

ارزیابی خواص پوشش محافظ ایجاد شده روی تیتانیم توسط فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در الکترولیت حاوی پتاسیم فسفات

سید امین حسینی^۱، بنیامین یارمند^{۱*}، علیرضا کلاهی^۱

^۱پژوهشکده نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۲/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۷/۰۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۷/۲۸

چکیده پوشش‌های محافظ اکسید تیتانیم به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص تجاری در چگالی جریان 0.15 A/cm^2 و الکترولیت حاوی $5-15 \text{ g/L}$ پتاسیم فسفات برای مدت زمان $600-120 \text{ s}$ ایجاد شدند. تأثیر زمان اکسیداسیون و غلظت الکترولیت روی مورفولوژی سطح، ضخامت، زبری، تخلخل نسبی، توزیع حفرات، ریزساختار و رفتار خوردگی مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی تغییرات ولتاژ-زمان مشخص ساخت که افزایش غلظت الکترولیت تا 15 g/L ، سبب تسریع فرایند جرقه‌زنی شده و ولتاژ شکست را از 593 V به 516 V کاهش داده است. ارزیابی مورفولوژی سطحی نشان داد که حفرات سطحی در فواصل دورتری از یکدیگر ایجاد و برآمدگی‌های اطراف حفرات نمایان‌تر شده است. با گذشت زمان پوشش‌دهی تا 600 s ضخامت و زبری سطح لایه اکسیدی افزایش یافت و با توجه به تخلخل 11% سطح پوشش، مجموع تعداد حفرات با قطر بیش از $1 \mu\text{m}$ به 18% کل حفرات سطحی رسید. بررسی رفتار خوردگی مشخص ساخت که ضخامت $8.2 \pm 0.3 \mu\text{m}$ و تراکم سطحی کم حفرات، مقاومت به خوردگی نمونه پوشش‌دهی شده در غلظت 15 g/L پتاسیم فسفات را تا $707.14 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ افزایش داده است.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، تیتانیم، پتاسیم فسفات.

Evaluating the Properties of Protective Coating Prepared on Titanium Using Plasma Electrolytic Oxidation in Potassium Phosphate Electrolyte

Seyed Amin Hoseini¹, Benyamin Yarmand^{1*}, Alireza Kolahi¹

¹Nanoscience and Advanced Materials Institute, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

Abstract Titanium oxide coatings were prepared on commercially pure titanium substrates using plasma electrolytic oxidation process under current density of 0.15 A/cm^2 in electrolyte containing $5-15 \text{ g/L}$ potassium phosphate for period of $120-600 \text{ s}$. The effects of oxidation time and electrolyte concentration on surface morphology, thickness, roughness, relative porosity, pores size distribution, microstructure and corrosion behavior were evaluated. Investigation of voltage-time variations showed that increasing the electrolyte concentration up to 15 g/l caused an acceleration of microdischarge events and reduced the breakdown voltage from 593 V to 516 V . Morphological observations revealed that the pores were located at long distances and protuberances around the pores were more prominent. By increasing the oxidation time up to 600 s , the thickness and roughness of the coatings increased, and due to the presence of 11% porosity of the coating surface, the total number of pores with diameters greater than $1 \mu\text{m}$ to 18% of the total surface pores reached. Investigation of the corrosion behavior revealed that the thickness of $8.2 \pm 0.3 \mu\text{m}$ and low porosity, increased the corrosion resistance of the sample coated in the concentration of 15 g/L of potassium phosphate up to $707.14 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation, Titanium, Potassium phosphate.

۱- مقدمه

نوع و میزان اضافه شونده به الکترولیت، ترکیب شیمیایی و ریزساختار زیرلایه را برشمرد [۷-۹].

تاکنون پژوهش‌های مختلفی به منظور بررسی تاثیر پارامترهای فرایند بر خصوصیات پوشش اکسیدی ایجاد شده روی تیتانیم توسط فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی انجام شده است. گوتام (Gowtham) و همکاران تحت شرایط DC پالسی پوشش‌های اکسیدی را روی تیتانیم خالص تجاری در الکترولیت حاوی ۵ g/L سدیم فسفات تحت چگالی جریان 0.15 A/cm^2 و زمان ۸ min ایجاد کردند و گزارش نمودند که با افزایش چرخه کاری از ۱۰٪ به ۹۵٪ و فرکانس از ۵۰ Hz به ۱۰۰۰ Hz، ولتاژ شکست کاهش و ضخامت و فاز آاناتاز بیشتری ایجاد می‌شود [۱۰]. خان (Khan) و همکاران مشخصات ساختاری پوشش اکسید تیتانیم ایجاد شده در محلول الکترولیت حاوی ۱۰ g/L سدیم فسفات برای زمان ۱۰ min با چگالی جریان 0.1 A/cm^2 را در چرخه کاری ۸۰-۲۰٪ و فرکانس ۱۰-۰.۱ kHz بررسی کردند. نتایج نشان داد که ضمن افزایش ضخامت پوشش با بالا رفتن چرخه کاری، با تغییر فرکانس و چرخه کاری مقدار فاز روتایل با یک روند مشخصی تغییر نمی‌کند که می‌تواند ناشی از تثبیت‌کنندگی فاز آاناتاز در حضور فسفر باشد [۹]. یانگی (Yangi) و همکاران تاثیر چگالی جریان را بر ریزساختار و ضخامت پوشش اکسید تیتانیم ایجاد شده در الکترولیت حاوی ۱۶ g/L سدیم آلومینات برای زمان ۴۰ min بررسی کردند و گزارش نمودند که با اعمال چگالی جریان 10 A/cm^2 می‌توان به پوششی با ضخامت حداکثری $24 \mu\text{m}$ با ریزساختار متراکم و زبری کم دست یافت [۱۱]. خان (Khan) و همکاران در پژوهشی دیگر پوشش‌های اکسیدی را روی تیتانیم خالص تجاری برای زمان ۱۰ min در الکترولیت حاوی غلظت‌های ۵-۱۵ g/L سدیم فسفات و چگالی جریان‌های مختلف ایجاد کردند. آن‌ها دریافتند که افزایش چگالی جریان و غلظت الکترولیت تا مقدار بهینه ۱۰ g/L سبب تشکیل پوشش‌های ضخیم و متراکم اکسید تیتانیم می‌شود و به واسطه ایجاد تاخیر در استحاله فازی آاناتاز به روتایل، درصد فازی روتایل کاهش می‌یابد [۲]. استوژادینوویک (Stojadinovic) و همکاران به منظور بررسی خصوصیات اکسید تیتانیم، پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی تیتانیم را تحت چگالی

تیتانیم و آلیاژهای آن با توجه به برخورداری از خصوصیتی نظیر نسبت استحکام به وزن زیاد، استحکام مکانیکی مناسب، مدول الاستیک کم، نقطه ذوب بالا و چگالی مطلوب اهمیت بسزایی در بین مواد مهندسی پیدا کرده‌اند و در صنایع مختلفی نظیر پتروشیمی، پزشکی، هوافضا کاربرد دارند. اما عدم برخورداری از خصوصیات سطحی مطلوب موجب محدودیت در استفاده از آنها شده است [۱ و ۲].

یکی از راهکارهایی که امروزه برای بهبود خصوصیات سطحی فلزات سبک نظیر تیتانیم استفاده می‌شود فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (Plasma Electrolytic Oxidation) است. در این فرایند سطح فلز در محیط پلاسمای الکترولیتی اکسید شده و لایه محافظی روی آن تشکیل می‌شود. این فرایند با نام‌های اکسیداسیون ریزجرقه (Micro arc Oxidation)، رسوب‌دهی جرقه آندی (Anodic Spark Deposition) و یا ریزجرقه‌های اکسیدکننده (Micro arc Discharge Oxidizing) شناخته می‌شود و روشی اقتصادی و کارآمد است که موجب بهبود خواص خوردگی، تریبولوژیکی و زیست‌سازگاری تیتانیم و آلیاژهای آن می‌شود [۳ و ۴]. نحوه فرایند تقریباً همانند روش اکسیداسیون آندی (Anodizing) است با این تفاوت که محدوده پتانسیل اعمالی بیشتر از منطقه فارادی بوده و موجب تخلیه الکتریکی ریزقوسی (Micro Arc Discharge) می‌شود. در نتیجه وقوع تخلیه الکتریکی ریزقوسی که اغلب به صورت هاله درخشان نمایان است، لایه اکسیدی روی سطح نمونه به صورت موضعی ذوب شده و دوباره در تماس با الکترولیت مایع منجمد می‌شود. حاصل فرایند تکراری ذوب و انجماد لایه اکسیدی، متلاشی شدن ساختار ستونی اولیه و تشکیل لایه‌های ثانوی متراکم است [۵-۷].

واکنش‌های مختلف شیمیایی، الکتروشیمیایی و ترموشیمیایی پلاسمای که روی سطح فلز رخ می‌دهد لایه اکسیدی تیتانیم را به وجود می‌آورد که ترکیبی از فازهای آمورف، روتایل و آاناتاز می‌باشد. خصوصیات لایه ایجاد شده در این فرایند متاثر از عوامل مختلفی است که از جمله آنها می‌توان چگالی جریان، چرخه کاری، فرکانس جریان اعمالی، زمان اکسیداسیون، ترکیب شیمیایی الکترولیت و غلظت آن،

اکسید تیتانیم تحت چگالی جریان 0.005 A/cm^2 برای زمان 10 min و الکترولیت حاوی غلظت‌های مختلف سدیم فسفات نشان دادند که افزایش غلظت تا 10 g/L ، زبری سطح را به واسطه تخلخل‌های زیاد بالا برده و ضخامت پوشش افزایش و مقدار فاز آاناتاز و فسفر موجود در پوشش کاهش یافته که می‌تواند به دلیل واکنش فاز آاناتاز با محلول فسفات باشد [۱۵].

طبق مطالعات انجام شده، اکثر پژوهش‌های صورت گرفته در خصوص ایجاد لایه محافظ روی تیتانیم توسط فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با استفاده از الکترولیت سدیم فسفات بوده و با توجه به تاثیر بسزایی که نوع الکترولیت و غلظت آن بر سازوکار شکل‌گیری لایه در فرایندهای الکتروشیمیایی دارد، در تحقیق حاضر پوشش‌دهی تیتانیم در الکترولیت حاوی پتاسیم فسفات بررسی شده است. برای این منظور تاثیر پارامترهای غلظت الکترولیت و زمان اکسیداسیون روی ضخامت، زبری، ریزساختار و مقاومت به خوردگی لایه اکسید محافظ ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیم خالص تجاری مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی زیرلایه

در این پژوهش از نمونه‌هایی به شکل مکعب مستطیل از جنس تیتانیم خالص تجاری با ابعاد $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$ به عنوان زیرلایه استفاده شد. برای حذف لایه‌های اکسیدی و آلودگی از نمونه‌ها، ابتدا سطح آنها سنباده‌زنی شد و سپس با استفاده از اتانول به صورت فراصوت، چربی زدایی و در نهایت با دمش هوای گرم خشک شدند.

۲-۲- پوشش‌دهی

فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی توسط منبع تغذیه جریان مستقیم پالسی (Pulsed Direct Current) با فرکانس 1000 Hz انجام شد. نحوه انجام فرایند بدین گونه بود که نمونه تمیزکاری شده با مساحت سطح مشخص به قطب مثبت و قطب منفی منبع به کاتد از جنس فولاد ضدزنگ دارای سیستم آبگرد متصل شد. دمای الکترولیت حین فرایند

جریان 0.2 A/cm^2 در الکترولیت حاوی 10 g/L سدیم سیلیکات برای زمان‌های مختلف $15-1200 \text{ s}$ انجام دادند. آن‌ها دریافتند که مورفولوژی سطح پوشش به شدت به زمان فرایند وابسته است و افزایش شدت و کاهش تراکم کانال‌های جرقه‌زنی، زبری سطح را از 280 nm در زمان 15 s به 1600 nm در زمان 150 s رسانده است. هم‌چنین یون SiO_3^{2-} تحت میدان الکتریکی قوی و دمای بالا به سطح مشترک اکسید و الکترولیت منتقل شده و مقدار سیلیسیم در سطوح فوقانی پوشش را افزایش می‌دهد [۱۲]. عرفانی‌فر (Erfanifar) و همکاران در خصوص بررسی تاثیر زمان اکسیداسیون و غلظت الکترولیت، با بررسی رشد سینتیکی پوشش اکسید تیتانیم تشکیل شده در الکترولیت آلومیناسیلیکاتی و چگالی جریان 0.12 A/cm^2 برای زمان‌های $1-16 \text{ min}$ ، گزارش کردند که با گذشت زمان، مقاومت الکتریکی و وزن پوشش به صورت خطی افزایش پیدا می‌کند و این تغییرات در غلظت‌های بیشتر نانوذرات آلومینا محسوس‌تر است [۱۳]. شکوه‌فر (Shokouhfar) و همکاران به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش اکسید تیتانیم را در الکترولیت‌های سیلیکاتی، بوراتی و فسفاتی برای زمان 30 min در چرخه کاری 40% و ولتاژ اعمالی 350 V ایجاد کردند و دریافتند که ترکیب شیمیایی الکترولیت و ولتاژ جرقه‌زنی و در پی آن اندازه تخلخل‌ها و شدت جرقه‌ها را تغییر می‌دهد. آن‌ها گزارش کردند که در الکترولیت‌های فسفاتی پوشش‌ها با وجود تخلخل‌های نسبتاً بزرگ‌تر به دلیل ضخامت زیاد و میزان بیشتر فاز روتایل مقاومت به خوردگی بالایی از خود نشان می‌دهند [۱]. ونکاتسوارلو (Venkateswarlu) و همکاران در تحقیقی مشابه تاثیر نوع الکترولیت را در بهبود رفتار خوردگی بررسی کردند. برای این منظور در ایجاد پوشش اکسید تیتانیم تحت چگالی جریان 0.14 A/cm^2 و زمان 8 min و چرخه کاری 95% از غلظت‌های یکسان 3 g/L ، سیلیکات و سیترات و بورات اضافه شده به الکترولیت حاوی 5 g/L سدیم فسفات استفاده کردند. آن‌ها گزارش کردند که الکترولیت‌های ترکیبی سبب بسته شدن تخلخل‌های پیوسته سطحی پوشش‌های شکل گرفته در الکترولیت فسفاتی می‌شود و وجود سیترات درصد وزنی بیشتری از فاز روتایل را در پوشش به همراه خواهد داشت [۱۴]. ادلک (Adeleke) و همکاران با ایجاد پوشش‌های

Image J و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به صورت نسبی تخمین زده شد. شناسایی فازهای شکل گرفته در پوشش با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس (X-Ray Diffractometer) توسط دستگاه Philips با تابش Cu K α ($\lambda=0.154$ nm) تحت ولتاژ ۴۵ kV و جریان ۴۰ mA در محدوده زاویه تفرق ۲۰° تا ۸۰° صورت گرفت. رفتار خوردگی نمونه‌ها به روش پلاریزاسیون تافل (Tafel Polarization) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات EG&G (Potentiostat) بررسی شد. از یک سل الکتروشیمیایی (Electrochemical Cell) سه الکترودی شامل نمونه به‌عنوان آند، سیم پلاتینی به عنوان الکترود کمکی (Counter Electrode) و الکترود کالومل اشباع (Saturated Calomel Electrode) به‌عنوان الکترود مرجع (Reference Electrode) استفاده شد. تمامی نمونه‌ها در دمای ۲۵°C در محلول ۳/۵ wt% وزنی NaCl با مساحت سطح موثر ۱ cm² مورد ارزیابی قرار گرفتند. نمونه‌ها به مدت ۶ h قبل از آزمون درون محلول قرار گرفتند تا به پتانسیل مدار باز پایدار (Steady State Open Circuit Potential) برسند. آزمون پلاریزاسیون تافل در محدوده پتانسیل -۵۰۰ mV تا +۵۰۰ mV نسبت به OCP و با نرخ روبش ۱ mV/s انجام شد.

اکسیداسیون حدود ۲۵°C ثابت نگه داشته شد. برای یکنواختی غلظت یون‌های موجود در الکترولیت از همزن مغناطیسی با نرخ چرخش ۲۰۰ rpm استفاده شد. پوشش‌دهی در چگالی جریان ثابت ۰/۱۵ A/cm²، چرخه کاری ثابت ۰/۵۵، در الکترولیت حاوی ۵-۱۵ g/L پتاسیم فسفات و ۰/۶ g/L پتاسیم هیدروکسید و در زمان‌های ۱۲۰-۶۰۰ s صورت گرفت. در پایان پوشش‌دهی، سطح نمونه‌ها توسط آب مقطر شسته و با استفاده از هوای گرم خشک شدند. شرایط پوشش‌دهی در جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۳- مشخصه‌یابی

بررسی شرایط جرقه‌زنی در سطح نمونه‌ها حین فرایند توسط تصویربرداری با استفاده از دوربین ۱۳ مگاپیکسل (۳۰۹۶ × ۴۱۲۸ پیکسل)، انجام شد. مورفولوژی سطح پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope) دستگاه Cambridge مدل MIRA3 بررسی شد. ضخامت و زبری سطح پوشش به ترتیب توسط دستگاه‌های ضخامت‌سنج Phynix مدل FN و زبری‌سنج Time group مدل TR100 اندازه‌گیری شد و میانگین آنها محاسبه گردید. میزان تخلخل لایه‌ها با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصویری

جدول ۱. شرایط پوشش‌دهی نمونه‌ها.

نمونه	زمان پوشش‌دهی (s)	ترکیب شیمیایی الکترولیت	زمان جرقه‌زنی (s)	ولتاژ شکست (V)	ولتاژ بیشینه (V)
A	۱۲۰	۵ g/L K _۲ PO _۴ . ۳H _۲ O + ۰/۶ g/L KOH	۲۱	۵۹۳	۶۷۳
B	۳۶۰	۵ g/L K _۲ PO _۴ . ۳H _۲ O + ۰/۶ g/L KOH	۲۱	۵۹۳	۶۸۸
C	۶۰۰	۵ g/L K _۲ PO _۴ . ۳H _۲ O + ۰/۶ g/L KOH	۲۱	۵۹۳	۶۹۳
D	۳۶۰	۱۰ g/L K _۲ PO _۴ . ۳H _۲ O + ۰/۶ g/L KOH	۱۸	۵۲۸	۶۷۲
E	۳۶۰	۱۵ g/L K _۲ PO _۴ . ۳H _۲ O + ۰/۶ g/L KOH	۱۵	۵۱۶	۶۶۹

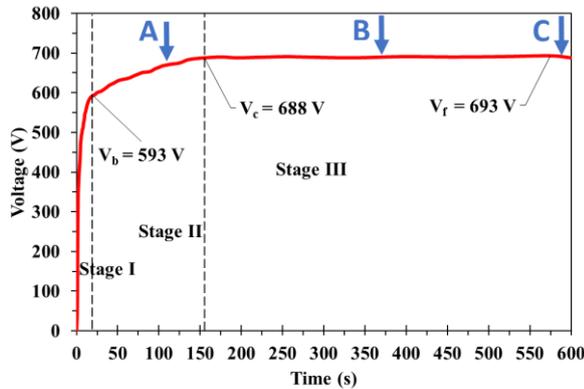
شده است. در ابتدای فرایند اکسیداسیون با اعمال جریان، ولتاژ به صورت خطی و با شیب زیاد تا حدود ۵۹۳ V افزایش یافته است. در این محدوده زمانی، جرقه‌زنی روی سطح نمونه مشاهده نمی‌شود و آزاد شدن حباب‌های گازی روی سطح نمونه آشکار است که این شواهد بیانگر وقوع فرایند اکسیداسیون آندی است. در این مرحله مطابق رابطه ۱ انتقال

۳- نتایج و بحث

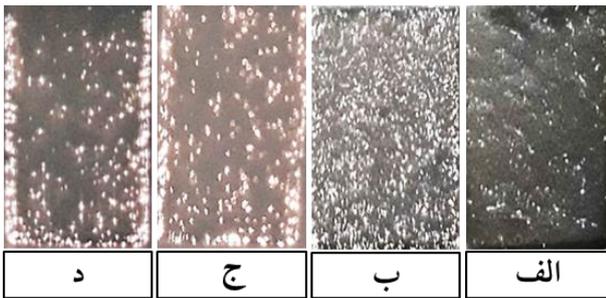
۳-۱- تغییرات ولتاژ حین فرایند

به منظور بررسی تحولات فرایند در حین تشکیل لایه اکسیدی روی تیتانیم نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب زمان در شرایط چگالی جریان ۰/۱۵ A/cm² و غلظت ۵ g/L پتاسیم فسفات برای زمان ۶۰۰ s اندازه‌گیری و در شکل ۱ نشان داده

الکترولیت منجمد می‌شود. بدین صورت تراکم و ضخامت لایه اکسیدی افزایش یافته که منجر به بسته شدن کانال‌های موجود در پوشش برای برقراری تخلیه الکتریکی شده و مناطق مستعد به تشکیل ریزجرقه‌ها کمتر می‌شود [۱۷و۱۴].



شکل ۱. منحنی تغییرات ولتاژ بر حسب زمان نمونه‌های A، B و C.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی حین پوشش‌دهی نمونه C در زمان‌های

الف - ۲۵ s، ب - ۱۲۰ s، ج - ۳۶۰ s، د - ۶۰۰ s.

به منظور بررسی تاثیر غلظت الکترولیت بر سازوکار تشکیل لایه اکسیدی محافظ تغییرات ولتاژ بر حسب زمان در چگالی جریان ثابت 0.15 A/cm^2 و غلظت‌های مختلف پتاسیم فسفات (نمونه‌های A، B، D، E) اندازه‌گیری شده و در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت الکترولیت از 5 g/L به 15 g/L پتاسیم فسفات، زمان جرقه‌زنی از 21 s به 15 s و ولتاژ شکست از 593 V به 516 V کاهش یافته است. بنابراین با افزایش غلظت الکترولیت شیب مرحله اول فرایند تغییر محسوسی نمی‌کند. اما بیشترین تغییرات ولتاژ شکست با افزایش غلظت الکترولیت به 10 g/L ایجاد شده که مشخص می‌سازد افزایش بیشتر غلظت پتاسیم فسفات روند تاثیرپذیری ولتاژ شکست را کاهش می‌دهد. در ادامه فرایند

الکترون از لایه سطحی تیتانیم منجر به تشکیل کاتیون‌های Ti^{4+} روی سطح زیرلایه شده و مطابق روابط ۲ و ۳ با آنیون‌های OH^- و O^{2-} واکنش داده و موجب تشکیل لایه اکسید تیتانیم روی زیرلایه فلزی می‌شود. در ادامه فرایند، اکسید تیتانیم در حضور حباب‌های اکسیژن شکل گرفته در نتیجه تجزیه مولکولی آب، به صورت ساختار لوله‌ای شکل رشد می‌کند [۱۲و۱۱]. با افزایش ضخامت لایه اکسیدی و کاهش رسانایی آن، ولتاژ افزایش پیدا کرده و این تغییرات تقریباً تابع قانون اهم می‌باشد [۱۳].

(۱) واکنش آندی در سطح زیرلایه:



(۲) واکنش در فصل مشترک زیرلایه و الکترولیت:



(۳) رابطه کلی:



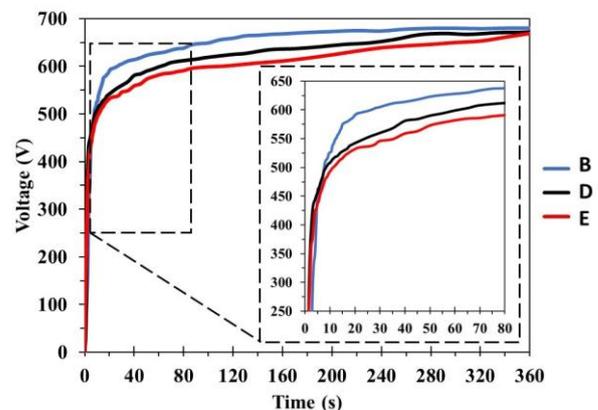
پس از گذشت 21 s نرخ افزایش ولتاژ به شدت کاهش یافته و از آن پس ولتاژ با شیبی ملایم‌تر با گذشت زمان تا 686 V افزایش می‌یابد. هم‌زمان با این تغییرات جرقه‌های ریز سفید رنگ به صورت پراکنده روی سطح نمونه ایجاد می‌شوند که مطابق شکل ۲- ب بسیار سریع تمام سطح نمونه را در برگرفته و تا زمان 145 s از فرایند ادامه دارند. در واقع با عبور ولتاژ از حد شکست جرقه‌هایی در عرض لایه اکسیدی در محل ترک‌ها ایجاد می‌شود. افزایش حباب‌های گاز ساطع‌شده در سطح نمونه موجب تشکیل لایه تقریباً پیوسته گازی شده که یونیزه شدن آن تحت ولتاژ زیاد باعث حضور یکنواخت ریزجرقه‌های سفید رنگ خواهد شد [۱۶و۱۶]، که کانال‌های جرقه زنی را در سراسر پوشش اکسیدی به وجود آورده‌اند. پس از گذشت زمان تغییرات ولتاژ تقریباً ثابت شده و رنگ جرقه از سفید به زرد تبدیل می‌شود و تعداد آن‌ها کاهش و شدت آن‌ها افزایش پیدا می‌کند. این روند تا پایان 600 s از فرایند ادامه می‌یابد. این تغییرات ناشی از ورود اجزای آنیونی الکترولیت نظیر PO_4^{3-} به داخل کانال‌های جرقه‌زنی می‌باشد که با مذاب تیتانیم وارد شده به کانال جرقه‌زنی ترکیب و در اثر تماس با

و ترکیبی از حفرات ریز و درشت به صورت پراکنده مشاهده می‌شود که این تفاوت‌ها ناشی از تغییر در تعداد و شدت جرقه‌ها در حین پوشش‌دهی است. هنگامی که پوشش‌دهی تا 600 s ادامه پیدا می‌کند حفرات کوچک کاهش یافته و نواحی مختلفی از پوشش مطابق قسمتی از سطح نمونه C که با پیکان مشخص شده، به صورت لایه‌لایه رسوب کرده‌اند. این حالت می‌تواند متاثر از کنده شدن پوشش در زمان‌های زیاد باشد [۲۰] که روی زبری تاثیر می‌گذارد. در نمونه‌های D و E با افزایش غلظت پتاسیم فسفات تا 15 g/L ، برای زمان ثابت پوشش‌دهی 360 s ، حفرات در فواصل دورتری از یکدیگر قرار گرفته‌اند و برآمدگی‌های اطراف حفرات نمایان‌تر بوده به گونه‌ای که مساحت بیشتری به صورت مسطح است. این رویداد به دلیل افزایش غلظت یون‌های موجود در الکترولیت است که موجب افزایش رسانایی شده که در نتیجه آن تخلیه الکتریکی با شدت کمتر اتفاق افتاده و ریزجرقه‌های روی سطح کاهش می‌یابد [۱۵].

۳-۳- ضخامت و زبری سطح

نمودارهای تغییرات ضخامت و زبری سطح نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. مقایسه ضخامت لایه‌های ایجاد شده در زمان‌های مختلف مشخص می‌سازد که با گذشت زمان از 120 s به 600 s ضخامت لایه اکسیدی از $0.1 \pm 0.12\text{ }\mu\text{m}$ به $0.2 \pm 0.14\text{ }\mu\text{m}$ و زبری سطح نیز از $0.05 \pm 0.33\text{ }\mu\text{m}$ به $0.04 \pm 0.72\text{ }\mu\text{m}$ افزایش یافته است. افزایش ضخامت لایه اکسیدی با گذشت زمان ناشی از انجام بیشتر واکنش‌های اکسیداسیون روی سطح است که موجب می‌شود بخش بیشتری از فلز اکسید شود و ضخامت لایه اکسیدی افزایش یابد در حالی که افزایش زبری ناشی از تغییر در ماهیت جرقه‌ها است. همان‌طور که در بررسی ظاهری شرایط پوشش‌دهی توسط منحنی تغییرات ولتاژ- زمان مشاهده شد با گذشت زمان شدت جرقه‌های سطحی افزایش پیدا می‌کند که این امر موجب خروج بیشتر مواد مذاب از درون کانال‌های جرقه‌زنی شده که در نتیجه آن برآمدگی‌های ایجاد شده در اطراف حفرات افزایش یافته و موجب افزایش زبری شده است. هم‌چنین تلاطم الکترولیت نزدیک سطح نمونه باعث اختلاط اکسیژن و ایجاد حفرات انقباضی نیز می‌گردد که عامل مهمی در زبری

ولتاژ با نرخ تقریباً مشابهی افزایش پیدا می‌کند. در نمونه E اطراف قطعه سریع‌تر کدر شده و کاهش تراکم ریزجرقه‌ها محسوس است. تفاوت منحنی ولتاژ بر حسب زمان به ترکیب و رسانایی محلول الکترولیت وابسته است زیرا باعث تغییر واکنش‌های الکتروشیمیایی در حین فرایند جرقه‌زنی می‌شود. با افزایش غلظت پتاسیم فسفات یون‌های بیشتری در انجام واکنش‌ها شرکت کرده و رسانایی بیشتر محلول را سبب می‌شوند که باعث تسریع فرایند جرقه‌زنی و کاهش ولتاژ شکست می‌گردد، در نتیجه تشکیل بیشتر لایه اکسیدی و تراکم سریع‌تر آن اتفاق می‌افتد [۱۵ و ۱۸].



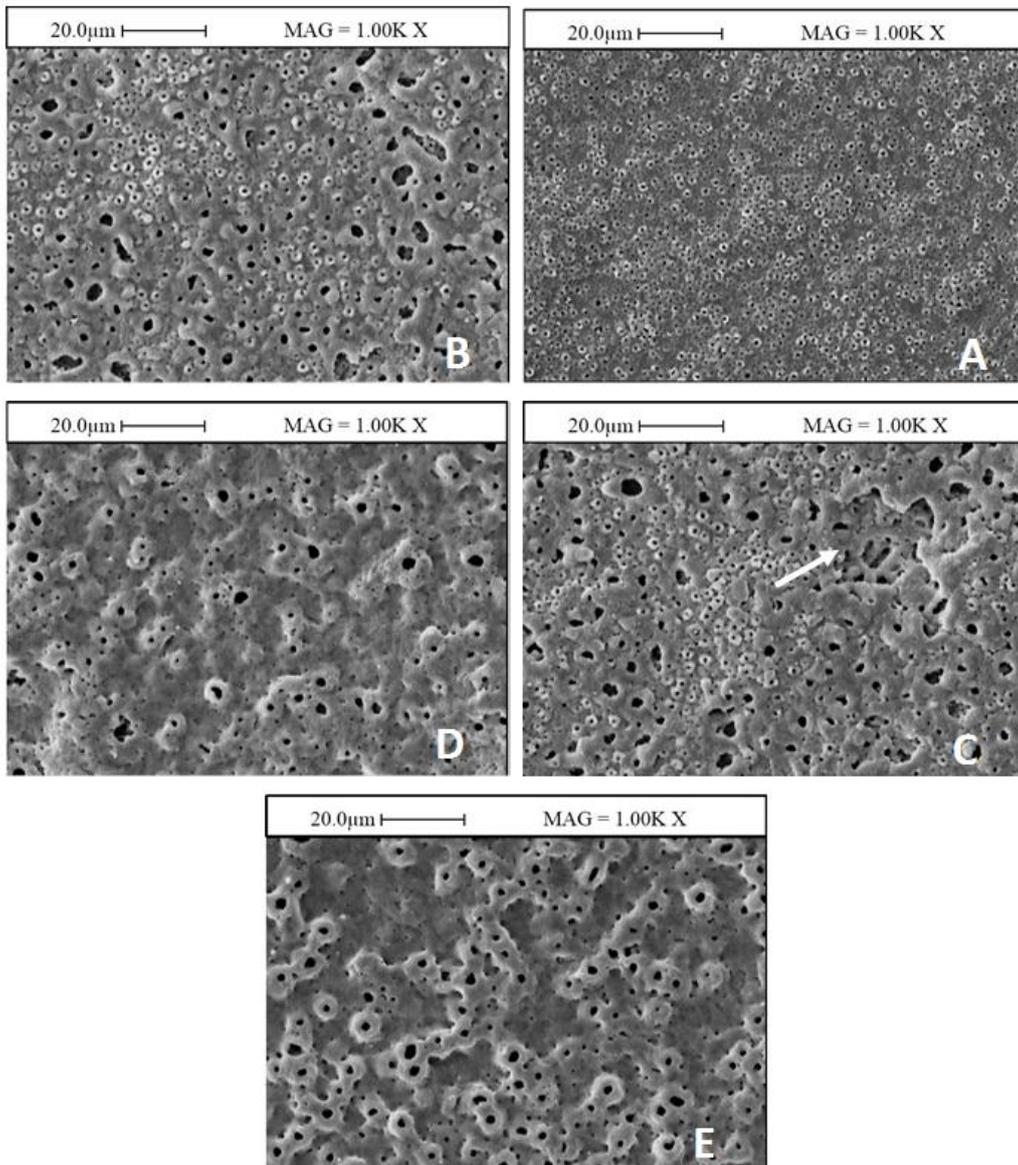
شکل ۳. منحنی تغییرات ولتاژ بر حسب زمان نمونه‌های B، D و E.

۳-۲- مورفولوژی سطح پوشش

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های محافظ اکسید تیتانیم برای زمان‌های مختلف پوشش‌دهی و غلظت‌های متفاوت محلول الکترولیت در شکل ۴ نشان داده شده است. تصاویر A، B و C بیانگر ابعاد میکروسکوپی تصاویر شکل ۲ می‌باشند بدین صورت که پوشش‌دهی برای نمونه‌های مذکور در این مراحل متوقف شده است. تمامی نمونه‌ها دارای حفرات سطحی به شکل تقریباً کروی با اندازه‌های مختلف هستند که این حفرات ناشی از خروج مواد مذاب از کانال‌های جرقه‌زنی بر اثر تخلیه الکتریکی است، در نتیجه خروج مواد مذاب نواحی برآمده (تپه مانند) در اطراف حفرات شکل گرفته [۱۹]، که در نمونه A به صورت ریز و گسترده تمام سطح را دربرگرفته است. این نواحی در نمونه‌های D و E به‌خوبی قابل رویت هستند. در نمونه B با افزایش زمان پوشش‌دهی تا 360 s اندازه حفرات بزرگ‌تر شده

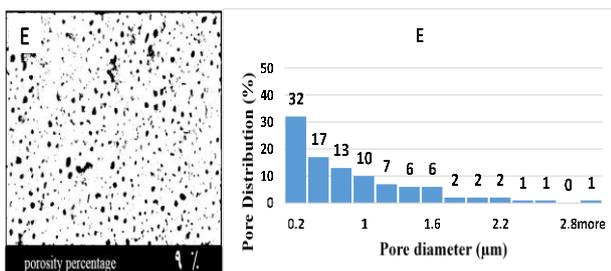
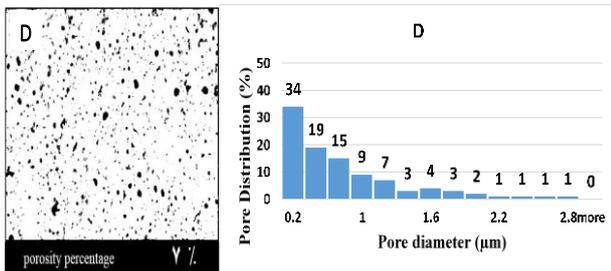
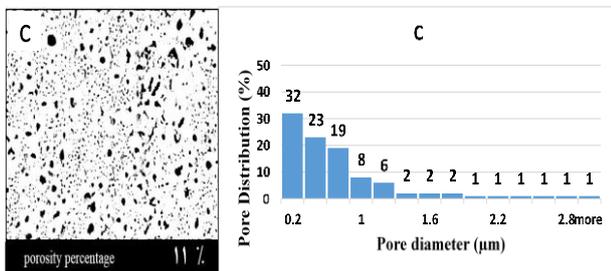
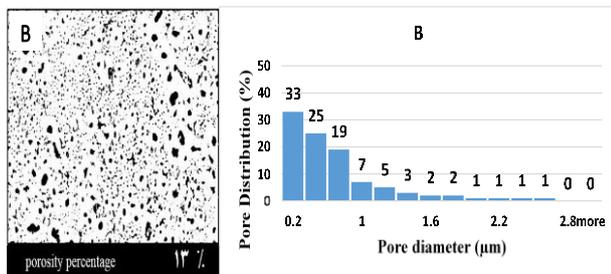
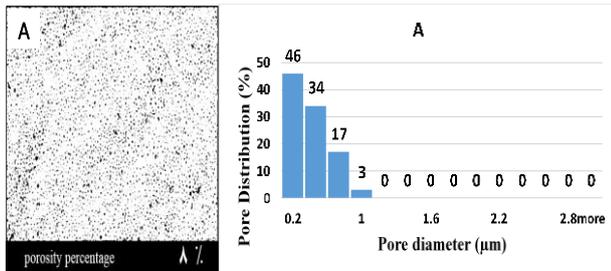
تغییرات مشخصی نداشته است. زبری سطح پوشش تحت تاثیر فرورفتگی‌ها و برآمدگی‌های سطح می‌باشد که در نتیجه حفرات سطحی متاثر از کانال‌های جرقه‌زنی و اختلاط یون‌های گازی و همچنین انباشت مواد مذاب سریع سرد شده در اطراف این حفرات تشکیل شده است. افزایش غلظت پتاسیم فسفات موجب حضور بیشتر آنیون‌های فسفات در محلول می‌شود که در نتیجه آن جرقه‌زنی با نرخ بیشتری صورت می‌گیرد در نتیجه پوشش با نرخ بیشتری رشد خواهد کرد [۲۱]. این یافته‌ها مشابه نتایجی است که ادلک و همکارانش گزارش کردند [۱۵].

نمونه‌ها است. همچنین تلاطم الکترولیت نزدیک سطح نمونه باعث اختلاط اکسیژن و ایجاد حفرات انقباضی نیز می‌گردد که عامل مهمی در زبری نمونه‌ها است. همان‌طور که تصاویر میکروسکوپی شکل ۴ از مورفولوژی سطح نمونه‌ها مشخص می‌سازد با گذشت زمان اندازه حفرات درشت‌تر می‌شوند که این دلیلی بر افزایش زبری سطح می‌باشد. تاثیر افزایش غلظت پتاسیم فسفات مشابه زمان پوشش‌دهی است اما غلظت الکترولیت پارامتر موثرتری بوده به طوری‌که با افزایش غلظت از ۵ g/L به ۱۵ g/L ضخامت لایه‌ها از $0.2 \pm 0.36 \mu\text{m}$ به $0.3 \pm 0.82 \mu\text{m}$ افزایش یافته‌اند در حالی که زبری سطح

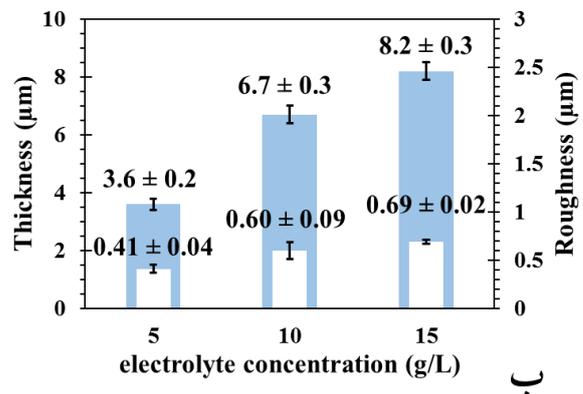
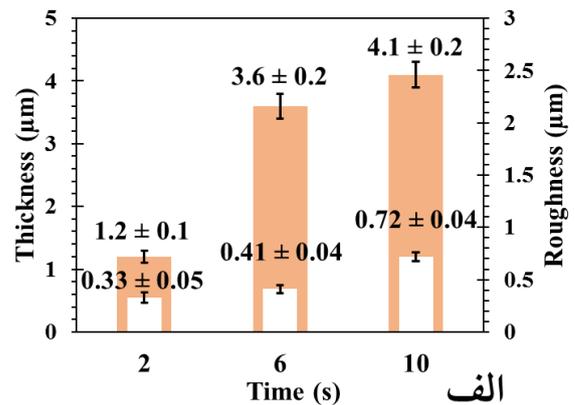


شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های اکسید شده در شرایط مختلف.

حفرات بزرگتر در نتیجه ریزجرقه‌هایی با شدت زیادتر تشکیل شده‌اند که در واقع مواد مذاب منجمد شده بیشتری در کناره‌های خود را دربردارند و برآمدگی‌های بزرگتری را روی سطح به وجود آوردند که سبب افزایش زبری سطح لایه اکسیدی شده است.



شکل ۶. تصاویر شبیه‌سازی شده از تخلخل نسبی و نمودارهای توزیع میانگین اندازه حفرات نمونه‌های مختلف.

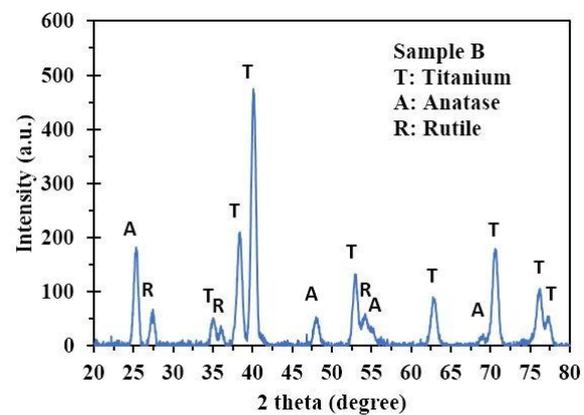


شکل ۵. ضخامت و زبری سطح لایه‌های اکسیدی با تغییر الف- زمان پوشش‌دهی و ب- غلظت‌های مختلف الکترولیت.

ارزیابی دقیق‌تر حفرات سطحی در نمونه‌های مختلف به صورت محاسبه نسبت مساحت اشغال شده توسط حفرات به مساحت کل (تخلخل نسبی) و بررسی توزیع حفرات با ابعاد مختلف انجام شد. تصاویر شبیه‌سازی شده توزیع حفرات با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به‌همراه نمودارهای توزیع اندازه حفرات در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان پوشش‌دهی تا ۳۶۰ s تخلخل نسبی تا ۱۳٪ افزایش پیدا کرده و حفراتی با قطر بیش از ۱ μm روی سطح پوشش ظاهر شده‌اند. هنگامی که پوشش‌دهی تا زمان ۶۰۰ s (نمونه C) ادامه می‌یابد علاوه بر کاهش تخلخل نسبی تا ۱۱٪، مجموع تعداد حفراتی با قطر بیش از ۱ μm به ۱۸٪ کل حفرات سطحی می‌رسد. در واقع وجود حفرات بزرگ در سطح نمونه C باعث افزایش زبری شده است. با افزایش غلظت الکترولیت تا ۱۵ g/L پتانسیم فسفات، تخلخل نسبی نمونه‌ها و توزیع حفرات آن‌ها با قطر کمتر از ۱ μm کاهش یافته و حفرات بزرگ‌تر افزایش یافته‌اند که تاثیر کم فرورفتگی‌ها را در زبری پوشش اثبات می‌کند. زیرا

۳-۴- آنالیز فازی

به منظور بررسی فازهای شکل گرفته در لایه اکسیدی تیتانیوم، پوشش به دست آمده توسط پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. طیف پراش پرتو ایکس نمونه B در شکل ۷ آورده شده است. فازبندی طیف بیانگر حضور تیتانیوم فلزی و فازهای نانوبلوری آناتاز و روتایل می باشد، که به ترتیب از طریق کارت های مرجع به شماره های ۹۶-۹۰۰-۸۵۱۸، JCPDS: ۹۶-۹۰۰-۸۲۱۴، JCPDS: ۹۶-۹۰۰-۷۴۳۳، JCPDS: ۹۶-۹۰۰-۸۲۱۴ شناسایی شده است. هیچ پیک اضافی که بیانگر حضور ترکیبات ناخالص و یا فسفاتی باشد مشاهده نمی شود. زیرا الکترولیت فسفاتی به طور عمده باعث اختلاط اکسیژن در پوشش شده است که شکوهر و همکاران [۱] نیز به این نتایج اشاره کردند. به دلیل ضخامت میکرومتری پوشش ها، پیک های تیتانیوم عنصری از آنجایی که در مراحل اولیه ایجاد پوشش فاز آناتاز تشکیل می شود با شدت زیادی مشاهده می شوند [۱۷ و ۲۲]، پارامترهای تعیین شده برای ایجاد پوشش اکسیدی B شرایط را برای انجام استحال فازی شبه پایدار آناتاز به فاز پایدار روتایل فراهم می سازد به همین دلیل علاوه بر فاز نانوبلوری آناتاز، فاز روتایل نیز وجود دارد.



شکل ۷. طیف پراش پرتو ایکس نمونه B.

۳-۵- بررسی رفتار خوردگی

رفتار خوردگی نمونه ها توسط آزمون پلاریزاسیون Tafel مورد بررسی قرار گرفت. منحنی های پتانسیل بر حسب چگالی جریان خوردگی (تافل) نمونه های تیتانیوم بدون پوشش و پوشش دهی شده در زمان های اکسیداسیون و غلظت های

مختلف الکترولیت در شکل ۸ آورده شده است. با توجه به تعیین شیب نواحی آندی (β_a) و کاتدی (β_c) منحنی ها از روی خطوط مماس بر انحنا و در نظر گرفتن نقاط متناظر با محل برخورد دو خط مماس روی محورهای عمودی پتانسیل و افقی چگالی جریان، به ترتیب پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (J_{corr}) محاسبه شد. همچنین مقادیر مقاومت پلاریزاسیون (R_p) نمونه ها با استفاده از معادله استرن-گری (Stern-Geary) به دست آمد [۱۷ و ۲۳]. پارامترهای مشخص خوردگی در جدول ۲ نشان داده شده است. (۴):

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2 / 3.03 \times (\beta_a + \beta_c) \times J_{corr}}$$

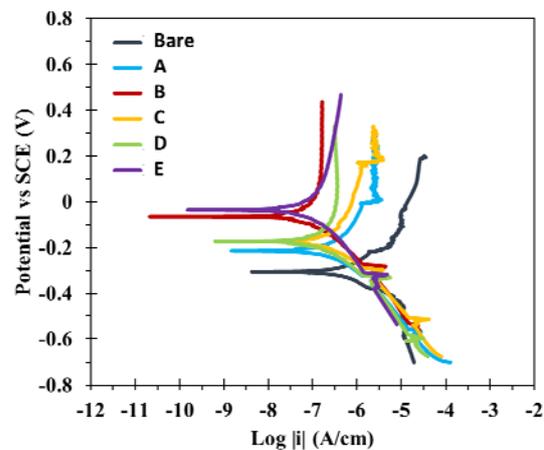
مقایسه نتایج حاصل مشخص می سازد که با گذشت زمان اکسیداسیون از ۱۲۰ s به ۳۶۰ s، کاهش چگالی جریان خوردگی و افزایش پتانسیل خوردگی سبب افزایش مقاومت پلاریزاسیون از $153/48 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ به $686/38 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ شده است. تغییرات رفتار خوردگی تحت تاثیر ضخامت و تراکم لایه اکسیدی و خصوصیات سطحی آن شامل تخلخل نسبی و توزیع اندازه حفرات است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که با وجود افزایش تعداد حفرات سطحی بزرگ پوشش تا به این لحظه، افزایش ضخامت لایه اکسیدی از $1.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ به $3.6 \pm 0.2 \mu\text{m}$ و کاهش عمق حفرات سطحی تاثیر چشم گیری داشته و نفوذ محلول خورنده را سخت کرده و مقاومت به خوردگی را بهبود بخشیده است.

اما ادامه پوشش دهی تا ۶۰۰ s مقاومت پلاریزاسیون را تا $181/68 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ کاهش داده است. پیش تر مشاهده شد که با افزایش زمان پوشش دهی قطر حفرات افزایش پیدا کرده و رشد کم ضخامت لایه اکسیدی به دلیل انحلال پوشش، ساختار سطحی را چند لایه کرده است. این عوامل تاثیر مخرب در رفتار خوردگی دارد، با این وجود کاهش مقاومت به خوردگی بدیهی است. با افزایش غلظت الکترولیت تا ۱۵ g/L پتانسیم فسفات (نمونه E)، چگالی جریان خوردگی از $0.394 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $0.328 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ کاهش و پتانسیل خوردگی از ۶۶ mV- به ۳۶ mV- افزایش یافته و در نتیجه مقاومت به خوردگی از $686/38 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ به $707/14 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش اصلاح خواص سطحی پوشش محافظ اکسید تیتانیم شکل گرفته در الکترولیت حاوی پتاسیم فسفات در نتیجه تغییر پارامترهای فرایند بررسی شد. نتایج نشان داد که افزایش زمان پوشش دهی تا ۶۰۰ s باعث ثبات تغییرات ولتاژ بر حسب زمان شده و با کاهش تراکم کانال‌های جرقه‌زنی، رنگ ریز جرقه‌ها از سفید به زرد تغییر می‌کند و سبب کاهش مجموع تعداد حفرات سطحی لایه اکسیدی می‌شود. تغییرات مشابهی با افزایش غلظت الکترولیت در مورفولوژی سطح پوشش مشاهده شد در حالی که منشا آن متفاوت بود. هم‌چنین بررسی‌ها نشان داد که با افزایش زمان اکسیداسیون و غلظت الکترولیت، ضخامت و زبری پوشش بیشتر شده که افزایش زبری تا $0.69 \pm 0.02 \mu\text{m}$ با تغییر غلظت بیشتر در نتیجه تشکیل برآمدگی‌های سطحی بوده است. در واقع افزایش ضخامت و تراکم لایه اکسیدی و خصوصیات سطحی پوشش شامل مساحت حفرات و توزیع اندازه آن‌ها در نتیجه تغییر غلظت پتاسیم فسفات و زمان اکسیداسیون، خواص خوردگی لایه اکسیدی را تحت تاثیر قرار داد که باعث حصول بیشترین مقاومت به خوردگی در نمونه پوشش دهی شده برای زمان ۳۶۰ s در الکترولیت حاوی غلظت ۱۵ g/L پتاسیم فسفات (نمونه E) شده است.

افزایش پیدا کرده است. در واقع این تغییرات ناشی از ضخامت زیاد پوشش و تراکم سطحی کم حفرات می‌باشد که باعث ایجاد پوشش‌هایی با بهترین خواص خوردگی شده و مقاومت به خوردگی تیتانیم را تقریباً تا ۱۸ برابر افزایش داده است. بنابراین ایجاد لایه محافظ اکسید تیتانیم پتانسیل خوردگی سطح را به مقادیر مثبت‌تر رسانده و تمایل ترمودینامیکی وقوع خوردگی را کاهش داده است. هم‌چنین با کاهش چگالی جریان خوردگی واکنش‌های آندی را مهار و پایداری شیمیایی تیتانیم را افزایش داده که باعث محافظت زیرلایه تیتانیم از خوردگی شده است [۱۰ و ۱۷].



شکل ۸ منحنی‌های پلاریزاسیون تافل نمونه‌های مختلف.

جدول ۲. نتایج به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون تافل.

مقاومت پلاریزاسیون R_p ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$)	ثابت تافل کاتدی β_c (mV)	ثابت تافل آندی β_a (mV)	چگالی جریان خوردگی J_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی E_{corr} (mV)	نمونه
۳۸,۰۸	۱۲۱	۲۶۳	۰,۹۴۴۹	-۳۰۳	Bare
۱۵۳,۴۸	۱۹۴	۲۸۹	۰,۳۲۸۴	-۲۱۲	A
۶۸۶,۳۸	۹۷	۱۷۴	۰,۰۳۹۴	-۶۶	B
۱۸۱,۶۸	۱۱۷	۲۰۴	۰,۱۷۷۷	-۱۷۴	C
۳۲۴,۳۰	۱۰۱	۱۶۲	۰,۰۸۳۳	-۱۷۲	D
۷۰۷,۱۴	۹۵	۱۲۲	۰,۰۳۲۸	-۳۶	E

مراجع

- Shokouhfar, M., et al., Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II. *Applied Surface Science*, 2012. 258(7): p. 2416-2423.
- Khan, R., et al., Influence of current density and electrolyte concentration on DC PEO titania coatings. *Surface Engineering*, 2014. 30(2): p. 102-108.
- Lv, G., et al., Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and

- Formed on Magnesium through Plasma Electrolytic Oxidation. *Electrochimica Acta*, 2017. 240: p. 415-423.
22. Hariprasad, S., et al., Role of electrolyte additives on in-vitro corrosion behavior of DC plasma electrolytic oxidization coatings formed on Cp-Ti. *Surface and Coatings Technology*, 2016. 292: p. 20-29.
 23. Lv, G.-H., et al., Investigation of plasma electrolytic oxidation process on AZ91D magnesium alloy. *Current Applied Physics*, 2009. 9(1): p. 126-130.
 - phosphate electrolyte. *Applied Surface Science*, 2006. 253(5): p. 2947-2952.
 4. Aliofkhaezai, M., et al., Effect of cerium ion addition on corrosion and wear characteristics of plasma electrolytic oxidation coating of CP-Ti. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2016. 52(6): p. 1093-1099.
 5. Yerokhin, A., et al., Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003. 36(17): p. 2110.
 6. Dehnavi, V., et al., Production of ceramic coatings on AA6061 aluminum alloy using plasma electrolytic oxidation. *Coatings for Corrosion and Wear-resistance Applications*, 2013.
 7. Moon, S. and Y. Jeong, Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions. *Corrosion Science*, 2009. 51(7): p. 1506-1512.
 8. Dehnavi, V., Surface modification of aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation. 2014.
 9. Khan, R.H., A. Yerokhin, and A. Matthews, Structural characteristics and residual stresses in oxide films produced on Ti by pulsed unipolar plasma electrolytic oxidation. *Philosophical Magazine*, 2008. 88(6): p. 795-807.
 10. Gowtham, S., T. Arunnellaiappan, and N. Rameshbabu, An investigation on pulsed DC plasma electrolytic oxidation of cp-Ti and its corrosion behaviour in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*, 2016. 301: p. 63-73.
 11. Yangi, Y. and H. Wu, Effects of current density on microstructure of titania coatings by micro-arc oxidation. *Journal of Materials Science & Technology*, 2012. 28(4): p. 321-324.
 12. Stojadinović, S., et al., Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate. *Applied Surface Science*, 2013. 265: p. 226-233.
 13. Erfanifar, E., et al., Growth kinetics and morphology of microarc oxidation coating on titanium. *Surface and Coatings Technology*, 2017. 315: p. 567-576.
 14. Venkateswarlu, K., et al., Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti. *Electrochimica Acta*, 2013. 105: p. 468-480.
 15. Adeleke, S., A. Bushroa, and I. Sopyan, Characteristic Features of Plasma Electrolytic Treated Layers in Na 3 PO 4 Solution. *Procedia Engineering*, 2017. 184: p. 732-736.
 16. 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.
 17. Sarbishei, S., M.A.F. Sani, and M.R. Mohammadi, Effects of alumina nanoparticles concentration on microstructure and corrosion behavior of coatings formed on titanium substrate via PEO process. *Ceramics International*, 2016. 42(7): p. 8789-8797.
 18. Shin, K.R., Y.G. Ko, and D.H. Shin, Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. 509: p. S478-S481.
 19. Dehnavi, V., et al., Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*, 201: p. 106-114.
 20. Chang, L., Growth regularity of ceramic coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 468(1): p. 462-465.
 21. Ono, S., et al., Effect of Electrolyte Concentration on the Structure and Corrosion Resistance of Anodic Films