

## تأثیر نانوبلوری کردن سطح بر خواص پوشش اکسیداسیون ریزجرقه بر روی آلومینیم

حمیدرضا مسیحا، محمود علی‌اف خضرای\*، قاسم براتی دربند، حمیدرضا باقری، مرتضی قیطانی، علیرضا صبور روح اقدام

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد، گروه خوردگی و حفاظت از مواد



تاریخ دریافت:  
۹۴/۷/۲۹

تاریخ پذیرش:  
۹۵/۶/۱

چکیده

در این پژوهش فرآیند پوشش‌دهی به روش اکسیداسیون ریزجرقه<sup>۱</sup> (MAO) بر روی زمینه آلومینیمی AA1230 انجام گرفت. این نمونه‌ها با و بدون پیش‌فرآیند SMAT در الکترولیت پایه فسفاتی و در حضور نانوذرات نیتريد سیلیسیم ( $Si_3N_4$ ) پوشش داده شده‌اند. سپس به منظور بررسی نحوه توزیع نانوذرات و عناصر در داخل پوشش، مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشاهده شده و نمونه‌ها تحت آنالیز EDS قرار گرفته و نقشه عنصری عناصر مختلف بدست آمد. برای تعیین مقاومت به خوردگی پوشش از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شد. همچنین برای تمام نمونه‌ها آزمایش ترشوندگی توسط محلول آب دیونیزه انجام شده و زاویه ترشوندگی محاسبه شد. همچنین میزان زبری سطح پوشش‌ها نیز توسط دستگاه زبری سنج اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که میانگین زاویه ترشوندگی در نمونه‌های با پیش‌فرآیند نانو بلوری کردن حدوداً ۲۷ درصد نسبت به نمونه‌های بدون پیش‌فرآیند افزایش یافت و همچنین نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که ایجاد فرآیند نانوبلوری کردن بر روی نمونه‌ها قبل از پوشش‌دهی باعث جذب نانو ذره بیشتر و سبب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌ها می‌شود ولی افزایش شدت برخورد ساچمه‌ها در اثر بزرگ‌تر شدن قطر آن‌ها میزان تغییر شکل پلاستیک در سطح نمونه‌ها را بیشتر کرده و موجب افزایش ترک‌ها و منافذ در سطح نمونه می‌شود که این امر موجب کاهش مقاومت به خوردگی می‌گردد.

1 Micro Arc Oxidation

اکسیداسیون ریزجرقه، آلومینیم، نانوبلوری، SEM، مقاومت به خوردگی

واژگان کلیدی

## ۱- مقدمه

محیط زیست بودن، سختی بالا، مقاومت به سایش خوب، و چسبندگی بسیار عالی با زمینه شناخته می‌شوند [۱۱-۱۵]. بررسی رفتار مقاومت به خوردگی مواد و پوشش‌های نانوبلوری شده موضوع تحقیقات گسترده‌ای بوده است [۱۶-۱۹] نشان داده شده است که تغییر شکل پلاستیک ایجاد شده حین فرآیند نانوبلوری کردن به طور موثری موجب افزایش مقاومت به خوردگی مواد فلزی می‌شود [۲۰-۲۴]. همچنین گزارش شده است که تغییر شکل پلاستیک ایجاد شده حین فرآیند نانوبلوری کردن تاثیر مضر بر مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن می‌شود [۲۵، ۲۶].

در این پژوهش به دنبال آن خواهیم بود که تأثیر حالت ریزساختاری فلز زمینه را بر روی خواص پوشش بدست آمده از روش اکسیداسیون ریزجرقه بررسی نماییم. با توجه به اینکه در این فرآیند در هر جرقه قسمتی از زمینه‌ی فلزی با الکترولیت واکنش می‌دهد، انتظار می‌رود نانوبلوری کردن سطح زمینه آلومینیمی با افزایش واکنش‌پذیری شیمیایی بتواند در تسریع جوانه‌زنی و رشد پوشش مؤثر واقع شده و انرژی لازم جهت ایجاد این نوع پوشش را کاهش دهد. بنابراین پوششی چگال‌تر و متراکم‌تر ایجاد شود که طبیعتاً خواص بهتری نسبت به پوشش‌های روی نمونه‌های با ساختار ریختگی از خود بروز دهد. بنابراین با توجه به اثر دانه‌بندی زمینه فلزی بر روی خواص جرقه‌های تولید شده در این فرآیند و همچنین واکنش‌پذیری زمینه، در این پژوهش اثر نانوبلوری کردن سطح زمینه بر ریز ساختار، توزیع عناصر و نانوذرات و خواص خوردگی پوشش‌های ایجاد شده به روش اکسیداسیون ریزجرقه بر روی زیرلایه آلومینیمی بررسی و با داده‌های پوشش بدون پیش فرآیند نانوبلوری کردن مقایسه و بحث شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

نمونه‌های مورد استفاده در این پژوهش از جنس آلومینیم AA1230 بودند که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده است. ورق آلومینیم مورد استفاده با زبری سطح اولیه  $Ra < 1 \mu m$  بوده است.

تعدادی از نمونه‌ها تحت فرآیند ساچمه زنی قرار گرفتند. در فرآیند نانوبلوری کردن سطح از ساچمه‌های فولادی با قطر  $2/5$ ،  $3/1$  و  $3/9$  میلی‌متر استفاده شد. نمونه‌ها به مدت ۹ ساعت در دستگاه (SMAT) (محفظه فولادی با قطر  $3/9$  میلی‌متر) تحت عملیات قرار گرفتند. سپس به منظور تعیین نانوکریستالی شدن سطح آن‌ها مورد آنالیز XRD قرار گرفتند که در این تحقیق از روش

یکی از روش‌های عملیات سطحی برای آلیاژها، نانوبلوری کردن (اندازه دانه‌ی کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر) سطح آن‌هاست [۱]. روش‌های متنوعی برای ایجاد لایه‌ی نانوبلوری در سطح مواد وجود دارد. از طریق نشان دادن ذرات نانوسایز جداگانه مانند رسوب-نشانی فیزیکی از فاز بخار (PVD)، رسوب‌نشانی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، روش‌های الکتروشیمیایی و گرمایی، رسوب‌نشانی از محلول و ... روش‌های مکانیکی نیز بر مبنای تغییر شکل پلاستیک شدید (SPD) مانند فشار زاویه‌ای در کانال‌های یکسان (ECAP)، اتصال غلتکی جمع‌شونده (ARB)، پیچش با فشار بالا (HPT) ابداع شده‌اند [۲]. عملیات مکانیکی تدریجی سطحی (SMAT) [۳] نیز یکی دیگر از روش‌های ایجاد لایه‌ی نانوساختار بر روی سطح فلزات می‌باشد و شامل روش‌هایی مانند آسیاب گلوله‌ای، آزمون سقوط گلوله، ساچمه‌پاشی و ... می‌شود. در روش ساچمه‌پاشی، به مدت طولانی ساچمه‌های فولادی با ابعاد و جنس مشخص در جهات مختلف به سطح قطعه برخورد کرده و موجب تغییر شکل پلاستیک بر روی سطح می‌شود. در اثر تغییر شکل‌های پی در پی، لایه سطحی دانه ریز شده و مرزدانه‌ها افزایش یافته و انرژی سطحی بیشتر می‌شود. این فرآیند آن‌قدر ادامه می‌یابد تا لایه سطحی نانوساختار گردد [۱]. در این روش، لایه‌ی سطحی ایجاد شده عاری از حفرات و ناخالصی‌ها است و قسمت نانوساختار شده به زمینه پیوستگی و اتصال دارد. فرآیند SMAT کردن فرآیندی می‌باشد که موجب اصلاح دانه‌ها در اندازه نانومتری در سطح نمونه می‌شود [۴]. با استفاده از این فرآیند، لایه‌ی های نانو بلوری بر روی سطح فلزات مختلف مانند فولاد زنگ نزن، مس، آهن، آلیاژ آلومینیم و آلیاژهای منیزیم ایجاد شده است [۴-۸] همچنین یکی از روش‌های نوین پوشش‌دهی روی سطوح فلزات روش اکسیداسیون الکترولیتی پلازما یا اکسیداسیون ریزجرقه است که یک نوع پوشش تبدیلی محسوب می‌شود. اساس این روش بر روی آندایزینگ بنا شده است که دارای خصوصیات منحصر بفردی می‌باشد [۹]. روش اکسیداسیون ریزجرقه تشکیل الکتروشیمیایی یک فیلم آندی بر روی غالباً فلزات غیرآهنی (آلومینیم، تیتانیم، منیزیم) توسط تخلیه‌ی میکرونی قوس یا جرقه است، که در پتانسیل‌های بالاتر از ولتاژ شکست لایه‌ی اکسیدی ایجاد شده بر روی سطح فلز شروع به رشد کرده و به سرعت در سطح آندی شروع به پدیدار شدن می‌کند [۱۰]. این دسته از پوشش‌ها بوسیله‌ی بهره‌وری بالا، صرفه‌ی اقتصادی، دوستاند

جدول ۱) ترکیب شیمیایی زیرلایه موراستفاده

عنصر	Al	Mn	V	Zn	Ti	Mg	Cu	Fe+Si
درصد وزنی	99.3	0.05	0.05	0.1	0.03	0.05	0.1	0.07

به منظور مشاهده ریز ساختار، توزیع عناصر و نانو ذرات و مقایسه مورفولوژی پوشش‌ها از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شرکت Zeiss مدل Sigma/VP و آنالیز EDS و ترسیم نقشه عنصری استفاده شد. همچنین برای تعیین درصد مساحت حفرات موجود روی سطح از نرم افزار ImageJ استفاده شد. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها به وسیله آزمایش پلاریزاسیون دستگاه پتانسیوستات EG&G model 273A مشخص شده است. محلول مورد استفاده جهت انجام این آزمایش محلول ۳/۵ درصد NaCl در دمای اتاق بود. این آزمایش با استفاده از سل سه الکترودی انجام شد که در آن، از الکترود پلاتین به عنوان الکترود شمارنده و از الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع استفاده شد نمونه پوشش داده شده نیز به عنوان الکترود کاری به کار رفت و سطح تماس نمونه‌ها با محلول خورنده دایره‌ای به قطر ۰/۵ سانتی‌متر (۰/۱۹۶ سانتی‌متر مربع) بوده است. از نمونه‌ها تست ترشوندگی طبق استاندارد D7334 توسط محلول آب دیونیزه گرفته شد و زاویه ترشوندگی محاسبه شد. برای انجام این تست از میکروسکوپ Dinolite مدل AM-413ZT، سرنگ همپلتن به حجم ۱۰ میکرولیتر و آب دیونیزه استفاده شد.

از تمامی نمونه‌ها تست زبری توسط دستگاه زبری سنج Taylor Hobson Surtronic 25 گرفته شده است. سپس در گراف بدست آمده از هر نمونه که یک مورد از آن‌ها در شکل ۲ آورده شده است. خط ۵۰٪ Pv (خط قرمز رنگ، از این خط جهت

g- حال جهت اندازه گیری اندازه دانه‌ها استفاده شد. که معادله آن به صورت زیر می‌باشد.

$$\beta \cos(\Theta/\lambda) = 1/Dc + 4e_e \sin(\Theta/\lambda)$$

که در آن  $\beta$  پهنای پیک،  $\Theta$  زاویه تفرق،  $\lambda$  طول موج استفاده شده، DC اندازه کریستال و  $e_e$  میزان تنش است. جهت انجام آنالیز XRD از دستگاه philips-X'pert با  $\lambda_{Cu} = 1.54178 \text{ \AA}$  استفاده شد.

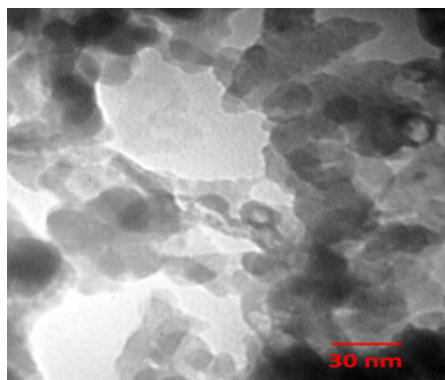
نمونه‌ها پس از چربی‌گیری با استن، با فرآیند پوشش‌دهی به روش اکسیداسیون ریزجرقه به مدت ۱۰ دقیقه تحت شرایط مشخص (که ترکیب حمام و شرایط پوشش‌دهی در جدول ۲ و ۳ آورده شده است) پوشش داده شدند. از نانوذرات  $Si_3N_4$  با اندازه متوسط ۳۷ نانومتر استفاده شده است. تصویر TEM آن‌ها در شکل ۱ آورده شده است.

جدول ۲) ترکیب شیمیایی حمام مورد استفاده

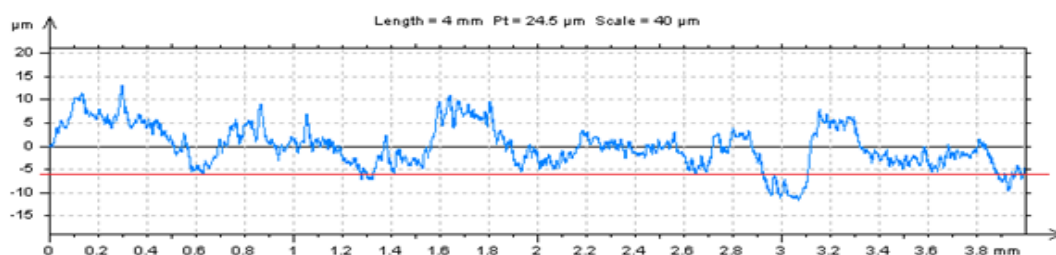
نام ماده	فسفات سدیم	آلومینات سدیم	هیدروکسید سدیم	نیتريد سيليسيم
مقدار g/lit	6	4	0.2	4

جدول ۳) شرایط پوشش‌دهی نمونه‌ها

کد نمونه‌ها	اندازه گلوله‌ها (میلی‌متر)	زمان نانوبلوری کردن (ساعت)	چگالی جریان (mA/cm <sup>2</sup> )
Y1	2/5	9	80
Y2	3.1	9	80
Y3	3.9	9	80
U	بدون عملیات نانوبلوری کردن	-	80



شکل ۱) تصویر TEM نانو ذرات نیتريد سيليسيم



شکل ۲) گراف زبری نمونه Y1

کار نشده می‌باشد. و ملاحظه می‌گردد که اثر نانوبلوری کردن موجب کاهش مقدار ترک‌های موجود در سطح نمونه‌ها شده است. از ویژگی‌های پوشش اکسیداسیون ریزجرقه، سطحی پراکنده با تعداد زیادی حفره می‌باشد که این حفره‌ها تونل‌های تخلیه ولتاژ بالا می‌باشند که حین سرد شدن سریع پوشش در الکترولیت تشکیل می‌شوند. همانطور که ملاحظه می‌شود مقدار حفرات ایجاد شده در نمونه‌های نانوبلوری شده بیشتر از نمونه بدون فرآیند نانوبلوری می‌باشد. دلیل این امر را می‌توان ناشی از اصلاح دانه‌ها در اثر فرآیند نانوبلوری کردن سطح دانست. سطح نمونه پس از نانوبلوری کردن دچار تغییر شکل پلاستیک می‌شوند که این امر موجب ایجاد عیوب فراوانی در سطح نمونه می‌شود که این عیوب به عنوان مکان‌های مرجح برای جرقه‌زنی حین فرآیند پوشش‌دهی عمل می‌کنند بنابراین در نمونه‌های نانو بلوری شده کانال‌های جرقه بیشتری مشاهده می‌شود.

همچنین همانطور که ملاحظه می‌گردد با افزایش قطر گلوله‌ها حین فرآیند نانوبلوری کردن، سطح پوشش غیریکنواخت تر می‌گردد و مقدار زبری سطح افزایش می‌یابد که افزایش مقدار زبری سطح به اندازه گلوله‌ها و همچنین مدت زمان فرآیند بستگی دارد. به صورت یک قانون کلی می‌توان گفت با افزایش قطر گلوله‌ها و همچنین مدت زمان فرآیند مقدار زبری سطح افزایش می‌یابد. ضخامتی از سطح که توسط عملیات نانوبلوری کردن نانو ساختار می‌شود به اندازه گلوله‌ها و همچنین مدت زمان فرآیند بستگی دارد. با استفاده از عملیات نانوبلوری کردن سطحی با اندازه دانه‌های نانو تشکیل می‌شود این در حالیست که در ناحیه میانی اندازه دانه‌ها در حد میکرون تبدیل می‌شود و ناحیه بالک نمونه بدون تاثیر باقی می‌ماند. طبق تحقیقی که لی ون و همکارانش [۲۷] انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با اعمال فرآیند نانوبلوری کردن بر روی سطح نمونه، درصد سطحی که توسط میکرو حفره‌ها پوشیده شده است به میزان دو تا ۳ برابر نسبت به نمونه‌ای که عملیات نانوبلوری کردن بر روی آن انجام نشده است افزایش می‌یابد همانطور که ملاحظه می‌گردد

به دست آوردن پارامترهای زبری استفاده می‌شود) رسم شده و تعداد تقاطع با این خط برای هر نمونه محاسبه شده است. همچنین جهت اندازه گیری ضخامت نمونه‌ها، از استفاده شدو ضخامت نمونه‌ها در ۵ نقطه مختلف اندازه گیری شده و میانگین اعداد به عنوان ضخامت نمونه‌ها گزارش شد.

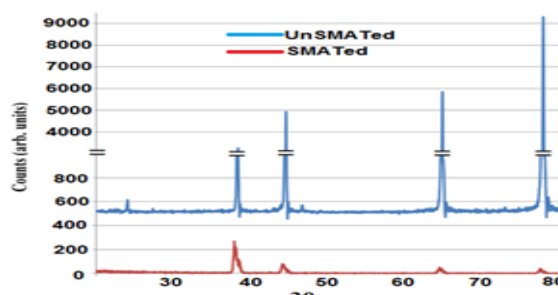
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین نانوبلوری شدن سطح

همانطور که بیان شد جهت تعیین نانوبلوری شدن سطح از طیف تفرق اشعه ایکس استفاده شد. طیف تفرق اشعه ایکس سطح آلومینیم اولیه و سطح نمونه نانوبلوری شده در شکل ۳ دیده می‌شود. با اینکه این روش در تحقیقات مختلف استفاده شده است و ایجاد لایه نانوبلوری مورد بحث قرار گرفته است ولی برای اطمینان بیشتر یک نمونه از آلیاژ AA1230 توسط پراش XRD بررسی شده است و مشاهده شد که اندازه دانه نمونه‌ها تا مقدار ۱۵ نانومتر کاهش یافته است (روش ویلیامسون- هال).

#### ۳-۲- مورفولوژی و ریزساختار پوشش‌ها

مورفولوژی سطحی نمونه‌ها به همراه نقشه عنصری هر یک از عناصر در شکل ۴ آورده شده است. این تصاویر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و در بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر گرفته شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد بیشترین ترک‌های موجود در نمونه



شکل ۳) منحنی تفرق اشعه ایکس از سطح آلومینیم اولیه و شده SMAT

جدول ۴) ترکیب عناصر هریک از نمونه‌ها در آنالیز EDS

کد نمونه‌ها	Al	O	Si	N	P
Y1	58.8	31.6	4.6	2.1	2.9
Y2	74.3	23.9	0.1	1.2	0.5
Y3	73.1	24.7	0.8	0.9	0.5
U	71.9	24.7	1.5	1.3	0.6

است [۲۸] همچنین جذب نانو ذرات در پوشش پلاسمای الکترولیتی در منابع گزارش شده است [۲۹-۳۱] گزارش شده است که با افزایش مقدار نانو ذرات در حمام پوشش دهی مقدار نانو ذرات جذب شده در پوشش افزایش می‌یابد [۲۹, ۳۰] و با افزایش مقدار نانو ذرات نیتريد سيلسيوم، میکروسختی افزایش می‌یابد [۲۹].

در جدول ۵ درصد مساحت حفرات موجود بر روی سطح و اندازه زاویه ترشوندگی نمونه‌های مختلف آورده شده است. از نظر درصد مساحت حفرات موجود بر روی سطح کلیه نمونه‌ها تقریباً دارای مقدار مشابهی بوده‌اند و نمونه بدون پیش فرآیند نانوبلوری کردن نیز تقریباً دارای میزان حفراتی برابر با نمونه‌هایی که عملیات نانو بلوری کردن بر روی آنها انجام شده بود، بوده است. همچنین مقایسه نمونه‌های با و بدون پیش فرآیند نانوبلوری کردن نشان می‌دهد که این پیش فرآیند به طور محسوسی موجب افزایش زاویه ترشوندگی شده است که به دلیل میزان ترک‌های زیاد موجود بر روی نمونه U که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص است بوده و همین امر موجب کاهش زاویه ترشوندگی به دلیل فرورفتن قطره در ترک‌های موجود روی سطح شده است.

جدول ۵) درصد مساحت حفرات موجود بر روی سطح و اندازه زاویه ترشوندگی

کد نمونه‌ها	درصد مساحت حفرات موجود روی سطح	زاویه‌ی ترشوندگی
Y1	11.46	66.97
Y2	10.96	75.12
Y3	12.67	73.61
U	12.71	52.23

توزیع عناصر در نمونه‌ها تقریباً به صورت بکنواخت می‌باشد. و این تصاویر نشان دهنده‌ی این امر می‌باشند که در نمونه Y1 بیشترین مقدار سیلیسیم و فسفر وجود دارد و همچنین بیشترین مقدار نانو ذرات نیز در این نمونه جذب شده‌اند.

همچنین نتایج کلی حاصل از آنالیز نمونه‌ها در جدول ۴ آورده شده است. از نظر درصد سیلیسیم، نمونه‌ی Y1 که توسط ساچمه ۲/۵ میلیمتری (کوچکترین ساچمه) تحت پیش فرآیند نانوبلوری کردن قرار گرفته است دارای بیشترین میزان سیلیسیم است ولی در ساچمه‌های بزرگتر این مقدار به طور محسوسی کاهش یافته است. منبع تأمین سیلیسیم، نانوذرات  $Si_3N_4$  و آلومینیم زمینه می‌اشد و با توجه به این که میزان سیلیسیم در تمامی نمونه‌های آلومینیم اولیه ثابت بوده است، لذا شاید بتوان از آن به عنوان معیاری برای جذب نانوذرات استفاده کرد. بر همین اساس نمونه Y1 دارای بیشترین نانوذرات جذب شده می‌باشد، به خصوص آن که از نظر میزان جذب نیتروژن نیز که یکی دیگر از معیارهای میزان جذب نانوذره در پوشش است نیز این نمونه دارای بیشترین مقدار است و با افزایش قطر ساچمه پیش فرآیند نانوبلوری کردن میزان نیتروژن کاهش یافته است. منبع تأمین فسفر، الکترولیت پایه فسفاتی می‌باشد که نمونه‌ها در داخل آن پوشش‌دهی شده‌اند. از این نظر نیز نمونه Y1 بیش از سایر نمونه‌ها فسفر جذب کرده است در حالیکه این مقدار در سایر نمونه‌ها تقریباً یکسان بوده است. پس با توجه به این نتایج می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش قطر گلوله‌ها در فرآیند نانوبلوری کردن سطح، مقدار جذب نانو ذرات بر روی سطح افزایش می‌یابد. انجام فرآیند نانوبلوری کردن سطح منجر به افزایش واکنش‌پذیری زمینه فلزی و توزیع یکنواخت عناصر در پوشش می‌شود و گزارش شده است که جذب نانو ذرات در حمام‌های پایه سیلیکاتی بیشتر از حمام‌های پایه فسفاتی

## ۳-۳- مقاومت به خوردگی نمونه‌ها

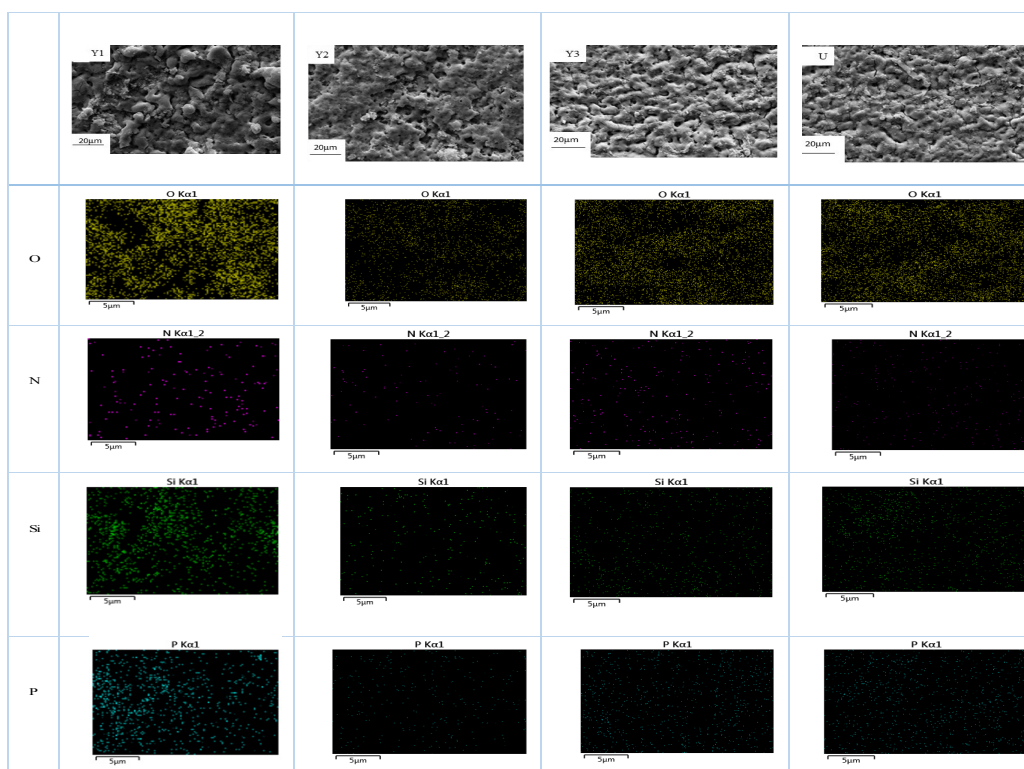
مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ارزیابی گردید. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌ها در شکل ۵ آورده شده است. همچنین پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی نمونه‌ها که از منحنی‌های پلاریزاسیون استخراج شده است در جدول ۶ آورده شده است.

در مقایسه نمونه‌های پوشش داده شده و نمونه خام بدون پوشش مشاهده می‌شود که نمونه‌های پوشش داده شده دارای مقاومت به خوردگی بیشتری هستند و پوشش اکسیداسیون ریزجرقه به خوبی لایه محافظی را در برابر عوامل خورنده ایجاد کرده و مقاومت به خوردگی این نمونه‌ها را افزایش داده است. در این نمونه‌ها مقدار  $i_{COR}$  کاهش یافته و پتانسیل خوردگی نیز نسبت به نمونه خام به سمت مقادیر نجیب‌تر سوق داده شده است که این امر بدین معنی است که تمایل به خوردگی و همچنین سرعت خوردگی نمونه پوشش داده شده کاهش یافته است. مقایسه  $R_p$  نمونه‌های با و بدون پیش فرآیند نانوبلوری کردن نشان می‌دهد که به جز در یک مورد (نمونه  $Y^3$ ) این پیش فرآیند موجب افزایش مقاومت به خوردگی شده است. همچنین نمونه‌های نانوبلوری شده همگی دارای شیب آندی تقریباً یکسانی هستند در حالی که در نمونه نانوبلوری نشده این شیب به طور محسوسی کاهش یافته است و این نشان‌دهنده آن است که پوشش تشکیل شده در نمونه بدون این پیش فرآیند نتوانسته است در برابر عوامل خورنده مقاومت کرده و شیب شاخه آندی آن کمتر از سایر نمونه‌ها است. لایه پسیو متراکم در نمونه‌های نانوبلوری شده به راحتی تشکیل می‌شود، هنگامی که لایه سرامیکی بالایی مورد حمله قرار گیرد و در مکان‌های ضعیف شکسته شود، یون‌های فعال موجود در محیط خورنده وارد پوشش می‌شوند و به فصل مشترک لایه نانوکریستالی شده تماس برقراری می‌کنند. اعتقاد بر این است که سطح نانوکریستالی شده دانسیته زیادی از مرزهای دانه دارد که در این مرزها لایه پسیو و محافظ تشکیل می‌شود، بنابراین هنگامی که محلول  $NaCl$  به درون پوشش نانوبلوری شده نفوذ کند، فیلم پسیو و متراکم تشکیل شده باعث تعمیر لایه مانع می‌شود که این امر موجب بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می‌گردد [۲۷].

اصلاح دانه‌ها یکی از عوامل مهم و موثر بر رفتار مقاومت به خوردگی پوشش ایجاد شده می‌باشد. ضربات وارد شده از چند جهت جهت به سطح نمونه‌ها موجب کاهش اندازه دانه‌ها در تمامی

نمونه‌ها می‌شوند. کاهش اندازه دانه‌ها موجب بهبود مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن گاما و همچنین موجب بهبود مقاومت به خوردگی دما بالای زیرکونیم می‌شود [۳۲، ۳۳]. مقدار دانسیته عیوب سطحی، میکروکرنش ایجاد شده و همچنین انرژی سطحی زیرلایه بر مقاومت به خوردگی پوشش ایجاد شده موثر است. بر طبق تحقیقات انجام شده انجام ۲۳٪ کار سرد بر روی نمونه فولاد زنگ نزن نیویم دار موجب بهبود مقاومت به خوردگی در نمک ۳/۵٪ شده این در حالیست که افزایش مقدار تغییر شکل تا ۵۰٪ موجب کاهش مقاومت به خوردگی می‌گردد [۲۳]. نشان داده شده است که نابجایی‌های تشکیل شده حین تغییر شکل، تابع کار الکترون را کاهش داده که این امر موجب کاهش انرژی مورد نیاز برای واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌گردد. بنابراین با افزایش بیش از حد تغییر شکل پلاستیک اعمال شده تابع کار الکترون بیشتر کاهش یافته که این امر موجب کاهش مقاومت به خوردگی در تغییر شکل‌های زیاد می‌گردد [۳۴، ۳۵] در نمونه‌های نانوبلوری شده نیز نمونه‌ای که توسط ساچمه کوچکتر (۲/۵ میلی‌متر) تحت پیش فرآیند قرار گرفته است ( $Y^1$ ) دارای بیشترین مقاومت به خوردگی است و به همین ترتیب با افزایش قطر ساچمه میزان مقاومت به خوردگی کاهش یافته است. بنابراین با افزایش شدت برخورد ساچمه‌ها در اثر بزرگ‌تر شدن قطر آن‌ها میزان تغییر شکل پلاستیک در سطح نمونه‌ها بیشتر شده و موجب افزایش ترک‌ها و منافذ در پوشش اکسیداسیون ریزجرقه در نتیجه کاهش مقاومت به خوردگی آن شده است. با افزایش قطر گلوله‌ها در فرآیند نانوبلوری کردن مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد آنها دلیل این امر را مقدار تنش‌های باقیمانده زیاد در سطح نمونه نانوبلوری شده با افزایش قطر گلوله‌ها می‌باشد [۳۶]. همچنین مطابق تحقیقی که بالوسمی و همکارانش [۳۷] انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش قطر گلوله‌ها حین فرآیند نانوبلوری کردن از ۳ میلی‌متر تا ۸ میلی‌متر مقاومت به خوردگی زیرلایه کاهش یافته که دلیل این امر افزایش زبری، میکروکرنش و همچنین افزایش عیوب با افزایش قطر گلوله‌ها ذکر شد.

نکته قابل توجه، سرعت خوردگی بیشتر در نمونه  $Y^3$  نسبت به سایر نمونه‌های نانوبلوری شده می‌باشد که با توجه به میزان جذب نانوذره کمتر و تعداد حفرات بیشتر در این نمونه، احتمالاً همین امر سبب کاهش مقاومت به خوردگی آن شده است. ضمن این‌که میزان سرعت خوردگی و جذب نانوذره کاملاً با هم مطابقت داشته‌اند



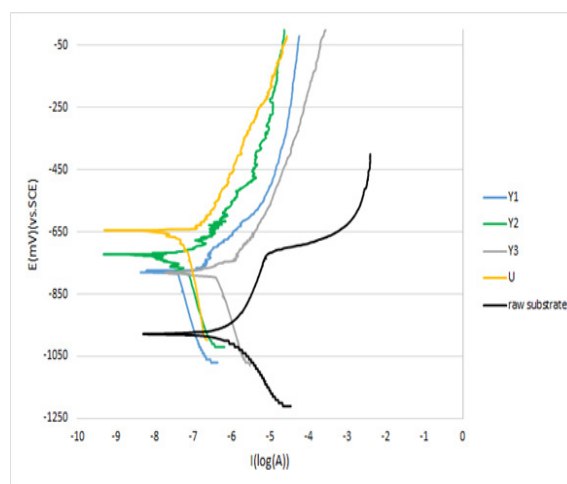
شکل ۴) مورفولوژی سطحی نمونه‌ها به همراه نقشه عنصری هر یک از عناصر

گلوله‌های بزرگ می‌باشد، دانست. هنگامی که از گلوله‌های بزرگ برای فرآیند نانوبلوری کردن استفاده شود، چگالی مرزدهانه‌ها در سطح کاهش می‌یابد و کاهش چگالی مرزدهانه‌ها موجب می‌شود که فیلم پسیو تشکیل شده در سطح به اندازه فیلم پسیو تشکیل شده بر روی سطح نمونه با اندازه دانه کوچک‌تر، نجیب و محافظ نباشد. با افزایش اندازه دانه‌ها در سطح نمونه، مقدار جذب یون‌های کلر در سطح نمونه افزایش می‌یابد که این امر باعث می‌شود که مقاومت به خوردگی به شدت کاهش یابد [۳۸].

### ۳-۴- بررسی زبری سطح نمونه‌ها

در شکل ۶ نمودار میله‌ای میزان Ra بدست آمده از تست زبری برای نمونه‌های مختلف آورده شده است همچنین مقدار Pv و تعداد تقاطع با خط  $Pv/50\%$  در جدول ۷ آورده شده است. نمودار شکل ۶ نشان می‌دهد که در نمونه‌های نانوبلوری شده به طور طبیعی میزان زبری افزایش یافته است و با افزایش قطر ساچمه‌ها از نمونه Y1 تا Y3 میزان زبری به تدریج افزایش یافته است هرچند که اختلاف زبری نمونه‌های نانوبلوری شده بسیار کم بوده و خیلی چشم‌گیر و قابل تحلیل خاصی نمی‌باشد. در طی عملیات نانوبلوری کردن سطح، برخورد گلوله‌ها به سطح نمونه‌ها موجب

و جذب نانوذره بیشتر سبب کاهش سرعت خوردگی در نمونه‌های مختلف شده است. همچنین همانطور که از تصاویر میکروسکوپ که از بزرگترین گلوله‌ها Y3 الکترونی مشاهده می‌شود در نمونه جهت نانوبلوری کردن استفاده شده است، تعداد حفره‌ها افزایش یافته است. مقاومت به خوردگی ضعیف این نمونه را می‌توان ناشی از تاثیر همزمان تعداد میکروحفره‌های زیادتر و همچنین اندازه دانه‌های بزرگتر زیرلایه که ناشی از نانوبلوری کردن با استفاده از



شکل ۵) منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های مختلف

جدول ۶) پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی نمونه‌ها استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون

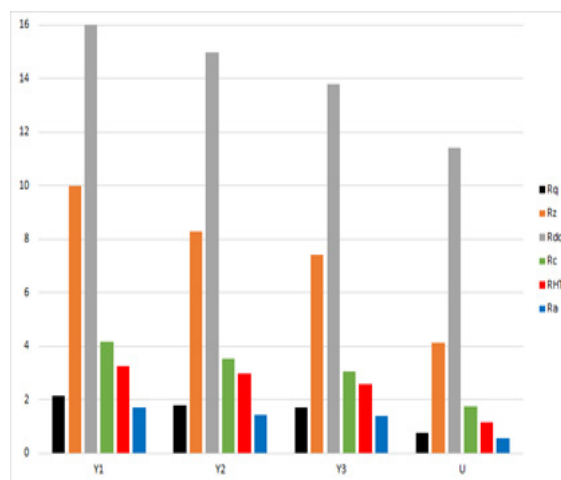
کد نمونه‌ها	سرعت خوردگی (mpy)	E <sub>corr</sub> (mV vs.SCE)	i <sub>corr</sub> (μA)	β <sub>a</sub> (V/decade)	β <sub>c</sub> (V/decade)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
نمونه‌ی بدون پوشش	4.105	-978.1	1.876	405.7E-3	241.3E-3	35066
Y1	0.180	-785.8	0.082	113.9E-3	1.604	563882
Y2	0.331	-734.4	0.151	200.4E-3	3.657	547045
Y3	2.104	-780.5	0.961	151.3E-3	5.936	66750
U	0.196	-652.3	0.089	91.37E-3	2.577	431076

آنها جهت اثبات حضور نقص‌ها و افزایش دانسیته عیوب ناشی از نانوبلوری کردن توسط گلوله‌هایی با قطر های بزرگتر بر روی نمونه‌های نانوبلوری شده توسط گلوله‌هایی با قطرهای مختلف. آزمایش تفرق اشعه ایکس انجام دادند و متوجه شدند با افزایش قطر گلوله‌ها مقدار پهنای پیک‌های طیف تفرق اشعه ایکس بیشتر می‌شود که این امر موید بر حضور عیوب بیشتر در نمونه‌های نانوبلوری شده توسط گلوله‌هایی با قطرهای بزرگتر است. که افزایش این عیوب در سطح نمونه منجر به افزایش زبری سطح می‌شود. در نمونه‌های نانوبلوری شده (Y<sup>۱</sup> تا Y<sup>۳</sup>) چون مقدار P<sub>v</sub> نسبت به نمونه‌های نانوبلوری نشده زیاد است احتمالاً بر روی مقاومت به خوردگی تأثیر دارد و تعداد تقاطع با خط ۰.۵۰ P<sub>v</sub> نیز نشان دهنده میزان ترک و حفره بیشتر در نمونه Y<sup>۳</sup> می‌باشد و احتمالاً همین امر موجب افزایش سرعت خوردگی این نمونه شده است که در نمودار پلاریزاسیون نیز این مورد مشاهده شد.

تغییر شکل‌های پلاستیک زیاد به همراه کرنش‌های ایجاد شده در سطح نمونه می‌شود. و مقدار زبری ایجاد شده بر روی سطح به قطر گلوله‌ها و زمان عملیات نانوبلوری کردن بستگی دارد. [۳۷]. همچنین نتایج حاصل از شبیه سازی توسط روش المان محدود که توسط دای و همکارانش [۳۹, ۴۰] انجام شد نشان داد که با افزایش قطر گلوله‌ها در فرآیند نانوبلوری کردن مقدار زبری سطح افزایش می‌یابد. افزایش مقدار زبری سطح در اثر افزایش قطر گلوله‌ها در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز مشخص است. در تحقیقی که توسط بالوسمی [۳۷] و همکارانش انجام شد نیز توسط میکروسکوپ نیروی اتمی مشخص شد که با افزایش قطر گلوله حین فرآیند نانوکریستالی کردن سطح، مقدار زبری پوشش پلاسمای الکترولیتی تشکیل شده بر روی سطح نمونه نانوبلوری شده افزایش می‌یابد. آنها دلیل این امر را افزایش مقدار تغییر شکل پلاستیک زیاد ناشی از نانوبلوری کردن توسط گلوله‌هایی با قطر بزرگتر عنوان کردند. همچنین

جدول ۷) مقدار P<sub>v</sub> و تعداد تقاطع با خط ۰.۵۰ P<sub>v</sub>

کد نمونه‌ها	P <sub>v</sub>	تعداد تقاطع پروفیل با خط ۰.۵۰ P <sub>v</sub>	ضخامت پوشش (μm)
Y <sup>۱</sup>	-12	9	11.5
Y <sup>۲</sup>	-19	8	9
Y <sup>۳</sup>	-9	14	7.2
U	-3.4	25	2.5



شکل ۶) نمودار میله‌ای فاکتورهای مختلف تست زبری برای نمونه‌های مختلف



### مراجع

- [1] Y.-h. Wei, B.-s. Liu, L.-f. Hou, B.-s. Xu, G. Liu, Characterization and properties of nanocrystalline surface layer in Mg alloy induced by surface mechanical attrition treatment, *Journal of Alloys and Compounds*, 452 (2008) 336-342.
- [2] M. Umemoto, Nanocrystallization of steels by severe plastic deformation, *Materials Transactions*, 44 (2003) 1900-1911.
- [3] L. Jian, Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials-presentation of the concept behind a new approach, *J Mater Sci Technol*, 15 (1999) 193.
- [4] H. Zhang, Z. Hei, G. Liu, J. Lu, K. Lu, Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment, *Acta materialia*, 51 (2003) 1871-1881.
- [5] G. Liu, J. Lu, K. Lu, Surface nanocrystallization of 316L stainless steel induced by ultrasonic shot peening, *Materials Science and Engineering: A*, 286 (2000) 91-95.
- [6] Y. Zhang, Z. Han, K. Wang, K. Lu, Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of pure copper, *Wear*, 260 (2006) 942-948.
- [7] X. Wu, N. Tao, Y. Hong, B. Xu, J. Lu, K. Lu, Microstructure and evolution of mechanically-induced ultrafine grain in surface layer of AL-alloy subjected to USSP, *Acta materialia*, 50 (2002) 2075-2084.
- [8] N. Tao, Z. Wang, W. Tong, M. Sui, J. Lu, K. Lu, An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment, *Acta materialia*, 50 (2002) 4603-4616.
- [9] E. Parfenov, A. Yerokhin, A. Matthews, Impedance spectroscopy characterisation of PEO process and coatings on aluminium, *Thin Solid Films*, 516 (2007) 428-432.
- [10] S. Gnednikov, O. Khrisanfova, A. Zavidnaya, S. Sinebrukhov, P. Gordienko, S. Iwatsubo, A. Matsui,

در حالی که در نمونه‌های  $Y^1$  و  $Y^2$  این میزان به طور محسوسی کاهش داشته و موجب افزایش مقاومت به خوردگی این نمونه‌ها شده است. بنابراین در نمونه‌های نانوبلوری شده روند تغییرات تعداد تقاطع با خط  $Pv \ 50\%$  همسو با مقاومت به خوردگی است در حالیکه در نمونه نانوبلوری نشده چون مقدار  $Pv$  کم است این مقدار تأثیر خاصی نداشته است. همچنین بررسی میزان ضخامت پوشش‌ها نشان‌دهنده تأثیر پیش‌فرآیند نانوبلوری در افزایش انرژی سطحی و سینتیک رشد پوشش بوده است و بدین ترتیب نمونه‌های نانوبلوری شده دارای ضخامت پوشش بیشتری در مقایسه با نمونه بدون پیش‌فرآیند نانوبلوری شدن است.

### ۴- نتیجه گیری

مقایسه نمونه‌های با و بدون پیش‌فرآیند نانوبلوری کردن نشان می‌دهد که این پیش‌فرآیند به طور محسوسی موجب افزایش زاویه ترشوندگی شده است که به دلیل میزان ترک‌های زیاد موجود بر روی نمونه  $U$  که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص است بوده و همین امر موجب کاهش زاویه ترشوندگی به دلیل فرورفتن قطره در ترک‌های موجود روی سطح شده است. در مقایسه نمونه‌های پوشش داده شده و نمونه خام بدون پوشش مشاهده می‌شود که نمونه‌های پوشش داده شده دارای مقاومت به خوردگی بیشتری هستند و پوشش اکسیداسیون ریزجرقه به خوبی لایه محافظی را در برابر عوامل خورنده ایجاد کرده و مقاومت به خوردگی این نمونه‌ها را افزایش داده است. در نمونه‌های نانوبلوری شده نیز نمونه‌ای که توسط ساچمه کوچکتر ( $2/5$  میلی‌متر) تحت این پیش‌فرآیند قرار گرفته است ( $Y^1$ ) دارای بیشترین مقاومت به خوردگی است و به همین ترتیب با افزایش قطر ساچمه میزان مقاومت به خوردگی کاهش یافته است. بنابراین با افزایش شدت برخورد ساچمه‌ها در اثر بزرگ‌تر شدن قطر آن‌ها میزان تغییر شکل پلاستیک در سطح نمونه‌ها بیشتر شده و موجب افزایش ترک‌ها و منافذ در پوشش اکسیداسیون ریزجرقه و در نتیجه کاهش مقاومت به خوردگی آن شده است. همچنین بررسی میزان ضخامت پوشش‌ها نشان‌دهنده تأثیر پیش‌فرآیند نانوبلوری کردن در افزایش انرژی سطحی و سینتیک رشد پوشش بوده است و بدین ترتیب نمونه‌های نانوبلوری شده دارای ضخامت پوشش بیشتری در مقایسه با نمونه بدون پیش‌فرآیند نانوبلوری کردن می‌باشد.

- Letters, 63 (2009) 1807-1809.
- [19] S. Hassani, K. Raeissi, M. Azzi, D. Li, M. Golozar, J. Szpunar, Improving the corrosion and tribocorrosion resistance of Ni-Co nanocrystalline coatings in NaOH solution, *Corrosion Science*, 51 (2009) 2371-2379.
- [20] Y. Li, F. Wang, G. Liu, Grain size effect on the electrochemical corrosion behavior of surface nanocrystallized low-carbon steel, *Corrosion*, 60 (2004) 891-896.
- [21] Y.-w. HAO, D. Bo, C. ZHONG, Y.-m. JIANG, L. Jin, Effect of surface mechanical attrition treatment on corrosion behavior of 316 stainless steel, *Journal of iron and steel Research, international*, 16 (2009) 68-72.
- [22] A. Lü, Y. Zhang, Y. Li, G. Liu, Q. Zang, C. Liu, Effect of nanocrystalline and twin boundaries on corrosion behavior of 316L stainless steel using SMAT, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 19 (2006) 183-189.
- [23] A.S. Hamdy, E. El-Shenawy, T. El-Bitar, Electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of some niobium bearing stainless steels in 3.5% NaCl, *International Journal of Electrochemical Science*, 1 (2006) 171-180.
- [24] U.K. Mudali, P. Shankar, S. Ningshen, R. Dayal, H. Khatak, B. Raj, On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels, *Corrosion Science*, 44 (2002) 2183-2198.
- [25] K. Elayaperumal, P. De, J. Balachandra, Passivity of type 304 stainless steel-effect of plastic deformation, *Corrosion*, 28 (1972) 269-273.
- [26] G. Salvago, G. Fumagalli, D. Sinigaglia, The corrosion behaviour of AISI 304L stainless steel in 0.1 M HCl at room temperature—I, *Corrosion science*, 23 (1983) 507-514.
- [27] L. Wen, Y. Wang, Y. Zhou, L. Guo, J.-H. Ouy-Composition and adhesion of protective coatings on aluminum, *Surface and Coatings Technology*, 145 (2001) 146-151.
- [11] A. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, 130 (2000) 195-206.
- [12] A. Ghasemi, V. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, K. Kainer, The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 1469-1478.
- [13] X. Li, X. Liu, B.L. Luan, Corrosion and wear properties of PEO coatings formed on AM60B alloy in NaAlO<sub>2</sub> electrolytes, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 9135-9141.
- [14] H. Guo, M. An, H. Huo, S. Xu, L. Wu, Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions, *Applied surface science*, 252 (2006) 7911-7916.
- [15] X. Zhang, Z. Yao, Z. Jiang, Y. Zhang, X. Liu, Investigation of the plasma electrolytic oxidation of Ti6Al4V under single-pulse power supply, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2253-2262.
- [16] R. Mishra, R. Balasubramaniam, Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel, *Corrosion Science*, 46 (2004) 3019-3029.
- [17] L. Wang, Y. Lin, Z. Zeng, W. Liu, Q. Xue, L. Hu, J. Zhang, Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline Co coatings explained by higher grain boundary density, *Electrochimica acta*, 52 (2007) 4342-4350.
- [18] M. Zamanzad-Ghavidel, K. Raeissi, A. Saatchi, The effect of surface morphology on pitting corrosion resistance of Ni nanocrystalline coatings, *Materials*

- Applied Surface Science, 240 (2005) 388-395.
- [36] M. Laleh, F. Kargar, Effect of surface nanocrystallization on the microstructural and corrosion characteristics of AZ91D magnesium alloy, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 9150-9156.
- [37] T. Balusamy, S. Kumar, T.S. Narayanan, Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel, Corrosion Science, 52 (2010) 3826-3834.
- [38] L. Liu, Y. Li, F. Wang, Influence of grain size on the corrosion behavior of a Ni-based superalloy nanocrystalline coating in NaCl acidic solution, Electrochimica Acta, 53 (2008) 2453-2462.
- [39] K. Dai, J. Villegas, Z. Stone, L. Shaw, Finite element modeling of the surface roughness of 5052 Al alloy subjected to a surface severe plastic deformation process, Acta Materialia, 52 (2004) 5771-5782.
- [40] K. Dai, J. Villegas, L. Shaw, An analytical model of the surface roughness of an aluminum alloy treated with a surface nanocrystallization and hardening process, Scripta materialia, 52 (2005) 259-263.
- ang, Microstructure and corrosion resistance of modified 2024 Al alloy using surface mechanical attrition treatment combined with microarc oxidation process, Corrosion Science, 53 (2011) 473-480.
- [28] M. Gheyhani, H. Bagheri, H. Masiha, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam, T. Shahrabi, Effect of SMAT preprocessing on MAO fabricated nanocomposite coating, Surface Engineering, 30 (2014) 244-255.
- [29] M. Aliofkhazraei, A.S. Rouhaghdam, Fabrication of functionally gradient nanocomposite coatings by plasma electrolytic oxidation based on variable duty cycle, Applied Surface Science, 258 (2012) 2093-2097.
- [30] M. Aliofkhazraei, A.S. Rouhaghdam, T. Shahrabi, Abrasive wear behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation, Surface and Coatings Technology, 205 (2010) S41-S46.
- [31] M. Aliofkhazraei, A.S. Rouhaghdam, Wear and coating removal mechanism of alumina/titania nanocomposite layer fabricated by plasma electrolysis, Surface and Coatings Technology, 205 (2011) S57-S62.
- [32] A. Di Schino, J. Kenny, Effects of the grain size on the corrosion behavior of refined AISI 304 austenitic stainless steels, Journal of materials science letters, 21 (2002) 1631-1634.
- [33] X. Zhang, M. Shi, C. Li, N. Liu, Y. Wei, The influence of grain size on the corrosion resistance of nanocrystalline zirconium metal, Materials Science and Engineering: A, 448 (2007) 259-263.
- [34] W. Li, D. Li, Effects of dislocation on electron work function of metal surface, Materials science and technology, 18 (2002) 1057-1060.
- [35] W. Li, D. Li, Variations of work function and corrosion behaviors of deformed copper surfaces,