



نشریه علوم و مهندسی سطح

بررسی مکانیزم خوردگی آلیاژ زیست تخریب پذیر Mg-Zn-Ca و تأثیر پوشش PEO بر عملکرد آن

زهرا شهری^۱، سعیدرضا اله کرم*^۱، رضا سلطانی^۱، حسن جعفری^۲

۱. دانشکده متالورژی و مهندسی مواد، دانشکده گان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲. گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و علوم بین رشته ای، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران.

چکیده

واژگان کلیدی:

آلیاژهای منیزیم-روی-کلسیم به دلیل عناصر آلیاژی مناسب برای زیست سازگاری به صورت بالقوه به عنوان ماده ایمپلنت زیست تخریب پذیر مورد مطالعه قرار گرفته اند. در این پژوهش، آلیاژ $Mg-5Zn-0.4Ca$ ریخته گری و به عنوان زیر لایه استفاده شد. محدودیت آلیاژهای منیزیم مقاومت به خوردگی ضعیف بوده به گونه ای که کنترل سرعت خوردگی آن ها در محیط خورنده بدن، مهم ترین موضوع در به کارگیری این آلیاژها به عنوان ایمپلنت های زیست تخریب پذیر است. اصلاح سطح توسط پوشش دهی، راهی برای کاهش نرخ خوردگی می باشد. اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) یکی از روش های نوین پوشش دهی برای فلزاتی است که توانایی تشکیل لایه های غیرفعال را دارند. در این پژوهش مکانیزم خوردگی پوشش بهینه PEO و آلیاژ منیزیم ZX504 بدون پوشش در زمان های مختلف غوطه وری درون محلول PBS از طریق بررسی پتانسیل مدار باز، آزمون های الکتروشیمیایی امپدانس و نويز الکتروشیمیایی و تئوری نويز ضربه ای مورد مطالعه قرار گرفت. اعمال پوشش منجر به نجیب تر شدن پتانسیل خوردگی و کاهش ۸۸ درصدی سرعت خوردگی آلیاژ منیزیم شد. افزایش در زمان غوطه وری (بیش از ۲ ساعت) باعث کاهش شدت خوردگی یکنواخت و افزایش در شدت خوردگی موضعی گردید. پوشش PEO ماکزیم شدت خوردگی یکنواخت را در زمان ابتدایی غوطه وری (۱ ساعت) داشته که با افزایش در زمان غوطه وری از شدت خوردگی یکنواخت کم و خوردگی موضعی تر شد. به طور کلی تحلیل های آماری نشان دهنده مکانیزم خوردگی مخلوط (یکنواخت و موضعی) در آلیاژ منیزیم و پوشش PEO بودند.

منیزیم،

اکسیداسیون،

الکترولیت پلاسمایی،

مکانیزم خوردگی،

امپدانس،

نويز الکتروشیمیایی.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۷/۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۸/۱۱

DOI: 10.22034/ISSST.2024.719090

Investigation of the corrosion mechanism of biodegradable Mg-Zn-Ca alloy and the effect of PEO coating on its performance

Abstract

Magnesium alloys characterized by high specific strength, biodegradable properties, and elastic modulus closer to bones than the currently used medical metals are one of the most attractive materials for biomedical applications. The substrate for this study was cast using a new composition of Mg-Zn-Ca alloy, containing 5 wt% Zn and 0.4 wt% Ca (ZX504), to ensure its biodegradability. Despite some potentially desired properties of magnesium alloys for biomedical applications, their utilizations are usually extremely restricted due to their low corrosion resistance. Thus, improved surface treatments are required to produce a protective barrier between the substrate and the environment. Plasma electrolytic oxidation (PEO) is a new surface treatment capable of forming well-adhered ceramic coatings for metals that can form inactive layers such as Mg alloys to improve corrosion resistance. In this study, the PEO process was carried out in an electrolyte made from phosphate in constant pulsed DC conditions. The corrosion mechanism of optimized coating and the Mg alloy during the immersion time in PBS solution was investigated by electrochemical impedance spectroscopy, OCP analysis, and electrochemical noise (EN) technique.

Keywords: Magnesium, Plasma electrolytic oxidation, Corrosion mechanism, Impedance, Noise.

* Corresponding author E-mail: akaram@ut.ac.ir

۱. مقدمه

روش‌های نسبتاً جدید برای اعمال پوشش‌های مقاوم به خوردگی و سایش بر روی فلزاتی چون آلومینیم، تیتانیم، منیزیم و آلیاژهای آنها است، که توانایی تشکیل لایه‌ی غیرفعال را دارند. پوشش‌های ایجادشده با این روش چسبندگی و سرعت رشد بیشتری نسبت به سایر روش‌های پوشش دهی (مانند الکترولس، آبکاری، PVD/CVD) دارند. این روش برای تولید پوشش‌های اکسیدی با ویژگی‌های منحصربه‌فرد شامل تخلخل خارجی، خواص ضد خوردگی و چسبندگی زیاد لایه داخلی بکار می‌رود. معمولاً پوشش‌های به‌دست‌آمده از این روش به دولایه‌ی مجزا تقسیم می‌شوند: لایه‌ی متراکم داخلی و لایه‌ی متخلخل خارجی. چنین ساختار متخلخل می‌تواند برای کاربردهای ارتوپدی مفید باشد، فرآیند پیوند استخوانی^۲ و اتصال سلولی^۳ را بهبود و درمان بافت مجاور را تسریع کند [۴-۷].

به دست آوردن تمام مشخصات و مکانیزم خوردگی پوشش PEO یک فرآیند پیچیده است که به تکنیک‌های مختلف نیاز دارد. برای پیش‌بینی حساسیت به خوردگی موضعی، آزمایش‌های مناسب ضروری است. در مقایسه با روش امیدانس، روش نویز الکتروشیمیایی می‌تواند اطلاعات بیشتری در مورد خوردگی موضعی ارائه دهد. چندین روش تجزیه و تحلیل برای پردازش سیگنال‌های نویز توسعه یافته است، از جمله تجزیه و تحلیل آماری، تجزیه و تحلیل طیفی، تجزیه و تحلیل موجک و غیره. نمودار توزیع انرژی تولید شده توسط تبدیل موجک ابزار موثری برای به دست آوردن اطلاعات ارزشمند در طی مراحل مختلف خوردگی موضعی (شروع و رشد حفره) است. هدف از انجام این پروژه بررسی تأثیر پوشش بهینه PEO بر روی رفتار خوردگی آلیاژ زیست تخریب‌پذیر منیزیمی (ZX504) است. در این پژوهش

در میان تمام مواد زیست تخریب‌پذیر، آلیاژهای پایه منیزیمی برای ایمپلنت‌های ترمیم استخوانی توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. منیزیم برای بدن سمی نیست و محصولات خوردگی آن زیست سازگاری عالی دارند. از مهم‌ترین ویژگی فیزیکی منیزیم استحکام ویژه بالا و مدول الاستیک بسیار شبیه به استخوان انسان است که سبب کاهش تنش در فصل مشترک ایمپلنت با استخوان و همچنین تسریع رشد استخوان و پایداری ایمپلنت می‌شود؛ اما محدودیت بزرگ منیزیم مقاومت به خوردگی پایین آن است. در ایمپلنت‌های زیست تخریب‌پذیر منیزیمی، مهم‌ترین چالش کنترل سرعت خوردگی زیاد منیزیم در محیط خورنده بدن به‌ویژه در زمان‌های ابتدایی کاشت می‌باشد، به طوری که یکپارچگی و استحکام مکانیکی حفظ شود و تخریب به‌طور تدریجی با بهبود استخوان موردنظر رخ دهد. انتخاب عناصر آلیاژی مناسب در ساخت ماده ایمپلنت زیست سازگار حیاتی است. کلسیم و روی دو عنصر موردنیاز در بدن انسان‌اند. کلسیم باعث بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژهای پایه منیزیمی در محیط شبیه‌سازی شده بدن می‌شود. در همین حال، اضافه کردن عنصر روی استحکام آلیاژهای پایه منیزیمی را افزایش می‌دهد؛ بنابراین اخیراً آلیاژهای منیزیم-روی-کلسیم توجه زیادی را به خود جلب کرده و به‌صورت بالقوه به‌عنوان ماده ایمپلنت زیست تخریب‌پذیر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱-۳].

یک پوشش مناسب (چسبنده، مقاوم به خوردگی، سایش و...) این امکان را فراهم می‌کند تا ایمپلنت‌های منیزیم زیست تجزیه‌پذیر جایگزینی مناسب برای ایمپلنت‌های ارتوپدی فلزی حال حاضر باشند. ایجاد لایه‌های اکسیدی توسط روش اکسیداسیون الکترولیت پلاسمایی^۱ (PEO) یکی از

³ Cell attachment

¹ Plasma electrolytic oxidation

² Osseointegration

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ ریختگی منیزیم-روی-کلسیم (wt%)

پایه	Mg
۴-۶	Zn
۰/۳- ۰/۵	Ca
۰/۰۳۲	Cu
۰/۰۰۶	P
ناچیز (>۰/۰۰۱)	Fe
	Mn
	Al

۲-۲. سیستم پوشش دهی PEO

مجموعه‌ی دستگاه پوشش دهی PEO از نوع جریان ثابت با جریان پالسی مربعی و پارامترهای قابل تنظیم بود. در این پروژه از رژیم تک قطبی^۱ استفاده شد. سلول پوشش دهی نیز شامل یک حمام به حجم ۲ لیتر دارای دیواره‌ی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به‌عنوان کاتد و هم‌چنین سیستم خنک‌کننده‌ی الکترولیت بود. الکترولیت پایه فسفاتی برای انجام فرآیند PEO انتخاب شد. جهت حصول بهینه‌ترین پوشش با بیشترین مقاومت به خوردگی بر روی آلیاژ زیست تخریب پذیر ریختگی منیزیم-روی-کلسیم (ZX504) از طراحی آزمایش به روش تاگوچی^۲ و شبیه سازی با شبکه عصبی مصنوعی (ANN) استفاده شد. درنهایت پارامترهای بهینه الکتریکی (دانسیته جریان و ...) و ترکیب الکترولیت برای اعمال پوشش PEO با ماکزیمم مقاومت به خوردگی در به‌صورت زیر است:

دانسیته جریان 200 mA/cm^2 ، فرکانس 500 Hz ، دوره کاری ۳۰٪ در الکترولیت شامل 10 g/L سدیم فسفات ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) و 10 g/L پتاسیم فلوراید (KF)

پایش مکانیزم خوردگی پوشش بهینه و آلیاژ منیزیم در طول زمان غوطه‌وری صورت گرفت تا مشخص گردد که پوشش دهی به روش PEO آیا می‌تواند به بهبود رفتار خوردگی در طول زمان غوطه‌وری کمک کند؟ آیا باوجود حفره‌ها و ترک‌هایی که جزء مشخصه ذاتی این نوع پوشش‌هاست خوردگی حفره‌ای می‌تواند نقطه‌ضعفی برای این پوشش‌ها باشد؟ انجام آزمایش نویز الکتروشیمیایی و تحلیل آن به کمک تبدیل موجک و تئوری نویز ضربه‌ای جهت بررسی بیشتر مکانیزم عملکرد پوشش در محیط خورنده PBS از نوآوری‌های این پژوهش می‌باشد.

۲. روش تحقیق

۲-۱. زیرلایه و آماده‌سازی آن

برای ساخت آلیاژ Mg-5Zn-0.4Ca ، از شمش منیزیم، روی و کلسیم تجاری ۹۹/۹٪ استفاده شد. به‌منظور آلیاژسازی، از کوره مقاومت الکتریکی (FURNACES-VM 10L1200 (AZAR) استفاده شد. پس از ریخته‌گری عملیات همگن-سازی آلیاژ در دمای 350°C و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ در جدول ۱ آورده شده است. در این تحقیق از نمونه‌های دیسکی شکل به ضخامت 4 mm و قطر 30 mm به‌عنوان زیرلایه جهت پوشش دهی استفاده شده است. سطح نمونه‌ها توسط سنباده‌هایی با مش ۶۰ الی ۲۵۰۰ مورد سنباده‌زنی قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها توسط دستگاه فراصوت (Singen/Htw Elma D-78224) به مدت ۱۰ دقیقه تحت استون شویی قرار گرفتند. درنهایت سطح نمونه‌ها توسط آب مقطر شسته شده و درون سیستم پوشش دهی قرارگرفت.

² Taguchi

¹ Unipolar

۳-۲. بررسی خواص ساختاری

302N با نرم افزار Nova انجام شد. فرکانس نمونه برداری اطلاعات نويز الکتروشیمیایی ۲Hz بود. تحلیل منحنی های نويز با استفاده از نرم افزار IviumSoft و Matlab صورت گرفت. در این پژوهش از موجک های Daubechies اورتوگونال (db4) برای آنالیز موجک استفاده شد.

به منظور بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل ۲۳۰۰ CAMSCAN MV مجهز به طیفنگار توزیع انرژی (EDS) استفاده شد. جهت بررسی ترکیب فازی از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips X'Pert-Pro استفاده شد. این آزمایش ها با استفاده از پراش پرتوی ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) Cu K α با ولتاژ ۴۰ kV، شدت جریان ۳۰ mA در بازه زاویه (2 θ) ۱۰-۱۱۰° انجام شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. مورفولوژی پوشش

در شکل ۱ تصویر مورفولوژی سطح پوشش بهینه PEO اعمال شده بر روی زیرلایه منیزیمی به همراه سطح مقطع نشان داده شده است. پوشش دارای ظاهر پنکیکی/آشفشانی شکل همراه با میکرو تخلخل ها می باشد، که این نوع مورفولوژی مشخصه پوشش های PEO است. میکرو تخلخل ها از تغییر و تحول گازی توسط میکرو جرقه ها در خلال واکنش تخلیه پلاسمایی تولید می شوند و منطقه آشفشانی به دلیل انجماد سریع اکسید مذاب توسط الکترولیت سرد تشکیل می شود. مقداری میکرو ترک نیز روی سطح پوشش ها در نتیجه آزاد شدن تنش گرمایی در فیلم اکسیدی مشاهده می شود. همان طور که در شکل ۱ (ب) دیده می شود پوشش دارای ساختار دولایه شامل یک لایه داخلی متراکم و یک لایه خارجی متخلخل است. این نوع سطح مقطع از مشخصه های پوشش های اکسیداسیون الکترولیت پلاسمایی است. قسمت متخلخل خارجی بیش از ۵۰٪ از ضخامت پوشش را تشکیل می دهد و لایه نازک داخلی متراکم به صورت لایه ای سدی چسبیده به زیرلایه منیزیمی با ظاهر موج دار است. این لایه داخلی متراکم مسئول عملکرد خوردگی پوشش های PEO می باشد.

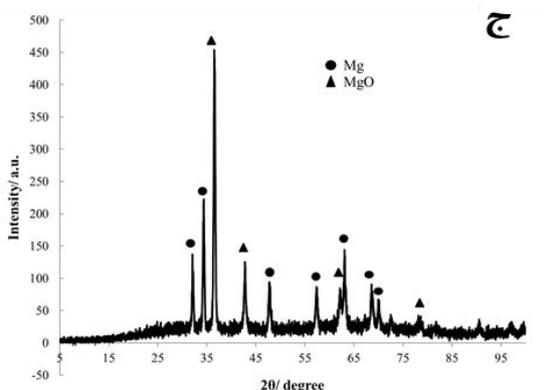
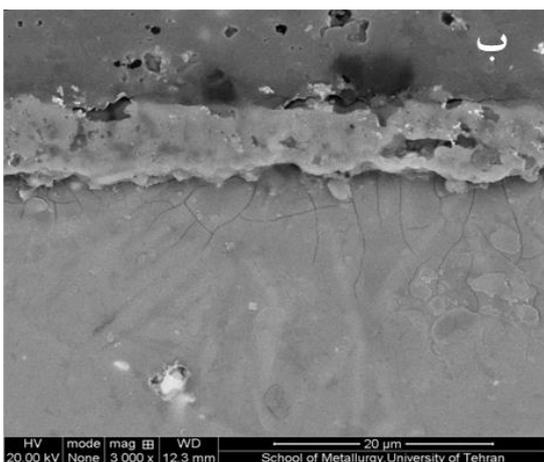
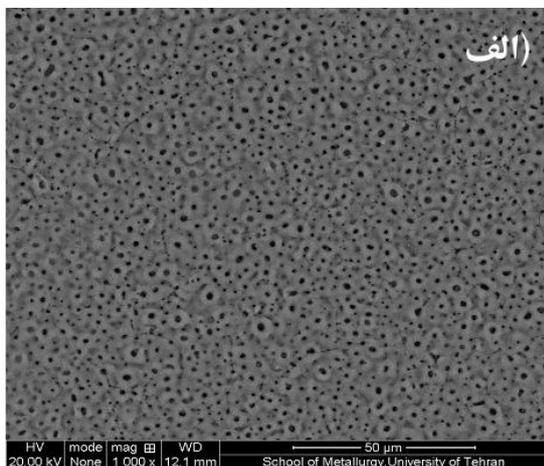
۴-۲. بررسی مکانیزم خوردگی

به منظور بررسی مکانیزم خوردگی، آزمون های پتانسیل مدارباز (OCP) بر حسب زمان غوطه وری و طیفنگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و نويز الکتروشیمیایی در محلول نمک فسفاتی PBS (ASTM F2129) انجام شدند. پتانسیل مدارباز (OCP) پوشش و آلیاژ زیرلایه نیز در طول غوطه وری توسط مولتی متر مجهز به سیستم ثبت مستمر داده ثبت شد. آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در پتانسیل مدارباز در محدوده فرکانس ۰.۱-۱۰۰۰ kHz با سیگنال سینوسی AC با دامنه ۱۰mV انجام شدند. برای تحلیل داده های EIS از نرم افزارهای ZView و ZSim استفاده شد. در تمامی این آزمون ها، پوشش های PEO و آلیاژ منیزیم به عنوان الکتروکد، ورق پلاتین به عنوان الکتروکد کمکی و الکتروکد (3M KCl) Ag/AgCl به عنوان الکتروکد مرجع به کار گرفته شدند.

نتایج آنالیز عنصری (نقطه ای) پوشش های اکسیداسیون الکترولیت پلاسمایی به دست آمده نشان می دهد پوشش PEO تولید شده به طور عمده شامل عناصر منیزیم و اکسیژن-اند

اندازه گیری نويز الکتروشیمیایی (نويز جریان) بین دو الکتروکد کار یکسان از طریق آمپرمتر با مقاومت صفر و به طور هم زمان اندازه گیری نويز پتانسیل آن ها نسبت به یک الکتروکد مرجع (Ag/AgCl) انجام شد (ASTM G199). آزمون نويز الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات Autolab

بلافاصله بعد از غوطه‌وری، نمونه پوشش داده‌شده مقادیر نجیب‌تر پتانسیل مدارباز $-1/45V$ را در مقایسه با منیزیم $(-1/66V)$ نشان می‌دهد.



شکل ۱. (الف و ب) تصویر SEM از سطح و سطح مقطع و (ج) نمودار XRD پوشش بهینه PEO.

(منیزیم: $48/30$ ، اکسیژن: $32/71$ ، فسفر: $7/49$ ، فلور: $8/68$ ، روی: $2/82$ درصد وزنی). وجود عناصر اصلی منیزیم و اکسیژن نشان‌دهنده وجود فاز غالب اکسید منیزیم (MgO) در این پوشش‌ها می‌باشد. جهت بررسی دقیق ترکیب فازی از آنالیز XRD استفاده شد که در ادامه به بررسی آن پرداخته خواهد شد. حضور دیگر عناصر فسفر، فلور و ... در این پوشش‌ها نشان‌دهنده واکنش الکترولیت با زیرلایه منیزیمی در خلال فرآیند PEO است. الگوهای پراش اشعه ایکس (شکل ۱(ج)) برای مطالعه ترکیب فازی پوشش مورد استفاده قرار گرفته و نتایج حاصل از آنالیز عنصری را تکمیل می‌کند. مشاهده شد که پوشش ایجادشده به صورت نانو کریستال هست و غالباً از فاز منیزیا تشکیل شده است. JCPDS No. (04-0829, MgO). اندازه کریستالیت به دست آمده 35 نانومتر می‌باشد. پیک‌های مربوط به زیرلایه منیزیمی (JCPDS No. 35-0821) نیز در طیف‌های XRD مشاهده می‌شود.

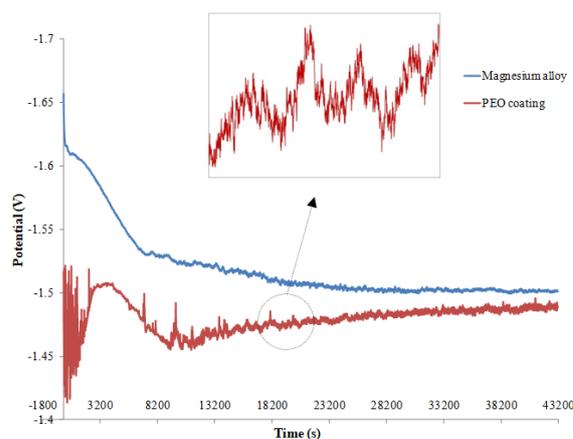
۲-۳. بررسی مکانیزم خوردگی

۱-۲-۳. بررسی پتانسیل مدارباز

اندازه‌گیری پتانسیل مدارباز (OCP) یک تکنیک ساده و ارزان برای ارزیابی تمایل خوردگی ماده در یک محیط خاص است. میزان پتانسیل مدارباز منفی‌تر به معنی تمایل به خوردگی بیشتر سیستم است. ارزیابی رفتار پتانسیل مدارباز نسبت به زمان می‌تواند رفتار تخریبی سیستم را از نقطه نظر زمان شروع و اشاعه خوردگی، تشکیل و تخریب لایه پسیو یا محصولات خوردگی و ... نشان دهد. در این پژوهش، پتانسیل مدارباز (OCP) پوشش بهینه PEO و آلیاژ منیزیم زیرلایه (ZX504) به مدت ۱۲ ساعت غوطه‌وری در محلول PBS اندازه‌گیری شد. شکل ۲ تغییر پتانسیل OCP را نسبت به زمان نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود

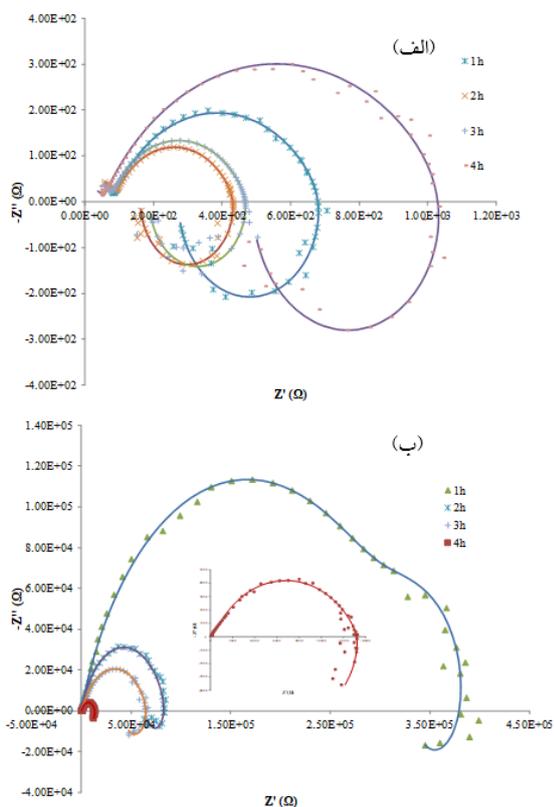
به تدریج با محصولات خوردگی پوشانده شده که منجر به اثر ممانعت کنندگی برای فرآیند خوردگی می‌گردد. در نتیجه میزان پتانسیل مدارباز به دلیل تشکیل محصولات خوردگی و یا لایه پسیو در نقاطی که محلول به زیرلایه می‌رسد مثبت-تر می‌شود. بعد از این قدر مطلق پتانسیل با گذشت زمان افزایش می‌یابد تا بعد از تقریباً ۸ ساعت ثابت می‌شود. در حقیقت با افزایش زمان غوطه‌وری، محلول PBS از طریق نواقص (تخلخل‌ها، کانال‌های تخلیه و میکرو ترک‌های موجود روی پوشش) به داخل فصل مشترک پوشش و زیرلایه نفوذ می‌کند و منجر به خوردگی زیرلایه می‌شود. بعد از آن، میزان پتانسیل مدارباز با تغییرات کوچک کمتر از ۱۰mV در مقدار حدوداً ۱/۵V- پایدار می‌شود. آنالیز تغییرات پتانسیل مدارباز آلیاژ منیزیم نشان می‌دهد که یک فیلم پسیو بلافاصله بعد از غوطه‌وری در محلول PBS روی سطح زیرلایه تشکیل می‌شود. محصول جانبی تشکیل شده در واکنش کاتدی خوردگی منیزیم OH⁻ است که مقدار pH موضعی را افزایش داده و تشکیل و پایداری محصولات خوردگی را تشدید می‌کند. وقتی آلیاژ منیزیم در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد، انحلال شیمیایی همراه بانفوذ الکترولیت منجر به خوردگی خودبه‌خودی روی تمام سطح و تشکیل محصولات خوردگی شامل هیدروکسید منیزیم می‌شود. در نتیجه، ناحیه فعال کاهش می‌یابد و پایداری ترمودینامیکی از طریق محصولات خوردگی با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش می‌یابد. این دلیل تغییر پتانسیل مدارباز به سمت مقادیر نجیب‌تر است. میزان پتانسیل مدارباز برای پوشش PEO در مقایسه با آلیاژ منیزیم زمان بیشتری طول می‌کشد تا به شرایط حالت ثابت برسد که نشان می‌دهد زمان بیشتری برای محلول PBS نیاز است تا از ضخامت پوشش نفوذ کند. در ابتدا نرخ تغییرات پتانسیل مدارباز آلیاژ منیزیم نسبت به زمان زیاد است؛ اما، با گذشت زمان غوطه‌وری این نرخ کاهش می‌یابد. یک افزایش شدید و سپس یک افزایش

همچنین واضح است که میزان پتانسیل مدارباز آلیاژ پایه منیزیمی به‌طور کلی منفی‌تر از نمونه بهینه پوشش داده‌شده در طول زمان غوطه‌وری است، که این امر نشان می‌دهد پوشش PEO تأثیر مثبتی بر روی خواص حفاظت از خوردگی آلیاژ منیزیم دارد. به هر حال، رفتار پتانسیل مدارباز متفاوتی در طول زمان غوطه‌وری برای این دو نمونه دیده شد که این رفتار را می‌توان به مراحل مختلف تقسیم کرد.



شکل ۲. تغییرات پتانسیل مدارباز (OCP) پوشش بهینه PEO و آلیاژ منیزیم ZX504

در منحنی پوشش بهینه PEO نوسان پتانسیل در ابتدای زمان غوطه‌وری زیاد است که نشان می‌دهد فرآیند خوردگی در این مدت نمی‌تواند پایدار شود. این مسئله به ساختار پیچیده و مورفولوژی متخلخل پوشش PEO مربوط است. بعد از گذشت حدوداً ۲۰ دقیقه از زمان غوطه‌وری پتانسیل مدارباز به دلیل ناپایداری شیمیایی اکسید منیزیم (MgO) در محلول PBS و نفوذ یون‌های خورنده در نواقص پوشش شروع به منفی‌تر شدن می‌کند تا به ماکزیمم مقدار خود (تقریباً ۱/۵V-) در زمان ۷۲ دقیقه می‌رسد. بعد از این مدت به دلیل ترسیب یون‌های Mg²⁺ ناشی از خوردگی پوشش درون تخلخل‌های لایه خارجی پوشش رسوب کرده و منجر به نجیب‌تر شدن پتانسیل می‌شود. مکان‌هایی درون تخلخل‌های پوشش



شکل ۳. منحنی‌های نایکوئیست (الف) آلیاژ منیزیم ZX504 و (ب) پوشش بهینه PEO در زمان‌های مختلف غوطه‌وری.

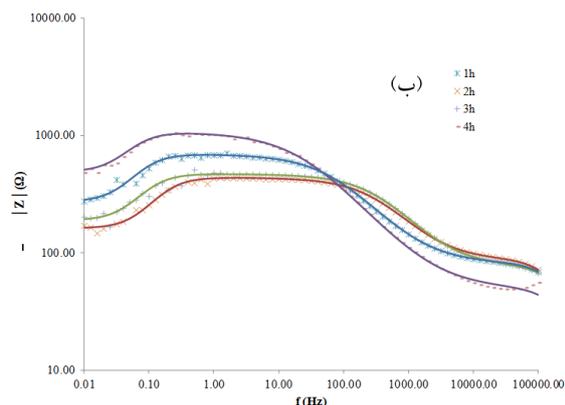
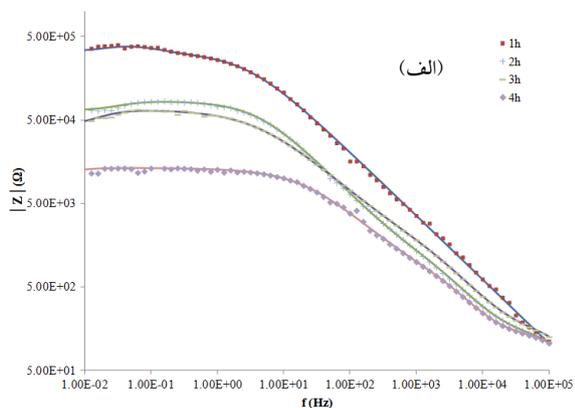
همان‌طور که مشاهده می‌شود ابعاد حلقه‌های خازنی (در ربع اول) و حلقه القایی (در ربع چهارم) در این شکل با افزایش زمان غوطه‌وری تغییر می‌کنند. در ربع اول حلقه‌های خازنی با یکدیگر همپوشانی دارند. در کل، با افزایش زمان غوطه‌وری از ۱ تا ۴ ساعت، شعاع کلی نیم‌دایره در ربع اول کوچک‌تر شده که نشان‌دهنده کاهش حفاظت از خوردگی پوشش PEO در طول زمان است؛ از طرفی، شعاع حلقه القایی در پوشش PEO با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش می‌یابد. در شکل ۳ (الف) مربوط به آلیاژ منیزیم نیز حلقه‌های خازنی در ربع اول و یک حلقه القایی در ربع چهارم دیده می‌شود. در این آلیاژ در ابتدای غوطه‌وری افت شدید در حلقه خازنی دیده می‌شود که با افزایش زمان نرخ کاهش نیم‌دایره RC کم می‌شود تا جاییکه با افزایش بیشتر در زمان غوطه‌وری از ۲ تا ۳ ساعت شعاع این حلقه با نرخ کم افزایش

بسیار کم نشان‌دهنده رشد پایدار یک فیلم سطحی پسیو است [۸]. در این آلیاژ بلافاصله بعد از غوطه‌وری لایه پسیو روی نمونه تشکیل می‌شود و با گذشت زمان رشد لایه پسیو، تشکیل رسوبات خوردگی و ضخیم‌تر شدن این رسوبات را روی سطح آلیاژ خواهیم داشت. همچنین در طول ۱۲ ساعت غوطه‌وری پتانسیل مدارباز آلیاژ منیزیم از $-1/66V$ به $-1/5V$ کاهش می‌یابد؛ در حالی که، در پوشش PEO این تغییرات کمتر و در حدود $30mV$ است. تغییرات کوچک در منحنی پتانسیل مدارباز به‌ویژه در مراحل نهایی به تشکیل و پسیو شدن حفره‌های خوردگی در خلال فرآیند غوطه‌وری نسبت داده می‌شود. زمانی که یک حفره خوردگی جدید شکل می‌گیرد، یک کاهش در میزان پتانسیل مدارباز به سمت مقادیر منفی‌تر ایجاد شده که به دلیل پسیو شدن مجدد حفره‌ها پتانسیل سریعاً به مقادیر مثبت‌تر افزایش می‌یابد. در حقیقت، این افت‌وخیزهای با دامنه کم در منحنی پتانسیل مدارباز خوردگی حفره‌ای را نشان می‌دهد. غلظت بحرانی یون کلراید جهت فرآیند خوردگی حفره‌ای در منیزیم تقریباً $30mmol/L$ گزارش شده است [۹]، که این مقدار بسیار کمتر از مقدار کلراید در محلول PBS است. در نتیجه خوردگی حفره‌ای رفتار معمول آلیاژهای منیزیمی است که در معرض محیط خورنده PBS قرار دارند.

۳-۲-۲. بررسی آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

رفتار خوردگی نمونه‌ها با استفاده از تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی در خلال زمان غوطه‌وری بررسی شد. نمونه‌ها درون محلول PBS برای مدت ۴ ساعت غوطه‌ور شدند و در بازه‌های زمانی ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت آزمون‌های الکتروشیمیایی روی آن‌ها انجام شد. شکل ۳ (الف و ب) منحنی‌های نایکوئیست پوشش PEO و آلیاژ منیزیم حاصل از آزمون امپدانس را در زمان‌های مختلف غوطه‌وری نشان می‌دهد.

خوردگی پوشش شدیدتر است و در زمان غوطه‌ورسازی ۴ ساعت، سیستم کم‌ترین میزان مقاومت را نشان می‌دهد. این مسئله می‌تواند به دلیل نفوذ یون‌های خورنده در طول ۴ ساعت غوطه‌وری به درون لایه‌هایی درونی‌تر پوشش باشد.



شکل ۴. منحنی‌های بد-فرکانس (الف) پوشش بهینه PEO و (ب) آلیاژ ZX504 در زمان‌های مختلف غوطه‌وری.

در مورد آلیاژ منیزیم بدون پوشش با افزایش زمان غوطه‌وری تا ۲ ساعت مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد. در زمان غوطه‌وری ۲ ساعت، سیستم کم‌ترین میزان مقاومت به خوردگی را نشان می‌دهد و با ادامه‌ی غوطه‌ورسازی نمونه، میزان مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد به‌جای که پس از ۴ ساعت، میزان امپدانس در فرکانس کمینه، بیشتر از مقاومت خوردگی پس از ۱ ساعت غوطه‌وری است که این مسئله

می‌یابد. با افزایش زمان غوطه‌وری بعد از ۴ ساعت شعاع نیم‌دایره به مقدار بیشتر از حالتی که نمونه فقط ۱ ساعت غوطه‌ور شده می‌رسد. منیزیم به‌صورت ترمودینامیکی ناپایدار است و وقتی در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد یک‌لایه اکسیدی یا هیدروکسیدی (پسیو) روی سطح تشکیل می‌شود. با افزایش زمان، فیلم محافظ به‌تدریج تخریب‌شده و عملکرد خود را از دست می‌دهد (تا ۲ ساعت)؛ اما با افزایش زمان غوطه‌وری، محصولات خوردگی روی سطح آلیاژ منیزیم جمع شده و گازهای هیدروژن مناطق خوردگی را می‌پوشانند. افزایش بیشتر در زمان منجر به افزایش ضخامت این رسوبات و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی می‌شوند در نتیجه شعاع حلقه RC در منحنی نایکوئیست بعد از ۲ ساعت غوطه‌وری در محلول PBS افزایش می‌یابد. چنین رفتار مشابهی توسط کینگ^۱ و همکارانش نیز گزارش شده است [۸]. محصولات خوردگی همان‌طور که مشاهده شد شامل ترکیباتی مثل فسفات منیزیم بوده که گزارش شده است این ترکیبات عملکرد خوردگی بهتری در مقابل فیلم‌های اکسیدی یا هیدروکسیدی دارند [۱۰].

شکل ۴ نمودارهای بد مربوط به نمونه‌ی پوشش‌دار و بدون پوشش را در زمان‌های غوطه‌وری مختلف نشان می‌دهد. از منحنی‌های بد پوشش PEO به‌وضوح مشخص است که با افزایش در زمان غوطه‌وری، امپدانس کلی به‌ویژه در فرکانس‌های پایین کاهش می‌یابد. در صورتی که میزان مقاومت به خوردگی را متناظر با میزان امپدانس در کم‌ترین فرکانس مورد بررسی (۱۰mHz) در نظر بگیریم، نمودارهای شکل ۴ نشان می‌دهند که میزان مقاومت به خوردگی پوشش PEO با افزایش زمان غوطه‌ورسازی تا ۴ ساعت، کاهش می‌یابد. تغییرات در انتهای زمان غوطه‌وری در مقاومت به

^۱ King

همان‌طور که عنوان شد به میزان محصولات خوردگی رسوب‌کرده (ضخامت بیشتر) و ترکیب آن‌ها نسبت داده می‌شود.

مدار معادل آلیاژ منیزیم و پوشش PEO در زمان‌های مختلف غوطه‌وری با استفاده از نرم‌افزار ZSim به دست آمد. جدول ۲ مدار معادل پوشش بهینه PEO و آلیاژ منیزیم به همراه معادله امپدانس کلی این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده شد که زمان غوطه‌وری در آلیاژ منیزیم تغییری در شکل مدار معادل الکتریکی آن ایجاد نمی‌کند و مدار معادل $(R(Q(R(Q(R(LR))))))$ می‌باشد.

در مورد پوشش PEO زمان غوطه‌وری باعث تغییرات در تعداد ثابت‌های زمانی و همچنین چینش پارامترهای الکتریکی در مدار معادل می‌شود. در ابتدای آزمون غوطه‌وری (قبل از ۱ ساعت)، در پوشش ۲ ثابت زمانی دیده می‌شود، با غوطه‌وری نمونه بعد از ۱ ساعت تعداد ثابت‌های زمانی افزایش می‌یابد؛ دو ثابت زمانی (RQ) برای لایه‌های مختلف پوشش و یک ثابت زمانی دیگر برای رفتار القایی (LR) (مدار ۲). در این مدار القاگر و مقاومت آن به صورت سری بوده و در امپدانس کلی (با توجه به سری بودن) نقش کمتری نسبت به حالتیکه القاگر و مقاومت آن به صورت موازی باشند دارد. با افزایش زمان غوطه‌وری به ۲ ساعت یک ثابت زمانی دیگری نیز در نتیجه فرآیند انتقال بار به مدار اضافه می‌شود (مدار ۳). به دلیل نفوذ یون‌های خورنده الکترولیت به پوشش و جذب و واجذب بیشتر یون‌های Mg^{2+} پارامترهای القایی در این مدار به صورت موازی بوده که نشان‌دهنده اثر بیشتر رفتار القایی با افزایش زمان غوطه‌وری است.

با افزایش بیشتر در زمان غوطه‌وری پوشش به ۳ ساعت، ثابت زمانی مربوط به لایه خارجی به دلیل تخریب بیشتر و

کم‌رنگ شدن اثر آن به صورت موازی در مدار مشاهده می‌شود. دو ثابت زمانی (RQ) برای لایه متراکم داخلی و فرآیند انتقال بار در نظر گرفته شده است (مدار ۳). همچنین، در نتیجه فرآیند خوردگی رفتار القایی نیز در این زمان در پوشش غوطه‌ور دیده می‌شود که مثل مدار قبل به صورت موازی حضور دارد. مدار معادل پوشش PEO در انتهای زمان غوطه‌وری (۴ ساعت) مشابه قبل است (مدار ۳ در جدول ۲).

۳-۲-۳. آنالیز نويز الكتروشیمیایی

۳-۲-۳-۱. تحلیل بصری و آماری

یکی از مزیت‌های اصلی روش نويز الكتروشیمیایی تعیین مکانیزم خوردگی با استفاده از این تکنیک است. توصیف این داده‌های تصادفی در قلمرو زمان نخستین گام در جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها است. شکل ۵ نمودار نويز الكتروشیمیایی (جریان و پتانسیل) آلیاژ منیزیم ZX504 و پوشش PEO را بعد از حذف ترند DC (از روش تبدیل موجک) در خلال ۴ ساعت غوطه‌وری در محلول PBS نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ (الف) دیده می‌شود جریان از مقادیر تقریباً $1/5 \times 10^{-6} A$ به $2 \times 10^{-6} A$ در طول ۴ ساعت غوطه‌وری می‌رسد. میزان پتانسیل نیز با افزایش زمان به مقادیر مثبت تغییر می‌کند.

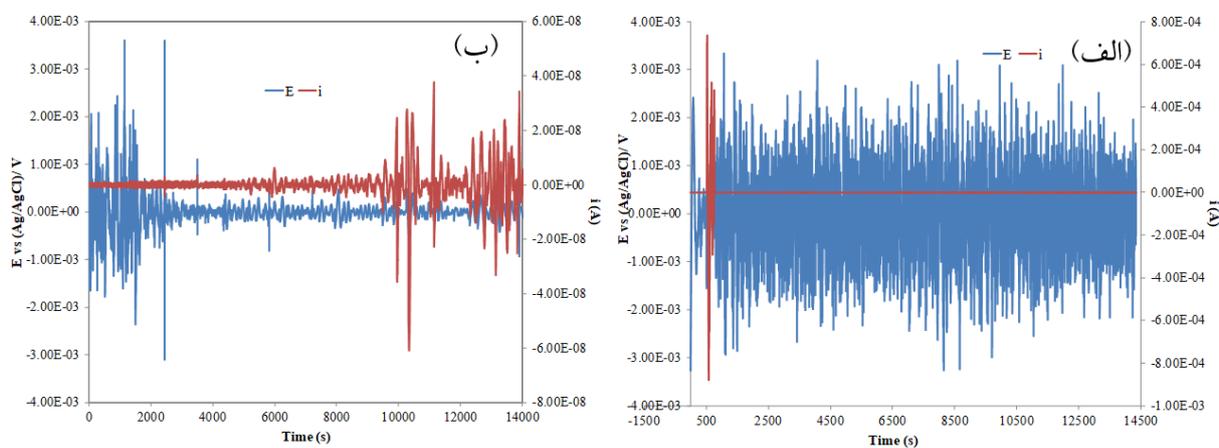
تحلیل بصری منحنی نويز جریان و پتانسیل (شکل ۵ (الف)) نشان می‌دهد که در طول زمان غوطه‌وری آلیاژ منیزیم میزان نوسانات پتانسیل زیاد است اما در منحنی نويز جریان نوسانات با دامنه زیاد تنها در زمان‌های ابتدایی غوطه‌وری دیده می‌شود. نويز پتانسیل مربوط به شکل خوردگی و نويز جریان مربوط به شدت خوردگی است [۱۱].

جدول ۲. مدار معادل برای پوشش PEO و آلیاژ منیزیم در زمان‌های مختلف غوطه‌وری.

	Model	Impedance Eq.
۱		$ Z = \left(\left(\left(\frac{1}{Z_{R3} + Z_{L1}} + \frac{1}{Z_{R2}} + \frac{1}{Z_{QPE2}} \right)^{-1} + Z_{R1} \right)^{-1} + \frac{1}{Z_{QPE1}} \right)^{-1} + Z_{Rs}$
۲		$ Z = \left(\left(\left(\left(\frac{1}{\left(\frac{1}{Z_{R4}} + \frac{1}{Z_{L1}} \right)^{-1} + Z_{R3}} \right)^{-1} + \frac{1}{Z_{QPE3}} \right)^{-1} + Z_{R2} \right)^{-1} + \frac{1}{Z_{QPE2}} \right)^{-1} + Z_{R1} \right)^{-1} + \frac{1}{Z_{QPE1}} \right)^{-1} + Z_{Rs}$
۳		$ Z = \left(\left(\left(\left(\frac{1}{\left(\frac{1}{Z_{R4}} + \frac{1}{Z_{L1}} \right)^{-1} + Z_{R3}} \right)^{-1} + \frac{1}{Z_{QPE3}} \right)^{-1} + Z_{R2} \right)^{-1} + \frac{1}{Z_{QPE2}} \right)^{-1} + \left(\frac{1}{Z_{R1}} + \frac{1}{Z_{QPE1}} \right)^{-1} + Z_{Rs}$
۴		$ Z = \left(\left(\left(\left(\frac{1}{\left(\frac{1}{Z_{R3}} + \frac{1}{Z_{L1}} \right)^{-1} + Z_{R2}} \right)^{-1} + \frac{1}{Z_{QPE2}} \right)^{-1} + Z_{R1} \right)^{-1} + \frac{1}{Z_{QPE1}} \right)^{-1} + Z_{Rs}$

جدول ۳. پارامترهای به دست آمده از نتایج امپدانس الکتروشیمیایی در زمان‌های مختلف غوطه‌وری.

	No.	R_1	Y_0	n	R_2	Y_0	n	R_3	Y_0	n	R_4	L
		($\Omega.cm^2$) \pm (/۹-۵)	($\Omega^1.cm^2.s^p$) \pm (/۱۷-۹)		($\Omega.cm^2$) \pm (/۹-۵)	($\Omega^1.cm^2.s^p$) \pm (/۱۷-۹)		($\Omega.cm^2$) \pm (/۹-۵)	($\Omega^1.cm^2.s^p$) \pm (/۱۷-۹)		($\Omega.cm^2$) \pm (/۱۹-۱۰)	(H.cm ²) \pm (/۱۷-۱۲)
ZX504 alloy	M1	۳۲/۳۴	۲/۹۸×۱۰ ^{-۶}	۱	۷۶/۶۲	۰/۵۲×۱۰ ^{-۵}	۰/۷۲	-	-	-	۱۶۸/۴۹	۳۰۰/۴۹
	M2	۳۵/۳۹	۳/۰۹×۱۰ ^{-۶}	۱	۲۹/۵۴	۲/۲۴×۱۰ ^{-۶}	۰/۷۶	-	-	-	۱۰۹/۶۸	۹۶/۸۷
	M3	۳۱/۱۹	۲/۸۷×۱۰ ^{-۶}	۱	۴۴/۶۲	۱/۹۶×۱۰ ^{-۶}	۰/۷۶	-	-	-	۱۱۲/۷۶	۱۶۴/۳۸
	M4	۳۳/۱۳	۲/۵۷×۱۰ ^{-۶}	۱	۹۲/۶۴	۰/۵۰×۱۰ ^{-۵}	۰/۶۸	-	-	-	۲۸۸/۴۲	۹۱۳/۴۳
PEO coating	C1	۴/۹۴×۱۰ ^{-۴}	۲/۶۹×۱۰ ^{-۷}	۰/۷۷	۲/۵۸×۱۰ ^{-۵}	۲/۱۱×۱۰ ^{-۷}	۰/۹۵	-	-	-	۵۸۴۵/۸۹	۴/۰۷×۱۰ ^{-۵}
	C2	۱۲۲/۶۲	۶/۸۵×۱۰ ^{-۹}	۱	۰/۳۴×۱۰ ^{-۴}	۱/۵۳×۱۰ ^{-۷}	۰/۷۵	۴/۹۷×۱۰ ^{-۴}	۵/۲۹×۱۰ ^{-۷}	۰/۷۷	۱/۵۵×۱۰ ^{-۴}	۶/۶۰×۱۰ ^{-۴}
	C3	۸۵/۹۶	۰/۸۷×۱۰ ^{-۸}	۱	۲/۲×۱۰ ^{-۳}	۱/۹۶×۱۰ ^{-۷}	۰/۸۷	۳/۱۲×۱۰ ^{-۴}	۱/۱۲×۱۰ ^{-۶}	۰/۶۷	۱/۹۵×۱۰ ^{-۴}	۱/۵۹×۱۰ ^{-۵}
	C4	۳۸/۱۴	۷/۴۶×۱۰ ^{-۹}	۱	۶۴۵/۰۴	۰/۸۳×۱۰ ^{-۷}	۰/۹۷	۱/۰۴×۱۰ ^{-۴}	۱/۸۶×۱۰ ^{-۶}	۰/۷	۰/۹۶×۱۰ ^{-۴}	۴/۶۹×۱۰ ^{-۵}



شکل ۵. نویز الکتروشیمیایی (جریان و پتانسیل) برای (الف) آلیاژ منیزیم و (ب) پوشش PEO در مدت ۴ ساعت غوطه‌وری.

رسوبات خوردگی) دیده می‌شود. درحالی‌که در پوشش PEO با افزایش زمان غوطه‌وری و در محدوده زمانی خاصی این نوع ترانزینت‌های پر دامنه مشاهده می‌شود. البته قابل ذکر است که دامنه ترانزینت‌های دیده شده در نوپز جریان مربوط به آلیاژ منیزیم در مقیاس A^{-4} - ۱۰ و در پوشش PEO در مقیاس A^{-8} - ۱۰ می‌باشد. این مسئله نشان‌دهنده کاهش قابل ملاحظه میزان خوردگی پوشش در مقایسه با آلیاژ زیر لایه است.

گام بعد در جهت تجزیه و تحلیل مکانیزم خوردگی بررسی - های آماری است. در این پژوهش پارامتر شاخص موضعی شدن در طول زمان غوطه‌وری با استفاده از روش آماری از حوزه زمان استخراج شد. تحقیقات نشان داده است زمانی که مقدار اندیس حفره‌زایی (LI) بین ۰/۱ تا ۱ باشد، خوردگی موضعی در سیستم غالب خواهد بود و در مقدار اندیس‌های ۰/۰۱-۱/۰۱ و ۰/۰۱-۰/۰۰۱ مکانیزم غالب به ترتیب خوردگی مخلوط (موضعی و یکنواخت) و یکنواخت است [۱۴-۱۲]. در این تحقیق، با توجه به مقدار متوسط LI (۰/۰۴)، مکانیزم خوردگی آلیاژ منیزیم ZX504 و پوشش PEO در طول زمان غوطه‌وری به صورت ترکیبی از خوردگی یکنواخت و موضعی می‌باشد و مکانیزم خوردگی با گذر زمان تغییرات زیادی نمی‌کند و مقدار LI به طور متوسط در حدود ۰/۰۴ باقی می‌ماند.

۳-۲-۳. آنالیز موجک

در این پژوهش، از تبدیل موجک اورتوگونال گسسته برای آنالیز نویزهای الکتروشیمیایی استفاده شد. با توجه به تحقیقات انجام شده [۱۵] مبنی بر عملکرد مطلوب تابع متعامد Daubechies با درجه ۴ (db4) جهت آنالیز اطلاعات از این تابع استفاده شد. نتایج تبدیل موجک مربوط به توزیع انرژی

نوسانات پر دامنه ایجاد شده در منحنی نوپز پتانسیل به دلیل تشکیل و تخریب لایه پسیو و رسوب محصولات خوردگی می‌باشد. به طور کلی در منحنی‌های نوپز پتانسیل و جریان آلیاژ منیزیم و پوشش PEO نوسانات تصادفی^۱ و نوساناتی که مشخصه حفره دار شدن است دیده می‌شود.

در منحنی‌های نوپز مربوط به پوشش PEO در مقایسه با آلیاژ منیزیم غیر یکنواختی بیشتری در نوسانات پتانسیل و جریان دیده می‌شود. در منحنی نوپز پتانسیل پوشش در ابتدای غوطه‌وری دامنه نوسانات به شدت زیاد است. در بخش مربوط به تحلیل پتانسیل مدار باز این ناپایداری به ساختار پوشش نسبت داده شد. با افزایش زمان این نوسانات کمتر می‌شود اگرچه در برخی مناطق هنوز ترانزینت‌هایی^۲ دیده می‌شود. در نمودار نوپز جریان در ابتدا نوسانات بسیار کم دامنه وجود دارد که نشان می‌دهد هنوز الکتروولت به زیر لایه نرسیده و خوردگی موضعی تا حدود ۶۰۰۰ ثانیه بعد از غوطه‌وری رخ نداده است. با افزایش زمان، شدت جریان و دامنه نوسانات زیاد می‌شود که نشان می‌دهد واکنش‌های انتقال بار بیشتر از قبل است. در زمان نزدیک ۱۰۰۰۰ ثانیه ترانزینت‌هایی با دامنه بالا در نوپز جریان دیده شده که حاکی از رخداد خوردگی حفره‌ای می‌باشد. تعداد این ترانزینت‌ها تا انتهای مدت زمان غوطه‌وری افزایش می‌یابد. با مقایسه دو نمودار نوپز جریان مربوط به آلیاژ منیزیم و پوشش PEO می‌توان به تفاوت در شدت خوردگی حفره‌ای پی برد. در آلیاژ منیزیم در ابتدای غوطه‌وری در محدوده زمانی نوسانات نوپز جریان کوتاهی دیده می‌شود و بعد از آن میزان نوسانات نوپز جریان کاهش می‌یابد و اثری از ترانزینت‌های پر دامنه دیده نمی‌شود. اگرچه نوسانات با دامنه زیاد در تمام طول غوطه‌وری در منحنی نوپز پتانسیل در این آلیاژ (به دلیل حضور

² Transients

¹ Stochastic

(ED) و انحراف استاندارد سیگنال جزئی (SDPS) به ترتیب برای آلیاژ منیزیم و پوشش بهینه PEO در شکل ۶ و ۷ آورده شده است. جدول ۴ نیز فرکانس و رنج زمانی هر کریستال به دست آمده در این آنالیز را نشان می دهد.

توزیع انرژی کریستال ها (d₁-d₈) به مکانیزم خوردگی ارتباط دارد. شکل ۶ (الف) انرژی هشت کریستال جزئی مربوط به آلیاژ منیزیم را در زمان های مختلف غوطه وری نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود در زمان های غوطه وری اولیه (۱ و ۲ ساعت ابتدایی) دو پیک در کریستال های d₃ و d₇ دیده می شود. کریستال d₃ در محدوده زمانی ۴-۲ ثانیه و کریستال d₇ در محدوده ۶۴-۳۲ ثانیه قرار دارد. در واقع در زمان های ۱ و ۲ ساعت دو مکانیزم خوردگی هم زمان رخ می دهد. کریستال d₃ می تواند مربوط به خوردگی یکنواخت و کریستال d₇ مربوط به تشکیل حفره های پایدار باشد. با افزایش زمان غوطه وری (در ۳ و ۴ ساعت) پیکی در نمودارهای توزیع انرژی دیده نمی شود و فقط نسبت توزیع انرژی ها تغییر می کند. با افزایش زمان نسبت انرژی کریستال های بالا به کریستال های پایین افزایش می یابد. برای مقایسه شدت انرژی کریستال ها و در نتیجه بررسی شدت فرآیندهای مختلف خوردگی از نمودار انحراف استاندارد سیگنال جزئی (SDPS) بر اساس شماره کریستال استفاده شد. همان طور که در شکل ۶ (ب) مربوط به آلیاژ منیزیم دیده می شود، نمودار مربوط به ۲ ساعت غوطه وری در بالای تمامی نمودارها قرار دارد و این را می رساند که در این زمان شدت فرآیند خوردگی بیشترین مقدار است. با افزایش بیشتر در زمان غوطه وری (۳ و ۴ ساعت) شدت فرآیند خوردگی کاهش می یابد و به خط صفر در منحنی ۶ (ب) نزدیک می شود. در حقیقت به دلیل تشکیل فیلم پسیو و محصولات خوردگی و افزایش ضخامت آن ها

شدت فرآیند کاهش می یابد که این نتایج در توافق با سایر آزمایش های الکتروشیمیایی انجام گرفته می باشد. در شکل ۶ (ب) مشاهده می شود که با افزایش زمان غوطه وری نسبت انرژی کریستال های بالا به کریستال های پایین افزایش می یابد. توزیع انرژی کریستال ها کاملاً با مکانیزم خوردگی ارتباط دارد. گزارش شده است که با افزایش انرژی کریستال های بالا خوردگی موضعی تر می شود و بالعکس. هرچه نسبت انرژی کریستال های پایین (d₁-d₂) به انرژی کریستال های بالا افزایش یابد، مکانیزم غالب به سمت خوردگی عمومی پیش می رود و هرچه نسبت انرژی کریستال های بالا به انرژی کریستال های پایین افزایش یابد، خوردگی موضعی و تشکیل میکروکوپل ها در اثر وجود محصولات خوردگی، مکانیزم غالب خواهد بود. در حالت میانی که توزیع تقریباً یکنواخت انرژی وجود دارد و یا انرژی کریستال های میانی قابل توجه است، مکانیزم خوردگی به صورت مختلط می باشد. کریستال های d₄-d₈ به همزیستی حفره های نیمه پایدار و رشد حفره های پایدار نیز نسبت داده شده اند [۱۶]. در برخی منابع [۱۹-۱۷] تفسیری مشابه این تفسیر، برای آنالیز موجک به کار برده شده است؛ اما برخی محققین از جمله هومبورگ^۱ [۲۰] از عکس تحلیل فوق استفاده کرده اند و در مورد انرژی کریستال های بالا و پایین اختلاف نظر وجود دارد. ایشان انرژی کریستال های پایین و میانی را مرتبط با خوردگی موضعی و انرژی کریستال های بالا را مربوط به خوردگی عمومی دانسته اند. کیم^۲ [۲۱] برای توضیح این مطلب بیان می دارد که محدوده فرکانسی کریستال های مختلف در هر پژوهش، متفاوت بوده و لذا تفسیر مکانیزمی انرژی کریستال ها هم قابل تغییر است. با توجه به پارامترهای مختلف از جمله جنس نمونه و شرایط سطحی، شرایط محلول، تعداد پالس های

² Kim

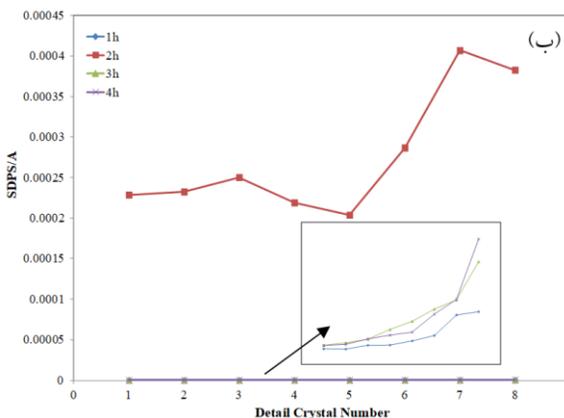
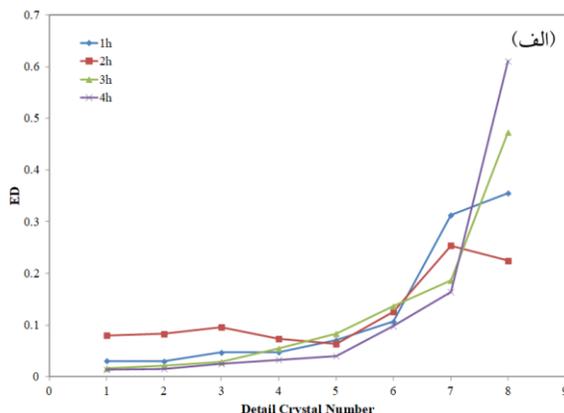
¹ Homborg

جدول ۴- محدوده فرکانس و زمان کریستال‌ها

Crystal name	Frequency range (Hz)	Scale range (s)
d1	۱-۲	۰/۱-۵
d2	۰-۱/۵	۲-۱
d3	۰/۰-۵/۲۵	۴-۲
d4	۰/۰-۲۵/۱۲۵	۸-۴
d5	۰/۰-۱۲۵/۰۶۲۵	۱۶-۸
d6	۰/۰-۰۶۲۵/۰۳۱۲	۳۱-۱۶
d7	۰/۰-۰۳۱۲/۰۱۵۶	۶۴-۳۲
d8	۰/۰-۰۱۵۶/۰۰۷۸۱	۱۲۸-۶۴

نتایج آنالیز موجک مربوط به پوشش PEO در شکل ۷ (الف) و (ب) آمده است. همان‌طور که در نمودار توزیع انرژی شکل ۷ (الف) دیده می‌شود در زمان ابتدایی غوطه‌وری یک ماکزیمم پیک در کریستال d4 وجود دارد. با افزایش زمان غوطه‌وری به ۲ ساعت این پیک به کریستال d5 تغییر مکان داده و با افزایش بیشتر در زمان غوطه‌وری پیک از بین رفته و فقط نسبت انرژی کریستال‌های بالا به کریستال‌های پایین افزایش می‌یابد. انرژی کریستال‌های d4 تا d5 مربوط به حوادثی است که بین ۴ تا ۱۶ ثانیه رخداد آن‌ها به طول می‌انجامد مثل تشکیل حفره‌های نیمه پایدار و خوردگی یکنواخت. درحالی‌که کریستال‌های d7 و d8 به فرآیندهایی مثل گسترش حفره‌های پایدار یا اشاعه خوردگی که تحت کنترل انتقال جرم است نسبت داده می‌شوند. افزایش انرژی d8 نشان می‌دهد که سطح الکتروود غالباً شامل رشد حفره‌های پایدار است [۱۷]. مشابه آلیاژ منیزیم در این نمونه نیز افزایش در نسبت انرژی کریستال‌های بالا در مقایسه با کریستال‌های پایین می‌تواند ناشی از فرآیند غالب خوردگی موضعی با افزایش زمان غوطه‌وری باشد. در نمودار مربوط به ۱ ساعت

آزمون نویز، فاصله زمانی آن‌ها و تعداد سطوح تجزیه موجک، این محدوده فرکانسی تغییر کرده و لذا استفاده از یک تحلیل خاص با توجه به منابع و بدون در نظر گرفتن شرایط آزمون، صحیح نمی‌باشد و می‌تواند منجر به نتایج اشتباه شود.



شکل ۶. منحنی‌های (الف) ED و (ب) SDPS حاصل از سیگنال نویز جریان آلیاژ منیزیم.

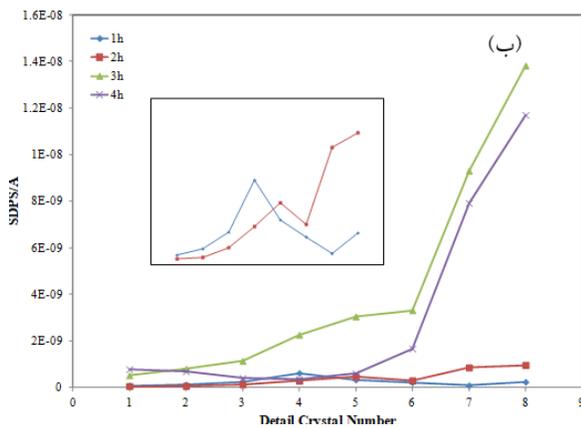
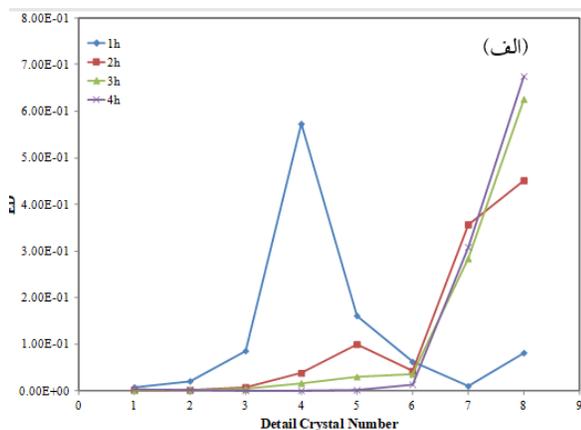
در برخی منابع نیز انرژی کریستال‌های اول و آخر (d1, d8) در تحلیل مکانیزم خوردگی خیلی مورد توجه نبوده و به این ترتیب مقایسه بین سایر کریستال‌ها راحت‌تر می‌گردد [۲۲-۲۳]. برخی گزارش‌ها نیز بیشترین سهم کریستال d8 را در ابتدای غوطه‌وری به تشکیل فیلم پسیو نسبت داده‌اند [۱۷].

$$I_{corr} = q \times f_n \quad (1)$$

که q بار متوسط در هر رویداد و f_n فرکانس رویدادها می باشد. f_n از رابطه زیر بر اساس تئوری نویز ضربه ای تخمین زده می شود:

$$f_n = \frac{\bar{I}_{corr}}{q} = \frac{B^2}{\psi_E} \quad (2)$$

که B ثابت اشترن-گری و ψ_E حد فرکانس پایین دانسیته طیف توانی پتانسیل است.



شکل ۷. منحنی های ED (الف) و SDPSA (ب) حاصل از سیگنال نویز جریان پوشش PEO.

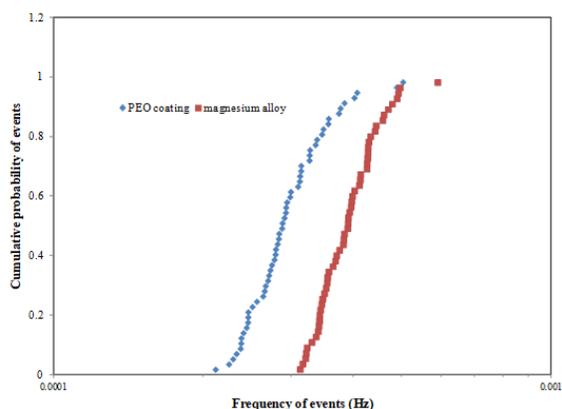
بار مشخصه (q) نشان دهنده بزرگی مقدار هر یک از حوادث اتفاقی و ملاکی از شدت فرآیند خوردگی است؛ زیرا پارامتر q حکایت از مواد از بین رفته در فرآیند تخریب دارد. در

اولیه غوطه وری غیر از ماکزیمم پیک، توزیع انرژی در بقیه کریستال ها تقریباً یکنواخت است. این شرایط می تواند ناشی از خوردگی یکنواخت پوشش و در نتیجه کاهش نقش حفاظتی آن از طریق کاهش ضخامت باشد. نمودارهای انحراف استاندارد سیگنال جزئی (SDPS) برای پوشش PEO در زمان های مختلف غوطه وری در شکل ۷ (ب) آورده شده است. همان طور که دیده می شود میزان خوردگی موضعی با افزایش زمان غوطه وری به دلیل افزایش شدت کریستال های بالا افزایش می یابد. در زمان ۱ و ۲ ساعت غوطه وری پوشش PEO شدت انرژی منحنی ها نزدیک به صفر بوده و با افزایش در زمان غوطه وری شدت نمودارهای مربوطه افزایش می یابد. به طور کلی، شدت انتقال بار در زمان های انتهایی (۳ و ۴ ساعت از غوطه وری) افزایش می یابد و در این زمان ها فرآیند خوردگی شدیدتر است. میزان انرژی کریستال های منحنی SDPS در پوشش PEO به طور متوسط در حدود 10^{-8} A است در حالی که میزان انرژی این کریستال ها در آلیاژ منیزیم حدود 10^{-4} A می باشد. در واقع در آنالیز موجک نیز به اثر مثبت حضور پوشش در کاهش شدت خوردگی آلیاژ منیزیم ZX504 می توان اشاره کرد.

۳-۲-۳. نویز ضربه ای

حساسیت به خوردگی حفره ای آلیاژ منیزیم در مقایسه با پوشش بهینه PEO با استفاده از آنالیز نویز جریان و پتانسیل الکتروشیمیایی از طریق تئوری نویز ضربه ای بررسی شد. تئوری نویز ضربه ای بر اساس این فرض که سیگنال های نویز جریان از بسته های مجزای بار تشکیل شده اند در نظر گرفته می شود. این تئوری می تواند برای آنالیز اطلاعات نویز الکتروشیمیایی سیستم های خوردگی اعمال شود. در تئوری نویز ضربه ای جریان خوردگی متوسط I_{corr} با معادله زیر تعریف می شود:

الکترولیت پلاسمایی منجر به جابه‌جایی منحنی به فرکانس‌های کمتر می‌شود. این تغییر مکان منحنی به سمت فرکانس‌های کمتر در تئوری نویز ضربه‌ای نشان‌دهنده تغییر مکانیزم غالب از خوردگی یکنواخت به خوردگی حفره‌ای می‌باشد [۹-۱۰]. در حقیقت در این پژوهش می‌توان به حساسیت به خوردگی حفره‌ای بیشتر پوشش PEO در مقایسه با آلیاژ منیزیم بدون پوشش اشاره کرد.

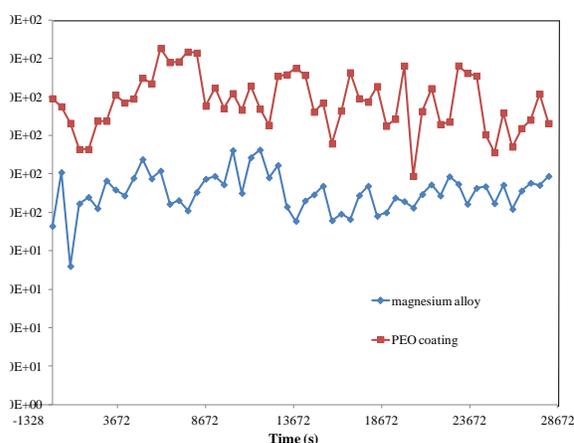


شکل ۹. منحنی‌های احتمال تجمعی بر اساس فرکانس حوادث برای آلیاژ منیزیم و پوشش PEO.

حلول بافری PBS شامل غلظت بالایی از یون‌های فسفات (جهت ثابت ماندن pH محلول) است. یون‌های فسفات در این محلول می‌توانند با یون‌های Mg^{2+} ایجاد شده از انحلال آندی واکنش داده و فیلم $Mg_3(PO_4)_2$ تولید کنند. گزارش شده است که فیلم فسفات منیزیمی از لایه‌های $Mg(OH)_2$ و MgO عملکرد حفاظتی بهتری دارند [۱۰]. در این پژوهش تصور می‌شود که فیلم $Mg_3(PO_4)_2$ توسط یون‌های کلر دچار خوردگی موضعی می‌شوند اما به دلیل اینکه توانایی اصلاح و پس‌پس شدن حفره در این فیلم $(Mg_3(PO_4)_2)$ بیشتر از لایه‌های هیدروکسیدی و اکسیدی منیزیم $(Mg(OH)_2)$ و MgO است، در نتیجه؛ این آلیاژ در محلول PBS حفره‌های کم‌عمق‌تر و ناپایدارتری را نسبت به

تحقیقات انجام‌شده مشاهده شده است که مقدار بار مشخصه (q) در فرآیند خوردگی موضعی مقادیر بیشتری دارد [۹-۱۰].

در این پژوهش مقادیر بار مشخصه (q) برای آلیاژ منیزیم و پوشش بهینه PEO در طول زمان غوطه‌وری در محلول PBS به دست آمده است. شکل ۸ مقادیر بار q را بر اساس زمان غوطه‌وری برای این دو نمونه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر بار مشخصه برای پوشش PEO در تمام مدت غوطه‌وری بیشتر از آلیاژ منیزیم می‌باشد.



شکل ۸. مقادیر بار مشخصه آلیاژ منیزیم و پوشش PEO در خلال غوطه‌وری.

در تئوری نویز ضربه‌ای مشخصه فرکانس (f_n) یکی از دیگر پارامترهای معرفی شده برای تعیین احتمال خوردگی موضعی آلیاژها می‌باشد [۹-۱۰]. تصور می‌شود که در پدیده خوردگی موضعی مشخصه فرکانس کمتر است. به‌طور کلی احتمال تجمعی $F(f_n)$ در هر f_n به صورت عددی از مجموعه دیتاهای f_n که از معادله (۲) به دست آمده است تعیین می‌شود. شکل ۹ منحنی‌های احتمال تجمعی $F(f_n)$ را برحسب f_n برای آلیاژ منیزیم ZX504 و پوشش بهینه PEO نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش دهی از طریق فرآیند اکسیداسیون

۶. به‌طور کلی تحلیل‌های آماری حاصل از آزمون نوبز الکتروشیمیایی نشان‌دهنده مکانیزم خوردگی مخلوط در آلیاژ منیزیم و پوشش PEO بودند.

مراجع

- [1] B.P. Zhang, Y. Wang, L. Geng, "Research on Mg-Zn-Ca alloy as degradable biomaterial", *Biomaterials-Physics and Chemistry*, pp. 184-204, 2011.
- [2] C.Z. Zhang, S.J. Zhu, L.G. Wang, R.M. Guo, G.C. Yue, S.K. Guan, "Microstructures and degradation mechanism in simulated body fluid of biomedical Mg-Zn-Ca alloy processed by high pressure torsion", *Materials and Design.*, Vol. 96, pp. 54-62, 2016.
- [3] H. S. Brar, M. O. Platt, M. Sarntinoranont, P. I. Martin, and M. V. Manuel, "Magnesium as a biodegradable and bioabsorbable material for medical implants", *Biomedical Materials Devices Overview, JOM*, Vol. 61, pp. 31-34, 2009.
- [4] Z. Shahri, SR Allahkaram, R Soltani, H Jafari, Optimization of plasma electrolyte oxidation process parameters for corrosion resistance of Mg alloy, *J. Magnes. Alloy.*, 8 (2020) 431-440.
- [5] Z. Shahri, SR Allahkaram, R Soltani, H Jafari, Study on corrosion behavior of nano-structured coatings developed on biodegradable as cast Mg-Zn-Ca alloy by plasma electrolyte oxidation, *Surf. Coat. Technol.*, 347 (2018) 225-234.
- [6] Z. Shahri, SR Allahkaram, R Soltani, H Jafari, Modeling of PEO coatings by coupling an artificial neural network and taguchi design of experiment, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2023.
- [7] Z. Shahri, SR Allahkaram, R Soltani, H Jafari, Characterization and corrosion behavior of nano-ceramic coatings produced by MAO method: the role of process time, *JOM*, (2023).
- [8] A.D. King, N. Birbilis, J.R. Scully, "Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study", *Electrochimica Acta*, Vol. 121, pp. 394-406, 2014.
- [9] T. Zhang, X. Liu, Y. Shao, G. Meng, F. Wang, "Electrochemical noise analysis on the pit corrosion susceptibility of Mg-10Gd-2Y-0.5Zr, AZ91D alloy

منیزیا تجربه می‌کند و حساسیت به خوردگی حفره‌ای کمتری را نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق مکانیزم خوردگی پوشش بهینه PEO و آلیاژ منیزیم ZX504 در طول زمان غوطه‌وری پایش شد. نتایج مهم به‌دست‌آمده در این پژوهش را می‌توان به‌صورت زیر جمع‌بندی کرد:

۱. اعمال پوشش PEO منجر به نجیب‌تر شدن پتانسیل خوردگی و افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم ZX504 شد.

۲. در آلیاژ منیزیم با افزایش زمان غوطه‌وری ابتدا مقاومت به خوردگی کاهش یافت. در زمان غوطه‌وری ۲ ساعت، سیستم کمترین میزان مقاومت به خوردگی را نشان داده ولی با ادامه‌ی غوطه‌وری، میزان مقاومت به خوردگی به دلیل تشکیل محصولات خوردگی و افزایش ضخامت آن‌ها کمی افزایش یافت.

۳. در پوشش PEO به‌طور کل مقاومت به خوردگی پوشش در اثر غوطه‌وری در محلول خورنده کاهش یافت. اگرچه بازم در انتهای زمان غوطه‌وری بررسی‌های خوردگی نشان‌دهنده عملکرد مطلوب پوشش بودند.

۴. در این پژوهش مشاهده شد شدت خوردگی یکنواخت در آلیاژ منیزیم با افزایش زمان غوطه‌وری تا ۲ ساعت افزایش می‌یابد. افزایش بیشتر باعث کاهش شدت خوردگی یکنواخت و افزایش در شدت خوردگی موضعی می‌گردد.

۵. پوشش PEO نیز ماکزیمم شدت خوردگی یکنواخت را در زمان ابتدایی غوطه‌وری (۱ ساعت) دارد که با افزایش در زمان غوطه‌وری از شدت خوردگی یکنواخت کم شده و خوردگی موضعی‌تر می‌شود.

- [18] Y. Hou, C. Aldrich, K. Lepkova, B. Kinsella, "Identifying corrosion of carbon steel buried in iron ore and coal cargoes based on recurrence quantification analysis of electrochemical noise", *Electrochimica Acta*, Vol. 283, pp. 212-220, 2018.
- [19] Y. Chen, Z.N. Yang, Y.W. Liu, H.H. Zhang, J.Y. Yin, Y. Xie, Z. Zhang, "In-situ monitoring the inhibition effect of benzotriazole on copper corrosion by electrochemical noise technique", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 80, pp. 908-914, 2017.
- [20] A.M. Homborg, T. Ting, X. Zhang, "Time-frequency methods for trend removal in electrochemical noise data", *Electrochimica Acta*, Vol. 70, pp. 199-209, 2012.
- [21] J.J. Kim, "Electrochemical noise analysis of localized corrosion by wavelet transform", *Metals and Materials International*, Vol. 16, pp. 747-753, 2010.
- [22] J.H. Arellano-Pérez, O.J. Ramos Negrón, R.F. Escobar-Jiménez, J.F. Gómez-Aguilar, J. Uruchurtu-Chavarín, "Development of a portable device for measuring the corrosion rates of metals based on electrochemical noise signals", *Measurement*, Vol. 122, pp. 73-81, 2018.
- [23] Y. Chen, X.H. Chen, Y.W. Liu, Z.N. Yang, Z. Zhang, "Evaluation of physical and chemical adsorption using electrochemical noise technique for methylene blue on mild steel", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 126, pp. 147-159, 2018.
- and pure magnesium using stochastic model", *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 3500-3507, 2008.
- [10] C. Wang, L. Wu, F. Xue, R. Ma, I. Nabuk Etim, X. Hao, J. Dong, W. Ke, "Electrochemical noise analysis on the pit corrosion susceptibility of biodegradable AZ31 magnesium alloy in four types of simulated body solutions", *Materials Science Technology*, Vol. 34, pp. 1876-1884, 2018.
- [11] C. A. Loto, "Electrochemical Noise Measurement Technique in Corrosion Research", *International Journal of Electrochemistry Science*, Vol. 7, pp. 9248 - 9270, 2012.
- [12] Z. Rajabalizadeh, D. Seifzadeh, A. Habibi-Yangjeh, T. Mesri Gundoshmian, S. Nezamdoust, "Electrochemical noise analysis to examine the corrosion behavior of Ni-P deposit on AM60B alloy plated by Zr pretreatment", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 346, pp. 29-39, 2018.
- [13] S.M. Hoseinie, A.M. Homborg, T. Shahrabi, J.M.C. Mol, B. Ramezanzadeh, "A Novel Approach for the Evaluation of Under Deposit Corrosion in Marine Environments Using Combined Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise", *Electrochimica Acta*, Vol. 217, pp. 226-241, 2016.
- [14] C. A. Loto, "Electrochemical noise evaluation and data statistical analysis of stressed aluminium alloy in NaCl solution", *Alexandria Engineering Journal*, Vol. 57, pp. 1313-1321, 2018.
- [15] M. Sabouri, S.M. Mousavi Khoei, J. Neshati, "Plasma current analysis using discrete wavelet transform during plasma electrolytic oxidation on aluminum", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 792, pp. 79-87, 2017.
- [16] S. Caines, F. Khan, Y. Zhang, J. Shirokoff, "Simplified electrochemical potential noise method to predict corrosion and corrosion rate", *J. Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 47, pp. 72-84, 2017.
- [17] J. Li, C.W. Du, Z.Y. Liu, X.G. Li, M. Liu, "Effect of microstructure on the corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. Part 2: Electrochemical noise analysis of corrosion behaviors of different microstructures based on wavelet transform", *Construction and Building Materials*, Vol. 189, pp. 1294-1302, 2018.