

مکانیزم تأثیرگذاری سود بر مورفولوژی، ضخامت و ترکیب شیمیایی پوشش‌های PEO ایجادشده روی آلومینیوم در الکترولیت سیلیکاتی

داوود صالحی دولابی، مریم احتشام زاده و مهدی اسدی زارچ

بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

چکیده

اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی (PEO) یک عملیات الکتروشیمیایی همراه با پلاسما می باشد که می تواند به منظور تبدیل سطوح بعضی فلزات به یک لایه سرامیکی اکسیدی به کار رود. در این عملیات، میکروتخلیه های ایجاد شده در محلول آبی موجب یونیزه شدن گاز تشکیل شده در مجاورت سطح الکترود می شود و به دلیل برهمکنش شیمیایی پلاسما بر روی سطح فلز ترکیبات پیچیده ای تولید می شود. در این تحقیق، اثر و مکانیزم تأثیرگذاری سود بر ریز ساختار و ضخامت پوشش های سرامیکی سیلیسی - آلومینایی تولید شده روی آلومینیم به روش پلاسمای الکترولیتی مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی، پروفیل خشنی سطح و آنالیز عنصری پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به اسپکتروسکوپی انرژی اشعه ایکس (EDS) و آنالیز فاز های تشکیل شده توسط پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش غلظت سود موجب کاهش ضخامت پوشش و افزایش میکروتکرک های پوشش می شود. نتایج پروفیل های خشنی سطح که به صورت میانگین خشنی سطح (R_a) ارزیابی شد نشان داد با افزایش غلظت سود، میانگین خشنی از 0.73 میکرون به 1.08 میکرون در غلظت 20 g/l سود افزایش یافت اما در غلظت های بالاتر سود، این کمیت کاهش یافت. نتایج آنالیز فازی، کاهش فازهای سیلیسی و افزایش میزان فازهای آمورف را در الکترولیت های غلیظ تر نشان داد. همچنین بررسی سطح مقطع پوشش بیانگر کاهش تخلخل پوشش و افزایش یکنواختی توزیع عناصر در سطح مقطع پوشش با افزایش غلظت سود بود.

واژه های کلیدی: پلاسمای الکترولیتی، مورفولوژی، پوشش سرامیکی، پروفیل خشنی سطح، آلومینیم.

Study on the impression mechanism of caustic soda on the morphology, thickness and chemical composition of PEO coatings produced on aluminum in silicate electrolytes

D. Salehi Doolabi, M. Ehteshamzadeh and M. Asadi Zarch
Department of Materials Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

Abstract

Plasma electrolytic oxidation (PEO) is a plasma assisted electrochemical treatment which can provide or is used to change the coating of some metals to an oxide ceramic layer on the surface of some metals. In PEO technology, spark or arc plasma micro-discharges in an aqueous solution are utilized to ionize gaseous media in the solution to form complex compounds on the metal surface through the plasma chemical interactions. This work deals with the study on the effect and impression mechanism of caustic soda on the microstructure and thickness of the silica-alumina ceramic coatings formed on the aluminum substrate by the plasma electrolytic technique. Morphology, surface roughness profile and surface elemental analysis were studied by scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Also, the phase composition of the coatings was detected using X-ray diffraction (XRD). The results showed that increasing the NaOH content of the electrolyte causes thickness reduction and increasing of the coating micro cracks. The results of surface roughness profiles, reported as mean value of the surface roughness (R_a), showed that R_a increases from 0.73 to 1.08 m by increasing the NaOH content of the electrolyte up to 20g/l. However, R_a decreased in higher concentrations. Also, reducing of the silica phases and increasing of the amorphous phases were observed in more concentrated electrolytes. Moreover, the results revealed that by increasing the NaOH content of the electrolyte, the coating porosity decreases and the distribution of the Al, Si and O elements becomes more homogeneous in the coating cross section.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation, Morphology, Ceramic coating, Surface roughness profile, Aluminum

E-mail of corresponding author: ehteshamzadeh@gmail.com

مقدمه

فرآیندهای مهندسی سطح در پلاسمای الکترولیتی را می‌توان تحت عنوان کلی رسوب دهی به طریق پلاسمای الکترولیتی (Plasma Electrolytic Deposition, PED) نام گذاری کرد که خود شامل دو زیر شاخه با عناوین اکسیداسیون به روش پلاسمای الکترولیتی (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) و اشباع سازی سطحی با پلاسمای الکترولیت (Plasma Electrolytic Saturation, PES) می‌باشد. اگرچه پدیده تخلیه الکتریکی مرتبط با الکترولیز بیش از یک قرن پیش توسط Sluginov کشف و در سال ۱۹۳۵ میلادی به صورت دقیق تر توسط Gunterschultze و Betz بررسی شد. اما مزایای عملی آن در دهه شصت میلادی توسط McNiell and Gruss مورد بررسی قرار گرفت. در طول دهه هفتاد رسوب اکسید بر روی آند آلومینیم در شرایط تخلیه قوس توسط Markov و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفت [۱].

اکسیداسیون به طریق پلاسمای الکترولیتی روش رو به رشدی می باشد که به منظور تولید پوشش‌های سرامیکی روی سطح فلزاتی که خاصیت پسیو شوندگی دارند مانند آلومینیم، تیتانیم و منیزیم به کار [۲-۶]. خواص بسیار عالی سایشی، اصطکاکی، خوردگی، الکتریکی، سختی، چسبندگی و حرارتی این پوشش‌ها موجب به کارگیری آنها در اجزای ماشین‌های نساجی، شاترهای فضایی، تجهیزات موتورها و وسایل پزشکی شده است [۷-۴]. به کمک این روش می‌توان فیلم‌های آندی با مورفولوژی گوناگون و میزان تخلخل متفاوت (از یک پوشش متخلخل تا یک پوشش متراکم) روی سطح آلومینیم ایجاد نمود [۷-۹]. تحقیقات بسیاری در زمینه پوشش‌های آلومینایی تولید شده روی این فلز شامل بررسی خواص این پوشش‌ها [۴، ۲]، مکانیزم تولید [۱۰-۱۱] مدلسازی [۱۲] و چگونگی توزیع فازهای ایجاد شده حین فرآیند PEO انجام شده است.

الکترولیت‌های مورد استفاده جهت اعمال فرآیند PEO روی آلومینیم می باشند. افزایش محتوی سیلیسیم موجود در الکترولیت موجب تقویت سرعت رشد پوشش و افزایش احتمال تشکیل فازهای نرمتر آلومینا سیلیکاتی (Al-Si-O) در پوشش و در نهایت کاهش سختی و تدریج پوشش می‌شود [۴، ۱۰]. به علاوه، وجود فازهای سیلیسی در پوشش همزمان می‌تواند موجب بهبود خواص پوشش به عنوان سپر حرارتی (TBC) شود که علت این امر هدایت حرارتی بسیار پایین تر فازهای سیلیسی نسبت به فازهای آلومینایی می‌باشد. خواص پوشش‌های تولید شده به این روش روی آلومینیم به شرایط الکترولیت و الکترولیز وابسته می‌باشد که از جمله این شرایط می‌توان از ترکیب الکترولیت، غلظت الکترولیت، pH، غلظت آنیون‌های موجود در محلول، نوع جریان، دانسیته جریان و آنالیز شیمیایی نمونه نام برد که در این میان ترکیب و غلظت الکترولیت از مهمترین و مؤثرترین عوامل در خواص پوشش می‌باشد [۱۰، ۱۲-۱۴].

اگرچه بررسی خواص پوشش‌های آلومینایی توسط محققان مورد مطالعه دقیق قرار گرفته است بررسی و بهبود مورفولوژی و ریزساختار پوشش‌های آلومینایی - سیلیسی و عوامل مؤثر در ریزساختار این پوشش‌ها تاکنون مورد بررسی زیادی قرار نگرفته است. از آنجا که بهترین پوشاندگی و مقاومت به خوردگی در محلولی با غلظت 30 gr/lit سیلیکات سدیم بدست آمد [۱۵] هدف از تحقیق حاضر، بررسی تأثیر غلظت هیدروکسید سدیم در محلول نسبتاً غلیظ 30 gr/lit سیلیکات سدیم روی مورفولوژی، ترکیب شیمیایی، ضخامت و ریزساختار پوشش‌های سرامیکی (سیلیسی و آلومینایی) ایجاد شده به روش پلاسمای الکترولیتی روی آلومینیم می‌باشد.

روش تحقیق

نمونه‌های آلومینیمی با ابعاد $25\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ و آنالیز شیمیایی پس از پولیش تا سمباده ۱۲۰۰ و چربی‌گیری با محلول رقیق سود و شستشو با استون و آب مقطر

الکترولیت‌های حاوی محلول‌های سیلیکاتی از مهمترین

جدول ۱. آنالیز شیمیایی آلومینیوم

عنصر	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Ni	Al
wt%	0/224	0/44	0/091	0/039	0/005	0/002	0/005	0/001	0/001	base

ارتفاع در نظر گرفته شود در بازنمایی تصویر سطح می توان بافت سطح را با خشنی (Roughness) جایگزین کرد که البته به خوبی مشخص است که تعیین دقیق خشنی سطح با استفاده از تعیین بافت پوشش بسیار مشکل است [۱۶].

با توجه به یکنواختی توزیع فازها و عناصر شیمیایی در پوشش روشنایی سطوح فقط تابعی از خشنی سطح می باشد، در نتیجه پروفیل خشنی سطح از طریق آنالیز روشنایی تصویر زنده توسط پردازشگر تصویر دستگاه SEM در بزرگنمایی ۲۸۰ برابر به صورت خطی و در طول تقریبی $600\mu\text{m}$ ثبت شد که به منظور کاهش درصد خطا، از هر پوشش تولید شده ۳ پروفیل خشنی گرفته و متوسط آن گزارش شد. شناسایی فازهای موجود در پوشش توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل فیلیپس انجام شد. تمامی آنالیزها با $size\ step - 0.02^\circ$ و زاویه $10^\circ - 75^\circ$ انجام گرفت. به منظور اندازه گیری ضخامت پوشش‌ها ابتدا تمام نمونه‌ها مقطع زده و بعد از ماند تا سمباده شماره ۴۰۰۰ پولیش شدند و سپس با استفاده از میکروسکوپ نوری علاوه بر عکس برداری از سطح مقطع پوشش، ضخامت پوشش‌ها نیز اندازه گیری شد. به علت عدم یکنواختی ضخامت پوشش به طور متوسط ضخامت ۲۰ نقطه متفاوت از پوشش اندازه گیری و به کمک روش‌های آماری، میانگین آن‌ها به عنوان ضخامت متوسط پوشش گزارش شد. جهت بررسی توزیع عناصر شیمیایی در سطح مقطع پوشش، نمونه‌ها از سطح بیرونی تا زیر لایه تحت آنالیز شیمیایی خطی (Linear) EDS قرار گرفتند. همچنین توسط آنالیز نقطه‌ای، آنالیز شیمیایی برجستگی‌ها و فرورفتگی‌های پوشش مورد بررسی قرار گرفت که به منظور اطمینان از صحت نتایج به

آماده قرارگیری در الکترولیت مورد نظر شدند.

در تمامی آزمایش‌ها از مواد شیمیایی با درجه آنالیتیک (مرک) استفاده شد. آزمایش‌ها در الکترولیت‌های با غلظت ثابت 30g/l سیلیکات سدیم و غلظت‌های متفاوت سود شامل ۲۰، ۳۰، ۴۰ و 40g/l انجام شدند. پس از قرار دادن نمونه‌ها در الکترولیت اختلاف پتانسیل اعمالی به صورت جریان مستقیم به سرعت تا ۵۰۰ ولت افزایش داده شد و تمامی آزمایش‌ها در ولتاژ ثابت ۵۰۰ ولت و زمان یک دقیقه انجام شدند. بعد از انجام عملیات پلاسمای الکترولیتی نمونه‌ها با آب مقطر شسته و در هوا خشک شدند. از همزن مغناطیسی برای جلوگیری از بالا رفتن دمای محلول مجاور آند استفاده شد.

جهت خنثی سازی تأثیر لبه‌ها و گوشه‌های نمونه روی پوشش، از قسمت میانی نمونه‌های پوشش داده شده، نمونه‌هایی به ابعاد $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ جهت آنالیزهای بعدی با موقعیت یکسان در تمامی نمونه‌ها انتخاب و با میکروکاتر بریده شد. بررسی مورفولوژی و خشنی پوشش‌های تولید شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MV2300 مجهز به اسپکتروسکوپ انرژی اشعه ایکس (EDS) صورت گرفت.

تیرگی و روشنایی تصویر SEM در حالت الکترون ثانویه (Secondary Electron) می تواند تابعی از ارتفاع (خشنی)، نوع فاز و رسانایی فازهای تولید شده باشد. اگر سطح مورد آنالیز و تصویر برداری دارای ساختار فازی و آنالیز شیمیایی یکسان باشد تغییرات روشنایی (Brightness) سطح فقط تابعی از خشنی سطح می باشد. اگر سطوح خاکستری (Gray Levels) همچون یک برجستگی تفسیر شود و تغییرات روشنایی متأثر از تغییرات

طور متوسط در هر پوشش دو برجستگی و دو فرورفتگی برای این منظور انتخاب و در پایان در بزرگنمایی ۲۵۰ از سطح کلی پوشش آنالیز عنصری EDS گرفته شد.

نتایج و بحث

مورفولوژی، خشنی و پراکندگی رسوبات

شکل ۱ مورفولوژی پوشش PEO تولید شده در محلول 30g/l سیلیکات سدیم حاوی غلظت‌های مختلف سود را نشان می‌دهد. در شکل (۱-b) برجستگی‌های موضعی با ظاهری متفاوت از دیگر نقاط پوشش (مناطق که بیشتر از دیگر نقاط در معرض تخلیه‌های الکتریکی قرار گرفته اند) مشاهده می‌شود که نظیر آن در شکل (۱-a) دیده نمی‌شود. البته شایان ذکر است که مشاهدات چشمی صورت گرفته نشان می‌دهد پوشش‌های تولید شده در محلول حاوی 10g/l سود نیز دارای برجستگی‌های موضعی می‌باشند اما تعداد این برجستگی‌ها بسیار کمتر و اندازه آنها بزرگتر می‌باشد. افزایش غلظت سود در غلظت ثابت سیلیکات سدیم موجب کوچکتر شدن و یکنواخت تر شدن پراکندگی برجستگی‌های موضعی در سطح پوشش می‌شود. شکل (۱-d) این یکنواختی توزیع ذرات رسوب را به خوبی نشان می‌دهد. مطابق شکل ۱ افزایش غلظت سود محلول موجب کاهش اندازه رسوبات برجسته می‌شود اما در همین حین بر تعداد و یکنواختی آنها نیز افزوده می‌شود. کوچکتر شدن برجستگی‌ها حین یکنواخت تر شدن آن‌ها با افزایش غلظت سود ناشی از کاهش تخلیه‌های الکتریکی موضعی در یک منطقه خاص مانند گوشه‌ها، لبه‌ها و . . . می‌باشد و یا به عبارت دیگر با افزایش غلظت سود محلول، از تمرکز تخلیه‌های الکتریکی در یک نقطه خاص جلوگیری می‌شود به گونه‌ای که این تخلیه‌های الکتریکی در تعداد بیشتر اما به صورت یکنواخت در کل سطح نمونه رخ می‌دهد. علت پدیده را باید با نگاهی دقیق به لایه‌های اطراف نمونه تحت عملیات مورد بررسی قرار داد. تولید لایه‌های گاز می‌تواند بصورت فیلم پیوسته‌گازی، حباب و یا یک حالت بینابینی گذرای تبخیر باشد. افزایش

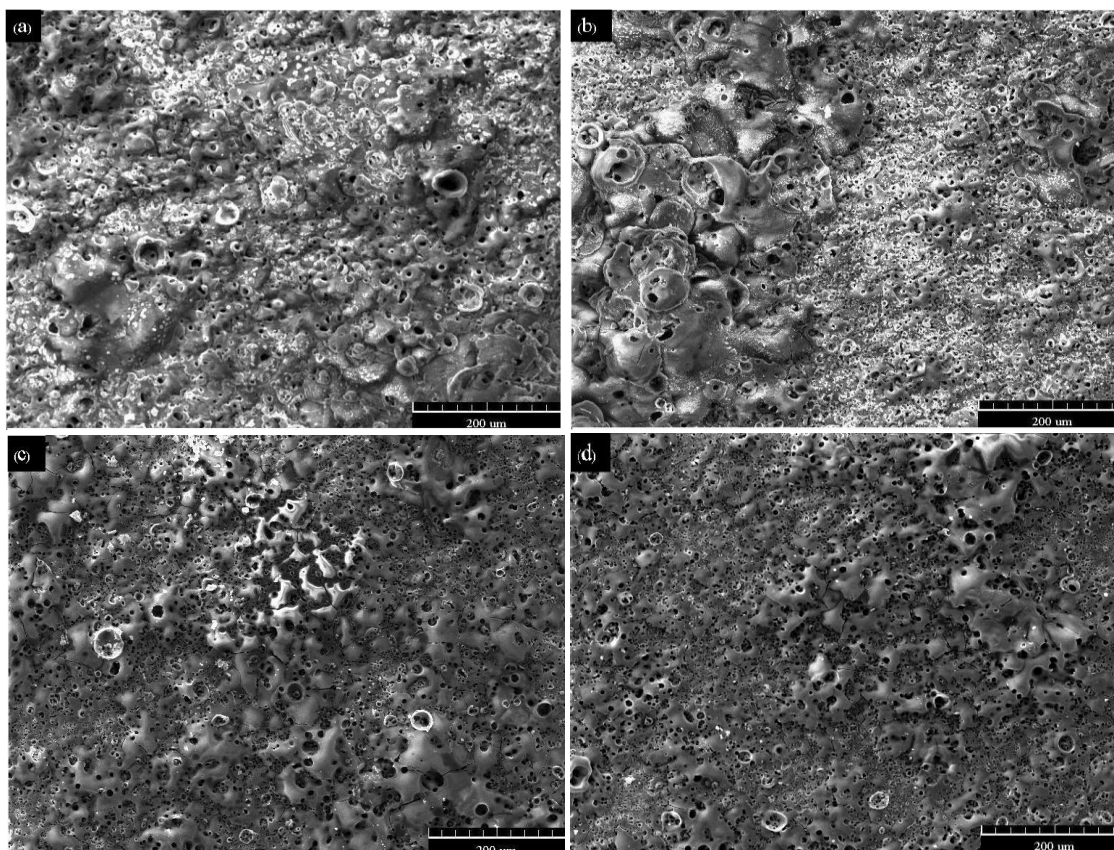
اختلاف دمای سطح نمونه (فصل مشترک محلول-پوشش) و دمای جوش محلول منجر به تغییر لایه‌های گازی از حالت حبابی به فیلم پیوسته‌گازی می‌شود، علاوه بر اختلاف دمای ذکر شده، سرعت و میزان فرآیندهای اکسایشی در سطح آن نیز تأثیر به‌سزایی بر نوع لایه‌های گازی دارد بدین صورت که هر چه میزان تولید گازها افزایش یابد احتمال تشکیل فیلم پیوسته‌گازی بیشتر می‌شود. در حالت فیلم پیوسته‌گازی رسانایی بصورت تخلیه‌های ریز و به صورت یکنواخت درون لایه‌های گازی مورد نظر انجام می‌گیرد و فرآیند پوشش‌دهی فاقد نوسان ناگهانی جریان می‌باشد اما در حالت حبابی، پل‌های زودگذر (با عمری کوتاه) الکترولیتی مایع بین حباب‌ها مسئولیت رسانایی و بسته شدن جریان را بر عهده می‌گیرند، این حالت بیشتر فاقد تخلیه‌های الکتریکی پیوسته می‌باشد، اگر تخلیه‌هایی هم مشاهده شود بصورت بسیار پراکنده و ضعیف خواهند بود. در حالت بینابینی فیلم‌گازی بصورت ناقص بر روی سطح تشکیل می‌شود و بر اساس شرایطی که ذکر خواهد شد پایداری و نسبت مساحت لایه‌های گازی به حالت حبابی تغییر خواهند کرد. در این حالت تخلیه‌های الکتریکی بیشتر بصورت موضعی تولید می‌شوند [۱۷].

افزایش غلظت الکترولیت (غلظت سود) علاوه بر افزایش میزان اکسیژن تولید شده در سطح نمونه تعداد و قدرت تخلیه‌های الکتریکی را نیز افزایش می‌دهد که این امر موجب افزایش دمای سطح می‌شود. بدیهی است که پوشش تولید شده در یک لایه پیوسته‌گازی نسبت به یک لایه بینابینی نیمه پایدار از یکنواختی بیشتری برخوردار است.

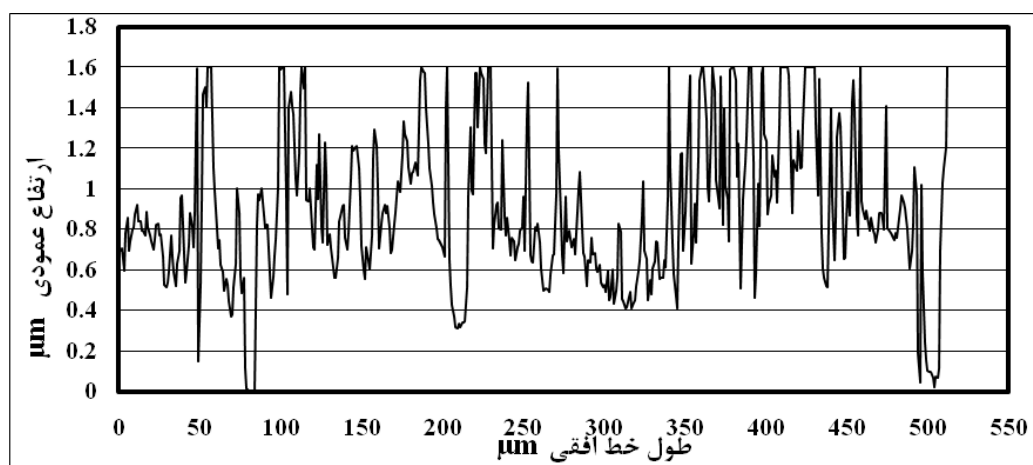
در قسمت فوق به عدم حضور رسوبات برجسته در شکل ۱-a اشاره شد که علت آن را می‌توان تعداد بسیار کم رسوبات، اندازه بزرگ آن‌ها و از همه مهمتر تمرکز آن‌ها در نقاط خاصی همچون گوشه‌های نمونه دانست و افزایش ناگهانی خشنی پوشش تولید شده در غلظت 20g/l سود و پایین بودن آن در پوشش تولید شده در غلظت 10g/l سود نیز به همین دلیل می‌باشد.

شکل ۲ نمونه ای از پروفیل خشنی سطحی پوشش تولید شده در الکترولیت حاوی غلظت ۱۰ g/l سود می باشد. نتایج پروفیل های خشنی سطح در غلظت های مختلف سود به صورت میانگین خشنی سطح R_a بر حسب غلظت

شکل ۲ نمونه ای از پروفیل خشنی سطحی پوشش تولید شده در الکترولیت حاوی غلظت ۱۰ g/l سود می باشد. نتایج پروفیل های خشنی سطح در غلظت های مختلف سود به صورت میانگین خشنی سطح R_a بر حسب غلظت



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش PEO تولید شده در الکترولیت حاوی ۳۰g/l سیلیکات سدیم و غلظت های مختلف سود: (a) ۱۰، (b) ۲۰، (c) ۳۰، (d) ۴۰g/l



شکل ۲. نمونه ای از پروفیل خشنی سطح پوشش تولید شده در محلول ۳۰g/l سیلیکات سدیم و ۱۰g/l سود

جدول ۱. متوسط خشنی سطح (R_a) در غلظت‌های مختلف سود

غلظت سود g/l	طول خط μm	متوسط خشنی (R_a) μm	بزرگنمایی
۱۰	۵۸۴/۱	۰/۷۳	۲۸۶x
۲۰	۶۱۹/۸	۱/۰۸	۲۷۵x
۳۰	۶۳۱	۰/۹۲	۲۶۷x
۴۰	۵۷۶/۴	۰/۸۴	۲۸۵x

ب) انقباض حوضچه مذاب تولید شده توسط تخلیه الکتریکی
انقباض این حوضچه‌های مذاب منجر به ایجاد حفره‌ها یا کانال‌های انقباضی در سطح پوشش و در نهایت موجب تولید ترک‌هایی در دهانه این کانال‌ها می‌شود [۷]
ج) اختلاف بین فازهای تولید شده در لایه‌های بیرونی و درونی پوشش

تفاوت سرعت سرد شدن لایه‌های بیرونی و درونی می‌تواند موجب تولید فازهای متفاوتی در سطح پوشش شود و از آن جا که سرعت سرد شدن سطح بیرونی پوشش بیشتر می‌باشد معمولا فازهای تولید شده در سطح بیرونی ناپایدارتر و تردتر می‌باشند [۱۹]. به علت این تفاوت فازهای موجود در پوشش، نوع آزاد سازی تنش درونی و ضریب انبساط سطح بیرونی متفاوت از سطح درونی می‌باشد که این اختلاف می‌تواند منجر به تولید ترک و معمولا افزایش حساسیت فاز ترد به شکست شود.
افزایش قدرت در هم آمیختگی تخلیه‌های الکتریکی و انحلال بیشتر زیر لایه آلومینیمی در محلول‌های غلیظ‌تر سود باعث افزایش میزان آلومینیم موجود در پوشش و در نهایت کاهش فازهای سیلیکاتی و سیلیسی و در نتیجه افزایش احتمال تشکیل فاز‌های تردی همچون $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\text{Al}_{3.21}\text{Si}_{0.47}$ می‌شود. از سوی دیگر، تعداد و قدرت تخلیه‌های الکتریکی نیز افزایش می‌یابد که این امر موجب افزایش تعداد و اندازه حوضچه‌های مذاب و میزان تنش‌های داخلی می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزایش غلظت سود محلول موجب افزایش احتمال ایجاد ترک‌های سطحی در پوشش می‌شود.

البته همان گونه که در بالا ذکر شد در پوشش‌های تولید شده در محلول 10g/l نیز برجستگی‌هایی به صورت چشمی مشاهده شد که حتی بزرگتر می‌باشند اما تعداد آن‌ها محدودتر است و فقط در لبه‌های نمونه مشاهده شدند. به همین دلیل در پروفیل‌های خشنی این برجستگی‌ها در نظر گرفته نشد.

ترک‌های سطحی پوشش

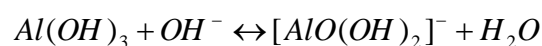
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی نشان دهنده ترک‌های موجود در پوشش PEO تولید شده در الکترولیت سیلیکاتی حاوی 30g/l (a) و 40g/l (b) سود را نشان می‌دهد. همان گونه که از این شکل مشخص است افزایش غلظت سود با وجود افزایش یکنواختی در پراکندگی برجستگی‌های تولید شده، موجب افزایش ترک‌های سطحی پوشش نیز می‌شود. افزایش قدرت تخلیه‌های الکتریکی ناشی از افزایش سود محلول موجب افزایش ترک‌ها و میکرو ترک‌های سطحی پوشش می‌شود. وجود ترک‌های سطحی در پوشش‌های سرامیکی تولید شده به طریق پلاسمای الکترولیتی می‌تواند ناشی از موارد زیر باشد:

الف) تنش‌های داخلی پوشش

این تنش‌ها که می‌تواند از نوع تنش‌های نرمال و برشی باشد، اغلب شامل تنش‌های ذاتی، تنش‌های حرارتی و تنش‌های ساختاری ترکیبات تشکیل دهنده پوشش می‌باشد که بیشتر آزاد سازی این تنش‌ها به صورت شبکه‌ای از ترک‌های داخلی و سطحی در پوشش آشکار می‌شود [۱۸].

سطح مقطع پوشش

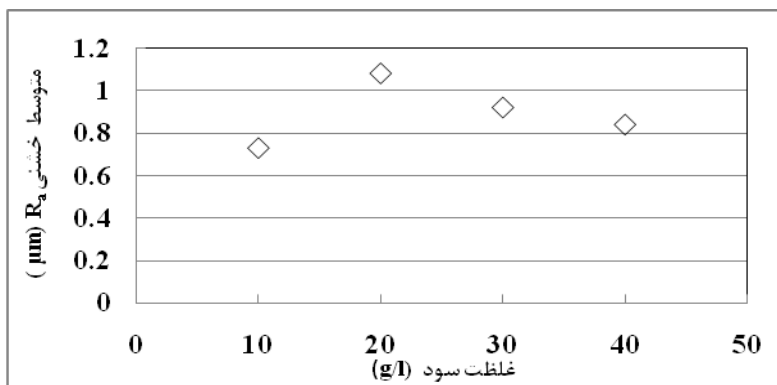
شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ نوری سطح مقطع پوشش‌ها را نشان می‌دهد. برخلاف شکل ۵-a که منطقه سیاه رنگ بین پوشش و مانع، جزیی از پوشش می‌باشد در شکل ۵-d این فاصله ناشی از پر نشدن این فضا توسط مانع می‌باشد. در شکل ۵-a عدم یکنواختی در پوشش (منطقه سیاه رنگ ما بین مانع و پوشش که بیانگر تفاوت ضخامت بین سطوح مختلف پوشش می‌باشد) به صورت سطحی و ماکروسکوپی دیده می‌شود اما این غیر یکنواختی در شکل ۵-b به صورت تخلخل‌ها و حفره‌هایی در پوشش خود نمایی می‌کند این تخلخل‌ها در شکل ۵-c کمتر از شکل ۵-b و در شکل ۵-d کمتر از هر دوی آنها می‌باشد. به طور کلی می‌توان گفت با افزایش غلظت سود علاوه بر کاهش ضخامت متوسط پوشش که در شکل ۶ آورده شده است از میزان تخلخل‌های پوشش نیز کاسته می‌شود در نتیجه افزایش غلظت در غلظت‌های بیشتر از ۲۰ g/l سود، پوشش‌های تولید شده نازک‌تر و متراکم‌تر می‌شوند. از آنجا که اکسید آلومینیم (قابل تبدیل به هیدروکسید آلومینیم در محیط‌های آبی) یک اکسید آمفوتر می‌باشد علاوه بر محیط‌های اسیدی در محیط‌های قلیایی نیز از طریق واکنش زیر حل می‌شود [۲۰]:



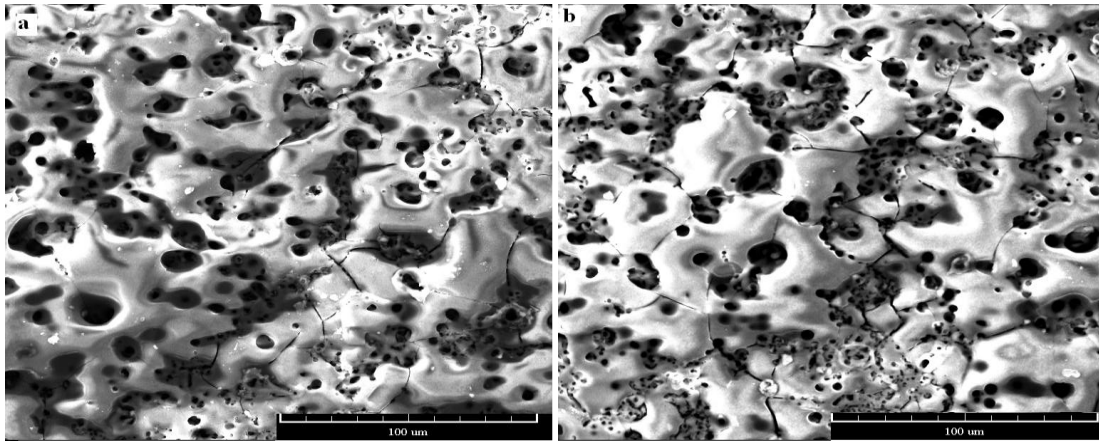
بنابراین، افزایش غلظت سود الکترولیت باعث افزایش سرعت انحلال شیمیایی و الکتروشیمیایی اکسید و فلز می‌شود [۲۱]. این افزایش سرعت و میزان انحلال شیمیایی

و الکتروشیمیایی اکسید و فلز و انحلال ثانویه اکسید در کنار سرعت نسبتاً ثابت اکسیداسیون و رسوب دهی موجب کاهش ضخامت پوشش می‌شود.

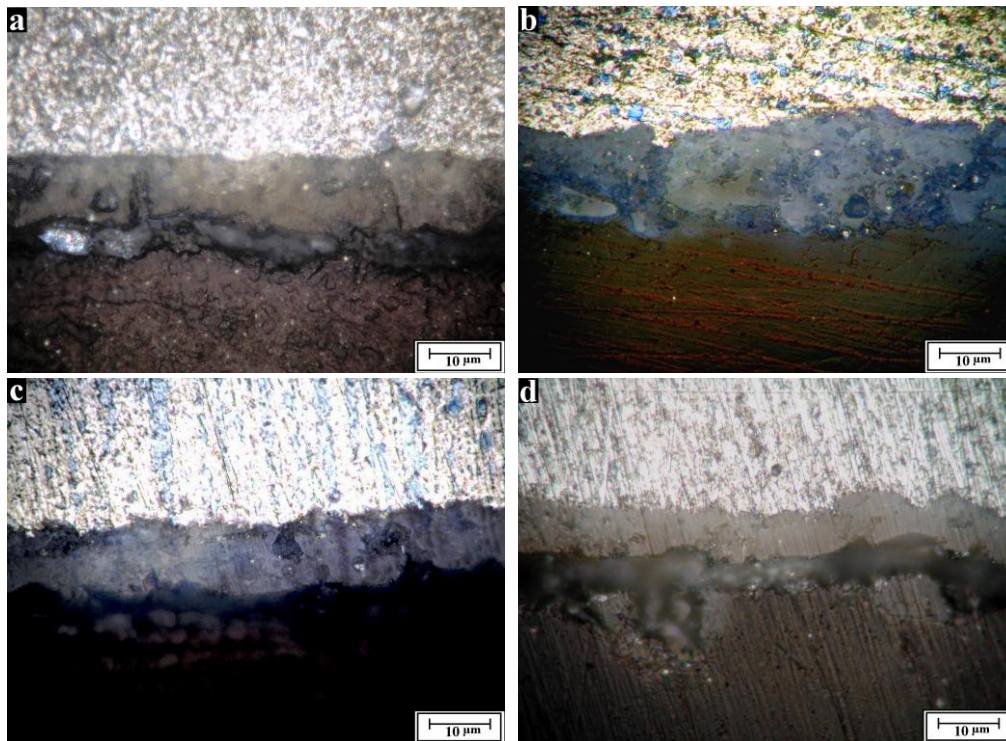
مناطق نزدیک به سطح پوشش بیشتر در معرض نوعی عملیات آنیلینگ قرار می‌گیرند که علت آن حرارت ایجاد شده موضعی ناشی از تک تک تخلیه‌های الکتریکی می‌باشد [۷]. با توجه به این نکته که افزایش غلظت سود، افزایش دهنده تعداد و قدرت تخلیه‌های الکتریکی می‌باشد می‌توان به این نتیجه رسید که افزایش غلظت سود موجب تقویت عملیات آنیلینگ مناطق نزدیک به سطح پوشش و در نهایت کاهش تخلخل پوشش می‌شود. در فرآیند پلاسمای الکترولیتی ارا به یک محدوده دمایی مشخص برای عملیات آنیلینگ پوشش‌های سرامیکی دشوار می‌باشد زیرا در طول ضخامت پوشش سرامیکی چند میکرومتری گرادیان شدید دمایی بین فصل مشترک پوشش محلول (توسط حرارت ناشی از تخلیه‌های الکتریکی ذوب می‌شود) و فصل مشترک پوشش-زیر لایه (هم‌دمای محلول می‌باشد) بوجود می‌آید. با وجود آن که با افزایش زمان پوشش دهی مدت زمان عملیات آنیلینگ نیز افزایش می‌یابد و موجب کاهش بیشتر تخلخل پوشش می‌شود، اما در زمان‌های نه چندان طولانی به علت افزایش مقاومت الکتریکی پوشش (ناشی از کاهش تخلخل‌ها و حفره‌هایی که مسیر نفوذ محلول به سطح زیر لایه می‌باشند) برای برقراری جریان الکتریکی آرک‌های مخرب جایگزین اسپارک‌ها می‌شوند که موجب تخریب پوشش می‌گردند.



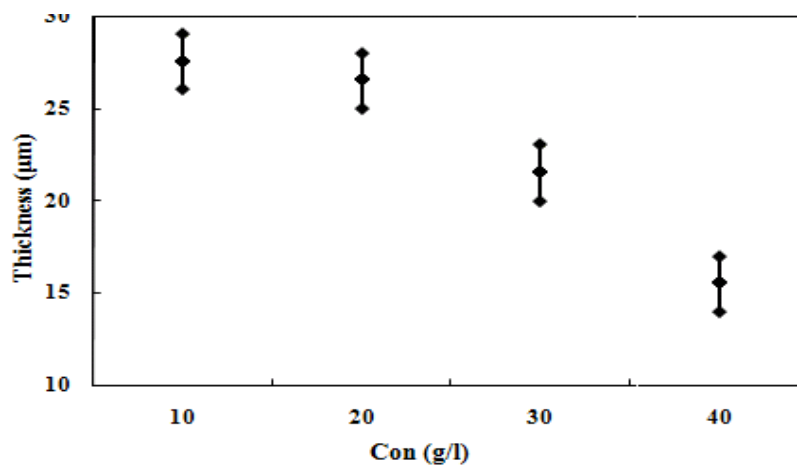
شکل ۳. میانگین خشنی سطح (Ra) بر حسب غلظت سود



شکل ۴. نمونه ای از تصاویر میکروسکوپی پوشش ترک دار ایجاد شده در محلول سیلیکاتی حاوی غلظت های مختلف سود: (a) ۳۰ و (b) ۴۰ g/l



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ نوری سطح مقطع پوشش های سرامیکی تولید شده در غلظت های متفاوت سود: (a) ۱۰، (b) ۲۰، (c) ۳۰ و (d) ۴۰ g/l



شکل ۶. تغییرات ضخامت متوسط پوشش ایجاد شده در محلول سیلیکاتی حاوی غلظت های مختلف سود

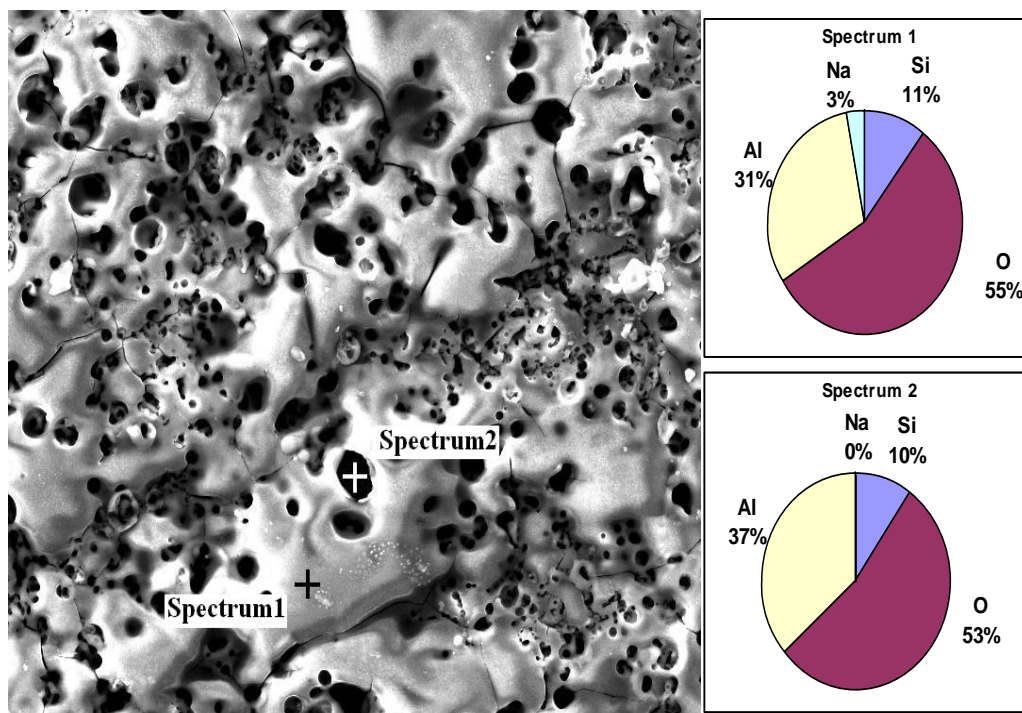
آنالیز شیمیایی و تغییرات فازی

آنالیز EDS نقطه ای از بلندی‌ها و فرورفتگی‌ها (اشکال ۸ و ۷) نشان می‌دهد که در درصد وزنی آلومینیم و اکسیژن موجود در فرورفتگی‌ها و با مقادیر متناظر این عناصر در برجستگی‌های پوشش‌های پودری تولید شده تفاوت چشمگیری ندارد، در حالی که اختلاف Si موجود در فرورفتگی و برجستگی‌ها با افزایش میزان سود موجود در محلول کاهش می‌یابد.

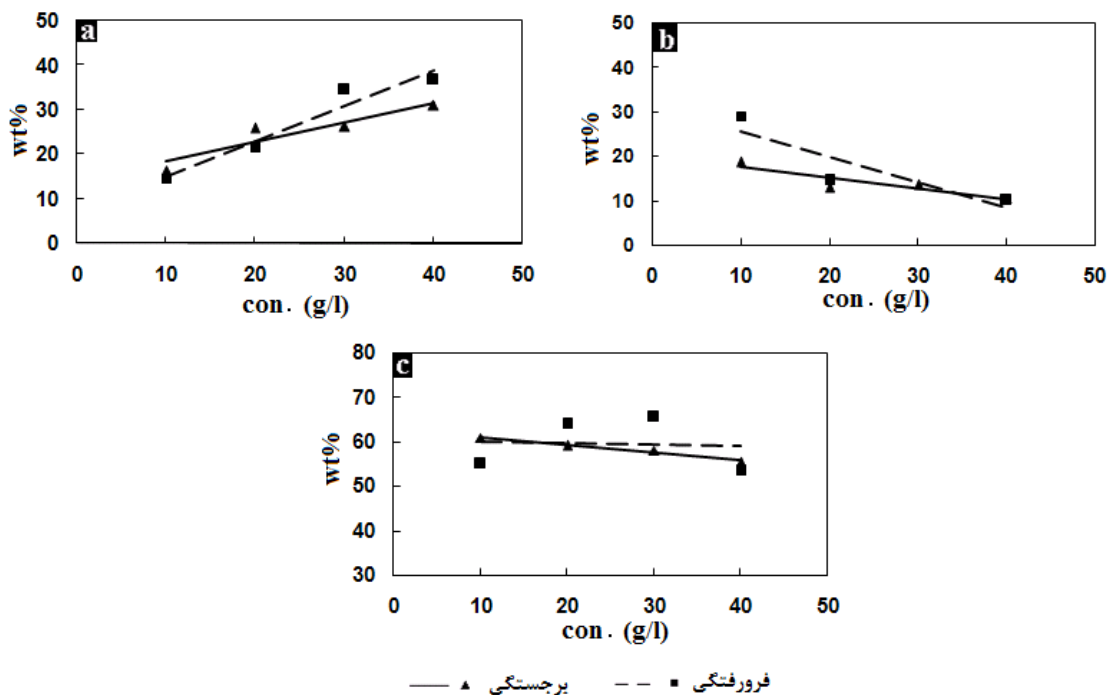
شکل ۸-ا نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سود محلول از ۱۰g/l به ۲۰g/l، در صد وزنی Si به صورت ناگهانی از ۲۹/۰۲ به ۱۲/۹۴٪ کاهش می‌یابد. کاهش درصد وزنی Si موجود در برجستگی‌های پوشش‌های تولیدی در دیگر غلظت‌ها با شدت کمتری مشاهده می‌شود.

افزایش میزان آلومینیم موجود در برجستگی‌ها (شکل ۸-ب) و کاهش میزان سیلیسیم موجود در فرورفتگی‌های پوشش

(شکل ۸-ب) دلیلی بر افزایش در هم آمیختگی فلز زیر لایه (Al) با پوشش‌های پودری در اثر افزایش غلظت سود می‌باشد که به علت آن در بخش قبل اشاره شد. کاهش تدریجی میزان اختلاف سیلیسیم موجود در برجستگی‌ها و فرورفتگی‌ها (شکل ۸-ب) با افزایش غلظت سود محلول حین اختلاف ناچیز میزان آلومینیم موجود در برجستگی‌ها و فرورفتگی‌ها (شکل ۸-ا) در تمامی غلظت‌های سود می‌تواند دلیلی بر افزایش یکنواختی آنالیز شیمیایی در طول ضخامت پوشش با افزایش غلظت سود باشد. آنالیز خطی سطح مقطع پوشش تولید شده در غلظت ۳۰g/l سود که در شکل ۹ آورده شده است نشان دهنده ثبات نسبی آنالیز شیمیایی در تمام ضخامت پوشش می‌باشد که خود تأییدی بر درهم آمیختگی کامل پوشش با زیر لایه است و می‌تواند بیانگر آن باشد که در اینجا مکانیزم نفوذ که مستلزم وجود شیب غلظتی می‌باشد حاکم نیست.



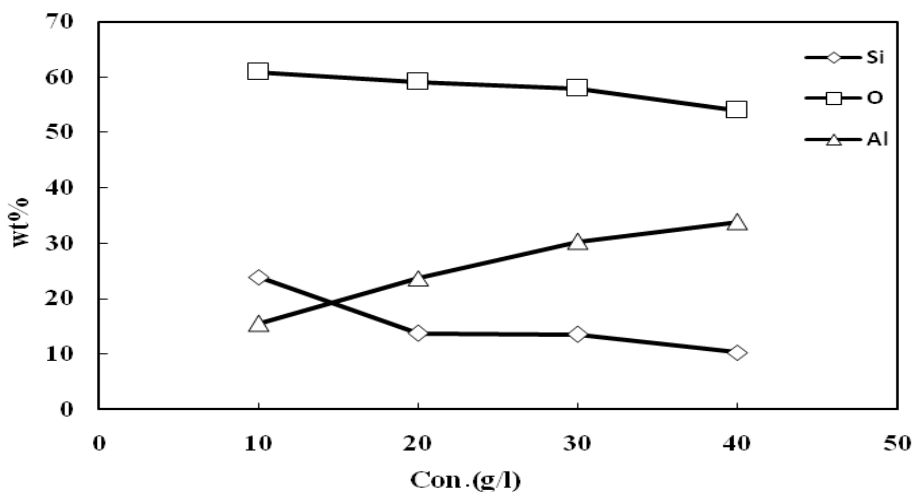
شکل ۷. آنالیز نقطه ای عنصری توسط EDS از برجستگی‌ها و فرورفتگی‌های پوشش تولید شده در غلظت ۴۰ g/l سود



شکل ۸. تغییر درصد وزنی (a) آلومینیم، (b) سیلیسیم و (c) اکسیژن موجود در برجستگی‌ها و فرورفتگی‌های پوشش بر حسب غلظت سود

به خوبی مشاهده می‌شود. به علاوه باید به کاهش تدریجی در صد وزنی اکسیژن پوشش با افزایش غلظت سود نیز اشاره کرد. البته شایان ذکر است که با افزایش غلظت سود محلول، سرعت کاهش در صد وزنی اکسیژن افزایش می‌یابد تا آنجا که در محلول حاوی ۴۰g/l بیشترین کاهش درصد وزنی اکسیژن مشاهده می‌شود.

شکل ۹ آنالیز EDS کلی سطح پوشش را به صورت تابعی از غلظت سود نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان گفت با افزایش غلظت سود محلول، مقدار آلومینیم موجود در پوشش سرامیکی افزایش و مقدار سیلیسیم آن کاهش می‌یابد. کاهش ناگهانی درصد وزنی Si در پوشش تولیدی در محلول حاوی ۲۰g/l سود در EDS کلی نیز

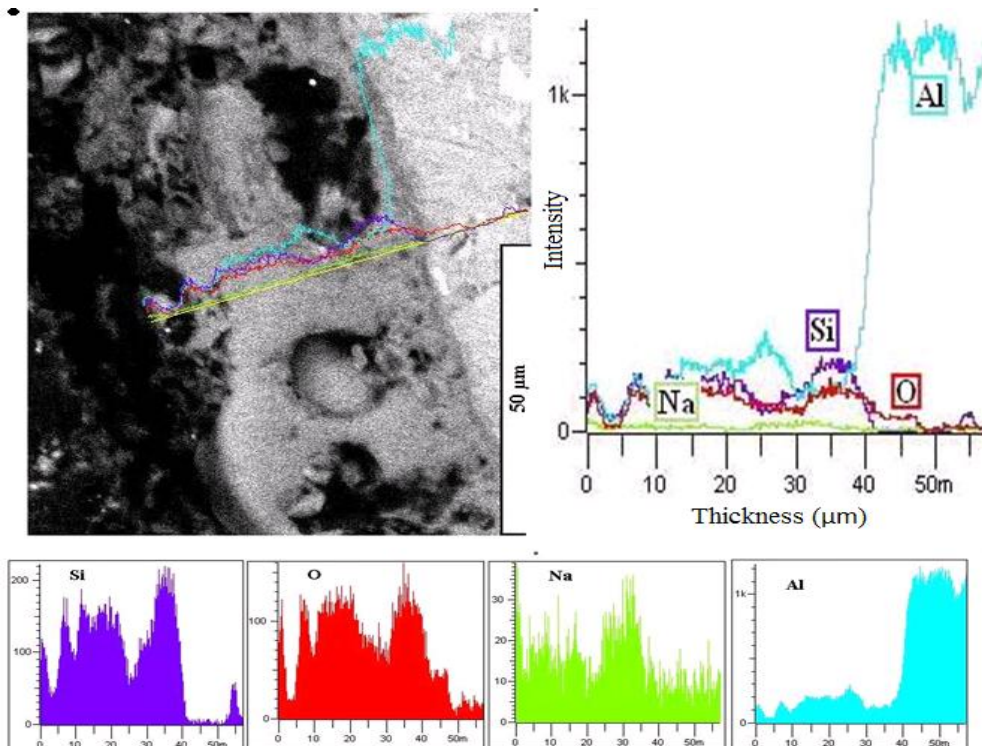


شکل ۹. تغییر غلظت عناصر سطح پوشش (آنالیز EDS) به صورت تابعی از غلظت سود

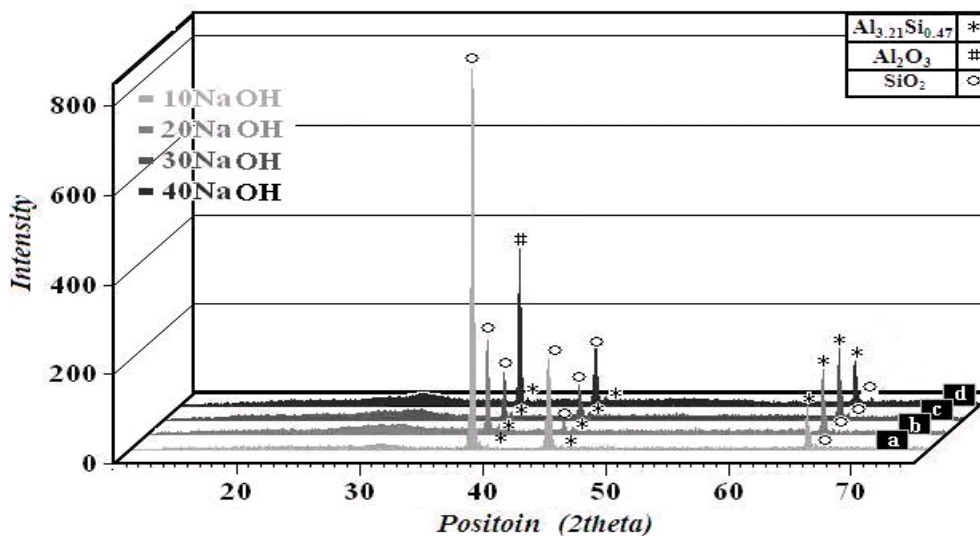
نیز با شدت کمتری ادامه پیدا می‌کند. همچنین باید به افزایش تدریجی شدت فاز $Al_{3.21}Si_{0.47}$ تا غلظت 30g/l و کاهش ناگهانی آن در غلظت 40g/l سود اشاره کرد. کاهش ناگهانی پیک اصلی فاز SiO_2 در غلظت 20g/l سود (شکل b-۱۱) به علت کاهش ناگهانی میزان سیلیسیم موجود در پوشش (شکل b-۸ و ۹) می‌باشد. افزایش تدریجی شدت پیک های اصلی فاز $Al_{3.21}Si_{0.47}$ تا غلظت 30g/l سود ناشی از افزایش میزان آلومینیم و کاهش میزان سیلیسیم پوشش می‌باشد اما کاهش این فاز در غلظت 40g/l با وجود افزایش میزان آلومینیم پوشش ناشی از تغییر فاز اصلی پوشش از SiO_2 به $\alpha-Al_2O_3$ می‌باشد. به عبارت دیگر می‌توان گفت غالب شدن عنصر آلومینیم بر سیلیسیم موجب ترجیح تولید فازهای آلومینایی بر سیلیسی می‌شود و که این امر موجب مصرف عنصر آلومینیم در جهت تولید فاز آلومینا می‌شود، در نتیجه میزان فاز غیر اکسیدی $Al_{3.21}Si_{0.47}$ در غلظت 40g/l کاهش می‌یابد.

آنالیز خطی از مقطع پوشش تولید شده در محلول حاوی 30g/l سود که در شکل ۱۰ نشان داده شده است بیانگر آن است که عناصر آلومینیم، سیلیسیم و اکسیژن در تمام ضخامت پوشش وجود دارند و تغییرات میزان عناصر شیمیایی در طول ضخامت پوشش خیلی قابل توجه نیست، مگر کاهش شدید شدت پیک عناصر که در بعضی نقاط ملاحظه می‌شود که ناشی از حضور حفره ها در مسیر خط آنالیز می‌باشند.

شکل ۱۱ الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه های پوشش داده شده توسط PEO در محلول سیلیکاتی حاوی غلظت های مختلف سود را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که افزایش غلظت سود موجب افزایش شدت پیک های زمینه شده است که می‌تواند دلیلی بر افزایش میزان فاز آمورف با افزایش غلظت سود باشد. از جمله نکات قابل توجه در این شکل کاهش ناگهانی شدت فاز SiO_2 (Silicon Oxide) دارای ساختار اورترومبیک در غلظت 20g/l سود می‌باشد. این کاهش تا غلظت 30g/l



شکل ۱۰. آنالیز خطی EDS از مقطع پوشش تولید شده در محلول سیلیکاتی حاوی 30g/l سود



شکل ۱۱. الگوی تفرق اشعه ایکس پوشش تولید شده در محلول سود / سیلیکات سدیم با غلظت‌های مختلف سود ۴۰ g/l (d)، ۳۰ (c)، ۲۰ (b)، ۱۰ (a)

نتایج

۸. میزان فاز‌های آمورف پوشش با افزایش غلظت سود افزایش می‌یابد.

مراجع

1. A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S.J. Dowey, *Review: Plasma electrolysis for surface engineering*, Surface and Coatings Technology, 122 (1999) 73–93.
2. W. C. Gu, G. H. Lv, H. Chen, G. L. Chen, W. R. Feng and S.Z. Yang, *Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy*, Materials Science and Engineering A, 447 (2007) 158–162.
3. W.C. Gu, G.H. Lv, H. Chen, G.L. Chen, W.R. Feng and S. Z. Yang, *PEO protective coatings on inner surface of tubes*, Surface & Coatings Technology, 201 (2007) 6619–6622.
4. A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S.J. Dowey, *Plasma electrolysis for surface engineering*, Surface and Coatings Technology, 122 (1999) 73–93.
5. F. Monfort, A. Berkani, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki and K. Shimizu, *Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte*, Corrosion Science, 49 (2007) 672–693.
6. W.C. Gu, G.H. Lv, H. Chen, G.L. Chen, W.R. Feng, G.L. Zhang and S.Z. Yang, *Investigation of morphology and composition of plasma electrolytic oxidation coatings in systems of Na₂SiO₃-NaOH and*

۱. افزایش غلظت سود موجب کاهش اندازه رسوبات و افزایش یکنواختی آن‌ها می‌شود که این امر موجب کاهش متوسط خشنی سطح R_a با افزایش غلظت سود محلول می‌شود. یکنواختی این رسوبات تا آنجا پیش می‌رود که در مشاهدات چشمی، پوشش تولید شده در غلظت ۴۰ g/l کاملاً یکنواخت و براق به نظر می‌رسد.
۲. میکروترک‌های سطحی پوشش با افزایش غلظت سود محلول افزایش می‌یابد.
۳. میزان تخلخل پوشش و ضخامت آن با افزایش غلظت سود در الکترولیت کاهش می‌یابد.
۴. میزان اختلاف سیلیسیم موجود در فرورفتگی‌ها و بلندی‌های پوشش با افزایش غلظت سود کاهش می‌یابد.
۵. با افزایش غلظت سود یکنواختی شیمیایی پوشش در طول سطح مقطع پوشش افزایش می‌یابد.
۶. افزایش غلظت سود محلول موجب افزایش Al و کاهش Si و O موجود در سطح پوشش می‌شود.
۷. افزایش غلظت سود باعث کاهش شدت پیک‌های سیلیسی و غالب شدن فاز آلومینایی بر فاز سیلیسی در غلظت ۴۰ g/l سود می‌شود.

- ($NaPO_3$)₆- NaOH, Journal of Materials Processing Technology, 182 (2007) 28-33.
7. J.A. Curran and T.W. Clyne, *Thermophysical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium*, Surface & Coatings Technology, 199 (2005) 168-176.
 8. X. Nie, A. Leyland, H.W. Song, A.L. Yerokhin, S.J. Dowey and A. Matthews, *Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys*, Surface and Coatings Technology, 116-119 (1999) 1055-1060.
 9. S.V. Gnedenkova, O.A. Khrisanfova, A.G. Zavidnaya, S.L. Sinebrukhova, P.S. Gordienko, S. Iwatsubo and A. Matsui, *Composition and adhesion of protective coatings on aluminum*, Surface and Coatings Technology, 145(2001) 146-151.
 10. G. Sundararajan and L.R. Krishna, *Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology*, Surface and Coatings Technology, 167 (2003) 269-277.
 11. W. Xue, Z. Deng, Y. Lai and R. Chen, *J. Am. Preparation and structure of microarc oxidation ceramic coatings containing ZrO₂ grown on LY12 Al alloy*, Ceram. Soc, 81 (5) (1998) 1365-1370.
 12. L.O. Snizhko, A. L. Yerokhin, N.L. Gurevina, D.O. Misnyankin, A. Pilkington, A. Leyland and A. Matthews, *A model for galvanostatic anodising of Al in alkaline solutions*, Electrochimica Acta, 50 (2005) 5458-5464.
 13. A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington and A. Matthews, *Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy*, Surface and Coatings Technology, 177-178 (2004) 779-783.
 14. M. Aliofkhaezai and A. Sabour Roohaghdam, *A novel method for preparing aluminum diffusion coating by nanocrystalline plasma electrolysis*, Electrochemistry communications, 9 (2007) 2686-2691.
۱۵. احتشام زاده مریم، صالحی دولابی داوود و اسدی زارچ مهدی، امکان‌سنجی اعمال و بررسی خواص پوشش پلاسمای الکترولیتی سیلیسی بر سطح آلومینیم، علوم و مهندسی سطح، ۵ (۱۳۸۷) ۶۵-۷۳
16. Leszek Wojnar, Image analysis, CRC Press Boca Raton London, New York, Washington D.C, 1999 by CRC Press LLC.
 17. R.R. Nevyantseva, S.A. Gorbakov, E.V. Parfenov, A.A. Bybin, *The influence of vapor-gaseous envelope behavior on plasma electrolytic coating removal*, Surface and Coatings Technology, 148 (2001) 30.
 18. R.H.U. Khan, A.L. Yerokhin, T. Pilkington, A. Leyland and A. Matthews, *Residual stresses in plasma electrolytic oxidation coatings on Al alloy produced by pulsed unipolar current*, Surface & Coatings Technology, 200 (2005) 1580-1586.
 19. W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, and R. Chen, *Analysis of Phase Distribution for Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Aluminum Alloy*, J. Am. Ceram, Soc, 81 [5] (1998) 1365-1368.
۲۰. هاباشی فتحی، هیدرومتالورژی، ترجمه دکتر سیدضیاءالدین شغائی، انتشارات دانشگاه شاهرود، چاپ اول، ۱۳۷۸، ص ۲۱۷.
21. L.O. Snizhko, A.L. Yerokhin, A. Pilkington, N.L. Gurevina, D.O. Misnyankin, A. Leyland and A. Matthews, *Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminum in alkaline solutions*, Electrochimica Acta, 49 (2004) 2085-2095.