلیل داشتن عیوب کم‌تر و ساختار متراکم‌تر نقش مهم‌تری در برابر عبور یون‌های مخرب ایفا می‌کند. نتایج نشان داد که نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به زیرلایه تیتانیوم مقاومت به خوردگی بیش‌تری دارد که از بین پوشش‌های مذکور نمونه N5 بالاترین مقاومت خوردگی (۳/۷۳ مگا اهم در سانتی متر مربع) را در بین نمونه‌ها نشان داد.

در مدار معادل مربوط به نمونه‌های دارای پوشش PEO, R_s مقاومت محلول بین سطح پوشش و الکتروود مرجع، R_i و CPE_i به ترتیب مربوط به مقاومت و عنصر فازی ثابت لایه فشرده داخلی و R_o و CPE_o به ترتیب مربوط به مقاومت و عنصر فازی ثابت لایه متخلخل خارجی هستند. مقادیر المان‌های حاصل از مدل‌سازی رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها در جدول ۶ ارائه شده است. متراکم داخلی است که علت آن به دلیل حضور جرقه‌ها در طی

جدول ۶- پارامترهای امپدانس به دست آمده از مدار معادل شکل ۵.

نمونه	$R_{outer} (k\Omega cm^2)$	$R_{inner} (M\Omega cm^2)$
زیرلایه	-	۰/۲۲
N1	۳/۳۴	۰/۳۲
N2	۲۰/۳۴	۳/۱۹
N3	۳/۵	۰/۲
N4	۱۴/۱۳	۱/۷۱
N5	۲۰/۹۵	۳/۷۱
N6	۳/۶۱	۰/۳۶
N7	۷/۷۳	۱/۲۸
N8	۲/۸۶	۰/۲۴

نتیجه گیری:

با استفاده از FFD، تأثیر متغیرهای فرایند PEO شامل غلظت سدیم فسفات و پتاسیم هیدروکسید، فرکانس، چرخه کار، چگالی جریان و زمان پوشش دهی بر رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده به روش PEO روی زیرلایه تیتانیوم خالص بررسی شد. خلاصه نتایج به صورت زیر است:

- ۱- آنالیز پراش پرتو ایکس حاکی از تشکیل ترکیبات سرامیکی اکسیدی مانند فازهای روتایل و آناتاز در پوشش‌های ایجاد شده، است.
- ۲- تصاویر FE-SEM نشان داد که تخلخل‌های ایجاد شده طی فرایند پوشش دهی متأثر از متغیرهای فرایند PEO است.
- ۳- تجزیه و تحلیل آنالیز واریانس نشان داد که غلظت پتاسیم هیدروکسید مؤثرترین متغیر در بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های PEO است. پوشش ایجاد شده در ۵ گرم بر لیتر سدیم فسفات، ۴ گرم بر لیتر پتاسیم هیدروکسید، چگالی جریان ۶ آمپر بر دسی متر مربع، چرخه کاری ۸۰ درصد، فرکانس ۱۰۰۰ هرتز و زمان ۱۰ دقیقه، بالاترین مقاومت به خوردگی را در بین نمونه‌های دیگر نشان می‌دهد، به طوری که مقاومت پلاریزاسیون پوشش مذکور بیش‌تر از زیرلایه تیتانیوم خالص است.

مراجع:

- [1] D. Mashtalyar, K. Nadaraia, A. Gnedenkov, I. Imshinetskiy, M. Piatkova, A. Pleshkova, E. Belov, V. Filonina, S. Suchkov, S. Sinebryukhov, S. Gnedenkov, Bioactive Coatings Formed on Titanium by Plasma Electrolytic Oxidation: Composition and Properties, *Materials*, Vol. 13, 2020, Pp. 4121.
- [2] S. Bahl, S. Das, S. Suwas, K. Chatterjee, Engineering the next-generation tin containing β titanium alloys with high strength and low modulus for orthopedic applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 78, 2018, Pp. 124–133.
- [3] X. Shen, L. Ping, L. Wang, C. Liu, J. Liu, Z. Deng, Improving the stability and bioactivity of micro-arc oxidized calcium phosphate/titania porous coatings by high energy shot peening pretreatment, *Ceramics International*, Vol. 46, 2020, Pp. 2041–2048.
- [4] C.L. Lee, T.S. Lin, C.H. Kuo, S.F. Hsieh, Y.C. Chen, S.F. Ou, J.H. Lin, C.H. Ma, Anti-fracture performance of micro-arc oxidation films on TiNiSi shape memory alloy after elongation, bending and shape recovery, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 359, 2019, Pp. 495–510.
- [5] L. Benea, N. Simionescu-Bogatu, Reactivity and corrosion behaviors of Ti6Al4V alloy implant biomaterial under metabolic perturbation conditions in physiological solutions, *Materials*, Vol. 14, 2021, Pp. 7404.
- [6] H. Hu, W. Xiao, J. Yuan, J. Shi, M. Chen, W. Shang, Preparations of TiO₂ film coated on foam nickel substrate by sol-gel processes and its photocatalytic activity for degradation of acetaldehyde, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 19, 2007, Pp. 80–85.
- [7] C.J. Tavares, S.M. Marques, L. Rebouta, S. Lanceros-Méndez, V. Sencadas, C.M. Costa, E. Alves, A.J. Fernandes, PVD-Grown photocatalytic TiO₂ thin films on PVDF substrates for sensors and actuators applications, *Thin Solid Films*, Vol. 517, 2008, Pp. 1161–1166.
- [8] H. Lee, S.H. Park, S.J. Kim, B.H. Kim, H.S. Yoon, J.S. Kim, S.C. Jung, The effect of combined processes for advanced oxidation of organic dye using CVD TiO₂ film photo-catalysts, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 74, 2012, Pp. 758–763.
- [9] M. Kitano, R. Mitsui, D.R. Eddy, Z.M.A. El-Bahy, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, Synthesis of Nanowire TiO₂ Thin Films by Hydrothermal Treatment and their Photoelectrochemical Properties, *Catalysis Letters*, Vol. 119, 2007, Pp. 217–221.
- [10] S. Aliasghari, P. Skeldon, G.E. Thompson, Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 316, 2014, Pp. 463–476.
- [11] A. Yerokhin, E.V. Parfenov, A. Matthews, In situ impedance spectroscopy of the plasma electrolytic oxidation process for deposition of Ca and P containing coatings on Ti, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 301, 2016, Pp. 54–62.
- [12] F. Simchen, M. Sieber, A. Kopp, T. Lampke, Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation-An Overview of the Process and Applications, *Coatings*, Vol. 10, 2020, Pp. 628.
- [13] 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, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 307, 2016, Pp. 1165–1182.
- [14] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, A. Baradaran, Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II, *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, Pp. 2416–2423.
- [15] S. Gowtham, T. Arunnellaiappan, N. Rameshbabu, An investigation on pulsed DC plasma electrolytic oxidation of Cp-Ti and its corrosion behaviour in simulated body fluid, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 301, 2016, Pp. 63–73.
- [16] Y. Cheng, X.Q. Wu, Z. Xue, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti6Al4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 217, 2013, Pp. 129–139.
- [17] Y. Vangolu, E. Arslan, Y. Totik, E. Demirci, A. Alsaran, Optimization of the coating parameters for micro-arc oxidation of Cp-Ti, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, 2010, Pp. 1764–1773.
- [18] M. Molaei, A. Fattah-alhosseini, M. Nouri, A. Nourian, Systematic optimization of corrosion, bioactivity, and biocompatibility behaviors of calcium-phosphate plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on titanium substrates, *Ceramics International*, Vol. 48, 2022, Pp. 6322–6337.

- [19] S. Petrović, S. Stojadinović, L. Rožić, N. Radić, B. Grbić, R. Vasilic, Process modelling and analysis of plasma electrolytic oxidation of titanium for TiO_2/WO_3 thin film photocatalysts by response surface methodology, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 269, 2015, Pp. 250–257.
- [20] S. Luo, Q. Wang, R. Ye, C.S. Ramachandran, Effects of electrolyte concentration on the microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation coatings on Ti6Al4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 375, 2019, Pp. 864–876.
- [21] B. Chakraborty, L.M. Collins, V.J. Strecher, S.A. Murphy, Developing multicomponent interventions using fractional factorial designs, *Statistics in Medicine*, Vol. 28, 2009, Pp. 2687–2708.
- [22] W.H. Chen, M. Carrera Uribe, E.E. Kwon, K.Y. Lin, Y.K. Park, L. Ding, L.H. Saw, A comprehensive review of thermoelectric generation optimization by statistical approach: Taguchi method, analysis of variance (ANOVA), and response surface methodology (RSM), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 169, 2022, Pp. 112917.
- [23] H. Fakhr Nabavi, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam, Morphology and corrosion resistance of hybrid plasma electrolytic oxidation on Cp-Ti, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 322, 2017, Pp. 59–69.
- [24] D. Teker Aydogan, F. Muhaffel, M. Menekse Kilic, O. Karabiyik Acar, G. Cempura, M. Baydogan, N.G. Karaguler, G. Torun Kose, A. Czyrska-Filemonowicz, H. Cimenoglu, Optimization of micro-arc oxidation electrolyte for fabrication of antibacterial coating on titanium, *Materials Technology*, Vol. 33, 2018, Pp. 119–126.
- [25] S. Wang, L. Zhou, C. Li, Z. Li, H. Li, Morphology and wear resistance of composite coatings formed on a TA2 substrate using hot-dip aluminising and micro-arc oxidation technologies, *Materials*, Vol. 12, 2019, Pp. 799.
- [26] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, M. Sandhyarani, V. Muthupandi, S. Subramanian, Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti, *Electrochimica Acta*, Vol. 105, 2013, Pp. 468–480.
- [27] M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, Visible photodecomposition of methylene blue over micro arc oxidized WO_3 -loaded TiO_2 nano-porous layers, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 382, 2010, Pp. 322–331.
- [28] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, 1999, Pp. 73–93.
- [29] J.S. Ma, M.C. Wen, C.H. Lu, Reaction mechanism and kinetics analysis of the phase transformation of TiO_2 from the anatase phase to the rutile phase, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 24, 2013, Pp. 2506–2512.
- [30] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, S. Sreekanth, A.C. Bose, V. Muthupandi, N.K. Babu, S. Subramanian, Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti, *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, Pp. 6853–6863.
- [31] J. Porcayo-Calderon, M. Casales-Diaz, L.M. Rivera-Grau, D.M. Ortega-Toledo, J.A. Ascencio-Gutierrez, L. Martinez-Gomez, Effect of the Diesel, Inhibitor, and CO_2 Additions on the Corrosion Performance of 1018 Carbon Steel in 3% NaCl Solution, *Journal of Chemistry*, Vol. 2014, 2014, Pp. 1–10.
- [32] P. Córdoba-Torres, T.J. Mesquita, O. Devos, B. Tribollet, V. Roche, R.P. Nogueira, On the intrinsic coupling between constant-phase element parameters α and Q in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, Vol. 72, 2012, Pp. 172–178.