

بررسی اثر درصد سیلیسیوم زیرلایه بر ریزساختار و ترکیب پوشش‌های

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم

هادی ابراهیمی‌فر

مسعود مشرفی‌فر، مرتضی زندرحیمی

گروه مهندسی مواد دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

امین حکیمی‌زاد

پردیس علم و فناوری دانشگاه یزد، شرکت یکتا مبدل پارس

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۵/۰۱ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۹/۱۷)

چکیده

استفاده از روشی سازگار با محیط‌زیست به نام اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) بر آلومینیوم و آلیاژهای آن برای ایجاد درجای پوششی با خواص مطلوب بسیار مورد توجه است. از جمله پارامترهای تأثیرگذار بر روند فرایند PEO و عملکرد پوشش‌های تهیه شده، ترکیب زیرلایه است. در این تحقیق، تأثیر افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه بر فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با جریان پالسی دو قطبی در یک حمام الکترولیتی پایه سیلیکاتی انجام شد. نتایج نشان داد سرعت افزایش ولتاژ مثبت با افزایش مقدار سیلیسیوم در حالت جریان ثابت کاهش می‌یابد و مقادیر ولتاژ مثبت با شروع اکسیداسیون به یکدیگر نزدیک می‌شوند. از میکروسکوپ الکترونی روشی برای ارزیابی مورفولوژی و ساختار پوشش و از آزمون تفرق اشعه ایکس، برای فازبندی استفاده شد. با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه از ۱ تا ۱۳ درصد وزنی، علاوه بر کاهش ضخامت و زبری پوشش‌ها، متوسط سرعت پوشش‌دهی نیز از ۱ به ۰/۴۳ میکرومتر بر دقیقه کاهش پیدا کرد. همچنین با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه مورفولوژی آتشفشانی بر مورفولوژی پنکیکی در رشد پوشش غالب شده و سطحی متخلخل با حفراتی پراکنده در ساختار آن مشاهده شد. نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس نشان داد که، پوشش‌ها عمدتاً حاوی مخلوط $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، SiO_2 ، مقدار کمی مولایت و برخی از فازهای آمورف بودند. واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، پوشش‌دهی، آلیاژ آلومینیوم-سیلیسیوم.

Investigating the Effect of Silicon Content on Microstructure and Properties of Electrolytic Oxidation Plasma on Aluminum-Silicon Alloys

Masoud Moshrefifar, Morteza Zandrahimi

Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Jomhoori Eslami Blvd., Kerman, Iran.

Hadi Ebrahimifar

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

Amin Hakimizad

Yekta Mobaddel Pars Co., Science and Technology Campus, Yazd University, Yazd 89158-18411, Iran.

(Received 23 July 2021, accepted 8 December 2021)

Abstract

The use of an environmentally friendly method called plasma electrolytic oxidation (PEO) on aluminum and its alloys to create a coating with desirable properties is very important. One of the parameters affecting of PEO process as well as the performance of the prepared coatings is the composition of the substrate. In this study, the effect of increasing the percentage silicon of substrate on the plasma electrolytic oxidation process with bipolar pulse current in a silicate-based electrolytic bath was investigated. The results showed that at constant current, the rate of increase of positive voltage decreases with increasing the amount of silicon and the values of positive voltage approach each other with the onset of oxidation. Scanning electron microscopy was used to evaluate the morphology and structure of the coating and X-ray diffraction test was used for phase detection. With increasing the percentage silicon of substrate from 1 to 13% by weight, in addition to reducing the thickness and roughness of the coatings, the average coating speed also decreased from 1 to 0.43 $\mu\text{m}/\text{min}$. As the Si content of the substrate increases, volcano-shaped morphology dominated over pancake morphology in the growth of the coating and a porous surface with scattered micro-pores in its structure was observed. The results showed coatings mainly containing mixtures of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، SiO_2 and a small amount of mullite and some amorphous phases.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation, Coating, Aluminum-Silicon alloy.

E-mail of Corresponding author: m.zandrahimi@uk.ac.ir.

مقدمه

گرفته، همچنین می‌تواند تحت تأثیر عناصر آلیاژی موجود در زیرلایه باشد که به طور غیر مستقیم در بعضی از مطالعات به صورت محدود و با انتخاب آلیاژهای آلومینیوم تجاری بررسی شده است [۲۵-۲۷]. با توجه به این حقیقت که آلیاژهای تجاری شامل دیگر عناصر آلیاژی می‌باشند، به آسانی نمی‌توان تأثیر یک عنصر آلیاژی معین را آشکار نمود. آلیاژهای ریختگی آلومینیوم-سیلیسیوم، آلیاژی بسیار کاربردی در صنایع مختلف از جمله صنایع حمل‌ونقل هستند. اختلاف قدرت اکسید شونده آلومینیوم و سیلیسیوم موجود در این آلیاژها، همچنین حضور مقدار زیادی عناصر آلیاژی منجر به تضعیف خواص خوردگی آن‌ها می‌گردد. مقالات مختلفی، تأثیر چندین عنصر نظیر Zn ، Mg ، Cu و Si را بر خصوصیات پوشش‌های PEO تشکیل شده روی آلیاژهای آلومینیوم تجاری توصیف کرده‌اند [۲۵-۲۸]. اکثر این مطالعات بر روی پوشش PEO آلیاژهای $Al-Si$ با محتوای سیلیسیوم کم متمرکز بوده‌اند [۲۵]. اگرچه اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی مقرون به صرفه‌تر است و به طور گسترده روی آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم با درصد سیلیسیوم کم اعمال می‌شود، شکل‌گیری لایه آندی همگن بر روی آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم با درصد سیلیسیوم بالا هنوز هم دشوار است [۸]. از آنجا که اکسید شدن فاز سیلیسیوم سخت است، به عنوان یک آخال در لایه آلومینای آندی عمل نموده [۲۵، ۲۹] و از تشکیل فیلم پیوسته و یکنواخت ممانعت کرده و در نتیجه منجر به کاهش عملکرد کل فیلم می‌شود [۴، ۸، ۳۰]. مطالعه حاضر به بررسی نقش سیلیسیوم اصلاح شده، به عنوان یک عنصر آلیاژی منفرد، در آلیاژهای دوتایی آلومینیوم-سیلیسیوم، برای ارزیابی عملکرد فرایند PEO متمرکز است و شامل تجزیه و تحلیل اثر سیلیسیوم بر تکامل ریز تخلیه‌ها در طی فرایند، روند رشد، مورفولوژی و ترکیب پوشش‌های حاصل می‌باشد.

آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا، ضریب انبساط حرارتی کم، هدایت حرارتی خوب، قابلیت ریخته‌گری عالی و ویژگی‌های مکانیکی، و هزینه کم (قیمت پایین) مورد استفاده در صنایع مختلف از جمله هوا فضا و ساخت خودرو هستند [۱]. [۲]. با این حال، سختی سطحی پایین و مقاومت کم در برابر خوردگی و سایش از عوامل محدود کننده در استفاده از آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم می‌باشد [۳، ۴]. در نتیجه، تلاش‌های گسترده‌ای در دهه‌های گذشته برای پرداختن به موارد فوق انجام شده است. مطالعاتی برای تهیه پوشش سرامیکی روی سطح آلیاژهای آلومینیوم توسط اسپری پلاسمای یا آندایزینگ انجام شده است [۵، ۶]. در سال‌های اخیر استفاده از روشی سازگار با محیط‌زیست به نام اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی^۱ یا اکسیداسیون میکروجرقه^۲ بر آلومینیوم و آلیاژهای آن مورد توجه قرار گرفته است [۷، ۸]. این فرایند به طور هم‌زمان ترکیبی از میکروسختی بالا، مقاومت به سایش، مقاومت به خوردگی، استحکام مکانیکی، چسبندگی به زیرلایه و خواص گرمایی را برای آلومینیوم و آلیاژهایش فراهم می‌کند که در کمتر فرایند پوشش‌دهی قابل دستیابی است [۹-۱۲]. گذشته از کاربردهای بالقوه برای صنایع خودرو، طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی برای عملیات PEO، مانند زیست پزشکی [۱۴]، هوا فضا [۱۵]، دریایی [۱۶] در نظر گرفته شده است فرایند PEO تحت تأثیر پارامترهای متعددی، نظیر پارامترهای الکترولیتی و الکتریکی [۲۳-۱۹]، دما [۷] و زمان اکسیداسیون [۲۴] است. این پارامترها نه تنها بر روند فرایند PEO، بلکه بر عملکرد پوشش‌های حاصل نیز تأثیر می‌گذارند. ویژگی‌های پوشش‌های PEO شکل

¹ Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)

² Micro Arc Oxidation (MAO)

مواد و روش تحقیق

آلیاژهای آلومینیوم- سیلیسیوم با درصدهای وزنی مختلف سیلیسیوم (۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ و ۱۳)، به عنوان زیرلایه‌ی فلزی مورد استفاده قرار گرفتند. برای تعیین ترکیب شیمیایی آلیاژهای Al-Si ریختگی، از روش اسپکترومتری نشری (کوانتومتری)، توسط دستگاه W.A.S ساخت کشور ژاپن، مدل FOUNDRY MASTER استفاده شد (جدول ۱). نمونه‌های دیسکی شکل با قطر ۲۰ میلی‌متر و ضخامت ۵ میلی‌متر برای انجام آزمون‌ها تهیه شدند. عملیات آماده‌سازی نمونه‌ها

با کاغذهای سنباده از جنس کاربید سیلیسیوم تا ۱۲۰۰ انجام شد. پس از آن، نمونه‌ها با آب مقطر شسته و به مدت ۳ دقیقه در استون با استفاده از حمام فراصوت، چربی‌زدایی شده و در نهایت در هوای گرم خشک شدند. این کار به منظور جلوگیری از تأثیر آلودگی سطحی احتمالی نمونه‌ها در آلوده کردن الکترولیت یا تأثیرات نامطلوب در پوشش نهایی انجام شد [۱۹]. لازم به ذکر است که نمونه‌ها بر حسب درصد سیلیسیوم زیرلایه به نام‌های S1، S3، ... و S13 کد گذاری شدند.

جدول ۱. درصد وزنی عناصر آلیاژی موجود در آلیاژهای ریخته‌گری شده به عنوان زیرلایه فرایند پوشش‌دهی

عناصر (درصد وزنی)								
کد نمونه	آلومینیوم م	سیلیسیوم	آهن	مس	منگنز	منیزیم	روی	کروم
S1	۹۸٫۶۲	۱٫۰۲	۰٫۱۳	۰٫۰۰۱	۰٫۰۴۱	۰٫۰۰۰۶	۰٫۰۰۰۶	۰٫۰۰۰۲
S3	۹۶٫۵۰	۲٫۸۶	۰٫۲۳	۰٫۰۲۳	۰٫۰۱۷	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۰۷	۰٫۰۰۰۸
S5	۹۴٫۴۲	۴٫۷۴	۰٫۲۶	۰٫۰۳۴	۰٫۲۹	۰٫۰۰۰۲	۰٫۰۰۱۱	۰٫۰۰۰۵
S7	۹۲٫۲۰	۶٫۶۸	۰٫۳۶	۰٫۰۵۸	۰٫۴۲۶	۰٫۰۰۴۵	۰٫۰۰۱۷	۰٫۰۰۰۶
S9	۸۹٫۴۷	۹٫۱۱	۰٫۴۵	۰٫۰۷۵	۰٫۵۵۷	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۱۵	۰٫۰۰۰۷
S11	۸۷٫۳۷	۱۱٫۱	۰٫۵۵	۰٫۰۹۵	۰٫۶۸۷	۰٫۰۰۰۲	۰٫۰۰۲۳	۰٫۰۰۰۷
S13	۸۵٫۶۷	۱۲٫۸۷	۰٫۵۹	۰٫۰۹۶	۰٫۶۹۹	۰٫۰۰۰۲	۰٫۰۰۲۷	۰٫۰۰۰۷

الکتریکی محلول توسط پی‌اچ متر مولتی پارامتر دیجیتال LUTRON مدل YK-2001PHA اندازه‌گیری شدند. ترکیب، پی‌اچ و هدایت الکتریکی محلول در جدول ۲ آورده شده است.

در این پژوهش فرایند PEO در یک محفظه پوشش‌دهی با حجم تقریبی ۸۰ لیتر، در الکترولیت پایه سیلیکاتی انجام شد. هیدروکسید پتاسیم به منظور اصلاح هدایت الکتریکی و پی‌اچ محلول استفاده شد. پی‌اچ و هدایت

جدول ۲. ترکیب شیمیایی، پی‌اچ و هدایت الکتریکی محلول به کار رفته در فرایند پوشش‌دهی

هدایت الکتریکی (میلی زیمنس بر سانتیمتر مربع)	پی‌اچ	ترکیب شیمیایی
۱۸/۵	۱۲/۴۶	$10 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{ g l}^{-1} \text{ KOH}$

استفاده از یک منبع قدرت جریان مستقیم (با توانایی ارائه پتانسیل تا ۷۰۰ ولت و جریان تا ۳۰ آمپر) به همراه یک پالسر طراحی شده بر پایه IGBT^۱ با قابلیت تبدیل جریان مستقیم به پالسی تک و دوقطبی برای پوشش‌دهی

در فرایند پوشش‌دهی، نمونه‌های آلومینیومی آماده‌سازی شده نقش الکترود کاری را دارند و در مقابل، دو ورق فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم‌کربن نقش الکترود شمارنده را ایفا می‌کنند. دانسیته جریان آنودی ۱۰ آمپر بر دسی‌متر مربع و دانسیته جریان کاتدی ۸ آمپر بر دسی‌متر مربع با

¹ Isolated Gate Bipolar Transistor

زاویه تفرق (2θ) ۱۰-۸۰ با اندازه گام 0.05 درجه و زمان بر گام ۳ ثانیه با زاویه برشی پرتو 10 درجه مورد بررسی قرار گرفت. از نرم‌افزار X'pert Highscore plus با استفاده از پایگاه داده PDF2 جهت تحلیل الگوهای اشعه ایکس و فازبندی استفاده گردید.

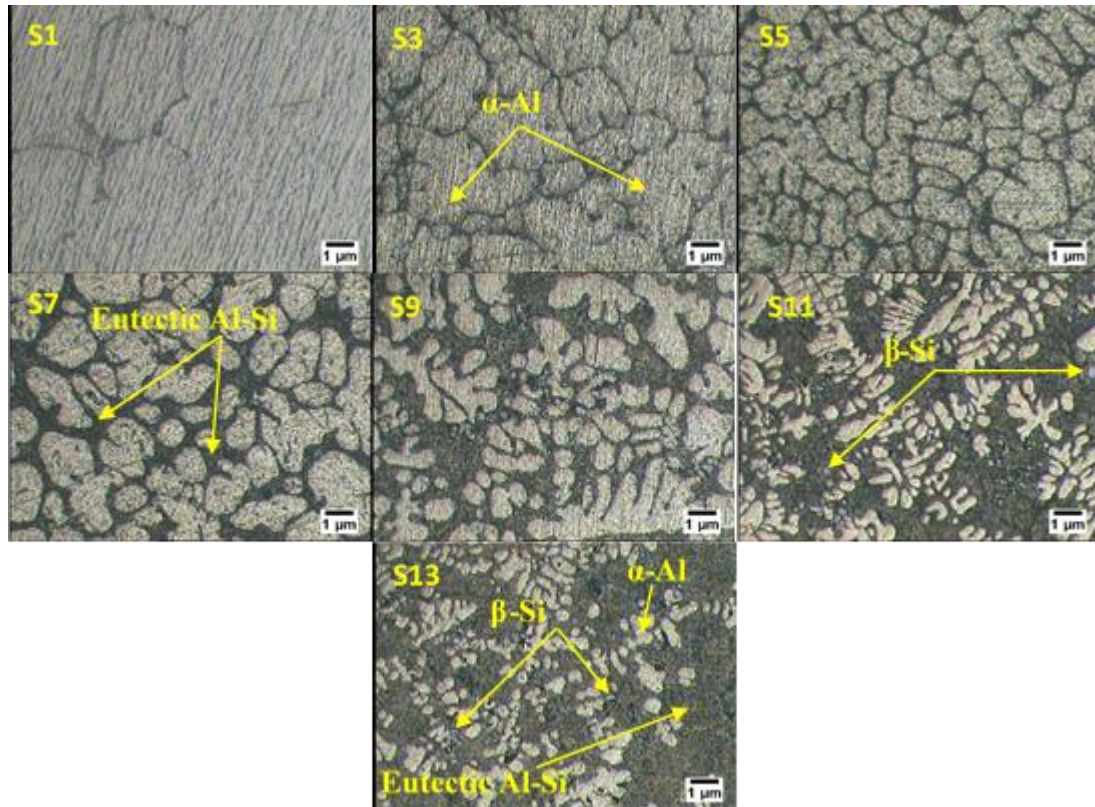
نتایج و بحث

بررسی ریزساختار زیرلایه‌ها

مورفولوژی آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم با درصد سیلیسیوم متفاوت در شکل ۱ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم، متشکل از فاز α -Al، سیلیسیوم اولیه و فاز یوتکتیک $(\alpha+\square)$ با یک توزیع بین‌دندریتی می‌باشند. به وضوح نشان داده شده است که با افزایش درصد سیلیسیوم، فازهای ظریف یوتکتیک $(\alpha+\square)$ به صورت همگن در زمینه توزیع می‌شوند. از آنجا که حلالیت عنصر سیلیسیوم در فاز جامد α -Al، 1.65% می‌باشد، بنابراین در مقادیر بالاتر، سیلیسیوم به شکل ساختار یوتکتیکی در مرزدهانه‌های فاز α -Al رسوب می‌کند و فاز درشت α -Al با لبه‌های نامنظم توسط فاز یوتکتیک $(\alpha+\square)$ جدا می‌شود [۳۱]. در همین حال، با افزایش درصد سیلیسیوم، فاز α -Al به طور واضح کاهش یافته و فاز یوتکتیک بطور قابل توجهی بیشتر می‌شود. اکثر سیلیسیوم‌های ریز، توسط فاز یوتکتیک نسبتاً بزرگتر احاطه شده و ساختار آلیاژ آلومینیوم-سیلیسیوم بطور قابل توجهی تغییر می‌کند و مقدار سیلیسیوم یوتکتیک، حتی سیلیسیوم اولیه نیز به تدریج افزایش می‌یابد.

نمونه‌ها به کار گرفته شد. نمونه‌ها با استفاده از شکل موج دوقطبی با نسبت جریان آندی به کاتدی $1/25$ و در فرکانس 1 کیلوهرتز پوشش داده شدند. زمان 30 دقیقه برای پوشش‌دهی تمام نمونه‌ها اعمال و سامانه کنترل کننده دما، با اتصال غیر مستقیم به یک سرد کننده کمپرسوری رفت و برگشتی صنعتی حرارت را دفع و الکترولیت را در محدوده دمایی 25 ± 2 سانتی‌گراد ثابت نگه داشت. سرانجام، نمونه‌های پوشش‌دهی شده با آب مقطر شسته و در هوای گرم خشک شدند. ریزساختار نمونه‌های ریختگی ابتدا با استفاده از میکروسکوپ نوری (Olympus GX51) مورد ارزیابی قرار گرفت. در ادامه نیز ریزساختار، مورفولوژی سطح و ترکیب شیمیایی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل FEI ESEM QUANTA 200) مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی (EDAX EDS Silicon Drift 2017) مورد بررسی قرار گرفت. قبل از بررسی‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی، پوشش‌های حاصل با یک لایه نازک از طلا پوشیده شدند. ضخامت پوشش‌های حاصل توسط دستگاه ضخامت‌سنج پرتابل جریان گردابی (مدل CEM DT-156) و توپوگرافی و زبری سطح آن‌ها توسط رویه‌نگار لیزر سطح (مدل LPM-D1) اندازه‌گیری و مورد ارزیابی قرار گرفتند. ترکیب فازهای تشکیل‌دهنده پوشش و خصوصیات کریستالوگرافی آن‌ها توسط آزمون پراش پرتو ایکس گریزینگ^۱ بررسی گردید. برای انجام آنالیز XRD از دستگاه تفرق‌سنج اشعه ایکس (GIXRD, model ASEWARE AW-XDM300) با استفاده از تابش $K\alpha$ تولید شده از فیلامنت مسی با طول‌موج تابش $\lambda = 0.15406$ نانومتر در پتانسیل 40 کیلوولت و جریان 30 میلی‌آمپر در محدوده

¹ Grazing Angle X-Ray Diffraction (GAXRD)



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ نوری از ساختار آلیاژهای آلومینیوم با درصد‌های متفاوت سیلیسیوم زیرلایه.

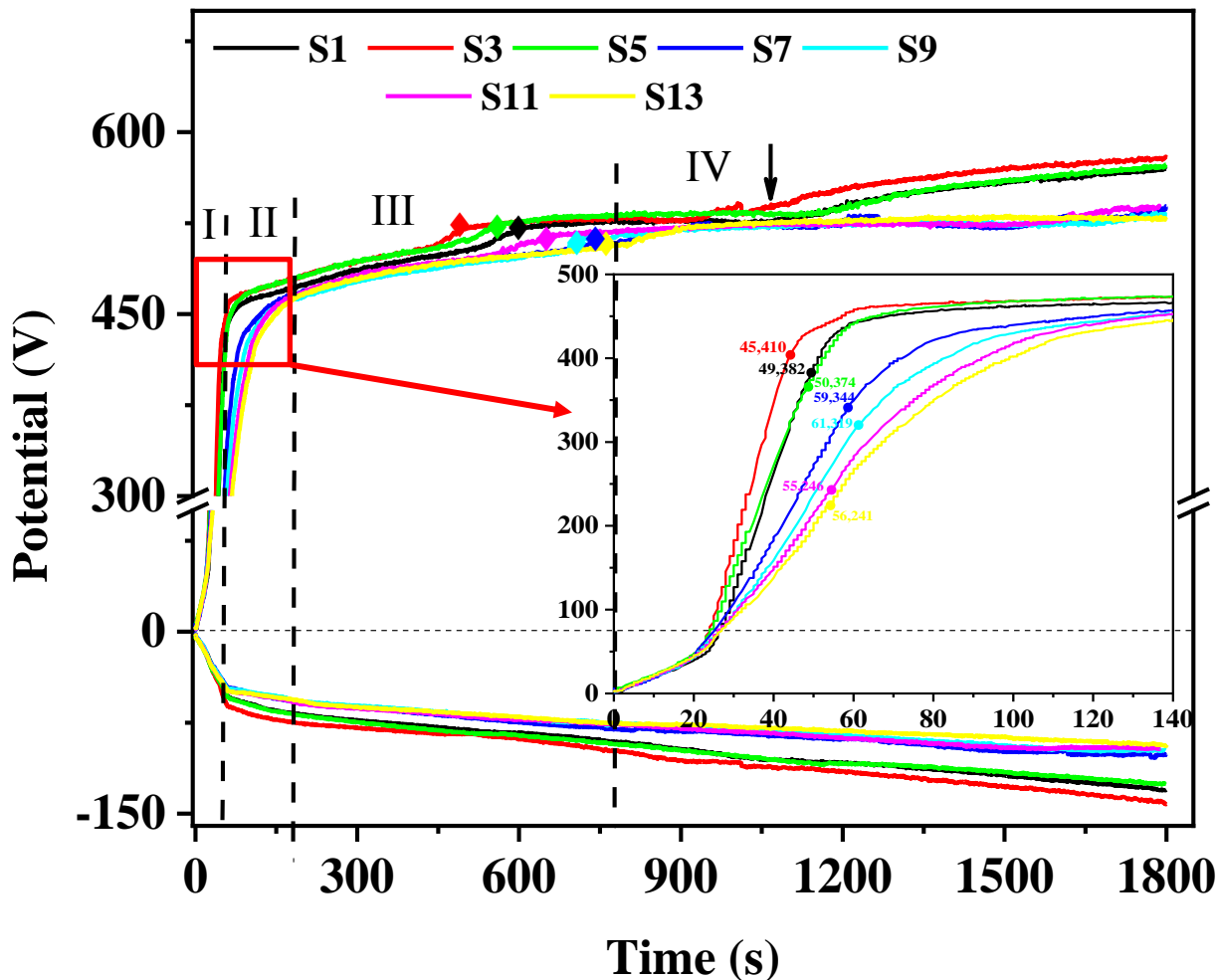
پاسخ ولتاژ- زمان در طی فرایند

شکل ۲ تغییرات ولتاژ برحسب زمان در حین پوشش-دهی آلیاژهای آلومینیوم با درصد‌های مختلف سیلیسیوم را نشان می‌دهد. براساس شکل ۲ چهار مرحله تخلیه متوالی را می‌توان در نمودارهای ولتاژ کاتدی و آنودی برحسب زمان تشخیص داد. در مرحله I، با افزایش دانسیته جریان در طول زمان ولتاژ آنودی و کاتدی به صورت خطی با سرعت زیاد افزایش می‌یابد. در این مرحله شکست دی‌الکتریک رخ می‌دهد. با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه، امکان و میزان تشکیل اکسید سیلیسیوم افزایش می‌یابد. تشکیل ترکیب اکسیدی SiO_2 و افزایش مشارکت اکسید سیلیسیوم به صورت کریستالی و آمورف در پوشش، ثابت دی‌الکتریک پوشش را کاهش می‌دهد که منجر به کاهش مقاومت پوشش می‌شود، بنابراین ولتاژ شکست دی‌الکتریک کاهش می‌یابد. [۳۲].

همچنین نرخ افزایش ولتاژ کاتدی در این مرحله به درصد سیلیسیوم زیرلایه وابسته است که با افزایش آن شیب نمودارها کاهش می‌یابد. این مرحله به طور عمده شامل تشکیل سریع الکتروشیمیایی یک فیلم اکسیدی عایق اولیه، آزادسازی هیدروژن در حفرات، جذب و مشارکت آنیون‌ها و کاتیون‌ها است [۳۳، ۳۴]. در مرحله II، ولتاژ به آرامی افزایش می‌یابد. در این مرحله تخلیه‌های درخشان سفید رنگی به طور یکنواخت سطح نمونه را رویش می‌کنند، که در توافق با دیگر مراجع است [۲۴، ۲۵، ۳۵]. ولتاژ کاتدی از مرحله I به بعد علاوه بر آزادسازی هیدروژن و جذب کاتیون‌ها صرف ترمیم و سیل شدن حفرات و فراهم کردن شرایط جرقه-زنی در نواحی دیگری از پوشش می‌شود. با آزادسازی گاز هیدروژن، انتقال الکترون‌ها از طریق لایه اکسیدی تسهیل می‌شود و پی‌اچ نزدیک سطح نمونه‌ها ناشی از قلیایی شدن موضعی افزایش می‌یابد، که این امر تشکیل

حادث شدن پدیده‌های بیان‌شده در کانال‌های تخلیه شرایط ترمیم و مسدود شدن میکروخفرات را به‌طور مؤثر در طی فرایند PEO با شکل‌موج‌های دوقطبی فراهم می‌کنند.

ترکیبات پیچیده هیدروکسید آلومینیوم را تشویق می‌کند. از طرف دیگر، هیدروژن‌های گیر افتاده در کانال‌های تخلیه، دمای پلاسما را افزایش می‌دهند و تبدیل ترکیبات پیچیده هیدروکسیدی آلومینیوم را به اکسیدها و هیدروکسیدها در کانال‌ها تسهیل می‌کنند [۳۴، ۳۶-۳۸].



شکل ۲. نمودار پاسخ ولتاژ-زمان نمونه‌های پوشش‌داده شده با درصد‌های مختلف سیلیسیوم زیرلایه در الکترولیت سیلیکاتی.

نمودار وارد مرحله اکسیداسیون قوسی می‌شود [۴۰]. با افزایش درصد سیلیسیوم تا ۳ درصد وزنی میزان ولتاژ بحرانی افزایش و سپس کاهش می‌یابد و شکست ناشی از آن در زمان‌های طولانی‌تر رخ می‌دهد. بطورکلی با افزایش میزان اکسید سیلیسیوم در پوشش زمان رسیدن به میزان ولتاژ بحرانی افزایش می‌یابد و زمان طولانی‌تر برای تخلیه‌های نارنجی رنگ فراهم می‌شود. لذا تغییر ترکیب

در مرحله III، ولتاژ آندی با ادامه فرایند به آرامی افزایش می‌یابد و سبب تشکیل میکروتخلیه‌های زرد رنگ می‌شود. به این مرحله، مرحله اکسیداسیون ریز قوس (Microarc oxidation) می‌گویند [۳۹]. در نمودارها برای انتقال از مرحله III به مرحله IV یک شکست مشاهده می‌شود. می‌توان این شکست را به ولتاژ بحرانی (Critical volatge) نسبت داد که پس از آن

بطور کلی انواع تخلیه برای پوشش‌های PEO تعریف شده است [۱۱]. تخلیه‌های نوع A و C که در اثر یونیزاسیون حباب‌های گازی در فصل مشترک اکسید/الکترولیت درون حفرات و ترک‌های پوشش روی سطح پوشش‌ها ایجاد می‌شوند و باعث شکل‌گیری مورفولوژی دهانه آتش‌فشانی و کلوخه‌ای یا تجمعی در سطح پوشش می‌شوند [۴۴]. این در حالی است که تخلیه‌های نوع B در فصل مشترک پوشش/ زیرلایه به دلیل شکست دی الکتریک در یک میدان الکتریکی قوی رخ می‌دهند و سبب تشکیل کانال‌های عمیق مرتبط به زیرلایه و مورفولوژی پنکیکی بر سطح پوشش می‌شوند [۴۵].

این مورفولوژی در اثر ایجاد کانال تخلیه ناشی از شکست پوشش، پاشیده شدن مذاب به بیرون از کانال و انجماد محصولات اکسیدی در فصل مشترک پوشش/الکترولیت و رسوب در اطراف حفرات حاصل می‌شود. هریک از این کانال‌های تخلیه و پنکیک‌های ایجاد شده روی سطح نشان‌دهنده رخداد پلاσμα و قطع آن است.

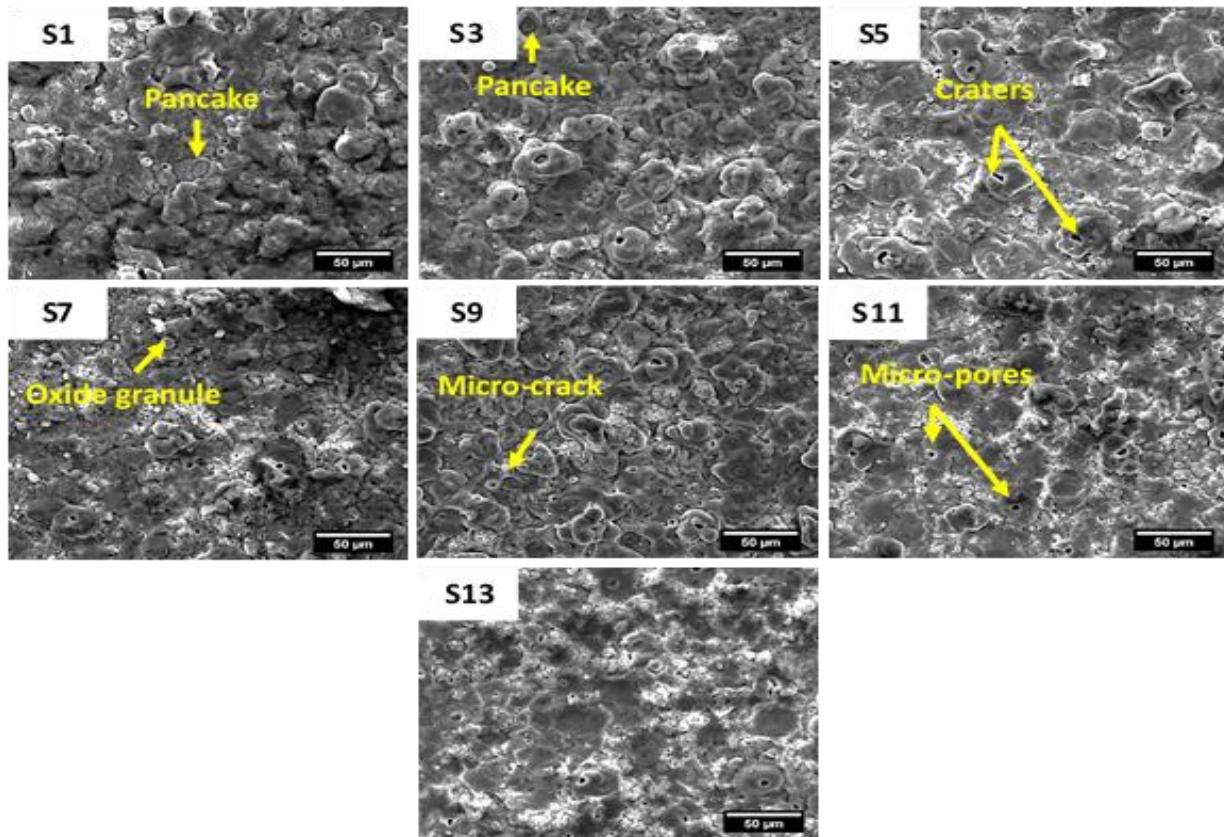
در پوشش‌های تشکیل شده حفراتی با اندازه‌های مختلف توسط تخلیه پلاσμα روی $\alpha\text{-Al}$ ، یوتکتیک ($\alpha+\square$) و سیلیسیوم اولیه تشکیل و توزیع شده است. اندازه حفرات در فاز $\alpha\text{-Al}$ بسیار بزرگ‌تر از فاز یوتکتیک است [۲۵]، میزان انرژی آزاد مورد نیاز برای اکسیداسیون آلومینیوم کمتر از سیلیسیوم است و نرخ انجام واکنش اکسیداسیون برای بخش غنی از آلومینیوم سریعتر است، بنابراین با کاهش درصد سیلیسیوم زیرلایه امکان تشکیل

پوشش‌های ضخیم‌تری فراهم می‌گردد و با افزایش ضخامت، انرژی بیشتری برای عبور جریان از پوشش لازم است، بنابراین تخلیه‌های شدیدتری بر فاز $\alpha\text{-Al}$ صورت می‌گیرد.

شیمیایی پوشش، مورفولوژی و توپوگرافی پوشش می‌تواند ناشی از تغییر ولتاژ و نوع جرقه‌ها باشد. در مرحله IV تغییرات ولتاژ کمتر از مرحله III است و تقریباً به یک مقدار ثابت می‌رسد. اما در نمودار ولتاژ آندی نمونه‌های S1, S3 و S5 یک افزایش ناگهانی رخ می‌دهد (در شکل ۲ با فلش نمایش داده شده است) که نشان از شکست مجدد پوشش اکسیدی و امکان فراهم شدن شرایط رشد پوشش می‌باشد. همچنین با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه به بیش از ۵ درصد اختلاف ولتاژ کاتدی نهایی نمونه‌ها بیشتر می‌شود. افزایش ولتاژ کاتدی سبب افزایش تخلیه‌های کاتدی و متعاقباً پدیده ورقه ورقه شدن پوشش می‌شود [۴۱]. با طولانی شدن زمان PEO، اندازه میکروکوس‌ها نیز افزایش و تعداد آنها کاهش می‌یابد. مطابق با شکل ۲، تغییر در ترکیب شیمیایی زیرلایه (تغییر درصد سیلیسیوم) می‌تواند نمودارهای پاسخ ولتاژ- زمان پوشش‌های تولیدی را تغییر دهد و بر نرخ رشد پوشش‌ها تأثیر بگذارد. کاهش ولتاژ شکست و نهایی را می‌توان به خاصیت اکسیدکنندگی SiO_3^{2-} نسبت داد. به علت ورود مقدار زیادی ترکیبات اکسید سیلیسیوم و آلومینیوم به درون پوشش، هدایت پوشش در مقایسه با پوشش‌های حاوی اکسید آلومینیوم Al_2O_3 افزایش می‌یابد و سبب کاهش ولتاژ نمونه در طول فرایند می‌شود. بنابراین جرقه‌ها از شدت کمتری برخوردار هستند که این امر می‌تواند سبب کاهش ضخامت و زبری پوشش‌ها شود.

مورفولوژی سطحی پوشش‌های PEO

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گرفته شده از سطح تمام پوشش‌ها با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج بررسی‌های مورفولوژی سطحی پوشش‌های PEO نشان می‌دهد که مورفولوژی متفاوت این پوشش‌ها ناشی از تخلیه‌های رخ داده روی سطح است [۲۲, ۴۲, ۴۳].

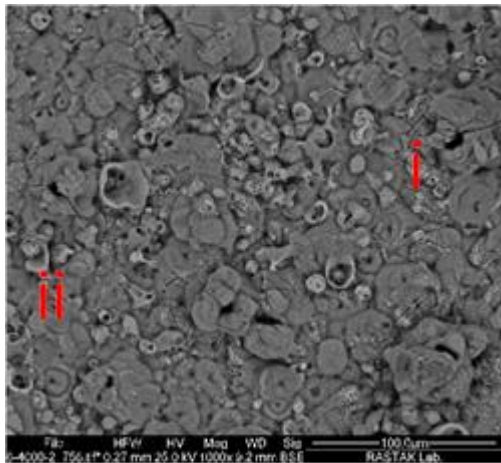


شکل ۳. مورفولوژی سطح پوشش‌های تولید شده در الکترولیت سیلیکاتی با درصد‌های مختلف سیلیسیوم زیرلایه.

آلیاژهای Al-Si به مقیاس زیر میکرون کاهش یافته است. لذا با افزایش فاز یوتکتیک، مورفولوژی ریزدانه‌تر و تا حدی متراکم‌تر را روی سطح می‌توان مشاهده کرد. انرژی تخلیه‌های حاصل شده بر سطح پوشش علاوه بر رشد پوشش، منجر به گرم شدن، ذوب و زینتر شدن سطح پوشش‌ها نیز می‌شوند [۲۵]. لذا برخی از محصولات واکنش‌های اکسیدی و زینتر شده به صورت گرانول‌های برجسته و بدون حفره، روی فازهای یوتکتیک ($\alpha + \beta$) تشکیل می‌شوند (چندین منطقه سفید در شکل ۴ الف). لذا گرانول‌های اکسیدی با ساختار نودولار به واسطه غنی بودن از سیلیسیوم بر مناطق یوتکتیکی بیشتر دیده می‌شود [۳۵]. تشکیل مناطق دهانه آتشفشانی و میکرو حفرات را می‌توان به دلیل خروج گازهای به دام افتاده و همچنین تشکیل تخلیه‌های قوی -

از طرفی استفاده از شکل موج دوقطبی باعث ایجاد چگالی جریان کاتدی و در نتیجه ضخامت و فشردگی بیشتر برای پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی می‌شود. این تخلیه‌های قوی با تعداد کم‌تر منجر به تشکیل حفرات بزرگ‌تر با تعداد کم‌تر روی سطح می‌شوند. همچنین در درصد‌های بالاتر سیلیسیوم زیرلایه به دلیل کاهش ولتاژ فرایند پوشش‌دهی و کاهش جرقه‌های شدید، متعاقباً ساختار پنکیکی کم‌تر رخ می‌دهد، در حالی که در نواحی اطراف حفرات مورفولوژی نودولار یا تجمع‌ی بیش‌تری قابل مشاهده است. لذا با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه مورفولوژی سطحی تا حدی تغییر نموده و ساختاری فوم مانند و تخلخل‌های سطحی به صورت دهانه‌های آتشفشان روی سطح ظاهر می‌شوند. در این مطالعه، اندازه اکثر سیلیسیوم‌های یوتکتیک در

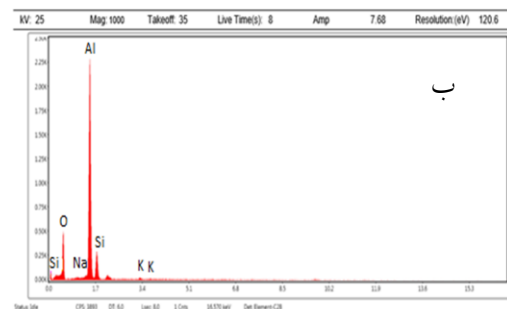
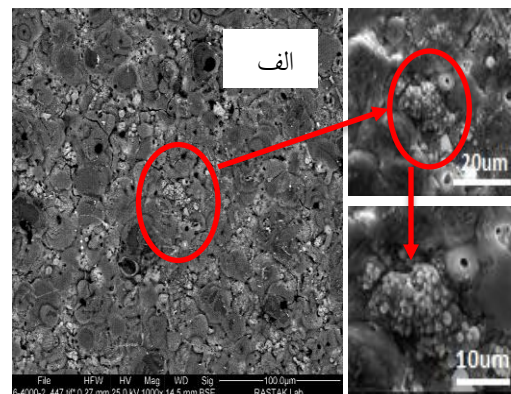
با توجه به شکل ۵ و نتایج ارائه شده در جدول شماره ۳ مشاهده می‌شود، درصد وزنی عنصر سیلیسیوم در نواحی با مورفولوژی تجمعی (i) که حاصل جرقه‌های نوع A و C هستند بیشتر می‌باشد. اما در نواحی با مورفولوژی پنکیکی (ii) میزان درصد وزنی آلومینیوم بیشتر است و این نشان از تشکیل تخلیه‌های نوع B در این نواحی و امکان دسترسی به زیرلایه است.



شکل ۵. مورفولوژی سطحی نمونه پوششی S1

هنگامی که آلومینای مذاب از کانال تخلیه خارج و در برخورد با کترولیت سرد، منجمد می‌شود، اجزای آنیونی مانند SiO_3^{2-} توسط مکانیزم الکتروفورسیس جذب کانال‌ها می‌شوند و ترکیبات مختلفی اطراف کانال‌های تخلیه ایجاد می‌کنند [۴۰]. اعتقاد بر این است که لبه‌های حوضچه‌های انجماد و مناطق دورتر از مرکز کانال حاوی فازهای سیلیس و آلومینوسیلیکات بیشتری نسبت به مناطق نزدیک به مرکز آن هستند. شکل ۶، این موضوع را به خوبی نمایش می‌دهد. براساس نقشه عنصری حاصل از طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس، شدت عنصر سیلیسیوم در مناطق دورتر از مرکز کانال‌های تخلیه شدید است و با نزدیک شدن به مراکز کانال‌های تخلیه شدت عنصر آلومینیوم افزایش می‌یابد.

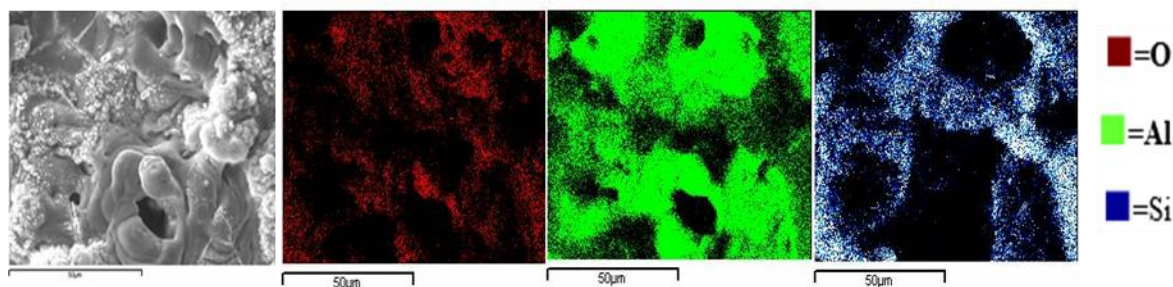
تر در برخی از نواحی سطح پوشش نسبت داد [۴۶]. میکروترک‌های موجود در پوشش از تنش‌های حرارتی ناشی از انجماد سریع اکسید مذاب در مواجه مداوم با الکترولیت سرد و اختلاف ضریب انبساط حرارتی زیرلایه و پوشش حادث می‌شوند [۱۸، ۴۷]. نتایج آنالیز عنصری^۵ انجام شده بر پوشش‌ها با درصدهای مختلف سیلیسیوم زیرلایه (شکل ۴ ب) نشان می‌دهد که در پوشش‌های رشد یافته در الکترولیت سیلیکاتی، عناصر اصلی تشکیل‌دهنده پوشش آلومینیوم، سیلیسیوم و اکسیژن می‌باشند که در این میان آلومینیوم بیشترین درصد وزنی را به خود اختصاص داده است. همچنین مقادیر اندکی کاتیون‌های Na^+ و K^+ نیز در ترکیب پوشش مشاهده می‌گردد که به واسطه جذب کاتیون‌ها در زمان کاتدی پوشش‌دهی می‌باشد.



شکل ۴. مورفولوژی سطح پوشش S1 با بزرگنمایی‌های مختلف، همراه با الگوی آنالیز عنصری طیف‌سنجی پراش انرژی انجام شده بر آن.

جدول ۳. ترکیب عنصری سطح پوشش S1

پوشش S1		عناصر سازنده (درصد اتمی)
ii	i	
۴۷,۷۷	۴۸,۶۱	O
۴۶,۶۷	۲۳,۲۹	Al
۴,۲۹	۲۴,۱۳	Si
۰,۸۷	۲,۶۱	Na
۰,۴	۱,۳۵	K



شکل ۶. نقشه عنصری از توزیع عناصر تشکیل دهنده پوشش S1.

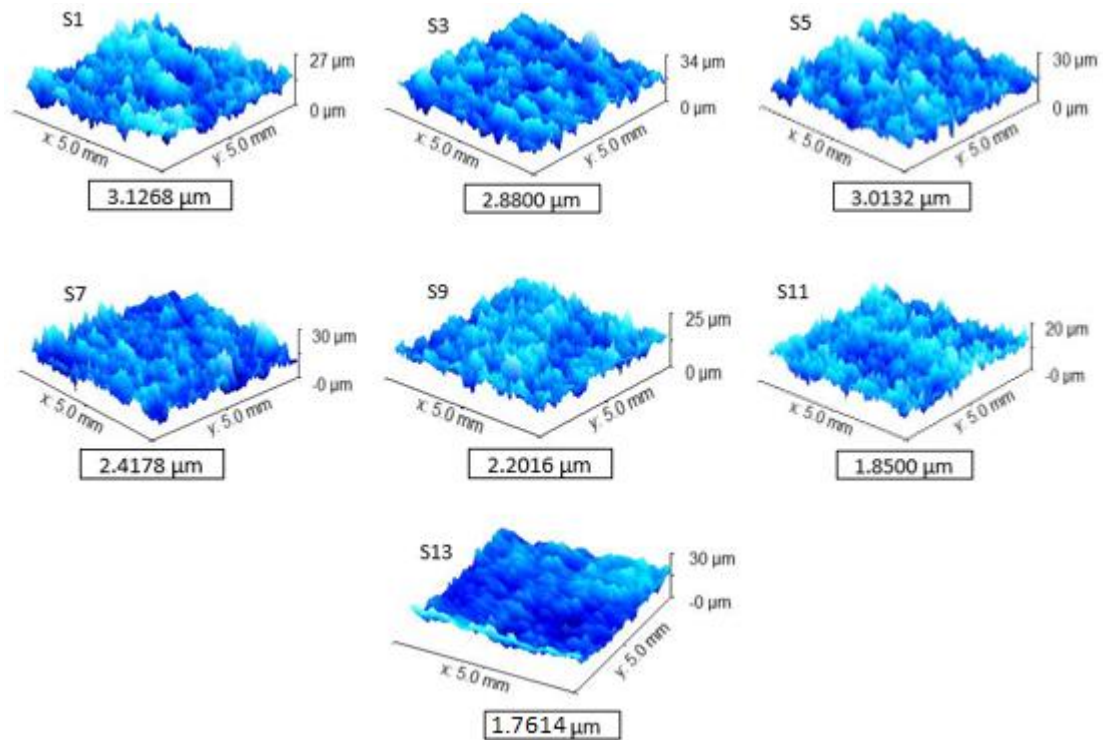
پدیده شکست و انحلال است [۴۹, ۴۸]. مطالعات پیرامون پوشش دهی به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی حاکی از آن است که پوشش‌های PEO دولایه می‌باشند، یک لایه بیرونی متخلخل و یک لایه درونی متراکم، که این دو لایه از همدیگر مجزا نیستند و ضخامت لایه متخلخل به مراتب بیشتر از لایه داخلی می‌باشد [۵۰].

همچنین، در تصاویر سطح مقطع پوشش‌ها شواهدی از میکرو حفرات و میکرو ترک‌ها وجود دارد که ناشی از انواع مختلفی از تخلیه‌ها و تنش‌های گرمایی است. شایع‌ترین نوع تخلیه در پوشش‌های تشکیل شده بر طبق تصاویر سطح مقطع که متشکل از تخلخل‌های ریز زیادی که به یکدیگر متصل نبوده و در وسط پوشش حضور دارند، تخلیه نوع D است. تخلیه‌های نوع D بر اساس مدل رشد پیشنهادی چنگ و همکارانش در تخلیه‌هایی

شکل ۷ پروفیل سه بعدی، توپوگرافی سطح پوشش‌ها که با استفاده از دستگاه روبه‌نگار سطح لیزری بدست آمده و مقادیر متوسط زبری را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار سیلیسیوم در زیرلایه آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم، زبری سطح کاهش می‌یابد. علت این امر مربوط به افزایش میزان فاز یوتکتیک با افزایش سیلیسیوم و کاهش جرقه‌های شدید است.

در شکل ۸، تصاویر سطح مقطع پوشش‌های تشکیل شده در درصد‌های مختلف سیلیسیوم آلیاژ زیرلایه در الکترولیت سیلیکاتی ارائه شده است. فصل مشترک زیرلایه/پوشش ظاهری موج گونه دارد که نتیجه انحلال زیرلایه در مرحله اولیه فرایند PEO است و پوشش را به بخش جدایی‌ناپذیر از زیرلایه تبدیل می‌کند. توزیع غیر یکنواخت تخلیه‌ها دلیل قابل قبولی برای ایجاد اختلاف ضخامت در سرتاسر پوشش است که ناشی از ضخیم شدن مداوم موضعی پوشش و متعاقباً حادث شدن

هستند که در فصل مشترک لایه داخلی و خارجی پوشش رخ می‌دهند [۴۴].



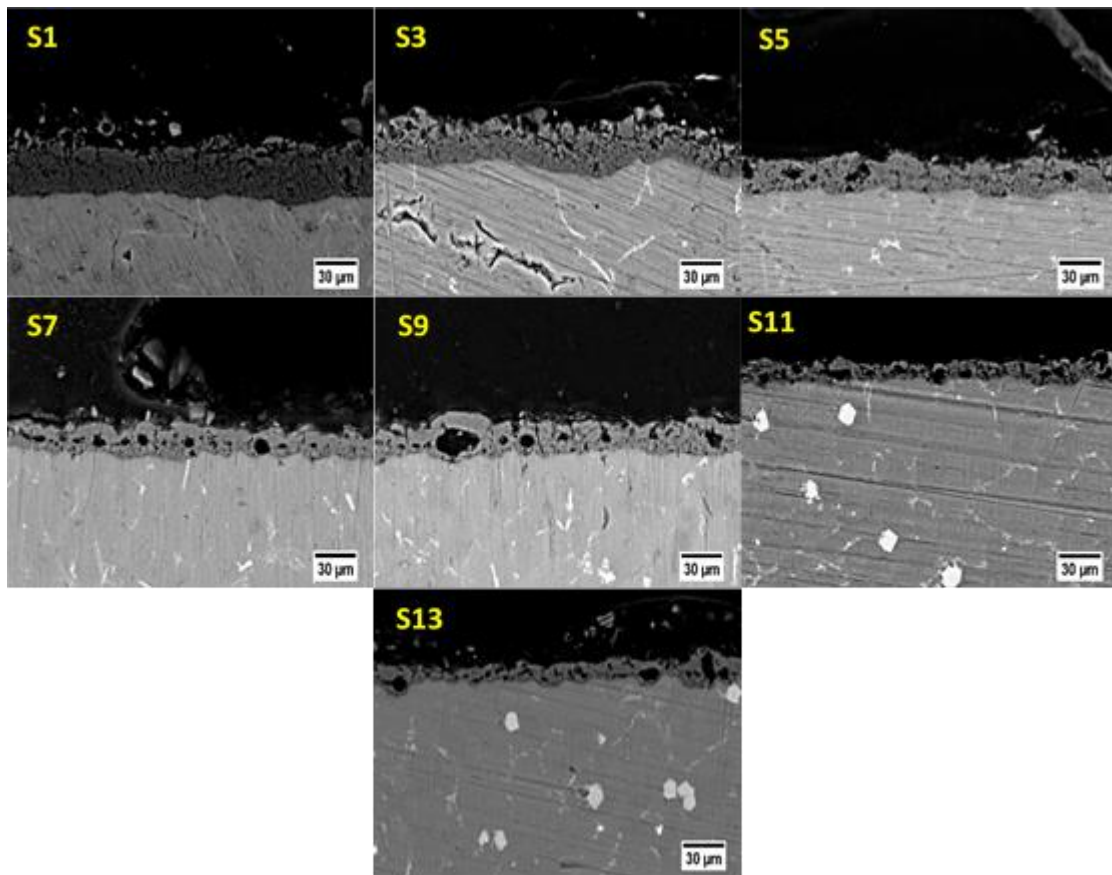
شکل ۷. توپوگرافی سطحی پوشش‌های ایجاد شده با درصد سیلیسیوم متفاوت زیرلایه.

آنالیز فازی پوشش‌های PEO

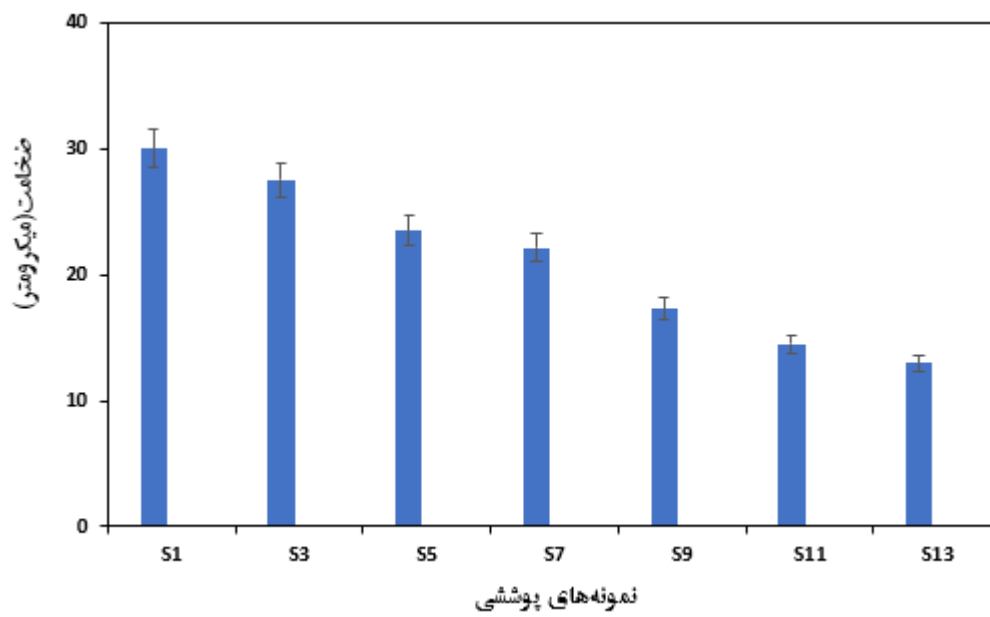
الگوی پراش اشعه ایکس به روش گریزینگ پوشش‌های تشکیل شده بر آلیاژها با درصدهای مختلف سیلیسیوم زیرلایه در الکترولیت سیلیکاتی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به الگوها، پیک‌های قوی مربوط به زیرلایه به صورت پیک‌های آلومینیوم فلزی و سیلیسیوم نمایان شده‌اند که شدت نسبی آن‌ها برای هر نمونه متفاوت است. معمولاً، ضخامت کم و تخلخل بالای پوشش‌ها در کنار ضریب جذب کم عناصر تشکیل دهنده پوشش برای اشعه ایکس (آلومینیوم، سیلیسیوم و اکسیژن) دلایل اصلی مشاهده پیک‌های زیرلایه با شدت بالا هستند [۵۱].

عدم اتصال این حفرات به یکدیگر و تشکیل نشدن نواره های حفره سبب حفظ استحکام پیوند بین لایه‌ای پوشش حاصل شده می‌شود. در پوشش‌های S1 تا S5 رد اثر تخلیه‌های نوع E و B که مورفولوژی پنکیکی را ایجاد می‌کنند دیده می‌شود [۴۴].

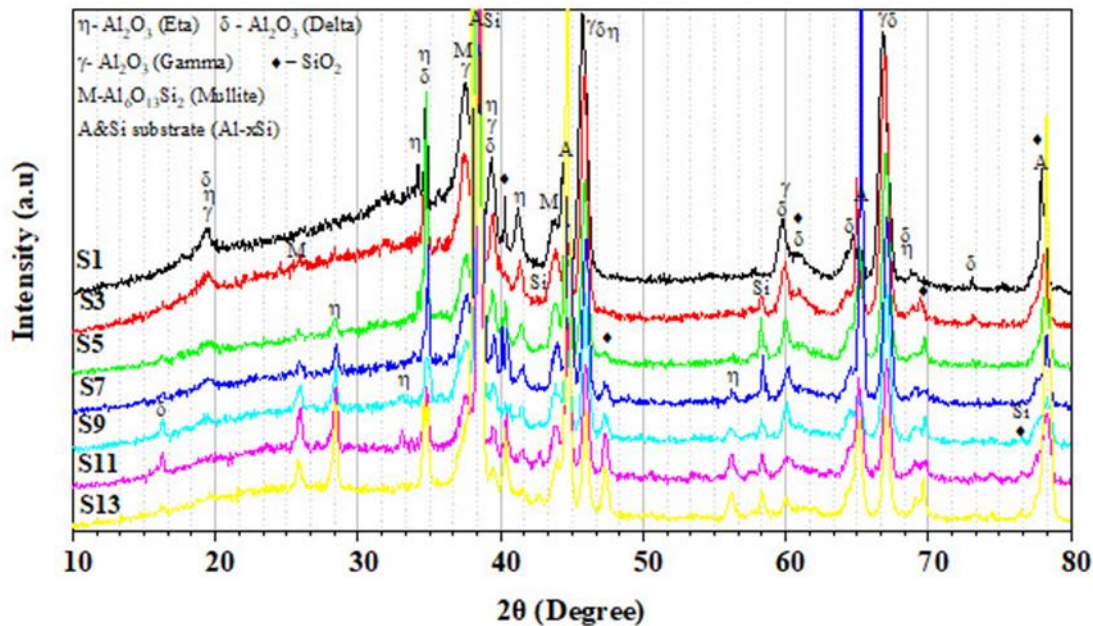
با افزایش درصد سیلیسیوم، متوسط ضخامت پوشش‌ها که در شکل ۹ ارائه شده‌اند تقریباً به صورت خطی از ۳۰ میکرون به ۱۳ میکرومتر کاهش پیدا می‌کند. حضور عنصر آلیاژی سیلیسیوم در زیرلایه میزان سطح مؤثر برای تشکیل محصولات ناشی از فرایندهای تبدیلی را کاهش می‌دهد، بنابراین سرعت رشد پوشش با افزایش میزان سیلیسیوم زیرلایه از ۱ به ۰/۴۳ میکرومتر بر دقیقه کاهش می‌یابد.



شکل ۸. تصاویر سطح مقطع پوشش‌های تشکیل شده در درصدهای مختلف سیلیسیوم آلیاژ زیرلایه.



شکل ۹. میانگین مقادیر ضخامت پوشش‌های تشکیل شده در درصدهای مختلف سیلیسیوم زیرلایه.



شکل ۱۰. الگوهای پراش اشعه ایکس پوشش‌های ایجاد شده بر نمونه‌هایی با درصدهای متفاوت سیلیسیوم زیرلایه.

می‌شوند. عدم حضور آلومینای آلفا در پوشش‌ها نشان می‌دهد که مقدار چگالی جریان اعمال شده برای حمایت از این تغییر فاز کافی نبوده است. تبدیل $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ نیازمند انرژی بالایی است که باید از طریق حرارت ناشی از تخلیه الکترولیتی پلازما تامین می‌شود. اگرچه در شکل موج‌های پالسی، بیشینه جریان در هر چرخه به اندازه کافی بالا است، اما چرخه‌ها در دوره زمانی بسیار کم (۱۰۰ میکروثانیه) اتفاق می‌افتند و اجازه نمی‌دهند تغییر فاز آلومینای گاما به آلفا طی فرایند PEO رخ دهد. علاوه بر کمبود انرژی تأمین شده توسط پلازما، عناصر زیرلایه نیز می‌توانند در جلوگیری از تبدیل آلومینای گاما به آلفا تأثیرگذار باشند. با این حال، تشکیل مولایت نیز به اندازه مشخصی انرژی احتیاج دارد که باید توسط تخلیه پلازما در طی فرایند PEO فراهم شود [۵۲]. طی فرایند PEO، آلومینای مذاب می‌تواند با آنیون‌هایی که در حمام الکترولیت است واکنش نشان دهد و به شکل فازهایی نظیر سیلیکات آلومینا یا مولایت [۷] در پوشش ظاهر شود. در این

در کنار پیک‌های مربوط به زیرلایه، پوشش‌ها عمدتاً حاوی فازهای دیگری نظیر آلومینای گاما ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ICDD PDF no.029-0063)، آلومینای ایتا ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ICDD PDF no.021-0010)، مولایت ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ICDD PDF no.004-0877)، سیلیس (Mullite, ICDD PDF no.002-1160) و صورت فازهای کریستالی و آمورف است. در طول فرایند PEO، انجماد سریع آلومینیوم مذاب، به تشکیل $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و آلومینای آمورف کمک می‌کند [۱۰، ۲۱، ۵۲]. شدت پیک فازهای اکسیدی شکل گرفته روی آلیاژهای Al-Si با افزایش مقدار سیلیسیوم زیرلایه ضعیف‌تر شده و به تدریج کاهش می‌یابد که دلیل این امر کاهش میزان سطح موثر آلومینیومی زیرلایه برای تشکیل ترکیبات اکسید آلومینیوم می‌باشد. همچنین با افزایش میزان سیلیسیوم زیرلایه میزان برآمدگی در محدوده $\theta = 20^\circ - 45^\circ$ که نشان‌دهنده وجود فاز آمورف است کاهش می‌یابد و ترکیبات سیلیسیوم‌دار با پیک‌های قوی‌تری ظاهر

۶- پوشش‌های PEO تشکیل شده بر آلیاژهای Al-Si عمدتاً حاوی مخلوط δ -Al₂O₃، η -Al₂O₃، γ -Al₂O₃ و مولایت و SiO₂ به صورت فازهای کریستالی و آمورف بود.

مراجع

1. Wang, Q., *Microstructural effects on the tensile and fracture behavior of aluminum casting alloys A356/357*. Metallurgical and materials Transactions A, 34(12)(2003)2887-2899.
2. Dahle, A., et al., *Eutectic modification and microstructure development in Al-Si Alloys*. Materials Science and Engineering: A, 413(2005) 243-248.
3. Dong, H., *Surface engineering of light alloys: aluminium, magnesium and titanium alloys*. International Heat Treatment and Surface Engineering, 4(2) (2010)57-57.
4. Dai, L., et al. *Anti-corrosion and wear properties of plasma electrolytic oxidation coating formed on high Si content Al alloy by sectionalized oxidation mode*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. (2017), IOP Publishing.
5. Revilla. R, et al., *Role of Si in the Anodizing Behavior of Al-Si Alloys: Additive Manufactured and Cast Al-Si10-Mg*. *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (9)(2018)532-541.
6. Picas. J. A., et al., *HVOF thermal sprayed coatings on aluminium alloys and aluminium matrix composites*. *Surface & Coatings Technology*, 200(2005) 1178-1181.
7. Raj, V. and M.M. Ali, *Formation of ceramic alumina nanocomposite coatings on aluminium for enhanced corrosion resistance*. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(12-13)(2009) 5341-5352.
8. Li, K., et al., *Effects of Si phase refinement on the plasma electrolytic*

تحقیق، ذرات سیلیسیوم در آلیاژهای Al-Si، ریز و ظریف بوده و به راحتی در مرحله آنادایز به SiO₂ اکسید شده و به تشکیل فاز آمورف کمک می‌کنند. همچنین می‌توانند در طول فرایند در دمای بالا، هنگام ذوب شدن، با Al₂O₃ مخلوط شده و به سیلیکات‌ها تبدیل گردند [۸].

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تأثیر سیلیسیوم بر روند رشد، مورفولوژی و ترکیب پوشش‌های PEO تشکیل شده بر آلیاژهای Al-Si ارزیابی شد. مهمترین نتیجه‌گیری‌های حاصل از این پژوهش را می‌توان به شرح زیر خلاصه کرد:

۱- سطح همه پوشش‌ها ذرات اکسید مذاب جامد، حفرات ریز، میکرو ترک‌ها، مورفولوژی پنکیکی و دهانه- آتشفشانی را نشان داد. ضمن این‌که نواحی روشن روی سطح نمونه‌های سیلیسیوم بالا عمدتاً از اکسیدهای سیلیسیوم تشکیل شده‌اند.

۲- ترکیب شیمیایی زیرلایه می‌تواند بر تغییرات نمودارهای پاسخ ولتاژ- زمان پوشش‌های تولیدی اثر بگذارد. سرعت صعود ولتاژ مثبت با افزایش مقدار سیلیسیوم کاهش یافت و اختلاف نسبتاً کمی بین مقادیر ولتاژ منفی وجود داشت، در نتیجه نرخ رشد پوشش‌های تشکیل شده با درصد‌های مختلف سیلیسیوم زیرلایه متفاوت بود.

۳- ضخامت لایه PEO با افزایش مقدار سیلیسیوم در آلیاژهای Al-Si کاهش یافت.

۴- زبری سطحی لایه PEO با افزایش مقدار سیلیسیوم در آلیاژهای Al-Si کاهش یافت.

۵- شدت عنصر سیلیسیوم در مناطق دورتر از مرکز کانال‌های تخلیه شدیدتر و با نزدیک شدن به مراکز کانال‌های تخلیه شدت عنصر آلومینیوم افزایش یافت.

17. Li, Y.H., Y. Zhao, and B.Y. Li. *Corrosion Resistance of Al₂O₃-ZrO₂ Composite Coating by Microarc Oxidation on 2A12 Aluminum Alloy*. in *Advanced Materials Research.*, Trans Tech Publ,(2011).
18. Hussein, R., et al., *A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy*. *Surface and Coatings Technology*, 215(2013) 421-430.
19. Jaspard-Mécuson, F., et al., *Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process*. *Surface and Coatings Technology*, 201(21)(2007) 8677-8682.
20. Matykina, E., et al., *Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium*. *Electrochimica acta*, 54(27)(2009) 6767-6778.
21. Li, Q., et al., *Effects of cathodic voltages on structure and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on aluminium alloy*. *Applied Surface Science*, 297(2014)176-181.
22. Hussein, R., X. Nie, and D. Northwood, *Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure*. *Surface and Coatings Technology*, 205(6)(2010) 1659-1667.
23. Montazeri, M., et al., *Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior*. *Applied Surface Science*, 257(16)(2011) 7268-7275.
24. Tillous, K., et al., *Microstructure and phase composition of microarc oxidation surface layers formed on aluminium and its alloys 2214-T6 and 7050-T74*. *Surface and Coatings Technology*, 203(19)(2009) 2969-2973.
- oxidation of eutectic Al-Si alloy*. *Journal of Alloys and Compounds*, 790(2019) 650-656.
9. Gu, W.-C., et al., *Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy*. *Materials Science and Engineering: A*, 447(1-2)(2007)158-162.
10. Bajat, J., et al., *Corrosion stability of oxide coatings formed by plasma electrolytic oxidation of aluminum: optimization of process time*. *Corrosion*, 69(7)(2013) 693-702.
11. Hussein, R., et al., *Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(10)(2010) 105203.
12. Eiliat, H., et al., *Outside-Engine Wear Study of Ceramic Coated Cylinder Wall Tribo-System*. SAE Technical Paper, (2014).
13. Rodriguez, L., et al., *Plasma electrolytic oxidation coatings on γ TiAl alloy for potential biomedical applications*. *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*, 102(5)(2013) 988-1001.
14. Lara, L, Sundaram.P.A., et al., *Plasma electrolytic oxidation coatings on γ TiAl alloy for potential biomedical applications*. *Journal of Biomedical Materials research. Part B, Applied Biomaterials*, 102(5)(2013) 988-1001.
15. Barati Darband. Gh, Aliofkhaezei. M., et al., *Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications*. *Journal of Magnesium and Alloys*, 5(1) (2017) 74-132.
16. Gnedenkov, S., et al., *Application of Plasma Electrolytic Oxidation for Repair of Details of Marine Technique*. *Proceedings of the Twenty-fifth (2015) International Ocean and Polar Engineering Conference Kona, Big Island, Hawaii, USA, June 21-26(2015)*.

- aluminum: Phenomenological concepts of the “soft sparking” mode. *Langmuir*, 33(41)(2017) 11059-11069.
35. Wang, P., et al., *Ceramic coating formation on high Si containing Al alloy by PEO process*. *Surface Engineering*, 32(6)(2016) 428-434.
36. Terleeva, O.P., et al., *Quantitative parameters and definition of stages of anodic-cathodic microplasma processes on aluminum alloys*. *Materials transactions*, 46(9)(2005) 2077-2082.
37. Sah, S.P., et al., *Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte—understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation*. *Corrosion Science*, 55(2012) 90-96.
38. Tsai, D.-S. and C.-C. Chou, *Review of the soft sparking issues in plasma electrolytic oxidation*. *Metals*, 8(2)(2018) 105.
39. Duan, H., C. Yan, and F. Wang, *Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution*. *Electrochimica Acta*, 52(15)(2007)5002-5009.
40. Chang. L, *Growth regularity of ceramic coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation*. *Journal of Alloys and Compounds*, 468(2009)462–465.
41. Clyne, T.W. and S.C. Troughton, *A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals*. *International materials reviews*, 64(3)(2019) 127-162.
42. Shoaie-Rad, V., et al., *In situ growth of ZrO₂-Al₂O₃ nano-crystalline ceramic coatings via micro arc oxidation of aluminum substrates*. *Materials Research Bulletin*, 47(6)(2012) 1494-1499.
43. Yerokhin, A., et al., *Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(17)(2003)2110.
25. He, J., et al., *Influence of silicon on growth process of plasma electrolytic oxidation coating on Al-Si alloy*. *Journal of alloys and compounds*, 471(1-2)(2009)395-399.
26. Gencer, Y. and A.E. Gulec, *The effect of Zn on the microarc oxidation coating behavior of synthetic Al-Zn binary alloys*. *Journal of alloys and compounds*, 525(2012) 159-165.
27. Tarakci, M., *Plasma electrolytic oxidation coating of synthetic Al-Mg binary alloys*. *Materials characterization*, 62(12)(2011) 1214-1221.
28. Zhu, L., et al., *Effect of the Cu content on the microstructure and corrosion behavior of PEO coatings on Al-xCu alloys*. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(9)(2018)C469.
29. Zhu, B., et al., *A study of formation and growth of the anodised surface layer on cast Al-Si alloys based on different analytical techniques*. *Materials & design*, 101(2016) 254-262.
30. Forn, A., et al., *Microstructure and tribological properties of anodic oxide layer formed on Al-Si alloy produced by semisolid processing*. *Surface and Coatings Technology*, 202(4-7)(2007)1139-1143.
31. Vander Voort, G.F. and J. Asensio-Lozano, *The al-si phase diagram*. *Microscopy and Microanalysis*, 15(S2)(2009)60-61.
32. Kang, J., et al., *Crystallization, sinterability, and dielectric properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics doped with TiO₂*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(7)(2020) 5697-5702.
33. Hussein, R., X. Nie, and D. Northwood, *An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing*. *Electrochimica Acta*, 112(2013) 111-119.
34. Rogov, A.B., A. Yerokhin, and A. Matthews, *The role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of*

44. Cheng, Y.-l., et al., *New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy*. *Electrochimica Acta*, 107(2013) 358-378.
45. Li, X., et al., *Corrosion protection properties of anodic oxide coatings on an Al-Si alloy*. *Surface and Coatings Technology*, 200(5-6)(2005) 1994-2000.
46. Kumar, A.M., et al., *Corrosion protection performance of single and dual Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coating for aerospace applications*. *Materials Chemistry and Physics*, 149(2015)480-486.
47. Hussein, R., D. Northwood, and X. Nie, *Processing-microstructure relationships in the plasma electrolytic oxidation (PEO) coating of a magnesium alloy*. *Materials Sciences and Applications*, (2014).
48. Hussein, R. and D. Northwood, *Improving the performance of magnesium alloys for automotive applications*. *WIT Transactions on the Built Environment*, 137(2014) 531-544.
49. Hussein, R., et al., *The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62*. *Surface and Coatings Technology*, 206(7)(2011) 1990-1997.
50. Blawert, C. and P.B. Srinivasan, *Plasma electrolytic oxidation treatment of magnesium alloys*, in *Surface Engineering of Light Alloys*. Elsevier, (2010) 155-183.
51. Dehnavi, V., et al., *Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy*. *Surface and Coatings Technology*, 251(2014) 106-114.
52. Stojadinovic, S., et al., *Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate*. *Corrosion Science*, 52(10)(2010) 3258-3265.