

Research Paper

The effect of the chemical composition of the substrate and Na₂WO₄ additive on the microstructure and corrosion behavior of PEO coatings of aluminum-silicon alloys

Masoud Moshrefifar^{1*}

1. Assistant prof. Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, 8915818411, Yazd, Iran

Received: 2024/10/30

Revised: 2025/01/13

Accepted: 2024/05/04

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.71905/jnm.1403.1188983](https://doi.org/10.71905/jnm.1403.1188983)

Keywords:

Aluminum-Silicon alloy, Coating, Plasma electrolytic oxidation, Corrosion resistance

Abstract

Introduction: Plasma electrolytic oxidation is a new and upgraded method of anodizing process to improve the corrosion resistance of aluminum alloys by creating a ceramic coating on their surface.

Methods: 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. Scanning electron microscopy was used to evaluate the morphology and structure of the coating and X-ray diffraction test was used for phase detection. Coating corrosion behavior was evaluated by electrochemical tests after 1 hour immersion in 3.5% NaCl solution with the adjustment of pH 4.

Findings: The results indicate that the main phase of the coatings is γ -Al₂O₃, and by adding sodium tungstate dihydrate, the constituent components of the electrolyte are introduced into the coating, and tungsten is one of the phases forming the coating along with Al₂O₃. Examining the coated specimens showed a pancake structure and a volcanic crater with irregular micro-cracks and micro-porosity. The participation of tungsten in the coating caused an increase in the thickness of the outer layer, so the increase in the thickness of the coating due to the participation of tungsten increases the corrosion resistance of the outer layer compared to the equivalent samples without additives. The electrochemical spectroscopy test revealed that with the increase in the silicon percentage of the substrate, the coating forms a physical barrier against charge transfer substrate and the resistance of the outer layer decreases, but the resistance of the inner layer increases.

Citation Masoud Moshrefifar, The effect of the chemical composition of the substrate and Na₂WO₄ additive on the microstructure and corrosion behavior of PEO coatings of aluminum-silicon alloys, Quarterly Journal of New Materials. 2024; 15 (55): 57-75.

Corresponding author: Masoud Moshrefifar

Address: Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, 8915818411, Yazd, Iran.

Tell: +989131582881

Email: moshrefifar@yazd.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Today, With the advancement in modern industries, high quality is expected from the surface of the parts, so today advanced processes have been developed to create hard and corrosion resistant coatings. One of the coating methods is the plasma electrolytic oxidation process, which is considered a new and improved method of the anodizing process and is used to improve the corrosion resistance of light metals such as aluminum, titanium, magnesium and their alloys, which have the ability to create a passive layer in aqueous environments. is placed. Recently, this method has been increasingly noticed due to the favorable properties of the ceramic coating and its compatibility with the environment (use of alkaline electrolytes). Plasma electrolytic oxidation is a complex physical, chemical and electrochemical process that occurs at voltages higher than the dielectric breakdown potential and leads to the creation of plasma microdischarges. (using alkaline electrolytes) has been increasingly noticed. Plasma electrolytic oxidation is a complex physical, chemical and electrochemical process that occurs at voltages higher than the dielectric breakdown potential and leads to the creation of plasma microdischarges. In this process, oxide film formation, dissolution, dielectric breakdown, gas ionization, plasma formation and sparking occur on the metal surface at the same time. The occurrence of these reactions during the PEO process determines the microstructural characteristics of the coating, including amorphous, nanocrystal and quasi-stable structures. Several factors including electrolytic and electrical parameters, temperature and oxidation time affect the characteristics of the obtained coating. Among the factors affecting the plasma electrolytic oxidation process is the chemical composition of the substrate, which was evaluated in a previous study. The chemical composition of the electrolyte is one of the most effective variables on the morphology, structure and engineering properties of PEO coatings. So, by adding different compounds to the electrolyte,

a coating with more favorable properties can be created. In this research, the purpose of adding sodium tungstate dihydrate on the morphology and structure of the coating and finally its corrosion resistance.

Findings and Discussion

The present study evaluates the effect of a substrate's silicon content and adding sodium tungstate dihydrate on the coatings' morphology, structure, and properties in a silicate-based electrolytic bath on Al-xSi alloys and effect of presence of these parameters on the corrosion resistance behavior of PEO coating was investigated. Characterization of coatings was done with the help of SEM, X-ray diffraction analysis, energy dispersive spectrometer analysis and electrochemical tests. Same as electrolyte without additives, coatings had a pancake structure with craters with irregular micro-cracks and micro-porosity. The coated specimens showed a pancake and crater structure with irregular micro-cracks and micro-porosity. The results indicate that the main phase of the coatings is γ -Al₂O₃ a small amount of mullite and some amorphous phases and by adding sodium tungstate dihydrate, the constituent components of the electrolyte are introduced into the coating, and tungsten is one of the phases forming the coating along with Al₂O₃. The comparison of the polarization curves, with an increase in the substrate silicon percentage, in the conditions containing and without the addition of sodium tungstate, indicates the shift of the Tafel polarization diagrams towards higher current density and towards more positive potentials. The electrochemical spectroscopy test revealed that with the increase in the silicon percentage of the substrate and adding sodium tungstate dihydrate, the resistance of the inner layer decreases compared to equivalent samples. On the other hand, increasing the thickness of the coating due to the participation of tungsten has increased the resistance of the outer layer compared to the equivalent samples without additives.

Conclusion

Investigations showed that although the thickness, roughness and porosity of the coatings decreased with the increase of silicon percentage of the substrate, but the average thickness of the coatings increased with the addition of sodium tungstate dihydrate in the electrolyte. With the addition of sodium tungstate dihydrate in the electrolyte, higher corrosion resistance was obtained, which is attributed to the greater thickness of the oxide coating and the denser morphology of the coating due to the participation of tungsten in the coating.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

This study was carried out in continuation of the previous researches and alone.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design experiments and perform: Masoud

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

تأثیر ترکیب شیمیایی زیرلایه و افزودنی Na_2WO_4 بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم

مسعود مشرفی‌فر*

۱. استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه یزد، ایران

چکیده

مقدمه: فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی یک روش الکتروشیمیایی برای اصلاح سطح آلیاژهای آلومینیوم از طریق ایجاد یک لایه اکسیدی تحت شرایط پلاسماست که موجب بهبود خواصی نظیر مقاومت به خوردگی آلیاژها می‌شود.

روش: از مهمترین عوامل تأثیرگذار بر کارایی پوشش‌های حاصل، ترکیب شیمیایی زیرلایه و الکترولیت است. در این پژوهش، پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر آلیاژهای آلومینیوم با درصدهای مختلف سیلیسیوم با جریان پالسی دو قطبی در یک حمام الکترولیتی پایه سیلیکاتی شامل ۳ گرم در لیتر سدیم تنگستات دی‌هیدرات مورد مطالعه قرار گرفت و با الکترولیت عاری از سدیم تنگستات دی‌هیدرات مقایسه شد. برای بررسی مورفولوژی و ساختار پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز طیف نگار تفکیک انرژی پرتو ایکس و جهت فازیابی از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. رفتار خوردگی پوشش‌ها، توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام و pH برابر با ۴ ارزیابی شد.

یافته‌ها: نتایج حاکی از این است که فاز اصلی پوشش‌ها $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بوده و با افزودن سدیم تنگستات دی‌هیدرات، اجزای تشکیل‌دهنده الکترولیت درون پوشش وارد شده و تنگستن در کنار Al_2O_3 جزء فازهای تشکیل‌دهنده پوشش می‌باشد. نمونه‌های پوشش داده شده، ساختار پنکیکی و دهانه آتشفشانی با میکرو ترک‌ها و میکرو تخلخل‌های نامنظم را نشان دادند.

نتیجه‌گیری: بررسی‌ها نشان داد، اگرچه با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه، ضخامت، زبری و تخلخل پوشش‌ها کاهش پیدا کرد؛ ولی میانگین ضخامت پوشش‌ها با حضور افزودنی سدیم تنگستات دی‌هیدرات در الکترولیت افزایش یافت. با حضور افزودنی سدیم تنگستات دی‌هیدرات در الکترولیت، مقاومت به خوردگی بالاتری بدست آمد که این امر به ضخامت بیشتر پوشش اکسیدی و مورفولوژی متراکم‌تر پوشش ناشی از مشارکت تنگستن در پوشش نسبت داده می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۰۹

تاریخ داوری: ۱۴۰۳/۱۰/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۱۵

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

10.71905/jnm.1403.1188983

واژه‌های کلیدی:

آلیاژ آلومینیوم-سیلیسیوم، پوشش‌دهی، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، سدیم تنگستات دی‌هیدرات، رفتار خوردگی

* نویسنده مسئول: مسعود مشرفی‌فر

نشانی: دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه یزد، ایران

تلفن: ۰۹۱۳۱۵۸۲۸۸۱

پست الکترونیکی: moshrefifar@yazd.ac.ir

مقدمه

تنگستات سدیم به عنوان یک اکسیدکننده قوی و قابل مشارکت در عملیات پوشش‌دهی می‌باشد [۸]. از جمله فاکتورهای مؤثر بر فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی ترکیب شیمیایی زیرلایه می‌باشد که در مطالعه قبلی مورد ارزیابی قرار گرفت. ترکیب شیمیایی الکترولیت یکی از موثرترین متغیرها بر مورفولوژی، ساختار و خواص مهندسی پوشش‌های PEO می‌باشد، به طوری که با افزودن ترکیبات مختلف به الکترولیت می‌توان پوششی با خواص مطلوب تر ایجاد کرد [۸-۱۰]. هدف از این پژوهش، بررسی تأثیر افزودن سدیم تنگستات دی‌هیدرات به الکترولیت بر ریزساختار، مورفولوژی سطح، ترکیب شیمیایی و در نهایت مقاومت به خوردگی پوشش‌های PEO ایجاد شده بر روی آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، نمونه‌های دیسکی شکل با قطر ۲۰ میلی‌متر و ضخامت ۵ میلی‌متر از آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم با درصدهای وزنی مختلف سیلیسیوم (۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ و ۱۳)، به عنوان زیرلایه‌ی فلزی مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ها با استفاده از سمباده‌های ۲۴۰۰-۱۲۰ آماده‌سازی سطحی شدند، بعد از شستشو با الکل، به مدت ۳ دقیقه در استون با استفاده از حمام فراصوت، چربی‌زدایی و در نهایت در هوای گرم خشک شدند. لازم به ذکر است که نمونه‌ها بر حسب درصد سیلیسیوم زیرلایه به نام‌های S1W، S3W، S13W... کد گذاری شدند.

جهت انجام فرایند پوشش‌دهی، از یک منبع قدرت جریان پالسی (۷۰۰ v و ۳۰ Amp) به همراه یک پالسر طراحی شده بر پایه IGBT¹ برای پوشش‌دهی نمونه‌ها استفاده شد. دانسیته جریان آندی و کاتدی به ترتیب ۱۰ و ۸ A/dm² بود. نمونه‌ها با استفاده از شکل موج دوقطبی با نسبت جریان آندی به کاتدی ۱/۲۵ و در فرکانس KHz ۱ پوشش داده شدند. در این سامانه، نمونه‌های آلومینیومی نقش آند و از دو ورق فولاد زنگ‌نزن 316L به عنوان کاتد استفاده شد. در این پژوهش فرایند PEO در یک محلول ۱۰ gr/l سیلیکات سدیم، gr/l ۲ هیدروکسید پتاسیم و به همراه ۳ gr/l سدیم تنگستات دی‌هیدرات انجام شد. pH محلول ۱۲٫۴۶ و هدایت الکتریکی محلول ۱۲۰۸ mS/cm² تنظیم شدند. زمان ۳۰ 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 ۲۵±۲ °C ثابت نگه داشت. سرانجام، نمونه‌های

نیاز روزافزون به قطعات با سطوح مقاوم در برابر خوردگی و سایش، منجر به توسعه روش‌های پیشرفته پوشش‌دهی شده است. از جمله این روش‌ها، فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی^۱ است که یک روش نوین و ارتقاء یافته از فرایند آندایزینگ^۲ محسوب می‌شود و برای بهبود مقاومت خوردگی فلزات سبک نظیر آلومینیوم، تیتانیوم، منیزیم و آلیاژهای آن‌ها که قابلیت ایجاد لایه پسیو در محیط‌های آبی را دارند، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. مزایای اصلی فرایند PEO خواص سطحی مطلوب شامل گستره وسیعی از ترکیب شیمیایی، ضخامت و تراکم بالا، مقاومت به خوردگی، خوردگی فرسایشی و سایشی بالا، خواص نوری و عایق الکتریکی و سد حرارتی، عدم تخریب زیرلایه به دلیل حرارت ورودی بسیار کم، پیوند متالورژیکی بالای پوشش به زیرلایه و چسبندگی بالای پوشش به زیر لایه، عدم وابستگی فرایند به شکل و اندازه قطعه، قیمت پایین فرایند (عدم نیاز به خلاء و گاز محافظ)، فناوری ساده، زیست‌سازگاری و زیست تخریب‌پذیری، صرفه‌جویی در زمان فرایند برای تولید انبوه، همچنین امکان پوشش‌دهی ساختارهای پیچیده و ایجاد پوشش‌های نسبتاً ضخیم و سخت توسط این فرایند می‌باشد [۲، ۳]. اخیراً این روش، به دلیل خواص مطلوب پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده و سازگار با محیط زیست بودن آن (استفاده از الکترولیت‌های قلیایی) به‌طور روزافزون مورد توجه قرار گرفته است. اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی یک فرایند پیچیده فیزیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی است که در ولتاژهای بالاتر از پتانسیل شکست دی‌الکتریک رخ داده و منجر به ایجاد ریزتخلیه‌های پلاسمایی و تشکیل یک ساختار سرامیکی متخلخل و مستحکم بر روی سطح فلز می‌گردد [۴، ۵]. در این فرایند شکل‌گیری فیلم اکسیدی، انحلال، شکست دی‌الکتریک، یونیزه شدن گازها و تشکیل پلاسمای و ایجاد جرقه بر سطح فلز هم‌زمان اتفاق می‌افتد. وقوع این واکنش‌ها در طی فرایند PEO ویژگی‌های میکروساختاری پوشش اعم از آمورف، نانوکریستال و ساختارهای شبه‌پایدار را مشخص می‌نماید. پارامترهایی مانند ترکیب الکترولیت، چگالی جریان، ولتاژ، فرکانس، زمان و دما، به‌طور مستقیم بر ساختار، مورفولوژی و خواص پوشش PEO تأثیرگذارند [۴، ۶]. گزارش شده است که استفاده از جریان پالسی دارای مزایای زیادی نسبت به جریان‌های متناوب و مستقیم می‌باشد، زیرا به این روش می‌توان زمان تخلیه و قدرت تخلیه جرقه ایجاد شده را کنترل نمود و به پوششی متراکم‌تر، یکنواخت‌تر با عیوب ساختاری کمتر دست یافت [۷]. در این راستا محققین زیادی اثر افزودنی‌های مختلف را مورد بررسی قرار دادند که در این میان

1- Isolated Gate Bipolar Transistor

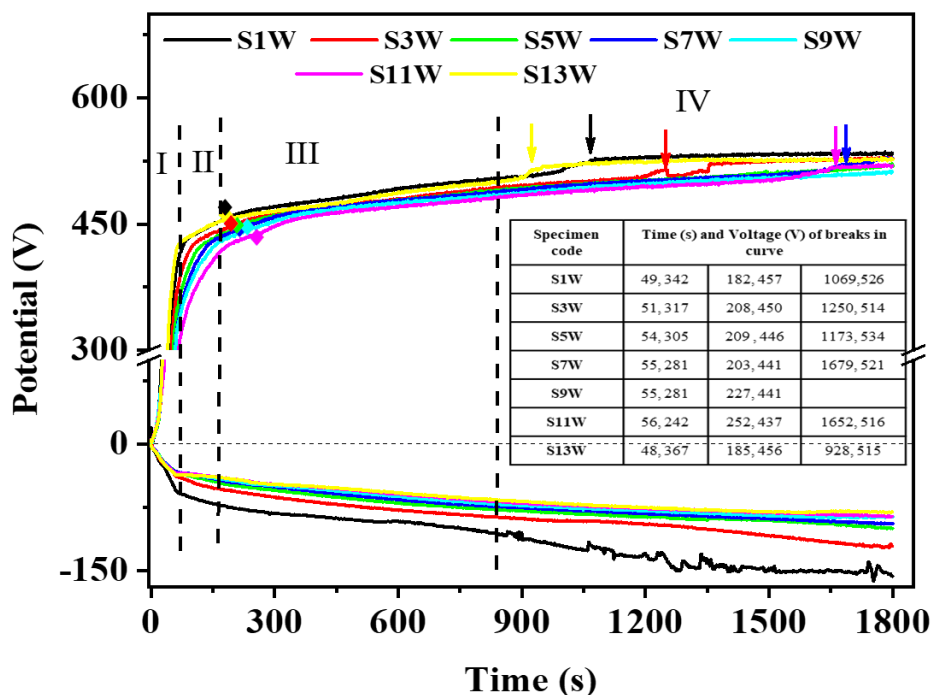
پذیرفت. برای اطمینان از نتایج، هر آزمون سه مرتبه تکرار گردید. داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در ۳۶ نقطه در محدوده فرکانس ۰/۱ تا ۱۰۰۰۰۰ Hz در محدوده ± 10 mv نسبت به پتانسیل مدار باز به دست آمدند و نتایج حاصل با نرم‌افزار Zview تحلیل شد.

نتایج

۱- نمودارهای پاسخ ولتاژ-زمان حین اکسیداسیون

براساس شکل ۱ چهار مرحله تخلیه متوالی را می‌توان در نمودارهای ولتاژ کاتدی و آندی برحسب زمان تشخیص داد. در مرحله I، با افزایش دانسیته جریان در طول زمان ولتاژ آندی و کاتدی به صورت خطی با سرعت زیاد افزایش می‌یابند و شکست دی الکتریک رخ می‌دهد. در این مرحله تنها فرایند اکسیداسیون آندی و تشکیل سریع الکتروشیمیایی یک فیلم اکسیدی به‌عنوان عایق اولیه روی سطح آلومینیوم رخ می‌دهد که این می‌تواند ناشی از آن باشد که عنصر سیلیسیوم دارای هدایت الکتریکی پایینی است و در این مرحله فقط توسط جذب شیمیایی یک لایه پسیو روی آن ایجاد می‌شود [۱۱].

پوشش‌دهی شده با آب مقطر شسته و در هوای گرم خشک شدند. در ادامه نیز ریزساختار، مورفولوژی سطح و ترکیب شیمیایی نمونه‌های پوشش‌دهی شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل FEI ESEM QUANTA 200) مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی (EDAX EDS Silicon Drift 2017) مورد ارزیابی 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) اندازه‌گیری و مورد ارزیابی قرار گرفتند. فازهای مربوط به پوشش اکسیدی توسط آزمون پرتو ایکس گریزینگ^۱ بررسی گردید. از نرم‌افزار X'pert Highscore plus با استفاده از پایگاه داده PDF2 جهت تحلیل الگوهای اشعه ایکس و فازبندی استفاده گردید. رفتار خوردگی پوشش و زیرلایه در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با پی‌اچ 4 ± 0.1 ، توسط آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل ارزیابی گردید. آزمون‌ها توسط پتانسیواستات AMETEK (مدل PARSTAT 2273) با یک سل سه الکترودی استاندارد انجام گرفتند. آزمون تافل در محدوده mv $1300-250$ نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ روبش 1 mv/s صورت



شکل ۱- نمودار پاسخ ولتاژ- زمان نمونه‌های پوشش‌دهی شده در الکترولیت سیلیکاتی حاوی افزودنی Na_2WO_4

¹- Grazing Angle X-Ray Diffraction (GAXRD)

نقطه ذوب پایین‌تری نسبت به اکسید آلومینیوم هستند است فراهم شود. ولتاژ کاتدی از مرحله I به بعد علاوه بر آزادسازی هیدروژن و جذب کاتیون‌ها، صرف ترمیم و سیل شدن حفرات و فراهم کردن شرایط جرقه‌زنی در نواحی دیگری از پوشش می‌شود [۱۱]. 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 ترکیبات پیچیده هیدروکسید آلومینیوم را تشویق می‌کند [۱۴]. از طرف دیگر، هیدروژن‌های گیر افتاده در کانال‌های تخلیه، دمای پلازما را افزایش می‌دهند و تبدیل ترکیبات پیچیده هیدروکسیدی آلومینیوم را به اکسیدها و هیدروکسیدها در کانال‌ها تسهیل می‌کنند [۱۸] حادث شدن پدیده‌های بیان‌شده در کانال‌های تخلیه شرایط ترمیم و مسدود شدن میکروحفرات را به‌طور مؤثر در طی فرایند PEO با شکل‌موج‌های دوقطبی فراهم می‌کنند. در مرحله III، ولتاژ آندی با ادامه فرایند به آرامی افزایش می‌یابد و پوشش به تدریج رشد می‌کند و سبب تشکیل میکروتخلیه‌های زرد رنگ می‌شود. در نمودارها برای انتقال از مرحله III به مرحله IV یک شکست مشاهده می‌شود. می‌توان این شکست را به ولتاژ بحرانی (Critical voltage) نسبت داد که پس از آن نمودار وارد مرحله اکسیداسیون قوسی می‌شود [۱۹]. با افزایش درصد سیلیسیوم میزان ولتاژ بحرانی کاهش می‌یابد. تشکیل ترکیبات سیلیسیومی و افزایش مشارکت آن به صورت کریستالی و آمورف در پوشش، ثابت دی الکتریک پوشش را کاهش می‌دهد و منجر به کاهش مقاومت پوشش می‌شود، بنابراین ولتاژ شکست بحرانی کاهش می‌یابد. لذا با تغییر نوع جرقه‌ها و تشکیل ترکیبات با نقطه ذوب پایین‌تر تعداد قوس‌ها روی مناطق غنی از سیلیسیوم بیشتر شده و باعث می‌شود که پوشش در این مرحله یکنواخت‌تر شده و زبری آن کاهش یابد [۱۱]. در مرحله IV، تعیین کننده ترکیب پوشش بیشتر ناشی از الکترولیت است تا زیرلایه، به همین دلیل ولتاژها تقریباً مشابه شده و مورفولوژی و ترکیب پوشش نیز تقریباً یکنواخت می‌گردد [۲۰]. با طولانی شدن زمان PEO، اندازه میکروقوس‌ها افزایش و تعداد آنها کاهش می‌یابد. تغییر در ترکیب شیمیایی زیرلایه (تغییر درصد سیلیسیوم) می‌تواند نمودارهای پاسخ ولتاژ- زمان پوشش‌های تولیدی را تغییر دهد و بر نرخ رشد پوشش‌ها تأثیر گذارد [۱۲]. 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

با اضافه شدن درصد سیلیسیوم زیرلایه، تغییرات شیب در مرحله اول کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده تأثیر سیلیسیوم زیرلایه بر خواص الکتریکی پوشش‌های حاصله می‌باشد. در حقیقت با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه، میزان آلومینیوم کاهش می‌یابد، بنابراین آلومینیوم کمتری می‌تواند در این مرحله اکسید شود و در نتیجه نرخ رشد لایه اکسیدی در نمونه‌ها با درصد سیلیسیوم کم بالاتر است، بنابراین پتانسیل الکتریکی به میزان بیشتری افزایش می‌یابد [۱۱]. از طرف دیگر ثابت دی الکتریک آلومینا (۷۸-۱۱۱) می‌باشد که بزرگ‌تر از ثابت دی الکتریک سیلیکا (۴۲-۳۶) است، بنابراین آلومینا مقاومت بالاتری برای عبور الکتریسته دارد. در نتیجه با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه و افزایش سهم سیلیکا و دیگر ترکیبات سیلیسیوم‌دار در پوشش ولتاژ شکست دی الکتریک کاهش می‌یابد. همچنین ولتاژ شکست نمونه‌های حاوی تنگستات نسبت به نمونه‌های فاقد افزودنی کمتر است [۱۲]. محققین کاهش ولتاژ در حضور و افزایش غلظت تنگستات را به جذب آنیون WO_4^{2-} به سطح و عملکرد آن‌ها به‌عنوان یک مرکز تخلیه بر سطح آلیاژ نسبت داده‌اند. افزایش تعداد مراکز تخلیه سبب کاهش ولتاژ می‌گردد [۱۳]. از طرف دیگر افزودن Na_2WO_4 به الکترولیت هدایت اولیه محلول را افزایش می‌دهد. افزایش هدایت الکترولیت، مقادیر ولتاژ اولیه و نهایی را کاهش می‌دهد. مقاومت ویژه بسیار بالاتر سیلیسیوم (0.1Ω) نسبت به آلومینیوم ($10^{-8} \times 10^6 \Omega$) و تنگستن (5.6×10^{-8}) سبب توزیع غیریکنواخت میدان الکتریکی تحت پتانسیل فرایند PEO بر سطح آلیاژ می‌شود که این امر سبب غیر یکنواختی ضخامت پوشش در مراحل اولیه می‌گردد [۱۴]. مشاهده می‌شود، نرخ افزایش ولتاژ کاتدی نیز در این مرحله به درصد سیلیسیوم زیرلایه وابسته است و با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه، شیب نمودارها کاهش می‌یابد. علاوه بر تشکیل لایه اکسیدی فرایندهای آزادسازی هیدروژن در حفرات، جذب و مشارکت آنیون‌ها و کاتیون‌ها نیز در این مرحله رخ می‌دهد [۱۵، ۱۶]. با رسیدن به ولتاژ شکست دی الکتریک، مرحله II فرایند شروع می‌شود که به صورت یک شکستگی در نمودار پاسخ ولتاژ- زمان خود را نشان می‌دهد. در این مرحله، تخلیه جرقه‌ها در سطح نمونه ظاهر شده و با افزایش ولتاژ به تدریج روشن‌تر می‌شوند. ولتاژ به آرامی افزایش می‌یابد و تخلیه قوس مایل به زرد در گوشه نمونه‌ها به دلیل میدان الکتریکی زیاد شروع می‌شود. در اطراف کانال تخلیه، رسوب محصولات واکنش‌ها باعث افزایش مقاومت موضعی و ولتاژ شکست می‌شود [۱۷] حرارت ناشی از تخلیه میکروقوس‌ها باعث می‌شود تا دما از نقطه ذوب سیلیسیوم و اکسید سیلیسیوم فراتر رود، و امکان ترکیب سیلیسیوم ذوب شده با آلومینیوم و تشکیل ترکیبات آلومینیوم-سیلیسیوم - اکسید که دارای

کاهش ولتاژ باعث کاهش شدت میکروتخلیه و درصد تخلخل می‌شود [۸، ۲۴]. با افزایش درصد سیلیسیوم، متوسط ضخامت پوشش‌های با و بدون افزودنی کاهش می‌یابد. حضور عنصر آلیاژی سیلیسیوم در زیرلایه میزان بالا سطح مؤثر برای تشکیل محصولات ناشی از فرایندهای تبدیلی را کاهش می‌دهد. از طرفی، سیلیسیوم برای اکسید شدن نیز به ولتاژهای بیشتری نسبت به آلومینیوم نیاز دارد [۲۵]. بنابراین سرعت رشد پوشش با افزایش میزان سیلیسیوم زیرلایه کاهش می‌یابد [۱، ۴، ۱۲]. با توجه به تصاویر، مناطق دهانه آتشفشانی روی سطح پوشش در الکترولیت عاری از افزودنی تنگستات سدیم کوچک بوده و در الکترولیت حاوی افزودنی تنگستات سدیم، میکروخفرات روی سطح بزرگ‌تر و تعداد آن‌ها کمتر شده است. دلیل این رخداد را می‌توان به خاصیت اکسیدکنندگی تنگستات سدیم نسبت داد. می‌دانیم عناصر واسطه و ترکیبات آن‌ها، کاتالیزورهای قوی برای احیاء اکسیژن به حساب می‌آیند. لذا در حضور آن‌ها، اکسیژن بیشتری آزاد شده و تخلیه‌های رخ داده روی سطح در اثر یونیزاسیون گازی بوده که این تخلیه‌ها در مقایسه با تخلیه‌های ناشی از شکست فیلم اکسیدی دارای شدت کمتری بوده و در ولتاژهای پایین‌تری رخ می‌دهند [۱]. درصد تخلخل پوشش‌های به دست آمده از فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی سطح پوشش‌های تولید شده در الکترولیت بر پایه سیلیکات بر روی آلیاژهای مختلف آلومینیوم-سیلیسیوم با استفاده از نرم‌افزار MIP در شکل ۲ ارائه شده است. تسریع اکسیداسیون آلومینیوم در حضور تنگستات سدیم سبب افزایش ضخامت پوشش‌های حاوی افزودنی می‌گردد و متوسط ضخامت پوشش‌ها تقریباً به صورت خطی از ۴۴ میکرون به ۱۴ میکرومتر کاهش پیدا می‌کند، شکل ۳. بنابراین سرعت رشد پوشش با افزایش میزان سیلیسیوم زیرلایه در الکترولیت حاوی تنگستات سدیم از ۱ به ۰٫۳۱ میکرومتر بر دقیقه کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه، درصد تخلخل به صورت تدریجی کاهش می‌یابد.

می‌تواند سبب کاهش ضخامت و زبری پوشش‌ها شود. در اثر افزودن تنگستات سدیم به الکترولیت در فرایند پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، ولتاژ شکست و ولتاژ پایدار رشد پوشش کاهش می‌یابند. به این دلیل که تنگستات سدیم یک نمک یونی است و زمانی که در یک محلول آبی وارد شود به علت وجود میدان الکتریکی قوی بین آند و کاتد و بالطبع در کانال‌های تخلیه، به کاتیون‌های سدیم و آنیون‌های اورتوتنگستات^(۲-) (WO₄)^{۲-} یونیزه می‌شود [۲۱، ۲۲]. در نتیجه افزایش غلظت یون در الکترولیت منجر به افزایش رسانایی آن (از ۱۸٫۵ تا ۲۱٫۸ میلی‌زیمنس) شده است، لذا جابجایی و انتقال الکترون‌ها و یون‌ها بیشتر شده و فرایند در ولتاژ کمتری اتفاق می‌افتد. دینگ و همکارانش گزارش کردند که شکست دی‌الکتریک لایه فشرده داخلی اولیه و تعداد جرقه‌های ایجادشده به ترکیب شیمیایی الکترولیت و به طور معکوس به هدایت الکتریکی آن بستگی دارد، بنابراین با افزودن تنگستات سدیم به الکترولیت پوشش‌دهی هدایت الکتریکی محلول افزایش یافته و متعاقباً ولتاژ شکست کاهش خواهد یافت [۲۲، ۲۳]. از طرفی، تنگستات سدیم به عنوان یک ممانعت‌کننده^۲ اکسیدکننده برای آلیاژهای آلومینیوم شناخته شده است و تا حد زیادی به شکل‌گیری فیلم رویین^۳ کمک می‌کند. وجود فیلم رویین قبل از شروع شکست در فرایند PEO ضروری است. لذا در حضور تنگستات سدیم به عنوان افزودنی، این فیلم رویین در ولتاژ پایین‌تری تشکیل می‌شود [۲۲].

۲- بررسی ریزساختار زیرلایه‌ها

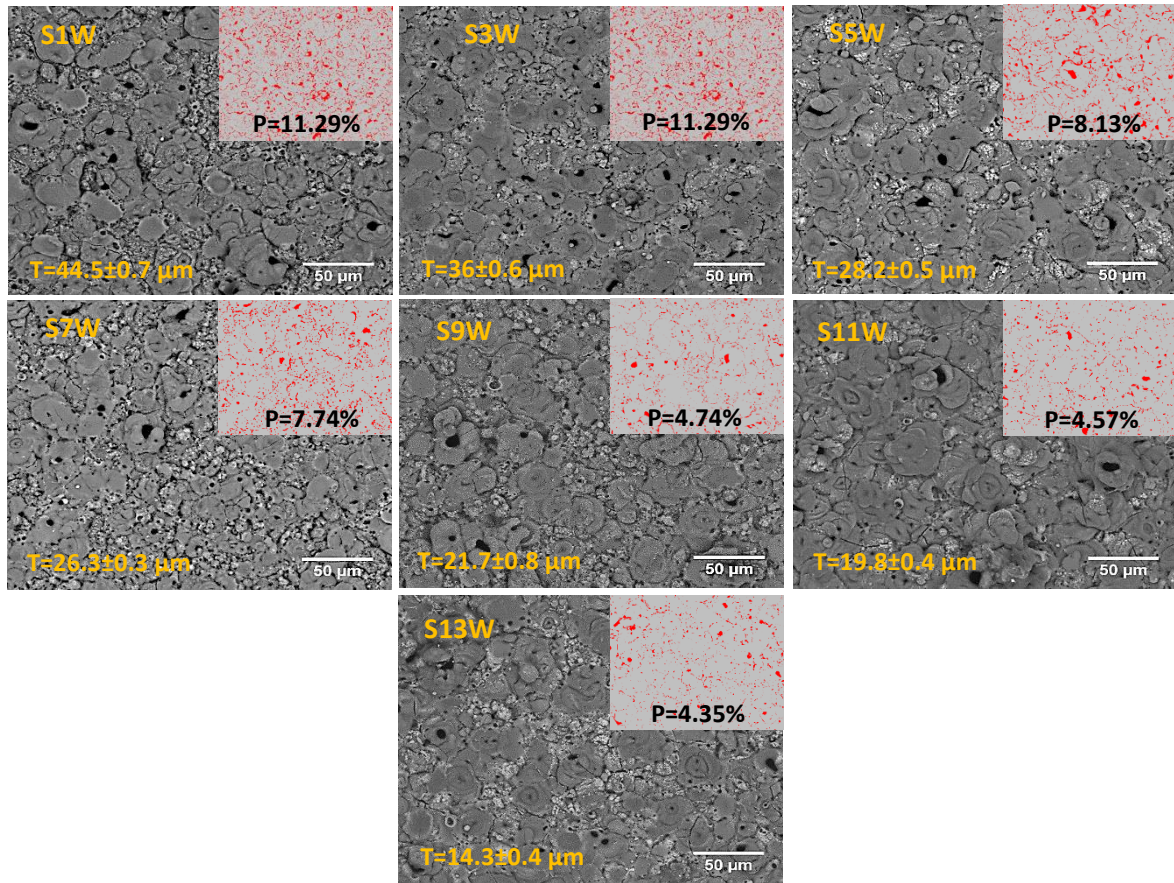
با مشاهده شکل ۲ درمی‌یابیم، با اضافه شدن تنگستات سدیم به الکترولیت، اثر اصلاح مورفولوژی سطح پوشش‌ها که با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی با آشکارگر الکترون‌های بازگشتی^۴ تهیه شد، با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه تا حدی حفظ شده است. سطح پوشش دارای ساختار پنکیک، کلوخه‌هایی از ترکیبات اکسیدی فوران کرده، میکروخفرات و میکرو ترک‌ها است که معمولاً در پوشش‌های PEO روی آلیاژهای آلومینیوم در الکترولیت مبتنی بر سیلیکات مشاهده می‌شود، وجود تخلخل‌ها ناشی از ماهیت ذاتی این فرایند بوده و غیر قابل اجتناب هستند [۱، ۴]. با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه مورفولوژی شبیه به ساختار پنکیکی نسبت به ساختار آتش‌فشانی افزایش می‌یابد که سبب یکنواختی بیشتر پوشش و زبری کمتر آن می‌شود. حضور ترکیب Na₂WO₄ در الکترولیت سبب افزایش هدایت الکترولیت و متعاقباً کاهش ولتاژ فرایند می‌گردد.

3- Passive film

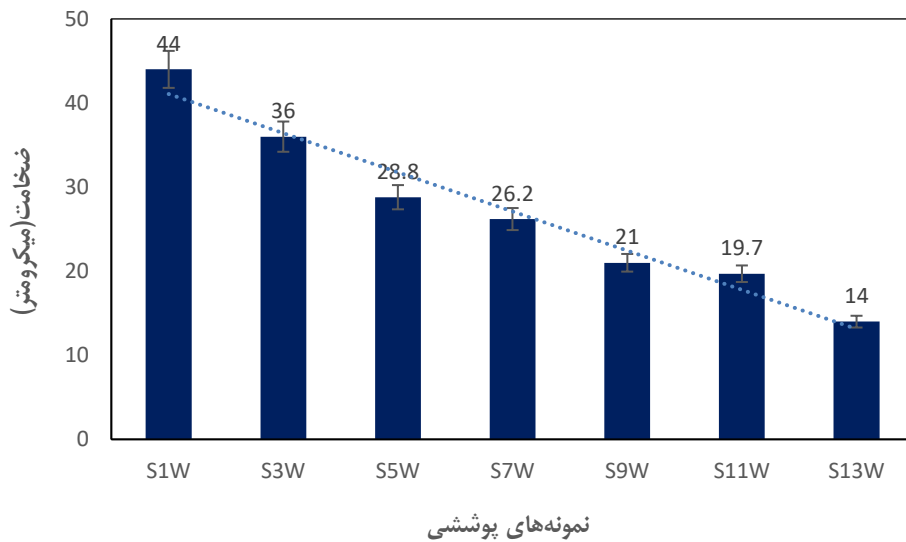
4- Back Scattered Electron

1- WO₄²⁻

2- Inhibitor



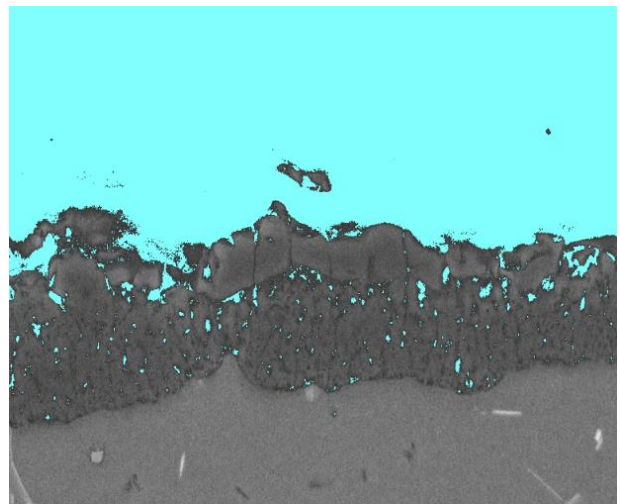
شکل ۲- مورفولوژی سطح پوشش‌های حاصل در الکترولیت سیلیکاتی حاوی تنگستات سدیم با درصدهای مختلف سیلیسیوم زیرلایه (P: Porosity, T: Thickness)



شکل ۳- متوسط ضخامت پوشش‌های حاصل در الکترولیت حاوی تنگستات سدیم با درصدهای مختلف سیلیسیوم زیرلایه

نشان می‌دهد، علاوه بر عناصر اصلی تشکیل‌دهنده پوشش، نظیر آلومینیوم، سیلیسیوم و اکسیژن، عنصر تنگستن نیز مشاهده می‌شود، که در این میان آلومینیوم بیشترین درصد اتمی را به خود اختصاص داده است. این عناصر، در سطح مقطع تمام پوشش‌ها به‌طور یکنواخت توزیع شده‌اند. با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه (درصد وزنی)، درصد اتمی سیلیسیوم در پوشش افزایش می‌یابد. مقدار سیلیسیوم در پوشش‌های حاصل از الکترولیت حاوی تنگستات سدیم، کمتر از پوشش‌های حاصل از الکترولیت مبتنی بر سیلیکات است [۲۶]. فازهای غنی از آلومینیوم در مناطق صاف که حاصل از مورفولوژی پنیکیکی است، می‌تواند از تخلیه‌های نوع B نشأت گرفته باشند و امکان دسترسی به زیرلایه را نشان می‌دهند. متقابلاً ترکیبات سیلیسیوم‌دار، در نواحی با مورفولوژی تجمعی که حاصل جرقه‌های نوع A و C هستند بیشتر می‌باشند. لذا گرانول‌های اکسیدی با ساختار نودولار به واسطه غنی بودن از سیلیسیوم بر مناطق یونکتیکی بیشتر دیده می‌شود [۱۷]. از طرفی، هنگامی که آلومینای مذاب از کانال تخلیه خارج و در برخورد با الکترولیت سرد، منجمد می‌شود، اجزای آنیونی مانند SiO_3^{2-} وارد کانال‌ها می‌شوند و ترکیبات مختلفی اطراف کانال‌های تخلیه ایجاد می‌کنند. توزیع عنصر تنگستن به صورت یکنواخت و بدون تأثیر از درصد سیلیسیوم زیرلایه با شدت کم بر سطح قابل مشاهده است. ترکیب عنصری بر روی سطح مقطع نمونه‌های PEO حاصل از الکترولیت مبتنی بر سیلیکات و بدون افزودنی تنگستات سدیم در شکل ۶ نمایش شده است. با افزایش درصد وزنی سیلیسیوم در زیرلایه، درصد اتمی آن در پوشش افزایش می‌یابد، اما این افزایش خطی نیست. لازم به ذکر است، منشاء عنصر آلومینیوم از زیرلایه بوده و عنصر سیلیسیوم ناشی از مشارکت زیرلایه و الکترولیت در پوشش می‌باشند. با این حال، محتوای سیلیسیوم با حضور فاز یونکتیک افزایش می‌یابد (در نمونه‌های S7، S9 و S11)، به این معنی که محتوای سیلیسیوم در پوشش‌های روی زیرلایه با فاز یونکتیک بالاتر از فاز دندریت $\alpha\text{-Al}$ است که می‌تواند مربوط به اکسیداسیون سیلیسیوم یونکتیک باشد که باعث افزایش مقدار سیلیسیوم در پوشش می‌شود [۲۸]. با این وجود، مقدار سیلیسیوم در نمونه‌های پوشش داده شده با الکترولیت حاوی سیلیکات سدیم کمتر از پوشش‌های مربوط به الکترولیت مبتنی بر سیلیکات است. چن و همکارانش نشان دادند که آنیون‌های WO_4^{2-} می‌توانند از ادغام آنیون‌های SiO_3^{2-} در پوشش‌های PEO جلوگیری کنند، در نتیجه، در پوشش‌های حاوی تنگستن، اکسیژن بیشتری برای اکسیداسیون آلومینیوم صرف می‌شود [۲۴]. همچنین، در شکل ۷ تصویر سطح مقطع پوشش S7W همراه با ترکیب عنصری منطقه مورد بررسی نمایش داده شده است.

در تصاویر سطح مقطع پوشش‌ها نیز شواهدی از میکروحفرات و میکرو ترک‌ها وجود دارد که ناشی از انواع مختلفی از تخلیه‌ها و تنش‌های گرمایی است. یوروخین و همکارانش ثابت کردند که هدایت محلول تعیین‌کننده ولتاژ شکست بحرانی برای فرایند یونیزه شدن در جامدات است، بنابراین با افزایش هدایت محلول ولتاژهای اولیه و نهایی کاهش می‌یابند [۱، ۱۳]. لذا، تخلیه‌های کوتاه‌عمر با دانسیته جریان پایین‌تر و شدت کمتر در محلول‌های حاوی افزودنی تنگستات سدیم منجر به کاهش درصد تخلخل و ترک‌های حاصل از تنش‌های حرارتی در پوشش شده است [۱]. وجود تخلخل‌ها ناشی از ماهیت ذاتی این فرایند بوده و غیر قابل اجتناب هستند. با توجه به شکل ۴، اگرچه ریز منافذی تشکیل شده است ولی به یکدیگر متصل نیستند و اکثراً در وسط لایه اکسیدی قرار دارند، لذا نوع رایج ریز تخلیه در پوشش‌های تشکیل شده، ریز تخلیه نوع D است. تخلیه‌های نوع D در حفرات بزرگ در فصل مشترک لایه داخلی و خارجی رخ می‌دهد [۲۶].

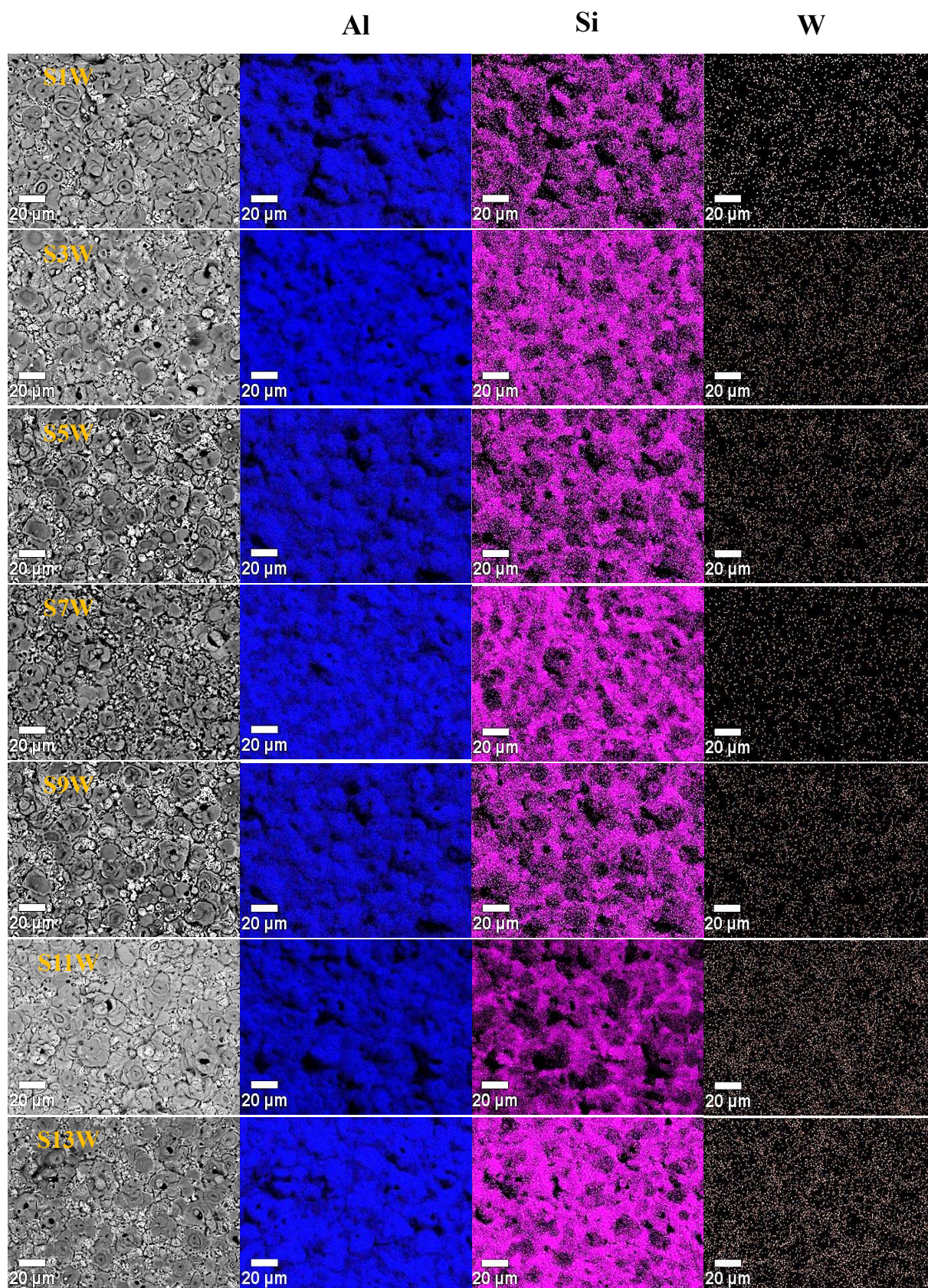


شکل ۴- تخلخل سطح مقطع پوشش در الکترولیت سیلیکاتی حاوی تنگستات سدیم

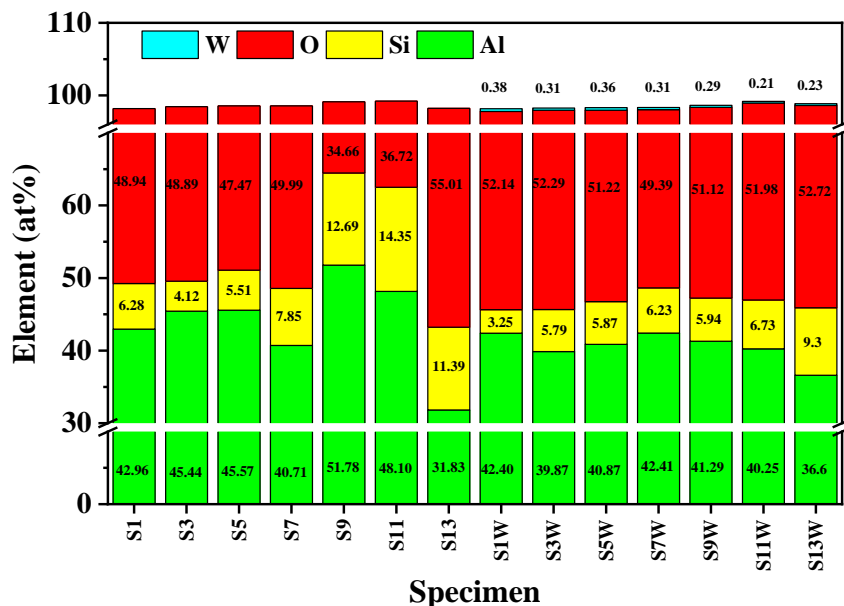
در اینجا، هیچ تخلیه شدیدی مانند نوع B وجود ندارد که باعث ایجاد منافذ عمیق در سطح مشترک اکسید/فلز شود. علاوه بر این، هیچ منافذ ریز نواری در سطح مشترک اکسید/زیرلایه وجود ندارد، که نشان دهنده استحکام پیوند بالایی بین زیرلایه و پوشش است. میکرو منافذ گسسته بزرگ به دلیل بروز انواع تخلیه‌های A، C و D به قسمت‌های میانی و بالایی پوشش‌ها منتقل شدند. لازم به ذکر این‌که، نیم چرخه‌های کاتدی نیز می‌توانند منجر به شکل‌گیری پوشش با تخلخل کمتر شوند [۲۲، ۲۷].

۳- آنالیز نقشه‌ای توزیع عناصر

شکل ۵، آنالیز نقشه‌ای توزیع عناصر در سطح پوشش‌های PEO حاصل از الکترولیت مبتنی بر سیلیکات حاوی افزودنی Na_2WO_4



شکل ۵- آنالیز نقشه‌ای توزیع عناصر در سطح پوشش‌های PEO حاصل از الکترولیت سیلیکاتی حاوی تنگستات سدیم که از عناصر آلومینیوم، سیلیسیوم و تنگستن تشکیل شده است

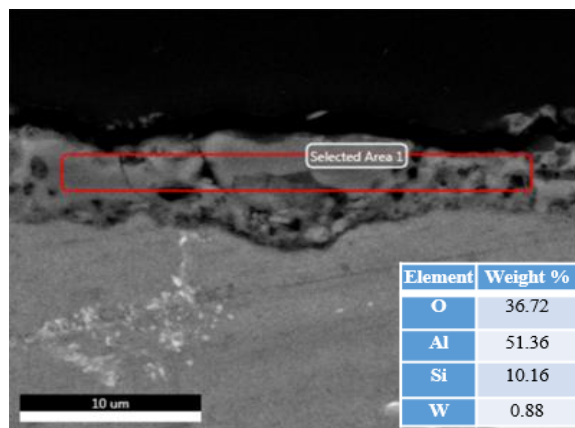


شکل ۶- ترکیب عنصری بر روی سطح مقطع نمونه‌های PEO حاصل از الکترولیت مبتنی بر سیلیکات سدیم عاری و حاوی

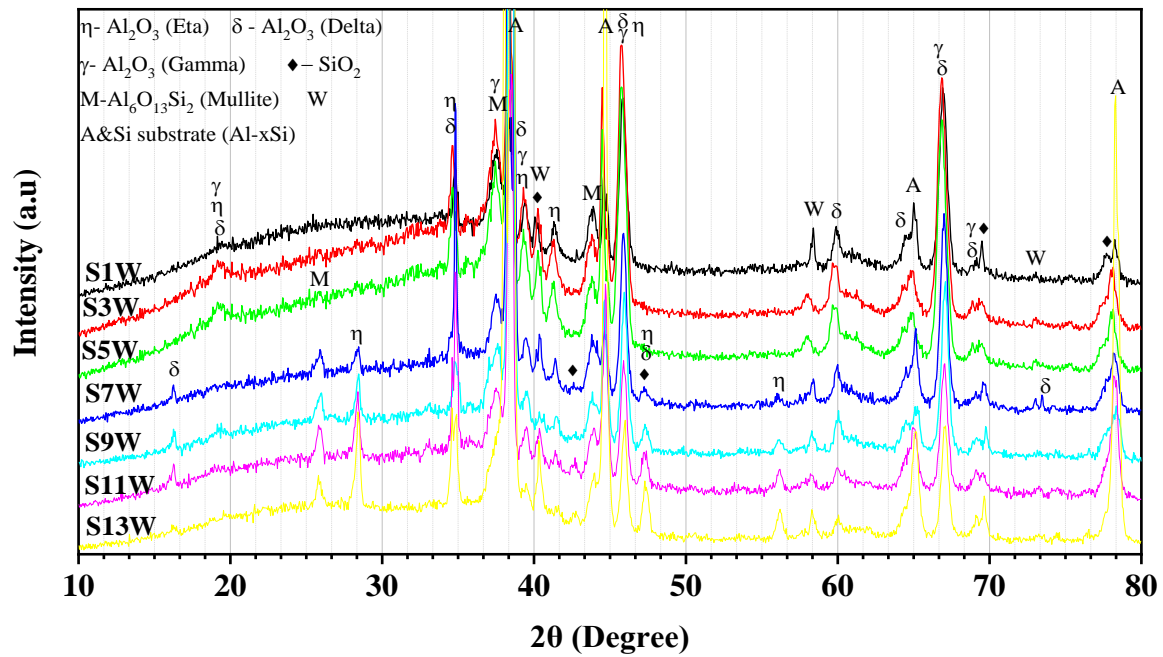
تنگستات سدیم

۴- آنالیز فازي پوشش‌های PEO

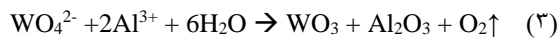
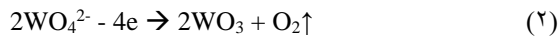
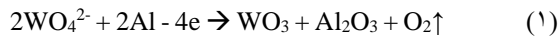
الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌های تشکیل شده بر آلیاژها با درصد‌های مختلف سیلیسیوم زیرلایه در الکترولیت سیلیکاتی حاوی تنگستات سدیم در شکل ۸ نشان داده شده است. مشابه با پوشش‌های تشکیل شده بر آلیاژها با درصد‌های مختلف سیلیسیوم زیرلایه در الکترولیت سیلیکاتی، در الگوهای حاصل نیز پیک‌های قوی مربوط به زیرلایه، به صورت پیک‌های آلومینیوم فلزی و سیلیسیوم مشاهده شدند که شدت نسبی آن‌ها برای هر نمونه متفاوت است. معمولاً، ضخامت کم و تخلخل بالای پوشش‌ها در کنار ضریب جذب کم عناصر تشکیل‌دهنده پوشش برای اشعه ایکس (آلومینیوم، سیلیسیوم و اکسیژن) دلایل اصلی مشاهده پیک‌های زیرلایه با شدت بالا هستند [۱۲، ۲۲]. دلیل آن را می‌توان به متخلخل بودن پوشش‌ها و همچنین وجود عناصر سبک در بیشتر فازهای پوشش نسبت داد.



شکل ۷- تصویر سطح مقطع پوشش S7W همراه با ترکیب عنصری آن



شکل ۸- الگوهای پراش اشعه ایکس پوشش‌های ایجاد شده بر نمونه‌هایی با درصدهای متفاوت سیلیسیوم زیرلایه در الکترولیت مبتنی بر سیلیکات سدیم حاوی تنگستات سدیم



به علت کم بودن غلظت تنگستات سدیم و همچنین مقدار زیاد آلومینیوم در کانال‌های تخلیه، پیک‌های فاز WO₃ بسیار کم است. همانگونه که قبلاً نیز اشاره شد، بواسطه وجود آنیون‌های WO₄²⁻ از ادغام آنیون‌های SiO₃²⁻ در پوشش‌های PEO جلوگیری شده، در نتیجه، در پوشش‌های حاوی تنگستن، اکسیژن بیشتری برای اکسیداسیون آلومینیوم صرف می‌شود [۲۴]. باید توجه داشت که آلومینیوم به مقدار زیادی در کانال تخلیه وجود دارد، لذا در درجه حرارت بالای ناشی از پلاسما اکسید تنگستن با آلومینیوم واکنش داده و تنگستن عنصری جایگزین اکسید تنگستن می‌شود. تسریع اکسیداسیون آلومینیوم در حضور تنگستات سبب افزایش ضخامت پوشش‌های حاوی افزودنی می‌گردد. زیرا طبق واکنش ۵ اکسید تنگستن تجزیه شده و تنگستن عنصری ایجاد می‌شود [۱۳].

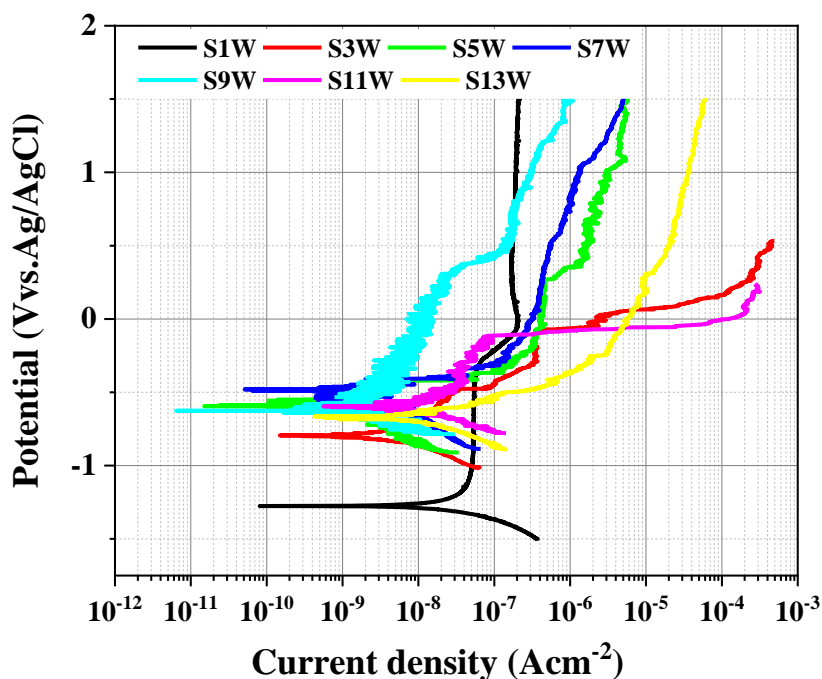


در کنار پیک‌های مربوط به زیرلایه، وجود پیک‌های Al₂O₃ نشان‌دهنده این است که اصلی‌ترین فاز پوشش‌ها می‌باشد. علاوه بر این، پیک‌های تنگستن فلزی ناشی از افزودن تنگستات سدیم نیز وجود دارد. در مورد پوشش‌های ایجاد شده در الکترولیت حاوی تنگستات سدیم، پیچیدگی فازهای تشکیل دهنده پوشش‌ها بیشتر است و حضور تنگستن، از شدت پراش زیرلایه کاسته است و علاوه بر قله‌های نسبتاً تیز تنگستن که نشان از ادغام تنگستن در پوشش دارد، حضور مولایت نیز در الگوی پراش مشاهده می‌شود. در این 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 گردد [۲۵]. طبق واکنش ۱ و ۲ در طول فرایند PEO، آنیون‌های اورتوتنگستات به راحتی توسط سطح آند جذب شده، به کانال‌های تخلیه وارد می‌شوند و اکسیژن بیشتری را آزاد کرده، در نتیجه به حفظ پلاسما در ولتاژ پایین‌تر کمک می‌کنند [۲۴، ۸]. لذا کاهش میزان پتانسیل که برای فرایند PEO یک مزیت می‌باشد، با اضافه شدن آنیون‌های اورتوتنگستات به الکترولیت حاصل می‌شود. بنابر این افزودن تنگستات سدیم به الکترولیت نه تنها می‌تواند تشکیل فازهای سخت آلومینا را افزایش داده، بلکه باعث ایجاد فاز سخت اکسید تنگستن نیز می‌شود، (واکنش ۳ و ۴).

سدیم، چگالی جریان خوردگی کاهش یافته و در نمونه S7W، کمترین نرخ خوردگی حاصل شده است. شاخه آندی نمودارها نیز عملکرد خوردگی متفاوت پوشش‌های رشد یافته با درصد‌های متفاوت سیلیسیوم زیرلایه در الکترولیت حاوی تنگستات سدیم را نشان می‌دهد، بطوریکه می‌توان نتیجه گرفت که درصد‌های متفاوت سیلیسیوم زیرلایه این پوشش‌ها اثر قابل توجهی بر رفتار آندی و ناحیه پسیو آلیاژ داشته‌اند. با مقایسه نمودارها می‌توان دریافت که نمونه S1W رفتار آندی ضعیفی از خود نشان داده و مکانیزم اصلی خوردگی آن، خوردگی حفره‌ای است، بطوریکه با افزایش پتانسیل، یون Cl^- موجود در محیط خورنده به درون پوشش نفوذ کرده و موجب بروز خوردگی حفره‌ای شده است. این در حالی است که با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه تا ۷ درصد، رفتار آندی بهبود یافته که دلیل آن را می‌توان به بهبود ساختار و مورفولوژی سطح پوشش‌های حاصل در الکترولیت حاوی تنگستات سدیم نسبت داد.

۵- آزمون پلاریزاسیون تافل

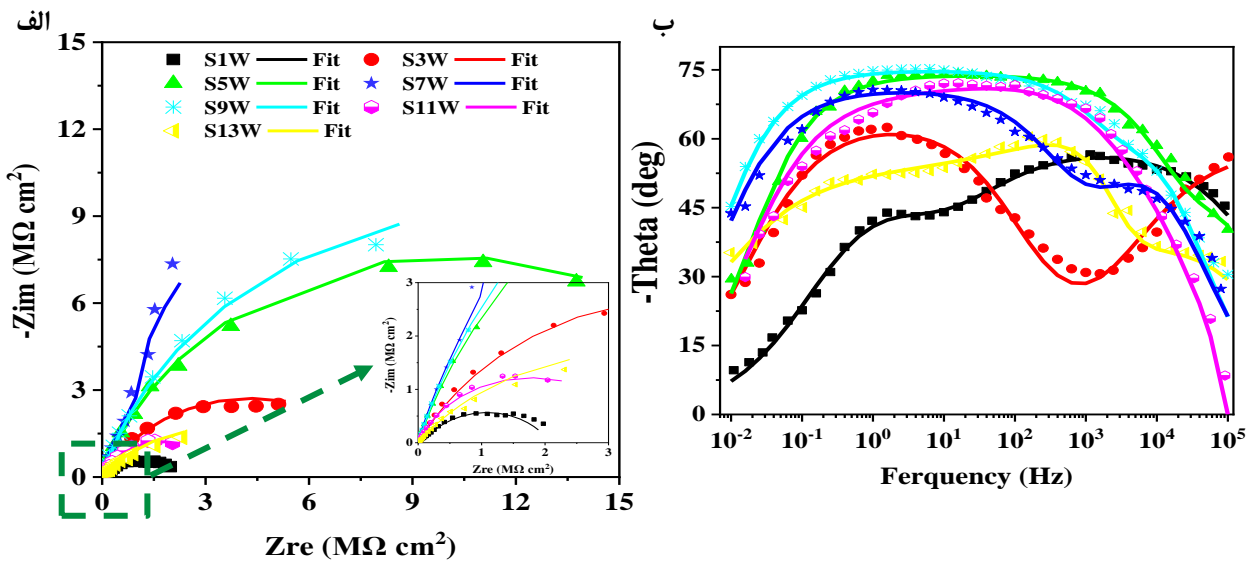
رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از فرایند توسط پلاریزاسیون تافل ارزیابی گردید. نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل پوشش‌ها پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با پی‌اچ برابر با ۴ در شکل ۹ نشان داده شده است. مطابق نتایج، تمامی پوشش‌ها دانسیته جریان بسیار کمی را نشان می‌دهند، لذا می‌توان نتیجه‌گیری نمود که پس از یک ساعت غوطه‌وری عملاً خوردگی اندکی در پوشش‌ها رخ داده است. برای پوشش‌های حاوی تنگستن در مقایسه با پوشش‌های عاری از افزودنی با افزایش درصد سیلیسیوم تا ۷ درصد نمودار تافل به سمت پتانسیل‌های مثبت و سپس تا ۱۳ درصد سیلیسیوم به سمت پتانسیل‌های منفی شیف‌ت داده شده است. البته اختلاف پتانسیل فی‌مابین نمونه‌های S9W، S11W و S13W قابل چشم‌پوشی است. با مقایسه منحنی‌های پلاریزاسیون در شرایط الکترولیت حاوی افزودنی تنگستات سدیم منجر به شیف‌ت دادن نمودارهای پلاریزاسیون تافل به سمت دانسیته جریان‌های بیشتر و به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه در الکترولیت حاوی تنگستات



شکل ۹- نمودار پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌های پوشش‌داده شده با درصد‌های مختلف سیلیسیوم زیرلایه در الکترولیت مبتنی بر سیلیکات سدیم حاوی تنگستات سدیم

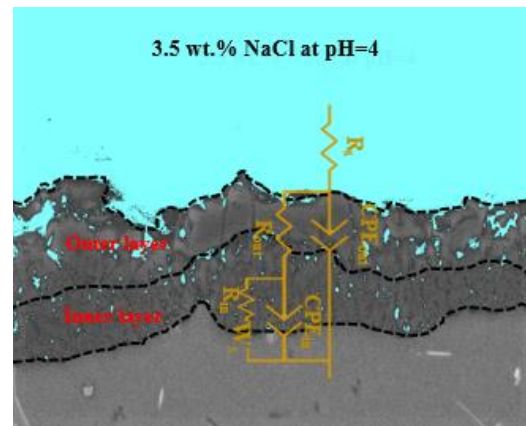
بالا متعلق به لایه متخلخل خارجی و CPE_{in} و R_{in} مربوط به پاسخ ثابت زمانی مشاهده شده در فرکانس‌های پایین‌تر مربوط به لایه متراکم داخلی است. مناسب‌ترین المان‌های برازش شده با خطای مدل‌سازی کمتر از 0.003 در جدول ۱ خلاصه شده است. بر اساس داده‌های شبیه‌سازی شده، با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه مقاومت لایه خارجی کاهش، اما مقاومت لایه داخلی افزایش می‌یابد و مقاومت لایه داخلی به‌طور قابل‌توجهی بالاتر از مقاومت لایه خارجی است. براساس مطالعات ضخامت لایه بیرونی برای پوشش‌هایی که دارای محتوای سیلیسیوم پایینی در زیرلایه هستند از سایر پوشش‌ها بیشتر است. در مقابل در پوشش‌های تشکیل شده بر زیرلایه با سیلیسیوم بالاتر ضخامت لایه متراکم داخلی بیشتر می‌باشد. حسین و همکارانش گزارش کرده‌اند که ضخامت پوشش، ترکیب شیمیایی، مورفولوژی سطح و ساختار پوشش پارامترهای مؤثر بر مقاومت به خوردگی هستند [۱۵]. از طرف دیگر دهنوی نقش مورفولوژی سطح و ساختار پوشش را مهم‌تر از ضخامت و ترکیب فاز در تعیین مقاومت در برابر خوردگی می‌دانند [۲۹].

شکل ۱۰، نمودار نایکوئیست و باد-فاز نمونه‌های پوشش‌دهی شده در محلول حاوی افزودنی Na_2WO_4 بر زیرلایه‌های با درصد سیلیسیوم مختلف را نشان می‌دهد. بر اساس نمودارهای باد-فاز تمامی نمونه‌ها دارای دو شاخه هستند. در حقیقت دو ثابت زمانی در این نمودارها قابل‌تعریف است؛ که نشان‌دهنده دولا به بودن پوشش‌های حاصل می‌باشد. با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه برآمدگی‌های موجود در نمودار باد-فاز در یکدیگر ادغام شده‌اند که سبب پهن‌شدگی نمودارها می‌گردد. براین اساس، نمودارهای نایکوئیست، دارای یک حلقه در فرکانس بالا که نشان‌دهنده پاسخ لایه متخلخل بیرونی است و یک حلقه در فرکانس پایین پاسخ لایه فشرده درونی است. این در حالی است که نمونه‌های پوشش‌دهی شده در حمام فاقد افزودنی، در مقایسه با نمونه‌های معادل دارای حلقه‌های خازنی بزرگتر می‌باشند. وابستگی مدول امپدانس و زاویه-فاز به فرکانس نشان می‌دهد که مداری با دو ثابت زمانی برای شبیه‌سازی طیف‌های حاصل، موردنیاز است (شکل ۱۱). در این مدار معادل، R_s مقاومت جبران نشده محلول، المان‌های CPE_{out} و R_{out} مربوط به پاسخ ثابت زمانی فرکانس



شکل ۱۰- نمودارهای نایکوئیست و باد-فاز حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های پوشش‌دهی شده با درصد‌های مختلف سیلیسیوم زیرلایه در الکترولیت مبتنی بر سیلیکات سدیم حاوی تنگستات سدیم

تخلخل‌های پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی نقشی حیاتی را در هدایت محلول خورنده به فصل مشترک پوشش/ زیرلایه بازی می‌کنند. پوشش‌های حاوی عنصر تنگستن دارای درصد تخلخل کمتری در سطح و سطح مقطع هستند. براساس دیگر مطالعات مشارکت تنگستن در پوشش سبب افزایش ضخامت لایه بیرونی گشته، بنابراین افزایش ضخامت پوشش به واسطه مشارکت تنگستن سبب افزایش مقاومت لایه خارجی نسبت به نمونه‌های معادل بدون افزودنی می‌گردد. لذا در مورد پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، از آنجایی که متشکل از لایه متخلخل بیرونی و لایه چگال داخلی هستند و مقاومت به خوردگی توسط لایه چگال داخلی تعیین می‌شود، تشخیص مقاومت به خوردگی بر اساس مشاهده مورفولوژی سطح آن‌ها صحیح نیست.



شکل ۱۱- مدار معادل پیشنهادی برای نمونه‌های پوشش داده شده با درصد‌های مختلف سیلیسیوم زیرلایه در الکترولیت حاوی تنگستات سدیم

جدول ۱- مقایسه مقادیر پارامترهای الکتریکی استخراج شده با برازش طیف EIS با استفاده از مدار معادل ارائه شده

نمونه	لایه خارجی		لایه داخلی			RW (MΩ cm ²)	
	CPE _{out} (μF cm ⁻² S ⁿ⁻¹)	n _{out}	R _{out} (kΩ cm ²)	CPE _{in} (μF cm ⁻² S ⁿ⁻¹)	n _{in}		R _{in} (MΩ cm ²)
S1W	۰٫۲۵	۰٫۶۵	۳۴۸٫۶۳	۰٫۳۲	۰٫۶۶	۱٫۷۴	-
S3W	۰٫۱۲	۰٫۶۵	۱۴٫۲۲	۰٫۴۸	۰٫۷۳	۸٫۶۸	-
S5W	۰٫۱۲	۰٫۸۳	۰٫۳۷	۰٫۱۷	۰٫۸۱	۲۰٫۲۱	-
S7W	۰٫۲۸	۰٫۷۸	۴٫۰۱	۰٫۳۵	۰٫۷۹	۱۹٫۰۶	-
S9W	۰٫۳۹	۰٫۸۴	۱٫۵	۰٫۲۱	۰٫۸۲	۲۴٫۰۱	-
S11W	۰٫۲۲	۰٫۹۱	۰٫۳۱	۰٫۹۰	۰٫۷۳	۳٫۶۸	-
S13W	۱٫۱۵	۰٫۵۷	۲٫۵۷	۰٫۰۵	۰٫۹۲	۳٫۶۴	-

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تأثیر درصد سیلیسیوم زیرلایه و افزودنی سدیم تنگستات دی‌هیدرات بر رفتار خوردگی پوشش‌های PEO تشکیل شده بر آلیاژهای Al-Si ارزیابی شد. مهمترین نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به شرح زیر خلاصه نمود:

۱- پوشش‌های حاصل شده بر زیرلایه آلومینیوم - سیلیسیوم با درصد سیلیسیوم مختلف از یک حمام قلیایی پایه سیلیکاتی همراه با افزودنی تنگستات سدیم، دارای مورفولوژی میکروحفرات دهانه باز و دهانه آتشفشانی، گرانول‌های اکسیدی و ساختار پنکیکی شکل می‌باشد.

۲- حضور تنگستات سدیم در الکترولیت سبب افزایش هدایت الکترولیت و متقابلاً کاهش ولتاژ فرایند می‌گردد. کاهش ولتاژ باعث کاهش شدت میکروتخلیه و درصد تخلخل می‌شود.

۳- با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه، متوسط ضخامت پوشش‌ها تقریباً به صورت خطی از ۴۴ میکرون به ۱۴ میکرومتر کاهش پیدا کرد.

۴- سرعت رشد پوشش با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه، از ۱ به ۰/۳۱ میکرومتر بر دقیقه کاهش یافت.

۵- بررسی مقاطع سطحی نمونه‌ها نشان داد، نوع رایج ریز تخلیه در پوشش‌های تشکیل شده، ریز تخلیه نوع D است.

۶- پوشش از جنس اکسید آلومینیوم و ترکیبات سیلیکاتی به صورت اکسید سیلیسیوم و ترکیبات اسپینلی آلومینیوم و سیلیسیوم، همراه با تنگستن فلزی است.

۷- در بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها در آزمون پلاریزاسیون مشخص شد، افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه، منجر به شیفت داده شدن نمودارهای تافل به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر شده است.

۸- شیب آندی بیشتر در منحنی‌های پلاریزاسیون نشانه‌ای از پوشش ضخیم‌تر یا با ساختار فشرده‌تر است.

۹- پس از یک ساعت غوطه‌وری، نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای هر پوشش، دو حلقه خازنی را نشان داد که مؤید دولایه بودن پوشش بود.

۱۰- با افزایش درصد سیلیسیوم زیرلایه مقاومت لایه خارجی کاهش، اما مقاومت لایه داخلی افزایش می‌یابد و مقاومت لایه داخلی به‌طور قابل‌توجهی بالاتر از مقاومت لایه خارجی است. که مؤید افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش‌دهی شده بر زیرلایه با درصد سیلیسیوم بالاتر است.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسنده مقاله تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش‌ها:

تحلیل داده‌ها و نتایج:

نگارش نهایی:

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسنده، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

References

1. Yerokhin, A., et al., Plasma electrolysis for surface engineering. Surface and coatings technology, 1999. 122(2-3): p. 73-93.
2. Hashemzadeh, M., et al., The importance of type of Ti-based additives on the PEO process and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ coating. Surfaces and Interfaces, 2023. 36: p. 102523.
3. Heydarian, A., et al., Effect of electrochemical parameters on wear and tribocorrosion capabilities of the PEO coatings generated through pulsed waveforms on AZ91

magnesium alloy. Journal of Materials Research and Technology, 2023. 27: p. 6148-6158.

4. Godja, N., et al., Preparation and characterization of spark-anodized Al-alloys: Physical, chemical and tribological properties. Tribology International, 2010. 43(7): p. 1253-1261.

5. Dehnavi, V., et al., Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy—The effect of the PEO process stage. Materials Chemistry and Physics, 2015. 161: p. 49-58.

6. Toulabifard, A., et al., The effect of electrolytic solution composition on the structure,

corrosion, and wear resistance of PEO coatings on AZ31 magnesium alloy. *Coatings*, 2020. 10(10): p. 937.

7.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*, 2014. 297: p. 176-181.

8.IJ, H., S. KR, and K. YG, Formation of black ceramic layer on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in electrolyte containing Na₂WO₄. *Materials Transactions*, 2012. 53(3): p. 559-564.

9.Liu, Y., et al., Influences of additive on the formation and corrosion resistance of micro-arc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy. *Physics Procedia*, 2012. 32: p. 107-112.

10.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*, 2012. 55: p. 90-96.

11.Wang, L.-l. and X. Nie, Silicon effects on formation of EPO oxide coatings on aluminum alloys. *Thin Solid Films*, 2006. 494(1-2): p. 211-218.

۱۲-مشرقی فر، م. et al., بررسی اثر درصد سیلیسیوم زیرلایه بر ریزساختار و ترکیب پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم. نشریه علوم و مهندسی سطح، ۱۴۰۰. (49): p. 1-17.

13.Zheng, H., et al., The effects of Na₂WO₄ concentration on the properties of microarc oxidation coatings on aluminum alloy. *Materials Letters*, 2005. 59(2-3): p. 139-142.

14.Rogov, A.B., et al., AC plasma electrolytic oxidation of additively manufactured and cast

AlSi12 alloys. *Surface and Coatings Technology*, 2020. 399: p. 126116.

15.Hussein, R., X. Nie, and D. Northwood, An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. *Electrochimica Acta*, 2013. 112: p. 111-119.

16.Rogov, A.B., A. Yerokhin, and A. Matthews, The role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of aluminum: Phenomenological concepts of the “soft sparking” mode. *Langmuir*, 2017. 33(41): p. 11059-11069.

17.Wang, P., et al., Ceramic coating formation on high Si containing Al alloy by PEO process. *Surface Engineering*, 2016. 32(6): p. 428-434.

18.Terleeva, O.P., et al., Quantitative parameters and definition of stages of anodic-cathodic microplasma processes on aluminum alloys. *Materials transactions*, 2005. 46(9): p. 2077-2082.

19.Chang, L., Growth regularity of ceramic coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 468(1-2): p. 462-465.

20.Li, K., et al., Effects of Matrix Silicon Content on the Plasma Electrolytic Oxidation of Al-Si Alloys Using Different Power Modes. *Crystals*, 2022. 12(1): p. 123.

21.Bajat, J., et al., Corrosion stability of oxide coatings formed by plasma electrolytic oxidation of aluminum: optimization of process time. *Corrosion*, 2013. 69(7): p. 693-702.

22.Moshrefifar, M., H. Ebrahimifar, and A. Hakimizad, Systematic investigation of silicon content effects on the PEO coatings' properties on Al-Si binary alloys in silicate-based and tungstate-containing electrolytes. *Coatings*, 2022. 12(10): p. 1438.

23.Jun, D., et al., Effects of sodium tungstate on characteristics of microarc oxidation coatings

formed on magnesium alloy in silicate-KOH electrolyte. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007. 17(2): p. 244-249.

24.Chen, X.D., Q.Z. Cai, and L.S. Yin, Effects of Na_2WO_4 additive on properties of Plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 Al alloy. Advanced Materials Research, 2012. 550: p. 1969-1975.

25.Li, K., et al., Effects of Si phase refinement on the plasma electrolytic oxidation of eutectic Al-Si alloy. Journal of Alloys and Compounds, 2019. 790: p. 650-656.

۲۶-مشرقی فر، م.، تأثیر درصد سیلیسیوم زیرلایه بر ساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی آلیاژهای آلومینیوم- سیلیسیوم فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین، ۱۴۰۲، ۱۰(۳۵): p. 128-115.

27.Warmuzek, M., Aluminum-silicon casting alloys. Atlas of Microfractographs, 2004.

28.He, J., et al., Influence of silicon on growth process of plasma electrolytic oxidation coating on Al-Si alloy. Journal of alloys and compounds, 2009. 471(1-2): p. 395-399.

29.Dehnavi, V., Surface modification of aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation. 2014: The University of Western Ontario (Canada).