

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی رفتار خوردگی و تریبولوژی در پوشش اکسیدی پلاسمای الکترولیتی اعمالی بر سطح استکان تایبیت آلومینیومی

مقاله پژوهشی

سعید صفری^{۱*}، اسمعیل احمدی^۲، حسین صفری^۳

- ۱- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران. (اداره مهندسی مونتاژ موتور، شرکت ایران خودرو، تهران، ایران)
- ۲- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران. (اداره مهندسی مونتاژ موتور، شرکت ایران خودرو، تهران، ایران)
- ۳- کارشناسی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، تهران، ایران. Saeed.safari25@sharif.ir*

چکیده

اخیراً استفاده از آلیاژهای غیر آهنی در صنعت خودروسازی به جهت خواص مطلوب به میزان چشمگیری افزایش پیدا کرده است اما با توجه به شرایط کاری در موتور خودرو اعمال پوشش به منظور محافظت از سطوح و افزایش طول عمر قطعه الزامی می‌باشد. در این پژوهش، ابتدا پوشش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی بر روی سطح استکان تایبیت آلومینیومی که همواره با بادامک‌های میل سوپاپ در تماس است، اعمال می‌شود و در ادامه خواص متالورژیکی پوشش ایجاد شده بر روی زیرلایه در الکترولیت‌های سیلیکاتی و آلومیناتی مورد بررسی و مقایسه قرار می‌گیرد. نتایج حاصل از مطالعات فازی نشان می‌دهد که حین فرآیند پوشش دهی فازهایی نظیر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بر روی سطح ایجاد می‌شود به علاوه پوشش اکسیدی نهایی به دلیل برخورداری از خواص و کیفیت مطلوب، مقاومت در برابر خوردگی و سایش را به شکل قابل توجهی بهبود می‌بخشد به نحوی که سرعت خوردگی پوشش ایجاد شده در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی به ترتیب ۱۹ و ۲۲ برابر و نرخ سایش نیز به ترتیب ۶ و ۹ برابر نسبت به نمونه فاقد پوشش کاهش می‌یابد. در انتها بررسی‌های میکروسکوپی نیز نشان می‌دهد که قطر متوسط تخلخل‌ها در پوشش PEO ایجاد شده در الکترولیت سیلیکاتی نسبت به پوشش آلومیناتی بزرگ‌تر است.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۱۷

پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۲۴

کلید واژگان:

اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی
آلیاژ آلومینیوم
استکان تایبیت
مقاومت به خوردگی
مقاومت به سایش

Investigation on Corrosion and Tribological Behaviour of Plasma Electrolytic Oxidation Coating Formed on Aluminium Hydraulic Tappet

Saeed Safari^{1*}, Esmail Ahmadi², Hossein Safari³

1- M. Sc., Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran. (Engine Assembly Engineering Division, Iran Khodro Co, Tehran, Iran).

2- M. Sc., Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran. (Engine Assembly Engineering Division, Iran Khodro Co, Tehran, Iran).

3- B. Sc., Department of Mechanical Engineering, Islamic Azad University (West Tehran Branch), Tehran, Iran.

* Saeed.safari25@sharif.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Plasma Electrolytic Oxidation
Aluminum Alloy
Hydraulic Tappet
Corrosion Resistance
Wear Resistance.

Abstract

Recently, the consumption of non-ferrous alloys has increased significantly in the automotive industry due to their desirable properties, but according to the working conditions of car engine, it is necessary to apply coating to protect the surfaces and extend the lifetime of the car engine compartments. In this study, firstly, electrolytic plasma oxidation (PEO) is coated on the surface of the aluminium hydraulic tappet which is always in contact with the camshaft lobes, and then the metallurgical properties of the coating formed on the substrate in silicate and aluminate electrolytes are investigated. The results of the phase studies indicate that during the coating process, phases such as $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are created on the surface, moreover the plasma electrolytic oxidation coating resists against corrosion and wear strongly because of its favourable properties and quality. Compared to an uncoated sample, the corrosion rate and wear rate of coatings created in silicate and aluminate electrolytes decrease by 19 and 22 times, respectively, and by 6 and 9 times, respectively. Finally, the microscopic analysis reveals that the average diameter of the porosities in PEO coating formed in the silicate electrolyte is larger than that of coating generated aluminate electrolyte.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Saeed Safari, Esmail Ahmadi, Hossein Safari, Investigation on Corrosion and Tribological Behaviour of Plasma Electrolytic Oxidation Coating Formed on Aluminium Hydraulic Tappet, New Process in Material Engineering, 2024, 18(2), 63-73.

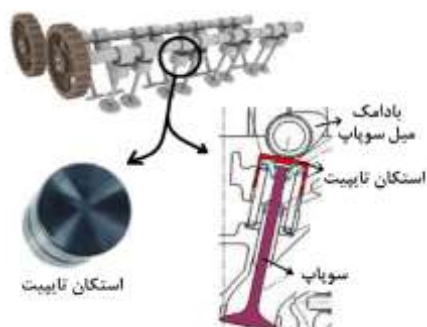
۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر پیدا کردن راه کارهایی برای کاهش مصرف سوخت‌های فسیلی به دلیل گازهای مضر ناشی از احتراق این سوخت‌ها، اهمیت خاصی پیدا کرده است. در این راستا راه کارهایی نظیر استفاده از منابع انرژی جدید و سبک سازی انواع و سایل نقلیه اعم از اتومبیل‌ها، هواپیماها، کشتی‌ها و ... پیشنهاد شده است. به همین دلیل استفاده از آلیاژهای غیر آهنی و سایر مواد با هدف کاهش وزن و ارتقاء کیفیت مورد توجه بوده و یکی از نقاط تحول در صنایع خودرو سازی در دهه‌های گذشته به حساب می‌آید و تمامی شرکت‌های خودروسازی بزرگ به دنبال جایگزینی قطعات فولادی و چدنی موجود در خودرو با مواد و آلیاژهای سبک‌تر می‌باشند از این رو آلیاژهای غیر آهنی نظیر آلومینیوم و منیزیم به دلیل برخورداری از خواص مطلوب نظیر نسبت استحکام به وزن مخصوص بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند به نحوی که در شکل (۱) برخی از کاربردهای آلیاژهای غیر آهنی در خودرو آورده شده است [۴-۱]؛ اما باید توجه داشت که سه معضل و مشکل اصلی اعم از اصطکاک، حرارت و خوردگی در صنعت خودرو وجود دارد که تا اندازه‌ای مانع از این جایگزینی گسترده این آلیاژها در صنعت خودرو می‌شود [۵].



شکل (۱): برخی از کاربردهای آلیاژهای غیر آهنی در خودرو.

بود. با توجه به این که سطح استکان تاپیت مطابق با شکل (۲) به صورت مداوم بر روی میل سوپاپ در حال پرس کردن (سایش مداوم توأم با ضربه)، می‌باشد از این رو بهبود خواص سایش و خوردگی و به تبع آن افزایش طول عمر تا بالاترین حد ممکن از اهمیت خاصی برخوردار است و برای این منظور می‌توان از انواع پوشش‌های محافظ بر روی سطح استکان تاپیت استفاده کرد. اخیراً از فرآیند جدیدی تحت عنوان اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی^۱ برای ایجاد پوشش اکسیدی بر روی سطح قطعات غیر آهنی موتور ماشین‌های فرمول یک (F1) جهت رسیدن به اهداف مذکور استفاده شده است که این پوشش خواص بسیار مطلوبی از خود حین سرویس نشان داده است [۶-۹]. این فرآیند پوشش دهی یک عملیات سطحی الکتروشیمیایی است که منجر به تشکیل یک لایه اکسیدی ضخیم با مقاومت به خوردگی و سایش بالا بر روی سطح می‌شود. کیفیت این پوشش از سایر روش‌ها نظیر آنندایزینگ مطلوب‌تر می‌باشد و همچنین این روش دو ستاد محیط زیست بوده و فاقد مواد و عناصر مضر می‌باشد [۱۰-۱۲]؛ اما با این وجود محققین هنوز نتوانستند مکانیزم کاملی برای این فرآیند پوشش دهی ارائه دهند و محققین مختلف مکانیزم‌های متفاوتی ارائه داده‌اند به همین دلیل از اصطلاحات متفاوتی برای توصیف آن استفاده می‌شود که برخی از آن‌ها عبارت‌اند از: اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی، اکسیداسیون میکرو جرقه^۲، الکترولیز جرقه‌ای آندی^۳، عملیات آندی الکترولیتی پلاسمایی^۴، آنندایز الکترولیتی پلاسمایی^۵ [۱۳].



شکل (۲): تصویری از محل قرارگیری استکان تاپیت در موتور.

شرکت توپوتا در موتور V-8 برای اولین بار برای ساخت استکان تاپیت از آلومینیوم و آلیاژهای آن استفاده کرده است که نتایج حاصل از آن بسیار مطلوب و رضایت بخش

نتایج تحقیقاتی که پیش تر توسط محققین انجام شده است نشان می دهد که فرآیند پوشش دهی به روش PEO بر روی زیر لایه آلومینیومی عموماً در الکترولیت های سیلیکاتی، آلومیناتی و فسفاتی انجام می شود [۱۶-۱۷]. همچنین افزودنی هایی نظیر KOH به منظور افزایش هدایت الکتریکی و تنظیم pH و NaF برای یکنواختی هر چه بیشتر پوشش به الکترولیت اضافه می شوند [۱۸]. علاوه بر نوع الکترولیت، غلظت و افزودنی های موجود در آن، پارامترهای عملیاتی نظیر چگالی جریان، شکل موج، تابع کار، فرکانس نیز بر کیفیت پوشش اثر می گذارد که نتیجه پژوهش های گذشته نشان می دهد استفاده از جریان پالسی منجر به ایجاد فاز γ Al_2O_3 می شود که باعث بهبود چسبندگی پوشش می شود و قطر متوسط تخلخل ها در فرکانس ۵۰ هرتز و تابع کار ۵۰٪ در یک حالت نسبتاً بهینه قرار می گیرد [۱۹-۲۱]. هدف این پژوهش، اعمال پوشش PEO فاقد عیب در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی بر روی زیر لایه و سپس بررسی خواص و کیفیت پوشش می باشد از جمله پارامترهای مورد بررسی می توان به مکانیزم و نحوه ایجاد پوشش، مطالعات فازی، خواص خوردگی و سایشی اشاره کرد.

۲- مواد و روش تحقیق

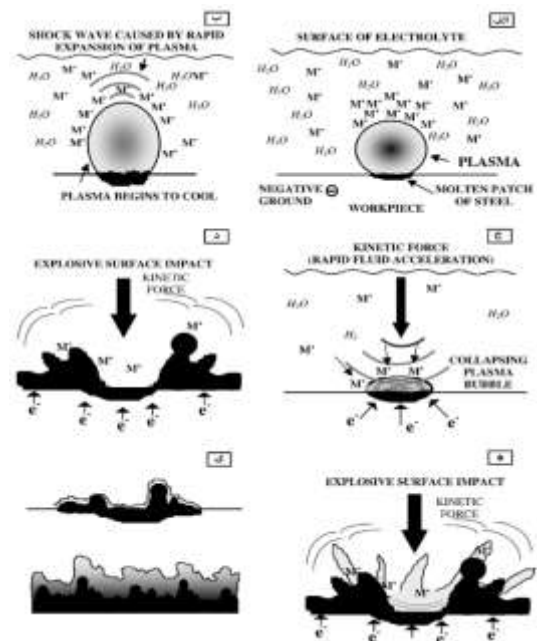
در این پژوهش بررسی ویژگی های پوشش PEO اعمالی بر روی زیر لایه آلومینیومی از آلیاژ آلومینیوم AA5052 به عنوان زیر لایه استفاده می شود که ترکیب شیمیایی این آلیاژ در جدول (۱) قابل ملاحظه می باشد.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیوم مورد استفاده در این پژوهش.

عنصر آلیاژی	Mg	Fe	Cr	Si	Ca	Zn	Al
درصد	۲/۲۷	۰/۳۴	۰/۱۶	۰/۰۸	۰/۰۴	۰/۰۱	بقیه

زیر لایه های با ضخامت ۲/۵ میلی متر، ابتدا در ابعاد ۴۰×۲۰ میلی متر برش داده می شوند و پس از آماده سازی اولیه و چربی گیری توسط استون، آماده پوشش دهی می شوند. در این پژوهش برای اعمال پوشش پلاسمای الکترولیتی از دو

در شکل (۳) شماتیکی از مکانیزم فرآیند اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی که توسط گوپتا پیشنهاد گردیده، آورده شده است. در ابتدای فرآیند با گذشت زمان، ولتاژ به شکل قابل توجهی به دلیل احاطه شدن سطح توسط لایه های از محصولات گازی، به صورت خطی افزایش می یابد و بعد از اینکه الکتروود کاملاً توسط لایه ای پیوسته از گاز با هدایت الکتریکی پایین، پوشیده شد. تقریباً تمام ولتاژ سل الکترولیز در این لایه نازک عایق و نزدیک الکتروود متمرکز می شود. در نتیجه، در این ناحیه شدت میدان الکتریکی به مقادیر در حدود 10^7 ولت بر متر می رسد و هنگامی که میدان الکتریکی ایجاد شده تا این حد افزایش یابد، حباب های گازی یونیزه شده و تخلیه پلاسمایی انجام خواهد شد که می تواند موجب ذوب موضعی در سطح زیر لایه گردد که در ادامه با تماس با الکترولیت سرد، سریعاً منجمد می شود و منجر به ایجاد پوشش پلاسمای الکترولیتی بر روی سطح می شود. پوشش های پلاسمای الکترولیتی از ۲ لایه اصلی تشکیل شده است. لایه متخلخل خارجی که دارای تخلخل بوده و کانال های تخلیه در آن قابل رؤیت می باشد و لایه کاملاً فشرده و چگال داخلی که بر روی سطح ایجاد می شود [۱۳-۱۵].



شکل (۳): مکانیزم فرآیند اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی [۱۲].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اندازه گیری ضخامت پوشش

ضخامت پوشش تشکیل شده بر روی زیر لایه آلومینیومی در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی تحت پارامترهای عملیاتی مذکور در مدت زمان ۸/۵ دقیقه در جدول (۳) آورده شده است همان طور که ملاحظه می شود ضخامت پوشش در بخش های مختلف نمونه تقریباً یکسان و برابر می باشد به علاوه ضخامت پوشش PEO اعمالی در الکترولیت سیلیکاتی نسبت به الکترولیت آلومیناتی بیشتر می باشد.

لازم به ذکر است استفاده از روش غیر مخرب برای اندازه گیری ضخامت پوشش های PEO تا زمانی که ضخامت پوشش ها کمتر از $40 \mu\text{m}$ باشد، مشکلی نداشته و اعداد گزارش شده قابل استناد می باشند اما چنانچه ضخامت پوشش از $40 \mu\text{m}$ بیشتر باشد استفاده از این روش به دلیل خطای زیادی که دارد منطقی نیست [۲۲].

جدول (۳): ضخامت پوشش PEO در الکترولیت های مختلف.

نوع الکترولیت	میانگین ضخامت پوشش (μm)
الکترولیت سیلیکاتی	$15/33 \pm 0/27$
الکترولیت آلومیناتی	$13/83 \pm 0/16$

۳-۲- بررسی منحنی V-t در فرآیند PEO

شکل (۳) منحنی های ولتاژ - زمان نمونه های پوشش دهی شده در الکترولیت پایه سیلیکاتی و آلومیناتی تحت چگالی جریان ثابت 450 mA/cm^2 به همراه خطوط راهنمای جداکننده مراحل مختلف آورده شده است. در مرحله اول، ولتاژ به صورت خطی با شیب زیاد با زمان تغییر می کند اما جرقه ای در این مرحله بر روی سطح نمونه ایجاد نمی شود. شیب بسیار زیاد منحنی در مرحله اول با دو پدیده قابل توجیه است، نخست انحلال زیر لایه که سبب ایجاد یک لایه ی غیرفعال بر روی سطح می شود و از هدایت الکتریکی پایینی برخوردار می باشد و دوم اینکه در این مرحله حجم زیادی گاز آزاد می شود که مقداری از آن جذب سطح آند می گردد. حال وجود این دو لایه با هدایت الکتریکی بسیار پایین سبب می شود برای ثابت ماندن چگالی

الکترولیت پایه سیلیکاتی و آلومیناتی استفاده می شود که اجزای تشکیل دهنده آن در جدول (۲) آورده شده است.

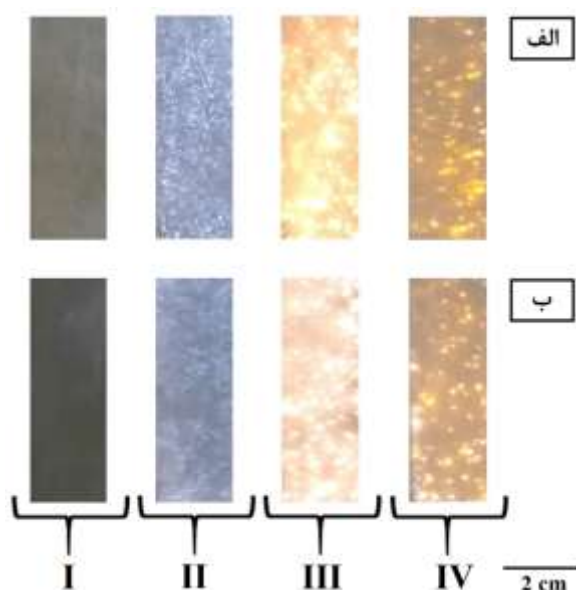
جدول (۲): ترکیب شیمیایی الکترولیت های سیلیکاتی و آلومیناتی.

		ترکیب شیمیایی (g/lit)			
		Na ₂ SiO ₃	NaAlO ₂	KOH	NaF
نوع	سیلیکاتی	۱۰	۰	۲	۱/۵
	آلومیناتی	۰	۱۰	۲	۱/۵

و در ادامه فرآیند پوشش دهی تحت جریان ثابت (450 mA/cm^2) با شکل پالس مربعی و چرخه کار ۵۰ در صد و با فرکانس ۵۰ Hz در مدت زمان ۸/۵ دقیقه بر روی سطح انجام می شود لازم به ذکر است ولتاژ در هر ثانیه توسط دستگاه ثبت می شود تا در انتها منحنی ولتاژ بر حسب زمان فرآیند پوشش دهی پلاسمای الکترولیتی رسم شود.

برای مشخصه یابی و بررسی کیفیت و خواص پوشش، ابتدا ضخامت پوشش به روش غیر مخرب و با استفاده از دستگاه ضخامت سنج Fisher مدل MP40 Dual Scope اندازه گیری می شود و در ادامه جهت مطالعات فازی و بررسی فازهای تشکیل شده از آزمون پراش اشعه ایکس استفاده می شود برای این منظور آزمون XRD با استفاده از دستگاه Philips-XRG3100 بر روی نمونه ها انجام می شود به علاوه جهت بررسی رفتار خوردگی و اندازه گیری میزان سرعت خوردگی و مقاومت الکتریکی پوشش از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده می شود به نحوی که این آزمون در نمونه ی فاقد و دارای پوشش پلاسمای الکترولیتی در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl (شبه ساز آب دریا) با استفاده از دستگاه Autolab PGSTAT 302N انجام می شود و آزمایش سایش به جهت بررسی خواص سایشی نمونه مطابق با استاندارد ASTM G99 (تحت نیروی ۱۰ نیوتون و مسافت ۵۰۰ متر) با استفاده از دستگاه WTC 02 انجام گرفت و در نهایت برای بررسی مورفولوژی و شکل پوشش PEO ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 TESCAN-XMU که مجهز به سیستم آنالیز EDS می باشد، استفاده می شود.

تنها تعداد کمی جرقه با اندازه بزرگ و انرژی زیاد بر روی سطح نمونه و در مکان‌های مرجح و خاص زده می‌شود که انرژی زیاد این جرقه‌ها می‌تواند کیفیت پوشش را دستخوش تغییر قرار داده و خسارت‌های برگشت‌ناپذیری را به پوشش وارد کند از این رو همان‌طور که ذکر گردید، سعی می‌شود فرآیند پوشش‌دهی وارد این مرحله نشود. به علاوه پس از گذشت زمان‌های طولانی ولتاژ افت پیدا می‌کند و اصطلاحاً وارد منطقه رژیم آرام می‌شود گفته می‌شود در این مرحله بخشی از پوشش اکسیدی حاصل از فرآیند PEO حل شده و سبب افت هدایت الکترولیت می‌گردد. در شکل (۴) تصاویر ماکروسکوپی از سطح نمونه در خلال فرآیند PEO طی گذر از مراحل مختلف آورده شده است که به نحوی مکمل توضیحات ارائه شده می‌باشد [۲۳].

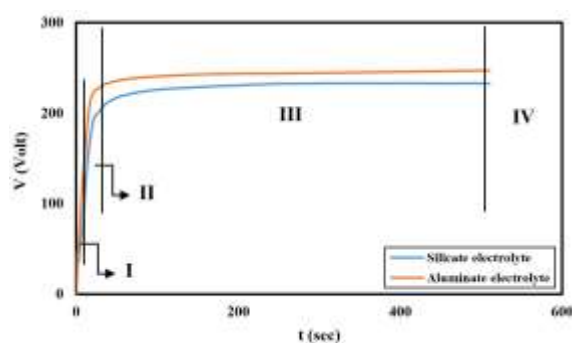


شکل (۴): تصویر ماکروسکوپی از سطح نمونه حین انجام فرآیند PEO (الف) در الکترولیت سیلیکاتی (ب) در الکترولیت آلومیناتی. I) مرحله اول (آزاد شدن گاز)، II) مرحله دوم (ایجاد جرقه‌های ریز روی سطح)، III) مرحله سوم (تغییر رنگ جرقه‌ها و افزایش اندازه آن‌ها) و IV) مرحله چهارم (ایجاد جرقه در مکان مرجح).

۳-۳- مطالعات فازی

نتایج حاصل از آزمون پراش اشعه ایکس نمونه‌های آلومینیومی در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی در شکل ۵ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نهایت فازهای اکسیدی نظیر $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ پس از انجام

جریان، ولتاژ به سرعت بالا رود. در مرحله دوم فرآیند همچنان ولتاژ به صورت خطی با زمان افزایش می‌یابد اما از شیب این تغییرات اندکی کاسته می‌شود در این مرحله که ولتاژ شروع آن به ولتاژ شکست معروف است، جرقه‌های سفید رنگ و بسیار ریز بر روی سطح نمونه دیده می‌شوند که سطح آن را با سرعت بالا جاروب می‌کنند. به علاوه لازم به ذکر است که شکل، اندازه و رنگ جرقه‌های ایجاد شده در این مرحله با جرقه‌های سایر مراحل متفاوت است [۱۳].

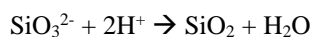


شکل (۳): منحنی ولتاژ بر حسب زمان در فرآیند پوشش دهی PEO در الکترولیت‌های سیلیکاتی و آلومیناتی.

با رسیدن به مرحله سوم به تدریج از تعداد جرقه‌ها کاسته و به اندازه‌ی آن‌ها افزوده می‌شود در این مرحله مطابق شکل (۴) رنگ جرقه‌ها نیز نسبت به مرحله قبل تغییر می‌کند و همان‌طور که مشخص است میزان تغییرات ولتاژ نسبت به زمان نیز در این مرحله به شدت افت می‌کند و شیب منحنی ولتاژ بر حسب زمان برخلاف مراحل قبل به آهستگی شروع به افزایش می‌کند به این علت که پوشش اکسیدی در این مرحله کاملاً سطح را پوشانده است و مقاومت سطحی به یک مقدار ثابت رسیده است و صرفاً در طول این مرحله به ضخامت پوشش پلاسمای الکترولیتی حاصل افزوده می‌شود و این مشاهدات کاملاً برخلاف مرحله اول و دوم می‌باشد که با ایجاد لایه‌ی اکسیدی اولیه برای ثابت نگه داشته شدن چگالی جریان در فرآیند جریان ثابت، مقدار ولتاژ به نحو قابل توجهی افزایش می‌یافت.

در این پژوهش، تقریباً به محض ورود به مرحله چهارم فرآیند متوقف می‌شود اما به طور کلی در مرحله‌ی چهارم

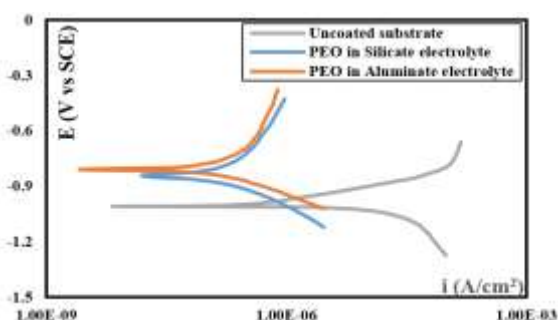
سمت فصل مشترک پوشش - الکترولیت مهاجرت می کنند که روی سطح تحت میدان الکتریکی تجزیه شده و یون-های به وجود می آیند).



اما علیرغم واکنش مذکور، فاز SiO_2 در نتایج حاصل از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) پوشش PEO ایجاد شده در الکترولیت پایه سیلیکاتی مشاهده نمی شود و این در حالی است که در آزمون EDS حضور سیلیسیم در پوشش ایجاد شده روی آلومینیوم اثبات گردید علت این موضوع را می توان به آمورف بودن فاز SiO_2 تشکیل شده و عدم توانمندی آزمون XRD در شناسایی فازهای آمورف، نسبت داد. [۳۰].

۳-۴- بررسی رفتار خوردگی

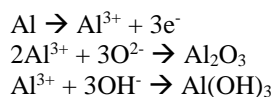
در شکل (۶) منحنی های پلاریزاسیون نمونه فاقد پوشش و نمونه های پوشش دهی شده به روش PEO در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی در محلول NaCl ۳٪/۵ آورده شده است به علاوه داده های الکترو شیمیایی استخراج شده از این منحنی های پلاریزاسیون نظیر سرعت خوردگی، پتانسیل خوردگی و مقاومت الکتریکی پوشش نیز در جدول ۴ قابل ملاحظه می باشد.



شکل (۶): منحنی های پلاریزاسیون نمونه های مختلف غوطه ور شده در محلول NaCl ۳٪/۵.

همان گونه که به صورت کیفی از شکل (۶) و به صورت کمی از جدول (۴) مشخص است سرعت خوردگی در نمونه های دارای پوشش پلاسمای الکترولیتی به مراتب نسبت به نمونه

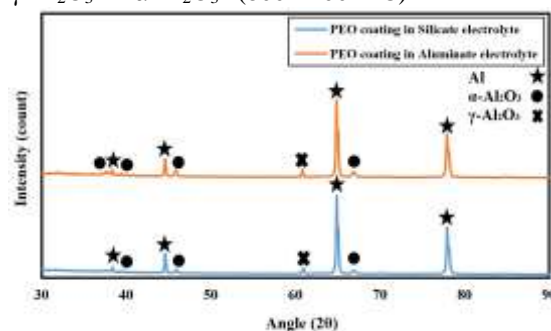
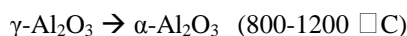
فرآیند PEO روی زیرلایه ایجاد می شوند به علاوه لازم به ذکر است با توجه به قلیایی بودن محیط امکان تشکیل فاز $\text{Al}(\text{OH})_3$ نیز مطابق با واکنش های زیر وجود دارد [۲۷-۲۴].



فاز $\text{Al}(\text{OH})_3$ تشکیل شده در ادامه مطابق با واکنش پیشنهادی زیر به فاز اکسیدی به Al_2O_3 تبدیل می شود.



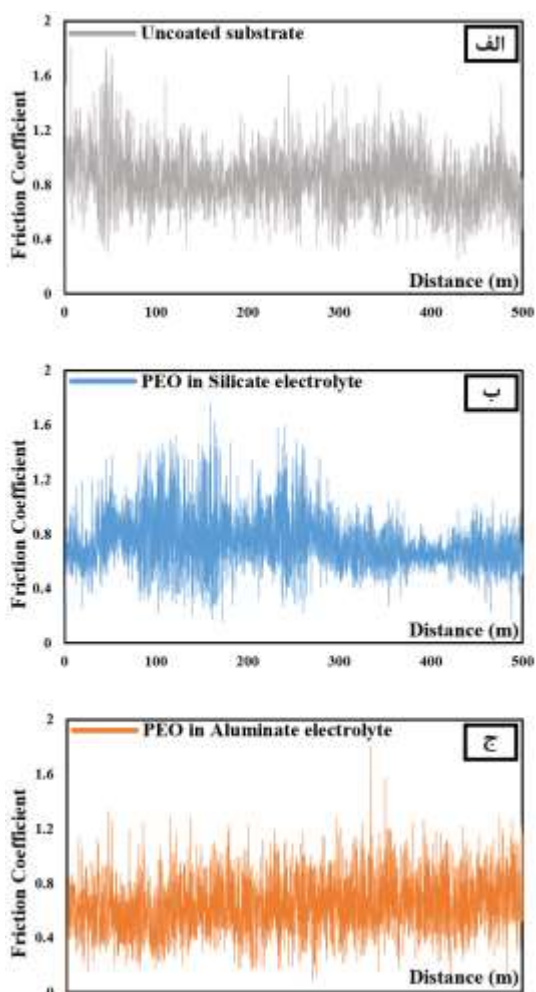
حین فرآیند پوشش دهی مذاب از میکروکانال های تخلیه خارج می شود و پس از برخورد با الکترولیت که معمولاً در دمای پایین نگه داشته می شود، به سرعت منجمد شده که طی این فرآیند فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ایجاد می شود. سپس، دمای پوشش به واسطه پایین بودن نرخ انتقال حرارت افزایش می یابد در نتیجه بخشی از فاز شبه پایدار $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ مطابق با واکنش پیشنهادی زیر در محدوده دمایی ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به فاز پایدار $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تبدیل می شود [۲۸].



شکل (۵): الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه های پوشش دهی شده در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی.

همچنین لازم به ذکر است در الکترولیت پایه سیلیکاتی یون های SiO_3^{2-} به فصل مشترک پوشش - الکترولیت مهاجرت می کنند و تحت میدان الکتریکی و دمای بالا، واکنش های زیر رخ می دهد که طی آن فاز در پوشش ایجاد می شود [۲۹]. (یون های ناپایدار HSiO_3^- نیز می تواند به

آزمون سایش بر روی نمونه فاقد پوشش و نمونه‌های پوشش دهی شده در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی انجام شد و نتایج حاصل از آن در قالب نمودارهای ضریب اصطکاک بر حسب مسافت طی شده در شکل (۷) آورده شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود اعمال پوشش اکسیدی و سخت PEO بر روی سطح منجر به کاهش ضریب اصطکاک می‌شود و یا به عبارت دیگر مقاومت در برابر سایش افزایش می‌یابد [۳۶-۳۹].



شکل (۷): منحنی‌های ضریب اصطکاک بر حسب مسافت طی شده.

جرم نمونه‌های پوشش دهی شده قبل و بعد از آزمون سایش اندازه‌گیری می‌شود و در ادامه با استفاده از فرمول (۱) نرخ سایش نمونه‌ها محاسبه می‌شود.

$$\text{نرخ سایش} = \frac{\text{اختلاف جرم نمونه‌ها}}{\text{نیرو} \times \text{مسافت}} \quad (1)$$

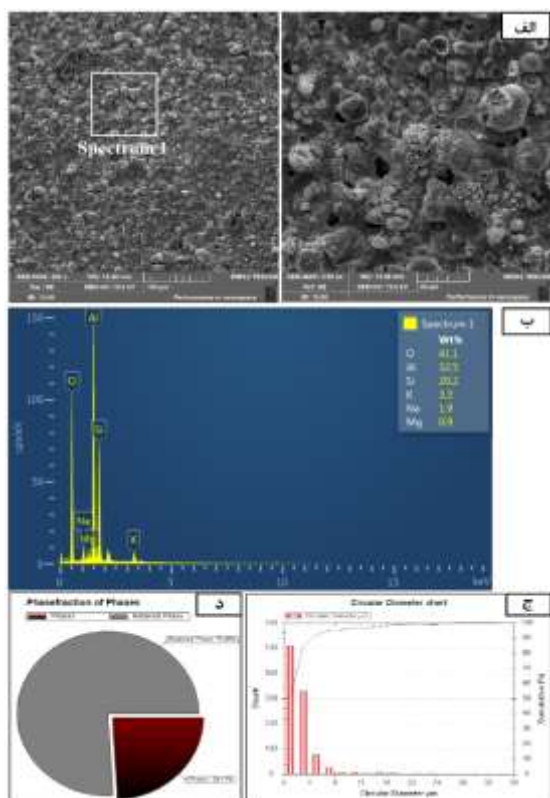
فاقد پوشش کاهش یافته است که این نشان‌دهنده‌ی نقش حضور پوشش PEO است. در فرآیند پوشش دهی به روش PEO یک لایه ضخیم اکسیدی بر روی سطح ایجاد می‌شود که از دو بخش درونی و بیرونی که قسمت درونی کاملاً به هم فشرده و چگال و بخش خارجی متخلخل که این لایه اکسیدی مقاومت به خوردگی سطح را به شکل قابل توجهی افزایش می‌دهد لازم به ذکر است افزایش چگالی جریان و مدت‌زمان پوشش دهی از یک سو منجر به افزایش ضخامت پوشش می‌شود اما از سوی دیگر منجر به افزایش اندازه تخلخل‌ها می‌شود که در نهایت منجر کاهش مقاومت در برابر سایش و خوردگی می‌شود [۳۱-۳۳].

جدول (۴): نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون ارائه شده در شکل ۶.

نمونه‌ها	E_{corr} (V)	R_p cm ²	I_{corr} (A/cm ²)
زیرو لایه آلومینیوم فاقد پوشش	-۱/۰۰۷	۴۳۶۸/۴	$۷/۱۸ \times 10^{-۱۰}$
زیرو لایه دارای پوشش (الکترولیت سیلیکاتی)	-۰/۸۴۰	۲۳۲۶۸۴	$۳/۷ \times 10^{-۱۰}$
زیرو لایه دارای پوشش (الکترولیت آلومیناتی)	-۰/۸۰۸	۲۷۴۸۶۷	$۳/۲۲ \times 10^{-۱۰}$

از یک طرف مطابق با جدول ۵ مقاومت الکتریکی سطح زیر لایه به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد که علت آن وجود پوشش ضخیم اکسیدی بر روی سطح می‌باشد که این پدیده منجر به کاهش قابل توجه ضریب هدایت حرارتی می‌شود به نحوی که ضریب هدایت حرارتی نمونه آلومینیومی فاقد پوشش مطابق منابع از ۱۳۵ W/mK به چیزی در حدود ۳-۱/۵ W/mK در نمونه دارای پوشش پلاسمای الکترولیتی می‌رساند که این موضوع نشان‌دهنده سد حرارتی فوق‌العاده پوشش PEO می‌باشد که بر خورداری از این ویژگی در استفاده از این پوشش به‌عنوان پوشش محافظ استکان تاپیت اهمیت بالایی دارد [۳۴-۳۵].

۳-۵- بررسی خواص سایشی



شکل (۸): الف) مورفولوژی سطح پوشش PEO اعمالی بر روی سطح الکترولیت سیلیکاتی، ب) نتایج حاصل از آنالیز EDS و ج، د) نتایج حاصل از آنالیز کمی تصویر میکروسکوپی (ج)، قطر متوسط تخلخلها، د) درصد اشغال شده توسط تخلخلها

مطابق با قسمت الف تصویر (۹)، پوشش اعمالی بر روی زیرلایه آلومینیومی از الکترولیت آلومیناتی نیز دارای ساختاری متخلخل می‌باشد به نحوی که قطر متوسط تخلخلها در این پوشش $2.69 \mu\text{m}$ می‌باشد و همچنین درصدی از سطح که توسط تخلخلها اشغال شده است نیز برابر با $15/56$ می‌باشد که این موارد نشان‌دهنده این موضوع است که پوشش PEO حاصل از الکترولیت آلومیناتی نسبت به سیلیکاتی چگال‌تر و از زبری کمتری برخوردار می‌باشد در انتها لازم به ذکر است عواملی نظیر غلظت اجزای الکترولیت، اضافه کردن افزودنی‌های خاص به الکترولیت، چگالی جریان اعمالی و ... نیز می‌تواند بر روی اندازه تخلخلها تأثیر گذار باشد [۴۰].

نرخ سایش برای نمونه‌های پوشش‌دهی شده در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی برابر است با $0/52$ و $0/34 \mu\text{g}/\text{N.m}$ که به ترتیب کاهش $6/15$ و $9/41$ برابری نسبت به نمونه فاقد پوشش از خود نشان می‌دهد که بیانگر این است که مقاومت در برابر سایش در این نمونه‌های پوشش‌دهی شده به میزان قابل توجهی افزایش یافته است و با توجه به این موضوع که بادامک‌های میل سوپاپ به صورت مستمر بر روی استکان تاپیت در حال پرس کردن (سایش مداوم توأم با ضربه)، می‌باشد این افزایش مقاومت در برابر سایش سبب می‌گردد که طول عمر استکان تاپیت به شکل چشمگیری افزایش یابد.

۶-۳- بررسی میکروسکوپی

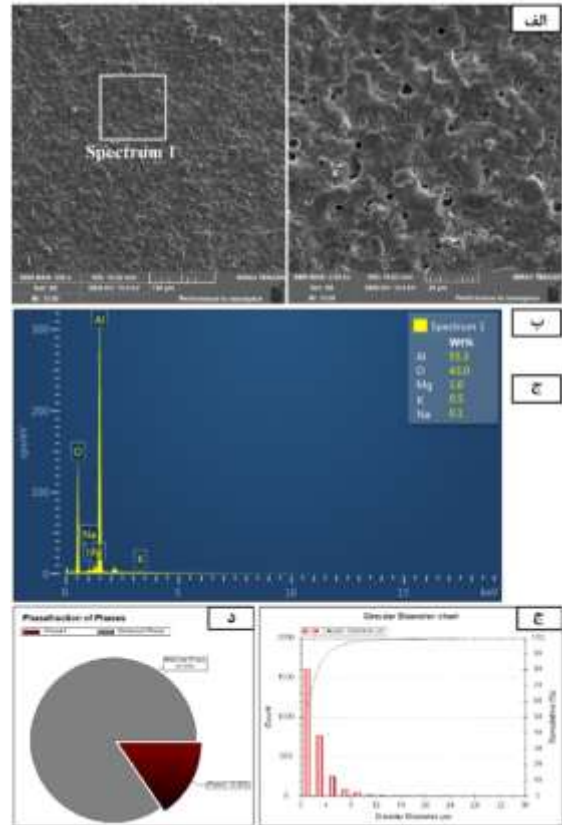
پوشش PEO از دو لایه اصلی تشکیل شده است یکی لایه بیرونی که مورفولوژی آن شامل تخلخل‌های ریز و درشت بوده و دیگری لایه داخلی که کاملاً به هم فشرده و چگال می‌باشد. در شکل (۸) و (۹) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش پلاسمای الکترولیتی اعمال شده بر روی زیرلایه آلومینیومی در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی آورده شده است و برای مقایسه بهتر تخلخلها، تصاویر میکروسکوپی با استفاده از نرم‌افزار MIP مورد آنالیز کمی قرار می‌گیرند که طی آن قطر متوسط تخلخلها در کنار درصد سطح اشغال شده توسط تخلخلها محاسبه می‌شود.

مطابق با قسمت الف تصویر (۸)، پوشش PEO اعمال شده بر روی زیرلایه آلومینیومی از الکترولیت سیلیکاتی کاملاً متخلخل می‌باشد. نتایج حاصل از آنالیزهای کمی نشان می‌دهد که قطر متوسط تخلخلها در این پوشش $3/04 \mu\text{m}$ می‌باشد به علاوه درصدی از سطح که توسط تخلخلها اشغال شده است نیز برابر با $24/11$ می‌باشد. آنالیز EDS نیز روی بخشی از سطح پوشش که در تصویر ۸ قابل ملاحظه می‌باشد، انجام شد که نتایج حاصل از آن نشان داد که مقدار قابل توجهی سیلیسیم در پوشش اعمالی بر روی سطح وجود دارد.

۲- بر اساس نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس می‌توان گفت پوشش اکسیدی حاصل از الکترولیت سیلیکاتی دارای فازهای α - Al_2O_3 ، γ - Al_2O_3 و SiO_2 می‌باشد و پوشش PEO حاصل از الکترولیت آلومیناتی از فازهای γ - Al_2O_3 و α - Al_2O_3 تشکیل شده است.

۳- سرعت خوردگی پوشش پلاسمای الکترولیتی حاصل از الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی برابر است با $3/7 \times 10^{-7}$ و $3/22 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ که به ترتیب کاهش ۱۹ و ۲۲ برابری نسبت به نمونه فاقد پوشش و همچنین نرخ سایش نمونه‌های پوشش‌دهی شده در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی برابر است با $0/52$ و $0/34 \mu\text{g/N.m}$ که به ترتیب کاهش $6/15$ و $9/41$ برابری نسبت به نمونه فاقد پوشش را نشان می‌دهد.

۴- نتایج حاصل از آنالیز کمی مورفولوژی سطح پوشش‌های PEO با استفاده از نرم‌افزار MIP بیانگر این نکته می‌باشد که قطر میانگین تخلخل‌ها در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی به ترتیب برابر است با $3/04 \mu\text{m}$ و $2/69 \mu\text{m}$ و همچنین درصدی از سطح که توسط تخلخل‌ها اشغال شده است نیز به ترتیب $24/11$ و $15/56$ می‌باشد.



شکل (۹): الف) مورفولوژی سطح پوشش PEO اعمالی بر روی سطح از الکترولیت آلومیناتی، ب) نتایج حاصل از آنالیز EDS (ج، د) نتایج حاصل از آنالیز کمی تصویر میکروسکوپی (ج)، قطر متوسط تخلخل‌ها د، درصد سطح اشغال شده توسط تخلخل‌ها.

۵- مراجع

[1] H. Yamagata, "The Science and Technology of Materials in Automotive Engines", Woodhead Publishing, 2005.

[2] J. Wang, X. Pang & H. Jahed. "Surface protection of Mg alloys in automotive applications: A review", AIMS Materials Science, vol. 6, pp. 567-600, 2019.

[۳] م. ضرغامی و ح. ر. سراجی، "توسعه کاربرد کامپوزیت‌ها و آلیاژهای غیر آهنی در قطعات خودرو به منظور سبک‌سازی و کاهش مصرف سوخت"، پنجمین همایش سالانه بین‌المللی صنعت خودرو ایران، ۱۳۹۵.

[4] J. Tan & S. Ramakrishna, "Applications of magnesium and its alloys: A review", Applied Sciences, vol. 11, pp. 61-68, 2021.

[5] H. Dong, "Surface Engineering of Light Alloys Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys", Woodhead Publishing, 2010.

[6] E. Syuichi, M. Masuda, H. Fujita, S. Hayashi, Y. Terashima & K. Motosugi, "Aluminum valve lifter

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کیفیت و خواص پوشش PEO اعمالی بر زیرلایه آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفت و بر اساس این نتایج مشخص گردید که این پوشش‌ها می‌توانند کیفیت و طول عمر استکان تایپت‌های آلومینیومی را به شکل چشمگیری افزایش دهند و مشخص گردید که کیفیت حاصل از پوشش PEO ایجاد شده در الکترولیت آلومیناتی به نحوی است که کاملاً قابل رقابت با استکان تایپت‌های فولادی است.

۱- بر اساس منحنی‌های $V-t$ مشخص گردید که ولتاژ شکست در الکترولیت آلومیناتی بیش‌تر از سیلیکاتی است که دلیل اصلی آن نیز پایین‌تر بودن هدایت الکتریکی الکترولیت آلومیناتی نسبت به سیلیکاتی در نسبت‌های اختلاط مساوی می‌باشد.

- [17] K. Wang & B. H. Koo, "Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol.19, pp. 866-870, 2009.
- [18] A. Němcová, B. Pacal & P. Skeldon, "Effect of fluoride on plasma electrolytic oxidation of AZ61 magnesium alloy", Surface & Coatings Technology, vol. 232, pp. 827-838, 2013.
- [19] J. J. Zhuang, N. Xiang & R. G. Song, "Effect of current density on microstructure and properties of PEO ceramic coatings on magnesium alloy", Surface Engineering, vol. 33, pp. 744-752, 2016.
- [20] S. Xin, R. Zhao & L. Song, "Influence of cathodic current on composition, structure and properties of Al₂O₃ coatings on aluminium alloy prepared by micro-arc oxidation process", Thin Solid Films, vol. 515, pp. 326-332, 2006.
- [21] X. Zhanga & Y. Zhanga, "Effects of frequency on growth process of plasma electrolytic oxidation coating" Materials Chemistry and Physics, vol. 132, pp. 909–915, 2012.
- [22] 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, pp. 436-476, 2014.
- [23] S. Onoa, S. Moronukia & Y. Morib, "Effect of electrolyte concentration on the structure and corrosion resistance of anodic Films formed on Magnesium through plasma electrolytic oxidation", Electrochimica Acta, vol. 240, pp. 415-423, 2017.
- [24] W. C. Gu, G. H. Lv, H. Chen & G. L. Chen, "Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy", Materials Science and Engineering, vol. 447, pp. 158–162, 2007.
- [25] A. G. Rakoch, A. A. Gladkova & V. L. Kovalev, "The Mechanism of Formation of Composite Microarc Coatings on Aluminium Alloys", Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, vol. 49, pp. 880-884, 2013.
- [26] L. Wanying, Y. Pu, H. Liao, Y. Lin & W. He, "Corrosion and wear behaviour of PEO coatings on D16T aluminium alloy with different concentrations of graphene", Coatings, vol. 10, no. 3, pp.230-249 2020.
- for Toyota new V-8 engine", no. 900450. SAE Technical Paper, 1990.
- [7] L. S. Woo. "Composite hybrid valve lifter for automotive engines", Composite structures, vol. 71, pp. 26-33, 2005.
- [8] D. Kosuke & H. Kurita, "Development of lightweight DLC coated valve lifter made from beta titanium alloy for motorcycles", SAE International Journal of Materials and Manufacturing, vol. 6, no. 1 pp.105-112, 2013.
- [۹] آ، موسوی و و، مقدم نیا، "علل سایش قطعه استکان تاییت چدنی و روش‌های بهبود خواص"، هفتمین همایش بین‌المللی موتورهای درون‌سوز، ۱۳۹۰.
- [10] R. O. Hussein, X. Nie & D. O. Northwood, "An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing", Electrochimica Acta, vol. 112, pp. 111-119, 2013.
- [11] Gh. Barati, M. Aliofkhaezraei, P. Hamghalam & N. Valizade, "Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications", Journal of Magnesium and Alloys, vol. 5, pp. 74-132, 2017.
- [12] M. Kaseem, S, Fatimah, N, Nashrah & Y, Gun Ko, "Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance", Progress in Materials Science, vol.117, 2021.
- [13] A. L. Yerokhin & X. Nie, "Plasma electrolysis for surface engineering", Surface and Coatings Technology, vol. 122, pp.73-93, 1999.
- [14] F. Simchen, S. Maximilian, A. Kopp & T. Lampke, "Introduction to plasma electrolytic oxidation—An overview of the process and applications", Coatings, vol. 10, pp. 628-646, 2020.
- [15] P. Gupta, G. Tenhundfeld, E. O. Daigle & D. Ryabkov, "Electrolytic plasma technology: Science and engineering - An overview", Surface and Coatings Technology, vol. 201, pp. 8746-8760, 2007.
- [16] A. Polat & M. Makaraci, "Influence of sodium silicate concentration on structural and tribological properties of micro arc oxidation coatings on 2017A aluminum alloy substrate", Journal of Alloys and Compounds, vol. 504, pp. 519–526, 2010.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال شانزدهم، شماره سوم، صفحه ۳۹-۴۹، ۱۴۰۱.

[36] Ch. Yang, Z. Jiayu, C. Suihan, P. Chen, W. Zhongcan, M. Zhengyong, K. F. Ricky, T. Xiubo, K. C. Paul & W. Zhongzhen, "Wear and corrosion resistant coatings prepared on LY12 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 409, pp. 885-893, 2021.

[37] M. Treviño, N. F. Garza-Montes, A. Pérez, M. A. L. Hernández-Rodríguez, A. Juárez, & R. Colás, "Wear of an aluminium alloy coated by plasma electrolytic oxidation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, pp. 2213-2219, 2012.

[38] R. Vignesh, R. Vaira & R. Padmanaban, "Influence of friction stir processing parameters on the wear resistance of aluminium alloy AA5083", *Materials Today*, vol. 55, pp. 7437-7446, 2018.

[39] U. Malayoglu, C. Kadir, U. Tekin, U. Malayoglu & S. Shrestha, "An investigation into the mechanical and tribological properties of plasma electrolytic oxidation and hard-anodized coatings on 6082 aluminum alloy", *Materials science and Engineering*, vol. 528, no. 24, pp.7451-7460, 2011.

[40] N. Xiang, R. G. Song, H. Li, C. Wang, Q. Z. Mao & Y. Xiong, "Study on microstructure and electrochemical corrosion behaviour of PEO coatings formed on aluminium alloy", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 24, pp. 5022-5031, 2015.

۶- پی نوشت

- [1] Plasma Electrolytic Oxidation
- [2] Micro-Arc oxidation
- [3] Anode Spark Electrolysis
- [4] Plasma Electrolytic Anode Treatment
- [5] Plasma-Electrolytic Anodizing
- [6] Gupta

[27] M. Nadimi, C. Dehghanian & A. Etemad moghadam, "Influence of SiO₂ nanoparticles incorporating into ceramic coatings generated by PEO on Aluminium alloy: Morphology, adhesion, corrosion, and wear resistance", *Materials Today Communications*, vol. 31, 2022.

[28] W. Liu, P. Yi Pu, L. Hongcheng & Y. Lin, "Corrosion and wear behaviour of PEO coatings on D16T aluminium alloy with different concentrations of graphene", *Coatings*, vol. 10, pp. 249-259, 2020.

[29] L. Guohua, W. Gu, H. Chen, W. Feng & M. Latif Khosa, "Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte", *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 2947-2952, 2006.

[30] S. Aliasghari, M. Ghorbani, P. Skeldon & H. Karami, "Effect of plasma electrolytic oxidation on joining of AA 5052 aluminium alloy to polypropylene using friction stir spot welding" *Surface and Coatings Technology*, vol. 313, pp. 274-281, 2017.

[31] K. Wang, B. H. Koo & L. Chan-Gyu "Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, pp. 866-870, 2009.

[32] A. Polat, M. Makaraci & M. Usta, "Influence of sodium silicate concentration on structural and tribological properties of micro arc oxidation coatings on 2017A aluminum alloy substrate", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 504, pp. 519-526, 2010.

[33] A. Toulabifard, M. Rahmati, K. Raeissi, A. Hakimzad & M. Santamaria. "The effect of electrolytic solution composition on the structure, corrosion, and wear resistance of PEO coatings on AZ31 magnesium alloy", *Coatings*, vol. 10, pp. 937-946, 2020.

[34] P. V. Ivashin, A. V. Polunin, M. M. Krishtal, A. Tverdokhlebov & E. D. Borgardt, "The influence of SiO₂ nanoparticles addition into electrolyte on the thermal conductivity of oxide layer formed on eutectic aluminium-silicon alloy by PEO", *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 112, IOP Publishing, 2018.

[۳۵] ص. اسماعیلی، ت. احمدی، ح. بخششی و ع. نوربخش، "تأثیر افزودن اکسید گرافن بر رفتار خواص تریبولوژی پوشش های ایجاد شده روی آلیاژ منیزیم AZ31 به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمای"