

## تحقیقات در مورد مکانیسم رشد پوشش های سرامیکی ساخته شده توسط اکسیداسیون

### میکرو - قوس (الکتریکی) در آلیاژهای منیزیم در حالت جریان بالا

#### چکیده

پوشش های اکسیداسیون میکرو - قوس (MAO) آلیاژهای منیزیم ZK60 در یک الکترولیت دوگان خود-توسعه یافته متشکل از سیلیکات سدیم و فسفات در جریان ثابت بالای 1.8 آمپر تشکیل شدند ( $15 \text{ A/dm}^2$ ). فرآیند MAO و رشد مکانیسم توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تزویج شده با یک طیف سنج پراکنده انرژی (EDS)، میکروسکوپ اسکن لیزری دوکانونی و پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت (XRD). نتایج نشان داد که فرآیند رشد پوشش MAO عمدتاً در مراحل "تشکیل" -سوراخ شدن -رشد سریع اکسیداسیون میکرو قوس -تخلیه قوس الکتریکی بزرگ -خود تعمیر" رخ می دهد. این پوشش به طور همزمان به سمت درون و آشکار همزمان با مرحله اولیه رشد می کند، اما رشد به بیرون پوشش، بعداً غالب می شود. Mg،  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  و MgO. فاز های اصلی پوشش سرامیکی هستند.

**کلمات کلیدی:** آلیاژهای منیزیم ZK60؛ اکسیداسیون میکرو قوس. جریان بالا. مکانیسم رشد

#### 1. مقدمه

با توجه به منابع، عملکرد و مزیت قیمت، آلیاژهای منیزیم توجه کافی را در سال های بسیاری به خود معطوف نموده اند که به عنوان "مواد ساختاری سبز در قرن 21ام نامیده می شوند. با این حال، پتانسیل و محدوده کاربرد، هر دو به واسطه حساسیت آنها به خوردگی و عملکرد نامرغوب در برابر پوسیدگی محدود شده است. بنابراین، اصلاح سطح مناسب می تواند مقاومت در برابر خوردگی آلیاژ منیزیم موجود را افزایش دهد که اهمیت عملی مهم دارد [1,2].

اکسیداسیون میکرو - قوس (MAO) یک روش پرداخت سطح ساده، ملایم، کارآمد برای تشکیل پوشش های  
سرامیکی روی آلومینیوم، تیتانیوم، منیزیم و آلیاژهای آنها می باشد. خواص سطحی، مانند مقاومت در برابر فرسودگی  
و در برابر خوردگی، عایق الکتریکی، چسبندگی به بستر، را می توان بطور قابل توجهی با MAO [3-5] بهبود  
بخشید. این یک واقعیت بی چون و چرا است که مکانیسم رشد فرآیند MAO فرآیند بسیار پیچیده و شامل واکنش  
شیمیایی، الکتروشیمیایی، واکنش پلاسما در دمای بالا، و غیره می باشد. و هیچ مدل منطقی به طور کامل و دقیق  
نمی تواند این تئوری را در خانه و خارج از خانه توصیف نماید. chen و همکاران [6,7] تصور می کردند که این  
فرآیند، یک رشد زیر-تک لایه است، یک فرایند چرخه ای که دوره تکراری تشکیل ← تجزیه ← ذوب ← مایع  
شدن ← پخت → اصلاح را تجربه می کند. ساختار سلولی تشکیل شده از نانوذرات لایه به لایه در حال رشد است،  
که لایه متراکم به طور عمده از MgO ساخته می شود. Ge و همکاران [8]، فرآیند MAO آلیاژ منیزیم تشکیل  
شده در سیستم سیلیکات را مورد مطالعه قرار دادند. آنها دریافتند که این لایه متراکم، در مرحله مقدماتی تشکیل  
می شود و لایه شل بعداً به نظر می رسد که درصد زیادی از ضخامت کل فیلم را در بر می گیرد. همچنین آنها تجزیه  
و تحلیل کمی و اندازه گیری تلفات انرژی و تغییر امپدانس لایه غشا در واکنش را انجام دادند. محققان دانشگاه نورث  
وسترن پلی تکنیک [11/9]، اثر عناصر خاکی کمیاب بر رشد لایه غشا را مورد مطالعه قرار دادند. آنها فکر می  
کردند این فیلم MAO، یک ساختار دو لایه در سیستم سیلیکات است. لایه متراکم عمدتاً از MgO تشکیل شده  
است، و لایه سست (شل) عمدتاً از  $MgSiO_3$  تشکیل شده است.

گروه ما، تحقیق در مورد مکانیسم رشد را قبلاً در جریان پایین به اتمام رسانده است [12]. در این مقاله، همراه با  
آزمایش نتایج، هدف نویسندگان، اکتشاف بیشتر در جریان بالا به منظور تشکیل یک سیستم کامل در فرآیند MAO  
و مکانیزم رشد در حالت جریان ثابت است.

## 2. آزمایش

ماده بستر استفاده شده برای بررسی، آلیاژ منیزیم ZK60 تشکیل شده با یک ترکیب شیمیایی بود (روی 4.8-  
%6.2 Zr، <math>0.45\%>، ناخالصی  $\geq 0.30\%$ ، تعادل میلی گرم). توسط الکل تمیز، نمونه ها با اندازه 20 میلی متر  $\times$   
20 میلی متر  $\times$  5 میلی متر پی در پی به 1600 ورق کاربید سیلیکون شن آسیاب شدند و سپس در هوا سرد  
خشک شدند. سیستم MAO WHD-20 برای پرداخت MAO استفاده شد. نمونه ها به عنوان آند عمل نمودند و  
یک ظرف از جنس استنلس استیل به عنوان کاتد عمل نمود. آزمایشات در یک الکترولیت دوگان بهینه سازی  
متشکل از سیلیکات سدیم و فسفات تحت جریان ثابت انجام شد. دمای در الکترولیت زیر  $40^\circ\text{C}$  از طریق سیستم  
خنک کننده گردش آب نگه داشته شد.

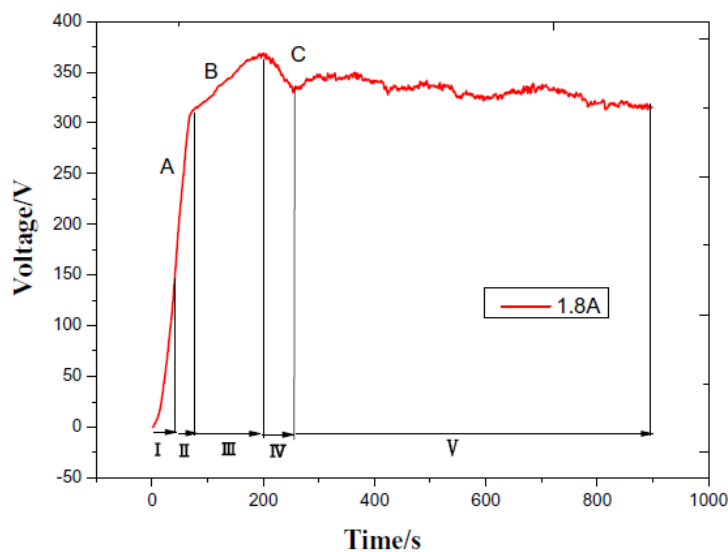
ویژگی های میکرو ساختاری پوشش، عناصر پوشش و تشکیل دهنده فاز از طریق میکروسکوپ اسکن الکترونی  
(SEM، JSM-6480)، پراش اشعه X (XRD، Shimadzu XRD-6000) و میکروسکوپ اسکن لیزری دو کانونی  
Olympus (OLS4000). میکرومتر برای اندازه گیری ضخامت نمونه را قبل و بعد از فرآیند MAO مورد استفاده  
قرار گرفت. ضخامت فیلم MAO توسط تجهیزات اندازه گیری ضخامت پوشش (CMI233 OXFORD) اندازه  
گیری شد.

### 3. نتایج و بررسی

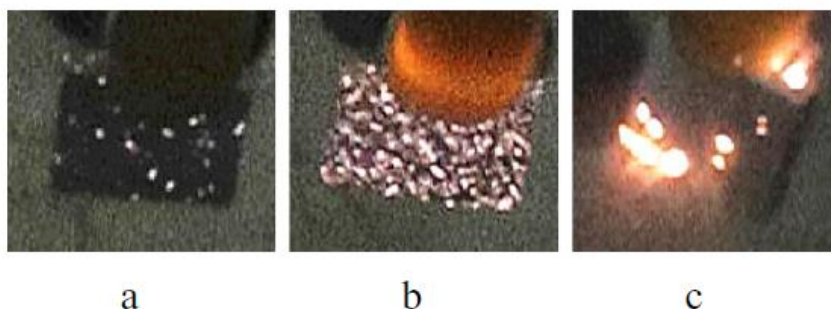
#### 3.1. تجزیه و تحلیل منحنی ولتاژ-زمان و پدیده تخلیه جرقه MAO

فرآیند رشد پوشش MAO توسط منحنی ولتاژ-زمان نظارت می شود که می توان آن را به پنج مرحله متمایز تقسیم  
نمود، همانطور که در شکل 1 نشان داده شده است. در مرحله اول، در عرض 0 - 40 ثانیه، سطح بستر به سرعت  
یک لایه بسیار نازک، به نام مرحله اکسیداسیون آندی را تشکیل داد. سطح بستر، اولین جرقه را ظاهر نمود (شکل 2  
(a))، که بدان معنی بود که فرآیند MAO به ولتاژ قابل توجه در حدود 140 ولت در حدود 40 ثانیه رسیده است.  
دومین مرحله از 40 ثانیه تا 70 ثانیه به طول انجامید؛ پوشش اکسیداسیون آندی سوراخ شد و پوشش MAO  
تشکیل شد. مرحله سوم (70 - 200 ثانیه) با دوره اصلی رشد سریع MAO متناظر است که شامل تعداد زیادی از  
جرقه های سفید و درخشان می شود (شکل 2 (b))، که نتیجه تخلیه میکرو - قوس الکتریکی پلاسمای برجسته

است. مقدار ولتاژ حداکثر در حدود 200 ثانیه به 370 ولت رسید. در این مرحله، فیلم متخلخل به سرعت به دلیل اثر منطقه میکرو (ریز) دمای بالا و "فرونشاندن" در الکترولیت محکم شد. ضخامت پوشش تا 25 میکرومتر افزایش یافت و مقدار نرخ رشد به حداکثر 13.15 میکرومتر بر دقیقه رسید. پس از 200 ثانیه، توسط اثرات ولتاژ بالا و میدان قوی الکتریکی، تخلیه نقطه ای پلاسما بر مکان های لبه یا گوشه ها متمرکز شد که منجر به شکست و حتی انحلال و پوسته ریزی بخشی از لایه غشاء شد. در مقایسه با مرحله دوم و مرحله سوم، نرخ رشد کاهش قابل توجهی پس از 200 داشت. منحنی ولتاژ مرحله چهارم (200-250 ثانیه) یک افت مختصر را نشان می دهد؛ مقدار ولتاژ افت مختصری داشت. از طریق مشاهده ماکروسکوپی، تعداد جرقه ها کاهش یافت، اما جرقه تک، بزرگتر شد. بنابراین این مرحله را می توان به عنوان تخلیه قوس الکتریکی بزرگ موضعی نام برد (شکل 2 (C)). آخرین مرحله توسط فلات ولتاژ از 250 ثانیه تا پایان مشخص شد که بسیاری از ترک ها و منافذ ریز به تدریج ناپدید شدند و سطح نیز صاف شد. بر اساس پدیده ماکروسکوپی تجربی و میکروساختار، این مرحله یک نقش کلیدی را در کنترل کیفیت فیلم از طریق خود تعمیر ایفا نمود.



شکل 1. منحنی ولتاژ-زمان در جریان 1.8 آمپر



شکل 2. مشخصات تخلیه جرقه در نقاط زمانی مختلف

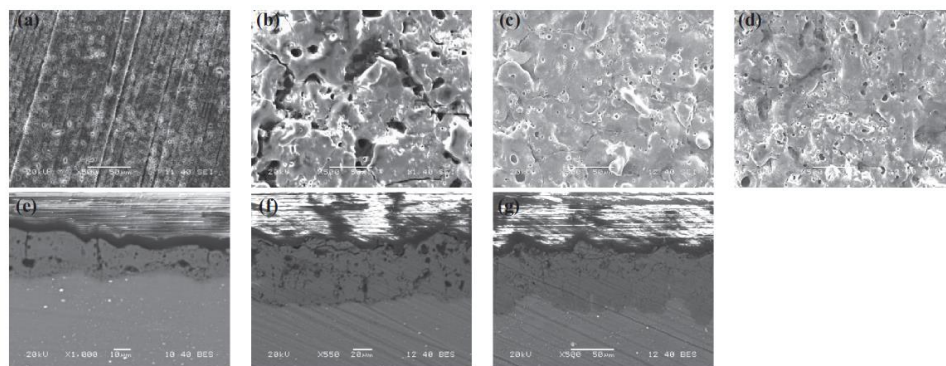
### 3.2. تجزیه و تحلیل ریزساختار

میکرو مورفولوژی های سطح مقطع و سطح پوشش MAO در مرحله ای متفاوت در شکل 3 نشان داده شده است. در زمان 60 ثانیه، فیلم پسیو سوراخ شد و تعداد زیادی از کانال های تخلیه ریز (میکرو) در سطح ظاهر شد (شکل 3 (a)). زمانی که زمان اکسیداسیون برای 180 ثانیه به طول انجامید، تغییرات مورفولوژی های سطحی، نظم طبیعی را نشان داد که کمیت میکرو کانال های تخلیه کاهش یافت، اما اندازه منافذ ریز به شدت افزایش یافت. بسیاری از قطرهای منافذ در محدوده 10 تا 15 میکرومتر هستند. علاوه بر این، ترک های ریز پیوسته و منافذ ریز شل هر دو در سطح و سطح مقطع پوشش وجود داشتند که ناشی از اثر رفع استرس است (شکل 3 (b) و شکل 3 (e)). در مرحله کم ولتاژ خود-تعمیر 480 ثانیه ای، تعداد منافذ ریز تا حدودی کاهش یافت، زیرا مقدار زیادی از ماده مذاب بر روی سطح و بخش های تحت پوشش کانال های تخلیه انباشته شد همانطور که در شکل 3 (c) دیده می شود. قطر متوسط تخلخل به 4.3 میکرومتر کاهش یافت. در نهایت، ترک های ریز پیوسته از پوشش به تدریج ناپدید شدند و یا به ترک های ریز ناپیوسته تبدیل شدند و مورفولوژی های سطح مقطعی پوشش صاف و متراکم (شکل 3 (d) و (g)) شد. ضخامت متوسط پوشش به 65 میکرومتر رسید.

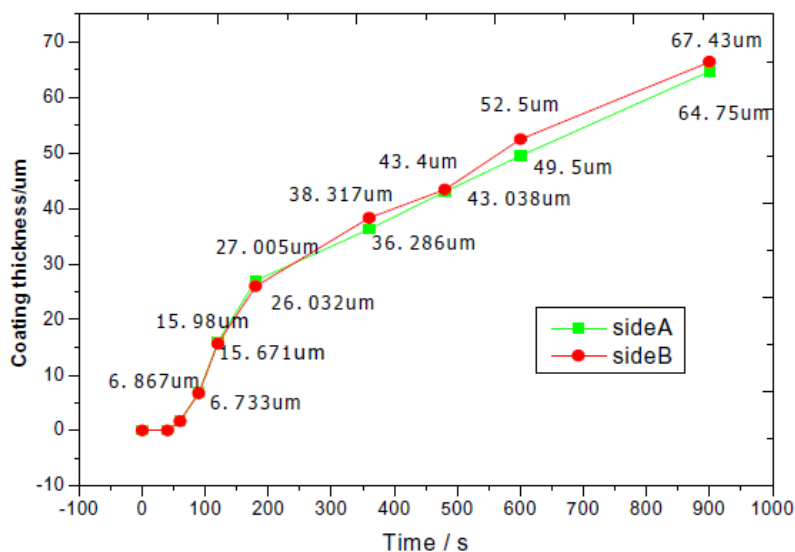
### 3.3. تجزیه و تحلیل مشخصه رشد

برای مشخصه رشد پوشش MAO توسط حالت جریان بالا، شکل 4، فرآیند تغییر پویای ضخامت پوشش در دو طرف را نشان می دهد. این را می توان دید که نرخ رشد دو طرف اساساً همزمان بدون تفاوت بزرگ است. نرخ رشد تقریباً نزدیک به 0 قبل از 70 ثانیه است، یعنی، تنها یک لایه بسیار نازک بر روی سطح تشکیل می شود که اندازه گیری

دقیق آن مشکل است. در مرحله رشد سریع MAO از 70 تا 200 ثانیه، ضخامت فیلم دو طرف هر دو به طور قابل توجهی افزایش می یابد و نرخ رشد نیز به مقدار کرانی خود 13.43 میکرومتر / دقیقه و 12.87 میکرومتر / دقیقه می رسد. در مقایسه با مرحله قبل، نرخ رشد پس از 200 ثانیه به درجه خاصی کاهش می یابد، به جز ضخامت پوشش همه اضلاع، به طوری که دو طرف پوشش می توانند اساساً با هم رشد کنند. با این حال تخلیه بر یک طرف متمرکز می شود و منجر به ادامه افزایش تا پایان در یک نرخ ثابت 3.30 میکرومتر / دقیقه می شود. در نهایت، ضخامت پوشش متوسط 66 میکرومتر است. از قوانین بالا می توان حدس زد که بودجه انرژی در دسترس فراهم شده توسط جریان بالا برای برآورده سازی الزام تخلیه در رشد فیلم در همان سمت توسط MAO جریان-پایین کافی است. در نتیجه، دو طرف پوشش ساخته شده توسط MAO کم انرژی با هم در اول فرآیند MAO رشد کردند اما به طور غیر همزمان در فرآیند اواخر MAO به طور مداوم در پایان [12] تکامل یافتند.



شکل 3. میکرومورفولوژی های سطح مقطع و سطحی پوشش MAO در جریان 1.8 آمپر



شکل 4. نرخ رشد پوشش MAO در جریان 1.8 آمپر

قاعده فرآیند پویا در رشد پوشش MAO نشان می دهد که ضخامت پوشش با تنظیم پارامترهای فرآیند به منظور برآورده سازی نیازهای مختلف در مهندسی قابل کنترل است.

### 3.4. تجزیه و تحلیل رشد پوشش به سمت داخل و رشد به بیرون

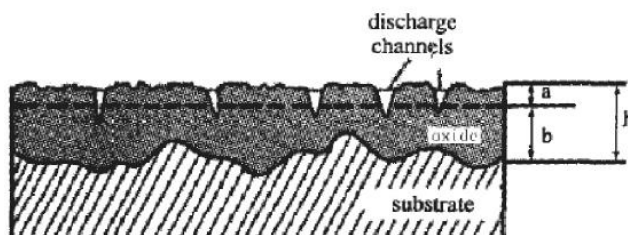
دیگرام شماتیک رشد پوشش MAO در آلیاژ منیزیم در شکل 5 نشان داده شده است. خطوط تکه تکه، سطح اصلی آلیاژ منیزیم را نشان می دهد،  $h$  به معنی ضخامت کل پوشش،  $a$  به معنی ضخامت قسمت رشد به بیرون و  $b$  به معنای ضخامت قسمت رشد به درون [15] است.  $H1$  به معنی ضخامت کلی نمونه پس از MAO است.  $H0$  به معنی ضخامت نمونه خالی است. هر دو توسط میکرومتر اندازه گیری شدند. با توجه به معادله (1) و معادله (2)،  $a$  و  $b$  می توانند:

$$a = (H1 - H0) / 2 \quad (1)$$

$$b = h - a \quad (2)$$

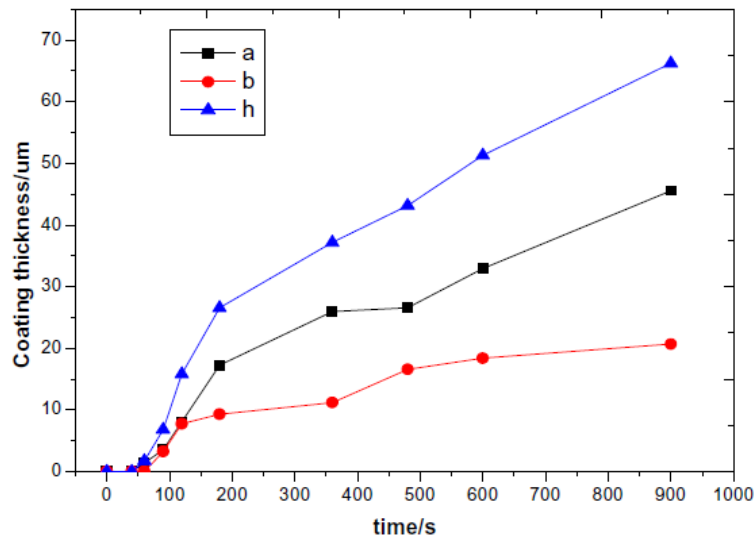
در حال حاضر، نظرات مختلف در مورد نظریه مکانیسم رشد هنوز [8-10,13] وجود دارد. در این مقاله، مشکل رشد به سمت داخل و به بیرون در حالت جریان بالا به طور مناسب بررسی شده است. شکل 6 نشان می دهد که مقادیر ضخامت رشد به سمت داخل و به بیرون، هر دو در مراحل اول و دوم کم هستند و تنها یک فیلم بسیار نازک در

سطح بستر تشکیل می شود. در مرحله رشد سریع MAO (200-70 ثانیه)، ضخامت هر دو رشد به سمت داخل و بیرون به طور قابل توجهی تغییر می کند. و حداکثر مقادیر نرخ رشد به سمت داخل و به بیرون به ترتیب 7.76 میکرومتر / دقیقه و 4.66 میکرومتر / دقیقه هستند. تصور می شود که به علت انرژی عظیم آزاد شده از جرقه تخلیه اکسیداسیون میکرو - قوس تحت جریان و دمای بالا که پس از آن فیلم تشکیل می شود، یون های بستر آلیاژ منیزیم و الکترولیت به سرعت در کانال تخلیه واکنش نشان می دهند. نرخ رشد به سمت داخل و به بیرون پس از 200 ثانیه کاهش می یابد وقتی که این فرایند MAO وارد مرحله خود تعمیر می شود. دو طرف پوشش بعداً به طور عمده رشد به بیرون خواهند داشت، و نرخ رشد به سمت داخل به 0.94 میکرومتر / دقیقه کاهش می یابد. دلیلش اینست که تنها مقدار کمی از الکترولیت می تواند از طریق کانال های تخلیه میکرو حرکت کند و با بستر به سمت داخل واکنش نشان دهد؛ الکترولیت بیشتر به سمت بیرون درگیر واکنش می شود. در نهایت، ضخامت بخش رشد به بیرون، بخش بزرگتری از ضخامت کل را می گیرد.



شکل 5. دیاگرام شماتیک پوشش اکسیداسیون میکرو - قوس روی آلیاژ Mg





شکل 6. مشخصه رشد پوشش اکسیداسیون میکرو - قوس به سمت بیرون و درون

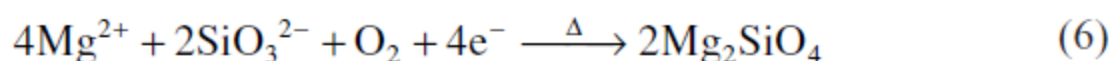
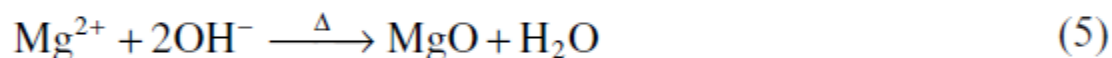
به منظور شهادت بیشتر برای این نتیجه بالا، یک راه برای ایجاد نیمی از یک نمونه تحت MAO وجود دارد؛ نیمه دیگر با رزین مهر و موم می شود. ریزساختار بیرون و درون پوشش اکسیداسیون میکرو - قوس در شکل 7 ارائه شده است. دیده می شود که ضخامت در رشد به سمت بیرون و درون در 90 و 180 ثانیه به نظر می رسد. با گسترش زمان اکسیداسیون، بخش رشد به بیرون از ضخامت به تدریج طول می کشد یک بخش بزرگتری از ضخامت کل در نقطه ای از 300 است.

### 3.5. تجزیه و تحلیل فاز پوشش

شکل 8، به ترتیب نتایج پراش اشعه X پوشش های تولید شده در مراحل مختلف را نشان می دهد.

180 ثانیه: هنگامی که به 180 ثانیه می رسیم، پوشش در مرحله رشد سریع به طور عمده از منیزیم، MgO، MgZn2 و SiO2 و Mg2SiO4 تشکیل شده است. در میان آنها، منیزیم و MgZn2 از بستر هستند. Mg به یون غلظت Mg<sup>2+</sup> در ولتاژ و دمای بالا در مرحله اول فرآیند تبدیل می شود و این یونهای منیزیم تشکیل شده در طول فرآیند MAO با یونهای دیگر مانند OH<sup>-</sup> و 2SiO<sub>3</sub><sup>-</sup> در کانال های تخلیه میکرو واکنش نشان می دهند. Mg<sup>2+</sup> توسط مهاجرت به بیرون غلظت Mg<sup>2+</sup> فلز بستر به تخلیه کانال و مهاجرت به سمت داخل 2 SiO<sub>3</sub><sup>-</sup>

از الکترولیت به کانال های تخلیه در دمای بالا تشکیل می شود. واکنش های اصلی نشان داده شده زیر (معادلات (3-6):



480 ثانیه: در مقایسه با مرحله قبل، مرحله جدید در پوشش در مرحله خود-تعمیر در 480 ثانیه به نظر می رسد، مانند  $\text{MgSiO}_3$  و  $\text{ZnO}$ . روی در بستر و اکسیژن در الکترولیت در اکسید روی واکنش نشان می دهند. فاز  $\text{MgSiO}_3$  را می توان در دو واکنش مختلف در طول فرایند MAO تشکیل داد. در نوع اول واکنش،  $\text{Mg}^{2+}$ -یون با  $\text{SiO}_3^{2-}$  به طور مستقیم با توجه به کاهش مقدار  $\text{O}_2$  واکنش نشان می دهد. پس از آن، واکنش بین  $\text{MgO}$  و  $\text{SiO}_2$  در طول فرایند در دمای بالا رخ می دهد و  $\text{MgSiO}_3$  ایجاد می شود. دو واکنش در (معادله (7,8)) نشان داده شده است:



900 ثانیه: این یک فرآیند MAO کلی در 900 ثانیه است. مشخص شده که فاز های اصلی منیزیم، پریکلاز  $\text{MgO}$ ، فورستريت  $\text{MgSiO}_3$  و  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  هستند. با توجه به تخلیه شدید جرقه ها و فرسایش شدید در آخرین مرحله، تحت اثر دمای بالا و مایع شدن، مگنیزیا  $\text{MgO}$  و  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  به پریکلاز  $\text{MgO}$  و فورستريت  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  تبدیل می شوند، که دارای یک اثر قابل توجه بر بهبود عملکرد جامع پوشش است.

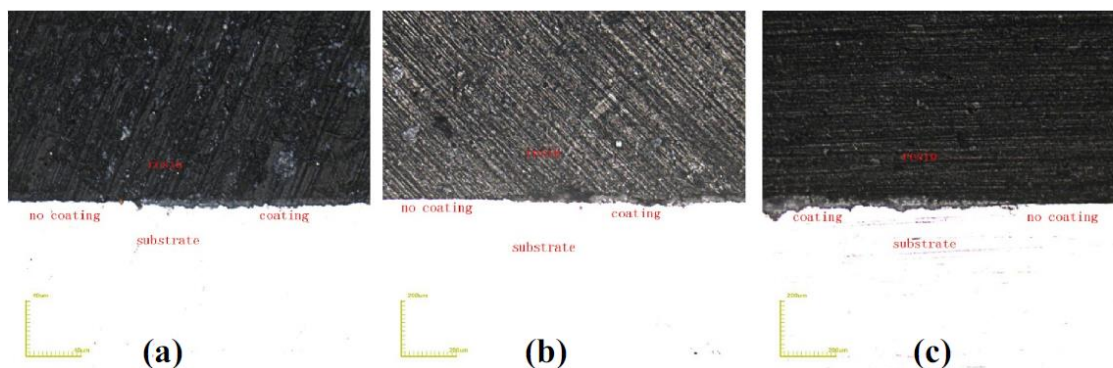
#### 4. نتیجه گیری

فرآیند MAO و مکانیسم رشد پوشش اکسیداسیون میکرو - قوس روی آلیاژ منیزیم در حالت جریان ثابت تک به طور سیستماتیک بررسی شده است. نتایج اصلی به صورت زیر نشان داده می شوند

1. با توجه به منحنی ولتاژ-زمانی، فرآیند MAO را می توان به پنج قسمت تقسیم نمود، به نام مرحله اکسیداسیون آندی، مرحله سوراخ شدن فیلم پسیو، رشد سریع مرحله اکسیداسیون میکرو - قوس، مرحله تخلیه قوس الکتریکی بزرگ و مرحله خود تعمیر. در میان آنها، مرحله سوم، یک نقش کلیدی در ضخامت پوشش ایفا می کند و آخرین مرحله، نقش اصلی را در کیفیت فیلم بازی می کند.

2. تجزیه و تحلیل مشخصه رشد نشان می دهد که نرخ رشد دو طرف اساساً همزمان است، و پوشش به سمت بیرون و درون در همان زمان در مراحل اولیه رشد می کند، اما رشد پوشش به بیرون بعداً غالب می شود.

3. پوشش عمدتاً از منیزیم، پرپیکلاز MgO، فورستريت  $Mg_2SiO_4$  و  $MgSiO_3$  تشکیل شده است. عملکرد جامع آلیاژ ZK60 پوشش داده شده ممکن است به علت فاز های اصلی MgO و  $Mg_2SiO_4$  با نقطه ذوب بالا استحکام بالا و مقاومت بهتر در برابر سایش افزایش یابد.



شکل 7. ریزساختار بیرون و درون پوشش اکسیداسیون میکرو - قوس

## References

- [1] R.O. Hussein, D.O. Northwood, WIT Transactions on the Built Environment 137 (2014) 531–544.
- [2] X.D. Chen, Q.Z. Cai, Z.W. Deng, L.S. Yin, Appl. Mechan. Mater. 496 (2014) 63–70.
- [3] R. Arrabal, A. Pardo, M.C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, E. Matykina, et al., Corros. Sci. 52 (2010) 3738–3749.
- [4] D. Veys-Renaux, C.-E. Barchiche, E. Rocca, Surf. Coat. Technol. 251 (25) (2014) 232–236.
- [5] E.E. Demirci, E. Arslan, K.V. Ezirmik, Ö. Baran, Y. Totik, İ. Efeoglu, Thin Solid Films 528 (15) (2013) 116–122.
- [6] X.-M. Chen, C.-P. Luo, J.-W. Liu, Mater. Sci. Forum 650 (2010) 228–233.
- [7] X.-M. Chen, C.-P. Luo, J.-W. Liu, J. Funct. Mater. 41 (12) (2010) 2075–2079.
- [8] Y.-F. Ge, B.-L. Jiang, C.-J. Wang, Y. Long, Trans. Mater. Heat Treat. 35 (12) (2014) 190–194.
- [9] Y.-C. Guo, J.-P. Li, J.-S. Li, P. Wang, Adv. Mater. Res. 189 (2011) 891–896.
- [10] P. Wang, J.-P. Li, Y.-C. Guo, Z. Yang, Journal of Rare Earths 28 (5) (2010) 798–802.
- [11] P. Wang, D. Liu, J. Li, Z. Yang, Y. Guo, Rare Metal Mater. Eng. 40 (6) (2011) 995–999.
- [12] X.Z. Jiang, The study of growth mechanism of coating fabricated by micro-arc oxidation on magnesium alloys at constant current mode. Jiansu University of Science and Technology, 32–33, 2014.
- [13] Y.-S. Huang, H.-W. Liu, J. Mater. Eng. Perform. 20 (3) (2011) 463–467.