

اثر فرکانس جریان پوشش دهی بر خواص خوردگی و ریزساختار پوشش های ایجاد شده در روش اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی بر زیر لایه منیزیم AZ31

احسان ضیائی، مسعود عطاپور، حسین ادريس، امین حکیمی زاد

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله ۹۴/۱۰/۰۵- پذیرش مقاله : ۹۶/۰۱/۳۰)

چکیده

در سال های اخیر پوشش های اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی بر زیر لایه های فلزاتی چون منیزیم، تیتانیوم و آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفته اند. یکی از موارد مهم در خواص این پوشش ها شرایط جریان اعمالی به نمونه در حین پوشش دهی است. در این تحقیق اثر فرکانس های بالاتر از ۱۰۰۰Hz بر خواص خوردگی و ریزساختار پوشش های اکسیداسیون پلاسمایی (PEO) بر زیر لایه منیزیم AZ31 بررسی شد. پوشش دهی در حمامی با ترکیب ۱۰g/l تری سدیم فسفات و ۲g/l پتاسیم هیدروکسید و بوسیله جریان پالسی مستقیم تک قطبی با چرخه کاری ۱۲ درصد، در سه فرکانس ۳۰۰۰Hz و ۲۰۰۰Hz و ۱۰۰۰Hz انجام گرفت. بررسی های میکروسکوپی الکترونی انجام گرفته از سطح و مقطع پوشش ها تغییرات محسوسی در ریزساختار پوشش ها نشان نداد. همچنین آزمون پراش پرتو ایکس حاکی از عدم وجود فازهای فسفاتی بود و تنها دو فاز MgO و Mg را در تمام پوشش ها نشان داد. بررسی های الکتروشیمیایی شامل آزمون های پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی حاکی از مقاومت خوردگی بالاتر نمونه پوشش داده شده در فرکانس ۲۰۰۰Hz بود و به نظر می رسد فرکانس بهینه برای انجام چنین پوششی فرکانس ۲۰۰۰ Hz باشد.

واژه های کلیدی: منیزیم AZ31، اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی، میکروسکوپی الکترونی، امپدانس الکتروشیمیایی، خوردگی.

Effect of Coating Current Frequency on Corrosion Behavior and Microstructure of PEO Coated AZ31 Magnesium Alloy

Ehsan Ziyaci, Masoud Atapour, Hossein Edris, Amin Hakimizad
Department of Material Engineering, Isfahan University of Technology

(Received 26 December 2015, accepted 19 April 2017)

Abstract

In recent years the Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Mg, Ti and Al substrates are widely investigated. One of the important parameters which affects these coatings properties is the electrical current which used in the process. However, in this study the effect of frequencies over 1000Hz on corrosion behavior and microstructure of PEO coated samples of Mg AZ31 was investigated. The samples have been coated in a basic bath with 10g/l Na₃PO₄ and 2g/l KOH under DC pulsed unipolar current with 12% duty cycle in 1000, 2000, 3000Hz frequency. Microscopy investigations of surface and cross sections of samples showed no significant difference between three samples. Also, the X-Ray Diffraction studies showed Mg and MgO as dominant phases of all coatings and there were no phosphate containing phases in the coatings. The electrochemical tests including OCP, Potentiodynamic polarization and EIS showed superior corrosion resistance for 2000Hz sample and it concluded that this sample may be the optimum specimen.

Keywords: Mg AZ31, Plasma electrolyte oxidation, Electron Microscopy, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Corrosion.

E-mail of Corresponding author: e.ziyaci@ma.iut.ac.ir.

مقدمه

کردن ساختارهای DNA RNA است [۷]. بنابراین در این تحقیق آلیاژ منیزم AZ31 بعنوان زیرلایه مورد بررسی انتخاب گشت. اما با تمام این مزایا منیزیم از مقاومت خوردگی پایینی برخوردار است و نرخ خوردگی آن می‌تواند باعث از بین رفتن استحکام مکانیکی کاشتنی قبل از بهبودی کامل بیمار شده و حتی با جمع شدن مقادیر زیاد گاز هیدروژن در اطراف بافت ایجاد التهاب حاد و پس زدن کاشتنی شود [۸، ۶]. برای رفع این نقص باید بوسیله‌ای بتوان نرخ خوردگی این آلیاژها را به گونه‌ای کنترل نمود. پوشش‌های تبدیلی دسته‌ای از پوشش‌ها هستند که بواسطه واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی که میان محلول پوشش‌دهی، اجزای آن و زیرلایه رخ می‌دهند، موجب تشکیل لایه‌ای اکسیدی می‌شوند. این لایه اکسیدی در دو جهت روبه داخل و خارج زیرلایه رشد می‌کند. این نوع پوشش‌ها در بهبود مقاومت خوردگی فلزاتی که دارای لایه رویین طبیعی هستند، قابل اجرا بوده و در حقیقت با اعمال شرایط پوشش‌دهی در این مواد لایه اکسیدی طبیعی عامدانه رشد داده می‌شود. منیزیم، تیتانیوم و آلومینیم را می‌توان در این روش استفاده نمود.

پوشش‌های تبدیلی شامل روش‌های آندایز، آندایز سخت و فرآیند اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی هستند. روش اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی را می‌توان تلفیقی از روش‌های آندایز (اکسیداسیون الکترولیتی) و تخلیه پلاسمایی^۴ دانست. تشابه عمده این دو فرآیند در این است که هر دو سطح فلز را به وسیله الکترولیت اکسید می‌کنند [۹]. روش‌های آندایز و آندایز سخت به علت استفاده از محلول‌های اسیدی و آلودگی زیست‌محیطی که در بر دارند مورد توجه نیستند همچنین این دو روش پوششی با ضخامت کمتر نسبت به روش اکسیداسیون پلاسمایی تولید می‌کنند بنابراین روش اکسیداسیون پلاسمایی به علت ایجاد پوشش‌های با ضخامت بیشتر و استفاده از محلول‌های قلیایی ضعیف مورد توجه قرار می‌گیرد. تحقیقات وسیعی در کاربرد این پوشش‌ها بر زیر لایه‌های مختلف انجام گرفته است بعنوان مثال در تحقیقی [۱۰] اثر محلول‌های پایه سیلیکاتی به

امروزه منیزیم و آلیاژهای آن علاوه بر کاربردهایی که در صنایع هوافضا و حمل نقل دارند بعنوان کاشتنی‌های ارتوپدی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. برخی از آلیاژهای منیزیم بعنوان کاشتنی‌های زیست‌تخریب‌پذیر در بدن می‌توانند، استفاده شوند [۱]، که می‌توانند به کاهش تعداد جراحی‌های دردآور برای بیمار کمک کند. در دهه‌های اخیر از آلیاژهای پایه کبالت و نیکل و تیتانیوم برای این منظور استفاده می‌شود. اما استفاده از این مواد مستلزم انجام عمل جراحی دوم برای خارج نمودن کاشتنی پس از بهبودی داشت. همچنین دیگر ایراد استفاده از این مواد استحکام مکانیکی بالای آن‌ها بود که موجب عدم توازن تنش در فصل مشترک کاشتنی و بافت و نارسایی در رشد طبیعی استخوان می‌شدند [۲، ۳]. اما منیزیم و آلیاژهای آن تناسب مکانیکی بیشتری با بافت استخوان انسان دارند که می‌تواند به بهبودی سریع‌تر بیمار کمک کند و همچنین منیزیم برای بدن سمی نبوده و حل شدن مقادیری منیزیم در اطراف بافت ایجاد التهاب حاد نمی‌کند و علاوه بر این وجود منیزیم برای رشد بافت استخوان و بهبودی آن الزامی است [۴، ۵]. تحقیقات نشان داده‌اند که کم بودن میزان منیزیم می‌تواند موجب بیماری پوکی استخوان شود [۶]. در میان تیتانیوم، هیدروکسی‌آپاتیت مصنوعی و آلیاژهای کبالت و کروم تنها گزینه مشابه استخوان طبیعی منیزیم و آلیاژهای آن هستند. منیزیم فلزی بسیار سبک وزن با چگالی ۱/۷۴ گرم بر سانتی متر مکعب است. چگالی این آلیاژ به ترتیب ۱/۶ و ۴/۵ برابر از آلومینیم و فولاد کمتر است. تافنس شکست^۱ آن بسیار بیشتر از مواد سرامیکی مورد استفاده در استفاده‌های مشابه است و حتی مدول الاستیک^۲ و مقاومت فشاری^۳ آن نزدیک به استخوان طبیعی است. منیزیم برای فرآیندهای زیستی بدن انسان حیاتی است. همچنین دیده شده است که منیزیم در فعالیت برخی آنزیم‌ها مؤثر است و حتی عاملی برای پایدار

¹ Fracture Toughness

² Elastic Modulus

³ Compression Strength

⁴ Plasma Discharging

همراه افزودنی‌های مختلف بر خواص خوردگی آلیاژ AZ31 انجام گرفته است. همچنین تحقیقاتی در مورد اثر فرکانس جریان پالسی اعمالی و پارامترهای الکتریکی بر زیر لایه AM50 انجام گرفته است [۱۱]. اما نظر به این‌که تاکنون محدوده فرکانس‌های مورد استفاده در آن‌ها به فرکانس‌های زیر ۱۰۰۰ Hz محدود شده است و یا زیر لایه‌های مورد استفاده متفاوت بوده‌اند که خود از اثر بالایی در این فرآیند برخوردار است، در این تحقیق تصمیم بر این شد تا اثر فرکانس‌های بالاتر از ۱۰۰۰ Hz بر خواص خوردگی پوشش‌های انجام گرفته بر زیر لایه منیزیم AZ31 در محلول‌های فسفاتی بررسی شود، تا دید کاملتری نسبت به اثر فرکانس بر مقاومت خوردگی و ریزساختار پوشش‌ها پیدا شود.

مواد و روش‌ها

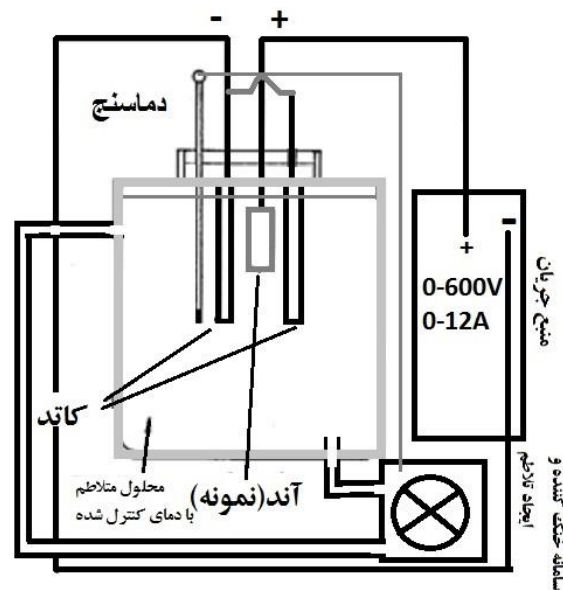
آماده‌سازی نمونه و مراحل پوشش‌دهی

در این تحقیق از ورق آلیاژ منیزیم AZ31 با ضخامت ۳ میلی‌متر و با ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول ۱-۲ استفاده شد. نمونه‌های مستطیلی شکل به ابعاد ۲/۵ در ۱۰ سانتی‌متر از ورق یادشده بریده شدند و توسط سنباده‌های ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ آماده‌سازی انجام گرفت همچنین نمونه‌های آماده شده توسط استون و در حمام فراصوت چربی‌زدایی شده و در هوای گرم خشک شدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ استفاده شده در پژوهش.

نام عنصر	Mg	Al	Si	Fe	Ca	K	Zn	Ti	Mn	P	S
درصد وزنی Wt. %	۹۵/۴۷	۲/۴۲	۰/۴۲	۰/۰۲	۰/۰۶	۰/۱۱	۰/۸۸	۰/۰۱۱	۰/۳۹۵	۰/۰۱۱	۰/۱۱۲

کاری ۱۲ درصد انجام گرفت. محلول پوشش‌دهی شامل ۱۰ گرم بر لیتر تری سدیم فسفات و ۲ گرم بر لیتر پتاسیم هیدروکسید بود که تمامی مواد از شرکت مرک آلمان و با خلوص بالا تهیه شدند، دمای محلول در تمام فرآیندها بوسیله سامانه آب خنک در محدوده ۲±۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.



شکل ۱. شمایی از دستگاه پوشش دهی به روش اکسیداسیون پلاسمایی استفاده شده در تحقیق.

آزمون های مشخصه یابی پوشش

مدل PARSTAT 2273 در یک سل سه الکترودی استاندارد حاوی الکتروود کالومل اشباع بعنوان الکتروود مرجع و یک صفحه پلاتینی بعنوان الکتروود کمکی انجام گرفتند. آزمون تافل در محدوده ۲۵۰- تا ۵۰۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدارباز، با نرخ روبش 0.5 mV/s صورت پذیرفت. آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در ۳۶ نقطه در محدوده ۱۰mHz تا ۱۰۰kHz در پتانسیل مدارباز دامنه پتانسیل ۱۰ میلی ولت انجام و نتایج حاصل از آن بوسیله مدول Zfitt از زیر مجموعه های نرم افزار EC-Lab تحلیل شد. همچنین آزمون های پتانسیل مدارباز نیز توسط دستگاه IviumStat XRE که مجهز به یک سیستم سه الکترودی با الکتروود مرجع کالومل اشباع بود انجام گرفت، در تمامی آزمون ها 0.608 سانتی متر مربع از نمونه ها در معرض محلول خورنده قرار گرفت و تمام آزمون ها به منظور اطمینان از نتایج سه مرتبه تکرار شدند.

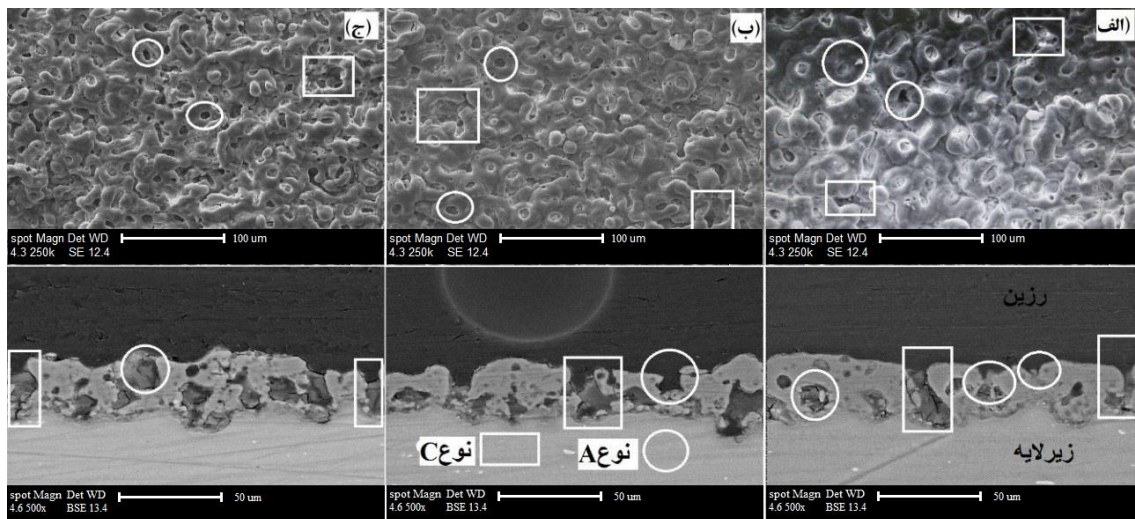
فازیابی پوشش ها بوسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل Philips-X'Pert-MDP) با اشعه K_{α} مس و با پتانسیل 40 KV و جریان 30 mA در دامنه 2θ از 10 تا 100 درجه و با نرخ روبش $0.5^\circ/\text{s}^2$ انجام گرفت و نتایج آن بوسیله نرم افزار X'Pert High Score و پایگاه داده PDF2 مورد بررسی قرار گرفت.

مطالعات ریزساختاری توسط دستگاه Philips XL30 انجام گرفت. ضخامت پوشش ها بوسیله نرم افزار Image J 1.44p و تصاویر میکروسکوپی الکترونی انجام گرفت.

رفتار خوردگی پوشش و زیر لایه پس از 30 دقیقه غوطه وری در محیط محلول رینگر (جدول ۲) توسط آزمون پلاریزاسیون تافل ارزیابی گردید، همچنین آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی در 2 ساعت پس از غوطه وری انجام گرفت. آزمون ها توسط پتانسیواستات (AMETEK)

جدول ۲. ترکیب شیمیایی محلول رینگر استفاده شده در تحقیق.

ماده	KCl	NaHCO ₃	CaCl ₂ .2H ₂ O	NaCl
غلظت (g/l)	۰/۲۵	۰/۱۵	۰/۲۲	۸/۵



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی الکترونی از نمونه های پوشش داده شده در فرکانس های الف) ۱۰۰۰ Hz، ب) ۲۰۰۰ Hz و ج) ۳۰۰۰ Hz.

نتایج و بحث

بررسی های میکروسکوپی الکترونی:

بررسی های میکروسکوپی الکترونی از سطح نمونه های پوشش داده شده در فرکانس های کاری متفاوت در شکل ۲ آورده شده اند. به طور کلی در حین پوشش دهی اکسیداسیون پلاسمایی سه نوع جرقه قابل مشاهده است که نتیجه آن ها می تواند سه نوع مشخص حفره به نام های A، B و C باشد. حفرات یا بعبارتی کانال های نوع A حفرات سطحی هستند که به فصل مشترک فلز-پوشش راه ندارند و این گونه گفته شده است که این نوع از حفرات نتیجه تخلیه گازهای به دام افتاده در سطح پوشش هستند. حفرات از نوع C دارای عمق بیشتری نسبت به حفرات نوع A هستند اما این حفرات راهی به فصل مشترک پوشش زیر لایه ندارند و علت تشکیل این نوع حفرات همانند حفرات نوع A است،

اما مخرب ترین نوع این حفرات B نامیده می شود که این دسته از حفره ها از سطح پوشش تا زیر لایه راه دارند و می توانند عاملی برای انتقال یون های مخرب به سمت زیر لایه و کاهش مقاومت خوردگی شوند. علت تشکیل این نوع از حفرات میدان الکتریکی قوی ایجاد شده در ضخامت پوشش و شکست و دی الکتریک یعنی پوشش اکسیدی در این ناحیه است [۱۲]. ضخامت پوشش های ایجاد شده از ۲۵ تا ۳۵ میکرون متغیر است که بیشترین ضخامت مربوط به نمونه پوشش داده شده در فرکانس Hz ۳۰۰۰ است و همچنین مقایسه این تصاویر با تحقیقات انجام شده توسط دیگران [۱۳-۱۵] شباهت آن ها را تأیید می کند. همانطور که اشاره شد سه نوع جرقه در حین فرآیند امکان ایجاد دارند که اثرات آن ها به صورت کانال های تخلیه یا حفرات بر سطح نمونه قابل مشاهده

آزمون های خوردگی

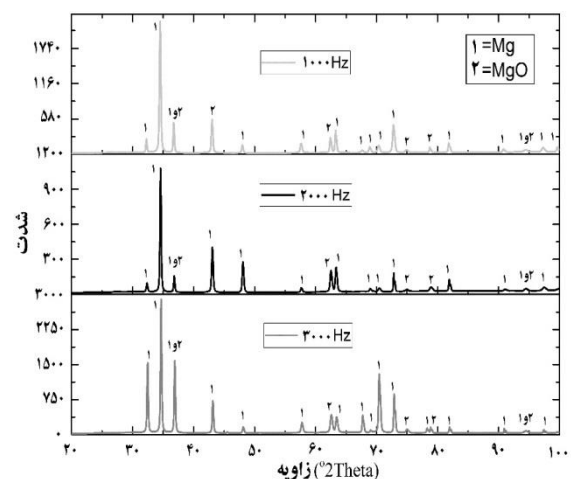
آزمون پتانسیل مدارباز

شکل ۵ نمودار پتانسیل خوردگی در طول زمان ۶ ساعت غوطه وری را نشان می دهد. در رابطه با نوسانات پتانسیل خوردگی بر حسب زمان چنین گفته می شود که عدم تعادل میان واکنش های شیمیایی خوردگی موجب چنین نوساناتی می شود و این که یک نمونه از نوسانات بالایی برخوردار است می تواند با زبری سطح آن رابطه داشته باشد به گونه ای که میزان نوسانات یک نمودار پتانسیل خوردگی بر حسب زمان نسبت مستقیمی با میزان تخلخل ها در سطح نمونه دارد و این شرایط را می توان این چنین توضیح نمود که به محض پر شدن یک حفره بوسیله محصولات خوردگی حفره دیگری وارد عمل شده و موجب آزاد شدن یون ها در محلول می شود که خود پتانسیل خوردگی را به مقادیر منفی تر سوق خواهد داد. دو حالت ممکن است برای یک نمونه رخ دهد که موجب عدم برقراری تعادل در حین واکنش های خوردگی و ایجاد نوسان در پتانسیل خوردگی شود که یکی از آن ها پایین بودن نرخ انجام واکنش خوردگی و کند بودن سینتیک آن است به گونه ای که واکنش های جانبی که بوسیله اجزای دیگر در محلول رخ می دهند سرعت بیشتری داشته باشند و به گونه ای واکنش اصلی را تحت تأثیر قرار دهند، حالت دیگر را می توان این گونه توضیح داد که انجام واکنش های موازی در یک سل خوردگی که هر کدام پتانسیل تعادلی مربوط به خود و جریان تبادل خاص خود را دارند و برآیند این واکنش ها می تواند موجب عدم تعادل در پتانسیل خوردگی شود [۱۸]. با توجه به تفاسیر، می توان از شکل ۴ که رفتار نمونه ها را طی ۶ ساعت از غوطه وری نشان می دهند، این گونه برداشت نمود که در تمام نمونه ها نوسانات نشان از عدم برقراری تعادل در نرخ انجام واکنش های خوردگی طی ۶ ساعت است همچنین می توان دید که پتانسیل خوردگی

است که در این نمونه ها نیز دو نوع A و C قابل تشخیص هستند. در مورد ریز ساختارهای به دست آمده به هنگام پوشش دهی تقریباً می توان گفت که هیچ تغییر محسوسی وجود ندارد و ریز ساختارها شبیه یکدیگر هستند و تنها تفاوتی جزئی در میزان حفرات و ضخامت پوشش ها دیده می شود.

فازبای پراش پرتو ایکس

نتیجه فازبایی بوسیله پراش پرتو ایکس برای سه نمونه پوشش دار در شکل ۳ آورده شده است. همان طور که دیده می شود فازهای MgO و Mg تشکیل دهنده این پوشش ها هستند که در پژوهش های دیگر [۱۶، ۱۷] نیز مشاهده شده اند. اما آنچه در میان این نمودارها مشهود است عدم وجود فازهای حاوی فسفات است که دلیل آن را می توان فرکانس استفاده شده در حین فرآیند پوشش دهی و نوع جریان مورد استفاده در آن دانست [۱۱]. همچنین وجود منیزیم در این الگوها می تواند به دلیل ضخامت کم پوشش ها و نفوذ پرتو ایکس تا زیرلایه باشد.

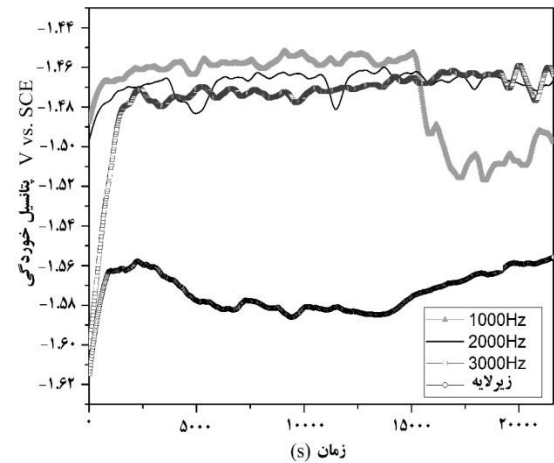


شکل ۳. نتایج بررسی پراش پرتو ایکس بر نمونه های پوشش داده شده در سه فرکانس ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ Hz

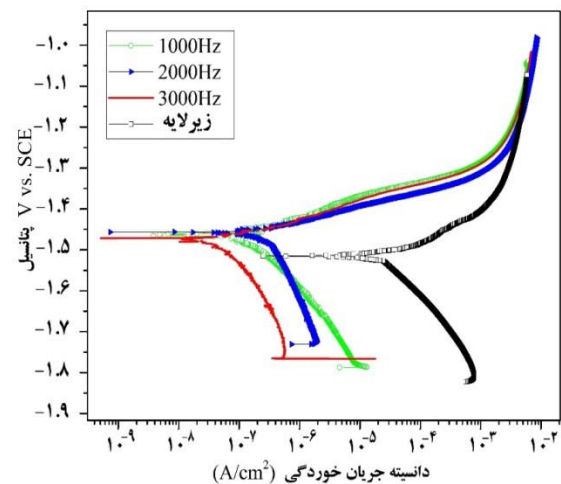
آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک

آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برای بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها و همچنین بررسی سرعت آن در محلول رینگر انجام گرفت. نتیجه این آزمون‌ها در شکل ۵ و جدول ۳ آورده شده است. آنچه از نتایج این آزمون‌ها برمی‌آید این است که نرخ خوردگی نمونه ۳۰۰۰ Hz که در فرکانس بالاتری پوشش داده شده است، کمتر از نمونه ۲۰۰۰ Hz و ۱۰۰۰ Hz است که هر دو در یک محدوده قرار دارند و هر سه نمونه نرخ خوردگی کمتری از زیر لایه منیزیم AZ31 دارند. شیب نواحی آندی و کاتدی در سه نمونه تقریباً ثابت است که نشان از واکنش‌های آندی و کاتدی مشابه در خوردگی این نمونه‌ها دارد، همچنین نکته قابل توجه ترتیب قرارگیری پتانسیل‌های خوردگی در این سه نمونه است که در تطابق با آزمون‌های بلندمدت پتانسیل مدارباز نسبت به زمان است. در مورد نرخ خوردگی پایین‌تر نمونه ۳۰۰۰ Hz می‌توان این گونه بیان کرد که حفرات کوچک‌تر موجود در سطح این نمونه و همچنین ضخامت بیشتر نمونه موجب کاهش نرخ خوردگی نسبت به نمونه‌های دیگر شده است.

نمونه ۳۰۰۰ Hz از دیگر نمونه‌ها منفی‌تر است که نشان از فعالیت بالا این نمونه دارد.



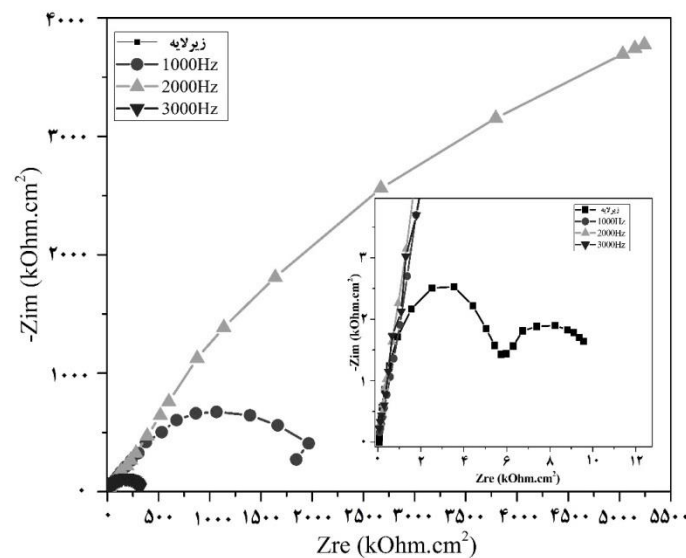
شکل ۴. پتانسیل خوردگی بر حسب زمان برای مدت ۶ ساعت غوطه‌وری برای نمونه‌های پوشش داده‌شده و زیر لایه.



شکل ۵. نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برای نمونه‌های پوشش داده‌شده در سه فرکانس ۳۰۰۰ Hz و ۲۰۰۰ Hz و ۱۰۰۰ Hz و زیر لایه در محلول رینگر و نرخ روبش ۰.۵ mV/s

جدول ۳. نتایج آزمون های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برای نمونه های پوشش داده شده در سه فرکانس ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ Hz

نمونه	B_c (mV)	B_a (mV)	I_{corr} (μA)	E_{corr} (mV)
زیرلایه	۲۹۳/۵	۱۲۹/۱	۶۳/۲۱	-۱۵۱۵/۰۴
۱۰۰۰ Hz	۲۳۲/۹	۴۵/۱	۰/۱۲	-۱۴۶۲/۴
۲۰۰۰ Hz	۲۸۹/۵	۳۸/۱	۰/۲۸	-۱۴۵۵/۷
۳۰۰۰ Hz	۲۳۰/۳	۵۱	۰/۰۶	-۱۴۸۳/۱



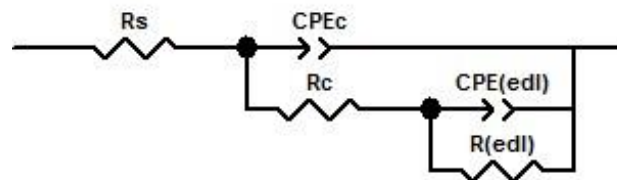
شکل ۶. نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه دارای پوشش اکسیداسیون پلاسمایی و زیر لایه برای ۲ ساعت غوطه‌وری در محلول رینگر.

خازنی پوشش‌ها از المان‌های فاز ثابت استفاده شده است که علت آن عدم ایده آل بودن پوشش‌ها به علت نقایص سطحی موجود و یا بعبارتی ترک‌ها و حفرات تخلیه برجای مانده روی سطح پوشش موجب خارج شدن این ظرفیت از حالت ایده آل می‌شود، آنچه در مورد پوشش‌ها مشاهده می‌شود بیشتر بودن ظرفیت خازنی مربوط لایه دوگانه الکتریکی یا CPE_{edl} نسبت به ظرفیت خازنی پوشش یا CPE_c است [۲۰]. همان‌طور که در جدول ۴ دیده می‌شود مقاومت خوردگی پوشش فرکانس ۲۰۰۰ Hz از تمام نمونه‌ها بیشتر است در مراحل بعدی به ترتیب پوشش‌های انجام گرفته در ۱۰۰۰ Hz و ۳۰۰۰ Hz قرار می‌گیرند و کمترین مقاومت مربوط به زیر لایه است که با نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برای ۳۰۰۰ Hz

آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی برای بررسی مکانیسم انجام واکنش‌های خوردگی در پوشش‌ها، آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی برای ۲ ساعت از غوطه‌وری در دمای ۲۵ °C در محلول رینگر انجام شد. نتایج آزمون‌ها در شکل ۶ آورده شده است و همچنین مقادیر محاسبه شده برای المان‌های موجود در مدارهای معادل این آزمون‌ها در جدول ۴ برای نمونه‌های پوشش داده شده در فرکانس‌های مختلف آورده شده است. در نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی افزوده شدن مقادیر المان خازنی نشان از ورود یون‌ها و محلول خورنده به پوشش و به‌طور کلی کاهش مقاومت پوشش است که با کاهش مقاومت مربوط به این المان‌ها همراه می‌شود [۱۹]. همچنین همان‌طور که دیده می‌شود برای نشان دادن ظرفیت

لایه و یا بعبارتی طبیعت لایه دوگانه الکتریکی است. در مورد نمونه بدون پوشش نیز دو ثابت زمانی دیده می‌شود. بررسی‌های پیرامون این دو ثابت زمانی نشان داد که معمولا ثابت زمانی اول که در فرکانس‌های بالاتر رخ داده است متعلق به واکنش‌های خوردگی و انتقال بار در سطح فلز زیر لایه و مربوط به مقاومت لایه اکسیدی ایجاد شده در حین خوردگی بر سطح این فلز است [۲۲] و در این نمونه حلقه خازنی دیگری در فرکانس‌های پایین مشاهده می‌شود که داده‌های جدول ۴ حاکی از توان ۳- ظرفیت خازنی آن دارد، این وضعیت نشان‌دهنده شرایط نفوذ محدود در هنگام رخداد واکنش‌های خوردگی است [۲۱]، که شاید به نفوذ گونه‌های فعال شیمیایی از میان لایه اکسیدی مربوط می‌شود.

در تطابق نیست که علت آن می‌تواند به مدت زمان غوطه‌وری در محلول و پایداری بلندمدت پوشش مربوط باشد به این‌گونه که درست است که پوشش ۳۰۰۰ Hz در مدت زمان ۳۰ دقیقه از غوطه‌وری نرخ خوردگی کمتری داشته است اما در بلند مدت نمی‌تواند مقاومت خوردگی مناسبی ارائه کند. همچنین دیده شده است که پوشش‌ها در حالت ایده آل از ظرفیت خازنی در محدوده نانو فاراد برخوردارند درحالی که ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی بالاتر بوده و در محدوده میکرو فاراد قرار می‌گیرد [۲۱] که در مورد پوشش در فرکانس ۲۰۰۰ Hz این‌گونه است. در تمام نمودارهای مشاهده شده دو ثابت زمانی دیده می‌شود که ثابت زمانی موجود در فرکانس‌های بالا مربوط به پوشش و آن‌که در فرکانس‌های پایین‌تر است مربوط به واکنش‌های انتقال بار مربوط به خوردگی زیر



شکل ۷. مدار معادل به دست آمده از تحلیل نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی.

جدول ۴. مقادیر المان‌های مدار نسبت داده شده به نمونه‌ها در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای ۲ ساعت غوطه‌وری در محلول رینگر.

$R_s (\Omega.cm^2)$	$CPE_c (\mu F.cm^2)$	a_c	$R_c (\Omega.cm^2)$	$CPE_{edl} (\mu F.cm^2)$	a_{edl}	$R_{edl} (\Omega.cm^2)$	Chi sq	نمونه
۶۶/۰۵	۶/۹۴۷	۰/۹۱۵۶	۵۶۳۹	۴۳۶/۵	۱/۰۸۲	۵۴۳۰	۰/۰۱۹۲۳	زیرلایه
۱۰/۷۸	۰/۵۱۳۲	۰/۶۹۸۴	۲۱۶۱۱۸	۰/۴۶۵۲	۱/۴۰۶۳	$۲/۶۷۴ \times 10^6$	۰/۱۷۴۲	۱۰۰۰ Hz
۳۷/۹۹	۰/۰۰۴۶۹	۰/۹۹۷۳	۴۴۸/۲	۰/۴۸۳۹	۱/۶۰۲۶	$۱۶/۴ \times 10^6$	۰/۴۹۹۶	۲۰۰۰ Hz
۰/۲۳۳۶	۰/۲۸۹۵	۰/۷۱۹	۵۴۲/۵	۱/۴۶۷	۱/۶۸۱	۵۲۵۰۰۰	۰/۶۰۰۵	۳۰۰۰ Hz

نتیجه گیری

در این تحقیق اثر فرکانس پوشش دهی بالاتر از ۱۰۰۰Hz در جریان تک قطبی پالسی مستقیم بر خواص خوردگی و ریزساختار پوشش های اکسیدی ایجاد شده بر زیر لایه ای از منیزیم AZ31 بررسی شد. با توجه به آزمون های الکتروشیمیایی انجام گرفته بر این نمونه ها، آزمون فازی توسط پراش پرتو ایکس و آزمون میکروسکوپی الکترونی از نمونه ها می توان دریافت:

۱- ریزساختار حاصل از پوشش ها در فرکانس های بالاتر از ۱۰۰۰Hz تفاوت محسوسی با یکدیگر ندارند.

۲- فازهای عمده تشکیل دهنده پوشش ها تنها Mg و MgO هستند که به طور طبیعی در چنین پوشش هایی بر زیر لایه منیزیم به وجود می آیند و وجود زیر لایه در این الگوها به دلیل نفوذ پرتو ایکس از پوشش است.

۳- آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی نشان دادند که مقاومت خوردگی پوشش ایجاد شده در فرکانس های ۲۰۰۰Hz از بقیه پوشش ها بالاتر است که شاید دلیل آن کمتر بودن حفرات تخلیه الکتریکی با عمقی به اندازه ضخامت پوشش در این نمونه ها است.

۴- همانطور که در تحقیقات گذشته [۹] نیز ذکر شده بود تنها در فرکانس های پایین می توان فازهای فسفاتی را مشاهده نمود که در تحقیق فعلی نیز مورد تایید واقع شد. بنابراین به طور کلی می توان به این نتیجه دست یافت که ایجاد چنین پوشش هایی بر زیر لایه منیزیم AZ31 در فرکانس ۲۰۰۰Hz به صورت بهینه امکان پذیر است.

مراجع

3. M. Salahshoor, Y. Guo, *Biodegradable Orthopedic Magnesium-Calcium (Mgca) Alloys, Processing, and Corrosion Performance*, Materials, 5(2012)135-155.
4. T. S. N Sankara Narayanan, I. S. Park, M. H. Lee, *Strategies to Improve the Corrosion Resistance of Microarc Oxidation (Mao) Coated Magnesium Alloys for Degradable Implants: Prospects and Challenges*, Progress in Materials Science;60 (2014).
5. L. Zhang, J. Zhang, C.-f Chen, Y. Gu, *Advances in Microarc Oxidation Coated Az31 Mg Alloys for Biomedical Applications* Corrosion Science, 91(2015),7-28.
6. R. Zeng, W. Dietzel, F. Witte, N. Hort, C. Blawert, *Progress and Challenge for Magnesium Alloys as Biomaterials*, Advanced Engineering Materials;10(2008)B3-B14.
7. M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, *Magnesium and Its Alloys as Orthopedic Biomaterials: A Review* Biomaterials, 27(2006)1728-1734.
8. D. Persaud-Sharma, A. McGoron, *Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications*, Journal of biomimetics, biomaterials, and tissue engineering, 12(2012)25-39.
9. O. Riyad, D. O. N. Hussein, *Production of Anti-Corrosion Coatings on Light Alloys (Al, Mg, Ti) by Plasma-Electrolytic Oxidation (Peo)*. In: Aliofkhaezrai DM, editor. *Developments in Corrosion Protection*. InTech,(2014).
10. Sreekanth D., Rameshbabu, N., Venkateswarlu, K., *Effect of Various Additives on Morphology and Corrosion Behavior of Ceramic Coatings Developed on Az31 Magnesium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation*, Ceramics International, 38(2012)4607-4615.
11. P. Bala Srinivasan, J. Liang, R. G. Balajee, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, *Effect of Pulse Frequency on the Microstructure, Phase Composition and Corrosion Performance of a Phosphate-Based Plasma Electrolytic Oxidation Coated Am50 Magnesium Alloy*, Applied Surface Science, 256(2010)3928-3935.
12. Q. Li, J. Liang, B. Liu, Z. Peng, Q. Wang, *Effects of Cathodic Voltages on Structure and Wear Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on Aluminium Alloy*, Applied Surface Science, 297(2014)176-181.
13. X. Lin, X. Yang, L. Tan, M. Li, X. Wang, Y. Zhang, K. Yang, Z. Hu, J. Qiu, *In Vitro*

1. C. Blawert, Bala Srinivasan, P. 6 - *Plasma Electrolytic Oxidation Treatment of Magnesium Alloys*. In: Dong H, editor. *Surface Engineering of Light Alloys*. Woodhead Publishing.(2010) 155-183.
2. A. Fekry, *Electrochemical Corrosion Behavior of Magnesium Alloys in Biological Solutions*, INTECH Open Access Publisher, (2011).

The Electrochemical Society;148(2001)B489-B496.

Degradation and Biocompatibility of a Strontium-Containing Micro-Arc Oxidation Coating on the Biodegradable Zk60 Magnesium Alloy, Applied Surface Science, 288(2014)718-726.

14. H. Tang, D. Yu, Y. Luo, F.Wang, *Preparation and Characterization of Ha Microflowers Coating on Az31 Magnesium Alloy by Micro-Arc Oxidation and a Solution Treatment*, Applied Surface Science, 264(2013)816-822.

15. Y. Xiong, C. Lu, C. Wang, R. Song, , *The N-Mao/Epd Bio-Ceramic Composite Coating Fabricated on Zk60 Magnesium Alloy Using Combined Micro-Arc Oxidation with Electrophoretic Deposition*, Applied Surface Science, 322(2014)230-235.

16. S. Durdu, M. Usta, *Characterization and Mechanical Properties of Coatings on Magnesium by Micro Arc Oxidation*, Applied Surface Science, 261(2012)774-782.

17. G. Y. Liu, J. Hu, .Z. K. Ding, , C. Wang, *Bioactive Calcium Phosphate Coating Formed on Micro-Arc Oxidized Magnesium by Chemical Deposition* Applied Surface Science, 257(2011)2051-2057.

18. *Nonequilibrium Electrode Potentials*. In: Bagotsky VS, editor. *Fundamentals of Electrochemistry, 2nd Edition* ,vol. 1. United States of America: John Wiley & Sons, (2005)27-28.

19. M. M. Attar, R. Naderi, M. H. Moayed, *Investigation on the Effect of Various Surface Preparations on Corrosion Performance of Powder Coated Steel by Eis Materials and Corrosion*, 56(2005)325-328.

20. A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*. In: Conway BE, Bockris JOM, White R, editors. *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 32. Springer US. (2002)143-248.

21. D. J. Mills, *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists: By W. Stephen Tait, Published by Pairodocs Publications, Racine, Wi, USA*, Progress in Organic Coatings, 26(1995)73-74, 1995.

22. G. Baril, C. Blanc, , N.Pébère , *Ac Impedance Spectroscopy in Characterizing Time-Dependent Corrosion of Az91 and Am50 Magnesium Alloys Characterization with Respect to Their Microstructures*, Journal of