

مشخصه یابی و بررسی رفتار خوردگی پوشش PEO اعمال شده بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 در الکترولیت های مختلف

یاسین مهدی زاده^۱، سعید رضا اله کرم^{۲*}، رضا نادری محمودی^۳، مهدی شکوه فر^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

^۳ دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

^۴ فارغ التحصیل مقطع دکتری، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۹/۰۴

چکیده

در این پژوهش، فرایند اعمال پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 در الکترولیت های قلیایی بر پایه سدیم سیلیکات (SE)، سدیم پلی فسفات (PE) و سدیم آلومینات (AE) انجام شد. مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و ساختار فازی پوشش ها به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف سنج توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDS) و دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (XRD) بررسی شد. رفتار خوردگی پوشش ها از طریق آزمون های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید اندازه گیری شد. بررسی میکروسکوپی پوشش ها نشان داد که ضخامت پوشش تشکیل شده در الکترولیت فسفات تقریباً دو برابر پوشش های تشکیل شده در دو الکترولیت دیگر است در حالی که درصد تخلخل نسبی آن بیش از دو پوشش دیگر است. بررسی فازی پوشش ها بیانگر این بود که فاز MgO، فاز غالب پوشش های PE و AE است در حالی که فاز غالب در پوشش SE، فاز پایدار Mg_2SiO_4 است. بررسی های الکتروشیمیایی مشخص کرد که مقاومت به خوردگی پوشش تولید شده در الکترولیت سیلیکات به صورت قابل توجهی بیش از پوشش های دیگر است که می توان آن را به وجود فاز متراکم و پایدار Mg_2SiO_4 ، میزان تخلخل و ضخامت مناسب و هم چنین همگن بودن لایه داخلی پوشش نسبت داد.

کلمات کلیدی: آلیاژ منیزیم AZ31، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، رفتار خوردگی، سدیم سیلیکات، سدیم پلی فسفات، سدیم آلومینات؛

Characterization and Corrosion Behavior of PEO Coatings Formed on AZ31 Magnesium Alloy at Different Electrolytes

Y. Mehdizade ¹, S. R. Allahkaram ^{2*}, Reza Naderi Mahmoodi ³, M. Shokohfar ⁴

¹ Student of M.Sc, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

³ Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

⁴ Ph. D, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

* Corresponding Author: akaram@ut.ac.ir

Submission: 2017, 03, 03 Acceptance: 2017, 11, 25

Abstract

In this study, the process of applying plasma electrolyte oxidation (PEO) coating on AZ31 magnesium alloy was performed in different alkaline electrolytes based on sodium silicate (SE), sodium polyphosphate (PE) and sodium aluminate. The morphology, chemical composition and phase structure of coatings were investigated via scanning electron microscopy (SEM) equipped with the energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) and x-ray diffraction, respectively. The corrosion behavior of coatings was examined by polarization and electrochemical impedance spectroscopy tests in a solution containing 3.5 %wt sodium chloride. Microscopy-based investigations indicated that the thickness of the formed coating in the phosphate electrolyte was approximately two times greater than that of those formed in the other electrolytes, while the relative porosity percentage was higher than other two electrolytes. The phase investigations of the coatings implied that the MgO was the dominant phase of AE and PE coatings while the major phase of the SE coating was Mg₂SiO₄. Additionally, electrochemical investigations demonstrated that the corrosion resistance of the produced coating in the silicate electrolyte was dramatically higher than other coatings which could be attributed to the presence of the dense and stable Mg₂SiO₄ phase as well as its relatively low porosity.

Keywords: AZ31 Magnesium alloy, plasma electrolytic oxidation (PEO), corrosion behavior, sodium silicate, sodium polyphosphate, sodium aluminate;

۱- مقدمه

منیزیم و آلیاژهای آن با داشتن خواص ویژه ای از قبیل چگالی کم (۱/۷ گرم بر سانتیمتر مکعب)، استحکام ویژه بالا، ظرفیت میرایی^۱ فوق العاده و قابلیت حفاظت در برابر امواج الکترومغناطیس^۲ خوب، پتانسیل بالایی در کاربردهای مهندسی نظیر صنایع هوافضا، اتومبیل و الکترونیک دارند. در عین حال به علت فعالیت شیمیایی بالا و پتانسیل الکتروشیمیایی بسیار منفی خواص خوردگی ضعیفی ارائه می دهند؛ به همین دلیل کاربرد آلیاژهای منیزیم محدود شده است [۱ و ۲].

عملیات سطحی مختلفی برای بهبود خواص خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن تاکنون انجام شده است که پوشش های تبدیلی [۳]، آبکاری الکتریکی [۴]، آندایزینگ [۵]، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی [۶]، پوشش های پلیمری [۷] و فرایندهای فاز بخار [۸] از این جمله اند. فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) به عنوان یک روش نسبتاً جدید و مقرون به صرفه برای اصلاح سطح فلزات ولو (آلومینیوم، تیتانیوم و منیزیم) در الکترولیت های قلیایی سازگار با محیط زیست شناخته شده است و با تولید پوشش سرامیکی چگال، سخت و چسبنده به زیر لایه، مقاومت به خوردگی و سایشی را افزایش می دهد [۹].

برای بهبود کیفیت پوشش تشکیل شده بر روی آلیاژهای منیزیم، آگاهی از مکانیزم و پارامترهای مؤثر بر فرایند PEO ضروری است [۱۰]. به همین سبب تحقیقات بسیاری بر روی مکانیزم جرقه زنی و رشد پوشش و نیز پارامترهای اثرگذار بر کیفیت پوشش از جمله ترکیب الکترولیت، پارامترهای الکتریکی دستگاهی و زمان پوشش دهی انجام گرفته است [۱۱ - ۱۴]. قاسمی^۳ و همکارانش [۱۵] با بررسی اثر آنیون های SiO_3^{2-} ، PO_4^{3-} و AlO_2^- روی خواص خوردگی پوشش PEO اعمال شده بر آلیاژ منیزیم AM50 مشاهده کردند که آنیون های مذکور روی مشخصات پوشش از جمله ضخامت، ترکیب شیمیایی و ساختار پوشش اثرگذار است و پوشش تشکیل شده در الکترولیت حاوی SiO_3^{2-} ، به دلیل ضخامت، تعداد کم تخلخل های باز و مقاومت لایه سدی بهینه، خواص خوردگی مطلوب تری نسبت به دو الکترولیت دیگر از خود نشان می دهد. رحمان^۴ و همکارانش [۱۶] نیز اثر سه افزودنی فسفات، سیلیکات و آلومینات به الکترولیت حاوی NaOH و Na_2SiF_6 را بر روی ساختار و مشخصات تریبولوژیکی پوشش ارزیابی نمودند، نتایج این بررسی حاکی از آن بود که پوشش تشکیل شده در الکترولیت حاوی افزودنی آلومینات دارای خواص سختی و تریبولوژیک بهتری است. با این وجود تاکنون بررسی هم زمانی روی اثر الکترولیت بر مشخصات فرایند، کیفیت و رفتار خوردگی پوشش حاصل از اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 انجام نشده است.

در این پژوهش، مشخصه یابی و بررسی رفتار خوردگی پوشش های اکسیدی PEO ایجاد شده از طریق روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 در سه الکترولیت مختلف سدیم پلی فسفات، سدیم سیلیکات و سدیم آلومینات انجام شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱ - آماده سازی نمونه و اعمال پوشش

پوشش اکسیدی پلاسمایی بر روی نمونه هایی از جنس آلیاژ منیزیم AZ31 با ترکیب شیمیایی گزارش شده در جدول ۱ و در ابعاد $5 \times 26 \times 26$ میلی متر اعمال شد. قبل از فرایند پوشش دهی برای مسطح شدن و حذف آلودگی های سطحی، همه نمونه ها ابتدا توسط کاغذ سنباده های SiC شماره ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ پولیش شده و سپس عملیات چربی گیری در استون با استفاده از دستگاه اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه صورت گرفت و نهایتاً نمونه ها توسط آب مقطر شسته شده و با هوای گرم خشک شدند.

فرایند پوشش دهی توسط منبع تغذیه پالسی جریان ثابت با پالس های مربعی و نسبت پیک های آندی و کاتدی $1 = \frac{I_A}{I_C}$ به مدت ۵ دقیقه انجام شد. در این پژوهش از سه نوع الکترولیت استفاده شد که ترکیب دقیق آن به همراه پارامترهای پوشش دهی در جدول ۲ ارائه شده است. سل فرایند از محفظه ای شفاف به حجم ۲ لیتر تشکیل شد که داخل آن از سه طرف صفحات کاتدی از جنس فولاد زنگ نزن قرار داشت. الکترولیت توسط دو شیر ورودی و خروجی تعبیه شده بر روی محفظه به سیستم مبدل حرارتی مسی منتقل می شد. در طول فرایند PEO نمونه ها به کمک نگه دارنده ای از جنس فولاد زنگ نزن باروکش عایق درون الکترولیت غوطه ور بودند. دمای الکترولیت به کمک سیستم مبدل حرارتی روی ۲۳ درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته شد. اخلاف پتانسیل بین آند و کاتد به صورت لحظه ای توسط یک مولتی متر مجهز به ثبت کننده داده مدل Ziegler RM-232 ثبت می شد.

۲-۲ - مشخصه یابی پوشش

ضخامت، ترکیب شیمیایی، ساختار سطح مقطع پوشش و هم چنین مورفولوژی سطح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Cam Scan-MV2300 مجهز به طیف سنج تفکیک انرژی (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل هدایت پایین پوشش های سرامیکی PEO، برای دستیابی به تصاویری با وضوح مطلوب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی قبل از قرار دادن نمونه ها در محفظه ی خلأ میکروسکوپ، سطح نمونه ها توسط یک لایه نازک از طلا پوشانده شد. تخلخل سنجی و ضخامت سنجی پوشش بر اساس حداقل ۳ میکرو گراف های

۳- نتایج و بحث

۳-۱- منحنی ولتاژ- زمان فرایند PEO

شکل ۱، منحنی ولتاژ- زمان فرایند PEO در الکترولیت های پایه سیلیکات، فسفات و آلومینات برای ۳۰۰ ثانیه را نشان می دهد. نمونه ها در چگالی جریان ثابت که شامل دو بخش چگالی جریان یونی و الکتریکی است، پوشش داده شدند [۱۷]. این منحنی ها برای همه نمونه ها سه مرحله را نشان می دهند. در مرحله اول، انحلال فلز در اثر اعمال ولتاژ با تشکیل لایه نازک اکسید و در ادامه با آزاد شدن گاز اکسیژن ناشی از فرایند آندایز معمولی همراه است. در این مرحله، بخش یونی چگالی جریان غالب است و در نتیجه مقادیر ولتاژ به دلیل افزایش مقاومت یونی ناشی از نرخ رشد فیلم اکسیدی افزایش می یابد [۱۷]. در مرحله دوم، پس از رسیدن ولتاژ به یک مقدار بحرانی (ولتاژ شکست دی الکتریک) نرخ رشد ولتاژ کاهش پیدا می کند و تارسیدن به یک ولتاژ پایداری ادامه دارد، که می تواند به هر دو بخش یونی و الکتریکی چگالی جریان نسبت داده شود [۱۸]. این مرحله با جرقه های ریز آبی یا سفیدرنگ شروع می شود و سپس میکرو جرقه های زرد رنگ ناشی از میکرو دشارژها اتفاق می افتد. در طول مرحله سوم، پس از رسیدن به ولتاژ پایداری، اندازه میکرو جرقه ها بزرگ تر، طول عمر میکرو جرقه ها بیشتر و تعداد جرقه ها کم تر می شود. ولتاژ شکست دی الکتریک و ولتاژ پایداری وابستگی شدیدی به ترکیب و هدایت یونی الکترولیت دارند [۱۹]. ولتاژ شکست برای نمونه های SE، AE و PE به ترتیب ۱۸۰، ۱۸۵ و ۲۲۰ ولت و ولتاژ پایداری به ترتیب ۲۸۰، ۳۱۵ و ۳۶۰ ولت است. رابطه بین ولتاژ شکست و هدایت یونی الکترولیت از طریق مدل تئوریک پیشنهاد شده در رابطه ۱ توسط ایکونوسیف^۱ [۲۰] بیان می شود:

$$V_{BD} = a_B + b_B \log \left(\frac{1}{k} \right) \quad (1)$$

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ منیزیم AZ31 (درصد وزنی)

نام عنصر	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ca	Fe	Ni	Mg
حداکثر	۳/۵	۱/۳	-	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۴	۰/۰۰۵	۰/۱۰	Bal.
حداقل	۲/۵	۰/۷	۰/۲۰						

جدول ۲- ترکیب الکترولیت و پارامترهای فرایند پوشش دهی

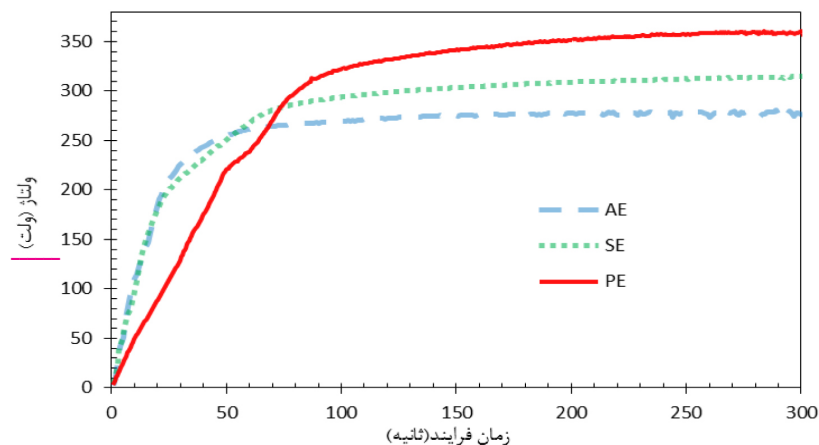
کد نمونه	ترکیب الکترولیت (g/L)	چگالی جریان ($\frac{A}{cm^2}$)	$\left(\frac{t_+}{t_-} \right)$	فرکانس (Hz)
PE	$10 Na(PO_3)_n + 4 KOH$	۰/۲	$\frac{55}{15}$	۱۰۰۰
SE	$10 Na_2SiO_3 + 4 KOH$			
AE	$10 NaAlO_2 + 4 KOH$			

SEM از هر نمونه و با کمک نرم افزار آنالیز تصویر MIP و Processing Lab Image انجام شد.

از دستگاه پراش سنج پرتوایکس مدل Philips Xpert با پرتوهای تابشی K_{α} ساطع شده از آند مسی با طول موج $1/540$ انگسترم، طول گام $0/02$ بر ثانیه و در گستره زوایای (2θ) ۱۰ تا ۱۰۰ برای تعیین فازهای تشکیل شده در پوشش استفاده شد. به علت ضخامت کم پوشش و همچنین تداخل بالای آن، پوشش ها پودر شده و سپس از آن ها آزمون پراش پرتوایکس گرفته شد.

۳-۲- رفتار خوردگی

رفتار خوردگی پوشش های تشکیل شده در الکترولیت های مختلف با استفاده از روش های طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل توسط دستگاه پتانسیواستات Solartron 1260 مورد بررسی قرار گرفت. در این سیستم سه الکترودی از الکترود کالومل (Hg/Hg_2Cl_2) به عنوان الکترود مرجع و از الکترود گرافیت به عنوان الکترود کمکی استفاده گردید و نمونه ها به عنوان الکترود کاری قرار گرفتند. بررسی رفتار خوردگی پس از غوطه وری سطح تماس یک سانتی متر مربع به مدت ۶۰ دقیقه در محلول $3/5\%$ سدیم کلرید در دمای محیط انجام شد تا پتانسیل مدار باز پوشش به پایداری برسد. آزمایش های پلاریزاسیون با نرخ روبش $1 \frac{mV}{s}$ در محدوده پتانسیل $-0/4$ تا $+1$ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز صورت گرفت. از نمونه های پوشش داده شده در الکترولیت های سه گانه، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای تعیین مقاومت پوشش های تشکیل شده در محدوده فرکانس $10 mHz$ تا $100 kHz$ و در دامنه پتانسیل $\pm 5 mV$ نسبت به پتانسیل مدار باز به عمل آمد. داده های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی توسط نرم افزار ZSimpWin تجزیه و تحلیل شدند.



شکل ۱- منحنی ولتاژ - زمان فرایند پوشش دهی در سه الکترولیت AE، SE، PE

که U_p ولتاژ پالس، I_p جریان پالس و t_{on} طول عمر پالس است. بر اساس این رابطه با افزایش ولتاژ انرژی جرقه ها بیشتر می شود؛ بنابراین مشخصات مورفولوژیکی و نرخ رشد پوشش متأثر از ولتاژ و مشخصات میکرو دشارژ است [۲۴]. این در حالی است که ولتاژ شکست و سایر مشخصات الکتریکی فرایند به ترکیب الکترولیت وابسته است.

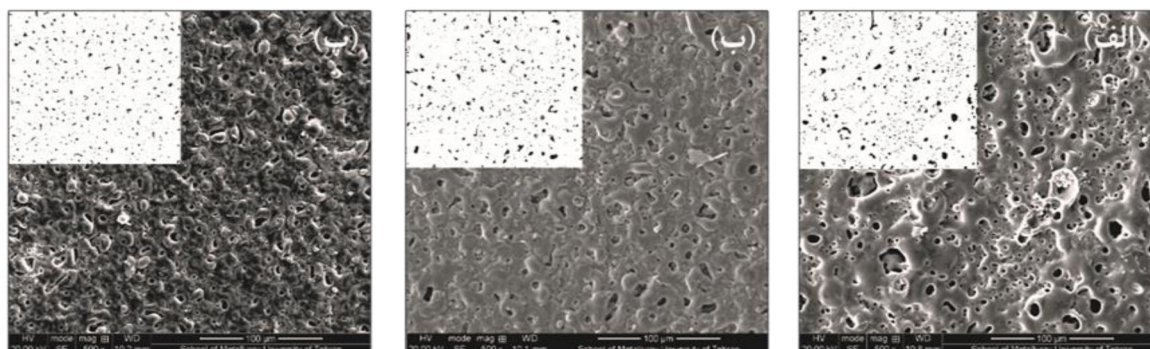
در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی تهیه شده توسط حالت الکترون برگشتی و نقشه توزیع عناصر در سطح مقطع نمونه ها نمایش داده شده است. در این پژوهش چگالی جریان و زمان پوشش دهی مقادیر ثابتی داشتند، بایستی ضخامت پوشش ها تقریباً برابر می شدند ولی ولتاژ پوشش دهی با توجه به نوع الکترولیت تغییر می کند. از آنجایی که ولتاژ کاری و در نتیجه انرژی پالس در الکترولیت PE بسیار بیشتر از دو الکترولیت دیگر است، انتظار می رود که نرخ پوشش دهی نیز در آن بیشتر باشد که این حقیقت در شکل ۳ و نتایج خلاصه شده در جدول ۴ قابل رؤیت است. در محاسبات نرخ رشد پوشش، زمان رسیدن به ولتاژ شکست به عنوان شروع مرحله رشد پوشش در نظر گرفته شده است. در نقشه توزیع عنصری نمونه PE وجود حفرات بزرگ ناشی از جرقه های درشت PEO که از سطح تا نزدیک فصل مشترک پوشش و زیر لایه رسیده اند به وضوح قابل مشاهده است. برای نمونه SE، نقشه توزیع عنصری وجود تعدادی حفره در قسمت میانی پوشش که در تصویر مقطع نیز دیده می شود، را تایید می کند. نقشه توزیع عنصری نمونه AE علی رغم یکنواختی در رشد، نمایانگر ناپیوستگی در قسمت داخلی پوشش است. همان طور که در نقشه توزیع عنصری Al برای نمونه AE دیده می شود، فقط در سطح پوشش شاهد تشکیل ترکیبات پایدارتر و با فشردگی مناسب آنیون های آلومینات با کاتیون های فلزی زیر لایه هستیم در حالی که در لایه داخلی پوشش فقط ترکیبات ناپایدار اکسید منیزیم که فشردگی و پیوستگی نسبتاً پایینی دارد، دیده می شوند.

در این رابطه V_{BD} ولتاژ شکست، a_B یک ثابت معین برای فلز، b_B یک ثابت معین برای الکترولیت و k هدایت یونی الکترولیت است. با توجه به رابطه معکوس بین ولتاژ شکست و هدایت یونی الکترولیت، می توان گفت که کاهش هدایت یونی الکترولیت ها به ترتیب از SE، AE و PE باعث افزایش ولتاژ شکست پوشش های متناظرشان شده است. در این تحقیق هدایت سنجی الکترولیت ها نیز صورت گرفت ولی به علت محدودیت دامنه اندازه گیری دستگاه، فقط هدایت هدایت الکترولیت PE قابل اندازه گیری بود. سایر الکترولیت ها هدایت بیشتری نسبت به الکترولیت PE داشتند که با رابطه فوق مطابقت داشت.

۳-۲- مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش

در شکل ۲، مورفولوژی سطح و آنالیز تصویری تخلخل پوشش ها نشان داده شده است. در هر سه پوشش، تخلخل های سطحی همراه با میکرو ترک های سطحی قابل مشاهده است. حفرات موجود در سطح به دلیل خروج گاز اکسیژن ناشی از فرایند الکترولیز و مذاب اکسید حاصل از دما و فشار موضعی پلاسما و و میکرو ترک های در اثر تنش های حرارتی ناشی از سرد شدن مذاب اکسید به وجود می آیند [۲۱]. محققان معتقدند زمان پوشش دهی و چگالی جریان اعمالی کیفیت پوشش را تعیین می کنند [۲۲ و ۲۳]، اما نتایج آنالیز تصویری تخلخل های گزارش شده در جدول ۳ نشان می دهد که در زمان پوشش دهی و چگالی جریان برابر و در الکترولیت های معرفی شده در جدول ۲ با افزایش ولتاژ پایداری و شکست فرایند پوشش دهی، درصد تخلخل و قطر حفرات افزایش می یابد. با توجه به رابطه ۲ ارتباط بین ولتاژ و انرژی هر پالس میکرو جرقه (E_p) به دست می آید:

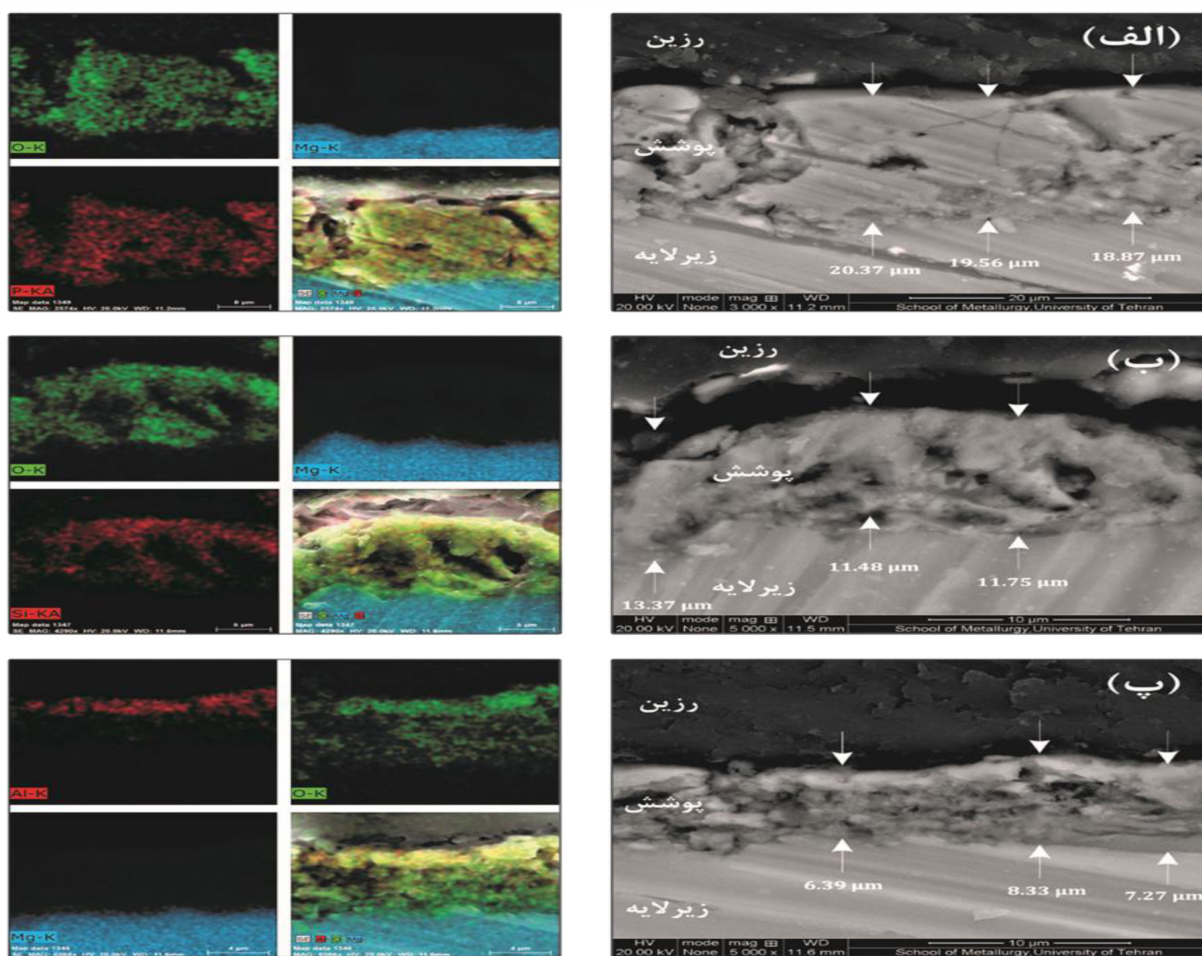
$$E_p = \int_0^{t_{on}} U_p \cdot I_p \, dt \quad (2)$$



شکل ۲ - مورفولوژی سطح و آنالیز تصویری تخلخل: الف (PE، ب) SE و ج) AE

جدول ۳ - خلاصه میانگین قطر حفرات و درصد تخلخل برای الکترولیت های مختلف

کد نمونه	میانگین قطر حفرات $\pm 0.1 \mu m$	میزان تخلخل $\pm 0.2 \%$
PE	۱/۵	۵/۷
SE	۱/۳	۴/۳
AE	۰/۷	۳/۶



شکل ۳ - تصاویر سطح مقطع و نقشه توزیع عنصری، الف) PE، ب) SE، ج) AE

۳-۳- ترکیب فازي پوشش

شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های SE، PE و AE را نشان می دهد. ترکیب فازي به همراه ضخامت و میزان تخلخل پوشش از جمله پارامترهای مؤثر بر روی عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش های PEO می باشند [۲۵ و ۲۶]. فازهای Mg و MgO در الگوی پراش هر سه نمونه مشاهده می شوند. وجود پیک Mg الگوی پراش نمونه ها، ناشی از براده های جدا شده از زیر لایه به هنگام تراش پوشش است. علاوه بر فاز MgO، فازهای $Mg_2P_2O_7$ ، Mg_2SiO_4 و $MgAl_2O_4$ نیز با توجه به نوع الکترولیت در الگوی پراش پوشش ها شناسایی شدند. فاز MgO در نمونه های PE و AE غالب تر است، در حالی که در نمونه SE فاز Mg_2SiO_4 فاز غالب است.

در اثر الکترولیز پلاسماي الکترولیت در ولتاژهای بالا، اجزای الکترولیت ها مثل Na_2SiO_3 ، $Na(PO_3)_n$ و $NaAlO_2$ یونیزه شده و آنیون های SiO_3^{2-} ، PO_3^{3-} و OH^- را تولید می کنند و در زیر لایه نیز از طریق کانال های دشارژ، کاتیون های Mg^{2+} از اتم های زیر لایه تولید می شوند. به خاطر میدان الکتریکی قوی ناشی از پلاسما کاتیون Mg^{2+} به سمت خارج و آنیون ها مذکور نیز به سمت داخل در مسیر کانال های دشارژ حرکت می کنند تا با انجام واکنش های شیمیایی زیر

پوشش را تشکیل دهند:

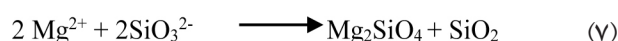
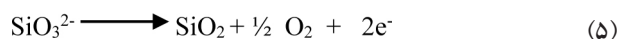
واکنش انحلال آندی منیزیم:



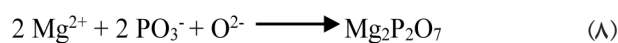
واکنش تشکیل MgO در اثر دی هیدراسیون دما بالای پلاسما در $[Mg(OH)_2]$:



واکنش های تشکیل فاز اسپینل فروستریت (Mg_2SiO_4) در دمای بالای پلاسما [۲۸ و ۲۹] و واکنش شیمیایی تشکیل فاز Mg_2SiO_4 در الکترولیت SE [۳۰]:

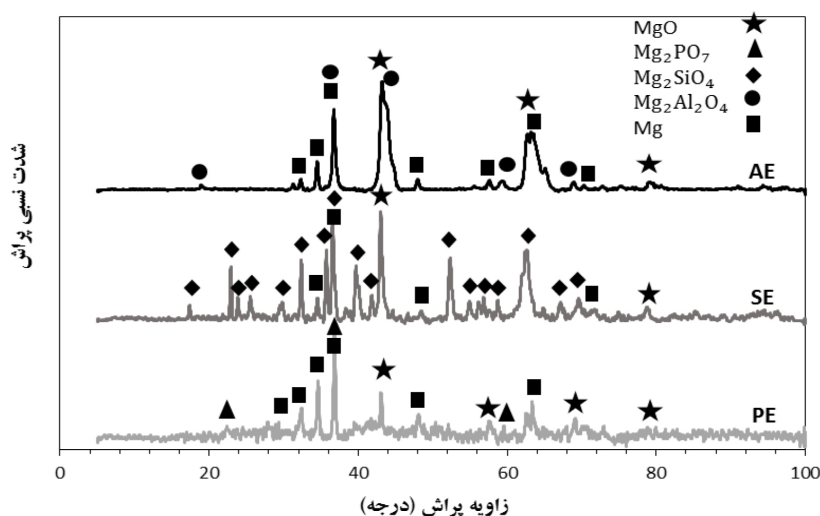


واکنش تشکیل فاز $Mg_2P_2O_7$ در الکترولیت PE:



جدول ۴ - میانگین ضخامت پوشش برای پوشش های تولید شده در سه الکترولیت مختلف

کد نمونه	میانگین ضخامت پوشش $(\mu m) \pm 1$	نرخ رشد پوشش $(\mu m/min)$
PE	۱۹/۶	۴/۹
SE	۱۲/۲	۲/۶
AE	۷/۳	۱/۶

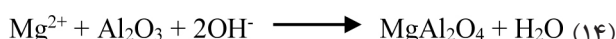
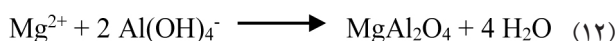
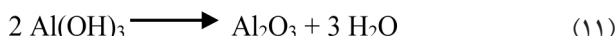
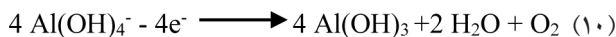


شکل ۴ - الگوی پراش اشعه ایکس پوشش های SE و AE و PE.

از استاندارد ASTM G3 و به روش پلاریزاسیون تافلی از روی منحنی های پلاریزاسیون استخراج شد. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون (R_p) نیز توسط رابطه استرن - گری [۳۱] محاسبه و در جدول ۵ ارائه شد. با توجه به داده های جدول ۵ مقاومت به خوردگی پوشش های SE، AE و PE نسبت به نمونه شاهد (AZ31) به ترتیب ۱۰، ۴۳۸ و ۳۲ برابر افزایش یافته است. ضخامت و میزان تخلخل دو عامل اصلی مؤثر بر مقاومت به خوردگی پوشش ها هستند [۳۲]. پوشش AE، علی رغم میزان تخلخل سطحی پایین، مقاومت به خوردگی پایینی دارد. همان طور که از تصویر میکروسکوپی و نقشه توزیع عناصر مشهود است، لایه اکسید منیزیم داخلی به خاطر نسبت پیلینگ - بدورث (۰/۸۱) پایین نمی تواند مقاومت به خوردگی بالایی ارائه دهد و همچنین لایه داخلی پوشش به لحاظ پیوستگی کیفیت نامطلوبی دارد. علی رغم ضخامت بالاتر پوشش PE نسبت به سایر نمونه ها، میزان تخلخل سطحی بالا و قطر حفرات بزرگ سبب ایجاد مسیرهای نفوذ الکترولیت خورنده به سطح فلز زیر لایه می شود؛ به همین مقاومت به خوردگی نمونه PE نسبت به نمونه SE کمتر است. نمونه SE به دلیل میزان تخلخل نسبتاً کم، ضخامت متوسط و به ویژه غالب بودن فاز پایدار فروستریت در مقایسه با فاز ناپایدار MgO، مقاومت به خوردگی بالاتری ارائه می دهد [۳۳ - ۱۵].

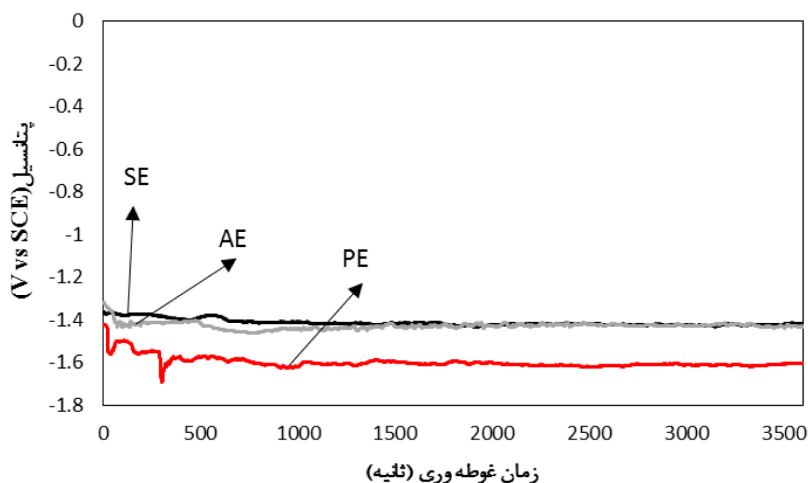
شکل ۷ منحنی های نایکوئیست و شکل ۸ طیف بُد^۱ نمونه های PE، SE، AE و AZ31 نشان می دهد. مدول امپدانس حاصل از طیف های بُد در فرکانس پایین که معادل با شرایط آزمون DC (پلاریزاسیون) است، نشان می دهد که نمونه SE با مقاومت پلاریزاسیون $18 \text{ k } \Omega \cdot \text{cm}^2$ در مقایسه با نمونه های AE، SE و AZ31 با مقاومت پلاریزاسیون های ۹/۱، ۲/۴ و $0/9 \text{ k } \Omega \cdot \text{cm}^2$ بهترین رفتار خوردگی را ارائه می دهد که با نتایج حاصل از منحنی های پلاریزاسیون نیز انطباق مناسبی دارد.

واکنش های تشکیل فاز MgAl_2O_4 در الکترولیت AE [۲]:

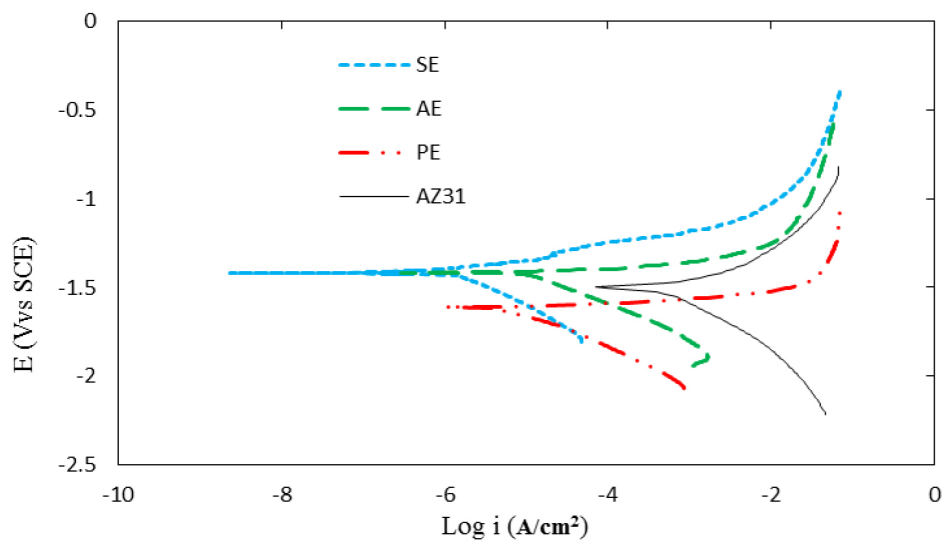


۳-۴ - بررسی رفتار خوردگی

رفتار خوردگی پوشش ها توسط روش های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی نسبت به پتانسیل مدار باز پس از یک ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۵، نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز با گذشت زمان را نشان می دهد، انتخاب زمان یک ساعت غوطه وری برای نمونه ها جهت اطمینان از رسیدن پوشش ها به شرایط پایدار الکتروشیمیایی بوده است. شکل ۶ منحنی های پلاریزاسیون نمونه های پوشش داده شده در الکترولیت های مختلف را نشان می دهد. تشابه ظاهری منحنی نمونه های پوشش داده شده را می توان به ماهیت اکسیدی پوشش ها مربوط دانست؛ اما تفاوت در پارامترهای آزمون از قبیل چگالی جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب های تافل کاتدی (β_c) و آنودی (β_a) را می توان به اختلاف در مورفولوژی سطحی و ترکیبات فازی پوشش ها نسبت داد. این پارامترها با استفاده



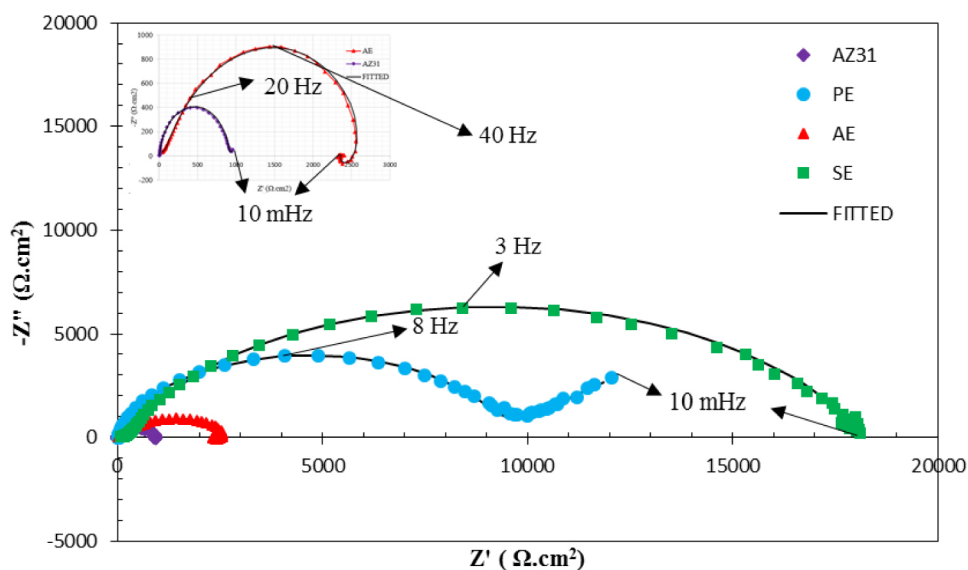
شکل ۵ - تغییرات پتانسیل مدار باز با گذشت زمان برای نمونه های پوشش داده شده به روش PEO.



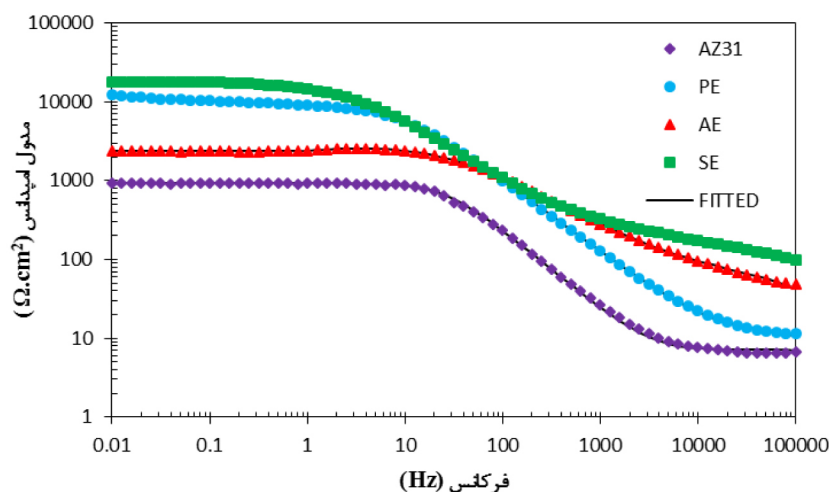
شکل ۶ - منحنی های پلاریزاسیون نمونه SE، AE و PE.

جدول ۵- داده های به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون

کد نمونه	چگالی جریان خوردگی $(A/cm^2) \pm 1 \times 10^{-6}$	پتانسیل خوردگی (V)	شیب تافل کاتدی (V/dec)	شیب تافل آنودی (V/dec)	مقاومت پلاریزاسیون ($k\Omega.cm^2$)
PE	$9/8 \times 10^{-6}$	-۱/۶۳	-۰/۱۴	۰/۰۵	۳/۲
SE	$۱/۱ \times 10^{-6}$	-۱/۴۱	-۰/۱۹	۰/۰۷	۴۳/۸
AE	$۲/۷ \times 10^{-5}$	-۱/۴۲	-۰/۱۷	۰/۰۲	۱
AZ31	$۴/۴۵ \times 10^{-4}$	-۱/۵۲	-۰/۲۳	۰/۱۲	۰/۳



شکل ۷ - منحنی های نایکوئیست نمونه های AE، SE، PE و AZ31.



شکل ۸- نمودار بد آزمایش شده و معادل سازی شده برای نمونه های AE، SE، PE و AZ31.

ناهمگنی سطح، نتایج به دست آمده از معادل سازی طیف ها با مدار معادل الکتریکی دقیق تر شود. مقادیر ظرفیت عنصر فاز ثابت در جدول ۶ از طریق رابطه ۱۶ محاسبه شده است [۳۶]:

$$C_{CPE,i} = (Y_{0,i} \cdot R_i^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (16)$$

که $Y_{0,i}$ ثابت ادمیتانس، R_i مقاومت موازی با عنصر فاز ثابت i و n فاکتور ناهمگنی است. مقدار n در محدوده ۰ و ۱ است و به ترتیب این نکته را می رسانند که CPE مقاومت ($n=0$) و خازن ($n=1$) مطلق است.

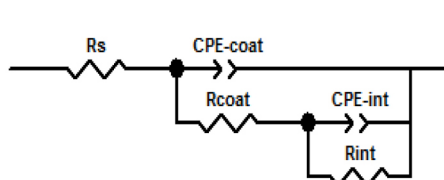
نتایج حاصل از معادل سازی طیف های امپدانس نمونه ها با مدارهای الکتریکی معادل ارائه شده در شکل ۹، در جدول ۶ گزارش شده است. مقادیر R_{coat} و R_{int} پوشش ها این حقیقت را تأیید می کند که لایه متخلخل پوشش مقاومت قابل ملاحظه ای در برابر خوردگی فراهم نمی آورد و مقاومت کلی پوشش به صورت عمده مربوط به لایه فشرده داخلی است. مقاومت لایه متخلخل پوشش (R_{coat}) برای نمونه PE کمترین و برای نمونه AE بیشترین مقدار را نشان می دهد؛ بنابراین مقاومت R_{coat} رابطه معکوسی با میزان تخلخل پوشش دارد. برای پوشش SE، $1/3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ و نسبت به سایر نمونه ها مقدار بیشتری است که می تواند به علت وجود فاز پایدار فروستریت در ساختار پوشش باشد. در حالی است که R_{int} برای نمونه AE، $2/3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ است. همان طور که از تصویر مقطع این پوشش و نقشه توزیع عنصری آن مشخص است، این مقاومت اندک می تواند به علت ناهمگن و غیر چسبیده بودن فصل مشترک لایه متخلخل و لایه فشرده باشد. $C_{CPE-int}$ برای تمام نمونه ها بیشتر از $C_{CPE-coat}$ است که به خاطر ضخامت کمتر لایه فشرده داخلی می باشد.

منحنی نایکوئیست و طیف بُد نمونه AZ31 بیانگر این نکته است که مدار معادل با آن (شکل ۹- الف) دارای یک ثابت زمانی مربوط به فصل مشترک الکترولیت / زیر لایه است. برای نمونه SE طیف های امپدانس دو ثابت زمانی را نشان می دهند که به خاطر ساختار دولایه پوشش است؛ بنابراین مدار الکتریکی معادل با آن (شکل ۹- ب) نیز دارای دو ثابت زمانی (RC) است. ثابت زمانی فرکانس پایین مربوط به لایه فشرده داخلی و ثابت زمانی فرکانس بالا مربوط به پوشش PEO است [۳۴]. در فرکانس های پایین منحنی نایکوئیست نمونه AE، یک حلقه القایی^۱ منفی دیده می شود که منطبق با یک عنصر القاگر (L) و یک مقاومت القایی (R_L) در مدار معادل شکل ۹- پ است. این حلقه القایی می تواند به واکنش های انحلال فلزی و تشکیل محصول خوردگی $Mg(OH)_2$ و سپس جذب گونه های یونی الکترولیت نسبت داده شود. این فرایندها منجر به خوردگی موضعی از نوع حفره ای روی سطح می شوند [۳۵]. طیف امپدانس نمونه PE با مدار معادل شکل ۹- ت به خوبی منطبق می شود. منحنی نایکوئیست و بُد این نمونه نشان می دهد که علاوه بر دو ثابت زمانی موجود برای نمونه SE، یک عنصر واربرگ نیز موجود است. وجود عنصر واربرگ در طیف امپدانس بیانگر این واقعیت است که فرایند کنترل نفوذی در پوشش رخ می دهد. از آنجایی که نرخ خوردگی در پوشش PE بالا است، به منظور پایداری نرخ انحلال زیر لایه، نفوذ سریع الکترولیت مهاجم به فصل مشترک پوشش متخلخل / زیر لایه نیاز است که این شرایط را کنترل نفوذی فرایند خوردگی می گویند [۱۵].

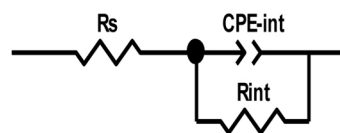
در مدارهای معادل شکل ۹ به جای استفاده از خازن مطلق، عنصر فاز ثابت (CPE) استفاده شده است تا با در نظر گرفتن فاکتور

جدول ۶ - نتایج معادل سازی طیف امپدانس نمونه های پوشش داده شده در الکترولیت های مختلف با مدارهای معادل

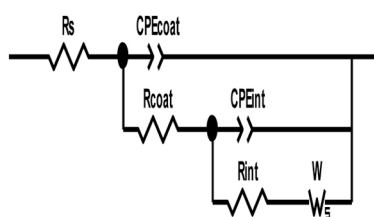
R_s ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{coat}			R_{coat} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{int}			R_{int} ($k\Omega.cm^2$)	W (Y_0)	R_L ($k\Omega.cm^2$)	L (H)	کد نمونه
	n_{coat}	Y_{coat} ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	$C_{CPE-coat}$ ($\mu F.cm^{-2}$)		n_{int}	Y_{0-int} ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	$C_{CPE-int}$ ($\mu F.cm^{-2}$)					
۰/۰۳	۰/۶۵	$4/1 \times 10^{-7}$	۰/۶۱	۰/۱۲	۰/۸۹	$3/3 \times 10^{-6}$	۲/۱	۹/۴	1×10^{-3}	-	-	PE
۰/۰۳	۰/۷	$1/3 \times 10^{-6}$	۰/۰۵	۰/۳۱	۰/۷۰	$7/2 \times 10^{-5}$	۳/۳	۲/۳	-	۰/۶	۳۷/۰۶	AE
۰/۰۳	۰/۸۲	$4/4 \times 10^{-6}$	۱/۱	۰/۵	۰/۷۱	$8/4 \times 10^{-6}$	۳/۹	۱۸/۳	-	-	-	SE
۰/۰۳	-	-	-	-	۰/۹۶	$8/7 \times 10^{-6}$	۷/۱	۰/۹	-	-	-	AZ31



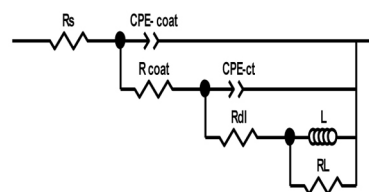
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

شکل ۹ - مدار معادل الکتریکی با طیف امپدانس نمونه های الف) AZ31، ب) SE، پ) AE و ت) PE.

نتیجه گیری

در این پژوهش، مشخصه یابی و رفتار خوردگی پوشش تولید شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در الکترولیت های پایه فسفاتی، سیلیکاتی و آلومیناتی بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 ارزیابی شد و نتایج زیر حاصل گردید:

۱- ولتاژ جرقه زنی و پایداری فرایند PEO و در نتیجه آن مشخصات جرقه تحت تأثیر نوع الکترولیت تغییر می کند. با افزایش ولتاژ جرقه زنی و پایداری، در اثر تشدید انرژی پالس های جرقه به ترتیب از الکترولیت AE به SE و سپس PE ضخامت پوشش و میزان تخلخل افزایش می یابد.

۲- فاز غالب در پوشش های PE و MgO، AE و در نمونه SE، فروستریت (Mg_2SiO_4) است.

۳- نتایج حاصل از معادل سازی طیف های امپدانس با مدارهای معادل مناسب نشان می دهد که در هر سه پوشش، سهم عمده ای از مقاومت به خوردگی پوشش مربوط به لایه فشرده داخلی است که با ایجاد لایه سدی در برابر الکترولیت خورنده منجر به افزایش مقاومت به خوردگی پوشش می شود.

۴- نمونه SE به دلیل داشتن پوششی نسبتاً ضخیم، با ساختار متراکم و حاوی فاز پایدار در برابر خوردگی (Mg_2SiO_4)، مقاومت به خوردگی بالاتری دارد.

مراجع

- [1] L. Yu, J. Cao, and Y. Cheng, "An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate-hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 276, 2015, pp. 266-278.
- [2] H.N. Vatan, R. Ebrahimi-kahrizsangi, and M. Kasiri-asgarani, "Structural, tribological and electrochemical behavior of SiC nanocomposite oxide coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) on AZ31 magnesium alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 683, 2016, pp. 241-255.
- [3] A.S. Hamdy, "Alkaline-based surface modification prior to ceramic-based cerate conversion coatings for magnesium AZ91D," *Electrochemical and solid-state letters*, Vol. 10, 2007, pp. C21-C25.
- [4] I. Saeki, T. Seguchi, Y. Kourakata, and Y. Hayashi, "Ni electroplating on AZ91D Mg alloy using alkaline citric acid bath," *Electrochimica Acta*, Vol. 114, 2013, pp. 827-831.
- [5] H.-Y. Hsiao, H.-C. Tsung, and W.-T. Tsai, "Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicate-containing electrolytes," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 199, 2005, pp. 127-134.
- [6] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, and G. Thompson, "Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, 2009, pp. 2207-2220.
- [7] R.-G. Hu, S. Zhang, J.-F. Bu, C.-J. Lin, and G.-L. Song, "Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 73, pp. 129-141, 2012.
- [8] G. Garcés, M. Cristina, M. Torralba, and P. Adeva, "Texture of magnesium alloy films growth by physical vapour deposition (PVD)," *Journal of alloys and compounds*, Vol. 309, 2000, pp. 229-238.
- [9] R. Hussein, X. Nie, and D. Northwood, "The application of plasma electrolytic oxidation (PEO) to the production of corrosion resistant coatings on magnesium alloys: a review," *Corrosion and Materials*, Vol. 38, 2013, pp. 55-65.
- [10] A. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. Dowey, "Plasma electrolysis for surface engineering," *Surface and coatings technology*, Vol. 122, 1999, pp. 73-93.
- [11] A. Bai and Z. J. Chen, "Effect of electrolyte additives on anti-corrosion ability of micro-arc oxide coatings formed on magnesium alloy AZ91D," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, 2009, pp. 1956-1963.
- [12] R. F. Zhang, D. Y. Shan, R. S. Chen, and E. H. Han, "Effects of electric parameters on properties of anodic coatings formed on magnesium alloys," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 107, 2008, pp. 356-363.
- [13] T. Mi, B. Jiang, Z. Liu, and L. Fan, "Plasma formation mechanism of microarc oxidation," *Electrochimica Acta*, Vol. 123, 2014 pp. 369-377.
- [14] R. O. Hussein, X. Nie, and D. O. Northwood, "An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing," *Electrochimica Acta*, Vol. 112, 2013, pp. 111-119.
- [15] A. Ghasemi, V. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, and K. Kainer, "The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, 2010, pp. 1469-1478.
- [16] Z. U. Rehman, B.-H. Ahn, Y. S. Jeong, J.-I. Song, and B.-H. Koo, "The Influence of Various Additives on the Properties of PEO Coatings Formed on AZ31 Mg Alloy," *Surface Review and Letters*, Vol. 23, 2016,

- p. 1650006.
- [17] A. Bahramian, K. Raeissi, and A. Hakimizad, "An investigation of the characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ PEO nanocomposite coating," *Applied Surface Science*, Vol. 351, 2015, pp. 13-26.
 - [18] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, A. Bose, V. Muthupandi, N. Babu, et al., "Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti," *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, pp. 6853-6863.
 - [19] J. Albella, I. Montero, and J. Martinez-Duart, "A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation," *Electrochimica Acta*, Vol. 32, 1987, pp. 255-258.
 - [20] S. Ikonopisov, "Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films," *Electrochimica Acta*, Vol. 22, 1977, pp. 1077-1082.
 - [21] S. Stojadinović, R. Vasilic, M. Petković, B. Kasalica, I. Belča, A. Žekić, et al., "Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate," *Applied Surface Science*, Vol. 265, 2013, pp. 226-233.
 - [22] V. Raj and M. M. Ali, "Formation of ceramic alumina nanocomposite coatings on aluminium for enhanced corrosion resistance," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, 2009, pp. 5341-5352.
 - [23] P.B. Srinivasan, J. Liang, C. Blawert, M. Störmer, and W. Dietzel, "Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy," *Applied Surface Science*, Vol. 255, 2009, pp. 4212-4218.
 - [24] Y. Wang, "Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys," *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*, p. 110, 2010.
 - [25] M.R. Ok, E.Y. Kang, J.H. Kim, Y.S. Ji, C.W. Lee, Y.J. Oh, "Analysis on the microstructure of ceramic coating layer fabricated by plasma electrolytic oxidation," in *Materials science forum*, 2007, pp. 1258-1263.
 - [26] H. Y. Hsiao, H. C. Tsung, and W. T. Tsai, "Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicate-containing electrolytes," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 199, 2005, pp. 127-134.
 - [27] D. Sreekanth, N. Rameshbabu, and K. Venkateswarlu, "Effect of various additives on morphology and corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation," *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 4607-4615, 2012.
 - [28] S. Gnedenkov, O. Khrisanfova, A. Zavidnaya, S. Sinebryukhov, V. Egorkin, M. Nistratova, et al., "PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 2316-2322, 2010.
 - [29] S.-G. Xin, L.-X. Song, R.-G. Zhao, and X.-F. Hu, "Composition and thermal properties of the coating containing mullite and alumina," *Materials chemistry and physics*, Vol. 97, 2006, pp. 132-136.
 - [30] S. Durdu and M. Usta, "Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation," *Applied Surface Science*, Vol. 261, 2012, pp. 774-782.
 - [31] M. Stern and A. Geary, "A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves.-//Journ. of Electrochem," *Soc.*, -1957, Vol. 1, p. 56.
 - [32] S. Sarbishei, M. A. F. Sani, and M. R. Mohammadi, "Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension," *Vacuum*, Vol. 108, 2014, pp. 12-19.

- [33] J. Liang, P. B. Srinivasan, C. Blawert, M. Störmer, and W. Dietzel, "Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes," *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, pp. 3842-3850.
- [34] X. Lu, C. Blawert, Y. Huang, H. Ovri, M. L. Zheludkevich, and K. U. Kainer, "Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles," *Electrochimica Acta*, Vol. 187, 2016, pp. 20-33.
- [35] H. Duan, K. Du, C. Yan, and F. Wang, "Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D," *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 2006, pp. 2898-2908.
- [36] L. Rassouli, R. Naderi, and M. Mahdavian, "The role of micro/nano zeolites doped with zinc cations in the active protection of epoxy ester coating," *Applied Surface Science*, Vol. 423, 2017, pp. 571-583.