

اثر فرکانس کاری بر میکروساختار و مقاومت به خوردگی پوشش های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی تشکیل شده بر آلیاژ منیزیم AZ31

مریم رحمتی^{۱*}، کیوان رئیسی^۲، محمدرضا طرقي نژاد^۳، امین حکیمی زاد^۴

۱ دکترای مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۲ و ۳ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۴ دکترای مهندسی مواد، پردیس علم و فناوری دانشگاه یزد، یزد

* نویسنده مسئول: maryam.rahmati@ma.iut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۸/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۰۸

چکیده

فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) روشی نوین و امید بخش برای پوشش دهی آلیاژهای سبک از جمله منیزیم است. در این فرایند، متغیرهای زیادی بر کیفیت و خواص پوشش تأثیرگذارند که در این پژوهش به اثر فرکانس بر خواص پوشش های PEO حاصل بر زیرلایه آلیاژ منیزیم AZ31 پرداخته شده است. فرایند پوشش دهی در رژیم جرقه زنی نرم در یک الکترولیت پایه سیلیکاتی در فرکانس های ۱، ۲ و ۳ کیلوهرتز انجام شد. پوشش ها دارای مورفولوژی شبکه ای (داربستی) از میکرو تخلخل ها، میکرو ترک ها و گرانول هایی از ترکیبات اکسیدی بودند که با افزایش فرکانس تغییر قابل توجهی در مورفولوژی آن به وجود نیامد. همچنین پوشش ها دارای ترکیبات فازی اکسید منیزیم، منیزیم فلورید، فورستريت، اکسید سیلیسیوم (آمورف) و آاناتاز (کریستالی و آمورف) بودند که نشانگر مشارکت عناصر زیرلایه و الکترولیت در فرایند پوشش دهی است. بر اساس تصاویر سطح مقطع، ضخامت پوشش با افزایش فرکانس دستخوش تغییر نشده بود، لیکن تخلخل ها در سطح مقطع پوشش افزایش یافته اند. همچنین با افزایش فرکانس حفرات ریزی در لایه داخلی متراکم پوشش ظاهر شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش ها، آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی به مدت ۷ روز انجام شد. نتایج این آزمون نشان داد که با افزایش فرکانس و افزایش تخلخل ها، سطح بیشتری از پوشش در تماس با محلول قرار می گیرد و همچنین وجود تخلخل در لایه متراکم پوشش امکان دسترسی محلول به زیرلایه را فراهم می کند که این امر سبب کاهش عملکرد سدی پوشش می شود.

کلیدواژه: آلیاژ منیزیم AZ31؛ پوشش، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی؛ فرکانس؛ مقاومت به خوردگی

Effects of Working Frequency on The Microstructure and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on AZ31 Mg Alloy

M. Rahmati^{1*}, K. Raeissi², M. R. Toroghinejad³, A. Hakimizad⁴

1. Ph.D. of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan

2,3. Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan

4. Ph.D. of Materials Engineering, Science, and Technology Campus, Yazd University, Yazd

* Corresponding Author: maryam.rahmati@ma.iut.ac.ir

Submission: 2020, 10, 31 Acceptance: 2021, 05, 29

Abstract

Plasma electrolytic oxidation is a novel and promising method for coating the light alloys especially magnesium alloys. Several parameters affect the coating quality and its properties, where in this study; the effects of frequency on properties of coatings produced by PEO on AZ31 Mg alloy were investigated. The coating process was performed in a silicate-based electrolyte containing KF and K_2TiF_6 using a soft-sparking waveforms with 30 % cathodic pulse width at 1, 2, and 3 kHz. The surface morphology of the coatings was a net-like (scaffold) containing a micro-pores network, micro-cracks, and granules of oxide compounds, in which, no noticeable change on coating morphology occurred with increasing the frequency. Also, the coatings were composed of MgO, MgF_2 , Mg_2SiO_4 , SiO_2 (amorphous), and TiO_2 (crystalline and amorphous) phases contributed by the elements from both substrate and electrolyte in the coating process. Based on the cross-sectional images, the thickness of coatings displayed no significant increase with increasing in frequency, but the porosity percentage was increased. Also, the very small pores were presented in the inner layer with increasing frequency. Corrosion behavior of the coatings was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 3.5 wt. % NaCl until 7 days of immersion. The results of the EIS showed that with increasing frequency and porosity, the larger surface of the coating is in contact with the solution, and the presence of porosity in the more compact layer of the coating allowed the access of solution to the substrate, which reduces the barrier performance of the coating.

Keywords: AZ31 Mg alloy; plasma electrolytic oxidation; frequency; corrosion resistance

۱- مقدمه

منیزیم و آلایزهای آن برای صنایع متعدد از قبیل صنعت اتومبیل، حمل و نقل هوایی، قطعات بسیار سبک کامپیوتر و ارتباطات، صنایع نظامی و اسلحه سازی، قطعات الکترونیک و میکرو الکترونیک، هوا فضا، کاربردهای دارویی و فیزیکی برای راحتی حرکت و تجهیزات سبک منزل قابل استفاده است [۱-۳]. از جمله معایب فلز منیزیم مدول الاستیک پایین، شکل پذیری سرد پایین، تافنس پایین، خواص مکانیکی ضعیف در دماهای بالا، خزش در دمای بالا، انقباض زیاد در حین انجماد، سختی پایین و فعالیت شیمیایی بالا که سبب تضعیف مقاومت به خوردگی و سایش آن می شود، است. برخی از این معایب با آلیاژسازی و افزودن عناصر آلیاژی در حین فرایند ذوب و برخی با تدابیر مهندسی سطح بهبود می یابند [۱].

فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی^۱ به عنوان یک روش پوشش دهی بر منیزیم و آلایزهای آن اعمال می شود تا پوششی اکسیدی با سختی، چسبندگی، ضخامت، مقاومت به خوردگی و سایش بالا ایجاد کند. مؤلفه های متعددی بر میکروساختار و ترکیب نهایی پوشش های حاصل به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی اثرگذارند. از میان این مؤلفه ها، پارامترهای الکتریکی و ترکیب محلول الکترولیتی از مؤثرترین آن ها محسوب می شوند. یکی از مؤلفه های مهم الکتریکی، شکل موج ولتاژ/جریان است که در بین شکل موج های متعدد، جریان پالسی دوقطبی بیشترین انعطاف پذیری را در کنترل فرایند فراهم می کند [۴]. جریان دوقطبی متشکل از جریان های آندی و کاتدی است که جریان کاتدی دارای دو جنبه مهم است: دانسیته جریان و نیم چرخه کاری پالس کاتدی (پهنای پالس کاتدی) که هر دو نقش مهمی در رشد پوشش ایفا می کنند [۵]. جرقه زنی نرم^۲ در نسبت بالاتر جریان کاتدی به آندی یا پهنای نیم چرخه کاتدی بیشتر ایجاد می شود که منجر به کاهش جرقه زنی قوی که معمولاً سبب ایجاد عیوب مضر در لایه اکسیدی می شوند، می گردد. همچنین سبب کاهش نشر صوتی به واسطه کاهش جرقه زنی قوی می شود. محققین گزارش کرده اند که با افزایش دانسیته جریان کاتدی یا پهنای

پالس کاتدی، ضخامت لایه متخلخل پوشش کاهش و ضخامت لایه متراکم آن افزایش می یابد [۵].

یکی از متغیرهای جریان پالسی دوقطبی، فرکانس است که با تنظیم صحیح فرکانس، مورفولوژی، مقاومت به خوردگی و ترکیب شیمیایی پوشش به میزان قابل توجهی بهبود می یابد. اکثر محققین معتقدند که افزایش فرکانس سبب تسریع در عمل جرقه زنی، کاهش انرژی جرقه زنی، کاهش طول عمر هر جرقه و افزایش تعداد جرقه های تشکیل شده می شود. توان کمتر و زمان کوتاه تر تخلیه الکتریکی در هر سیکل سبب کاهش قطر و افزایش تعداد حفرات ناشی از تخلیه های الکتریکی بر سطح پوشش و افزایش تراکم می شود که متعاقباً موجب کاهش نفوذ پذیری، کاهش زبری و افزایش یکنواختی سطح می شود و لذا افزایش مقاومت به خوردگی پوشش را سبب می شود. همچنین میزان اکسید فلزی در فرکانس بالا افزایش و میزان تنش باقی مانده و نقایص سطحی ناشی از این تنش ها کاهش می یابد. این در حالی است که پدیده های تخلیه طولانی تر سبب ایجاد دماهای بالاتر می شود که به نوبه خود میزان مواد مذاب بیشتری را درون کانال های تخلیه الکتریکی می ریزد و لذا پوشش های تولید شده در فرکانس های پایین باید نرخ رشد بیشتری داشته باشند [۶ و ۷]. اما برخی از محققین گزارش کردند که پوشش تشکیل شده در فرکانس ۱۰ هرتز متراکم تر از ۱۰۰۰ هرتز است. پوشش تشکیل شده در فرکانس پایین به دلیل ضخامت بالاتر ناشی از نرخ رشد بیشتر، دارای مقاومت به خوردگی بهتری می باشد که این امر به شرایط سینترینگ بهتر پوشش در طی پالس های منفی و نیز تشکیل فازهایی که در دماهای پلاسمای بالاتر قابل تشکیل می باشند، نسبت داده شده است [۸].

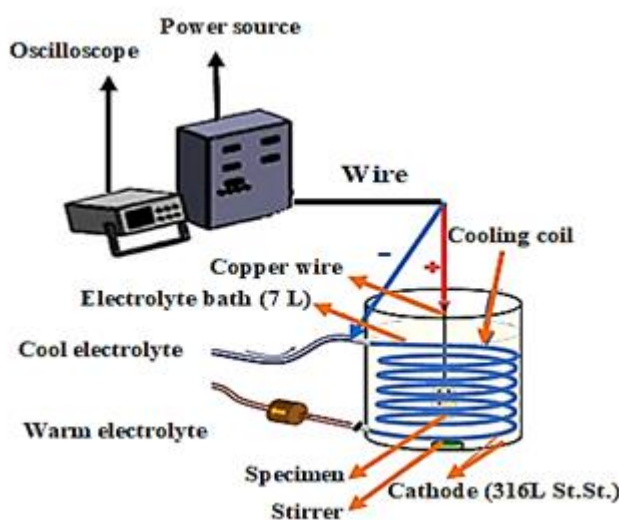
چنانچه مشاهده می شود، گزارشات متناقضی در خصوص تأثیر فرکانس در عملیات پوشش دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی وجود دارد. لذا در این مقاله به بررسی اثر فرکانس بر مورفولوژی، ترکیب و مقاومت به خوردگی در الکترولیت های پایه سیلیکاتی حاوی افزودنی های پتاسیم فلورید و پتاسیم هگزا فلورو تیتانات بر زیر لایه آلیاژ منیزیم AZ31 پرداخته شده است.

^۱ Plasma electrolytic oxidation (PEO)^۲ Soft Sparking

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه های دیسکی از آلیاژ منیزیم AZ31 با ترکیب شیمیایی (% وزنی) آلومینیوم ۴/۷۷، روی ۰/۸۰۹، منگنز ۰/۷۵۸، مس > ۰/۰۰۵، سیلیکون > ۰/۰۲ و مابقی منیزیم به عنوان زیرلایه با قطر ۱۶ میلی متر و ارتفاع ۳ میلی متر استفاده شد. قبل از پوشش دهی، سطح صاف زیرلایه ها به صورت مکانیکی از سنباده ۶۰۰ تا ۲۴۰۰ سائیده شدند تا زبری سطح آن ها به میزان 0.08 ± 0.01 میکرومتر برسد. سپس نمونه ها با آب دو بار تقطیر و الکل خالص شستشو داده و با جریان هوای سرد خشک شدند. یک سیم مسی با قطر ۱/۵ میلی متر به هر نمونه متصل شد تا امکان برقراری جریان به عنوان الکترود کاری (آند) فراهم شود. فرایند پوشش دهی در حمامی به حجم ۷ لیتر حاوی ۸ گرم بر لیتر پتاسیم هیدروکسید (KOH)، ۲ گرم بر لیتر پتاسیم فلورید (KF)، ۵ گرم بر لیتر پتاسیم هگزا فلورو تیتانات (K_2TiF_6) و ۶ گرم بر لیتر سدیم سیلیکات (K_2TiF_6) و ۶ گرم بر لیتر سدیم سیلیکات (Liquid glass, $(Na_2O)_x.SiO_2$, 37 wt.%) در پی اچ بالای ۱۲ انجام شد. برای پوشش دهی کامل و همه جانبه نمونه ها از یک سلول پوشش دهی به صورت استوانه از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶

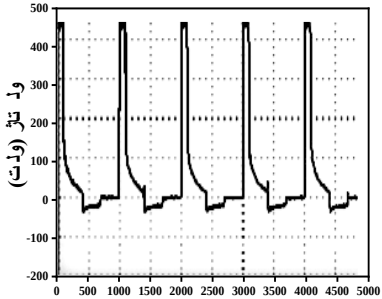
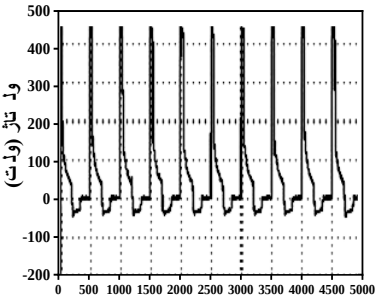
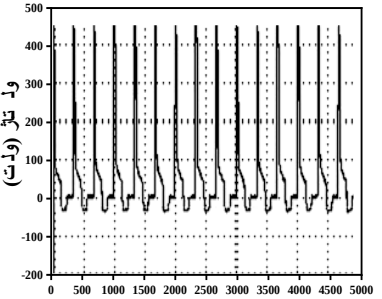
کم کربن به عنوان الکترود کاتد همراه با یک پمپ الکتریکی به منظور هم زدن مداوم محلول در حین پوشش دهی استفاده شد. دمای الکترولیت در 5 ± 30 درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته شد. یکسو کننده ای با حداکثر خروجی ۷۵۰ ولت و ۳۰ آمپر مجهز به مبدل پالسی بر پایه IGBT^۱ به عنوان منبع تغذیه مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۱ طرح واره ای از سامانه پوشش دهی PEO را نشان می دهد. فرایند پوشش دهی با استفاده از شکل موج دوقطبی تحت جرقه زنی نرم (غیرمقارن) با ولتاژ مثبت ۴۴۰ ولت و ولتاژ منفی ۲۴ ولت در شرایط ولتاژ ثابت به مدت ۱۰ دقیقه با چرخه کاری مثبت ۱۰ درصد و منفی ۳۰ درصد در فرکانس های مختلف ۱، ۲ و ۳ کیلوهرتز انجام شد. در طول فرایند پوشش دهی، دانسیته جریان سل بر حسب زمان توسط منبع تغذیه ضبط شده است و با استفاده از یک اسیلوسکوپ دیجیتالی مدل GPS 2024 نظارت، ثبت فرکانس و شکل موج اعمالی صورت گرفت. تصاویر ثبت شده توسط اسیلوسکوپ از شکل موج در فرکانس های اعمالی و کد نمونه ها در جدول ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۱- طرح واره سامانه فرایند پوشش دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی [۹].

^۱ Isolated Gate Bipolar Transistor (IGBT)

جدول ۱- کد نمونه ها و شکل موج اعمالی در فرایند پوشش دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

کد نمونه	F1	F2	F3
متغیر الکتریکی	فرکانس ۱ کیلوهرتز	فرکانس ۲ کیلوهرتز	فرکانس ۳ کیلوهرتز
تصویر شکل موج			

الکترودی شامل الکترود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع^۶، نمونه پوشش داده شده با سطحی به مساحت ۱/۳۳ سانتیمتر مربع به عنوان الکتروود کاری^۷ و الکتروود پلاتینی صفحه ای به عنوان الکتروود کمکی (مقابل^۸) با سطح مؤثر ۱ سانتیمتر مربع استفاده شد. آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به صورت بلندمدت در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز به صورت موج سینوسی متناوب با دامنه ± 10 میلی ولت در پتانسیل مدار باز (۱/۴۲۵-۱/۴۷۵ ولت) انجام شد. برای اطمینان از نتایج، هر آزمون دومر تبه تکرار شد و نتایج حاصل از آزمون ها توسط نرم افزار Power Suite استخراج و با نرم افزار Zview با خطای مدل سازی کمتر از ۰/۰۰۳ ($\chi^2 < 0.003$) تحلیل شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نمودارهای چگالی جریان-زمان در طول

فرایند پوشش دهی

شکل ۲، نمودار چگالی جریان سل بر حسب زمان را در فرکانس های مختلف نشان می دهد. بر اساس این نمودار، پس از ۶۰ ثانیه و رسیدن ولتاژهای آندی و کاتدی به مقادیر ثابت ۴۴۰ و ۲۴ ولت، سل دارای ماکزیمم چگالی جریان است. نمودار در طی فرایند پوشش دهی دارای سه مرحله مختلف است.

مورفولوژی پوشش ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت فیلیپس مدل XL30 بررسی شد. متوسط ضخامت و درصد تخلخل از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع و با استفاده از نرم افزار 1.44p ImageJ و Dragonfly Pro 2.0 به ترتیب تعیین شدند. آنالیز عنصری و نحوه توزیع عناصر در سطح مقطع نمونه ها توسط طیف سنجی پراش انرژی و نقشه عنصری مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب فازی پوشش ها با استفاده از روش پراش سنج پرتو ایکس ساخت شرکت فیلیپس مدل X'pert مورد بررسی قرار گرفت. پراش سنجی پرتو ایکس نمونه ها در محدوده 2θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه با استفاده از تابش $K\alpha$ تولید شده توسط فیلامنت مسی در پتانسیل ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر انجام شد. از نرم افزار X'pert High score برای تحلیل الگوهای پراش با بانک اطلاعات PDF2^۹ استفاده گردید.

مقاومت به خوردگی پوشش ها به وسیله آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد با پی اچ 6.5 ± 0.1 ارزیابی شد. این آزمون با استفاده از یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات AMETEK مدل PARSTAT 2273 انجام شد. برای این منظور، از یک سل سه

^۶ Reference Electrode

^۷ Working electrode

^۸ Counter Electrode

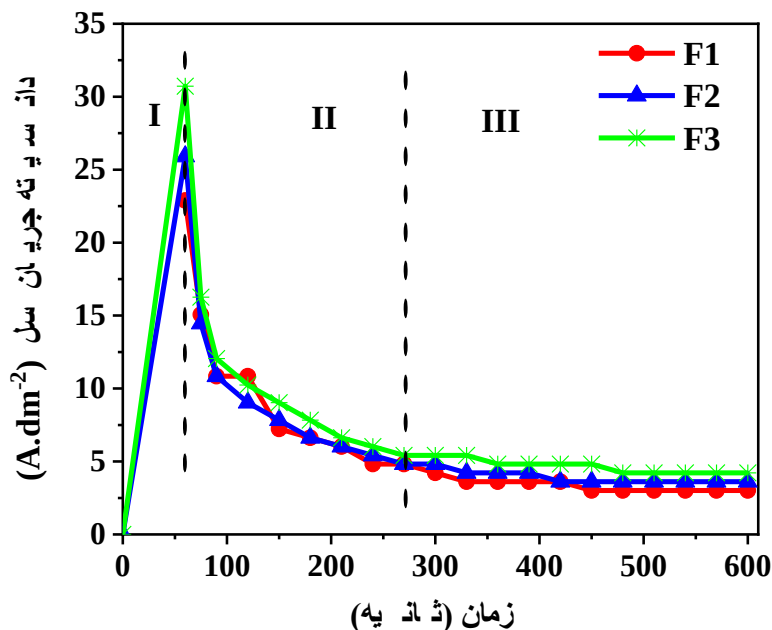
^۹ Scanning Electronic Microscopy (SEM)

^{۱۰} Energy dispersive spectroscopy (EDS)

^{۱۱} X-ray diffractometer (XRD)

^{۱۲} Powder Diffraction File (For inorganic materials)

^{۱۳} Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)



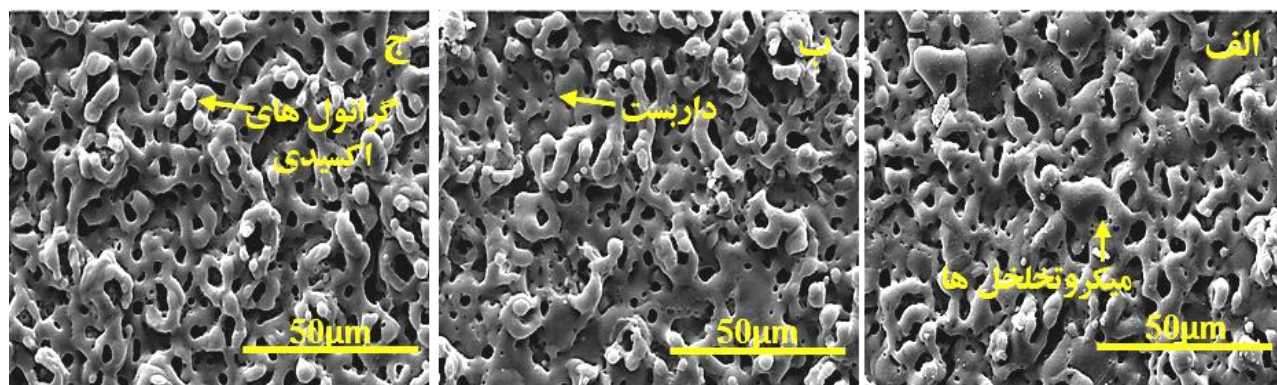
شکل ۲- نمودار دانسیته جریان بر حسب زمان در طی فرایند پوشش دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی.

قابل چشم پوشی است. چنین رفتار مشابهی در نمودار ولتاژ-زمان، توسط دهنوی و همکارانش [۱۴] نیز گزارش شده است.

۳-۲- مشخصه یابی میکروساختار

مورفولوژی سطح پوشش های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی تهیه شده در الکترولیت پایه سیلیکاتی در حضور افزودنی های پتاسیم فلورید و پتاسیم هگزا فلورو تیتانات در شکل ۳ نشان داده شده است. مورفولوژی پوشش ها دارای یک سطح یکنواخت به صورت شبکه ای (داربستی) از میکرو تخلخل ها، میکرو ترک ها و گرانول هایی از ترکیبات اکسیدی اند که با افزایش فرکانس در آن تغییر قابل توجهی به وجود نیامده است. سطح پوشش دارای حفرات کروی منظم با توزیع یکنواخت است. میکرو تخلخل ها در اثر اکسید مذاب، حباب های گازی پرتاب شده از کانال های تخلیه و واکنش اکسیداسیون عناصر زیر لایه به وجود می آیند. میکرو ترک ها موجود در پوشش از تنش های حرارتی ناشی از انجماد سریع اکسید مذاب در مواجه مداوم با الکترولیت سرد و اختلاف ضریب انبساط حرارتی زیر لایه و پوشش حادث می شوند [۷]. این نوع مورفولوژی در الکترولیت های پایه سیلیکاتی روی آلیاژهای منیزیم متداول است [۱۴ و ۱۵]. تغییرات فرکانس بر مورفولوژی سطحی پوشش ها تأثیر چشم گیری نداشته است.

در مرحله اول، دانسیته جریان به صورت خطی با شیب زیاد افزایش می یابد که این روند به فرایند آندایزینگ معمولی و جرقه ای نسبت داده شده که سبب تشکیل یک لایه اکسیدی نازک از طریق اکسیداسیون یون های فلز با آنیون های هیدروکسیل و میدان الکتریکی اعمال شده، می شود [۱۰]. در مرحله دوم (۶۰-۲۷۰ ثانیه)، تعداد زیادی جرقه ریز به صورت یک تابش سفیدرنگ به طور تصادفی کل سطح نمونه را خیلی سریع اسکن می کنند و منجر به تشکیل لایه اکسید یکنواخت می شوند [۱۱]. دانسیته جریان در این مرحله، با افزایش زمان به شدت کاهش می یابد که نشان از تشکیل یک لایه اکسیدی متراکم و ضخیم است. کاهش چگالی جریان با تبعیت از قانون اهم و افزایش مقاومت پوشش، افزایش یکنواخت ضخامت این لایه را به خوبی نشان می دهد [۱۰ و ۱۱]. در مرحله سوم، چگالی جریان به آرامی کاهش یافته و به یک مقدار تقریباً ثابت می رسد. در این مرحله جرقه های قوی تر به رنگ نارنجی به صورت کاملاً غیر یکنواخت بر سطح پوشش مشاهده می شود که موجبات تشکیل لایه اکسیدی غیر یکنواخت و متخلخل را فراهم می کنند. میزان اختلاف چگالی جریان نمونه ها، در فرکانس های مختلف قابل توجه نیستند؛ اختلاف جزئی و



شکل ۳- مورفولوژی سطح پوشش های تهیه شده در فرکانس های مختلف، (الف) ۱، (ب) ۲ و (ج) ۳ کیلوهرتز.

مورفولوژی کلوخه ای^۱ ایجاد می کند؛ تخلیه نوع A، در لایه های فوقانی پوشش در فصل مشترک پوشش / الکترولیت رخ می دهد یا در اثر حباب های گازی که به سطح پوشش می چسبند، ایجاد می شود و سبب پیدایش مورفولوژی آتش فشانی می شود؛ تخلیه نوع D، این نوع تخلیه درون تخلخل های بزرگ در فصل مشترک لایه داخلی و خارجی حاصل می شود و شرایط ایجاد حفرات مسدود شده در بین این دولایه را فراهم می کنند؛ در نهایت تخلیه نوع E، این نوع تخلیه نیز همچون تخلیه نوع B سبب ایجاد کانال ها و حفرات عمیقی تا نزدیکی فصل مشترک لایه داخلی و خارجی می شوند. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، در همه پوشش ها تخلیه های نوع A، C و D وجود دارد (نوع تخلیه ها روی تصاویر نشان داده شده است).

در نتیجه بر اساس مقالات، وجود پتانسیل کاتدی سبب جلوگیری از تشکیل تخلیه های قوی (نوع B و E) شده اند [۲۰-۱۸]. با افزایش فرکانس تعداد حفرات افزایش اما اندازه آن ها کاهش یافته است. در نمونه F3 (تصویر ۴-ج) تعداد تخلخل ها نسبت به نمونه F1 بسیار افزایش یافته و یک توزیع یکنواخت از میکرو حفرات همراه با میکرو ترک های بسیار ریز مشاهده می شود.

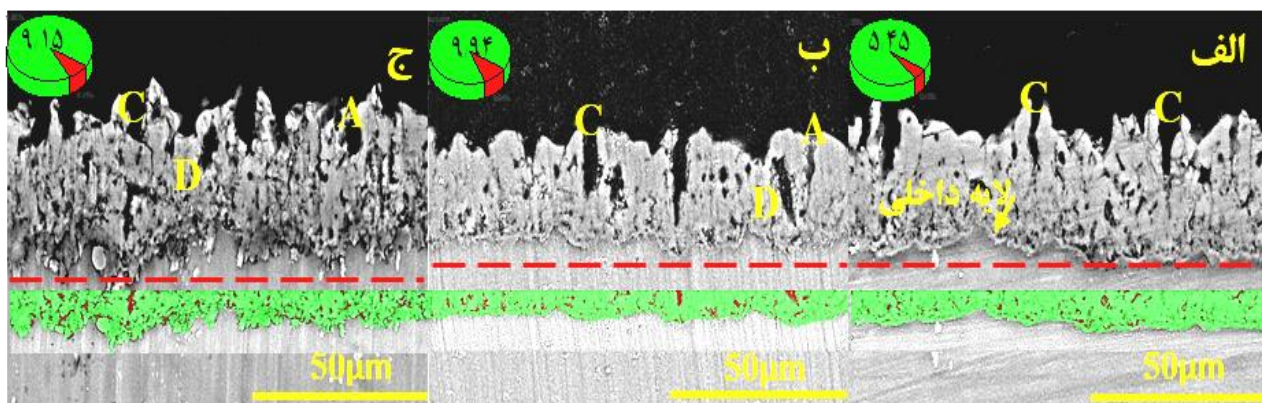
شکل ۵ درصد تخلخل و ضخامت پوشش ها را نشان می دهد. همان طور که در تصویر می بینید با افزایش فرکانس، درصد حفرات از نمونه F1 به F2 افزایش یافته اما با افزایش بیشتر فرکانس از ۲ به ۳ کیلوهرتز تقریباً بدون تغییر مانده است. همچنین اندازه حفرات با افزایش فرکانس کاهش یافته است.

شکل ۴ تصویر سطح مقطع پوشش ها را نشان می دهد. همان طوری که در تصاویر مشاهده می شود، فصل مشترک پوشش و زیرلایه با افزایش فرکانس، از نظر کیفی و براساس خطوط خط چین رسم شده در کمینه پستی موجود در فصل مشترک، دارای اعوجاج بیشتری می شود.

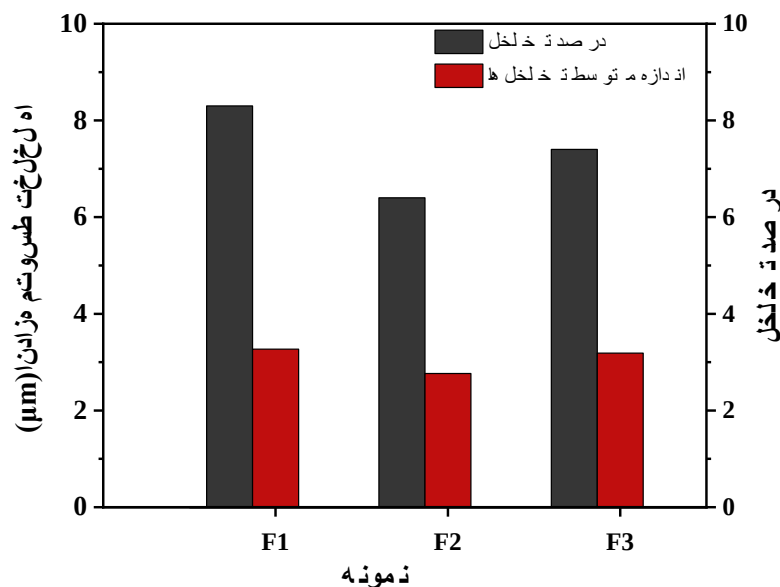
پیدایش اعوجاج در فصل مشترک پوشش / زیرلایه برابر انحلال زمینه (α -Mg) و حضور ترکیبات بین فلزی (فاز یوتکتیک) β -Mg₁₇Al₁₂ در مرز دانه است [۱۷]. پوشش های حاصل از فرایند PEO اغلب دارای دولایه هستند: یک لایه در نزدیکی زیرلایه با ضخامتی در حدود ۱ تا ۲ میکرومتر که نسبت به لایه دیگر متراکم تر است و به عنوان یک لایه سدی در مقابل نفوذ محلول خورنده عمل می کند و یک لایه متخلخل. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می کنید، در نمونه F1 و F2 ساختار دولایه ای پوشش به وضوح قابل رؤیت است، اما در مورد نمونه F3 به دلیل اعوجاج زیاد در فصل مشترک و عیوب در لایه داخلی، مرز قابل تشخیصی بین این دولایه وجود ندارد.

نوع میکروتخلیه ها تعیین کننده شکل حفرات ایجاد شده و مورفولوژی پوشش در حین رشد است. بر اساس مدل رشد پیشنهادی چنگ و همکارانش [۱۸]، پنج نوع تخلیه وجود دارد که عبارت اند از: تخلیه نوع B، این میکروتخلیه ها در فصل مشترک پوشش زیرلایه رخ می دهند، سبب پیدایش کانال های عمیقی تا زیرلایه می شوند و مورفولوژی پنکیکی بر سطح پوشش پدیدار می شود؛ تخلیه نوع C، در فصل مشترک پوشش / الکترولیت درون حفرات و ترک ها رخ می دهد و

¹ Nodular



شکل ۴- سطح مقطع پوشش های تهیه شده در فرکانس های مختلف، (الف) ۱، (ب) ۲ و (ج) ۳ کیلوهرتز.



شکل ۵- نمودار درصد تخلخل و اندازه متوسط ضخامت پوشش های حاصل از فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در فرکانس های مختلف.

توان کمتر و زمان کوتاه تر تخلیه های الکتریکی سبب کاهش قطر و افزایش درصد حفرات می شوند که این امر با افزایش فرکانس از ۱ به ۲ کیلوهرتز به خوبی قابل مشاهده است. ضخامت پوشش ها از روی سطح مقطع، ۲۳/۷، ۲۶/۱ و ۲۵/۹ میکرومتر به ترتیب برای نمونه های F1، F2 و F3 است. در نتیجه با افزایش فرکانس، نرخ رشد پوشش تقریباً بدون تغییر مانده است. بر اساس مراجع [۱۷ و ۲۰]، نرخ رشد پوشش با افزایش فرکانس دستخوش تغییر قابل توجهی نمی شود.

در نمونه های F2 و F3، درصد حفرات ریز در لایه متراکم پوشش نیز بیش از نمونه F1 مشاهده می شود (تصاویر داخل شکل ۴). بدین منظور درصد تخلخل، یک بخش نازکی از پوشش نزدیک به زیرلایه به طور جداگانه بررسی شد. درصد تخلخل این لایه ۵/۴۵، ۹/۹۴ و ۹/۹۱ به ترتیب برای نمونه های F1، F2 و F3 به دست آمد. افزایش فرکانس سبب تسریع در عمل جرقه زنی، کاهش انرژی جرقه زنی، کاهش طول عمر هر جرقه و افزایش تعداد جرقه های تشکیل شده می شود [۶ و ۷].

۳-۳- ترکیب پوشش

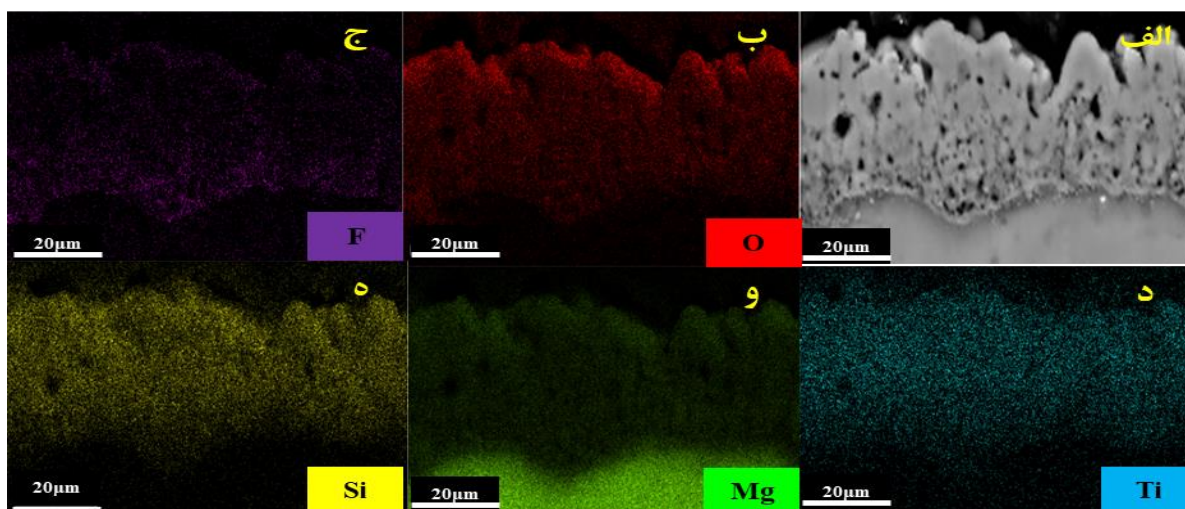
جدول ۲ نتایج حاصل از آنالیز EDS سطح مقطع پوشش ها را نشان می دهد. حجم پوشش ها عمدتاً حاوی عناصر O، Mg، Si، F و Ti هستند که بیانگر مشارکت عناصر زیرلایه فلزی و الکترولیت در پوشش هاست. با افزایش فرکانس از ۱ به ۲ کیلوهرتز، درصد اتمی فلئور افزایش اما در مقابل درصد عناصر سیلیکون و تیتانیم در حجم پوشش کاهش می یابد. درصد اتمی عناصر با افزایش فرکانس از ۲ به ۳ کیلوهرتز تقریباً بدون تغییر است. تمایل به جذب ذرات و یون های موجود در الکترولیت و واکنش آن ها با یون های زیرلایه به شرایط کانال ها و حفرات تخلیه و سطح نهایی آن ها بستگی دارد. با افزایش فرکانس، اندازه حفرات کاهش یافته است و لذا تمایل و امکان جذب یون های سیلیکات و تیتانات که شعاع یونی بزرگ تری نسبت به یون فلئور دارند، کاهش می یابد. لو و همکارانش [۲۱] گزارش کرده اند که با افزایش فرکانس، میزان جذب یون سیلیکات کاهش می یابد که این امر می تواند متأثر از تغییر زمان خاموش و روشن پالس های الکتریکی با تغییر فرکانس باشد. آنیون ها و کاتیون هایی که در زمان های روشن پالس جذب می شوند پس از خاموش شدن پالس به الکترولیت پس زده می شوند. هر چه اندازه یون جذب شده

بزرگ تر باشد، شرایط و امکان ورود یون سخت تر می شود و یون روی سطح پوشش باقی می ماند درحالی که ممکن است برخی از ذرات و یون های با اندازه کوچک تر به پوشش وارد شوند. در نتیجه، جذب ذرات و یون های بزرگ تر و ورود آن ها به پوشش صرفاً از طریق چسبیدن آن ها به حوضچه مذاب تشکیل شده در حین فرایند PEO حادث می شود [۲۱].

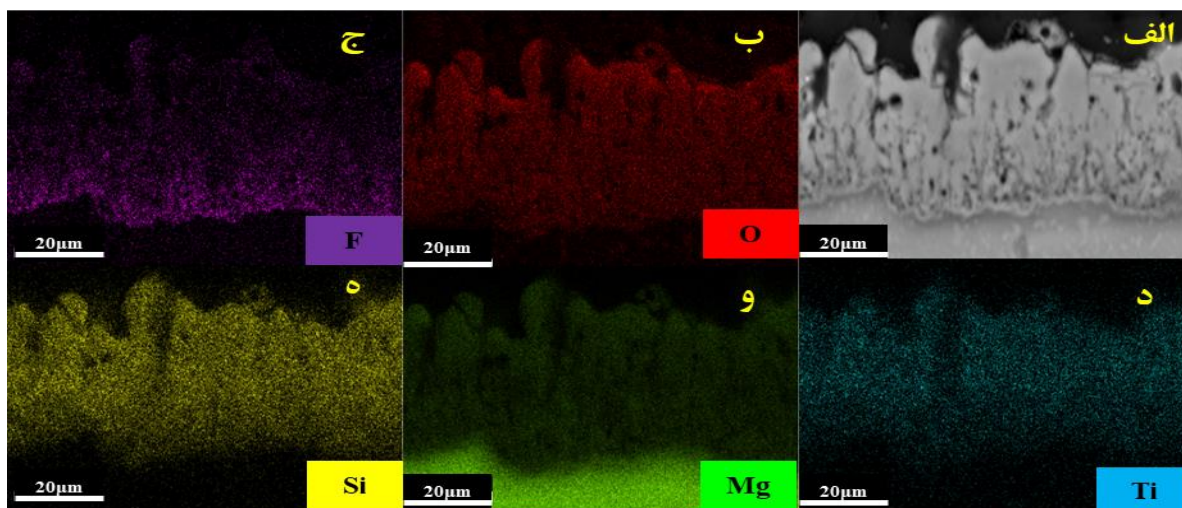
توزیع عناصر تشکیل دهنده پوشش ها در سطح مقطع آن ها توسط نقشه های عنصری EDS در شکل ۶-۸ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، منیزیم از زیرلایه، سیلیکون و تیتانیم از الکترولیت، تقریباً در سراسر پوشش ها به طور یکنواخت توزیع شده اند؛ اما فلورید به صورت یک لایه با شدت بیشتر در فصل مشترک زیرلایه / پوشش برای همه نمونه ها مشاهده می شود. این امر به دلیل مهاجرت سریع تر یون های فلورید نسبت به اکسیژن است که در طی پالس های آندی تحت میدان الکتریکی قوی در فصل مشترک فلز / اکسید جذب می شوند [۲۳، ۲۴]. علاوه بر این، از آنجا که نقطه ذوب MgF_2 در مقایسه با سایر ترکیبات پوشش کمتر است، پلاσμα در کانال های تخلیه قادر به تشکیل این فاز است، در نتیجه شرایط برای شکل گیری این فاز در لایه های داخلی فراهم می شود [۲۵].

جدول ۲- نتایج آنالیز EDS حجم پوشش های تهیه شده در فرکانس های مختلف ۱، ۲ و ۳ کیلوهرتز

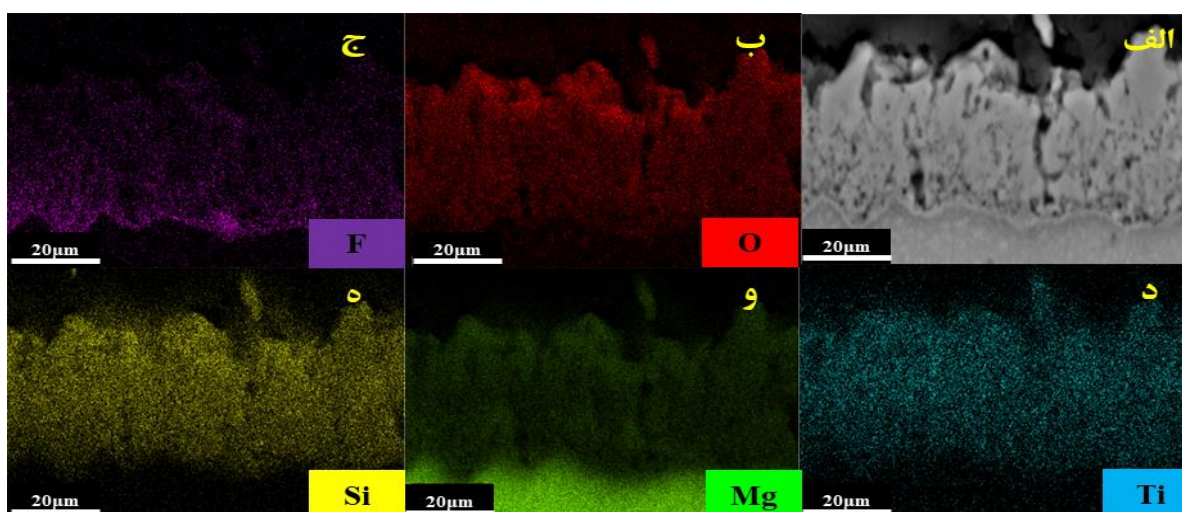
کد نمونه	درصد اتمی						
	تیتانیم	پتاسیم	سدیم	سیلیکون	فلئور	اکسیژن	آلومینیوم
F1	۲،۰	۰،۹	۲،۷	۱۲،۷	۷،۲	۴۴،۱	۲،۲
F2	۱،۵	۱،۰	۲،۱	۱۰،۳	۱۱،۷	۴۲،۵	۱،۷
F3	۱،۴	۰،۹	۲،۲	۱۰،۷	۱۱،۶	۴۱،۸	۱،۷



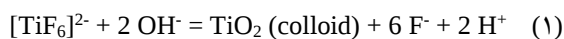
شکل ۶- توزیع عناصر تشکیل دهنده در سطح مقطع پوشش حاصل از فرکانس ۱ کیلوهرتز، الف) نقشه رنگ همه عناصر، ب) نقشه عنصر اکسیژن، ج) نقشه عنصر فلور، د) نقشه عنصر تیتانیوم و ه) نقشه عنصر منیزیم و و) نقشه عنصر سیلیکون.



شکل ۷- توزیع عناصر تشکیل دهنده در سطح مقطع پوشش حاصل از فرکانس ۲ کیلوهرتز، الف) نقشه رنگ همه عناصر، ب) نقشه عنصر اکسیژن، ج) نقشه عنصر فلور، د) نقشه عنصر تیتانیوم و ه) نقشه عنصر منیزیم و و) نقشه عنصر سیلیکون.



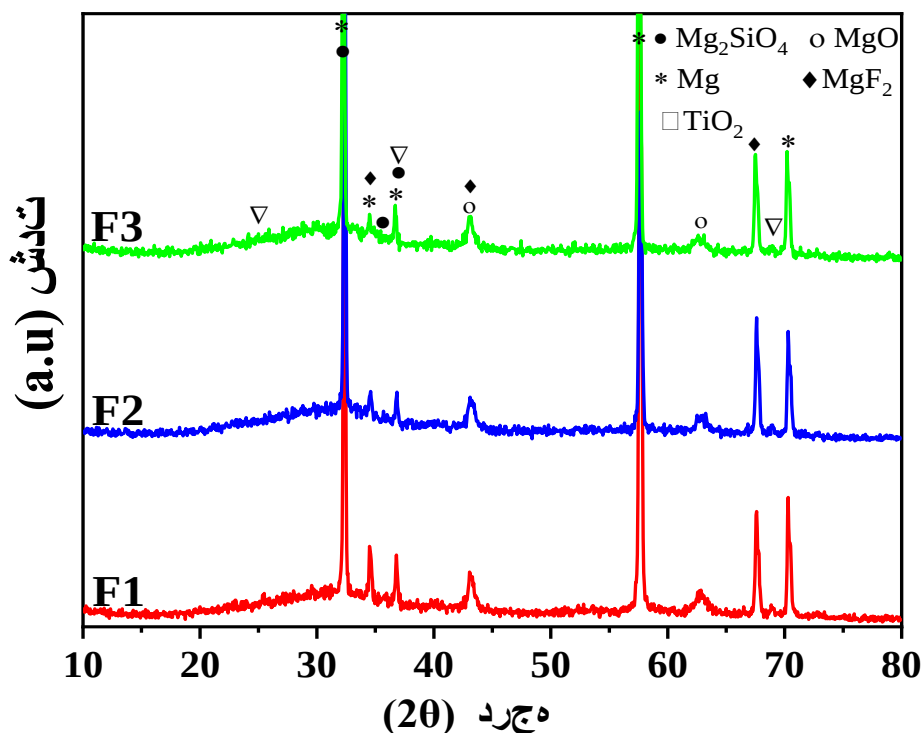
شکل ۸- توزیع عناصر تشکیل دهنده در سطح مقطع پوشش حاصل از فرکانس ۳ کیلوهرتز، الف) نقشه رنگ همه عناصر، ب) نقشه عنصر اکسیژن، ج) نقشه عنصر فلور، د) نقشه عنصر تیتانیوم و ه) نقشه عنصر منیزیم و و) نقشه عنصر سیلیکون.



بر اساس واکنش فوق، پی‌اچ و هدایت الکترولیت کاهش می‌یابد [۲۸]؛ بنابراین، جریان شکست و نهایی کاهش می‌یابد و از ایجاد جرقه‌های قوی ناشی از جریان‌های بالا جلوگیری می‌شود. از طرف دیگر آزادسازی یون فلئوئور سبب مشارکت زیاد آن در مراحل ابتدایی فرایند پوشش‌دهی و تشکیل فاز منیزیم فلورید در فصل مشترک پوشش زیرلایه آن‌هم به صورت واضح می‌شود. ذرات کلئید تیتانیم سفید رنگی که در اثر واکنش ۱ به وجود می‌آیند، الکترولیت پوشش‌دهی را از حالت یکنواخت خارج و شرایط سوسپانسیون را به وجود می‌آورند. سانگ و همکارانش [۲۹] رسوبات سفیدرنگ ایجاد شده را با استفاده از پراش پرتوایکس بررسی کردند. این رسوبات اکسید تیتانیم آمورف بودند که پس از جذب به کانال‌های تخلیه به دلیل دمای بالا در حین جرقه‌زنی بخشی به صورت کریستال‌های اکسید تیتانیم سینتر شده و بخشی به صورت آمورف باقی خواهند ماند. در نتیجه، فاز آمورف موجود در الگوی پراش پرتوایکس ماحصل فازهای آمورف اکسید تیتانیم و اکسید سیلیسیوم است [۲۹].

الگوهای پراش پرتوایکس پوشش‌های حاصل شده در فرکانس‌های مختلف در شکل ۹ نشان داده شده‌اند. فازهای منیزیم (ICDD PDF no. 01-1141)، اکسید منیزیم (ICDD PDF no. 87-0653)، منیزیم فلورید (ICDD PDF no. 01-1297)، فورستریت (ICDD PDF no. 01-1290) و آنتائز (ICDD PDF no. 71-1168) در پوشش بر اساس حضور ترکیبات الکترولیت و زیرلایه تشکیل شده‌اند. با افزایش فرکانس، شدت پیک‌های MgF_2 افزایش یافته و شدت پیک‌های MgO ، Mg_2SiO_4 و TiO_2 کمی کاهش یافته‌اند که این رخداد در تأیید با آنالیز عنصری EDS است. همچنین برآمدگی به وجود آمده در الگوهای پراش در محدوده زاویه $20-40^\circ$ درجه، حضور فاز آمورف را در این پوشش‌ها اثبات می‌کند.

نمک پتاسیم هگزاfluئور تیتانات در محلول‌های با پی‌اچ بیش از ۶ پس از حل شدن و تبدیل به آنیون‌های هگزاfluئور تیتانات $[\text{TiF}_6]^{2-}$ هیدرولیز می‌شود و کلئیدهای اکسید تیتانیم را تشکیل می‌دهد (واکنش ۱) [۲۶، ۲۷].



شکل ۹- الگوی پراش پرتوایکس پوشش تشکیل شده در فرکانس‌های ۱، ۲ و ۳ کیلوهرتز.

۳-۴- رفتار خوردگی نمونه‌ها

به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها، آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید با پی‌اچ 6.5 ± 0.1 بعد از ۱، ۴ و ۷ روز غوطه‌وری انجام شد. نمودارهای نایکوئیست و باد-فاز پوشش‌های مذکور در شکل ۱۰-الف تا ه نشان داده شده‌اند. نمودارهای باد-فاز پس از ۲۴ ساعت، دوثابت زمانی را نشان می‌دهند که دولا به بودن پوشش را تأیید می‌کنند [۱۷].

ماکزیمم ایجاد شده در فرکانس‌های بالا مربوط به لایه متخلخل خارجی و در فرکانس‌های کمتر ناشی از لایه متراکم داخلی است. با افزایش زمان غوطه‌وری، نمودارهای باد-فاز فقط یک ثابت زمانی را نشان می‌دهند که این امر به علت از دست رفتن عملکرد لایه متخلخل خارجی پوشش و حذف پاسخ آن است. مطابق با نمودارهای نایکوئیست، ظهور حلقه القائی در فرکانس‌های پایین با افزایش زمان غوطه‌وری، ناشی از آزاد شدن هیدروژن به واسطه خوردگی موضعی زیرلایه است که در تماس با محلول واقع شده است [۳۰].

طیف‌های حاصل با مدار معادل‌های نشان داده شده در شکل ۱۱ شبیه‌سازی شدند که در آن‌ها، R_s مقاومت جبران نشده محلول، CPE_{out} و R_{out} مربوط به پاسخ ثابت زمانی فرکانس بالا متعلق به لایه متخلخل خارجی و CPE_{in} و R_{in} مربوط به پاسخ ثابت زمانی مشاهده شده در فرکانس‌های پایین تر مربوط به لایه متراکم داخلی است. در پوشش‌های متخلخل و زبر، المان فاز ثابت به جای خازن ایده‌آل در مدار معادل استفاده می‌شود. L و R_l برای توصیف رفتار القایی استفاده می‌شوند. جدول ۴، داده‌های حاصل از شبیه‌سازی منحنی‌های نایکوئیست و باد-فاز را نشان می‌دهد.

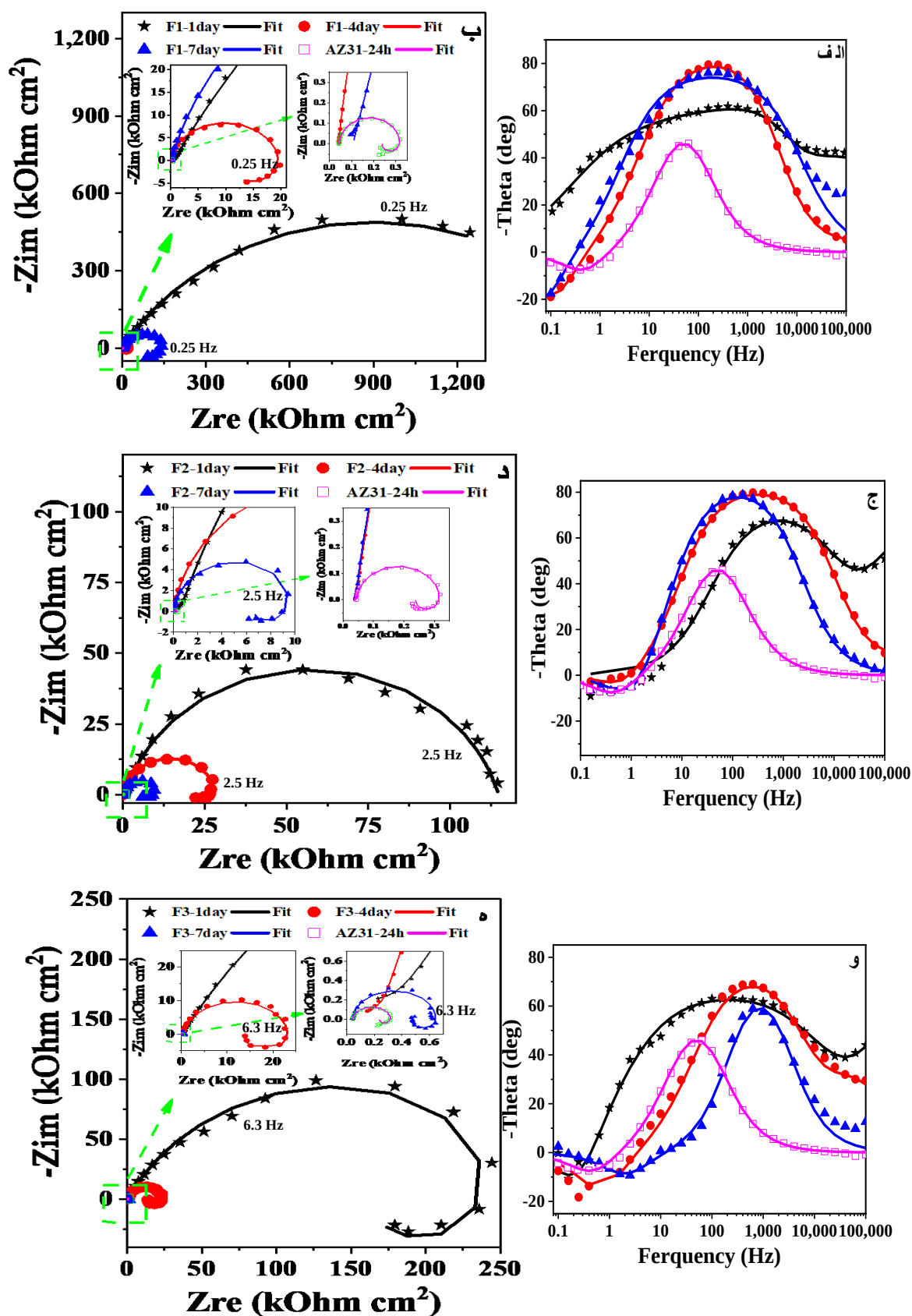
با افزایش فرکانس پوشش‌دهی، عملکرد سدی لایه داخلی کاهش می‌یابد و حتی در نمونه F3 حلقه القائی پس از ۲۴

ساعت غوطه‌وری ظاهر شده است. با افزایش فرکانس و افزایش درصد حفرات در لایه داخلی پوشش، دسترسی بیشتری از محلول خورنده به زیرلایه فراهم شده است.

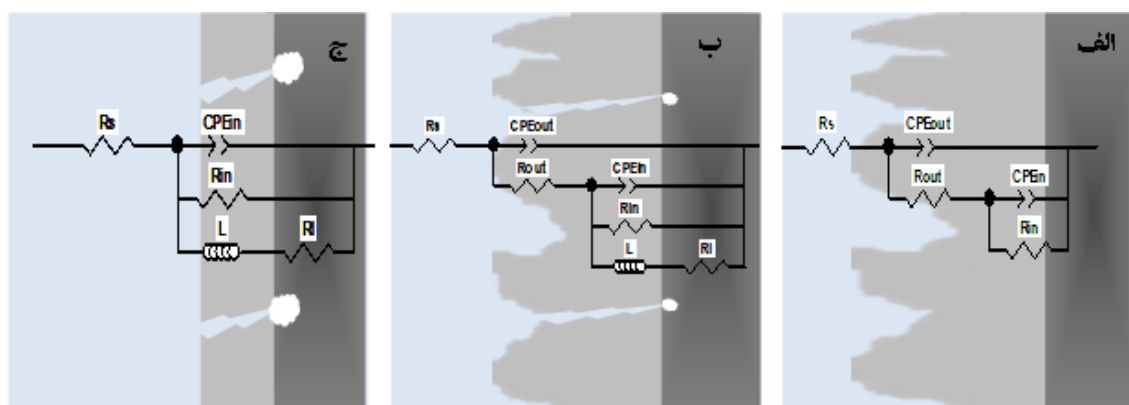
در نتیجه، مقاومت داخلی و خارجی پوشش هر دو کاهش می‌یابند. وجود حفرات ریز در لایه داخلی شرایط دسترسی به زیرلایه را نیز در همان روز اول غوطه‌وری فراهم کرده که دلیل ظهور حلقه القائی است. با افزایش زمان غوطه‌وری، به علت ورود محلول، لایه متخلخل خارجی عملکرد سدی خود را از دست می‌دهد و محلول به لایه داخلی پوشش هجوم می‌آورد. ترکیب فازی پوشش، ضخامت پوشش، تخلخل و نوع آن عوامل مؤثری هستند که در کوتاه‌مدت و بلندمدت تعیین کننده شدت خوردگی می‌باشند [۲۳ و ۲۴]. نویسندگان بر این باورند که مقادیر ظرفیت خازنی پوشش‌های PEO می‌تواند به ضخامت لایه اکسید یا تخلخل مربوط باشد [۳۳].

با توجه به مقادیر ظرفیت در جدول ۳، هر دو مقدار ثابت فاز (CPE_{in} و CPE_{out}) پوشش نمونه F3 بیشتر هستند و این نشان‌دهنده تخلخل بیشتر این پوشش است. حضور فاز منیزیم فلورید در لایه داخلی پوشش شرایط را برای مقاومت این لایه و پوشش در مقابل خوردگی در زمان غوطه‌وری طولانی فراهم می‌کند. فاز MgF_2 نسبت به فاز MgO پایدارتر است چون قادر به آب‌بندی حفرات لایه داخلی است. در نتیجه حضور MgF_2 برای افزایش کارایی عملکرد سدی پوشش‌های PEO بر زیرلایه‌های منیزیمی مفید است [۲۵، ۳۴].

با بررسی مقادیر مقاومت‌ها، دریافت می‌شود که R_{in} به میزان قابل توجهی بیشتر از R_{out} است. در نتیجه، برای بررسی عملکرد خوردگی پوشش در زمان‌های طولانی، تغییر مقدار R_{in} برحسب زمان غوطه‌وری مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۲، نمودار لگاریتم R_{in} برحسب زمان غوطه‌وری را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰- نمودارهای نایکویست و باد-فاز زیرلایه پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری و نمونه‌های پوشش داده شده به مدت ۷ روز در معرض محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید قرار گرفته‌اند، الف و ب) نمونه ۱ کیلوهرتز، ج و د) نمونه ۲ کیلوهرتز و د و ه) نمونه ۳ کیلوهرتز.



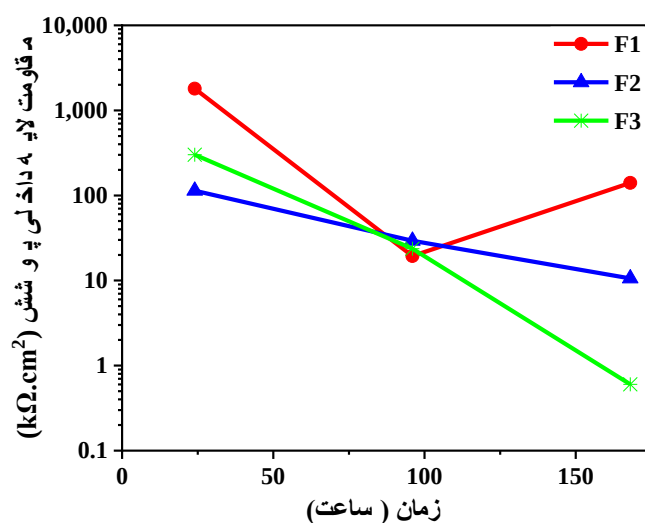
شکل ۱۱- مدارهای معادل الکتریکی استفاده شده برای انطباق داده های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، (الف) بعد از ۱ روز غوطه وری نمونه های F1 و F2، (ب) بعد از ۱ روز غوطه وری نمونه F3 و (ج) بعد از ۴ و ۷ روز غوطه وری در همه نمونه ها.

جدول ۳- مقادیر المان های الکتریکی استخراج شده از نمودارهای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه های پوشش داده شده با فرکانس های ۱، ۲ و ۳ کیلوهرتز

نمونه	زمان	لایه خارجی			لایه داخلی		
		CPE_{out} ($\mu F \cdot cm^{-2} \cdot S^{n-1}$)	n_{out}	R_{out} ($k\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{in} ($\mu F \cdot cm^{-2} \cdot S^{n-1}$)	n_{in}	R_{in} ($k\Omega \cdot cm^2$)
F1	۱ روز	۰٫۳۹۵	۰٫۶۲	۳٫۸۲	۰٫۰۱	۰٫۹۱	۱۸۰۵
	۴ روز	-	-	-	۱٫۷۴	۰٫۹۳	۱۹٫۳۹
	۷ روز	-	-	-	۰٫۰۶	۰٫۸۶	۱۴۰٫۶۷
F2	۱ روز	۰٫۰۲	۰٫۸۵	۱٫۰۶	۰٫۰۷	۰٫۸۴	۱۱۳٫۷۲
	۴ روز	-	-	-	۰٫۸۲	۰٫۹۲	۲۹٫۳۲
	۷ روز	-	-	-	۲٫۷۰	۰٫۹۴	۱۰٫۵۹
F3	۱ روز	۰٫۰۲	۰٫۸۸	۰٫۴۳	۰٫۵۳	۰٫۷۲	۳۰٫۱۵
	۴ روز	-	-	-	۰٫۳۴	۰٫۸۸	۲۳٫۵۷
	۷ روز	-	-	-	۱٫۹۲	۰٫۹۹	۰٫۶۰

پس از یک روز غوطه وری، مقاومت لایه داخلی در همه نمونه ها به شدت کاهش یافته است. شرایط هر سه نمونه در روز چهارم غوطه وری تقریباً یکسان است؛ اما با افزایش زمان به ۷ روز، R_{in} نمونه F1 افزایش یافته است. این افزایش مقاومت به دلیل تشکیل رسوبات هیدروکسیدی است که باعث مسدود شدن دهانه حفرات می شوند. به این فرایند «سازوکار ترمیم» یا «خود ترمیمی» گفته می شود [۳۵، ۳۶]. این امر به واسطه کوچک بودن حفرات در لایه داخلی پوشش F1 میسر شد است. حجم بیشتر رسوب منیزیم هیدروکسید ($Mg(OH)_2$)، سبب مسدود شدن حفرات می شود اما در مقابل باعث ایجاد تنش انبساطی شده و ترک های جدیدی را ایجاد می کند که در

زمان های بیشتر منجر به کاهش مجدد مقاومت لایه داخلی پوشش می شود. در نمونه F1 به دلیل حضور تیتانیم بیشتر در پوشش، افزایش مقاومت چشم گیر است. نمک K_2TiF_6 در مواجهه با حمام های قلیایی به صورت هیدروکسید تیتانیم درمی آید که در فرایند PEO به صورت ذرات تیتانیا به داخل پوشش وارد می شود. این امر فرایند خود ترمیمی به واسطه فازهای هیدروکسیدی را بهبود می بخشد [۳۵]. بر اساس مقادیر R_{in} می توان نتیجه گرفت که افزایش فرکانس پوشش دهی سبب بهبود عملکرد سدی پوشش حتی با وجود عنصر فلئوئور بیشتر در پوشش نشده است و در حقیقت تخلخل پوشش عامل تعیین کننده شرایط سدی آن است.



شکل ۱۲- نمودار تغییر مقاومت داخلی بر حسب زمان غوطه‌وری برای نمونه‌های پوشش داده‌شده در فرکانس‌های ۱، ۲ و ۳ کیلوهرتز.

نتیجه‌گیری

فرایند پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر زیرلایه آلایز منیزیم AZ31 در شرایط رژیم جرقه‌زنی نرم با پهنای پالس کاندی ۳۰ درصد در الکترولیت پایه سیلیکاتی حاوی افزودنی‌های پتاسیم فلورید و پتاسیم هگزا فلورو تیتانات در فرکانس‌های ۱، ۲ و ۳ کیلوهرتز انجام شد. نتایج زیر از انجام این پژوهش حاصل شد:

(۱) پوشش حاصل دارای مورفولوژی شبکه‌ای (داربستی) از میکرو تخلخل‌ها، میکرو ترک‌ها و گرانول‌هایی از ترکیبات اکسیدی بود که با افزایش فرکانس تغییر قابل توجهی در مورفولوژی به وجود نیامد. بر اساس تصاویر سطح مقطع، حفرات ریزی با افزایش فرکانس در لایه متراکم پوشش ظاهر شد.

(۲) افزایش فرکانس و کاهش اندازه تخلخل‌ها باعث کاهش ورود یون‌های با شعاع بزرگ مانند سیلیکات و تیتانات و افزایش میزان ورود یون‌های با شعاع کوچک‌تر مانند فلئوئور در پوشش شد.

(۳) پوشش‌ها دارای ترکیبات فازی اکسید منیزیم، منیزیم فلورید، فورستريت و آاناتاز بودند که نشان از مشارکت عناصر زیرلایه و الکترولیت در فرایند پوشش‌دهی بود.

(۴) پس از یک روز غوطه‌وری، نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای هر پوشش دو حلقه خازنی را نشان داد که مؤید دولایه بودن پوشش بود. در نمونه F3، علاوه بر دو حلقه خازنی یک حلقه القایی نیز مشاهده شد که نشانگر فراهم شدن دسترسی محلول خورنده به زیرلایه بود. با افزایش زمان غوطه‌وری تا ۴ روز، در همه نمونه‌ها پاسخ حلقه القایی در فرکانس بالا مربوط به لایه متخلخل خارجی از دست رفت و فقط لایه داخلی تضمین‌کننده عملکرد سدی پوشش بود. حلقه القایی در نمونه‌های F1 و F2 نیز مشاهده شد.

(۵) پس از ۷ روز غوطه‌وری، مقادیر مقاومت لایه داخلی نمونه‌های F2 و F3 به شدت کاهش یافت و پدیده خوردگی موضعی بر زیرلایه با شدت بیشتری حادث شد، اما در نمونه F1 افزایش یافت. این افزایش مقاومت، به تشکیل رسوبات هیدروکسیدی که باعث مسدود شدن دهانه‌های کوچک حفرات نمونه F1 با رخ داد فرایند خود ترمیمی شده است، نسبت داده شد.

(۶) افزایش فرکانس سبب افزایش تخلخل‌ها شد، در نتیجه سطح بیشتری از پوشش در معرض محلول خورنده قرار می‌گیرد و افزایش تخلخل‌های ریز در لایه متراکم حتی با وجود عنصر فلئوئور بیشتر امکان دسترسی به زیرلایه را تسریع می‌کنند. در نتیجه سبب کاهش عملکرد سدی شده است.

مراجع

- [1] Hussein, R.O., Northwood, D.O., "Improving the performance of magnesium alloys for automotive applications", *WIT Transactions on the Built Environment*, Vol. 137, pp. 531-544, 2014.
- [2] Li, Z., Jing, X., Yuan, Y., Zhang, M., "Composite coatings on a Mg-Li alloy prepared by combined plasma electrolytic oxidation and sol-gel techniques", *Corrosion Science*, Vol. 63, pp. 358-366, 2012.
- [3] Lv, G., Chen, H., Wang, X., Pang, H., Zhang, G., Zou, B., Lee, H., Yang, S., "Effect of additives on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ91D magnesium alloy in phosphate based electrolyte", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 36-40, 2010.
- [4] Khan, R.H.U., Yerokhin, A.L., Matthews, A., "Structural characteristics and residual stresses in oxide films produced on Ti by pulsed unipolar plasma electrolytic oxidation", *Philosophical Magazine*, Vol. 88, pp. 795-807, 2008.
- [5] Yao, Z., Xu, Y., Jiang, Z., Wang, F., "Effects of cathode pulse at low frequency on the structure and composition of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 488, pp. 273-278, 2009.
- [6] Lv, G., Chen, H., Gu, W., Li, L., Niu, E., "Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology", *Journal of materials processing technology*, Vol. 8, pp. 9-13, 2008.
- [7] Su, P., Wu, X., Jiang, Z., National, Y.G., "Effects of Working Frequency on the Structure and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on a ZK60 Mg Alloy", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 119, pp. 112-119, 2011.
- [8] Barati Darband, G., Aliofkhaezrai, M., Hamghalam, P., Valizade, N., "Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications", *Journal of Magnesium and Alloys*, Vol. 5, pp. 74-132, 2017.
- [9] Rahmati, M., Raeissi, K., Toroghinejad, M.R., Hakimizad, A., Santamaria, M., "Effect of Pulse Current Mode on Microstructure , Composition and Corrosion Performance of the Coatings Produced by Plasma Electrolytic Oxidation", *coatings*, Vol. 9, pp. 688-707, 2019.
- [10] Chang, L., "Growth regularity of ceramic coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 468, pp. 462-465, 2009.
- [11] SrinivaSan, C.B. and P.B., *Surface engineering of light alloys*, 2010.
- [12] Han, B., Yang, Y., Deng, H., Chen, Y., Yang, C., "Plasma-electrolytic-oxidation coating containing Y₂O₃ nanoparticles on AZ91 magnesium alloy", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 13, pp. 5681-5697, 2018.
- [13] Han, B., Yang, Y., Li, J., Deng, H., Yang, C., "Effects of the graphene additive on the corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation (PEO) coating on the AZ91 magnesium alloy", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 13, pp. 9166-9182, 2018.
- [14] Dehnavi, V., Li, B., Shoesmith, D.W., Yang, X., Rohani, S., " Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 226, pp. 100-107, 2013.
- [15] Gao, H., Zhang, M., Yang, X., Huang, P., Xu, K., "Effect of Na₂SiO₃ solution concentration of micro-arc oxidation process on lap-shear strength of adhesive-bonded magnesium alloys", *Applied Surface Science*, Vol. 314, pp. 447-452, 2014.
- [16] Duan, H., Yan, C., Wang, F., "Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 5002-5009, 2007.
- [17] Hussein, R.O., Northwood, D.O., Nie, X., "Processing-Microstructure Relationships in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coating of a Magnesium Alloy", *Materials Sciences and Applications*, Vol. 5, pp. 124-139, 2014.
- [18] Cheng, Y.L., Xue, Z.G., Wang, Q., Wu, X.Q., Matykina, E., Skeldon, P., Thompson, G.E., "New findings on properties of plasma electrolytic oxidation Coatings from study of an Al-Cu-Li alloy", *Electrochimica Acta*, Vol. 107, pp. 358-378, 2013.
- [19] Hakimizad, A., Raeissi, K., Santamaria, M., Asghari, M., "Effects of pulse current mode on plasma electrolytic oxidation of 7075 Al in Na₂WO₄ containing solution: From unipolar to soft-sparking regime", *Electrochimica Acta journal*, Vol. 164, pp. C690-C698, 2018.
- [20] Hakimizad, A., Raeissi, K., Golazar, M.A., Lu, X., Blawert, C., Zheludkevich, M.L., "The effect of pulse waveforms on surface morphology, composition and corrosion behavior of Al₂O₃ and Al₂O₃-TiO₂ nano-composite PEO coatings on 7075 aluminum alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 324, pp. 208-221, 2017.
- [21] Lu, X., Blawert, C., Mohedano, M., Scharnagl, N., Zheludkevich, M.L., Kainer, K.U., "Influence of electrical parameters on particle uptake during plasma electrolytic oxidation processing of AM50 Mg alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 289, pp. 179-185, 2016.
- [22] Martin, J., Melhem, A., Shchedrina, I., Duchanoy, T., Nominé, A., Henrion, G., Czerwec, T., Belmonte, T.,

- "Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 221, pp. 70–76, 2013.
- [23] Santamaria, M., Di Quarto, F., Zanna, S., Marcus, P., "The influence of surface treatment on the anodizing of magnesium in alkaline solution", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 10533–10542, 2011.
- [24] Habazaki, H., Fushimi, K., Shimizu, K., Skeldon, P., Thompson, G.E., "Fast migration of fluoride ions in growing anodic titanium oxide", *Electrochemistry Communications*, Vol. 9, pp. 1222–1227, 2007.
- [25] Liu, F., Yu, J., Song, Y., Shan, D., Han, E.H., "Effect of potassium fluoride on the in-situ sealing pores of plasma electrolytic oxidation film on AM50 Mg alloy", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 162, pp. 452–460, 2015.
- [26] Tang, M., Li, W., Liu, H., Zhu, L., "Influence of K₂TiF₆ in electrolyte on characteristics of the microarc oxidation coating on aluminum alloy", *Current Applied Physics*, Vol. 12, pp. 1259–1265, 2012.
- [27] Wang, Y.M., Wang, F.H., Xu, M.J., Zhao, B., Guo, L.X., Ouyang, J.H., "Microstructure and corrosion behavior of coated AZ91 alloy by microarc oxidation for biomedical application", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 9124–9131, 2009.
- [28] Schmitt, R.H., Grove, E.L., Brown, R.D., "The Equivalent Conductance of the Hexafluorocomplexes of Group IV (Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf)¹", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 82, pp. 5292–5295, 1960.
- [29] Song, Y., Dong, K., Shan, D., Han, E.H., "Study of the formation process of titanium oxides containing micro arc oxidation film on Mg alloys", *Applied Surface Science*, Vol. 314, pp. 888–895, 2014.
- [30] Curioni, M., Salamone, L., Scenini, F., Santamaria, M., Di Natale, M., "A mathematical description accounting for the superfluous hydrogen evolution and the inductive behaviour observed during electrochemical measurements on magnesium", *Electrochimica Acta*, Vol. 274, pp. 343–352, 2018.
- [31] Rehman, Z.U., Shin, S.H., Hussain, I., Koo, B.H., "Investigation of Hybrid PEO Coatings on AZ31B Magnesium Alloy in Alkaline K₂ZrF₆ – Na₂SiO₃ Electrolyte Solution", *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, Vol. 53, pp. 495–502, 2017.
- [32] Liu, X.Y., Shoesmith, D.W., Dehnavi, V., Luan, B.L., Rohani, S., "Correlation between plasma electrolytic oxidation treatment stages and coating microstructure on aluminum under unipolar pulsed DC mode", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 269, pp. 91–99, 2014.
- [33] Sreekanth, D., Rameshbabu, N., Venkateswarlu, K., Subrahmanyam, C., Rama Krishna, L., Prasad Rao, K., "Effect of K₂TiF₆ and Na₂B₄O₇ as electrolyte additives on pore morphology and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on ZM21 magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 222, pp. 31–37, 2013.
- [34] Zhang, W., Tian, B., Du, K.Q., Zhang, H.X., Wang, F.H., "Preparation and corrosion performance of PEO coating with low porosity on magnesium alloy AZ91D in acidic KF system", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 6, pp. 5228–5248, 2011.
- [35] Lu, X., Mohedano, M., Blawert, C., Matykina, E., Arrabal, R., Kainer, K.U., Zheludkevich, M.L., "Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 307, pp. 1165–1182, 2016.
- [36] Wen, L., Wang, Y.M., Liu, Y., Zhou, Y., Guo, L.X., Ouyang, J.H., Jia, D.C., "EIS study of a self-repairing microarc oxidation coating", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 618–623, 2011.

