

## بررسی تأثیر فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی به عنوان آماده سازی سطح روی مقاومت به خوردگی پوشش های پلیمری اعمالی روی سطح منیزیم

منصور طورانی فرانی\*

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۹/۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۱۱/۱)

**چکیده-** در این پژوهش، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) در سه فرکانس ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ هرتز روی سطح منیزیم، اعمال و سپس تأثیر آماده سازی سطح بر رفتار حفاظتی سه نوع پوشش پلیمری اپوکسی، اپوکسی پیوند ذوبی (FBE) و پلی یورتان بررسی شد. خواص ریزساختاری و حفاظتی پوشش های PEO توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مطالعه شد. نتایج نشان داد که در فرکانس ۳۰۰۰ هرتز پوشش از حفرات ریزتر و رفتار حفاظتی بهتری برخوردار است. برای بررسی رفتار حفاظتی پوشش های دولایه از آزمون EIS در محلول ۳/۵ درصد NaCl استفاده شد. نتایج به دست آمده بیانگر تأثیر مطلوب آماده سازی سطح توسط فرایند PEO روی رفتار حفاظتی لایه های پلیمری بود. همچنین بهترین رفتار حفاظتی مربوط به سیستم PEO/FBE بوده است.

واژه های کلیدی: پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، پوشش پلیمری، منیزیم، روش های الکتروشیمیایی.

## Effect of Plasma Electrolytic Oxidation Process as a Pretreatment on Corrosion Resistance of Polymeric Coatings Applied on Mg Alloy

M. Toorani Farani\*

Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, 14115-143, Tehran, Iran.

**Abstract:** In this study, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) at three frequencies of 500, 1000 and 3000 Hz was applied on Mg surface and the effect of PEO surface preparation on protective behavior of three types of epoxy, fusion bond epoxy (FBE) and polyurethane coatings was investigated. The microstructural and protective properties of PEO coatings were studied by SEM, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the coating formed at frequency of 3000 Hz had smaller pore size and better protection properties. EIS test in 3.5 Wt.% NaCl solution was also used to investigate the protective behavior of the two-layered coatings. The results showed that PEO process had a favorable effect on the protective behavior of the polymer layers. Moreover, the best protection behavior was related to the PEO/FBE coating system.

**Keywords:** Plasma electrolytic oxidation coating, Polymer coating, Magnesium, Electrochemical methods.

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m.toorani@modares.ac.ir

منیزیم و آلیاژهای آن از جذابیت بالایی در کاربردهای صنعتی نظیر صنایع اتومبیل، هوافضا، کاربردهای پزشکی و صنایع نظامی برخوردار هستند. با وجود این، منیزیم در بین فلزات ساختاری، فعال‌ترین فلز از لحاظ الکتروشیمیایی است. اعتقاد بر این است که برای حفاظت رضایت‌بخش منیزیم، بهترین راهکار اعمال سد سطحی مناسب نظیر عملیات شیمیایی و یا انواع پوشش‌ها نظیر انواع پوشش‌های تبدیلی، آبکاری و الکترولس، پوشش‌های آلی، رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD) و آندایزینگ هستند [۱ و ۲].

در میان انواع پوشش‌های محافظ برای محافظت از سطح منیزیم، استفاده از انواع پوشش‌های آلی علاوه بر سادگی فرایند و اعمال آسان پوشش روی سطح فلز، منجر به ایجاد مقاومت به خوردگی بالا می‌شود. به دلیل حضور لایه اکسیدی/ هیدروکسیدی طبیعی شکل گرفته روی سطح منیزیم، آماده‌سازی سطحی قبل از اعمال پوشش برای افزایش استحکام باند میانی<sup>۱</sup> بین پوشش آلی و منیزیم به منظور بهبود مقاومت به خوردگی و استحکام چسبندگی پوشش از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. نتایج تحقیقات مختلف نشان می‌دهد که عملیات شیمیایی راه‌کار مؤثرتری نسبت به عملیات فیزیکی برای بهبود خواص چسبندگی و حفاظتی پوشش‌های آلی هستند [۱، ۳ و ۴].

فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی<sup>۲</sup> (PEO)، یکی از فن‌های پوشش‌دهی سطحی بوده که به علت ویژگی‌های منحصر به فرد آن نظیر استحکام چسبندگی عالی به سطح زیرلایه، تأکید زیادی برای استفاده از آن به عنوان آماده‌سازی سطح قبل از اعمال پوشش بالایی روی سطح منیزیم شده است. این فرایند شامل آندایزینگ در بالای ولتاژ شکست بوده که منجر به تشکیل میکروتخلیه‌های پلاسمای موضعی می‌شود. در اثر افزایش موضعی دما و فشار در مکان‌های میکروتخلیه، فرایندهای پلاسمایی- شیمیایی، ترمومکانیکی و اکسیداسیون آندی رخ داده که منجر به بهبود ساختار، ترکیب و مورفولوژی

پوشش‌های اکسیدی تشکیل شده می‌شود [۵ و ۶]. نتایج تحقیقات انجام گرفته نشان می‌دهد که توسعه فرایندهای ترکیبی بر پایه PEO یکی از بهترین روش‌های موجود برای غلبه بر نقص‌های ذاتی پوشش‌های PEO است. تا به امروز چندین پوشش‌های کامپوزیتی بر اساس ترکیب فرایندهایی نظیر PEO/DLC (کربن شبه الماس)، PEO/Organic Coating، PEO/Sol-gel، PEO/PVD (رسوب‌دهی فیزیکی بخار)، PEO/EN (آبکاری نیکل) توسط محققین مختلف برای بهبود عملکرد حفاظتی پوشش اکسیدی تولید شده است [۷-۱۰]. به طور مثال ژنگ و همکاران پوششی دولایه شامل پوشش PEO و آبکاری الکترولس را روی سطح منیزیم AZ91D اعمال کرده و از مزایای هر دو نوع پوشش برای به دست آوردن پوششی با مقاومت به خوردگی کافی استفاده کردند [۱۱].

حضور حفرات و ترک‌ها در ساختار پوشش PEO می‌تواند به عنوان مکان‌هایی برای قفل مکانیکی در بهبود استحکام چسبندگی پوشش‌های پلیمری به زیرلایه منیزیمی عمل کند [۸]. در مقایسه با سایر روش‌های پیش‌عملیات، فناوری PEO دارای مزایایی همچون سادگی و مؤثر بودن فرایند، هزینه پایین، دوستدار محیط زیست بودن و قابلیت اعمال روی انواع شکل‌های هندسی است [۱۲ و ۱۳]. از طرف دیگر پوشش PEO ایجاد شده زبر و متخلخل بوده و بنابراین برای بهبود استحکام چسبندگی پوشش‌های آلی روی سطح فلز مفید است [۱۴].

بنابراین می‌توان از فناوری پوشش‌های ترکیبی شامل پوشش PEO و لایه پلیمری نظیر اپوکسی، اپوکسی پیوند ذوبی<sup>۳</sup> (FBE) و پوشش پلی‌یورتان برای بهبود رفتار حفاظتی منیزیم استفاده کرد. به همین منظور در این تحقیق ابتدا، با تغییر پارامتر فرکانس پوشش‌دهی، ساختار بهینه پوشش PEO با خواص حفاظتی مطلوب تعیین و در ادامه به بررسی تأثیر این نوع آماده‌سازی سطح روی خواص حفاظتی پوشش‌های پلیمری پرداخته شد. هدف ابتدایی در این تحقیق بررسی ریزساختاری و خواص حفاظتی پوشش‌های PEO شکل گرفته در فرکانس‌های مختلف

جریان و سپس ارزیابی خواص حفاظت در برابر خوردگی پوشش‌های پلیمری اپوکسی، FBE و پلی‌یورتان به‌عنوان لایه محافظ از خوردگی منیزیم همراه و بدون آماده‌سازی سطح توسط فرایند PEO بود.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۱-۲- آماده‌سازی منیزیم

آلیاژ منیزیم AZ31 حاوی ۹۵/۹۵ درصد وزنی منیزیم و ۳/۰۸ درصد وزنی آلومینیوم از شرکت چینی بینکوگلکسی منیزیم آلومینیم<sup>۴</sup> خریداری شد و به‌عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌های ورق منیزیم به ضخامت دو میلی‌متر و در ابعاد  $۴ \times ۲/۵$  سانتی‌متر مربع و برای انجام فرایند پوشش‌دهی آماده شد. تمامی نمونه‌ها با دقت توسط سنباده‌های ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۵۰۰ آماده‌سازی و سنباده‌زنی شدند. نمونه‌های پولیش شده، با استفاده از استون چربی‌گیری شد و سپس با آب مقطر مورد شستشو قرار گرفت و پس از خشک‌کردن، آماده پوشش‌دهی شدند.

### ۲-۲- فرایند پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

برای اعمال پوشش به‌روش PEO از منبع جریان مستقیم پالسی (۱۵ آمپر، ۶۰۰ ولت) استفاده شد. محفظه فولاد زنگ‌نزن به‌عنوان کاتد و قطعات منیزیمی به‌عنوان آنود در نظر گرفته شدند. فرایند پوشش‌دهی PEO در چگالی جریان ۱۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به مدت ۲۰ دقیقه و در سه فرکانس ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ هرتز و جریان پالسی مستقیم با چرخه کاری ۳۰ درصد برای تمامی نمونه‌ها صورت گرفت. میزان ولتاژ کمینه فرایند پوشش‌دهی روی ۱۲۰ ولت و ولتاژ بیشینه روی ۴۸۰ ولت تنظیم شد. با توجه به نتایج اولیه به‌دست آمده از انتخاب الکترولیت‌های مختلف، فرایند پوشش‌دهی در محلول الکترولیت فسفاتی با ترکیب حمام حاوی پنج گرم بر لیتر تری‌سدیم فسفات ۱۲ آبه ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ) و دو گرم بر لیتر هیدروکسید پتاسیم (KOH) صورت گرفت. هر دو ماده از

شرکت مجللی خریداری شد. بعد از اعمال پوشش اکسیدی، نمونه‌ها توسط آب مقطر شسته و در هوا خشک شد.

### ۲-۳- تهیه و اعمال لایه پلیمری

از پوشش PEO-1000 به‌عنوان آماده‌سازی سطح برای اعمال لایه‌های پلیمری استفاده شد. دلیل این موضوع استفاده از حفرات ساختار پوشش اکسیدی برای افزایش پیوند مکانیکی لایه‌های اکسیدی و پلیمری بوده است.

### ۲-۳-۱- اعمال لایه پوشش اپوکسی پیوند ذوبی

برای اعمال پودر اپوکسی پیوند ذوبی روی سطح قطعات منیزیمی بدون آماده‌سازی سطح و بعد از اعمال پوشش PEO به‌عنوان آماده‌سازی سطح، ابتدا قطعات به زمین متصل شدند. از دستگاه پاشش الکترواستاتیک مدل IRIS همراه با تفنگ مدل کرونا با منبع ولتاژ مستقیم ۱۰۰ کیلوولت و ساخت کشور ایران برای اعمال پوشش استفاده شد. در این فرایند، پوشش پودری پس از قرارگیری در محفظه دستگاه باردار می‌شود؛ درحالی‌که سطح زیرلایه به‌علت اتصال به زمین از نظر الکتریکی خنثی است. ذرات پودر باردار شده توسط تفنگ پاشش که با زیرلایه حدود ۱۰ سانتی‌متر فاصله داشت، روی زیرلایه پاشش شد. در این حالت دستگاه پاشش الکترواستاتیک دارای ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت و جریان ۰/۱ میلی‌آمپر بود. پس از پاشش پودر روی سطح قطعات، نمونه‌ها به مدت ۱۲ دقیقه در آن قرار گرفت و عملیات پخت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. برای نامگذاری نمونه‌های دولایه گفته شده از واژه PEO/FBE استفاده شد. ضخامت پوشش FBE روی نمونه منیزیم بدون پوشش و نمونه منیزیم همراه با آماده‌سازی سطحی پس از فرایند پخت، حدود ۳۰ میکرومتر بود. نمونه‌ای از قطعه منیزیمی با پوشش PEO/FBE در شکل (۱) نشان داده شده است.

### ۲-۳-۲- اعمال لایه پوشش اپوکسی

رزین اپوکسی نوع bisphenol-A متداول (Epikote 828) با



شکل ۲- قطعه منیزیم گرد بعد از پوشش دولایه PEO/Epoxy



شکل ۱- قطعه منیزیم گرد بعد از پوشش دولایه PEO/FBE



شکل ۳- قطعه منیزیم گرد بعد از پوشش دولایه PEO/Polyurethane

مخلوط شد. برای اعمال پوشش به روش الکتروفوریتیک از سیستم مربوط به فرایند پوشش دهی PEO به صورت جریان DC در فرکانس ثابت استفاده شد. در این حالت قطعات منیزیمی به عنوان آند در محفظه حاوی محلول پلی یورتان وارد شده و محلول توسط مگنت استیر شد. پوشش دهی در ولتاژ ۱۰۰ ولت و به مدت ۱۰ دقیقه انجام گرفت. سپس نمونه‌ها برای فرایند کیورینگ وارد آون شده و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه پخته شدند. برای نامگذاری نمونه‌های دولایه گفته شده از واژه PEO/Polyurethane استفاده شد. ضخامت خشک پوشش‌های پلی یورتان روی نمونه منیزیم لخت و نمونه منیزیم با پوشش اکسیدی حدود ۳۰ میکرومتر بود. نمونه‌ای از قطعه منیزیمی با پوشش PEO/Polyurethane در شکل (۳) نشان داده شده است.

#### ۲-۴-۲- مشخصه‌یابی پوشش‌ها

##### ۲-۴-۱- ارزیابی‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی

سطح و همچنین سطح مقطع پوشش‌های PEO توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۸</sup> (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. به دلیل اثرات شدید شارژ<sup>۹</sup> پوشش‌های نارسا، پوشش

چگالی ۱۱۶۰ کیلوگرم بر مترمکعب و گرانیوی دینامیک ۱۲-۱۴ پاسکال ثانیه همراه با رنگدانه‌های مشکی و عامل پخت<sup>۵</sup> آمینی (Epikure F205) با چگالی ۱۰۴۰ کیلوگرم بر مترمکعب و گرانیوی ۰/۷-۰/۵ پاسکال ثانیه در ۲۵ درجه سانتی‌گراد به ترتیب از شرکت‌های شل<sup>۶</sup> و هگزن<sup>۷</sup> خریداری شد. رزین اپوکسی و هاردنر آمینی با غلظت نهایی ۷۰ و ۳۰ درصد وزنی به مدت ۱۰ دقیقه با یکدیگر مخلوط شده و با استفاده از پاشش اسپری روی سطح قطعات منیزیمی با پوشش‌های PEO و بدون پوشش‌های PEO اعمال شد. نمونه‌ها سپس به مدت هفت روز در دمای محیط باقی مانده و سپس برای اطمینان از پخت کامل، به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد پخته شدند. ضخامت خشک نمونه‌ها حدود ۳۰ میکرومتر بود. برای نامگذاری نمونه‌های دولایه گفته شده از واژه PEO/Epoxy استفاده شد. نمونه‌ای از قطعه منیزیمی با پوشش PEO/Epoxy در شکل (۲) نشان داده شده است.

##### ۲-۳-۳- اعمال لایه پوشش پلی یورتان

برای اعمال لایه پلی یورتان، ابتدا پوشش محلولی پلی یورتان با تینر مخصوص به عنوان حلال با نسبت‌های حجمی دو به یک

کندوپاش طلا به منظور جلوگیری از شارژ روی سطح مانت تهیه شده برای جاسازی نمونه‌های پوششی اعمال شد.

## ۲-۴-۲- آزمون‌های خوردگی

برای انجام آزمون‌های خوردگی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک<sup>۱۰</sup> (PDS) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۱۱</sup> (EIS) از دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات<sup>۱۲</sup> مدل EG&G-273A مجهز به سیستم آنالیزور پاسخ فرکانس<sup>۱۳</sup> (FRA) استفاده شد. آزمون‌های EIS و PDS در یک سیستم سل سه الکترودی متداول شامل مش پلاتین به عنوان الکتروود کمکی، الکتروود اشباع کالومل<sup>۱۴</sup> (SCE) به عنوان الکتروود مرجع و نمونه‌های پوششی به عنوان الکتروود کار انجام گرفت. برای انجام کلیه آزمون‌های خوردگی، دایره‌ای به قطر یک سانتی‌متر از سطح پوشش در تماس با الکتروولیت خورنده قرار داشت. آزمون‌های خوردگی در دمای محیط انجام شد. به منظور جلوگیری از تأثیر نامطلوب الکترومغناطیس، تمامی آزمایش‌ها در داخل قفس فارادی صورت پذیرفت در کلیه آزمون‌های خوردگی زمان‌دار، الکتروولیت خورنده در فواصل زمانی مناسب تجدید می‌شد.

خواص حفاظتی پوشش‌های PEO توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl مورد بررسی قرار گرفت. آزمون پلاریزاسیون روی کلیه نمونه‌های پوششی پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول خورنده به منظور ثبات نسبی مقادیر پتانسیل مدار باز<sup>۱۵</sup> (OCP) و در محدوده پتانسیل ۲۵۰- تا +۵۰۰ میلی‌ولت نسبت به OCP و با نرخ اسکن یک میلی‌ولت بر ثانیه انجام گرفت. داده‌های به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون توسط نرم‌افزار Powersuite مورد آنالیز قرار گرفت. آزمون EIS نیز در محدوده فرکانس ۶۵ کیلوهرتز تا ۰/۰۱ هرتز با دامنه سیگنال  $\pm 10$  mV (vs. SCE/ sat. KCl) انجام گرفت.

برای بررسی مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش دولایه از آزمون EIS در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl استفاده شد.

آزمون به مدت چهار هفته روی نمونه‌های پوشش صورت پذیرفت و نتایج مربوط به هر هفته مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت. به دلیل نیاز به رسیدن سیستم پوششی به ثبات نسبی مقادیر OCP، اندازه‌گیری‌های EIS برای سیستم‌های پوششی با لایه اپوکسی از روز دوم غوطه‌وری صورت پذیرفت. شرایط آزمون EIS مشابه شرایط گفته شده در قسمت قبلی است.

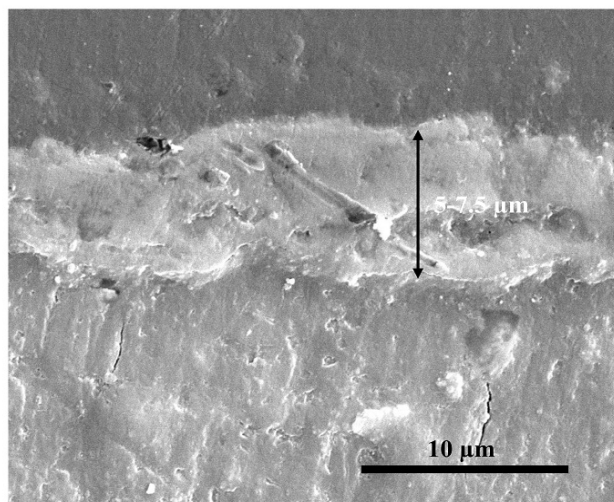
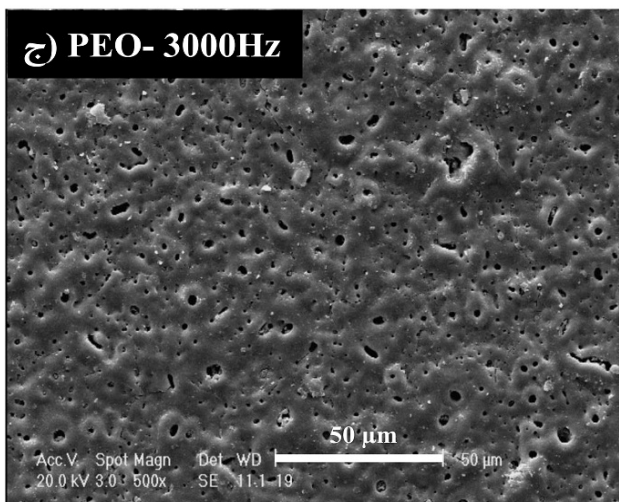
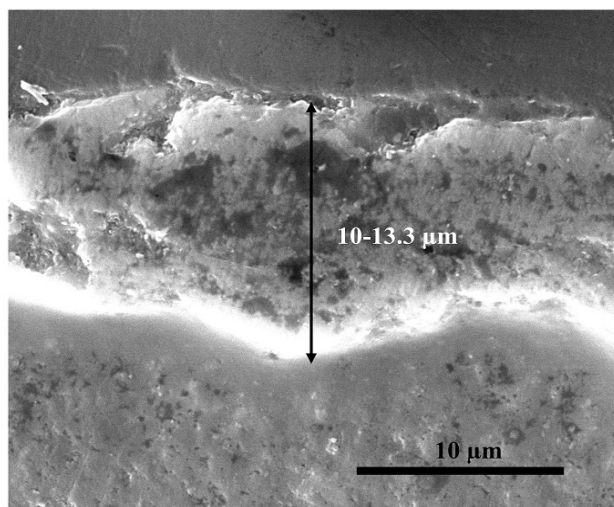
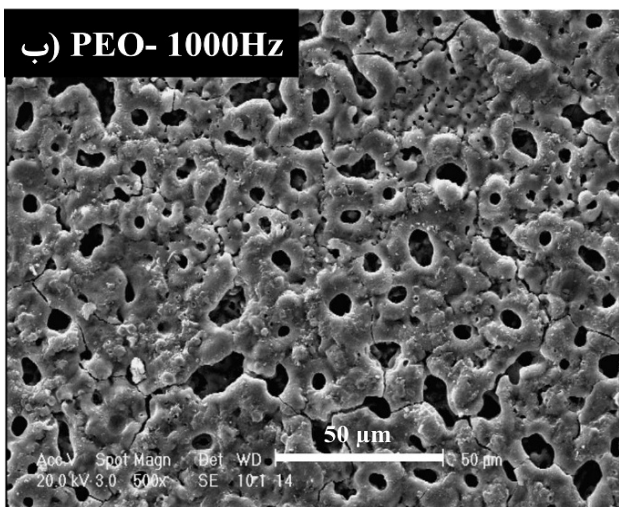
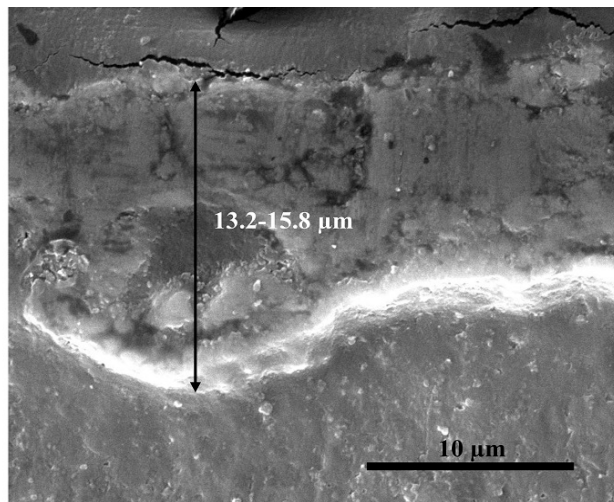
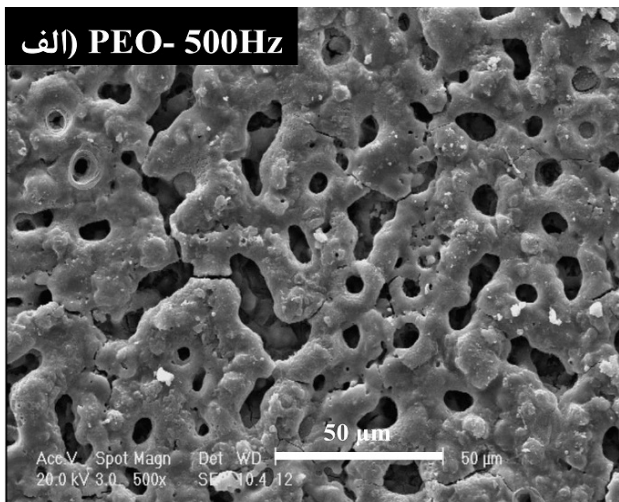
کلیه طیف‌های امپدانس توسط نرم‌افزار Zview 2 با تقریب خوبی آنالیز شد، به طوری که مقادیر مربع آماری کای<sup>۱۶</sup> برای تمامی نمونه‌ها کمتر از ۰/۰۱ بوده و میزان انحراف خطای افرادی داده‌ها کمتر از پنج درصد بود. همچنین تمام آزمون‌های خوردگی سه مرتبه تکرار شد، تا مقادیر انحراف استاندارد به دست آمده و تکرارپذیری نتایج مورد بررسی قرار بگیرد.

## ۳- نتایج و بحث

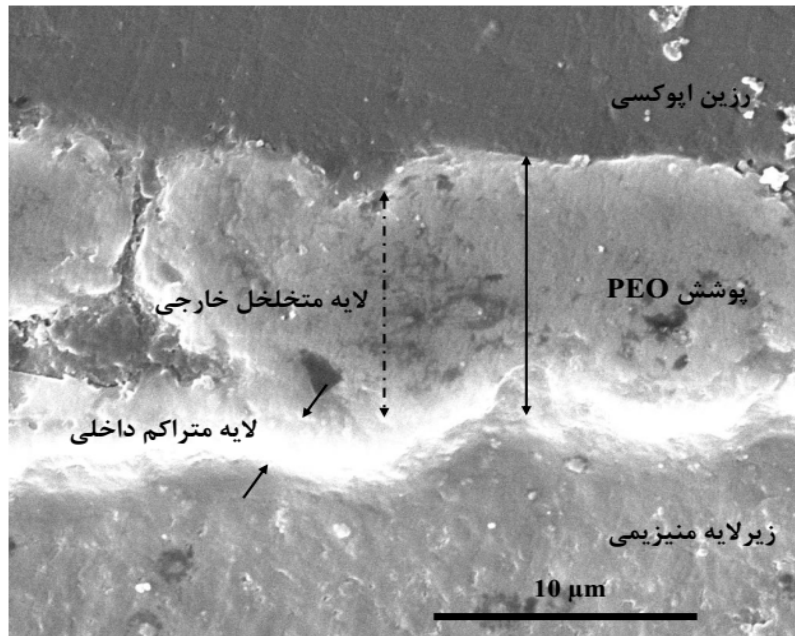
### ۳-۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش‌های

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با تغییر فرکانس جریان تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح و سطح مقطع پوشش‌های PEO با تغییر فرکانس جریان در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تمامی تصاویر مورفولوژی متخلخل را روی سطح لایه اکسیدی نشان می‌دهند. در طول فرایند PEO، شکست دی‌الکتریک پوشش در نواحی مجزا باعث تشکیل کانال‌های تخلیه الکتریکی شده و به موجب آن اکسید مذاب از درون دهانه‌های آتشفشانی فوران یافته و روی سطح الکتروود نشسته و منجمد می‌شود. احیای گاز از میان مواد اکسیدی مذاب در طول فرایند PEO دلیل ایجاد و رشد حفرات در مکان‌های تخلیه الکتریکی است [۵ و ۱۵].

همان‌طور که از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مشاهده می‌شود، تغییر فرکانس پوشش‌دهی منجر به تغییر ریزساختار و ضخامت پوشش‌های اکسیدی شده است. فرکانس جریان فرایند PEO به میزان زیادی روی مشخصه‌های میکروتخلیه‌های الکتریکی تأثیرگذار بوده و در نتیجه روی فرایند رشد پوشش نیز دخیل است. فرکانس جریان برابر با تعداد



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح رویی و سطح مقطع پوشش‌های PEO شکل گرفته در فرکانس‌های مختلف جریان: الف) PEO-500، ب) PEO-1000 و ج) PEO-3000



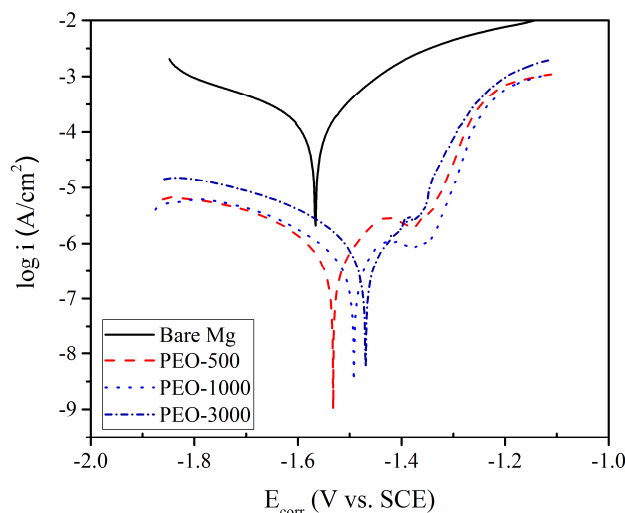
شکل ۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش PEO با بزرگنمایی بالا برای مشاهده لایه‌های متراکم داخلی و متخلخل خارجی در ساختار پوشش شکل گرفته در الکترولیت فسفاتی بدون افزودنی

۵۰۰ به ۳۰۰۰ هرتز، مورفولوژی‌های متفاوتی برای پوشش‌های PEO حاصل شده به گونه‌ای که اندازه حفرات پوشش شکل گرفته در فرکانس ۵۰۰ هرتز بیشتر از دو نمونه دیگر و اندازه حفرات پوشش شکل گرفته در فرکانس ۳۰۰۰ هرتز کمتر از دو نمونه دیگر است. فرکانس بالاتر منجر به ایجاد کانال‌های تخلیه الکتریکی با تعداد بیشتر و شدت کمتر شده است. تصاویر مربوط به سطح مقطع پوشش‌ها در شکل (۴) نشان می‌دهد که نمونه پوشش PEO-500 بیشترین میزان ضخامت و پوشش PEO-3000 کمترین میزان ضخامت را دارا هست. کاهش ضخامت پوشش PEO با افزایش فرکانس جریان به‌خوبی در تصاویر سطح مقطع نمایان است. ضخامت پوشش PEO نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پرتابل ضخامت‌سنج مدل Qnix نیز در چندین نقطه اندازه‌گیری شد، که با نتایج به‌دست آمده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در تطابق بود.

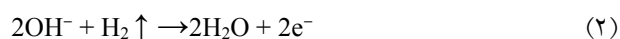
در شکل (۵) تصویر سطح مقطع یکی از نمونه‌های پوششی PEO ارائه شده است. با توجه به مکانیزم تشکیل پوشش PEO و همچنین تصویر ارائه شده می‌توان دریافت که پوشش اکسیدی متشکل از دولایه، شامل یک لایه نازک به ضخامت

پالس در ثانیه است. تعداد پالس بیشتر منجر به تعداد میکروتخلیه الکتریکی بیشتر و تشکیل بیشتر کانال‌های تخلیه الکتریکی می‌شود؛ بنابراین با افزایش فرکانس جریان، تعداد حفرات روی سطح پوشش PEO بیشتر می‌شود. تعداد تخلیه‌های الکتریکی که می‌تواند در یک سیکل پالسی برای فرکانس ۳۰۰۰ هرتز رخ بدهد، شش برابر بیشتر از فرکانس ۵۰۰ است. بنابراین برای فرکانس ۵۰۰ هرتز تعداد تخلیه‌های پیوسته رخ داده در یک مکان مشخص از سطح الکتروود در یک سیکل پالسی شش برابر کمتر از فرکانس ۳۰۰۰ هرتز است. به‌همین دلیل کانال‌های تخلیه الکتریکی برای فرکانس ۵۰۰ هرتز قوی‌تر بوده و در نتیجه دما و فشار در داخل کانال‌ها بالاتر و میزان ماده فلزی بیشتری دچار پدیده ذوب و آتشفشانی شدن می‌شود. در نتیجه پوشش شکل گرفته در فرکانس‌های کمتر، دارای اندازه حفرات بیشتر، سطح خشن‌تر و ضخامت بیشتر بود. افزایش فرکانس جریان منجر به افزایش چگالی پوشش می‌شود [۱۶ و ۱۷].

در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های PEO مشاهده می‌شود که با تغییر فرکانس جریان از



شکل ۶- نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به نمونه منیزیم بدون پوشش و نمونه‌های منیزیم با پوشش PEO با تغییر فرکانس جریان، بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl



یون منیزیم در تمامی اجزای منیزیم دو ظرفیتی نظیر اکسید و هیدروکسید منیزیم و یون آبی  $\text{Mg}^{2+}$  حضور دارد [۲۰]. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک روی نمونه بدون پوشش منیزیم و همچنین نمونه‌های با پوشش PEO در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود پتانسیل خوردگی ( $E_{\text{corr}}$ ) برای تمامی نمونه‌های پوشش داده شده نجیب‌تر از نمونه منیزیم بدون پوشش بوده است.

دانشسته جریان خوردگی ( $i_{\text{corr}}$ )، پتانسیل خوردگی، شیب شاخه کاتدی ( $\beta_c$ ) و شیب شاخه آندی ( $\beta_a$ ) نمونه بدون پوشش و پوشش‌های PEO با استفاده از روش برون‌یابی تافل در ناحیه  $\pm 5^\circ$  میلی‌ولت نسبت به پتانسیل خوردگی محاسبه و نتایج در جدول (۱) ارائه شده است. بالاترین میزان چگالی جریان خوردگی و فعال‌ترین مقادیر پتانسیل خوردگی مربوط به نمونه منیزیم فاقد پوشش بوده و حضور لایه اکسیدی منجر به افزایش قابل توجه مقاومت به خوردگی منیزیم شده است.

نتایج رفتار حفاظتی پوشش‌های اکسیدی نشان می‌دهد که افزایش فرکانس پوشش‌دهی منجر به جابه‌جایی نمودارهای

حدود ۲-۱ میکرومتر که در مراحل اولیه فرایند تشکیل می‌شود و یک لایه متخلخل خارجی (لایه میانی و لایه خارجی) بوده که روی لایه نازک و در مراحل بعدی با افزایش زمان فرایند شکل می‌گیرد. با افزایش میزان مقاومت الکتریکی زیرلایه، میزان ولتاژ اعمالی افزایش یافته و پس از آن لایه متخلخل خارجی به‌طور پیوسته رشد کرده و در اثر افزایش ولتاژ اعمالی، پوشش تشکیل شده به تدریج کامل می‌شود. با توجه به تحلیل‌های صورت گرفته، افزایش فرکانس جریان منجر به افزایش سهم لایه نازک و همچنین افزایش تراکم ساختار در قسمت متخلخل خارجی شده است. از طرف دیگر نرخ رشد پوشش نیز کاهش می‌یابد.

### ۳-۲- خواص حفاظتی پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی

#### پلاسمایی با تغییر فرکانس جریان

برای بررسی تأثیر واکنش‌های پلاریزاسیون آندی و کاتدی روی مقاومت کلی پوشش و همچنین بررسی نرخ خوردگی پوشش PEO از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شد. خوردگی منیزیم در محیط آبی همراه با اکسید شدن آن به صورت  $\text{Mg}^{2+}$  مطابق با واکنش (۱) و تولید هیدروژن است. مهم‌ترین واکنش‌های کاتدی رخ داده روی سطح، مربوط به احیای آب و اکسیژن مطابق با واکنش‌های (۲) و (۳) هستند [۱۸ و ۱۹]:



جدول ۱- پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه منیزیم بدون پوشش و نمونه‌های منیزیم با پوشش PEO با تغییر فرکانس جریان، بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl ( $\pm$  بیانگر انحراف معیار استاندارد از سه اندازه‌گیری نسبت به مقادیر میانگین است).

نمونه	$E_{corr}$ (mV vs. SCE)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$-\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)
Bare Mg	$-1566 \pm 21$	$30/9 \pm 0/6$	$113 \pm 5$	$65 \pm 3$
PEO- 500	$-1521 \pm 12$	$0/20 \pm 0/02$	$91 \pm 7$	-
PEO- 1000	$-1488 \pm 15$	$0/19 \pm 0/02$	$104 \pm 2$	-
PEO- 3000	$-1462 \pm 17$	$0/043 \pm 0/01$	$55 \pm 7$	$52 \pm 9$

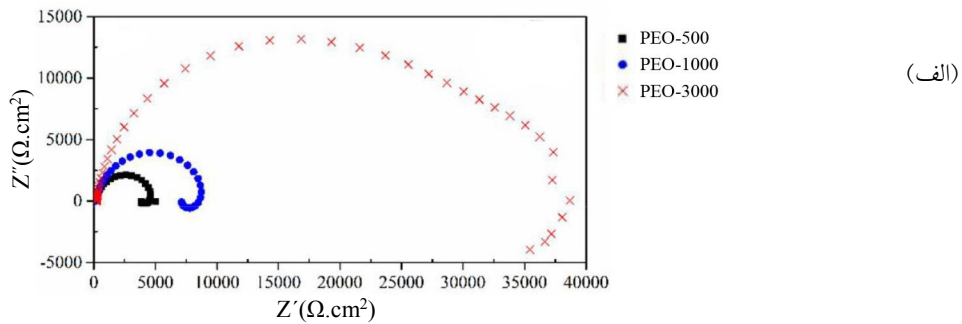
با توجه به طیف امپدانس، همه نمونه‌ها رفتار مشابهی از خود نشان دادند، به طوری که حضور سه ثابت زمانی متناظر با سه فرایند آسایش<sup>۱۸</sup> برای سیستم پوششی PEO با تغییر فرکانس پوشش دهی را می‌توان ملاحظه کرد. به همین منظور برای معادل‌سازی داده‌های امپدانس از مدارهای معادل الکتریکی ارائه شده در شکل (۸) استفاده شد و داده‌های به دست آمده در جدول (۲) ارائه شده است. به دلیل رفتار غیر ایده‌آل سیستم پوشش از عنصر فاز ثابت به جای خازن خالص در مدار معادل استفاده شده است. دلیل این رفتار غیر ایده‌آل می‌تواند به خاطر فعالیت متفاوت سطح منیزیم در نقاط مختلف سطح و در نتیجه ایجاد سطحی با یکنواختی کمتر<sup>۱۹</sup>، زبری پوشش، حفرات الکتروود، هندسه<sup>۲۰</sup> سطح پوشش و همچنین توزیع غیر یکنواخت جریان و پتانسیل روی سطح الکتروود به خاطر هندسه آن باشد [۲۳ و ۲۴]. مقادیر ظرفیت خازنی با استفاده از رابطه (۴) محاسبه شد [۲۵]:

$$C = (Y \cdot R^{1-n})^{1/n} \quad (4)$$

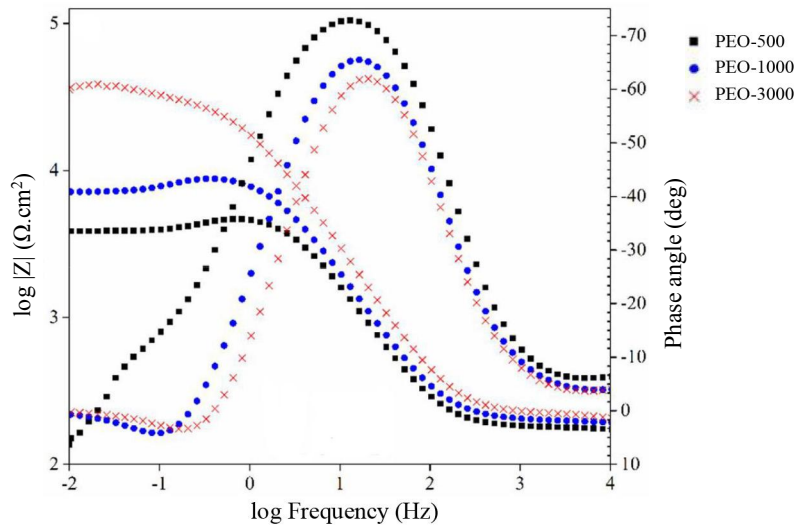
که در آن  $C$ ،  $Y$  و  $n$  به ترتیب ظرفیت خازنی، ادمیتانس مربوط به عنصر فاز ثابت و توان تجربی<sup>۲۱</sup> هستند. در تمامی مدارهای معادل ارائه شده،  $R_s$  بیانگر مقاومت الکترولیت است. از آنجایی که ساختار پوشش PEO به صورت یک لایه متخلخل خارجی و یک لایه متراکم داخلی (لایه سدی) است؛ بنابراین در مدارهای معادل ارائه شده،  $R_0$  و  $R_i$  به ترتیب بیانگر مقاومت دولایه متخلخل خارجی و متراکم داخلی،  $CPE_0$  و  $CPE_i$  عنصر فاز ثابت<sup>۲۲</sup> دولایه گفته شده،  $CPE_{dl}$  بیانگر ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی<sup>۲۳</sup> در فصل مشترک زیرلایه/الکتروولیت و  $R_{ct}$

پلاریزاسیون به سمت چپ و بالا شده است؛ به گونه‌ای که نمونه پوشش PEO-3000 کمترین میزان چگالی جریان خوردگی را دارا هست. داده‌های به دست آمده در تطابق با تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مربوط به پوشش‌های اکسیدی بود. پوشش PEO-3000 نسبت به دو پوشش دیگر از اندازه حفرات کمتری برخوردار بوده و به همین دلیل میزان نفوذ عوامل خوردنده برای این پوشش کمتر از دو پوشش دیگر بوده است. ملاحظه می‌شود که مقادیر پتانسیل خوردگی نیز برای پوشش PEO-3000 نسبت به دو نمونه دیگر نجیب‌تر بوده که بیانگر کاهش تمایل به خوردگی از لحاظ ترمودینامیکی است.

برای به دست آوردن رابطه بین مشخصه‌های الکتریکی منیزیم پوشش داده شده با مقاومت به خوردگی سیستم پوششی می‌توان از آزمون EIS استفاده کرد. وابستگی امپدانس به فرکانس باعث ایجاد قابلیت ارزیابی اجزای مختلف پوشش از جمله ظرفیت خازنی ( $C$ ) و مقاومت به خوردگی پوشش و مقاومت پلاریزاسیون و ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی مربوط به واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک پوشش با زیرلایه می‌شود [۲۱ و ۲۲]، به همین منظور از آزمون EIS برای بررسی مکانیزم تخریب پوشش PEO و بررسی تأثیر فرکانس جریان پوشش دهی در رفتار حفاظتی پوشش استفاده شد. نمودار نایکوئیست و باد<sup>۱۷</sup> (باد- مدول و باد- فاز) نمونه‌های منیزیم با پوشش PEO شکل گرفته در سه فرکانس مختلف بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl در شکل (۷) نشان داده شده است.

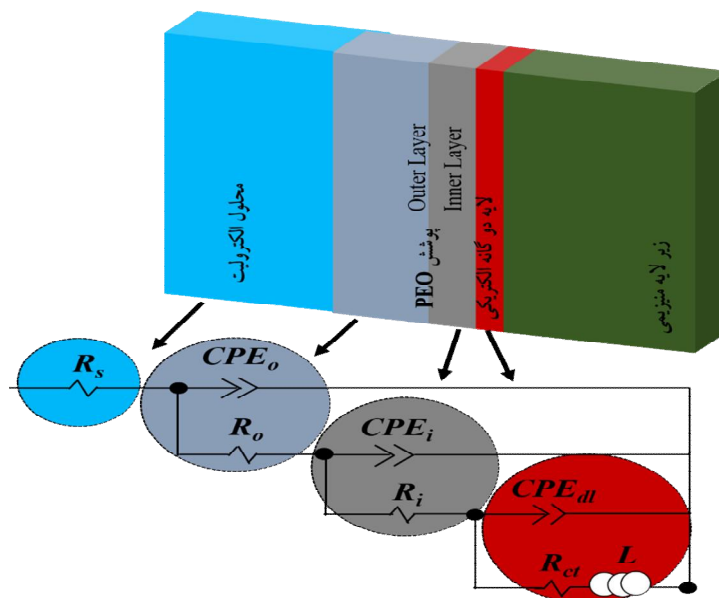


(الف)



(ب)

شکل ۷- الف) نمودار نایکوئیست و ب) باد مربوط به نمونه‌های پوشش PEO با تغییر فرکانس جریان بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl



شکل ۸- مدار معادل الکتریکی مورد استفاده با سه ثابت زمانی برای معادلسازی داده‌های امپدانس نمونه‌های منیزیمی پوشش داده شده به‌روش PEO، غوطه‌ور شده در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

جدول ۲- پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از معادل سازی داده های امپدانس برای نمونه های منیزیمی پوشش داده شده به روش PEO در فرکانس های مختلف همراه با مقادیر زاویه فاز در فرکانس ۱۰ کیلو هرتز و پتانسیل مدار باز، غوطه ور شده در محلول ۳/۵ درصد وزنی

NaCl به مدت ۳۰ دقیقه

نمونه	$R_o^1$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_o^2$ ( $F/cm^2$ )	$R_i^1$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_i^2$ ( $F/cm^2$ )	$R_{ct}^1$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_{dl}^2$ ( $F/cm^2$ )	$\Theta_{10kHz}^3$	OCP <sup>۴</sup> vs. SCE (V)
PEO-500	۳۰	$1/3 \times 10^{-6}$	۳۴۷۰	$1/2 \times 10^{-5}$	۸۴۹	$7/2 \times 10^{-4}$	-۳/۹۵	-۱/۴۷۸
PEO-1000	۴۱	$8/8 \times 10^{-7}$	۵۴۰۳	$1/0 \times 10^{-5}$	۳۲۲۱	$2/6 \times 10^{-4}$	-۴/۰	-۱/۴۷۶
PEO-3000	۶۴	$1/1 \times 10^{-6}$	۲۲۷۳۰	$6/0 \times 10^{-6}$	۱۴۸۱۹	$9/8 \times 10^{-5}$	-۶/۳	-۱/۴۶۷

۱- محدوده انحراف معیار برای پارامترهای  $R_o$ ,  $R_i$  و  $R_{ct}$  بین ۲ و ۴/۵ درصد است.

۲- محدوده انحراف معیار برای پارامترهای  $C_o$ ,  $C_i$  و  $C_{dl}$  بین ۲/۲ و ۵/۵ درصد است.

۳- محدوده انحراف معیار برای پارامترهای  $\Theta_{10kHz}$  بین ۱/۲ و ۲/۱ درصد است.

۴- محدوده انحراف معیار برای پارامترهای OCP بین ۲/۳ و ۴/۷ درصد است.

کیلو هرتز نیز بیانگر تشکیل پوشش با حفرات ریزتر در صورت افزایش فرکانس پوشش دهی است.

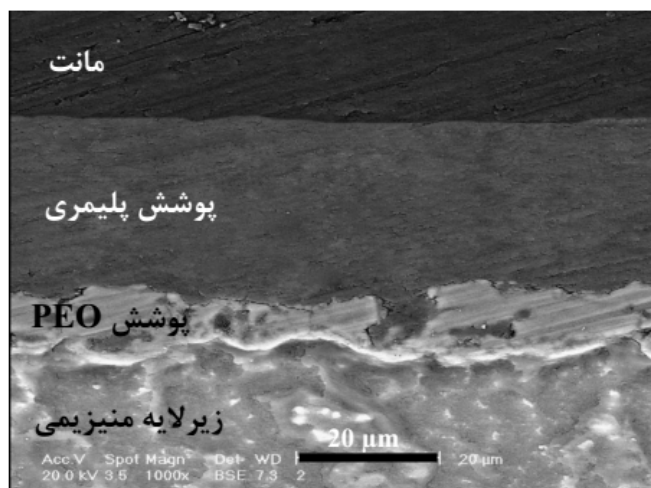
با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی رفتار خوردگی و ریزساختار پوشش های PEO با تغییر فرکانس، بهترین رفتار حفاظتی مربوط به پوشش شکل گرفته در فرکانس ۳۰۰۰ هرتز بود. با وجود این، از آنجایی که هدف از اعمال لایه PEO، علاوه بر بهبود رفتار حفاظتی منیزیم، آماده سازی سطح برای اعمال لایه پلیمری بوده است، از این رو به منظور بهره گیری از حضور حفرات به عنوان قفل مکانیکی و افزایش استحکام چسبندگی پوشش های پلیمری از پوشش شکل گرفته در فرکانس متوسط ۱۰۰۰ هرتز به عنوان آماده سازی سطح قبل از اعمال لایه پلیمری استفاده شد. به همین دلیل در ادامه بحث، منظور از پوشش PEO پوشش PEO-1000 است.

### ۳-۳- رفتار حفاظتی پوشش های دولایه اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی / پلیمر

در این قسمت به بررسی تأثیر آماده سازی سطح بر بهبود خواص حفاظتی پوشش های پلیمری پرداخته شد. بدین منظور پوشش PEO به عنوان آماده سازی سطح برای اعمال لایه اپوکسی، لایه FBE و لایه پلی یورتان در نظر گرفته شد. برای نامگذاری اختصاری نمونه پوشش تک لایه پلیمری از واژه Monolayer استفاده شد.

مقاومت انتقال بار<sup>۲۴</sup> هست. ثابت زمانی در فرکانس های پایین (۰/۰۱ هرتز) بیانگر شروع واکنش های الکتروشیمیایی روی سطح فلز منیزیم است [۲۶ و ۲۷]. از آنجایی که منیزیم به خوردگی حفره ای حساس بوده، از این رو وجود سلف (L) در فرکانس های پایین بیانگر رخداد این نوع خوردگی برای نمونه های پوششی است [۲۸]. همچنین مقادیر زاویه فاز در فرکانس ۱۰ کیلو هرتز و پتانسیل مدار باز برای هر نمونه پوششی نیز در جدول (۲) گزارش شده است.

همان گونه که از نمودارهای امپدانس و نتایج ارائه شده در جدول (۲) مشخص است، نمونه PEO-3000 بالاترین میزان مدول امپدانس در فرکانس ۰/۰۱ هرتز را داراست. همچنین مقادیر  $R_o$ ,  $R_i$  و  $R_{ct}$  برای نمونه گفته شده بالاتر از نمونه های دیگر پوششی بوده است. از آنجایی که حفرات تشکیل شده در فرکانس بالاتر، از اندازه کمتری برخوردار است؛ بنابراین نفوذ عوامل خوردنده کاهش یافته و به همین دلیل مقادیر  $R_o$  برای نمونه PEO-3000 بالاتر از دو نمونه دیگر بوده است. تراکم بالاتر لایه متراکم داخلی برای نمونه PEO-3000 با مقایسه مقادیر  $R_i$  در جدول (۲) به خوبی قابل توجیه است. همان گونه که از نمودارهای نایکوئیست واضح است، نمونه PEO-500 کمترین میزان شعاع نیم دایره ها و در نتیجه کمترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان داد. مقادیر زاویه فاز در فرکانس ۱۰



شکل ۹- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه پوشش دولایه شامل پوشش PEO-1000 و پوشش اپوکسی

بایستی تغییرات پتانسیل مدار باز به حالتی تقریباً پایدار برسد. بعد از دو روز غوطه‌وری در محلول خورنده ۳/۵ درصد وزنی NaCl، تغییرات OCP به حالتی تقریباً پایدار رسید و به همین دلیل اندازه‌گیری‌های EIS از روز دوم غوطه‌وری شروع شد. نتایج آزمون EIS شامل نمودارهای باد-مدول و باد-فاز روی نمونه‌های پوشش تک‌لایه پلیمری (اپوکسی، FBE و پلی‌یورتان) و نمونه‌های پوششی دولایه در شکل (۱۰) نشان داده شده است.

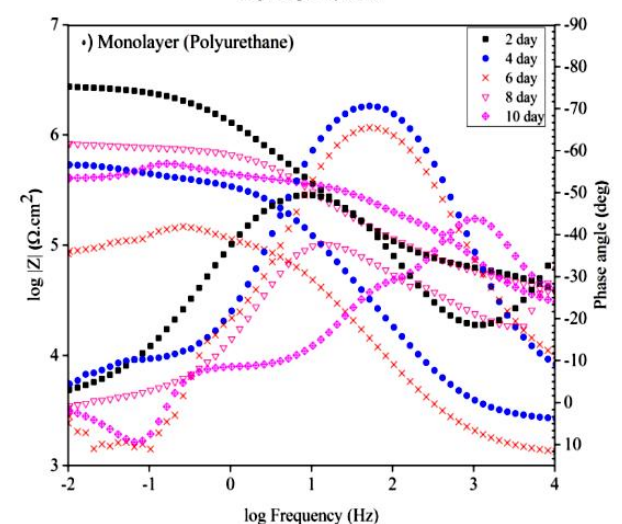
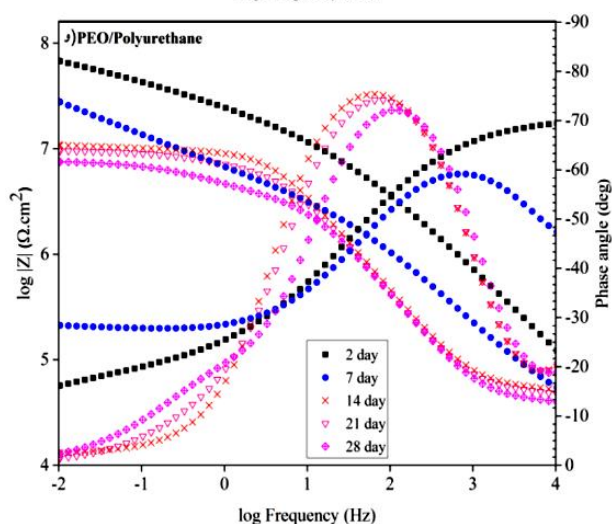
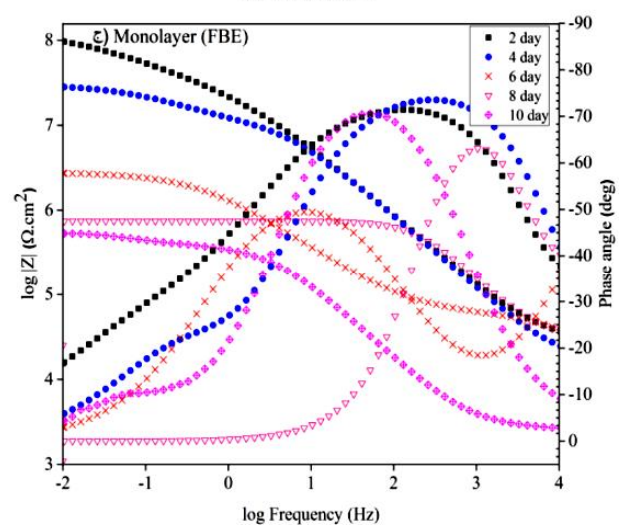
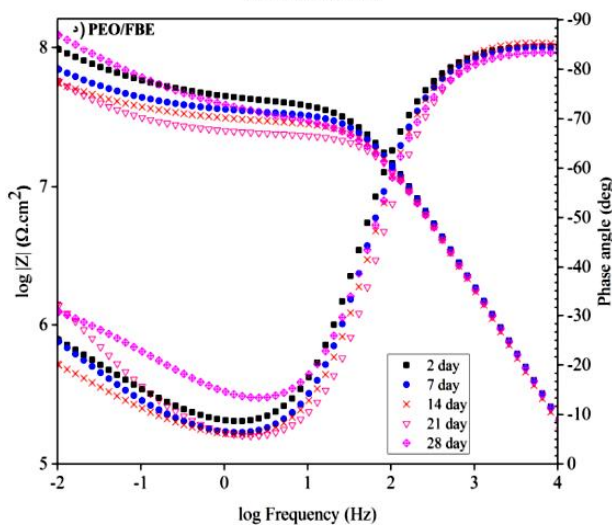
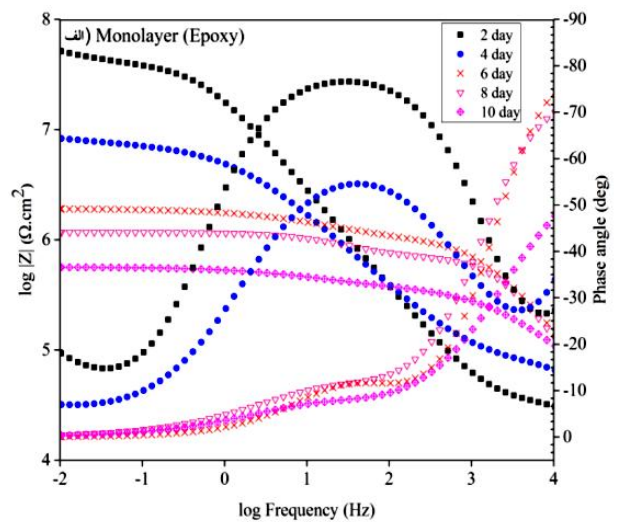
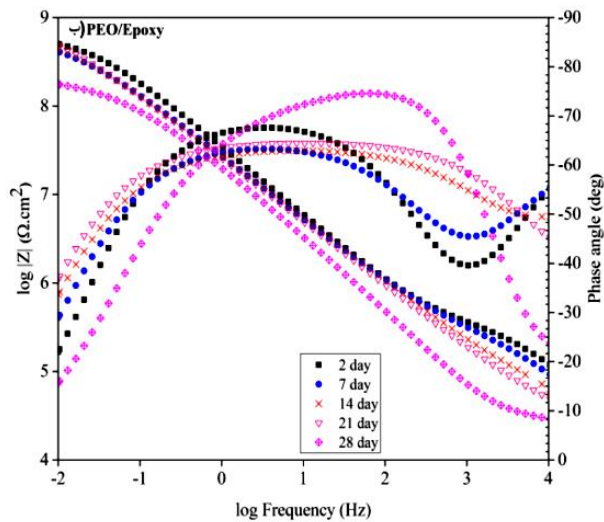
همان‌گونه که از نمودارهای ارائه شده مشخص است، افزایش زمان غوطه‌وری منجر به کاهش مقاومت به خوردگی سیستم‌های پوششی تک‌لایه و دولایه شده است. مقادیر مدول امپدانس و زاویه فاز برای نمونه‌های پوشش تک‌لایه به مراتب کمتر از نمونه‌های پوشش دولایه بوده است. کاهش شدید مقاومت به خوردگی بعد از چهار روز غوطه‌وری برای هر سه نمونه پوشش تک‌لایه پلیمری به‌وضوح در نمودارهای باد قابل مشاهده است. از بین نمونه‌های پوشش تک‌لایه، پوشش پلی‌یورتان بدترین رفتار حفاظتی و پوشش FBE بهترین رفتار حفاظتی را از خود نشان داد.

تأثیر آماده‌سازی سطح توسط فرایند PEO در بهبود رفتار حفاظتی پوشش‌های پلیمری به‌خوبی با مقایسه نمودارهای سمت راست و نمودارهای سمت چپ واضح است. ملاحظه

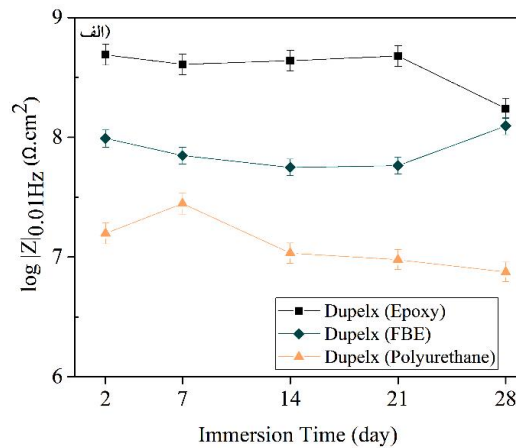
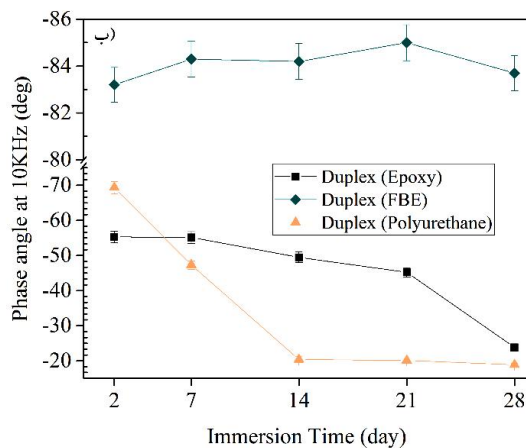
یک نمونه از تصویر سطح مقطع مربوط به پوشش دولایه PEO/Epoxy در شکل (۹) نشان داده شده است. به‌علت شباهت تصاویر مربوط به نمونه‌های مختلف، تصویر مربوط به یک نمونه فقط ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پوشش اپوکسی به‌طور کامل و یکنواخت سطح پوشش اکسیدی را پوشانده و ضخامت پوشش ایجاد شده حدود ۳۰ میکرومتر است. هر سه نوع پوشش پلیمری با ضخامت حدود ۳۰ میکرون روی سطح منیزیم لخت و همچنین منیزیم همراه با پوشش PEO اعمال شد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود حفره‌های مربوط به لایه متخلخل پوشش اکسیدی توسط پوشش اپوکسی آب‌بندی شده است.

برای مقایسه تأثیر آماده‌سازی سطح توسط فرایند PEO، روی عملکرد حفاظتی پوشش هر سه نوع پوشش پلیمری، رفتار خوردگی نمونه‌های پلیمری تک‌لایه روی منیزیم لخت نیز مورد بررسی قرار گرفت. غوطه‌وری به مدت چهار هفته و در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl صورت گرفت. همچنین از آنجایی که نمونه تک‌لایه پلیمری رفتار حفاظتی به مراتب ضعیف‌تری نسبت به نمونه‌های دولایه از خود نشان دادند، بررسی‌های انجام گرفته برای نمونه‌های تک‌لایه در مدت زمان ۱۰ روز غوطه‌وری بوده است.

برای به‌دست آوردن داده‌های EIS در پتانسیل OCP، ابتدا



شکل ۱۰- نمودارهای باد-مدول و باد-فاز نمونه‌های: الف) پوشش تک‌لایه اپوکسی، ب) پوشش دولایه PEO/Epoxy، ج) پوشش تک‌لایه FBE، د) پوشش دولایه PEO/FBE، ه) پوشش تک‌لایه پلی‌یورتان، و) پوشش دولایه PEO/Polyurethane در طول چهار هفته غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl (رنگی در نسخه الکترونیکی)



شکل ۱۱- الف) نمودار تغییرات مدول امپدانس، ب) نمودار تغییرات زاویه فاز در فرکانس ۱۰ کیلو هرتز برحسب زمان غوطه‌وری برای نمونه‌های پوشش‌های دولایه، غوطه‌ور شده در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl به مدت چهار هفته

دست‌نخورده‌گی پوشش در طول زمان غوطه‌وری است. هر قدر مقادیر این پارامتر به سمت ۹۰- درجه نزدیک شود، بیانگر ایجاد پوششی با عیب و نقص کمتر<sup>۲۵</sup> است [۲۹].

با توجه به داده‌های به دست آمده و همچنین نمودارهای امپدانس، ملاحظه می‌شود که کمترین میزان مقادیر مدول امپدانس مربوط به نمونه PEO/Polyurethane بود. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقادیر زاویه فاز در فرکانس ۱۰ کیلو هرتز (که بیانگر رفتار حفاظتی پوشش پلیمری است)، برای پوشش FBE بالاتر از دو پوشش دیگر بوده است که بیانگر ثبات نسبی رفتار حفاظتی پوشش FBE در طول چهار هفته غوطه‌وری در محلول خورنده است. دلیل افزایش مقادیر زاویه فاز برای پوشش FBE با گذشت زمان را می‌توان به پر شدن حفرات پوشش توسط محصولات خوردگی تشکیل شده در فصل مشترک پوشش با زیرلایه منیزیمی نسبت داد [۳۰]. افت شدید رفتار حفاظتی پوشش پلی‌یورتان بعد از هفت روز غوطه‌وری به خوبی در نمودار تغییرات زاویه فاز برحسب زمان قابل مشاهده است.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که آماده‌سازی سطح توسط فرایند PEO، تأثیر بسزایی در بهبود خواص حفاظتی پوشش‌های پلیمری داشته است؛ به گونه‌ای که پوشش‌های تک‌لایه پلیمری تنها ۱۰ روز در محلول خورنده مقاومت

می‌شود که دوام رفتار حفاظتی با حضور پوشش PEO تا چه میزان افزایش یافته است. تغییرات زاویه فاز در فرکانس‌های مختلف نشان‌دهنده رفتار مطلوب سیستم‌های حفاظتی به خصوص برای دو نوع سیستم PEO/FBE و PEO/Epoxy است. همان‌گونه که در نمودارهای باد-مدول ملاحظه می‌شود، با افزایش زمان غوطه‌وری تا چهار هفته در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl، مقادیر مدول امپدانس که بیانگر مقاومت پوشش است، روند کاهشی داشته که نشان‌دهنده نفوذ مستمر عوامل خورنده در ساختار پوشش پلیمری بوده است. رفتار حفاظتی سیستم پوششی PEO/Epoxy در تمام زمان‌های غوطه‌وری بالاتر از دو سیستم دیگر بوده، ولی همان‌گونه که مشاهده می‌شود دوام رفتار حفاظتی برای سیستم پوششی PEO/FBE بسیار مناسب بوده و میزان افت مقاومت به خوردگی پوشش با گذشت زمان بسیار اندک بوده است. مشابه سیستم‌های تک‌لایه، سیستم دولایه PEO/Polyurethane ضعیف‌ترین رفتار حفاظتی را از خود نشان داد.

با توجه به داده‌های به دست آمده از نمودارهای امپدانس، تغییرات مدول امپدانس در فرکانس ۰/۰۱ هرتز و زاویه فاز در فرکانس ۱۰ کیلو هرتز برای پوشش‌های دولایه محاسبه شد. نتایج در شکل (۱۱) نشان داده شده است. مقادیر زاویه فاز در فرکانس ۱۰ کیلو هرتز پارامتر مفیدی برای بررسی تغییرات در

#### ۴- نتیجه گیری

افزایش فرکانس پوشش دهی فرایند PEO منجر به تشکیل پوشش با اندازه حفرات ریزتر و ضخامت کمتر شد. پوشش شکل گرفته در فرکانس ۳۰۰۰ هرتز نسبت به دو پوشش دیگر از خواص حفاظتی مطلوب تری برخوردار بود که به علت تراکم بالاتر و اندازه حفرات ریزتر این نمونه پوششی نسبت به نمونه های پوششی شکل گرفته در فرکانس ۵۰۰ و ۱۰۰۰ هرتز است.

با توجه به نتایج آزمون EIS روی نمونه های دولایه، آماده سازی سطح توسط فرایند PEO منجر به بهبود خواص حفاظتی پوشش پلیمری شد. پوشش اپوکسی نسبت به پوشش های پلی یورتان و FBE رفتار حفاظتی مطلوب تری در هر دو نمونه تک لایه و دولایه از خود نشان داد؛ بنابراین دوام رفتار حفاظتی پوشش FBE مطلوب تر از دو نمونه دیگر بود.

#### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از شرکت محترم تارا پوشش به دلیل همکاری و مساعدت برای اعمال پوشش های PEO کمال تشکر و امتنان را دارم.

کرده اند و از طرف دیگر مقادیر مدول امپدانس آنها نیز به شدت پایین بوده که بیانگر نرخ نفوذ بالای عوامل خوردنده و در نتیجه رخداد واکنش های شیمیایی مربوط به خوردگی در فصل مشترک پوشش با زیرلایه منیزیمی است. اعمال لایه اکسیدی به عنوان آماده سازی سطح منجر به بهبود رفتار حفاظتی و افزایش مدول امپدانس و دیگر پارامترهای مربوط به رفتار مقاومتی پوشش در طول زمان غوطه وری در محلول خوردنده شد. از آنجایی که علاوه بر نفوذ یون های خوردنده از محلول به سمت پوشش، نفوذ یون های  $Mg^{2+}$  از طرف زیرلایه به سمت پوشش نیز در تشکیل محصولات خوردگی و انجام واکنش های خوردگی مؤثر است، می توان نتیجه گرفت که اعمال پوشش PEO منجر به کاهش نقل و انتقالات مربوط به کاتیون های  $Mg^{2+}$  به سمت پوشش شده است. همچنین از میان سه نوع پوشش پلیمری، پوشش های اپوکسی و FBE بهترین رفتار حفاظتی را از خود نشان دادند و نمونه با پوشش پلی یورتان رفتار حفاظتی ضعیف تری نسبت به دو نمونه دیگر از خود نشان داده است.

#### واژه نامه

1. interfacial bond
2. plasma electrolytic oxidation
3. fusion bonded epoxy
4. Yingkou Galaxy Magnesium Aluminum
5. Curing
6. shell
7. Hexion
8. scanning electron microscope
9. charging effect
10. potentiodynamic polarization
11. electrochemical impedance spectroscopy
12. Potentiostat/Galvanostat
13. frequency response analyzer
14. saturated calomel electrode
15. open circuit potential
16. chi-square
17. Bode
18. Relaxation
19. heterogeneous
20. fractal
21. exponent
22. constant phase element
23. electrical double layer
24. charge transfer
25. intact

#### مراجع

1. Avedesian, M. M., and Baker, H., *ASM Speciality Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM International, 1999.
2. Zeng, R. -C., Zhang, J., Huang, W. -J., Dietzel, W., Kainer, K., and Blawert, C., "Review of Studies on Corrosion of Magnesium Alloys", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, pp. s763-s771, 2006.

3. Yang, Z., Li, J., Zhang, J., Lorimer, G., and Robson, J., "Review on Research and Development of Magnesium Alloys", *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, Vol. 21, pp. 313-328, 2008.
4. Li, N., and Zheng, Y., "Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review", *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 29, pp. 489-502, 2013.
5. Toorani, M., and Aliofkhaezai, M., "Review of Electrochemical Properties of Hybrid Coating Systems on Mg with Plasma Electrolytic Oxidation Process as Pretreatment", *Surfaces and Interfaces*, Vol. 14, pp. 262-295, 2019.
6. Darband, G. B., Aliofkhaezai, M., Hamghalam, P., and 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.
7. Srinivasan, P. B., Scharnagl, N., Blawert, C., and Dietzel, W., "Enhanced Corrosion Protection of AZ31 Magnesium Alloy by Duplex Plasma Electrolytic Oxidation and Polymer Coatings", *Surface Engineering*, Vol. 26, pp. 354-360, 2010.
8. Duan, H., Du, K., Yan, C., and Wang, F., "Electrochemical Corrosion Behavior of Composite Coatings of Sealed MAO Film on Magnesium Alloy AZ91D", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 2898-2908, 2006.
9. Sun, P., Lu, Y., Yuan, Y., Jing, X., and Zhang, M., "Preparation and Characterization of Duplex PEO/MoC Coatings on Mg-Li Alloy", *Surface Coatings and Technology*, Vol. 205, pp. 4500-4506, 2011.
10. Liu, Z., and Gao, W., "A Novel Process of Electroless Ni-P Plating with Plasma Electrolytic Oxidation Pretreatment", *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 2988-2991, 2006.
11. Zeng, L., Yang, S., Zhang, W., Guo, Y., and Yan, C., "Preparation and Characterization of a Double-Layer Coating on Magnesium Alloy AZ91D", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 3376-3383, 2010.
12. Yang, W., Li, Q., Xiao, Q., and Liang, J., "Improvement of Corrosion Protective Performance of Organic Coating on Low Carbon Steel by PEO Pretreatment", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 89, pp. 260-266, 2015.
13. Wang, Y., Jiang, Z., and Yao, Z., "Effects of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> Additives in Electrolytes on Microstructure and Properties of PEO Coatings on Q235 Carbon Steel", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 481, pp. 725-729, 2009.
14. Simancas, J., de la Fuente, D., Chico, B., Madueño, L., Camón, F., and Blanco, M. C., "Anticorrosive Behaviour of Cr(VI)-Free Surface Pretreatments Applied on Magnesium Alloys", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 76, pp. 1833-1840, 2013.
15. Yerokhin, A., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., and Doney, S., "Plasma Electrolysis for Surface Engineering", *Surface Coatings and Technology*, Vol. 122, pp. 73-93, 1999.
16. Arunnellaiappan, T., Babu, N. K., Krishna, L. R., and Rameshbabu, N., "Influence of Frequency and Duty Cycle on Microstructure of Plasma Electrolytic Oxidized AA7075 and the Correlation to its Corrosion Behavior", *Surface Coatings and Technology*, Vol. 280, pp. 136-47, 2015.
17. Bin, Z., Lü, G. -h., Zhang, G. -l., and Tian, Y. -Y., "Effect of Current Frequency on Properties of Coating Formed by Microarc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloy", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 25, pp. 1500-1505, 2015.
18. Ghali, E., Dietzel, W., and Kainer, K. -U., "General and Localized Corrosion of Magnesium Alloys: a Critical Review", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 13, pp. 7-23, 2004.
19. Montemor, M., Simoes, A., and Carmezim, M., "Characterization of Rare-Earth Conversion Films Formed on the AZ31 Magnesium Alloy and Its Relation with Corrosion Protection", *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 6922-6931, 2007.
20. Murakami, K., Hino, M., Nakai, K., Kobayashi, S., Saijo, A., and Kanadani, T., "Mechanism of Corrosion Protection of Anodized Magnesium Alloys", *Materials Transactions*, Vol. 49, pp. 1057-1064, 2008.
21. Baril G, and Pebere, N., "The Corrosion of Pure Magnesium in Aerated and Deaerated Sodium Sulphate Solutions", *Corrosion Science*, Vol. 43, pp. 471-84, 2001.
22. Tekin, K. C., Malayoğlu, U., and Shrestha, S., "Electrochemical Behavior of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Rare Earth Element Containing Mg Alloys", *Surface Coatings and Technology*, Vol. 236, pp. 540-549, 2013.
23. Lee, K. M., Shin, K. R., Namgung, S., Yoo, B., and Shin, D. H., "Electrochemical Response of ZrO<sub>2</sub>-Incorporated Oxide Layer on AZ91 Mg Alloy Processed by Plasma Electrolytic Oxidation", *Surface Coatings and Technology*, Vol. 205, pp. 3779-3784, 2011.
24. Montemor, M., Pinto, R., and Ferreira, M., "Chemical Composition and Corrosion Protection of Silane Films Modified with CeO<sub>2</sub> Nanoparticles", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 5179-5189, 2009.
25. Hsu, C., and Mansfeld, F., "Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y<sub>0</sub> into a Capacitance", *Corrosion*, Vol. 57, pp. 747-748, 2001.
26. Zoltowski, P. "On the Electrical Capacitance of Interfaces Exhibiting Constant Phase Element Behaviour", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 443, pp. 149-154, 1998.
27. Liang, J., Srinivasan, P. B., Blawert, C., and Dietzel,



- W., "Influence of Chloride Ion Concentration on the Electrochemical Corrosion Behaviour of Plasma Electrolytic Oxidation Coated AM50 Magnesium Alloy", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 6802-6811, 2010.
28. Liang, J., Srinivasan, P. B., Blawert, C., and Dietzel, W., "Comparison of Electrochemical Corrosion Behaviour of MgO and ZrO<sub>2</sub> Coatings on AM50 Magnesium Alloy Formed by Plasma Electrolytic Oxidation", *Corrosion Science*, Vol. 51, pp. 2483-2492, 2009.
29. Mahdavian, M., and Attar, M. M., "Another Approach in Analysis of Paint Coatings with EIS Measurement: Phase Angle at High Frequencies", *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 4152-4157, 2006.
30. Lamaka, S. V., Knörschild, G., Snihirova, D. V., Taryba, M. G., and Zheludkevich, M. L., "Ferreira MGS. Complex Anticorrosion Coating for ZK30 Magnesium Alloy", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 131-141, 2009.