

مقاله پژوهشی

ویژگی‌های الکتروشیمیایی و عنصری پوشش‌های نانوکامپوزیت MAO ایجاد شده در زمان‌ها و چگالی‌های جریان مختلف بر روی زیرلایه AZ31B

هادی نصیری وطن*^۱ و مزدک ایزدی^۲^۱- گروه مهندسی نفت، معدن و مواد، دانشکده مهندسی عمران و علوم زمین، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران^۲- گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۰۲/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۳/۰۴/۱۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۴/۲۱

چکیده

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) پوشش‌های نانوکامپوزیت MAO حاوی نانوذرات گرافن مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز عنصری پوشش‌ها از طریق تکنیک EDS نیز انجام شد. رابطه بین نتایج این دو آزمون در این مقاله توضیح داده شده است. پارامتر چگالی جریان برای ساخت دو نوع مختلف پوشش سرامیکی تغییر یافت. با توجه به تصاویر SEM از پوشش‌ها، مدارهای معادل برای هر نمونه آزمایش EIS شده ترسیم شد و مقادیر متناظر عنصر مدارها برآورد شد. مشخص شد که افزایش چگالی جریان فرآیند پوشش منجر به تغییر ترکیب لایه بیرونی پوشش (افزایش محتوای عنصر سیلیسیم) و افزایش مقاومت آن در برابر عبور الکترولیت می‌شود. همچنین مطابق منحنی‌های نایکوئیست، در زمان‌های بیشتر (۲۰ دقیقه پوشش دهی) کمینه مقاومت پوشش در چگالی جریان $15/4 \text{ mA/cm}^2$ حدود 500 ohm.cm^2 و در چگالی جریان $30/8 \text{ mA/cm}^2$ حدود 2500 ohm.cm^2 بوده است که علت آن تخلخل بیشتر پوشش در چگالی جریان‌های بیشتر بوده است. از سوی دیگر ویژگی ظرفیت آن به دلیل افزایش سطح، افزایش یافته است. پوشش‌هایی که با چگالی جریان کمتر ایجاد می‌شوند چسبندگی بیشتری روی زیرلایه دارند. این می‌تواند مربوط به جرقه‌های بزرگ‌تر در چگالی جریان بالاتر باشد که باعث می‌شود فصل مشترک پوشش/زیرلایه ناهموار شده و شاید سبب جداسازی نقطه‌ای پوشش از زیرلایه شده باشد. در مرحله تشکیل پوشش‌ها، مقاومت پوشش‌ها در چگالی جریان بالاتر کمتر از مقاومت در چگالی جریان پایین‌تر می‌باشد که می‌توان آن را به وجود کانال‌های رسانای بیشتر، یعنی منافذ پوششی بزرگ‌تر ناشی از جرقه‌های بزرگ‌تر، بین الکترولیت و زیرلایه در چگالی جریان بالاتر نسبت داد.

واژه‌های کلیدی: پوشش MAO، آلیاژ AZ31B، EIS، EDS، نمودار V-T.

۱- مقدمه

خوب، قابلیت ریخته‌گری خوب و جذب لرزش و ضربه، ظرفیت میرایی بالا و رفتار محافظ الکترومغناطیسی، آن‌ها را به ماده‌ای عالی برای استفاده در صنایع مختلف مانند خودروسازی [۱]، هوافضا [۲]، الکترونیک [۳] و غیره تبدیل

مینیم و آلیاژهای آن خواص مکانیکی و فیزیکی جالبی از جمله استحکام ویژه بسیار بالا، هدایت حرارتی و الکتریکی

*عده‌دار مکاتبات: هادی نصیری وطن

نشانی: گروه مهندسی نفت، معدن و مواد، دانشکده مهندسی عمران و علوم زمین، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تلفن: ۰۲۱-۲۲۱۲۵۰۴۵، دورنگار: ۰۲۱-۲۲۱۲۵۰۴۵، پست الکترونیکی: hadi_nasiri_vatan@yahoo.com

MAO تا حد زیادی به پارامترهای فرآیند، یعنی ترکیب شیمیایی زیرلایه و الکترولیت، وجود ماده افزودنی در الکترولیت، چگالی جریان، زمان پوشش دهی، دما، ویژگی‌های سطح زیرلایه و ... بستگی دارد [۱۵-۱۲].

تابه حال، چند گزارش در مورد اثر زمان پوشش دهی و چگالی جریان در الکترولیت حاوی نانوذرات بر خواص ساختاری و الکتروشیمیایی پوشش‌های MAO تشکیل شده روی آلیاژهای منیزیم منتشر شده است. Ezhilselvi و همکاران روی اثر چگالی جریان بر ریزساختار و رفتار خوردگی آلیاژ AZ31B دارای پوشش MAO پژوهشی را انجام دادند [۱۶]. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که با افزایش چگالی جریان ابتدا مقاومت به خوردگی افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. علت این موضوع تقابل افزایش ضخامت و ایجاد توأمان عیوب در پوشش عنوان شده است. در پژوهش دیگری Erdil و همکاران روی اثر ذرات گرافن بر رفتار سایشی و خوردگی آلیاژ AZ31B مطالعاتی را انجام دادند [۱۷]. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که استفاده از گرافن می‌تواند منجر به بهبود خواص سایشی و مقاومت به خوردگی زیرلایه شود. یکی از علل این موضوع افزایش ضخامت پوشش با افزایش گرافن تا مقادیر ۲ g/l عنوان شده است.

با وجود پژوهش‌های انجام گرفته در زمینه افزودن نانوذرات به پوشش‌های MAO و بررسی متغیرهای عملیاتی روی پوشش‌های بدون افزودنی توسط محققان در سال‌های اخیر، بررسی توأمان افزودن نانوصفحات گرافن و اثر متعاقب متغیرهای عملیاتی نظیر چگالی جریان و زمان پوشش دهی مورد توجه قرار نگرفته است. از این رو در این تحقیق، پوشش‌های MAO ایجاد شده با گرافن با موفقیت اعمال شد و آنالیز عنصری و ویژگی‌های ساختاری و خوردگی آن‌ها بررسی شد. علاوه بر این، تأثیر چگالی جریان و زمان پوشش دهی در حضور نانوصفحات گرافن بر خواص فوق مورد ارزیابی قرار گرفت.

کرده است. همچنین به دلیل زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری مطلوب آن‌ها، کاربرد آن‌ها در درمان شکستگی‌های استخوانی گسترش یافته است [۴]. عیب اصلی آلیاژهای منیزیم، فعالیت شیمیایی بالا و ناپایداری فیلم اکسیدی است که به نوبه خود منجر به مقاومت خوردگی ضعیف و محدودیت کاربرد آن‌ها به ویژه در محیط‌های خورنده می‌شود [۵]. علاوه بر این، رفتار سایش ضعیف، عامل دیگری است که کاربرد گسترده آلیاژهای منیزیم را مانع می‌شود [۶].

برای غلبه بر این محدودیت‌ها، اصلاح سطح آلیاژهای منیزیم از طریق سیستم‌های پوشش یکی از موثرترین استراتژی‌ها است. آندایز کردن، PVD، کروماتسیون، فسفات‌ها کردن، رسوب الکتروشیمیایی و پوشش‌های تبدیلی برخی از روش‌های ایجاد پوشش محافظ روی سطح برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی و سایش هستند [۷،۸].

اکسیداسیون میکرو قوس (MAO) که اکسیداسیون الکترولیتی پلازما (PEO) و نیز رسوب جرقه آندی (ASD) نامیده می‌شود، یک درمان سطحی نسبتاً مدرن است که مقاومت بالایی در برابر خوردگی و سایش، به ویژه برای فلزات فعال سبک وزن، مانند آلومینیوم، منیزیم، تیتانیوم و آلیاژهای آن‌ها فراهم می‌کند [۹]. روش MAO در مقایسه با سایر تکنیک‌های پوشش دهی از نظر ایجاد پوشش اکسیدی ضخیم و چسبنده روی زیرلایه، دارای مزایای منحصربفردی از جمله پردازش تک مرحله‌ای، مقرون به صرفه بودن، سادگی کنترل فرآیند و فرآیند سازگار با محیط زیست است [۱۰].

تنظیمات مورد استفاده در فرآیند پوشش MAO مشابه آندایزینگ استاندارد است. نمونه در یک الکترولیت آبی غوطه‌ور می‌شود اما در مقایسه با آندایزینگ، ولتاژ بسیار بالاتری (حدود ۴۰۰ تا ۶۰۰ ولت) در طول فرآیند پوشش دهی اعمال می‌شود که باعث ایجاد چندین ریزتخلیه الکتریکی (Plasma Plum) از طریق تجزیه دی‌الکتریک موضعی لایه اکسید تشکیل دهنده، می‌شود [۱۱]. ویژگی‌های پوشش‌های

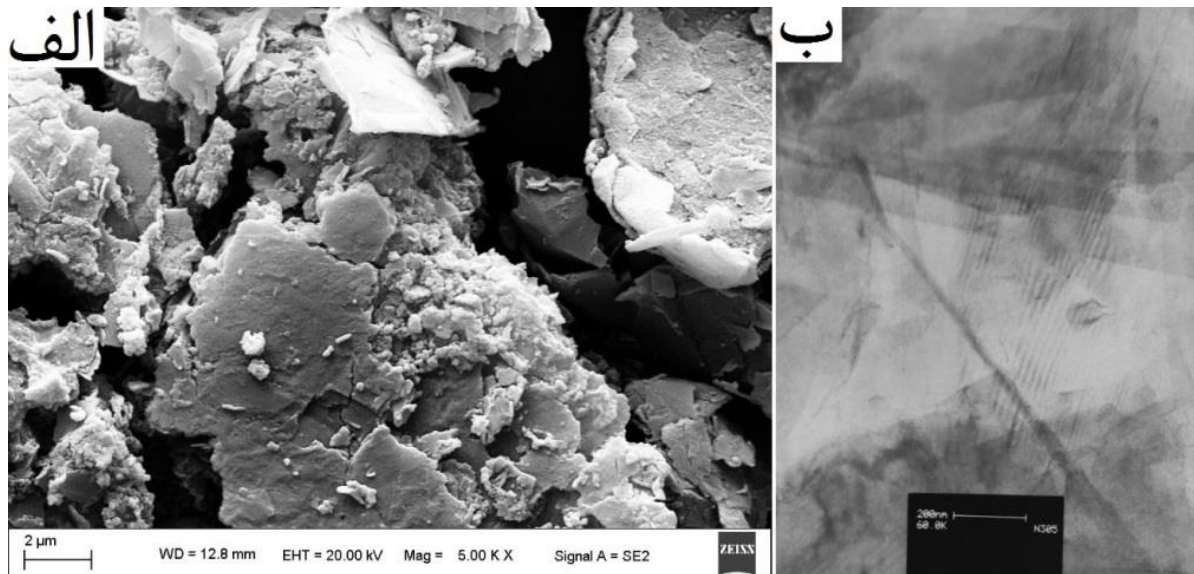
۲- فعالیت‌های تجربی

آلیاژ AZ31B منیزیم با ترکیب ارائه شده در جدول ۱ به عنوان زیرلایه پوشش MAO استفاده شد. نمونه‌های کوپنی شکل با ابعاد $10 \times 10 \times 5$ mm^۳ از شمش آلیاژ منیزیم AZ31B برش داده شد و سپس با کاغذهای ساینده (SiC) تا مش ۱۲۰۰ به تدریج ساییده و پرداخت شد. در نهایت زبری سطح متوسط (Ra) حدود ۰/۲ mm بدست آمد. برای اتصال این نمونه‌ها به الکتروود آند تجهیزات پوشش، سوراخ رزوه‌ای به قطر ۳ میلی‌متر در بالاترین نقطه نمونه‌ها ایجاد شد. فرآیند پوشش MAO با استفاده از یک منبع تغذیه DC با توان ۲۰ kW (حداکثر ولتاژ = ۷۰۰ V و حداکثر جریان = ۳ A) در الکترولیت حاوی آلومینات-سیلیکات انجام شد. این الکترولیت با حل کردن NaAlO₂ (۲ گرم در لیتر)، Na₂SiO₃ (۲ گرم در لیتر) و KOH (۱/۵ گرم در لیتر) در آب یون‌زدایی شده به دست آمد [۱۹، ۱۸]. نقش اصلی KOH تنظیم pH و تأمین رسانش الکترولیت است [۲۰]. پودر نانوصفحات گرافن (۵ g/l) نیز برای تولید پوشش نانوکامپوزیت حاوی گرافن به الکترولیت اضافه شد (شکل ۱). با استفاده از دستگاه مولتی‌متر APPA500 متصل به الکتروده‌های آند و کاتد، تغییرات ولتاژ در طول فرآیند پوشش دهی با فاصله ۰/۵ s ثبت و سپس نمودار V-T مربوط به هر نمونه ترسیم شد. دو چگالی جریان ۱۵/۴ mA/cm² و ۳۰/۸ mA/cm² برای ساخت پوشش‌ها اعمال شد. از یک کاتد آب‌گرد، برای حفظ دمای الکترولیت در دمای اتاق استفاده شد. پس از عملیات MAO، نمونه‌ها در اتانول و آب مقطر شسته و سپس با دمیدن هوا خشک شدند. پارامترهای فرآیند MAO، مانند چگالی جریان و زمان تصفیه، در جدول ۲ فهرست شده‌اند. برای شناسایی بهتر نمونه‌ها،

از یک روش کدگذاری استفاده شد که به عنوان مثال، کد S-15-5 به نمونه MAO پوشش داده شده در چگالی جریان ۱۵/۴ mA/cm² به مدت ۵ دقیقه اشاره دارد. پارامترهای پوشش در جدول ۲ خلاصه شده است. مورفولوژی سطح و سطح مقطع پوشش‌های MAO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (ZEISS SIGMA/VP)، مشاهده شد. ترکیب عنصری پوشش‌های اکسید با استفاده از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) متصل به SEM تجزیه و تحلیل شد. آزمایش‌های XRD با استفاده از دستگاه پراش سنج زیمنس D-500 با تابش Cu-K_α در محدوده ۰/۰۲ degree/s زاویای پراش ۲۰-۹۰ درجه با طول گام ۰/۰۲ degree انجام شد. میانگین درصد تخلخل سطح باز و میانگین قطر منافذ (اندازه منافذ) لایه‌های اکسیدی بر اساس تصویر SEM با استفاده از نرم‌افزار imageJ اندازه‌گیری شد. با استفاده از پتانسیواستات Solarton 1250 و یک سلول سه الکترودی (استفاده از یک الکتروود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروود مرجع و یک شبکه پلاتین به عنوان الکتروود شمارنده)، ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها توسط آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بر اساس استاندارد ASTM G106 انجام شد. نمونه‌های پوشش داده شده با MAO به عنوان الکتروود کار قرار گرفتند. محلول آزمایش، ۳/۵ درصد وزنی NaCl بوده و تمام آزمایش‌های خوردگی در دمای اتاق انجام شد. پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول NaCl (برای رسیدن به شرایط نسبتاً پایدار)، اندازه‌گیری‌های EIS با محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۶۰ kHz و تحریک AC پیک به پیک ۱۰ mV انجام شد. برازش منحنی‌ها بر اساس مدارهای الکتریکی معادل توسط نرم‌افزار Zview-2 انجام شد.

جدول ۱: ترکیب آلیاژ AZ31B مورد استفاده در این مطالعه.

عنصر	Fe	Si	Cu	Mn	Zn	Al	Mg
درصد وزنی	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۳۱	۱/۰۲	۳/۰۰	باقی مانده



شکل ۱: الف) SEM و ب) تصویر TEM از نانوپودر گرافن استفاده شده در پوشش‌ها.

جدول ۲: پارامترهای پوشش نمونه‌ها.

کد نمونه	چگالی جریان (mA/cm ²)	زمان پوشش دهی (min)
S-15-5	۱۵/۴	۵
S-15-10	۱۵/۴	۱۰
S-15-15	۱۵/۴	۱۵
S-15-20	۱۵/۴	۲۰
S-30-5	۳۰/۸	۵
S-30-10	۳۰/۸	۱۰
S-30-15	۳۰/۸	۱۵
S-30-20	۳۰/۸	۲۰

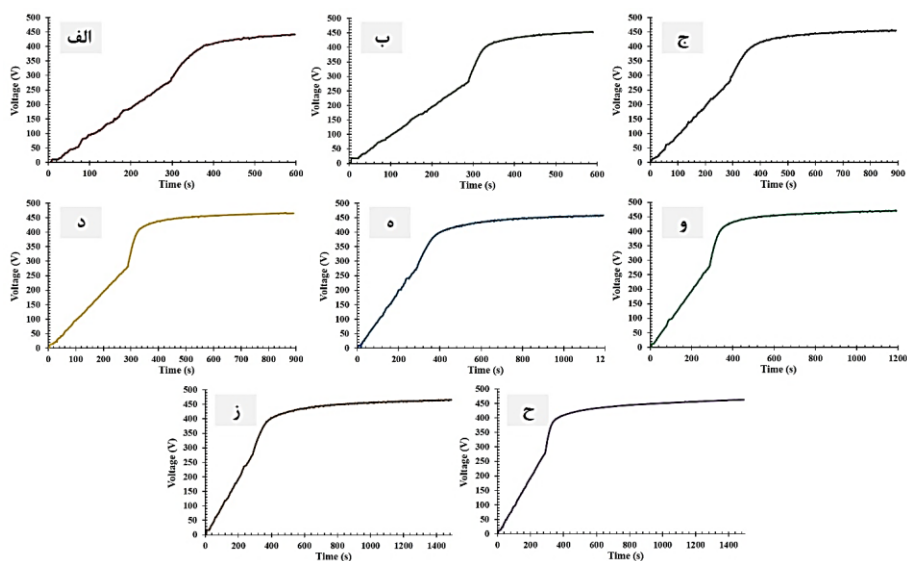
۳- نتایج و بحث

تغییرات ولتاژ طی زمان توسط مولتی متر متصل به کامپیوتر در شکل ۲ نشان داده شده است.

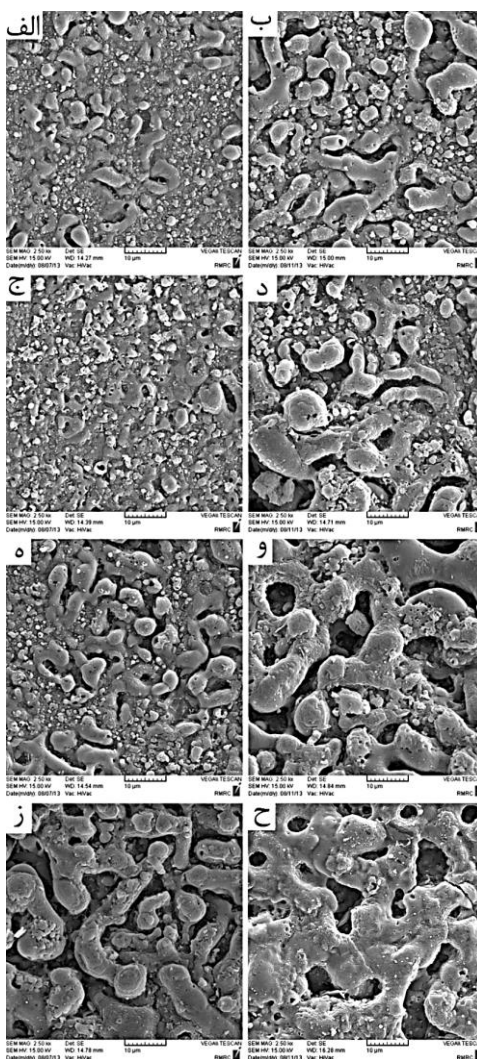
روند افزایش ولتاژ به گونه‌ای است که نرخ اولیه افزایش حدود ۱ ولت در ثانیه بود. بلافاصله پس از مشاهده اولین قوس‌ها (حدود ۷۰۰ V) برای همه نمونه‌ها، با توجه به چگالی جریان از قبل در نظر گرفته شده، ولتاژ تغییر کرد به طوری که جریان در طول فرآیند جرقه‌زنی، ثابت باقی ماند. یک نمودار V-T اکسیداسیون میکروکوس را می‌توان به ۳ بخش تقسیم کرد [۱۰]. مرحله اول شامل آندایز عمومی است که در طی آن انحلال زیرلایه و تکامل اکسیژن رخ می‌دهد و نرخ افزایش ولتاژ نسبت به زمان سریع است. لایه تشکیل شده در این مرحله نقش مهمی برای شروع فرآیند اشتعال در مرحله بعدی دارد. تغییر چگالی جریان بر این مرحله از پوشش‌دهی تأثیر نمی‌گذارد. هنگامی که ولتاژ به ولتاژ شکست لایه آندایز شده می‌رسد جرقه‌های بسیار ریز روی سطح ظاهر می‌شود که با افزایش شدید ولتاژ مشخص می‌شود اما با ادامه این مرحله، شیب آن به تدریج کاهش می‌یابد. یکنواختی ضخامت لایه تشکیل شده در مرحله قبل و یکنواختی توزیع جرقه‌های ریز در سطح، از عوامل مهم تأثیرگذار بر صافی سطح مشترک پوشش/زیرلایه هستند. در مقایسه با زمان‌های پوشش بالاتر، سطح مشترک پوشش/زیرلایه نمونه‌هایی که برای زمان‌های پوشش کمتر پوشش داده شده‌اند، صاف‌تر است. افزایش چگالی جریان تنها منجر به افزایش جزئی در شدت پرش ولتاژ شد. مرحله سوم شامل رشد اندازه جرقه‌ها، تغییر رنگ آن‌ها به قرمز/نارنجی و همچنین کاهش نرخ افزایش ولتاژ به طوری که تقریباً به یک مقدار نسبتاً ثابت نزدیک می‌شود. مشاهده می‌شود که افزایش چگالی جریان نسبت به زمان پوشش‌دهی، تأثیر بیشتری بر ولتاژ نهایی دارد.

با توجه به تغییرات ناچیز بین نمودارهای مربوط به هر جفت نمونه با چگالی جریان متفاوت، مشخص می‌شود که در مرحله تشکیل پوشش‌ها، مقاومت پوشش‌ها در چگالی جریان بالاتر کمتر از مقاومت در چگالی جریان پایین‌تر می‌باشد که می‌توان آن را به وجود کانال‌های رسانای بیشتر، یعنی منافذ پوششی بزرگتر ناشی از جرقه‌های بزرگتر، بین الکترولیت و زیرلایه در چگالی جریان بالاتر نسبت داد.

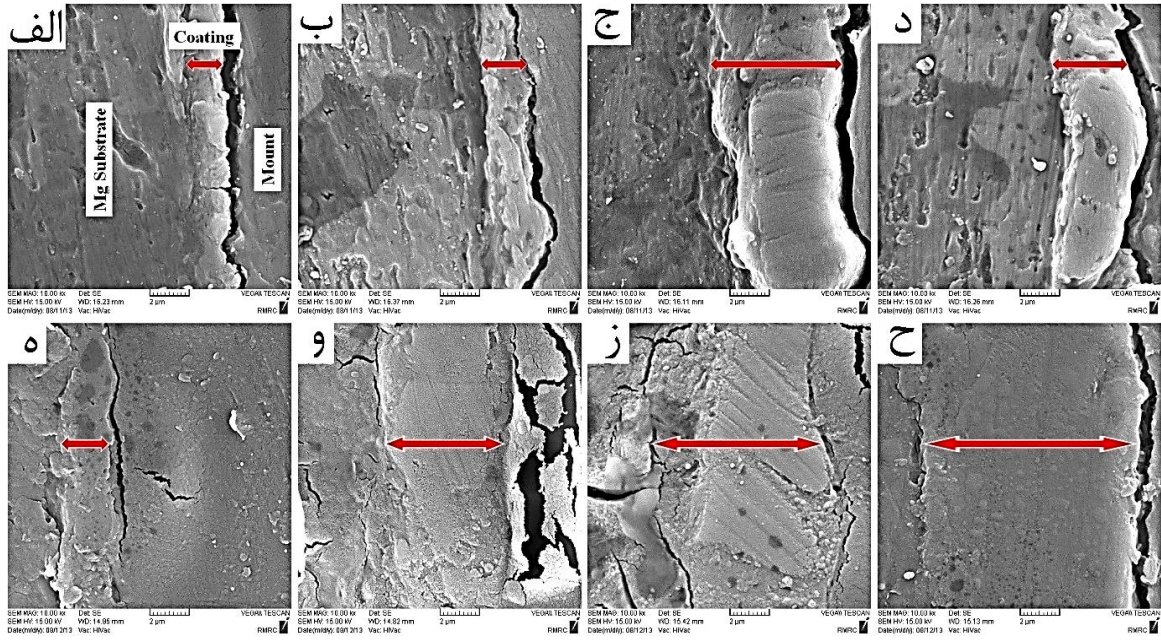
تصاویر SEM بدست آمده از سطوح آزاد و مقطع پوشش‌ها به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که قبلاً گزارش شده است [۸،۲۱]، می‌توان مشاهده کرد که بطور کلی با افزایش زمان پوشش‌دهی، ساختار پوشش‌ها درشت‌تر شده و تخلخل افزایش می‌یابد. دلیل اصلی آن، جرقه‌های بزرگتر است که در زمان‌های پوشش‌دهی بالاتر ایجاد می‌شود. همان‌طور که انتظار می‌رود افزایش چگالی جریان تأثیر شدیدی بر ساختار پوشش‌ها دارد و پوشش‌های ساخته شده در چگالی جریان بالاتر دارای منافذ بیشتری با قطر بزرگ‌تر نسبت به پوشش‌هایی هستند که در چگالی جریان کم‌تر ایجاد می‌شوند [۲۲]. علاوه بر این، زبری سطح پوشش‌ها با افزایش زمان و چگالی جریان افزایش یافت [۲۳]. نکته‌ای که در شکل ۳ باید به آن توجه داشت این است که مخلوطی از منافذ غیر موازی با اندازه‌های مختلف در بالاترین سطح پوشش‌ها وجود دارد که نشان‌دهنده تشکیل انواع جرقه‌ها از نظر اندازه و جهت در سطح زیرلایه است. علاوه بر این، لزوماً تمام منافذ به سطح زیرلایه ختم نمی‌شوند بطوری که برخی از آن‌ها در مقایسه با ضخامت پوشش دارای عمق کمتری هستند که نشان می‌دهد پدیده جرقه زدن فرآیند پیچیده‌ای است که در آن جرقه‌ها می‌توانند بطور هم‌زمان در صفحات مختلف با فاصله متفاوت از سطح ایجاد شوند. این شرایط جرقه‌زنی باعث پوشش متخلخل با منافذ بسته شد [۲۴].



شکل ۲: تغییر ولتاژ بر حسب زمان در طول فرآیند پوشش دهی: الف) S-15-5، ب) S-30-5، ج) S-15-10، د) S-30-10، ه) S-15-15، و) S-30-15، ز) S-15-20، ح) S-30-20.

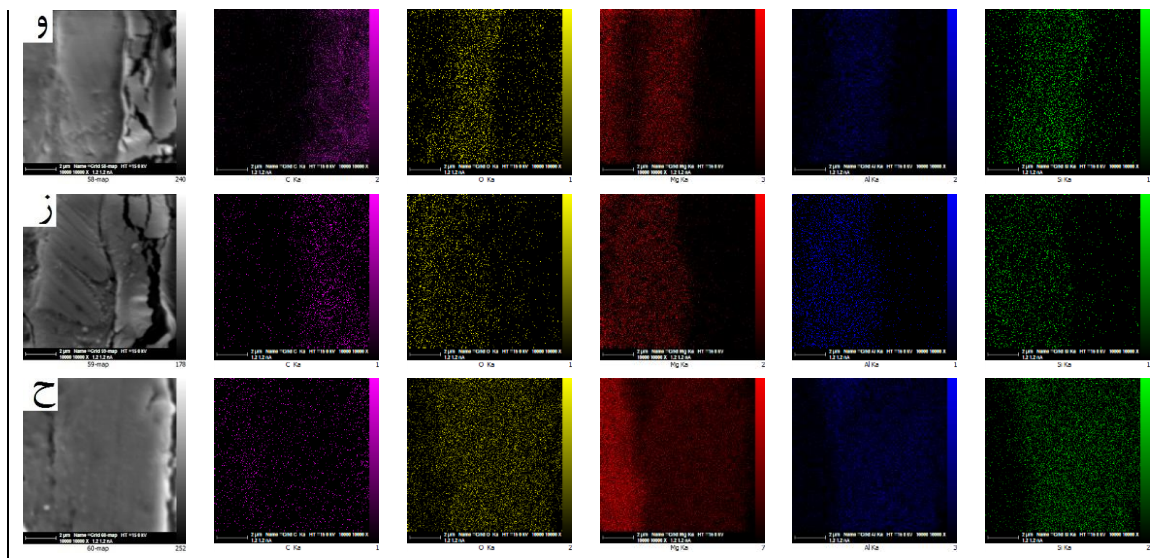


شکل ۳: تصاویر SEM سطح آزاد: الف) S-15-5، ب) S-30-5، ج) S-15-10، د) S-30-10، ه) S-15-15، و) S-30-15، ز) S-15-20، ح) S-30-20.

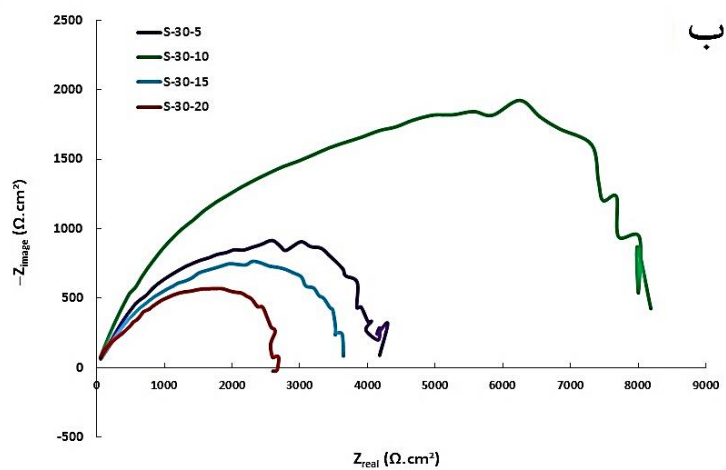
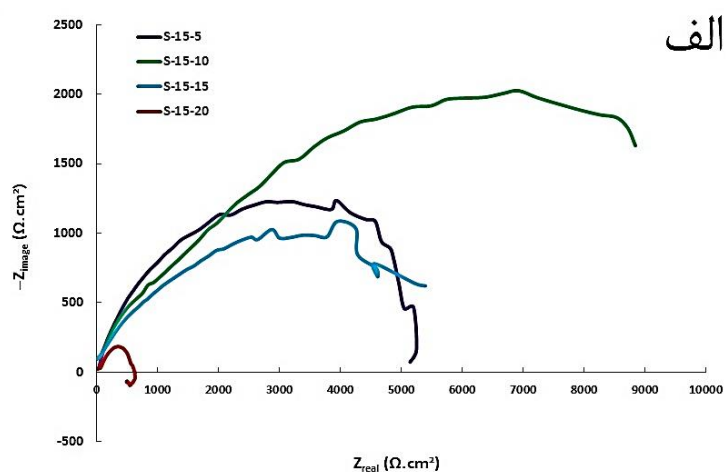


شکل ٤: تصاویر SEM از مقاطع: (الف) S-15-5، (ب) S-15-10، (ج) S-15-15، (د) S-15-20، (ه) S-30-5، (و) S-30-10، (ز) S-30-15 و (ح) S-30-20.

عنصر	C	O	Mg	Al	Si	
الف						
ب						
ج						
د						
ه						



شکل ۵: نقشه توزیع عناصر که با آنالیز EDS از سطح مقطع پوشش‌ها گرفته شده است: الف) S-15-5، ب) S-15-10، ج) S-15-15، د) S-15-20، ه) S-30-5، و) S-30-10، ز) S-30-15 و ح) S-30-20.



شکل ۶: منحنی‌های نایکوئیست پوشش‌ها: الف) نمونه‌ها با $15/4 \text{ mA/cm}^2$ پوشش داده شده‌اند و ب) نمونه‌ها با $30/8 \text{ mA/cm}^2$ پوشش داده شده‌اند.

انسجام پوشش که در بخش ۳-۳ (تفسیر نتایج EIS) بررسی شده است، تأثیر بگذارد.

نتایج EDS که نقشه توزیع عنصری را در سطح مقطع پوشش‌ها نشان می‌دهد در شکل ۵ نشان داده شده است. در مورد کربن که نشان‌دهنده نانوپودر گرافن است، به جز در ناحیه پایه پلیمری که محتوای کربن بسیار بالایی دارد، آشکارا بطور یکنواخت در ساختار پوشش‌ها توزیع شده است. همچنین با توجه به غلظت گرافن در ترکیب الکترولیت مورد استفاده، محتوای آن در ساختار پوشش‌ها قابل قبول است. باز هم با توجه به تصاویر مربوط به عنصر منیزیم، زبر شدن سطح مشترک زیرلایه/پوشش ناشی از فرآیند MAO در زمان‌های پوشش‌دهی بالاتر مشاهده می‌شود به طوری که در زمان‌های پوشش‌دهی پایین‌تر، سطح مشترک، تقریباً صاف است [۲۳]. محتوای Si پوشش‌ها با افزایش چگالی جریان، افزایش یافت. این ممکن است به دلیل افزایش گرمای ورودی در چگالی جریان بالاتر باشد که منجر به تشکیل ترکیباتی مانند Mg_2SiO_4 می‌شود [۳۰، ۳۱].

برای ارزیابی بیشتر رفتار خوردگی پوشش‌ها، طیف EIS نمونه‌های پوشش‌داده‌شده با MAO در پتانسیل مدار باز (OCP) در محدوده گسترده فرکانس‌ها (۰/۱ Hz تا ۶۰۰۰۰) گرفته شد. نمودارهای نایکوئیست پوشش‌های بدست آمده از آزمایش EIS در محلول آبی NaCl در دمای اتاق، در شکل ۶ نشان داده شده است.

در دو شکل ۶ (الف) و ۶ (ب)، قابل توجه است که روند تغییر منحنی‌ها از نظر زمان پوشش‌دهی برای هر دو گروه از پوشش‌های ایجاد شده در چگالی جریان‌های مختلف، تقریباً یکسان است. به عبارت دیگر، حداکثر و حداقل مقدار Z_{real} برای هر دو گروه پوشش (شکل ۶ (الف) و شکل ۶ (ب)) به ترتیب با زمان پوشش‌دهی ۱۰ دقیقه و ۲۰ دقیقه مطابقت دارد. علاوه بر این، به جز دو نمونه S-15-20 و S-30-20 که اثر معکوس را در منحنی‌های نایکوئیست خود نشان می‌دهند برای سایر پوشش‌های مشابه، افزایش چگالی جریان منجر به کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود که با تداخل بیشتر

تصاویر گرفته شده از مقطع پوشش‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. در این مورد، تصویربرداری در حالت SE (الکترون ثانویه) تصاویر واضح‌تری نسبت به حالت BSE (الکترون برگشتی) ارائه می‌دهد. با وجود سرامیکی بودن پوشش‌ها، ادغام عالی بین زیرلایه و پوشش‌ها وجود دارد. پوشش‌های MAO اعمال‌شده روی آلیاژ AZ31B یک ساختار دو لایه را تشکیل می‌دهند [۲۵، ۲۶]؛ اما احتمالاً به دلیل ادغام لایه‌های متراکم و متخلخل با هم در هنگام سنباده زدن یا ضخامت بسیار نازک لایه متراکم، این ساختار دو لایه در شکل ۴ قابل مشاهده نیست. با این وجود، همان‌طور که در بخش ۳-۳ توضیح داده خواهد شد مدارهای معادل برای نمودارهای EIS تنها در صورتی قابل قبول هستند که ساختار دو لایه برای پوشش‌ها در نظر گرفته شود. در مجموع، ضخامت پوشش با افزایش زمان پوشش‌دهی و چگالی جریان، افزایش یافت که با گزارش‌های قبلی مطابقت دارد [۲۷-۲۹]. با این حال، نرخ افزایش ضخامت در زمان برابر، در چگالی جریان بالاتر سریع‌تر از این نرخ در چگالی جریان کم‌تر است. علاوه بر این، ضخامت پوشش نمونه S-15-20 پوشش داده شده در چگالی جریان $15/4 \text{ mA/cm}^2$ به مدت ۲۰ دقیقه، کمتر از نمونه S-15-15 است که نشان می‌دهد انحلال زیرلایه بر تشکیل پوشش در زمان پوشش‌دهی بالاتر، غالب بوده است. در مقایسه با سایر پژوهش‌های گزارش‌شده، به نظر می‌رسد عدم رشد بیشتر ضخامت با زمان زودتر رخ داده است [۱۶]. به نظر می‌رسد علاوه برخی شرایط فرآیندی پوشش‌دهی، وجود نانو صفحات گرافن یکی از علل این رخداد باشد. بر اساس گزارشات موجود در حضور گرافن طی زمان‌های بسیار کوتاه‌تری افزایش ضخامت پوشش رخ داده و تحت این شرایط در چگالی جریان‌های پایین‌تری نیز شاهد اثر معکوس ضخامت با چگالی جریان خواهیم بود.

در زمان‌های پوشش‌دهی پایین‌تر، جرقه‌های ریز منجر به ایجاد فصل مشترک زیرلایه/پوشش صاف شد. به طور معکوس، در زمان‌های پوشش‌دهی بالاتر، با بزرگ‌تر شدن جرقه‌ها، فصل مشترک‌ها ناهموار شدند. این می‌تواند بر

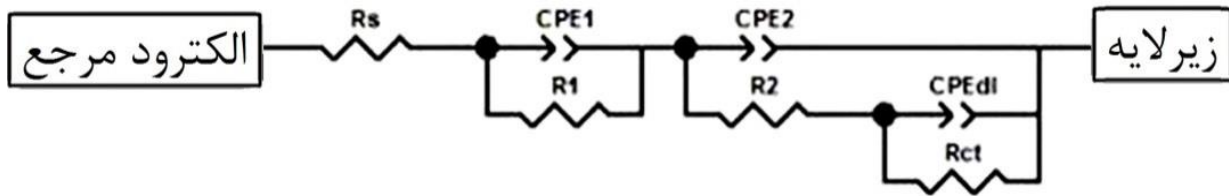
نتایج آزمون EIS در جدول ۳ خلاصه شده است. R_s برای همه نمونه‌ها حدود 0.5Ω بود.

در مورد هر یک از پوشش‌ها، مقدار R_2 بسیار بزرگ‌تر از R_1 است، به این معنی که لایه نازک‌تر متراکم پوشش MAO سهم مهمی در محافظت در برابر خوردگی زیرلایه آلیاژ منیزیم در برابر یون‌های خورنده Cl^- دارد [۳۵]. از آنجایی که ضخامت لایه بیرونی پوشش‌های ایجاد شده در چگالی جریان بالاتر، بیشتر از پوشش‌های ایجاد شده در چگالی جریان پایین‌تر است، مقادیر R_1 بیشتر است. رابطه مستقیم بین ضخامت و مقاومت اهم پوشش‌های MAO توسط سایر نویسندگان استدلال شده است [۳۶، ۳۷]. همچنین محتوای Al و Si در لایه‌های بیرونی تشکیل شده در ولتاژهای بالاتر، بیشتر است [۳۷]، مقادیر R_1 برای نمونه‌های پوشش داده شده در چگالی جریان بالاتر، بیشتر است که به دلیل تشکیل بیشتر ترکیبات غیرفعال Al_2O_3 و SiO_2 است. همانطور که مشخص است، ظرفیت یک عنصر مدار دارای رفتار خازن، به عوامل متعددی از جمله ضخامت، ترکیب، سطح، ساختار و ... بستگی دارد [۳۸]. بنابراین، هنگامی که چگالی جریان افزایش می‌یابد ساختار متخلخل‌تر با سطح بالاتر توسط جرقه‌های بزرگ‌تر تشکیل می‌شود که ظرفیت بیشتری دارد. این واقعیت را می‌توان با مقایسه مقادیر CPE_1 پوشش‌ها درک کرد. همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد شرایط تشکیل لایه متراکم‌تر همه پوشش‌ها تقریباً یکسان است؛ بنابراین مشاهده می‌شود که مقادیر R_2 و CPE_2 برای همه نمونه‌ها تقریباً یکسان است. پارامترهای مهم دیگری که به چسبندگی پوشش روی زیرلایه اشاره دارد شامل R_{ct} و C_{dl} می‌باشد. هر چه مقدار R_{ct} و/یا C_{dl} بیشتر باشد پوشش منسجم‌تری روی زیرلایه ایجاد می‌کند. بنابراین پوشش‌هایی که با چگالی جریان کم‌تر ایجاد می‌شوند چسبندگی بیشتری روی زیرلایه دارند. این می‌تواند مربوط به جرقه‌های بزرگ‌تر در چگالی جریان بالاتر باشد که باعث می‌شود فصل مشترک پوشش/زیرلایه ناهموار شده و شاید سبب جداسازی نقطه‌ای پوشش از زیرلایه شده باشد.

پوشش‌های ایجاد شده در چگالی جریان بالاتر مطابقت دارد (شکل ۳) و نشان می‌دهد که چسبندگی و فشردگی پوشش، نقش قوی‌تری نسبت به ضخامت آن در مقاومت در برابر خوردگی دارد. وقوع اثر معکوس در زمان پایین در نمونه‌های S-15-20 و S-30-20 مربوط به خوردگی حفره‌ای و انحلال زیرلایه ناشی از یون‌های تهاجمی Cl^- است [۳۲]. در یک چگالی جریان معین، چسبندگی پوشش بهتر با افزایش زمان پوشش‌دهی از ۵ دقیقه به ۱۰ دقیقه بدست می‌آید و طولانی شدن زمان پوشش‌دهی بیشتر باعث کاهش چسبندگی پوشش به دلیل تخریب سطح مشترک توسط جرقه‌های بزرگ‌تر می‌شود. از نقطه نظر حضور نانوصفحات گرافن، این اجزاء می‌توانند خلل و فرج پوشش را پر نموده و مقاومت به نفوذ الکترولیت بالاتری را ایجاد نمایند. همچنین افزایش ضخامت پوشش در حضور گرافن توسط محققان گزارش شده است. در نتیجه انتظار می‌رود نانوصفحات گرافن منجر به تشکیل پوششی با تخلخل کمتر و ضخامت بیشتر شوند [۱۷]. باین وجود افزایش ضخامت پوشش از یک مدت زمان مشخص منجر به تمرکز جریان در نواحی ضعیف‌تر پوشش شده و ایجاد ترک‌ها محتمل خواهد بود. تحت این شرایط شاهد افت مقاومت به خوردگی در زمان‌های طولانی‌تر خواهیم بود [۳۳]. از آنجایی که پوشش‌های MAO آلیاژهای منیزیم ساختار دولایه دارند [۲۶]، بنابراین مدار معادل به صورت شکل ۷ در نظر گرفته شد [۳۴].

در مدار معادل شکل شماره ۷ متغیرهای نمایش داده شده به شرح زیر تعریف می‌شود:

- R_s : مقاومت محلول (۳/۵ درصد وزنی NaCl) مورد استفاده برای تست EIS؛
- CPE_1 : عنصر فاز ثابت مربوط به لایه ضخیم‌تر و متخلخل‌تر؛
- R_1 : مقاومت لایه ضخیم‌تر و متخلخل پوشش؛
- CPE_2 : عنصر فاز ثابت مربوط به لایه نازک‌تر و فشرده‌تر؛
- R_2 : مقاومت لایه نازک‌تر و فشرده‌تر پوشش؛
- CPE_{dl} : عنصر فاز ثابت مربوط به لایه دوتایی پوشش و زیرلایه؛
- R_{ct} : مقاومت انتقال بار؛



شکل ۷: مدار معادل مربوط به پوشش‌های MAO روی زیرلایه AZ31B.

جدول ۳: نتایج خلاصه شده آزمون EIS.

کد نمونه	n_1^*	R_2	CPE_2	n_2^*	R_{ct}	CPE_{dl}	n^*
S-15-5	۰/۹۸	۱۸۱۹	$۸/۷۸ \times 10^{-۶}$	۰/۷۰	۵۹۸۸	$۲/۸۸ \times 10^{-۸}$	۰/۵۳
S-15-10	۰/۷۰	۱۵۹۴	$۵/۵۱ \times 10^{-۷}$	۰/۸۵	۶۶۲۰	$۴/۳۳ \times 10^{-۷}$	۰/۴۰
S-15-15	۰/۹۵	۱۸۴۸	$۹/۵۳ \times 10^{-۶}$	۰/۵۵	۴۶۹۸	$۴/۸۴ \times 10^{-۸}$	۰/۴۶
S-15-20	۰/۸۵	۱۷۰۸	$۸/۰۳ \times 10^{-۶}$	۰/۶۵	۳۲۲۸	$۸/۲۷ \times 10^{-۸}$	۰/۴۸
S-30-5	۰/۴۴	۱۹۳۳	$۱/۰۶ \times 10^{-۵}$	۰/۶۱	۱۶۹۲	$۳/۸۲ \times 10^{-۵}$	۰/۶۴
S-30-10	۰/۸۴	۶۳۱۸	$۸/۹۹ \times 10^{-۶}$	۰/۵۵	۲۱۰۱	$۲/۶۹ \times 10^{-۶}$	۰/۹۶
S-30-15	۰/۶۴	۱۴۷۵	$۷/۳۷ \times 10^{-۶}$	۰/۷۱	۸۳۳	$۳/۰۲ \times 10^{-۶}$	۰/۸۰
S-30-20	۰/۶۴	۱۴۷۴	$۷/۱۹ \times 10^{-۶}$	۰/۷۲	۷۶۶	$۳/۲۰ \times 10^{-۶}$	۰/۸۵

* n توان CPE در معادله $Z(CPE)=[Q(jw)^n]^{-1}$ است.

- [5] G.H. Lv, H. Chen, L. Li, E.W. Niu, H. Pang, B. Zou, S.Z. Yang, *Current Applied Physics*, **9**, 2009, 126.
- [6] N. Yamauchi, K. Demizu, N. Ueda, N.K. Cuong, T. Sone, *Surface and Coatings Technology*, **193**, 2005, 277.
- [7] H. Altun, S. Sen, *Surface and Coatings Technology*, **197**, 2005, 193.
- [8] C. Gu, J. Lian, J. He, Z. Jiang, Q. Jiang, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 2006, 5413.
- [9] X. Lu, M. Mohedano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K.U. Kainer, M.L. Zheludkevich, *Surface and Coatings Technology*, **307**, 2016, 1165.
- [10] L. Chang, *Journal of Alloys and Compounds*, **468**, 2009, 462.
- [11] R.H.U. Khan, A. Yerokhin, X. Li, H. Dong, A. Matthews, *Surface and Coatings Technology*, **205**, 2010, 1679.
- [12] K. Tillous, T. Toll-Duchanoy, E. Bauer-Grosse, L. Hericher, *Surface and Coatings Technology*, **203**, 2009, 2969.
- [13] A. Bai, Z.J. Chen, *Surface and Coatings Technology*, **203**, 2009, 1956.
- [14] H.N. Vatan, R. Ebrahimi-Kahrizangi, M. Kasiri-Asgarani, *Journal of Alloys and Compounds*, **683**, 2016, 241.
- [15] M. Gheyhani, H. Bagheri, H. Masiha, M. Aliofkhaezrai, A. Sabour Rouhaghdam, T. Shahrabi, *Surface engineering*, **30**, 2014, 244.
- [16] V. Ezhilselvi, J. Nithin, J.N. Balaraju, S. Subramanian, *Surface and Coatings Technology*, **288**, 2016, 221.
- [17] M. Erdil, F. Aydin, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **29**, 2021, 998-1008.
- [18] Y.H. Wang, Z. G. Liu, J.H. Ouyang, Y.M. Wang, Y. Zhou, *Journal of Alloys and Compounds*, **647**, 2015, 431.
- [19] X. Li, X. Liu, B.L. Luan, *Applied Surface Science*, **257**, 2011, 9135.
- [20] F. Sourani, K. Raeissi, M.H. Enayati, M. Kharaziha, A. Hakimizad, G. Blugan, H.R. Salimijazi, *Journal of Alloys and Compounds*, **920**, 2022, 165856.
- [21] H.N. Vatan, M.K. Asgarani, *International Journal of Electrochemical Science*, **11**, 2016, 929.
- [22] Y. Yue, W. Hua, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**, 2010, 688.
- [23] W.I. LU, T.J. Chen, M. Ying, W.J. Xu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **18**, 2008, 354.
- [24] S.G. Xin, L.X. Song, R.G. Zhao, X.F. Hu, *Materials Chemistry and Physics*, **97**, 2006, 132.
- [25] C. Wang, B. Jiang, M. Liu, Y. Ge, *Journal of Alloys and Compounds*, **621**, 2015, 53.
- [26] V. Ezhilselvi, J. Nithin, J. Balaraju, S. Subramanian, *Surface and Coatings Technology*, **288**, 2016, 221.
- [27] S. Durdu, A. Aytac, M. Usta, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 2011, 8601.
- [28] L. Rama Krishna, G. Sundararajan, *Jom*, **66**, 2014, 1045.
- [29] J. Liu, W. Zhang, H. Zhang, X. Hu, J. Zhang, *Materials Today: Proceedings*, **1**, 2014, 70.
- [30] S.Y. Wang, N.C. Si, Y.P. Xia, L. Li, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **25**, 2015, 1926.
- [31] H.X. Guo, M. Ying, J.S. Wang, Y.S. Wang, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **22**, 2012, 1786.
- [32] T. Da Conceicao, N. Scharnagl, C. Blawert, W. Dietzel, K. Kainer, *Thin Solid Films*, **518**, 2010, 5209.
- [33] P. Bala Srinivasan, J. Liang, C. Blawert, M. Stormer, W. Dietzel, *Applied Surface Science*, **255**, 2009, 4212.
- [34] M. Toorani, M. Aliofkhaezrai, A.S. Rouhaghdam, *Surface and Coatings Technology*, **352**, 2018, 561.
- [35] T. Chen, W. Xue, Y. Li, X. Liu, J. Du, *Materials Chemistry and Physics*, **144**, 2014, 462.
- [36] T.S. Narayanan, I.S. Park, M.H. Lee, *Progress in Materials Science*, **60**, 2014, 1.
- [37] D. Shu-hao, Y. Dan-Qing, G. Zhu-qing, S. Yu-Chang, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **55**, 2008, 264.
- [38] J.R. Scully, D.C. Silverman, *ASTM International*, 1993.

۴- نتیجه گیری

مهمترین یافته‌های این پژوهش به شرح زیر است:

- تأثیر چگالی جریان بر ساختار پوشش‌ها، ضخامت پوشش و زبری سطح مشترک زیرلایه/پوشش، شدیدتر از اثر زمان پوشش‌دهی است.

- در شرایط خاص از نظر چگالی جریان و زمان پوشش‌دهی، ممکن است سرعت انحلال زیرلایه از سرعت تشکیل پوشش، بیشتر باشد.

- فرآیند پوشش MAO را می‌توان به عنوان یکی از موثرترین روش‌ها برای جاسازی افزودنی نانوپودر در ساختار پوشش در نظر گرفت.

نتایج EDS نشان می‌دهد که با افزایش چگالی جریان، میزان Si در پوشش بالا می‌رود.

- با وجود داشتن ساختار متخلخل بیشتر، مقاومت اهم پوشش‌ها در چگالی جریان بالاتر، بیشتر از پوشش‌های ساخته شده در چگالی جریان کمتر است که نشان‌دهنده نقش مهم ضخامت در مقاومت اهم پوشش‌ها است.

- روند افزایشی مقاومت با زمان پوشش‌دهی در زمان ۲۰ دقیقه برعکس شده و پوشش با چگالی جریان کمتر مقاومت بیشتری را از خود نشان داده است. علت این امر انحلال مجدد یا تشکیل ترک‌ها در پوشش است. وجود نانوصفحات گرافن سبب کاهش زمان برعکس شدن روند افزایشی مقاومت به خوردگی با زمان شده‌اند.

- با توجه به مقادیر R_{ct} و C_{dl} ، هر چه سطح مشترک زیرلایه/پوشش صاف‌تر باشد چسبندگی پوشش به زیرلایه بیشتر خواهد بود.

مراجع

- [1] H. Friedrich, S. Schumann, *Journal of Materials Processing Technology*, **117**, 2001, 276.
- [2] F.H. Froes, *Materials Science and Engineering: A*, **184**, 1994, 119.
- [3] Z. Zhang, A. Couture, *Scripta Materialia*, **39**, 1998, 45.
- [4] N.T. Kirkland, N. Birbilis, M.P. Staiger, *Acta Biomaterialia*, **8**, 2012, 925.