

تأثیر غلظت هیدروکسید پتاسیم بر ریز ساختار و رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های سرامیکی تشکیل شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ منیزیم AZ31B

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهندسید صباغی جونی^۱، آرش فتاح‌الحسینی^{۲*}

۱ فارغ‌التحصیل دکتری، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان

۲ استاد، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان

* a.fattah@basu.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش، پوشش‌های سرامیکی روی آلیاژ منیزیم AZ31B به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در الکترولیت‌های حاوی فلورید سدیم (KF)، سیلیکات سدیم ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) و غلظت‌های مختلفی از هیدروکسید پتاسیم (KOH) آماده شدند. رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ AZ31B و پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی تشکیل شده، با آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و آنالیز موت-شانکی مطالعه شد. همچنین، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش‌های سرامیکی با استفاده از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. به‌طور کلی، پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی عملکرد روبین آلیاژ منیزیم AZ31B را بهبود دادند. در فرآیندهای اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم منجر به افزایش هدایت الکتریکی محلول و کاهش ولتاژ جرقه زنی شد. این امر تا غلظت ۱/۵ مولار باعث بهبود کیفیت و بهبود رفتار روبین پوشش‌های سرامیکی شد. نتایج حاکی از آن بود که پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بهترین رفتار محافظتی را در غلظت هیدروکسید پتاسیم ۱/۵ مولار نشان داد و غلظت‌های بالاتر و یا پایین‌تر از این مقدار، خواص حفاظتی پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی را کاهش داد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ مرداد ۱۴۰۰

پذیرش: ۲۱ بهمن ۱۴۰۰

صفحه ۱۵ تا صفحه ۳۰

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

آلیاژ منیزیم AZ31B، پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، لایه روبین، آنالیز موت-شانکی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.22.5

:DOR کد

۱- مقدمه

نسبت استحکام به وزن بالا، قابلیت ماشین‌کاری آسان در

بسیاری از صنایع مورد توجه قرار گرفته‌اند، با وجود این قابلیت

در سال‌های اخیر، آلیاژهای منیزیم در نتیجه چگالی پایین،



ها، نقطه ضعف اساسی منیزیم و آلیاژهای آن مقاومت به خوردگی پایین آن‌ها در مقایسه با آلیاژهای رقیبی چون فولادها و آلیاژهای آلومینیوم است. این امر، حوزه کاربرد منیزیم و آلیاژهای آن را در کاربردهای صنعتی چون صنایع هوافضا و قطعات خودرو محدود می‌کند [۱، ۲]. با در نظر گرفتن دیگرام پوربه منیزیم در آب، لایه روپین تشکیل شده روی منیزیم و آلیاژهای آن پایداری مؤثری در محدوده‌ای وسیع از pH در محیط‌های قلیایی نشان می‌دهد [۳]. با این حال، این ناحیه به‌خصوص در مقادیر pH بافری پایین کامل نیست. همچنین در برخی شرایط کاری از جمله تغییر ساختار لایه محافظ در معرض اتمسفر خورنده و یا از بین رفتن اثر حفاظتی این لایه توسط برخی آنیون‌ها از قبیل کلر، برم، نیترات، پرکلرات و سولفات سبب می‌شود این لایه بازده مورد نظر را برآورده نسازد [۴].

از میان روش‌های متعددی چون پوشش‌های تبدیلی شیمیایی [۵-۹]، لایه نشانی فیزیکی بخار [۱۰، ۱۱]، ورق‌کاری [۱۴-۱۲] که در زمینه بهبود مقاومت به خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن وجود دارد اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) به عنوان یک روش سطحی می‌تواند رویین‌سازی را با ایجاد یک لایه اکسید-هیدروکسید محافظ که خواص سطحی آلیاژهای منیزیم را بهبود می‌بخشد، افزایش دهد [۱۵-۱۸]. در این روش ترکیب و غلظت الکترولیت به عنوان فاکتوری مهم در خواص پوشش حاصله عمل می‌کند. محلول‌های قلیایی به دلیل قابلیت رویین‌سازی بالا بر منیزیم و آلیاژهای آن، به طور گسترده به عنوان الکترولیت پایه به کار گرفته شده‌اند [۱۹]. به علاوه، به منظور افزایش هدایت الکتریکی و ارتقاء الکترولیت پایه در راستای کیفیت بخشی به پوشش‌های PEO

حاصله، افزودنی‌های مختلفی به کار گرفته می‌شوند [۲۵-۲۰]. در این میان، نمک‌های سیلیکاتی یکی از افزودنی‌های مورد بررسی بوده‌اند. دریافت شده است که افزودنی‌های سیلیکاتی به ویژه سیلیکات سدیم از جمله بازدارنده‌های خوردگی قابل توجه برای منیزیم و آلیاژهای آن هستند [۲۶، ۲۷]. فلورید سدیم یکی دیگر از افزودنی‌های مورد بررسی است که به دلیل تجزیه سریع، هدایت الکتریکی محلول را به شدت افزایش می‌دهد و به رشد لایه اکسیدی بر روی آلیاژهای منیزیم در فرآیند PEO کمک می‌کند [۲۸].

با وجود مقالات متعددی که در زمینه رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی تشکیل شده به روش PEO بر روی منیزیم و آلیاژهای آن به چاپ رسیده است [۲۸-۵]، تحقیقات اندکی در رابطه با رفتار نیمه‌هادی پوشش‌های سرامیکی PEO و خواص روپین آن‌ها صورت گرفته است. از این رو هدف اصلی این تحقیق، بررسی نقش ترکیب شیمیایی الکترولیت بر خواص نیمه‌هادی پوشش‌های سرامیکی PEO بر روی آلیاژ منیزیم AZ31B است. از آنجا که به هنگام غوطه‌وری فلز در الکترولیت، پتانسیل الکتروشیمیایی متفاوت حامل‌های بار، در لایه اکسید تشکیل شده بر روی فلز الکتروود و در داخل الکترولیت سبب ایجاد لایه دوگانه الکتریکی در سطح تماس الکترولیت و الکتروود می‌شود و به‌طور کلی فاکتورهای کلیدی در تعیین نقل و انتقالات این حامل‌های بار، چگالی و نفوذپذیری عیوب نقطه‌ای در لایه اکسید است که با استفاده از تجزیه و تحلیل موت-شاتکی تعیین می‌شود، این تحقیق اثر فاکتور تغییر غلظت الکترولیت در فرآیند پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی را در تعیین ویژگی‌های تخلیه، کیفیت پوشش PEO، خواص رویین و رفتار نیمه‌هادی



نمونه‌ها به‌عنوان آند در الکترولیت‌های قلیایی با ترکیب نشان داده شده در جدول ۲ در ظرف فولاد زنگ‌زن به عنوان کاتد پوشش داده شدند، سپس با آب دوبار تقطیر شسته و با دمش هوا خشک شدند (در ادامه متن این مقاله، این نمونه‌ها با کد های a تا d یاد خواهند شد).

۲-۲- مشخصه‌های پوشش‌های PEO

مورفولوژی سطحی پوشش‌های PEO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل JEOL JSM-840A مورد بررسی قرار گرفت و اندازه متوسط حفره‌ها با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصویر تعیین شد. ترکیب شیمیایی پوشش با استفاده از XRD مدل APD2000 با پرتو $K\alpha$ مس شناسایی شد.

۲-۳- رفتار رویین پوشش‌ها

مطالعه رفتار رویین نمونه‌های آلیاژ منیزیمی AZ31B با و بدون پوشش PEO با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با سیستم μ Autolab مدل III/FRA2 در حضور اکسیژن و در دمای اتاق انجام شد.

یافته‌های پیشین ما [۳۰] در بررسی رفتار رویین آلیاژ AZ31B در پنج غلظت مختلف محلول NaOH نشان داد بهترین رفتار رویین در غلظت ۰/۰۱ مولار رخ می‌دهد لذا در این تحقیق بررسی رفتار رویین کلیه نمونه‌ها در محلول NaOH ۰/۰۱ مولار انجام شد.

پوشش‌های سرامیکی PEO را در مقایسه با آلیاژ AZ31B از طریق بررسی‌های الکتروشیمیایی در محیط قلیایی مخاطب قرار داده است. مشخصات پوشش‌های حاصله توسط تصویر برداری میکروسکوپ الکترون روبشی و آنالیز XRD مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در تعیین رفتار رویین و آنالیز موت-شاتکی در بررسی‌های رفتار نیمه‌هادی به کار گرفته شدند.

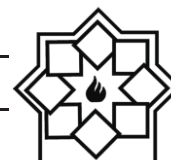
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌های آزمون برای پوشش‌دهی PEO

ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ31B (بر حسب درصد وزنی) که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت، در جدول ۱ نشان داده شده است. نمونه‌هایی به ابعاد 30×10 میلی‌متر از ورق به ضخامت ۱ میلی‌متر به عنوان زیرلایه برای فرآیند PEO بریده شدند. عملیات سمباده‌زنی تر روی تمام نمونه‌ها تا درجه P2000 انجام شد و در ادامه نمونه‌ها پیش از پوشش‌دهی با آب دوبار تقطیر تمیز شدند. اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی نمونه‌ها با استفاده از سیستم اکسیداسیون میکروآرک مدل PM5KPRC ساخت شرکت سیلیکون تبدیل توان بین‌الملل، تحت حالت DC پالسی (فرکانس ۲۰ کیلوهرتز) به مدت ۶۰۰ ثانیه با استفاده از چگالی جریان ثابت ۳۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع انجام شد [۲۹].

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ31B

عنصر	Mg	Sn	Mn	Zn	Al
آلیاژ منیزیم AZ31B (درصد وزنی)	مابقی	۰/۰۰۲	۰/۴۳	۰/۹۸	۲/۶



جدول ۲- کدگذاری نمونه‌های پوشش PEO داده شده آلیاژ AZ31B بر اساس ترکیب شیمیایی الکترولیت

کد نمونه	ترکیب شیمیایی الکترولیت برحسب غلظت مولی اجزاء
a	$M\text{KF} \cdot 0.2\text{ M Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.05\text{ M KOH} + 0.05$
b	$M\text{KF} \cdot 0.2\text{ M Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.05\text{ M KOH} + 1/0$
c	$M\text{KF} \cdot 0.2\text{ M Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.05\text{ M KOH} + 1/0$
d	$M\text{KF} \cdot 0.2\text{ M Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.05\text{ M KOH} + 2/0$

مختلف تشکیل پوشش را بیان می‌کند (شکل ۱). با توجه به منحنی‌های ولتاژ بر حسب زمان، سه مرحله مختلف قابل تقسیم‌بندی است:

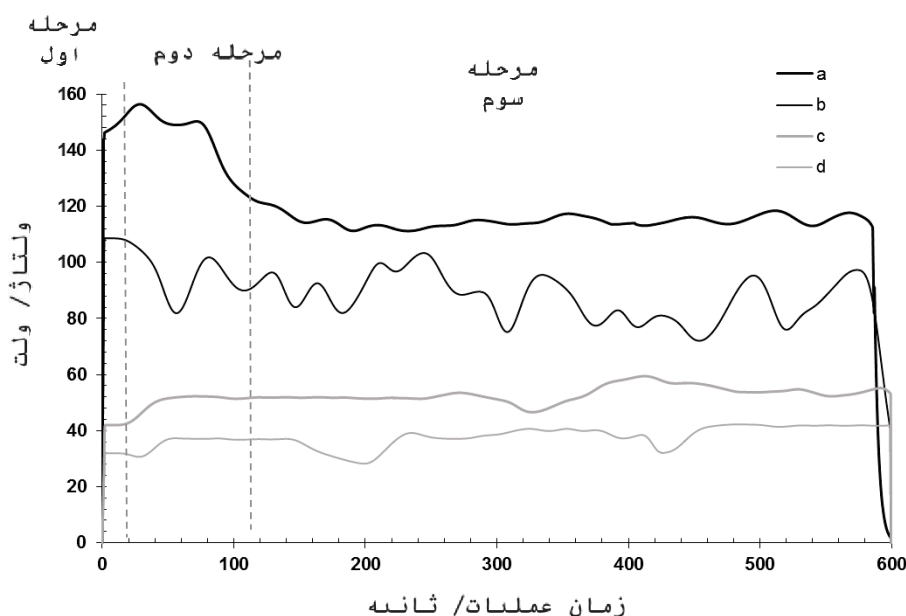
در مرحله اول ولتاژ افزایش سریع و خطی با زمان نشان می‌دهد (مرحله ۱ در شکل ۱). میدان الکتریکی نیروی محرکه برای حمل و نقل کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در الکترولیت را در سراسر لایه محافظ فراهم می‌آورد و به افزایش ضخامت لایه کمک می‌کند. تشکیل لایه محافظ همراه با تصاعد حباب‌های اکسیژن تولیدی است. این مرحله نشان‌دهنده روند فرآیند آندایز متداول است [۳۴]. با افزایش ضخامت، لایه محافظ مانند یک مقاومت در برابر جریان عمل می‌کند. پس از این، شکست دی‌الکتریک از لایه محافظ در مناطقی که مقاومت کم‌تری دارد رخ می‌دهد، که نتیجه آن شکل‌گیری جرقه تخلیه‌ی کوچک در ولتاژ شکست است (شروع مرحله دوم). پس از آن، پتانسیل به طور مداوم افزایش می‌یابد (مرحله ۲ در شکل ۱). در این مرحله جریان تنها در مناطق شکست متمرکز می‌شود که منجر به ضخیم‌شدن موضعی لایه اکسیدی می‌شود. تشکیل مواد جدید سبب بازیابی مقاومت در برابر جریان می‌شود در حالی که سایر مناطق که مقاومت کم‌تری دارند در معرض شکست قرار می‌گیرند. از این رو، تعداد زیادی از جرقه‌های سفید کوچک که به طور تصادفی در سطح حرکت می‌کنند، مشاهده می‌شود.

یک سلول الکتروشیمیایی استاندارد تخت سه الکترودی با الکترود پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی و الکترود Ag/AgCl در KCl اشباع به‌عنوان الکترود مرجع استفاده شد. پیش از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، هر نمونه در پتانسل مدار (OCP) به مدت ۲۰ دقیقه غوطه‌ور شد. پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به منظور بررسی رفتار رویین در نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه با شروع از -250 میلی‌ولت (در برابر Ecorr) اندازه‌گیری شد. چگالی جریان خوردگی (icorr) توسط برون‌یابی تافل خطی‌ترین بخش شاخه کاتدی منحنی پلاریزاسیون که به پتانسیل خوردگی (Ecorr) بر می‌گردد با دقت بیش از ۹۵ درصد برای نقاطی که ۵۰ میلی‌ولت از پتانسیل خوردگی منفی‌تر هستند تخمین زده شد [۳۱، ۳۲]. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی‌هرتز با دامنه طول موج ۱۰ میلی‌ولت انجام شد [۳۳]. داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی توسط نرم‌افزار امپدانس NOVA برازش و مدل‌سازی شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تغییرات ولتاژ بر حسب زمان در فرآیند PEO

از آن‌جا که پوشش‌های PEO با استفاده از چگالی جریان ثابت ایجاد شدند، تغییرات ولتاژ بر حسب زمان عملیات، مراحل



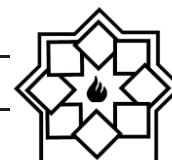
شکل ۱- نمودارهای ولتاژ- زمان فرآیندهای PEO برای نمونه‌ها با کدهای a تا d.

دست آمده، در شکل ۲ نشان داده شده است. ویژگی‌های مورفولوژیکی پوشش‌ها، حضور دانه‌های اکسید با قطرهای مختلف را نشان می‌دهد که ذوب شده‌اند و در نتیجه اثر زینتر با یکدیگر تلاقی پیدا کرده‌اند و به‌طور تصادفی در سراسر سطح توزیع شده‌اند. ذوب ناهموار و اثر زینتر سبب تشکیل سطحی خشن شده است. حضور منافذ و میکرو ترک‌ها که از ویژگی‌های پوشش‌ها PEO است، کاملاً مشهود است. حفره‌ها زمانی تشکیل می‌شوند که اکسید ذوب شده و حباب گاز به بیرون از کانال‌های تخلیه میکرو قوس پرتاب می‌شود [۳۷-۳۹، ۲۸]. انجماد سریع اکسید ذوب شده توسط الکترولیت نسبتاً سرد سبب ایجاد تنش حرارتی در لایه اکسیدی می‌شود و زمانی که تنش آزاد می‌شود میکرو ترک‌ها تشکیل می‌شوند [۳۹-۴۳]. همانطور که از شکل ۲ و جدول ۳ استنباط می‌شود مورفولوژی و اندازه متوسط حفره‌ها تا حد زیادی تابعی از پتانسیل جرقه‌زنی است که خود تابعی از غلظت و هدایت الکتریکی محلول در فرآیند تشکیل پوشش

تشکیل پیوسته و شکست لایه اکسیدی سبب می‌شود که پتانسیل در نوسان باشد. با افزایش زمان (مرحله سوم)، تغییرات در ولتاژ با زمان به یک مقدار پایدار می‌رسد. جرقه‌های تخلیه با تغییر در رنگ از سفید به نارنجی، در اندازه رشد می‌کنند. این جرقه‌ها گسسته هستند و به آرامی در سراسر سطح حرکت می‌کنند. مشاهده می‌شود که پاسخ ولتاژ نسبت به زمان در محلول‌های مختلف رفتار مشابهی بروز داده است. اثر غلظت هیدروکسید پتاسیم بر ولتاژ جرقه‌زنی/ شکست کاملاً مشهود است. افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم، ولتاژ جرقه‌زنی/ شکست را در نتیجه افزایش هدایت الکترولیت کاهش داده است که با نتایج به دست آمده مطابقت دارد [۳۵، ۳۶].

۳-۲- بررسی‌های میکروسکوپ الکترون روبشی و آنالیز فازی

تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی پوشش‌های PEO به



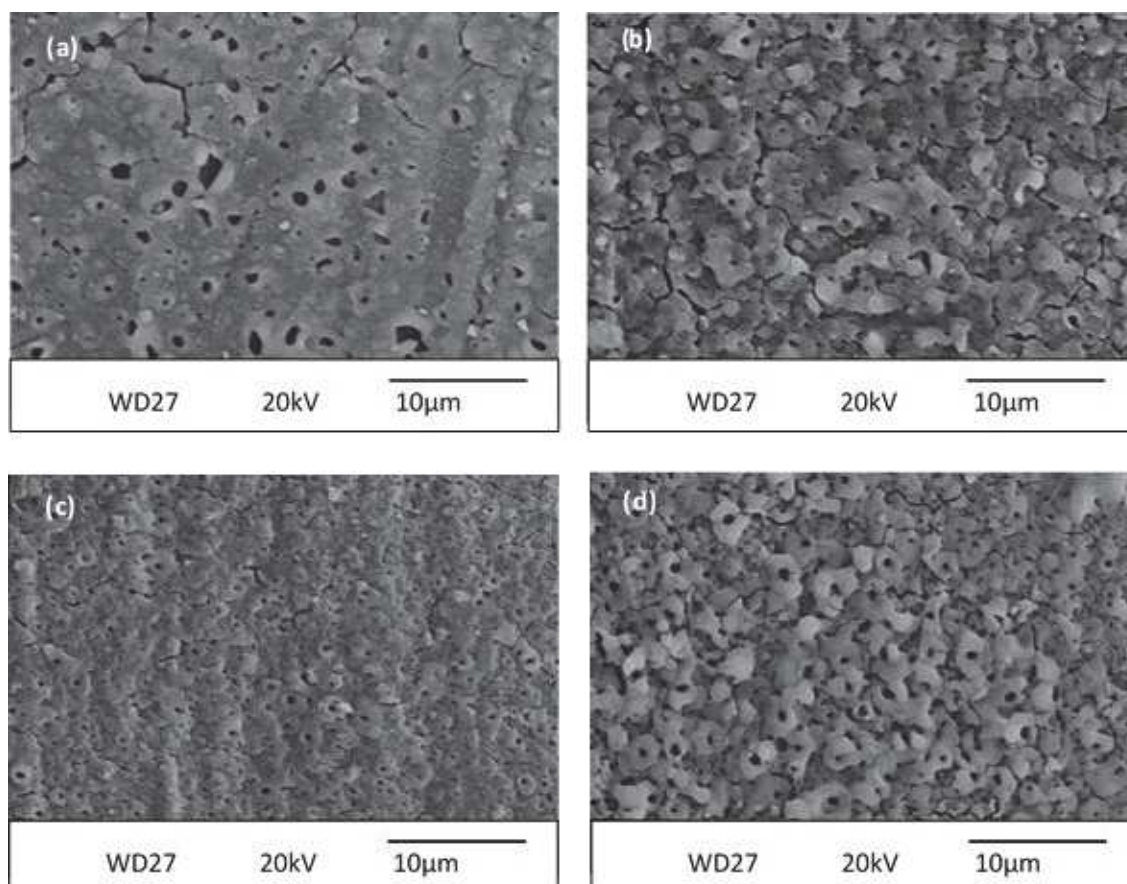
جدول ۳- اندازه متوسط میکرو حفره‌ها در پوشش با تغییر غلظت KOH (کدهای نمونه a تا d) در محلول در فرآیندهای PEO

اندازه متوسط حفره (میکرون)	
110 ± 0.5	a
156 ± 0.5	b
0.2 ± 0.5	c
88 ± 0.5	d

با این حال، افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم به ۲ مولار سبب ایجاد تأثیر زیان آور بر میزان تخلخل پوشش حاصل شده است، دلیل این امر را می‌توان افزایش بزرگ در هدایت

PEO است. با افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم از ۰/۵ مولار تا ۱/۵ مولار با افزایش هدایت الکتریکی محلول و در نتیجه تسهیل جرقه‌زنی، شکل حفره‌ها در مرکز دهانه آتش‌فشان از حالت نامنظم و بیضوی به سمت دایره با کاهش اندازه پیش می‌رود و اندازه متوسط و چگالی حفره‌ها بر واحد سطح کاهش می‌یابد (جدول ۳).

به علاوه، با افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم اندازه دانه‌های اکسید به دلیل تسهیل جرقه‌زنی کاهش می‌یابد به طوری که در غلظت ۱/۵ مولار هیدروکسید پتاسیم پوشش همگن‌تر و گره‌های اکسیدی کوچک‌تر است.



شکل ۲- تصاویر سطحی میکروسکوپ الکترون روبشی از نمونه‌های پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با کدهای a تا d.



مشاهده شد که آلیاژ منیزیم AZ31B با و بدون پوشش PEO منحنی‌هایی با شکل یکسان نشان می‌دهد که در آن جریان به صورت هموار و خطی در اطراف پتانسیل صفر تغییر می‌کند. همچنین هیچ پیک انتقال فعال - رویینی در روبش‌های آندی مشاهده نشد.

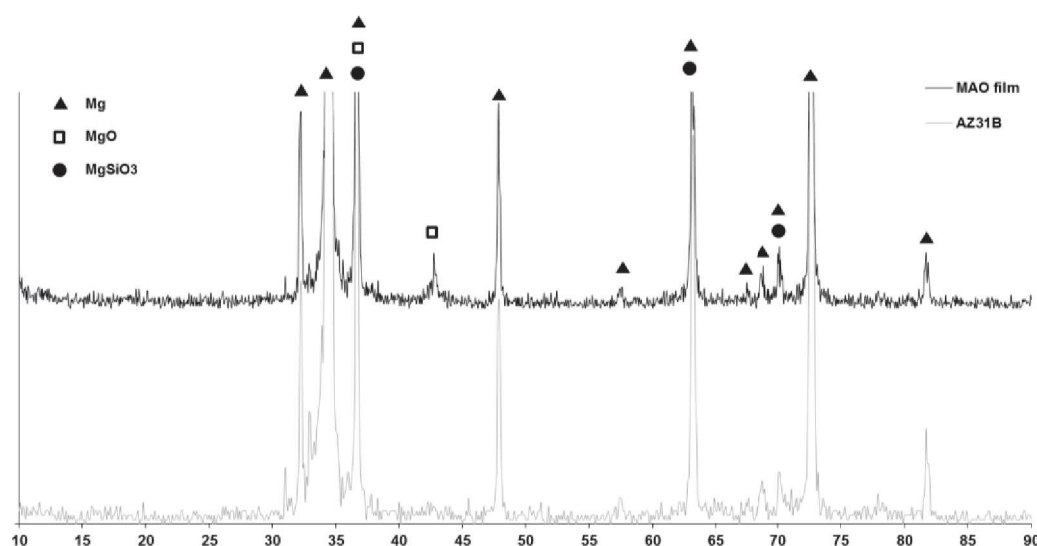
چگالی جریان خوردگی (icorr) با برون‌یابی تافل خطی‌ترین بخش شاخه کاتدی منحنی پلاریزاسیون که به پتانسیل مختلط از جریان خالص صفر (پتانسیل خوردگی) بر می‌گردد، با دقت بیش از ۹۵ درصد برای نقاطی که ۵۰ میلی‌ولت از پتانسیل خوردگی منفی‌تر هستند تخمین زده شد. تغییرات چگالی جریان خوردگی آلیاژ AZ31B و نمونه‌های پوشش PEO داده شده در شکل ۵ به تصویر کشیده شده است.

مشاهده می‌شود پتانسیل خوردگی در نمونه‌های پوشش PEO داده شده نسبت به زیرلایه به سمت مقادیر مثبت تغییر می‌کند. همچنین مشاهده می‌شود چگالی جریان خوردگی از پوشش a تا c کاهش می‌یابد در حالی که در پوشش d افزایش

الکتریکی محلول دانست که جرقه تخلیه شدید را اشاعه می‌دهد و نتیجه آن تشکیل پوشش PEO با میکرو منافذ بزرگ است که با یافته‌های قبلی [۳۶] در توافق است. طیف XRD آلیاژ منیزیم AZ31B قبل و بعد از عملیات PEO در محلول حاوی هیدروکسید سدیم، سیلیکات سدیم و فلورید سدیم در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوی XRD نشان می‌دهد که پوشش PEO حاوی MgO به عنوان ترکیب اصلی است. همچنین، مشاهده می‌شود که آنیون از افزودنی $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ با Mg^{2+} حاصل از انحلال زیرلایه واکنش داده و ترکیب MgSiO_3 را تشکیل داده است.

۳-۳- مطالعات پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

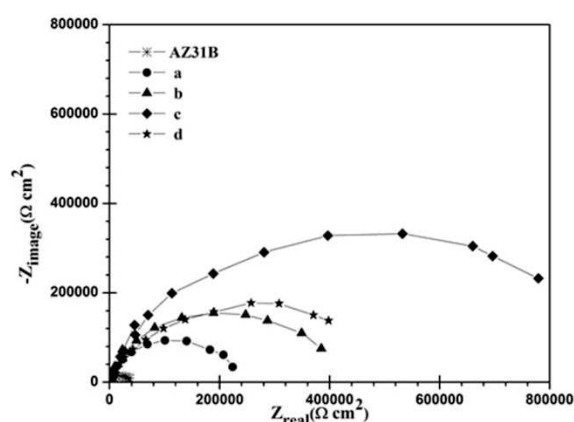
منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلیاژ AZ31B و نمونه‌های پوشش PEO داده شده در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم در محدوده پتانسیل ۱/۶- ولت تا ۲/۶ ولت در شکل ۴ به تصویر کشیده شده‌اند.



شکل ۳- الگوی XRD آلیاژ منیزیم AZ31B قبل و بعد از پوشش‌دهی PEO.



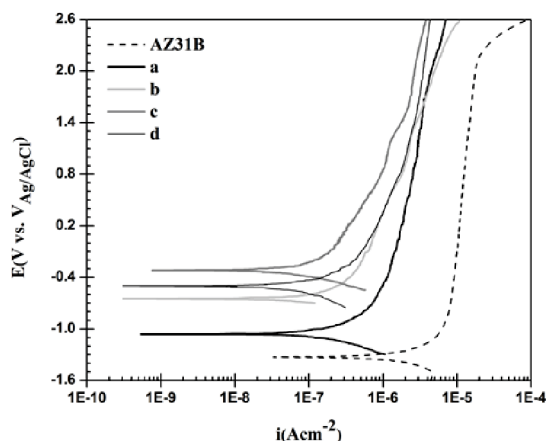
AZ31B و نمونه‌های با پوشش PEO به صورت نمودارهای نایکویست در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. طیف امپدانس در نمودارهای نایکویست، در فرکانس‌های بالا و پایین مناطق مقاومتی و در فرکانس‌های متوسط ظرفیت خازنی را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود به طور کلی مقادیر امپدانس در نمونه‌های با پوشش PEO نسبت به نمونه AZ31B بسیار افزایش یافته است که بیانگر موثر بودن عملیات PEO در افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ AZ31B است. همچنین با کاهش اندازه متوسط حفره‌ها در سطح پوشش از نمونه a تا c مقادیر امپدانس روند افزایشی دارند در حالی که در نمونه d به دلیل افزایش اندازه متوسط حفره‌ها این روند معکوس شده است. این با نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در تطابق است.



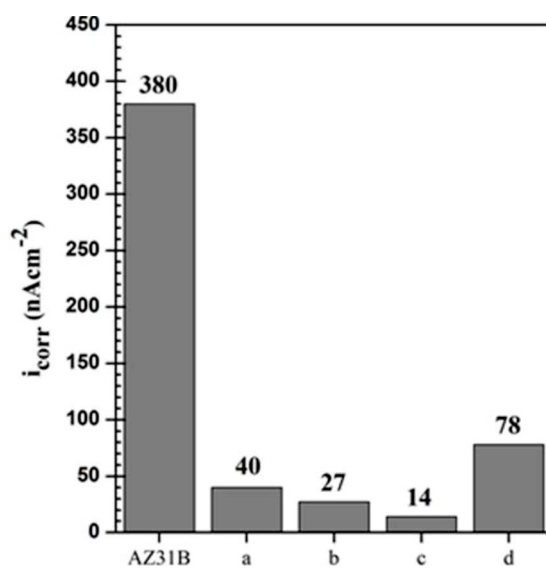
شکل ۶- نمودارهای نایکویست نمونه‌های AZ31B و a-d در دمای اتاق در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم.

به منظور تجزیه و تحلیل کمی از داده‌های امپدانس، مدار معادل معرفی شده با دو ثابت زمانی در شکل ۷ نشان داده شده است. از آنجا که سیستم امپدانس بین الکترودهای مرجع و کاری با توجه به ماهیت دو لایه پوشش‌های PEO، شامل سه بخش مختلف الکترولیت، لایه بیرونی و لایه درونی در

می‌یابد که با روند مشاهده شد در میزان تخلخل و کیفیت پوشش که در بخش ۳-۲ بیان شد در تطابق کامل است.



شکل ۷- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به دست آمده از نمونه‌های a-d و AZ31B در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم در نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه.



شکل ۸- تغییرات چگالی جریان خوردگی نمونه‌های a-d و AZ31B.

۳-۴- مطالعات طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه

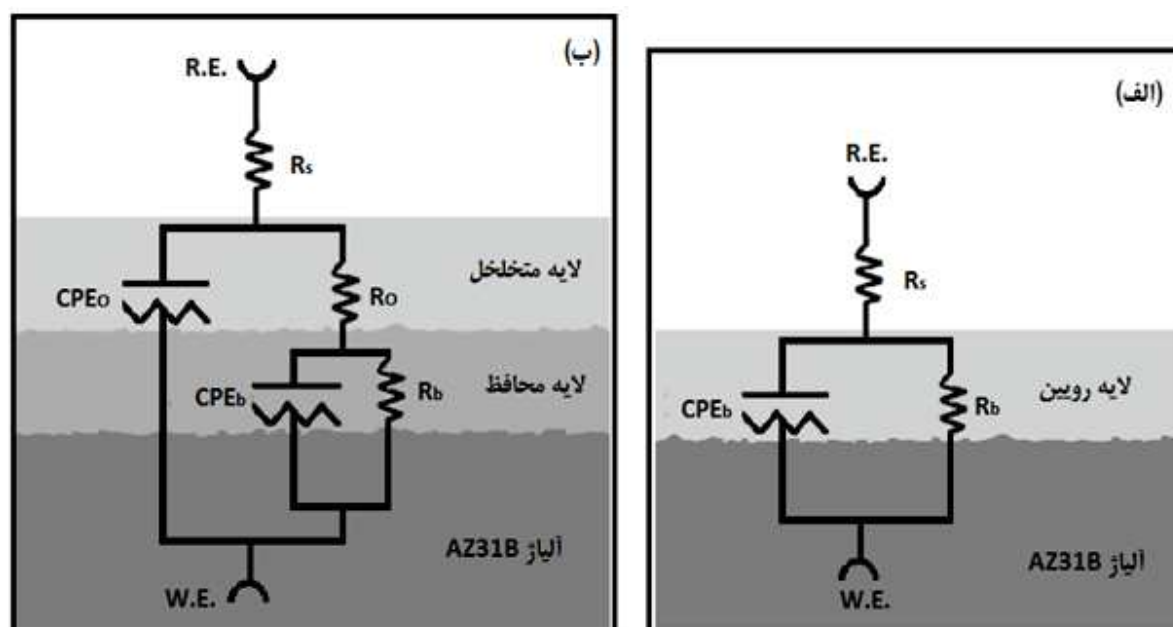


نظر گرفته شده است، دو عنصر فاز ثابت (CPE) با مقاومت محلول (Rs) سری شدند. مقاومت مرتبط با لایه بیرونی (Ro) و لایه درونی (Rb) به صورت موازی با CPE خودشان متصل شدند [۴۴، ۴۵]. همچنین به منظور در نظر گرفتن زبری پوشش ناشی از تخلخل الکتروود، عنصر فاز ثابت به جای خازن خالص استفاده شد [۴۶]. امپدانس عنصر فاز ثابت با استفاده از رابطه ۱ اندازه گیری می شود:

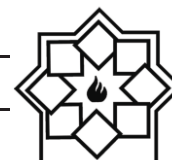
$$Z_{CPE} = 1/[T(jw)^n] \quad (1)$$

که در آن T ثابت ادمیتانس، z عدد موهومی، w فرکانس زاویه ای و n توان CPE در محدوده بین ۰ و ۱ است. اگر سطح به صورت مقاومت یا خازن خالص عمل کند، مقادیر n صفر یا واحد هستند، در حالی که مقدار ۰/۵ بیانگر این است که مدار منعکس کننده امپدانس واربرگ است، که در نمودار نایکویست به صورت خط مستقیم با شیب ۴۵° نشان داده می شود.

مقادیر پارامترهای به دست آمده با استفاده از مدار معادل شکل ۷ که بهترین برازش را با خطای متوسط کمتر از ۵ درصد برای هر پارامتر نشان داده اند، در جدول ۴ آورده شده اند، مقادیر CPEo مربوط به مشخصه های فرکانس بالای لایه بیرونی متخلخل است و مقادیر CPEp مربوط به مشخصه های فرکانس پایین لایه درونی محافظ است. با مقایسه کارهای قبلی بر روی چندین آلیاژ منیزیم با کار حاضر به نظر می رسد که داده های حاضر منطقی تفسیر شدند [۲۵، ۳۶، ۴۷، ۴۸]. از جدول ۴ مشاهده می شود که مقاومت لایه درونی (Ro) به طور مشهودی بالاتر از مقاومت لایه بیرونی (Rp) تخمین زده شده است و این بدین مفهوم است که لایه درونی خواص حفاظت در برابر خوردگی بهتری نشان می دهد. با افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم در تشکیل پوشش های سرامیکی نمونه های a تا c، مقاومت لایه درونی همواره



شکل ۷- مدار معادل الکتریکی برای مدل سازی طیف های امپدانس نمونه AZ31B (الف) و نمونه های a-d (ب).



جدول ۴- نتایج برازش منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژ منیزیم AZ31B قبل و بعد از عملیات PEO.

$CPE_b (\mu F cm^{-2})$	$R_b (k\Omega cm^{-2})$	$CPE_o (nF cm^{-2})$	$R_o (k\Omega cm^{-2})$	
۱۳/۶	۴/۰	-	-	AZ31B
۳/۲۱	۲۳۷/۶	۱/۹۸	۰/۸۲	a
۲/۱۴	۴۶۰/۰	۱/۲۳	۰/۸۵	b
۰/۸۱	۹۲۰/۰	۱/۲۲	۱/۳۷	c
۱/۸۷	۵۷۲/۰	۰/۲۰	۰/۹۰	d

$(10^{-23} \times 1/38 \text{ ژول بر کلونین})$ ، T دمای مطلق و E_{FB} پتانسیل باند تخت است [۳۳، ۵۲، ۵۳]. شکل ۸ منحنی‌های موت-شاتکی (C^{-2} برحسب پتانسیل) را برای نمونه‌های آلیاژ منیزیم AZ31B با و بدون پوشش PEO را در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مقادیر ظرفیت آلیاژ منیزیم AZ31B زیر لایه و الکترودهای با پوشش PEO همگی با پتانسیل اعمالی کاهش می‌یابد، که منجر به خطوط مستقیم با شیب مثبت در C^{-2} برحسب پتانسیل می‌شود. این نشان می‌دهد که هر دو نمونه‌های آلیاژ منیزیم AZ31B با و بدون پوشش PEO رفتار نیمه‌هادی نوع n در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم نشان می‌دهد، که در آن تعداد مکان‌های خالی اکسیژن و کاتیون‌های بین نشین نسبت به جاهای خالی کاتیونی غالب است. نمونه‌های پوشش PEO داده شده در غلظت‌های مختلف هیدروکسید پتاسیم رفتار نیمه‌هادی یکسان اما با غلظت‌دهنده‌های مختلف که شیب‌های متفاوتی در منحنی‌های موت-شاتکی ارائه می‌دهند، بروز می‌دهند. به طور کلی ظرفیت در نمونه‌های پوشش PEO داده شده نسبت به نمونه منیزیم AZ31B بدون پوشش کاهش می‌یابد هم چنین مشاهده می‌شود که ظرفیت در نمونه‌های a تا c کاهش می‌یابد و در نمونه d افزایش می‌یابد.

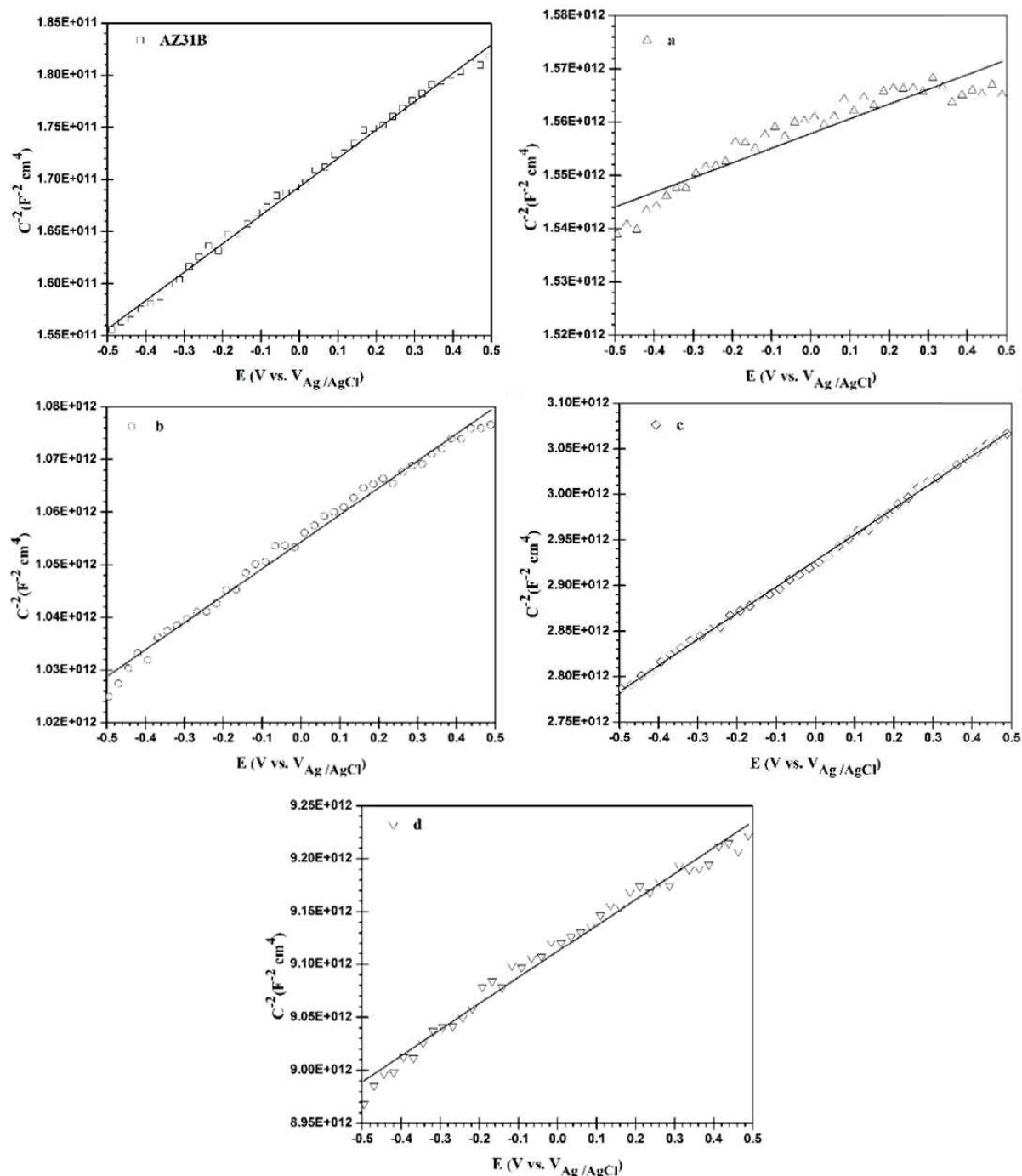
افزایش یافته است (از ۰/۴ مگا اهم سانتی‌متر مربع تا ۵۷۲/۰ مگا اهم سانتی‌متر مربع) در حالی که مقاومت لایه بیرونی تقریباً ثابت باقی‌مانده است. مطالعات نشان می‌دهد که در حفاظت آلیاژهای منیزیم در برابر خوردگی مقاومت لایه فشرده درونی نقش اصلی ایفا می‌کند و مقادیر مقاومت لایه متخلخل بیرونی بسیار کوچک هستند به طوری که تغییر تخلخل پوشش PEO به دست آمده در محلول‌های مختلف تغییر چندانی در مقاومت پوشش ایجاد نمی‌کند [۲۵، ۴۹، ۵۰]. اگرچه دانسته شده است که مقاومت لایه درونی در نتیجه ساختار ذاتی فشرده در مقاومت در برابر خوردگی نقش غالب را دارد [۵۱].

۳-۵- ارتباط رفتار روین پوشش PEO با خواص نیمه‌هادیش (آنالیز موت-شاتکی)

ویژگی‌های الکترونی سطح تماس نیمه‌هادی / الکترولیت با تئوری موت-شاتکی قابل بیان است. بر اساس این تئوری ظرفیت فضایی خازن نیمه‌هادی نوع n ، با فرض نادیده گرفتن خازن لایه هلمهولتز با رابطه ۲ بیان می‌شود [۳۳، ۵۲، ۵۳]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{k_B T}{q} \right) \quad (2)$$

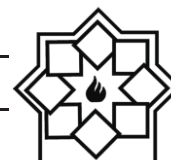
که e بار الکتریکی الکترون، N_D چگالی عیوب (بر سانتی‌متر مکعب)، ϵ ثابت دی‌الکتریک لایه اکسید (برای آلیاژهای منیزیم برابر ۹/۶ در نظر گرفته می‌شود)، k_B ثابت بولتزمن



شکل ۸- نمودارهای موت- شاتکی نمونه‌های a-d و AZ31B در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم.

اکسیژنی و کاتیون‌های بین نشین در نظر گرفته می‌شود که به عنوان دهنده الکترون عمل می‌کنند. جدول ۵ (شکل ۸)

با توجه به مدل عیوب نقطه‌ای نقص نقطه‌ای غالب در لایه رویین بر آلیاژ AZ31B با و بدون پوشش مکان‌های خالی



۴- نتیجه‌گیری

مشخصه‌ها و رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های سرامیکی بر روی آلیاژ AZ31B تهیه شده در چهار حمام الکترولیت هیدروکسید سدیم (۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲ مولار) + سیلیکات سدیم (۰/۰۲ مولار) + فلورید سدیم (۰/۰۵) به روش PEO مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد تغییر ترکیب شیمیایی الکترولیت در فرایند پوشش‌دهی PEO تأثیر بارزی در ویژگی‌ها و خواص نهایی پوشش سرامیکی ایجاد شده دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پوشش‌های ایجاد شده نشان دادند که با افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم از ۰/۵ مولار تا ۱/۵ مولار، کاهش اندازه متوسط حفره‌های سطحی پوشش سرامیکی مشاهده می‌شود در حالی که افزایش غلظت بیشتر تا ۲/۰ مولار به دلیل افزایش بیش از حد در هدایت الکتریکی محلول اثر زیان آور در پوشش سرامیکی ایجاد شده دارد و باعث افزایش اندازه متوسط حفرات شده است. الگوهای XRD بیانگر واکنش آنیون SiO_3^{2-} از افزودنی سیلیکات سدیم با یون Mg^{2+} از زیر لایه است. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، امپدانس الکتروشیمیایی و موت-شاتکی نشان می‌دهند که رفتار روبین آلیاژ AZ31B که پوشش سرامیکی PEO داده شده نسبت به آلیاژ AZ31B بدون پوشش بهبود قابل ملاحظه‌ای یافته است.

هم‌چنین آنالیز موت-شاتکی نشان می‌دهد آلیاژ AZ31B با و بدون پوشش PEO رفتار نیمه‌هادی نوع n بروز می‌دهد، و در میان نمونه‌های پوشش PEO، پوشش به دست آمده در

چگالی دهنده‌ها را در نمونه‌های منیزیم AZ31B با و بدون پوشش‌های PEO را نشان می‌دهد. در نمونه‌های a تا c با افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم در محلول در فرایند PEO چگالی دهنده‌ها به دلیل بهبود کیفیت پوشش و کاهش میزان تخلخل رو به کاهش است در حالی که در نمونه d چگالی دهنده‌ها افزوده می‌شود. همانطور که برخی مطالعات [۵۴] نشان می‌دهد چگالی پایین‌تر دهنده‌ها فعالیت الکتروشیمیایی سطح را کاهش می‌دهد. از این رو نمونه‌های با چگالی پایین‌تر دهنده‌ها رفتار روبین بهتری بروز می‌دهند که این نتایج با داده‌های به دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در توافق کامل است. همانگونه که از جدول ۵ استنباط می‌شود نمونه c که کمترین چگالی دهنده را دارد در بررسی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به ترتیب کم‌ترین چگالی جریان خوردگی و بیش‌ترین مقاومت را بروز می‌دهد. از آن‌جا که لایه خارجی پوشش PEO انتقال بالایی از الکترولیت را در طی آزمون غوطه‌وری فراهم می‌آورد، ظرفیت محاسبه شده عمدتاً با ویژگی‌های لایه درونی مرتبط است [۵۵] و تفاوت شیب منحنی‌های موت-شاتکی در نمونه‌های PEO تحت تأثیر ویژگی‌های لایه درونی است. اندازه‌گیری‌های ظرفیت خازنی نتایج مشابهی با پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به دست می‌دهد.

جدول ۵- مقادیر چگالی عیوب (ND) آلیاژ منیزیم AZ31B با و بدون پوشش PEO در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم.

d	c	b	a	AZ31B	$N_D \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
$6/0 \times 10^{17}$	$5/1 \times 10^{17}$	$2/9 \times 10^{18}$	$5/3 \times 10^{18}$	$5/9 \times 10^{18}$	



- conversion coating produced by a protic ammonium-phosphate ionic liquid, *Thin Solid Films* 568 (2014) 44–51.
- [8]. S. Mu, J. Du, H. Jiang, W. Li, Composition analysis and corrosion performance of a Mo–Ce conversion coating on AZ91 magnesium alloy, *Surf. Coat. Technol.* 254 (2014) 364–370.
- [9]. Q. Zong, L. Wang, W. Sun, G. Liu, Active deposition of bis (8-hydroxyquinoline) magnesium coating for enhanced corrosion resistance of AZ91D alloy, *Corros. Sci.* 89 (2014) 127–136.
- [10]. H.R. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, M. Daroonparvar, S.N. Saud, M.R. Abdul-kadir, Bi-layer nano-TiO₂/FHA composite coatings on Mg–Zn–Ce alloy prepared by combined physical vapour deposition and electrochemical deposition methods, *Vacuum* 110 (2014) 127–135.
- [11]. M. Daroonparvar, M.A.M. Yajid, N.M. Yusof, H.R. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, H.A. Kamali, Microstructural characterization and corrosion resistance evaluation of nanostructured Al and Al/AlCr coated Mg–Zn–Ce–La alloy, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) 657–671.
- [12]. C. Xu, L. Chen, L. Yu, J. Zhang, Z. Zhang, J. Wang, Effect of pickling processes on the microstructure and properties of electroless Ni–P coating on Mg–7.5 Li–2Zn–1Y alloy, *Prog. Nat. Sci.* 24 (2014) 655–662.
- [13]. X. Guo, S. Wang, J. Gong, J. Guo, L. Peng, W. Ding, Characterization of highly corrosion-resistant nanocrystalline Ni coating electrodeposited on Mg–Nd–Zn–Zr alloy from a eutectic-based ionic liquid, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 711–719.
- [14]. J. Zhang, Z. Kang, Effect of different liquid–solid contact models on the corrosion resistance of superhydrophobic magnesium surfaces, *Corros. Sci.* 87 (2014) 452–459.
- [15]. R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, K. Babaei, Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca–P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review, *J. Magnes. Alloys* 9 (2021) 21–40.
- [16]. S. Xin, L. Song, R. Zhao, X. Hu, Influence of cathodic current on composition, structure and properties of Al₂O₃ coatings on aluminum alloy prepared by micro-arc oxidation process, *Thin Solid Films* 515 (2006) 326–

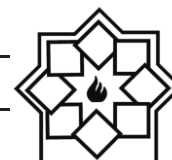
غلظت ۱/۵ مولار هیدروکسید سدیم کمترین مقدار چگالی عیوب را ارائه داد که در نتیجه مقاومت به خوردگی و رفتار روئین بهتر در مقایسه با آلیاژ AZ31B پایه و پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده در سایر غلظت‌های هیدروکسید پتاسیم است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه بوعلی سینا همدان به جهت فراهم سازی امکانات در حین انجام پروژه قدردانی می‌کنند.

مراجع

- [1]. M. Molaei, A. Fattah-alhosseini, K. Babaei, Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes: A review, *J. Magnes. Alloys* 9 (2021) 1164–1186.
- [2]. A. Fattah-alhosseini, R. Chaharmahali, Enhancing Corrosion and Wear Performance of PEO Coatings on Mg Alloys using Graphene and Graphene Oxide Additions: A Review, *FlatChem* 27 (2021) 100241.
- [3]. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd ed., NACE, Houston, 1974.
- [4]. W.A. Ferrando, Review of corrosion and corrosion control of magnesium alloys and composites, *J. Mater. Engin.* 11(1989) 299–313.
- [5]. A.S. Hamdy, D.P. Butt, Corrosion mitigation of rare-earth metals containing magnesium EV31A-T6 alloy via chrome-free conversion coating treatment, *Electrochim. Acta* 108 (2013) 852–859.
- [6]. R.-C. Zeng, F. Zhang, Z.-D. Lan, H.-Z. Cui, E.-H. Han, Corrosion resistance of calcium-modified zinc phosphate conversion coatings on magnesium–aluminium alloys, *Corros. Sci.* 88 (2014) 452–459.
- [7]. H.H. Elsentriecy, J. Qu, H. Luo, H.M. Meyer, C. Ma, M. Chi, Improving corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy via a



- Coat. Technol. 204 (2010) 1469–1478.
- [26]. R.F. Zhang, S.F. Zhang, J.H. Xiang, L.H. Zhang, Y.Q. Zhang, S.B. Guo, Influence of sodium silicate concentration on properties of micro arc oxidation coatings formed on AZ91HP magnesium alloys, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 5072–5079.
- [27]. T.S.N. Sankara Narayanan, Il Song Park, M. Ho Lee, Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges, *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 1–71.
- [28]. H.F. Guo, M.Z. An, Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate–fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 229–238.
- [29]. T.S.N. Sankara Narayanan, Il Song Park, M. Ho Lee, Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges, *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 1–71.
- [30]. A. Fattah-alhosseini, M. Sabaghi Joni, Investigation of the passive behaviour of AZ31B alloy in alkaline solutions, *J. Magnes. Alloys* 2(2014) 175–80.
- [31]. A. Fattah-alhosseini, O. Imantalab, Effect of accumulative roll bonding process on the electrochemical behavior of pure copper, *J. Alloys Compd.* 632 (2015) 48–52.
- [32]. O. Imantalab, A. Fattah-alhosseini, Electrochemical and Passive Behaviors of Pure Copper Fabricated by Accumulative Roll-Bonding (ARB) Process, *JMEPEG*. 24 (2015) 2579–2585.
- [33]. A. Fattah-alhosseini, M. Sabaghi Joni, Effect of immersion time on the electrochemical behavior of AZ31B alloy, *J. Alloys Compd.* 646 (2015) 685–691.
- [34]. S. Verdier, M. Boinet, S. Maximovitch, F. Dalard, Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodising, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1429–1444.
- [35]. T.W.Q. Y-L Cheng, L-L Li, H-M Wang, Z Zhang, Comparison of corrosion resistance of microarc oxidation coatings prepared with different electrolyte concentrations on AM60 magnesium alloy, *Corros. Eng., Sci. Technol.* 46 (2011) 17–23.
- 332.
- [17]. A. Keyvani, M. Zamani, M. Bahamirian, E. Nikoomanzari, A. Fattah-alhosseini, H. Sina, Role of incorporation of ZnO nanoparticles on corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 Magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation technique, *Surfaces and Interfaces* 22 (2021) 100728.
- [18]. L. Wang, J. Zhou, J. Liang, J. Chen, Microstructure and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coated magnesium alloy pre-treated by laser surface melting, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 3109–3115.
- [19]. A. Fattah-alhosseini, R. Chaharmahali, K. Babaei, Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review, *J. Magnes. Alloys* 8 (2020) 799–818.
- [20]. H.F. Guo, M.Z. An, H.B. Huo, S. Xu, L.J. Wu, Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7911–7916.
- [21]. J. Cai, F. Cao, L. Chang, J. Zheng, J. Zhang, C. Cao, The preparation and corrosion behaviors of MAO coating on AZ91D with rare earth conversion precursor film, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3804–3811.
- [22]. R. Chaharmahali, A. Fattah-Alhosseini, H. Esfahani, Increasing the in-vitro corrosion resistance of AZ31B-Mg alloy via coating with hydroxyapatite using plasma electrolytic oxidation, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8 (2020) 39–49.
- [23]. R. Chaharmahali, K. Babaei, A. Fattah-alhosseini, Corrosion Behavior of Calcium-Phosphorus Coatings on AZ31B Mg Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation in Hank's Balanced Salt Solution, *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 11 (2019) 703–714.
- [24]. R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, K. Babaei, Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: a review, *Applied Surface Science Advances* 5 (2021) 100131.
- [25]. A. Ghasemi, V.S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, K.U. Kainer, The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings, *Surf.*



- model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6116–6126.
- [48]. P. Bala Srinivasan, J. Liang, R.G. Balajee, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3928–3935.
- [49]. A. Ghasemi, V.S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, K.U. Kainer, Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3513–3518.
- [50]. Y. Ma, H. Hu, D. Northwood, X. Nie, Optimization of the electrolytic plasma oxidation processes for corrosion protection of magnesium alloy AM50 using the Taguchi method, *J. Mater. Process. Technol.* 182 (2007) 58–64.
- [51]. D.Y. Hwang, J.Y. Cho, D.H. Lee, B.Y. Yoo, D.H. Shin, Plasma electrolytic oxidation of AZ91 Mg alloy in the sodium stannate electrolyte, *Mater. Trans.* 49 (2008) 1600–1605.
- [52]. A. Fattah-alhosseini, M. Sabaghi Joni, Role of chloride in the electrochemical behaviour of AZ31B Mg alloy, *Int. J. Mater. Res.* 106 (2015) 282–287.
- [53]. H. Duan, C. Yan, F. Wang, Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3785–3793.
- [54]. Y. Li, T. Zhang, F. Wang, Effect of microcrystallization on corrosion resistance of AZ91D alloy, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2845–2850.
- [55]. J.C.S. Fernandes, R. Picciochi, M. Da Cunha Belo, T. Moura e Silva, M.G.S. Ferreira, I.T.E. Fonseca, Capacitance and photoelectrochemical studies for the assessment of anodic oxide films on aluminium, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4701–4707.
- [36]. Y.G. Ko, S. Namgung, D.H. Shin, Correlation between KOH concentration and surface properties of AZ91 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 2525–2531.
- [37]. A.J. Zozulin, D.E. Bartak, Anodized coatings for magnesium alloys, *Metal Finishing* 92 (1994) 39–44.
- [38]. A.K. Sharma, R.U. Rani, A. Malek, K.S.N. Acharya, M. Muddu, S. Kumar, Black anodizing of a magnesium-lithium alloy, *Metal Finishing* 94 (1996) 16–27.
- [39]. H. Duan, K. Du, C. Yan, F. Wang, Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2898–2908.
- [40]. Y. Ma, X. Nie, D.O. Northwood, H. Hu, Corrosion and erosion properties of silicate and phosphate coatings on magnesium, *Thin Solid Films*, 469–470 (2004) 472–477.
- [41]. X.G. Han, X.P. Zhu, M.K. Lei, Electrochemical properties of microarc oxidation films on a magnesium alloy modified by high-intensity pulsed ion beam, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2011) 874–878.
- [42]. W. Mu, Y. Han, Characterization and properties of the MgF_2/ZrO_2 composite coatings on magnesium prepared by micro-arc oxidation, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 4278–4284.
- [43]. W. Shang, B. Chen, X. Shi, Y. Chen, X. Xiao, Electrochemical corrosion behavior of composite MAO/sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D using combined micro-arc oxidation and sol-gel technique, *J. Alloys Compd.*, 474 (2009) 541–545.
- [44]. R.D. Armstrong, R.A. Burnham, The effect of roughness on the impedance of the interface between a solid electrolyte and a blocking electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 72 (1976) 257–266.
- [45]. F. Mansfeld, M. Kendig, Evaluation of anodized aluminum surfaces with electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 828–833.
- [46]. S.C. Chung, J.R. Cheng, S.D. Chiou, H.C. Shih, EIS behavior of anodized zinc in chloride environments, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 1249–1268.
- [47]. Y. Gu, C.-f. Chen, S. Bandopadhyay, C. Ning, Y. Zhang, Y. Guo, Corrosion mechanism and

Effect of KOH Concentration on the Microstructure and Electrochemical Behavior of Ceramic Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation Method on AZ31B Mg Alloy

Mahshid Sabaghi Joni¹, Arash Fattah-Alhosseini^{2*}

¹ Ph.D, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

² Professor, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

* a.fattah@basu.ac.ir

Abstract: In this study, ceramic coatings were prepared on AZ31B Mg alloy by plasma electrolytic oxidation technique in electrolytes containing sodium fluoride (KF), sodium silicate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and different potassium hydroxide (KOH) concentrations. The electrochemical behavior of AZ31B alloy and plasma electrolytic oxidation coatings was studied by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Mott-Schottky analysis. Also, the surface morphologies and chemical composition of the coatings have been characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. Generally, the plasma electrolytic oxidation coatings improved passive behavior of AZ31B magnesium alloy. In plasma electrolytic oxidation processes, increase in the concentration of KOH as a result of increase in the electrolyte electrical conductivity led to a reduction in sparking voltage. This improved the quality and the passive behavior of ceramic coatings up to the concentration of 1.5 M. The results indicated that the plasma electrolytic oxidation coatings showed its best protective behavior when KOH concentration was equal 1.5 M, and concentrations higher or lower than this value decreased the protective properties of MAO coating.

Keywords: AZ31B Mg alloy, plasma electrolytic oxidation coatings, passive film, Mott-Schottky analysis.