

مشخصه‌یابی و ارزیابی مقاومت به خوردگی پوششهای سرامیکی حاوی بازدارنده خوردگی در آلیاژ AZ31

علی میرانی، سعیدرضا اله کرم*، مهدی شکوه فر

آزمایشگاه جنبه‌های مکانیکی خوردگی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده‌گان فنی، دانشگاه تهران

*akaram@ut.ac.ir

چکیده

در پژوهش حاضر از روش اکسیداسیون الکترولیتی پلازما (PEO) برای پوشش‌دهی آلیاژ منیزیم AZ31 استفاده شد. الکترولیت‌های مورد استفاده جهت اعمال پوشش فسفاتی و سیلیکاتی شامل Na_2SiO_3 و $\text{Na}_3(\text{PO}_4)$ می‌باشند. بعد از پوشش‌دهی PEO، به جهت اعمال بازدارنده‌ها در تخلخل‌های خارجی لایه PEO، نمونه‌ها به صورت غوطه‌ور در دستگاه التراسونیک به مدت ۵ دقیقه در بازدارنده‌های ال-هیستیدین (l-His) و استات سدیم (NaAc) که قبلاً اثر خوبی بر روی کاهش خوردگی منیزیم نشان داده بودند، غوطه‌ور شدند. سپس برای جلوگیری از هدر رفت بازدارنده‌ها یک لایه پوشش پلیمری اپوکسی روی نمونه‌های آغشته به بازدارنده‌ها به روش dip-coat اعمال شد. در نهایت برای بررسی اثرگذاری بازدارنده‌های نام برده شده، از تست‌های خوردگی شامل طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و هم‌چنین تست‌های SEM و EDS نیز استفاده شد. با توجه به نتایج آزمون EIS میزان مقاومت به خوردگی در نمونه‌های دارای خراش بعد از ۴۸ ساعت در حالت اعمال بازدارنده NaAc به میزان 4.7×10^6 اهم بر سانتی مترمربع و میزان راندمان بازدارندگی ۹۶٪ بوده که نسبت به حالت اعمال بازدارنده l-His که دارای راندمان ۷۷٪ می‌باشد، بیشتر بود. هم‌چنین نتایج حاصل از آنالیز EDS میزان محصولات خوردگی کمتری را در اطراف نمونه دارای نقص مصنوعی و بازدارنده تایید کرد.

واژه‌های کلیدی

خوردگی، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، بازدارنده، اپوکسی، پوشش‌دهی

۱- مقدمه

ملاحظات مربوط به محیط‌زیست و مصرف انرژی؛ صنعت خودرو، هوافضا، قطعات حمل‌ونقل هوایی، قطعات الکترونیکی و موارد مشابه را متقاعد به تمرکز برای استفاده از مواد سبک و سازگار با محیط‌زیست کرده است. برای این منظور آلومینیوم و آلیاژهای آن تا حد زیادی با آلیاژهای منیزیم جایگزین شده‌اند. [1-3]. منیزیم سبک‌ترین فلز در بین تمام فلزات ساختاری است. نسبت استحکام به وزن بالایی دارد و به دلیل خصوصیات فیزیکی و مکانیکی خوب

به صورت گسترده در کاربردهای صنعتی اعم از اتومبیل، هوافضا، تجهیزات الکتریکی، رایانه‌های شخصی، موبایل و زیست‌پزشکی و ... استفاده شده و موضوع تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه‌ها بوده است. آماده‌سازی سطح (استفاده از انواع پوشش‌های تبدیلی) یک پیشنهاد مناسب برای بهبود خواص محافظتی آلیاژهای منیزیم و افزایش استحکام و چسبندگی لایه‌ی رویی برای این آلیاژ است. پوشش‌های تبدیلی کرومات و فسفات به عنوان پیش عملیات آلیاژهای منیزیم مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با این حال این روش‌ها برای محیط‌زیست و هم برای انسان مضر بوده و این نگرانی باعث توسعه و جایگزینی پیش‌آماده‌سازی‌های سبز به جای پیش‌آماده‌سازی‌های معمول شده است [4-6]. بنابراین، بسیاری از پیش‌عملیات‌های مقاوم در برابر خوردگی سطح مانند زیرکونیا، Sol-gel، سولفور-سیلان، و سایر پوشش‌های تبدیلی مانند پوشش‌های بر پایه محلول Mn/Mo و TiF_4/ZrF_4 برای بهبود خواص حفاظتی لایه‌رویی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [7]. اما این نوع عملیات برای محیط‌های خیلی خورنده کافی نیست و یک پیش-آماده‌سازی با عملکرد بهتر مورد نیاز است. در برخی مطالعات استفاده از آنودایزینگ^۱ به عنوان آماده‌سازی سطح جهت بهبود خواص محافظت سیستم‌های چند لایه استفاده شده است. استفاده از لایه آنودایزینگ باعث بهبود عملکرد محافظتی لایه رویی می‌شود. فرآیند^۲ PEO یکی از جدیدترین و رایج‌ترین انواع روش‌های پیش‌آماده‌سازی برای آلیاژهای منیزیم است [8]. اگر چه روش PEO با ایجاد یک پوشش نسبتاً ضخیم و سخت با استحکام چسبندگی بالا، مشکلات چسبندگی ناکافی پوشش‌های ارگانیک را می‌تواند حل کند، اما وجود منافذ و میکروترک‌ها در ساختار پوشش PEO باعث کاهش مقاومت به خوردگی آن‌ها می‌شود. امروزه استفاده از سیستم‌های مبتنی بر PEO برای تهیه یک حفاظت از خوردگی مناسب روی آلیاژ Mg استفاده می‌شود [9]. بازدارنده خوردگی یکی دیگر از راه‌های مهم برای افزایش مقاومت در برابر خوردگی فلزات است، که می‌تواند یک لایه پسیو پیچیده روی سطح فلزات ایجاد کند تا از خوردگی آن‌ها جلوگیری کند. این ماده معمولاً مستقیماً به پوشش محافظ آلی خارجی اضافه می‌شود، در حالی که مقدار افزودنی بازدارنده خوردگی تأثیر قابل توجهی بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و اثرات ضدخوردگی پوشش‌های آلی دارد. بازدارنده در صورت اضافه‌شدن به سطح فلز PEO شده، در تخلخل‌های سطحی آن نفوذ کرده و در صورت آسیب دیدن پوشش پلیمری از سطح فلز زیرلایه محافظت می‌کند. در یکی از تحقیقات [20] بازدارنده ۳-متیل سیلیکات جهت اعمال در داخل تخلخل‌های پوشش PEO اعمال شد که در اثر عملکرد مناسب این بازدارنده، دانسیته جریان‌های آندی بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول 3.5 درصد وزنی سدیم کلراید کاهش مناسبی پیدا کرد. در پژوهش دیگری [29] سه بازدارنده آلی sodium salts of pyridinedicarboxylic acids و aminosalicylic ، glycolic برای آلیاژ AZ91 مورد بررسی قرار گرفت که به خوبی در تخلخل‌های پوشش PEO جای گرفته و در درون پوشش متخلخل ثابت می‌شوند. در مقایسه با پوشش فاقد بازدارنده، تمامی پوشش‌های کامپوزیتی PEO/بازدارنده مقاومت به خوردگی بالایی نشان دادند و

¹Anodizing

²Plasma Electrolyte oxidation

محافظت در برابر خوردگی برای آلیاژ منیزیم AZ31 را فراهم نمودند. آزاد شدن بازدارنده‌ها باعث محافظت فعال در برابر خوردگی و خاصیت خود ترمیمی برای منیزیم پوشش داده شده با PEO می‌شود. هدف از این پژوهش بررسی اثر بازدارنده‌های خوردگی سدیم استات و ال-هیستیدین در کاهش میزان خوردگی آلیاژهای AZ31 پوشش داده شده با روش اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی و بررسی اثر تفاوت در میزان و عمق تخلخل‌های لایه سرامیکی ایجاد شده توسط الکترولیت‌های قلیایی سیلیکاتی و فسفاتی فرآیند اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی و تاثیر آن در میزان ذخیره بازدارنده‌های استات سدیم و ال-هیستیدین در داخل این تخلخل‌ها به وسیله تست‌های خوردگی و آنالیز تصویری نمونه‌ها می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش از نمونه‌های AZ31 با اندازه $4 \times 20 \times 20$ میلی متر به جهت اعمال پوشش PEO بر روی آن‌ها استفاده گردید که آنالیز ترکیب شیمیایی آن در جدول 1 آورده شده است. به جهت تهیه محلول الکترولیت فرآیند PEO، از الکترولیت‌های فسفاتی و سیلیکاتی شامل Na_2SiO_3 و Na_3PO_4 تهیه شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. برای اعمال پوشش پلیمری اپوکسی از Epoxy resin NPEL 128 ساخت کشور تایوان استفاده گردید. مواد بازدارنده L-Histidine (l-His) و Sodium acetate (NaAc) نیز جهت اعمال به درون تخلخل‌های خارجی لایه PEO از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ31

عنصر	Mg	Ag	Mn	Ca	Al	Fe	Zr	Zn	Cu
Wt%	Base	< 0.004	0.3	< 0.002	2.39	0.012	< 0.003	0.76	< 0.003
عنصر	Be	Cd	Si	Sr	-	-	-	-	-
Wt%	< 0.0001	0.003	0.011	< 0.005	-	-	-	-	-

۲-۲- روش تحقیق

الف) فرآیند PEO:

در این روش قبل از اعمال پوشش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی، به منظور حذف آلودگی‌ها و بدست آمدن سطحی تمیز و صاف، نمونه‌ها تحت سنباده‌زنی تر با کاغذ سمباده ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ قرار گرفتند و سپس با آب دیونیزه و اتانول شست و شو داده شدند. برای تمیزکاری سطحی بهتر از محلول استون و حمام التراسونیک به مدت ۳ دقیقه برای هر قطعه استفاده شد. در نهایت نمونه‌ها در معرض جریان هوای گرم فشرده خشک شدند. فرایند پوشش‌دهی PEO توسط منبع تغذیه پالسی جریان ثابت و نسبت پیک‌های آندی و کاتدی $I_+/I_- = 1$ به مدت زمان ۵ دقیقه صورت

گرفت. در این پژوهش از ۲ نوع الکترولیت فسفاتی و سیلیکاتی استفاده شد که ترکیب آنها به همراه پارامترهای مربوط به پوشش دهی در جدول ۲ ارائه شده است. سل مورد استفاده در فرایند از محفظه های شفاف به حجم ۲ لیتر تشکیل شد که داخل آن از سه جهت صفحات کاتدی از جنس فولاد زنگ نزن قرار گرفت. الکترولیت توسط دو شیر ورودی و خروجی تعبیه شده بر روی محفظه به سیستم مبدل حرارتی مسی منتقل می شد. در طول فرایند اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی، نمونه ها به کمک نگهدارنده هایی از جنس فولاد زنگ نزن با روکش عایق درون الکترولیت غوطه ور بودند. دمای الکترولیت به کمک سیستم مبدل حرارتی روی ۲۳ درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته شد.

جدول ۲- مشخصات محلول الکترولیت مصرفی جهت پوشش دهی PEO

نام نمونه	ترکیب الکترولیت (g/l)	چگالی جریان A/cm^2	t^+/t^-	فرکانس (Hz)
سیلیکاتی	10 Na(PO ₃) + 4KOH	2	50/15	1000
فسفاتی	10 Na(SiO ₃) + 4KOH	2	50/15	1000

ب) اعمال بازدارنده ها:

از بازدارنده های خوردگی L-Histidine (l-His) و Sodium Acetate (NaAc) جهت اعمال در درون تخلخل های پوشش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی استفاده شد. ال-هیستیدین یک اسید آمینه است. اسیدهای آمینه برای ساخت پروتئین ها و آنزیم ها در بدن استفاده می شوند. ال-هیستیدین ماده ای غیرسمی، ارزان و به آسانی تا خلوص بالای ۹۹ درصد تولید می شود. فرمول شیمیایی آن $C_6H_9N_3O_2$ می باشد. در مقالات قبلی، l-His به عنوان بازدارنده خوردگی برای فولاد، مس، نیکل و منیزیم استفاده شده است. همچنین، حلقه ایمیدازول در l-His وجود دارد که می تواند با اهدای الکترون روی سطح فلز جذب شود تا تماس بین فلز و گونه های خوردنده کاهش یابد. ال-هیستیدین جذب شده می تواند آنیون کلر موجود در NaCl را از سطح دور کند. در یکی از مقالات مقدار ۰,۳ میلی مولار از این بازدارنده مقاومت خوبی در برابر خوردگی منیزیم ایجاد کرده است [10]. سدیم استات، با فرمول $C_2H_3NaO_2$ ، اغلب با علامت اختصاری NaAc و همچنین سدیم اتانات، نمک سدیم استیک اسید است. از سدیم استات برای کاهش آسیب آب به بتن استفاده می شود که به عنوان یک ماده درزگیر بتن عمل می کند، در عین حال از نظر زیست محیطی خوش خیم و ارزان تر از گزینه اپوکسی متداول برای آب بندی بتن در برابر نفوذ آب است. در یکی از تحقیقات مقدار ۰,۲ مولار از این بازدارنده مقاومت خوبی در برابر خوردگی منیزیم ایجاد کرده است [11]. در این تحقیق نیز مقادیر ۰,۳ میلی مولار از بازدارنده l-His و مقدار ۰,۲ مولار از بازدارنده NaAc جهت

³ Imidazole

اعمال در تخلخل های خارجی لایه PEO استفاده شد. این اعمال به صورت روش غوطه‌وری در حمام التراسونیک در دو حالت هوازدایی برای خارج ساختن هوای درون تخلخل‌ها و تحت ارتعاش برای نفوذ بازدارنده‌ها به مدت ۵ دقیقه در دمای ۳۰ درجه و سپس خشک کردن تحت هوای فشرده به مدت ۳ دقیقه صورت گرفت.

ج) اعمال پوشش اپوکسی و نقص مصنوعی:

بعد از اعمال بازدارنده‌ها در میکروتخلخل‌های پوشش اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی، به منظور ایجاد سدی در برابر خروج یکباره بازدارنده‌ها به هنگام قرارگیری در محلول خورنده، یک لایه پوشش پلیمری اپوکسی بر روی آنها به روش dip-coat قرار گرفت. پوشش پلیمری به کار برده شده Epoxy resin NPEL 128 ساخت کشور تایوان می باشد. نسبت اختلاط پوشش به صورت ۲ به ۱ اپوکسی و سخت کننده می باشد [12]. نمونه‌های پوشش داده شده به مدت یک هفته در هوای آزاد و به دور از گرد و غبار قرار گرفتند و سپس برای اطمینان بیشتر از فرآیند پخت بعد از یک هفته در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه تحت حرارت قرار گرفتند. جهت اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌های پلیمری از دستگاه ضخامت سنج پلیمری استفاده شد. ضخامت تمامی پوشش‌های اپوکسی بعد از فرآیند پخت ۷ روزه و پخت در آون، در حدود ۳۲ تا ۳۷ میکرومتر بود. بعد از تکمیل شدن فرآیند پخت، خراشی به طول تقریبی ۲ میلی متر به جهت بررسی اثر بازدارنده‌ها، روی نمونه‌ها ایجاد شد. آزمون‌های پتانسیل مدار باز و EIS از این نمونه‌های حاوی عیب گرفته خواهد شد. مشخصات کلی نمونه‌های استفاده شده در این پژوهش در جدول 3 آورده شده است.

جدول 3- مشخصات نمونه‌های تهیه شده برای انجام آزمایشات

نام نمونه	نسبت اختلاط Na_3PO_4 و Na_2SiO_3 به KOH برای حمام الکترولیت PEO (گرم بر لیتر)	بازدارنده l-His (میلی مولار)	بازدارنده NaAc (مولار)
تک لایه Bare/Epoxy	-	-	-
دو لایه	۱۰ به ۴	-	-
	۱۰ به ۴	۰,۳	-
	۱۰ به ۴	-	۰,۲

د) آزمون‌های الکتروشیمیایی

آزمون EIS بعد از غوطه‌وری ۲ ساعته برای رسیدن به پتانسیل مدار باز^۴ انجام گرفت. تست EIS در محلول NaCl ۰,۵ درصد وزنی [10,29] با یک سیستم ۳ الکتروود معمولی و با دامنه ۱۰ میلی ولت انجام شد. از قطعات منیزیم پوشش داده شده با اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی به همراه بازدارنده و یک لایه اپوکسی به عنوان الکتروود کاری

⁴ Open circuit potential

(منطقه در معرض ۱ سانتی متر مربع می باشد) همراه با یک الکتروود شمارنده پلاتینی سیمی (Counter) و یک الکتروود مرجع $Ag/AgCl$ اشباع شده برای این کار استفاده شده است. این آزمون در فاصله زمانی های مشخص و در پتانسیل مدار باز و در بازه ی فرکانس 10^{-2} تا 10^5 هرتز و مقدار اختلال سینوسی (دامنه ی موج) ۱۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و توسط دستگاه Solartron SI1260 انجام گرفت. در نهایت نیز پس از جمع آوری داده ها از نرم افزار Zview برای تحلیل نتایج و معادل سازی داده های حاصل از این تست، استفاده شد.

ه) آزمون های مشخصه یابی

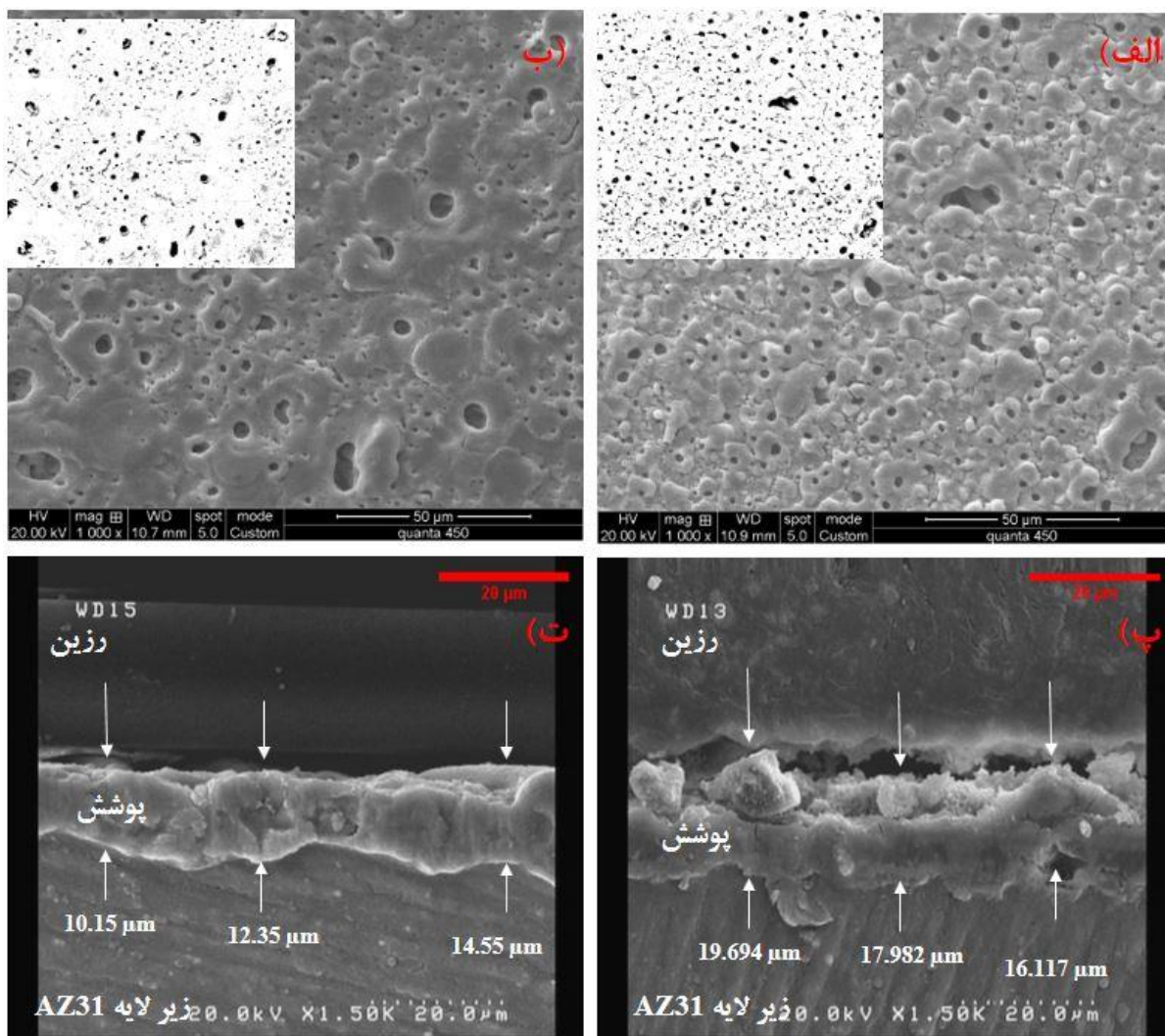
از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) مدل Hitachi-s4160 برای بررسی مورفولوژی سطح و سطح مقطع و ترکیب شیمیایی بعد از قرارگیری در محلول خورنده برای نمونه های دارای نقص مصنوعی استفاده شده است. به کمک نرم افزار Image J و با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، درصد توزیع^۵ و اندازه تخلخل ها تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

3-1- بررسی تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی:

در شکل 1 مورفولوژی سطح و آنالیز تصویری و همچنین تصاویر سطح مقطع پوشش های فسفاتی و سیلیکاتی نشان داده شده است. همانطور که مشخص است در هر دو پوشش، میکروتترک های سطحی به همراه تخلخل های سطحی قابل مشاهده و تفکیک هستند. حفره ها و تخلخل های سطحی به علت خارج شدن گاز اکسیژن حاصل از فرآیند سرد شدن مذاب اکسید تشکیل می شوند [17]. در تحقیقات آمده است که مدت زمان فرآیند پوشش دهی و چگالی جریان اعمال شده، تعیین کننده کیفیت پوشش هستند [18]. نتایج حاصل از آنالیز تصویری تخلخل های موجود در تصاویر SEM برای هر دو نمونه فسفاتی و سیلیکاتی در جدول 4 آورده شده است.

⁵ Percentage of distribution



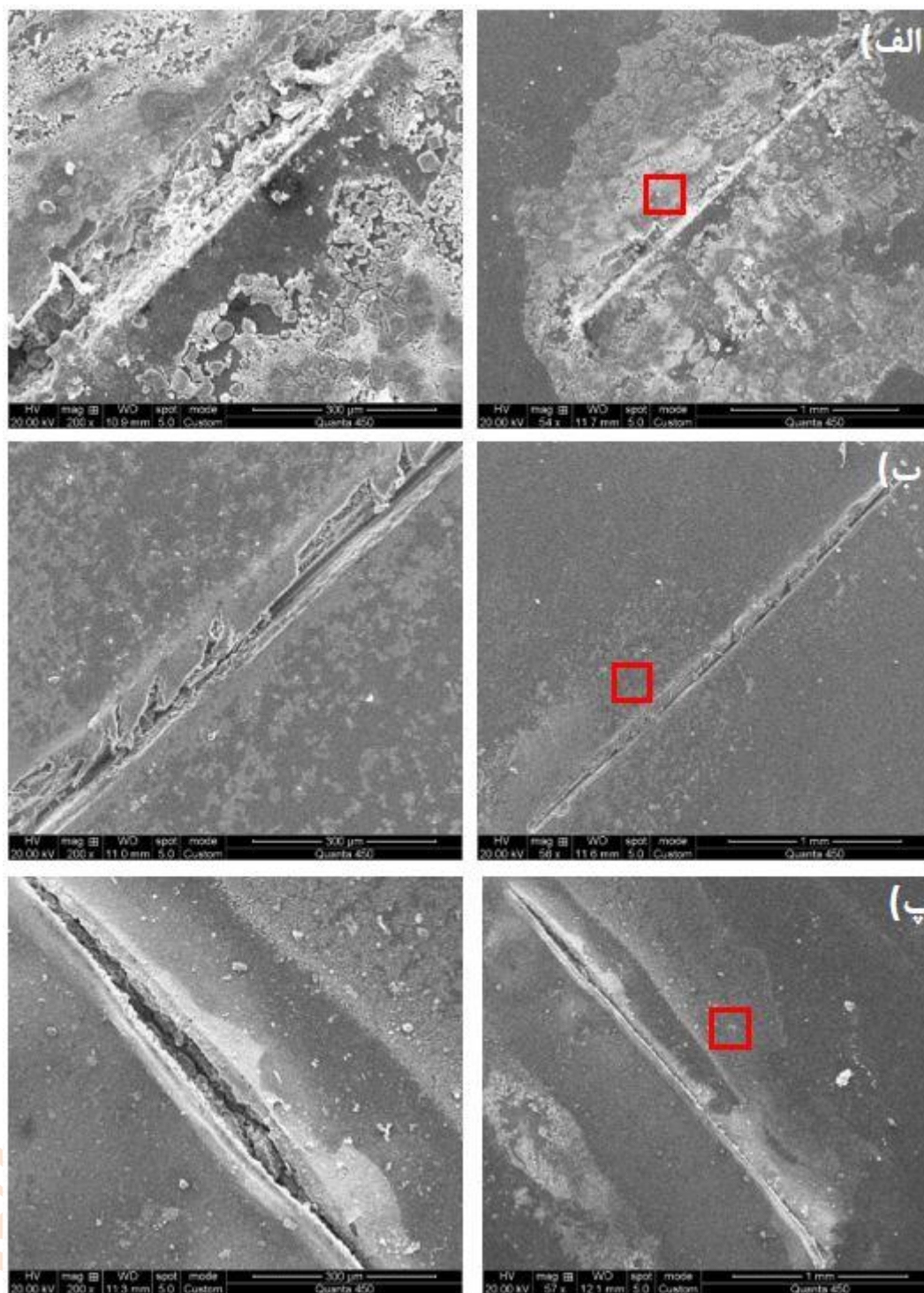
شکل 1- مورفولوژی سطح و آنالیز تصویری تخلخل: الف) نمونه فسفاتی ب) نمونه سیلیکاتی و تصویر سطح مقطع نمونه های پ) فسفاتی و ت) سیلیکاتی

جدول 4- میزان قطر حفرات و درصد تخلخل برای الکترولیت های مختلف

نمونه	میانگین قطر حفرات (μm) $0.1 \pm$	میزان تخلخل (%) $0.1 \pm$	ضخامت پوشش (μm) $0.1 \pm$
فسفاتی	۱,۶	۵,۹	۱۷,۲۴۸
سیلیکاتی	۱,۵	۴,۷	۱۲,۱۸۳

همانطور که از نتایج آنالیز تصویری بدست می‌آید، درصد تخلخل و قطر حفره‌های موجود در سطح نمونه‌های سیلیکاتی و فسفاتی که دارای زمان پوشش دهی و چگالی جریان برابری هستند، با افزایش ولتاژ پایداری و شکست فرآیند پوشش دهی، افزایش می‌یابد. همان‌طور که پیش‌تر هم بیان شد، مقادیر زمان لازم پوشش دهی و چگالی جریان اعمالی برای هر دو نمونه‌ی فسفاتی و سیلیکاتی مقادیر ثابتی بودند و لذا انتظار بر این بود که ضخامت پوشش‌ها تقریباً یکسان شود ولی با توجه به نوع الکترولیت، ولتاژ پوشش دهی دچار تغییر می‌شود. با توجه به ولتاژ کاری بیشتر در الکترولیت فسفاتی نسبت به الکترولیت سیلیکاتی، نرخ پوشش دهی نیز در آن بیشتر بوده و ضخامت بیشتری برای لایه PEO در پوشش‌های فسفاتی بدست آمده‌است. برای محاسبات نرخ رشد پوشش زمان رسیدن به ولتاژ شکست به عنوان شروع مرحله رشد پوشش در نظر گرفته شده‌است. تصاویر SEM حاصل از سطح مقطع، حضور تعدادی از حفرات بزرگ ناشی از جرقه‌های درشت در پوشش اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی را نشان می‌دهد. همچنین برای نمونه فسفاتی وجود تعدادی حفره در قسمت میانی پوشش (بین بخش داخلی و خارجی پوشش PEO) مشاهده می‌شود. در این بخش با توجه به نتایج بدست آمده حاصل از مقادیر میانگین قطر حفرات و میزان تخلخل موجود در لایه خارجی پوشش PEO که با استفاده از نرم‌افزار Image J تحلیل شده‌اند و همچنین میزان ضخامت حاصله‌ی بیشتری که در پوشش نمونه فسفاتی در مقایسه با نمونه سیلیکاتی بدست آمد، استفاده از نمونه‌های فسفاتی به دلیل وجود تخلخل‌های بیشتر را مناسب برای اعمال بازدارنده‌ها و ادامه مراحل پژوهش در نظر گرفت. وجود حفرات با قطر بزرگ‌تر و توزیع بیشتر، اعمال بازدارنده در درون حفرات لایه خارجی پوشش PEO راحت‌تر و بیشتر خواهد نمود [19]. در بخش دوم، تصاویر حاصل از SEM برای نمونه‌های پوشش دولایه PEO+Epoxy حاوی و فاقد بازدارنده و دارای نقص مصنوعی پس قرار گیری به مدت ۴۸ ساعت در معرض محلول ۰.۵ درصد وزنی NaCl مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). همانطور که در تصاویر شکل ۲-الف مشخص است، در نمونه PEO فاقد بازدارنده محصولات خوردگی به وضوح در نواحی اطراف نقص مصنوعی^۶ و روی پوشش اپوکسی تشکیل شده‌اند که احتمالاً $Mg(OH)_2$ هستند [20]. در نمونه حاوی بازدارنده I-His در شکل ۲-ب مشاهده می‌شود که بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری مقادیر محصولات خوردگی در نواحی اطراف نقص مصنوعی کاهش یافته و نواحی اطراف نقص تقریباً صاف و عاری از حجم بالایی از محصولات خوردگی است. این کاهش در حجم محصولات خوردگی در نمونه حاوی بازدارنده NaAc مشهودتر می‌باشد که نشان از تاثیر مناسب بازدارنده‌ها در کاهش میزان خوردگی آلیاژ AZ31 زیر لایه است.

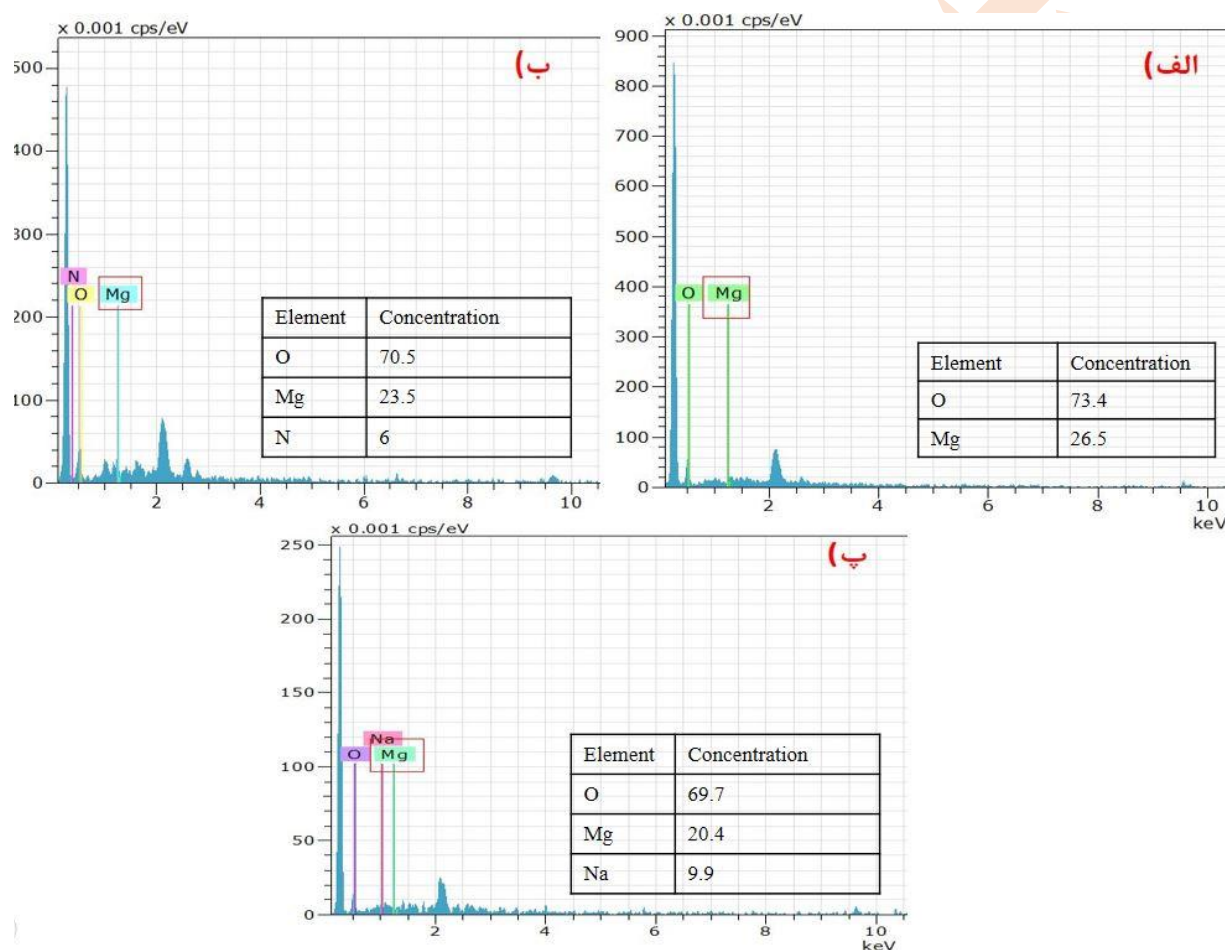
^۶ Artificial defects



شکل 2- تصاویر SEM از نقص مصنوعی در نمونه های حاوی و فاقد بازدارنده بعد از ۴۸ ساعت قرارگیری در معرض محلول ۰,۵ درصد وزنی NaCl: (الف) نمونه PEO/Epoxy فاقد بازدارنده، (ب) نمونه PEO/Epoxy دارای بازدارنده His_1، (ج) نمونه PEO/Epoxy حاوی بازدارنده NaAc

3-2- بررسی آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

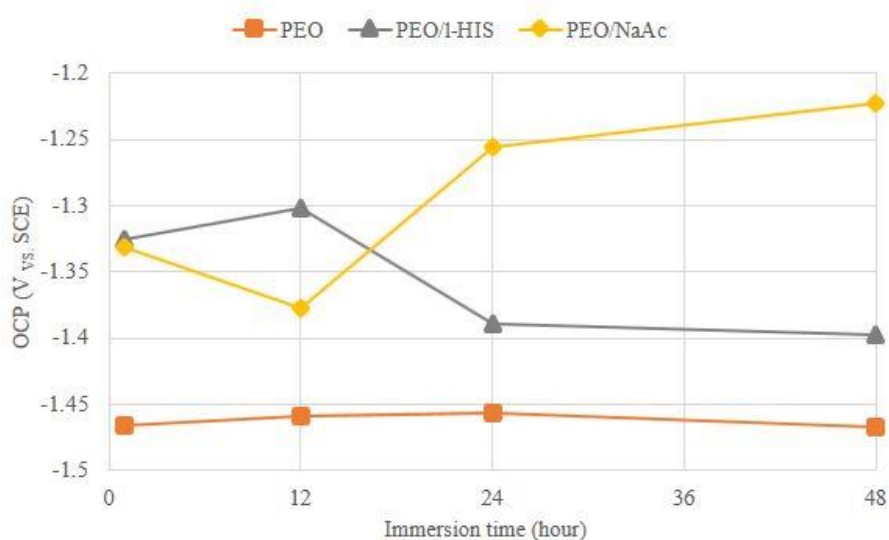
در شکل 3 نتایج حاصل از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) از نقاط مشخص شده با رنگ قرمز در نواحی اطراف نقص مصنوعی آورده شده است. همانطور که مشخص است در نمونه PEO+Epoxy فاقد بازدارنده میزان Mg بالاتری در نتایج EDS حاصل از محصولات خوردگی اطراف نقص مصنوعی مشاهده می شود. این مقدار در نمونه های حاوی بازدارنده کمتر بوده و در نمونه حاوی بازدارنده استات سدیم در مقایسه با نمونه دارای بازدارنده ال-هیستیدین کمتر است. مقادیر Mg موجود در آنالیز EDS، حضور $Mg(OH)_2$ را در اطراف نقص مصنوعی تایید کرده و بیان می کند که استفاده از بازدارنده خوردگی در کاهش میزان $Mg(OH)_2$ نقش موثری داشته است [21].



شکل 3- نتایج EDS حاصل از نمونه (الف) نمونه PEO/Epoxy فاقد بازدارنده، (ب) نمونه PEO/Epoxy دارای بازدارنده NaAc، (ج) نمونه PEO/Epoxy حاوی بازدارنده ال-هیستیدین

3-3-آزمون پتانسیل مدار باز

با توجه به نتایج بدست آمده در قسمت‌های قبل حاصل از تست‌های SEM و EDS و میکروسکوپ نوری، بازدارنده‌های I-His و NaAc در ساختار پوشش PEO جای گرفته و این پوشش به عنوان یک مخزن و نگهدارنده این بازدارنده‌ها عمل می‌کند. در این بخش تاثیر افزودن این بازدارنده‌ها بر روی مقاومت به خوردگی پوشش دولایه شامل PEO به عنوان پیش‌عملیات⁷ و لایه اپوکسی به عنوان نگهدارنده بازدارنده‌های I-His و NaAc و جلوگیری از هدر رفتن به یک‌باره آنها توسط آزمون پتانسیل مدار باز و آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. مدت کل دوره غوطه‌وری ۴۸ ساعت برای نمونه‌های دارای نقص مصنوعی در محلول ۰٫۵ درصد وزنی NaCl می‌باشد. پتانسیل مدارباز همان‌طور که از نام آن پیداست پتانسیلی است که هیچ جریانی در آن وجود ندارد، زیرا مدار، باز است. در بین دو فلزی که در یک محلول قرار دارند، پتانسیل مدارباز بالاترین اختلاف پتانسیل ممکن بدون اعمال پتانسیل از بیرون می‌باشد [23]. برای بدست آوردن داده‌های حاصل از تست EIS در پتانسیل مدار باز، باید ابتدا تغییرات پتانسیل به یک مقدار پایدار برسد [24]. به این منظور مقادیر پتانسیل نمونه‌های موجود در سل خوردگی به وسیله دستگاه ولت‌متر مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر پتانسیل مدارباز برای نمونه‌های دارای پوشش PEO و حاوی و فاقد بازدارنده به همراه یک لایه اپوکسی در حالت دارای نقص مصنوعی در شکل نشان ۴ داده شده است. برای بدست آوردن داده‌های حاصل از EIS ابتدا لازم است که پتانسیل مدار باز به یک مقدار نسبتاً پایدار برسد که بعد از حدود ۲ ساعت این مقادیر تقریباً ثابت شدند. همان‌طور که از نمودار شکل ۴ پیداست، مقادیر مربوط به نمونه فاقد بازدارنده منفی‌ترین مقادیر را در بین نمونه‌ها داراست که نشان دهنده نفوذ بیشتر یون کلر در محل نقص مصنوعی می‌باشد. البته این مقادیر روند نسبتاً ثابتی را طی می‌کنند که احتمالاً به علت حجم بالای محصولات خوردگی در محل نقص مصنوعی می‌باشد [25] که در تصاویر SEM نیز این موضوع به وضوح قابل مشاهده بود و توسط نتایج حاصل از آنالیز EDS نیز تایید گردید. البته در زمان‌های بعد از ۴۸ ساعت، احتمالاً به علت خوردگی بالا و نفوذ عوامل خوردنده در زیر پوشش اپوکسی در محل نقص، این پوشش دچار جدایش از سطح شده و مقادیر پتانسیل به سمت مقادیر منفی‌تر میل پیدا می‌کند. پتانسیل‌های مربوط به نمونه‌های دارای بازدارنده مقادیر نجیب‌تری داشته و نمونه‌های حاوی بازدارنده NaAc بعد از ۱۲ ساعت غوطه‌وری بر خلاف نمونه دارای بازدارنده I-His، پتانسیل آن به سمت مقادیر نجیب‌تر حرکت می‌کند که نشان دهنده عملکرد احتمالی بهتر برای نمونه دارای بازدارنده NaAc بعد از ۱۲ ساعت غوطه‌وری است.

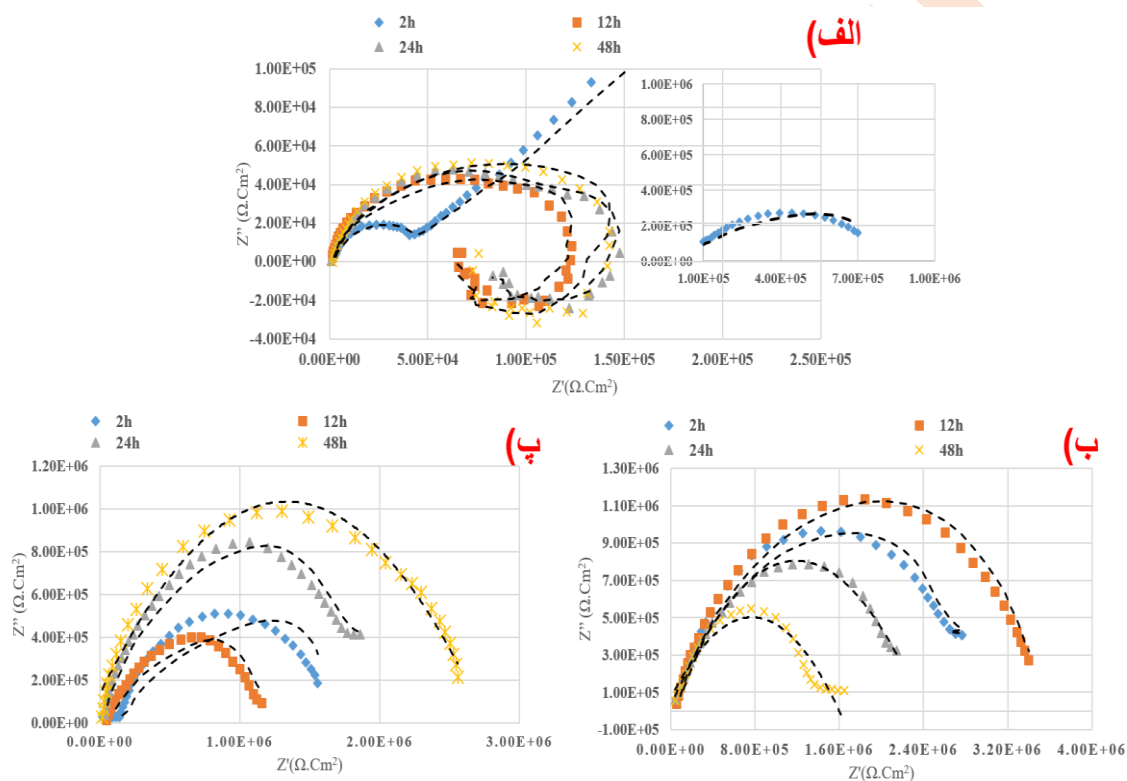


⁷ Pre-treatment

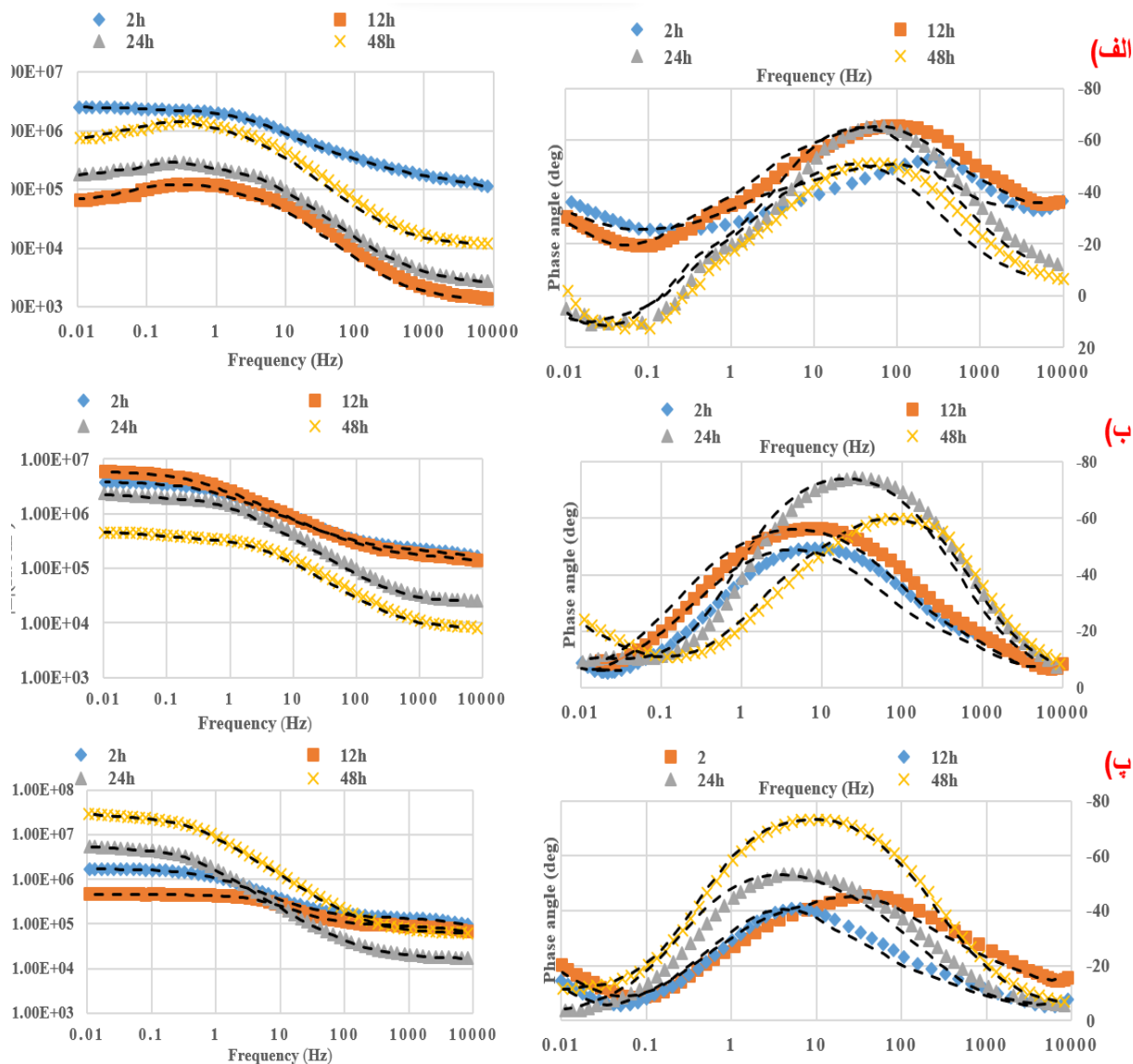
شکل ۴- نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز بر حسب زمان غوطه‌وری مربوط به نمونه پوشش دولایه PEO/Epoxy حاوی و فاقد بازدارنده خوردگی برای نمونه‌های دارای نقص و غوطه‌ور شده در محلول ۰٫۵ درصد وزنی NaCl به مدت ۴۸ ساعت

3-4-آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

در این قسمت به جهت بررسی اثر مستقیم افزودن بازدارنده‌های NaAc و l-His به درون تخلخل‌های خارجی لایه PEO در هنگام قرارگیری در الکترولیت خورنده، یک خراش به طول تقریبی ۲ میلی‌متر به صورتی که این خراش تا سطح بدون پوشش فلز منیزیم برسد، بر روی نمونه‌های PEO+Epoxy حاوی و فاقد بازدارنده ایجاد شده و سپس این نمونه‌ها در محلول ۰٫۵ درصد وزنی NaCl غوطه‌ور شدند. نمودارهای حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از سه نمونه PEO+Epoxy در دو حالت دارای بازدارنده و فاقد آن در شکل‌های ۵ و ۶ نمایش داده شده است.



شکل ۵- نمودارهای نایکوئیست برای (الف) نمونه PEO/Epoxy فاقد بازدارنده، (ب) نمونه PEO/Epoxy دارای بازدارنده l-His، (پ) نمونه NaAc حاوی بازدارنده PEO/Epoxy



شکل ۶- نمودارهای بُد-فاز و بُد-بُد برای الف) نمونه PEO/Epoxy فاقد بازدارنده، ب) نمونه PEO/Epoxy دارای بازدارنده His، ج) نمونه

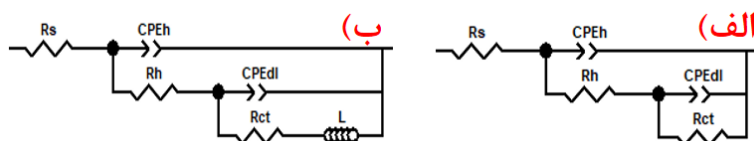
NaAc حاوی بازدارنده

مدار معادل استفاده شده دارای ۲ ثابت زمانی و هم‌چنین یک سلف به علت وجود خوردگی موضعی برای پوشش PEO+Epoxy در نمونه فاقد بازدارنده می‌باشد که تصاویر این مدارها در شکل ۷ آورده شده است [27]. هم‌چنین داده‌های بدست آمده از معادل‌سازی با مدار معادل مناسب در دو حالت حاوی و فاقد بازدارنده در جدول ۵ به نمایش درآمده است. در این مدار R_h و CPE_h مربوط به مقاومت و عنصر فاز ثابت محصولات خوردگی تشکیل شده در ناحیه خراش و R_{ct} و CPE_{dl} مربوط به مقاومت لایه انتقال بار و عنصر فاز ثابت لایه دوگانه الکتریکی می‌باشد.

جدول 5- مقادیر حاصل از معادلسازی داده‌های امپدانس برای نمونه‌های دارای پوشش دولایه PEO/Epoxy حاوی و فاقد بازدارنده به همراه نقص

مصنوعی در مدت ۴۸ ساعت غوطه‌وری در محلول ۰.۵ درصد وزنی NaCl

η (%)	L (H.cm ²)	R_{ct} (Ω .cm ²)	CPE _{dl}		R_h (Ω .cm ²)	CPE _h		زمان (ساعت)	نمونه
			n	Y_0 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{S}^n$		n	Y_0 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{S}^n$		
48	-	1.7×10^6	0.77	1.6×10^{-7}	1.2×10^5	0.83	7.8×10^{-10}	2	PEO + Epoxy + NaAc
67	-	4.2×10^5	0.85	1.3×10^{-7}	87322	0.77	1.5×10^{-10}	12	
94	-	2.8×10^6	0.83	2.1×10^{-8}	9311	0.74	1.3×10^{-8}	24	
96	-	4.7×10^6	0.8	1.7×10^{-8}	6937	0.73	1.2×10^{-7}	48	
72	-	2.8×10^6	0.77	1.6×10^{-7}	57263	0.79	2.3×10^{-9}	2	PEO + Epoxy + I-His
96	-	3.6×10^6	0.76	1.8×10^{-8}	30721	0.77	8.6×10^{-10}	12	
87	-	1.5×10^5	0.77	2.3×10^{-7}	10657	0.74	1.6×10^{-8}	24	
77	-	1.2×10^5	0.71	1.8×10^{-6}	۵۳۴۹	0.68	3.4×10^{-9}	48	
-	-	1.1×10^6	0.61	2.3×10^{-6}	۶۲۳۴۷۸	۰.۷۹	1.1×10^{-9}	2	PEO + Epoxy
-	1.36×10^5	113489	0.79	5.1×10^{-6}	۸۹۰۴۸	0.88	3.8×10^{-10}	12	
-	1.62×10^5	124567	0.80	3.7×10^{-7}	۹۷۳۲۵	0.83	1.5×10^{-8}	24	
-	3.19×10^5	117657	0.79	5.9×10^{-6}	۹۸۵۶۸	0.80	4.2×10^{-8}	48	



شکل ۷- شماتیک مدارهای الکتریکی مورد استفاده برای معادلسازی مقادیر امپدانس: الف) نمونه دولایه PEO/Epoxy دارای

بازدارنده، ب) پوشش دولایه PEO/Epoxy فاقد بازدارنده در طول ۴۸ ساعت غوطه‌وری در محلول ۰.۵ درصد وزنی NaCl

با توجه به نمودارهای بُد، با افزایش زمان غوطه‌وری، مدول امپدانس بعد از ۱۲ ساعت در نمونه فاقد بازدارنده کاهش می‌یابد و در زمان‌های بعد از ۱۲ ساعت غوطه‌وری افزایش در مدول امپدانس مشاهده می‌گردد که احتمالاً به علت تشکیل محصولات خوردگی در محل نقص و پر شدن آن از محصولات خوردگی است. بعد از ۲ ساعت نیز خوردگی موضعی در محل نقص مصنوعی به وسیله نمودارهای نایکوئیست قابل مشاهده است. از طرفی در نمونه‌های دارای بازدارنده مشخص می‌شود که رفتار محافظت در برابر خوردگی در لایه

متخلخل خارجی پوشش PEO بسیار بهبود پیدا کرده است. با توجه به نمودارهای مربوط به بازدارنده l-His، مقدار مدول امپدانس و مقاومت به خوردگی ناحیه خراشیده شده با افزایش زمان غوطه‌وری به ۲۴ و ۴۸ ساعت دچار کاهش شده است. از نمودار بُد-بُد مربوط به نمونه حاوی بازدارنده NaAc افزایش مدول امپدانس پس از ۲۴ ساعت را می‌توان مشاهده کرد، همچنین بیشترین مدول امپدانس برای این نمونه بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری مشاهده شد که نشان‌دهنده اثر مناسب این بازدارنده است. همانطور که در بخش 3-1 تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد، حجم بالایی از محصولات خوردگی برای نمونه فاقد بازدارنده در محل خراش و همچنین نفوذ یون‌های خورنده در زیر پوشش اپوکسی مشاهده شد که نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی کم در این نمونه است. با توجه به نتایج بدست آمده از جدول 5، نمونه PEO+Epoxy فاقد بازدارنده دارای کمترین مقاومت انتقال بار (R_{ct}) می‌باشد. مطابق داده‌های جدول 5 مقدار R_h برای نمونه دارای بازدارنده NaAc بیشتر از باقی نمونه‌ها است. به طور کلی با توجه به مقادیر R_{ct} و R_h ، محافظت در برابر خوردگی بهتری را برای نمونه حاوی بازدارنده استات سدیم می‌توان در نظر گرفت. مقدار راندمان برای نمونه‌های دارای بازدارنده در طول مدت غوطه‌وری از رابطه زیر مورد محاسبه قرار گرفت [10]:

$$\eta \% = \frac{R_{ct}(inh) - R_{ct}}{R_{ct}(inh)} \times 100$$

که در آن R_{ct} و $R_{ct}(inh)$ به ترتیب مقادیر مربوط به مقاومت انتقال بار در دو حالت دارای بازدارنده و فاقد آن می‌باشد. همانطور که از نتایج محاسبه راندمان مشخص است، برای نمونه دارای بازدارنده NaAc بیشترین مقادیر راندمان بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری بدست آمد که از مقادیر مربوط به نمونه دارای بازدارنده l-His بیشتر می‌باشد.

3-5- مکانیزم عملکرد بازدارنده‌های NaAc و l-His

بازدارنده‌های خوردگی NaAc و l-His به ترتیب به میزان ۰,۲ مولار و ۰,۳ میلی مولار با توجه به کارایی مناسب آن‌ها در مقالات قبلی به درون تخلخل‌های خارجی لایه PEO افزوده شدند. هدف از افزودن این بازدارنده‌ها کاهش میزان خوردگی آلیاژ PEO شده در طول مدت مشخص تست ۴۸ ساعت برای نمونه‌های حاوی نقص مصنوعی می‌باشد.

وقتی بازدارنده NaAc در معرض محلول NaCl قرار می‌گیرد، آنیون‌های استات یک اثر جذب رقابتی با یون‌های کلراید خورنده بر روی فصل مشترک فلز/ محلول از خود نمایش می‌دهند. این اتفاق جذب یون‌های کلراید را بر روی سطح آلیاژ تضعیف کرده و در نهایت نقش حفاظتی برای آن ایفا می‌کند. در پژوهش مد نظر وجود NaAc در غلظت ۰,۲ مولار بر اساس نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و تست کاهش وزن، باعث ایجاد یک افزایش یکنواخت در راندمان بازدارندگی می‌شود. در غلظت‌های بالاتر از ۰,۲ مولار راندمان بازدارندگی شروع به کاهش می‌کند. دلیل این امر مقدار بازدارنده‌ی NaAc است، هنگامی که مقدار این بازدارنده کم است، لایه جذبی تشکیل شده بسیار نازک بوده و بنابراین اثر حفاظتی ضعیف است. در مقابل، مقدار بازدارنده بیش از حد باعث کاهش اثر بازدارندگی و حتی تسریع خوردگی به علت نقص موجود در یک لایه ضخیم‌تر می‌شود. پس عملکرد بازدارندگی عمدتاً به جذب ملکول‌های NaAc درون تخلخل‌های خارجی لایه PEO و تاثیر آن روی کاهش خوردگی بستر آلیاژ بستگی دارد، با جذب NaAc از طریق فعل و انفعالات بین آنیون‌های استات و یونهای Mg^{+2} ، نهایتاً سطح آلیاژ پوشانده می‌شود [11].

تشکیل فیلم ترکیبی $NaAc-Mg+Mg(OH)_2$ خاصیت حفاظتی بهتری نسبت به $Mg(OH)_2$ به تنهایی دارد. در نتیجه، جذب لایه‌های آلی روی سطح فلز می‌تواند خوردگی Mg را کاهش دهد. همچنین حضور NaAc از خوردگی موضعی و ایجاد سلف در نمودار نایکوئیست طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در این پژوهش جلوگیری نمود. پس به طور کلی حضور ۰,۲ مولار از بازدارنده NaAc

باعث کاهش خوردگی سطح آلیاژ AZ31 شد و تاثیر بسزایی در کاهش خوردگی موضعی این آلیاژ به همراه پوشش PEO ایجاد نمود. با جذب NaAc از طریق فعل و انفعالات بین آنیون‌های استات و یونهای Mg^{+2} ، نهایتاً سطح تخلخل‌های PEO پوشانده می‌شود. بازدارنده L-His با جذب بر روی سطح فلز، آنیون‌های Cl^- را دفع کرده و خوردگی آنرا کاهش می‌دهد. حلقه ایمیدازول در L-His وجود دارد که می‌تواند با اهدای الکترون بر روی سطح فلز جذب گردد و اتصال مابین سطح فلز و عوامل خوردنده را کاهش دهد. به طور غالب محصولات ناشی از خوردگی روی سطح آلیاژ AZ31 دارای پوشش PEO شامل $Mg(OH)_2$ می‌باشد که در پژوهش‌های قبلی بر اساس نتایج حاصل از SEM و XPS مورد تایید قرار گرفت [10]. محصولات ناشی از خوردگی می‌توانند به عنوان سد اولیه در کاهش خوردگی عمل کنند، اگر چه فیلم تشکیل شده حاصل از محصولات خوردگی کاملاً یکنواخت نبوده و دارای حفره‌هایی می‌باشد. همچنین تخلخل‌های خارجی لایه PEO محل مناسبی برای نفوذ عوامل خوردنده Cl^- به درون آنها و در نهایت در زمان‌های بلند مدت به سطح فلز رسیده و افزایش در میزان خوردگی رخ دهد. L-His می‌تواند به دورن حفره‌های $Mg(OH)_2$ و تخلخل‌های خارجی لایه PEO نفوذ کرده و آنها را پر کند و یک سطح فشرده و یکنواخت را به وجود آورد. یک‌سری از فعل و انفعالات و واکنش‌ها بین محصولات خوردگی و بازدارنده‌ها رخ می‌دهد که باعث شکل‌گیری محصولات نامحلول می‌شود. این محصولات سطح را پوشانده و یا تخلخل‌های موجود در لایه PEO یا فیلم $Mg(OH)_2$ را پر می‌کنند. شکل ۸ مکانیزم خوردگی و بازدارندگی برای پوشش حاوی و فاقد بازدارنده را نشان می‌دهد. برای پوشش فاقد بازدارنده هنگامی که یون‌های خوردنده به زیر لایه نفوذ می‌کنند، به علت مقاومت به خوردگی پایین، آلیاژ AZ31 به سرعت خورده شده و $Mg(OH)_2$ را تشکیل می‌دهد. این موضوع به خوبی با توجه تصاویر SEM موجود در بخش شکل و ریزساختار تایید می‌شود. برای نمونه‌های دارای بازدارنده ۲ مکانیزم [28,20] می‌تواند خواص مقاومت در برابر خوردگی آنها از توجیه کند: ۱) برخی از گروه‌های عاملی آلی موجود در بازدارنده‌ها (مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و...) می‌توانند روی سطح منیزیم جذب شده و منطقه موثر آندی را کاهش دهند پس به تبع آن سرعت انحلال Mg کاهش می‌یابد. ۲) بازدارنده‌ها می‌توانند ترکیبات چلاتی^۸ پایدار با ناخالصی‌ها مضر در آلیاژ Mg ایجاد کنند و فرصت آنها برای رسوب مجدد روی سطح Mg از بین ببرند. از آنجا که ناخالصی‌های مضر مثل آهن، می‌توانند مکان‌های کاتدی فعال روی سطح Mg را با رسوب مجدد بزرگ کنند، بازدارنده‌های آزاد شده از پوشش دو لایه می‌توانند به شدت از رسوب مجدد آهن جلوگیری کرده و بنابراین روند خوردگی Mg به شدت کاهش دهند. با توجه به میزان کم آهن موجود در AZ31، اگر از میزان Fe احتمالی موجود در محیط خوردنده و اطراف صرف نظر کنیم، مکانیزم اول موثرتر است. بنابراین مکانیزم محافظت فعال از پوشش با جلوگیری از رسوب مجدد ناخالصی‌های مضر و دفع آنها و یا جذب بر روی سطح به وسیله تشکیل ترکیب با آنها بوسیله بازدارنده‌های گنج‌انیده شده در تخلخل‌های PEO بدست آمد.

⁸ Chelate



شکل ۸- نمودار تغییرات زاویه فاز در فرکانس ۱۰ کیلوهرتز برای نمونه های دارای پوشش تک لایه اپوکسی و دولایه PEO/Epoxy حاوی و فاقد بازدارنده های خوردگی در محلول ۳,۵ درصد وزنی NaCl

نتیجه گیری

مطابق نتایج بدست آمده حاصل از آنالیزهای SEM و استفاده از نرم افزار Image J، نمونه آلیاژ AZ31 پوشش داده شده با الکترولیت فسفاتی دارای درصد تخلخل بیشتری به میزان ۵,۹ درصد نسبت به نمونه پوشش داده شده با الکترولیت سیلیکاتی با درصد تخلخل ۴,۷ درصد می باشد و همچنین میزان ضخامت پوشش سرامیکی بدست آمده در اثر استفاده از الکترولیت فسفاتی با مقدار ۱۷,۲ میکرومتر از نمونه سیلیکاتی بیشتر بوده و لذا نمونه فسفاتی برای اعمال بازدارنده ها مورد استفاده قرار گرفت. آنالیزهای SEM، OM و EDS نشان دادند که استفاده از بازدارنده های خوردگی NaAc و I-His در مقادیر غلظت به ترتیب ۰,۲ مولار و ۰,۳ میلی مولار می تواند باعث کاهش حضور محصولات خوردگی $Mg(OH)_2$ در اطراف نقص مصنوعی شده و خوردگی این آلیاژ را کاهش دهد. همچنین نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که میزان مقاومت انتقال بار بعد از ۴۸ ساعت در حالت اعمال بازدارنده NaAc به میزان $4,7 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ بوده که نسبت به حالت اعمال بازدارنده I-His که دارای مقدار $1,2 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ است، بیشتر می باشد. همچنین در اثر استفاده از بازدارنده NaAc میزان راندمان ۹۶ درصد بعد از ۴۸ ساعت غوطه وری بدست آمد که از نمونه دارای بازدارنده I-His مقدار بیشتری می باشد.

مراجع

- [1] A.H. Martinez Sanchez, B.J. Luthringer, F. Feyerabend, R. Willumeit, Mg and Mg alloys: how comparable are in vitro and in vivo corrosion rates, a review, Acta Biomater. 13 (2015) 16
- [2] R.-c. Zeng, J. Zhang, W.-j. Huang, W. Dietzel, K. Kainer, C. Blawert, K. Wei, Review of studies on corrosion of magnesium alloys, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 16 (2006) 763-770
- [3] M.M. Avedesian, H. Baker, ASM speciality handbook: magnesium and magnesium alloys, ASM Int. (1999) 60-66
- [4] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review, Biomaterials 27 (2006) 1728-1734.

- [5]Z. Yang, J. Li, J. Zhang, G. Lorimer, J. Robson, Review on research and development of magnesium alloys, *Acta Metall. Sin.* 21 (2008) 313–328.
- [6]N. Li, Y. Zheng, Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 489–502.
- [7]J. Gray, B. Luan, Protective coatings on magnesium and its alloys- a critical review, *J. Alloy. Compd.* 336 (2002) 88–113.
- [8]G.-L. Song, An irreversible dipping sealing technique for anodized ZE41 Mg alloy, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3618–3625.
- [9]M. Toorani, M. Aliofkhazraei, Review of electrochemical properties of hybrid coating systems on Mg with plasma electrolytic oxidation process as pretreatment, *Surfaces and Interfaces*, (2019). Vol.265, 2017, pp. 226-253.
- [10]Y. Zhang, Y. Wu, Y. Jiang, L. Wang, J. Zhang, Adsorbed film and synergistic effect of Benzyltriphenylphosphonium chloride and L-Histidine for magnesium alloys corrosion in NaCl, *J. Alloy. Compd.* 849 (2020), 156-230
- [11]Liu, X.; Hou, L.; Wang, H.; Li, Y.; Wei, H.; Liu, B. Synergistic inhibition behavior of sodium diethyldithiocarbamate and sodium acetate for AZ31B magnesium alloy in NaCl solution. *Mater. Express* 2019, 9, 28–41
- [12]M. Toorani, M. Aliofkhazraei, M. Mahdavian, R. Naderi, Effective PEO/Silane Pretreatment of Epoxy Coating Applied on AZ31B Mg Alloy for Corrosion Protection. *Corros. Sci.*169(2020),108-128
- [13]A. Bahramian, K. Raeissi, and A. Hakimizad, "An investigation of the characteristics of Al₂O₃/TiO₂ PEO nanocomposite coating," *Applied Surface Science*, Vol. 351, 2015, pp. 13-26.
- [14]R. O. Hussein, X. Nie, and D. O. Northwood, "An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing," *Electrochimica Acta*, Vol.2013, pp. 111-119.
- [15]K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, A. Bose, V. Muthupandi, N. Babu, et al., "Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti," *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, pp. 6853-6863.
- [16]J. Albella, I. Montero, and J. Martinez-Duart, "A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation," *Electrochimica Acta*, Vol. 32, 1987, pp. 255-258.
- [17]S. Stojadinovic, R. Vasilic, M. Petkovic, B. Kasalica, I. Belca, A. Žekic, et al., "Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate," *Applied Surface Science*, Vol.265, 2013, pp. 226-233.
- [18]P.B. Srinivasan, J. Liang, C. Blawert, M. Störmer, and W. Dietzel, "Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy," *Applied Surface Science*, Vol. 255, 2009, pp. 4212-4218.

- [19]M. Sun, A. Yerokhin, M.Y. Bychkova, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, A. Matthews, Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy, *Corrosion Science*. 111 (2016) 753–769.
- [20]J. Yang, C. Blawert, S.V. Lamaka, D. Snihirova, X. Lu, S. Di, et al., Corrosion protection properties of inhibitor containing hybrid PEO-epoxy coating on magnesium, *Corrosion Science*. 140 (2018) 99–110.
- [21]V. Upadhyay, Z. Bergseth, B. Kelly, D. Battocchi, Silica-Based Sol-Gel Coating on Magnesium Alloy with Green Inhibitors, *Coatings*. 7 (2017) 1–11.
- [22]G. Williams, H.N. McMurray, R. Grace, Inhibition of magnesium localised corrosion in chloride containing electrolyte, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 7824–7833.
- [23]D.D. Macdonald, M.C.H. Mckubre, M. Urquidi-Macdonald, Theoretical Assessment of AC Impedance Spectroscopy for Detecting Corrosion of Rebar in Reinforced Concrete, *CORROSION*. 44(1988) 2–7
- [24]U. Rammelt, G. Reinhard, Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals, *Prog. Org. Coatings*. 21 (1992) 205–226.
- [25]M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, A.C. Bastos, O.V. Karavai, M.G.S. Ferreira, On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings, *Electrochem. commun.* 9 (10) (2007) 2622–2628..
- [26]Y.-S. Choi, J.-G. Kim, S.J. Yang, A Galvanic Sensor for Monitoring the Corrosion Damage of Buried Pipelines, *CORROSION*. 62 (2006) 522–532
- [27]K.M. Lee, B.U. Lee, S.I. Yoon, E.S. Lee, B. Yoo, D.H. Shin, Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles, *Electrochim. Acta* 67 (2012) 6e11.
- [28] D. Hoche, C. Blawert, S.V. Lamaka, N. Scharnagl, C. Mendis, M.L. Zheludkevich, The effect of iron re-deposition on the corrosion of impurity-containing magnesium, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. 18(2016) 1279-1291.
- [29]Y. Chen, X. Lu, S.V. Lamaka, P. Ju, C. Blawert, T. Zhang, F. Wang, M.L. Zheludkevich, Active protection of Mg alloy by composite PEO coating loaded with corrosion inhibitors' *Appl. Surf. Sci.*, 504 (2020), Article 144-172

Characterization and evaluation of corrosion resistance of ceramic coatings containing corrosion inhibitors in AZ31 Alloys

A. Mirani, S.R.Allahkaram*, M. Shokofar

Mechanically Assisted Corrosion Lab. (MACL), School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding author. Prof. **S.R. Allahkaram**; Tel: +989123841890;

E-mail address: akaram@ut.ac.ir

Abstract:

In the present study, electrolytic plasma oxidation (PEO) method was utilized to produce an oxide coating on AZ31 magnesium alloy. Electrolytes used during PEO process were Na_2SiO_3 and $\text{Na}_3(\text{PO}_4)$. In order to impregnate inhibitors to the external porosity of the PEO layer, the samples were immersed in an ultrasonic device containing L-Hisidine (l-His) and sodium acetate (NaAc) inhibitors for 5 minutes. To prevent the impregnated inhibitors from leaking out an epoxy polymer coating was applied over the samples. Finally, the corrosion polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) together with SEM and EDS analyses were used to evaluate the evidence and effectiveness of the utilized inhibitors. According to EIS results, the amount of corrosion resistance in the scratched samples after 48 hours in NaAc inhibitor was $4.7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and its rate of inhibition efficiency was 96% as compared to that of l-His inhibitor, which had an efficiency of 77%. The results of EDS elemental analysis also confirmed that less corrosion products were produced around the scratched sample.

Keywords:

Corrosion, Plasma electrolytic oxidation, Inhibitor, Epoxy, Coating