

تأثیر شکل موج پالسی و افزودنی روی خواص پوشش‌های PEO نانوکامپوزیتی

امین حکیمی‌زاد^{۱*}، کیوان رئیسی^۲، محمدعلی گل‌عذار^۳، Xiaopeng Lu^۴، Carsten Blawert^۵،
Mikhaeil Zheludkevich^۶

^۱ دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۲ استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۳ استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۴ دانشجوی دکتری، موسسه تحقیقاتی مکس - پلانک آلمان، HZG

^۵ محقق بخش تحقیقاتی فلزات سبک، موسسه تحقیقاتی مکس - پلانک آلمان، HZG

^۶ رئیس بخش تحقیقاتی فلزات سبک، موسسه تحقیقاتی مکس - پلانک آلمان، HZG

* نویسنده مسئول: A.Hakimizad@ma.iut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۲۸

چکیده

برای تولید پوشش‌های آلومینا، کامپوزیتی آلومینا/تیتانیا و کامپوزیتی حاوی افزودنی تنگستات سدیم از روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی استفاده شد. این پوشش‌ها درون الکترولیت پایه سیلیکاتی روی آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ و با استفاده از شکل موج‌های تک‌قطبی و دوقطبی با نسبت چرخه‌های کاری آندی به کاتدی ۱ و ۰/۵ انجام شد. نتایج نشان داد که مورفولوژی سطحی پوشش‌ها به شکل موج به کاررفته بستگی دارد. افزایش چرخه کاری کاتدی، مورفولوژی را از حالت پنکیکی به دهانه آتش‌فشانی تغییر می‌دهد. ورود نانوذرات تیتانیا به پوشش‌ها زمانی که شکل موج‌های تک‌قطبی استفاده شد باعث وسیع‌تر شدن میکرو حفره‌های ناشی از آزاد شدن گاز گردید. نتایج نشان داد که ورود نانوذرات تیتانیا بستگی به شکل موج به کاربرده شده ندارد و مکانیزم ورود آن‌ها به پوشش به دام افتادن فیزیکی است درحالی‌که مشارکت یون‌های تنگستات به صورت جذب الکتروفورتیک است. مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجادشده با افزایش چرخه کاری کاتدی افزایش یافت. همچنین استفاده از نانوذرات تیتانیا منجر به کاهش مقاومت به خوردگی و استفاده از افزودنی تنگستات در شکل موج دوقطبی منجر به جبران میزان کاهش یافته شد به طوریکه در شکل موج بهینه، شدت جریان خوردگی به ترتیب ۳، ۵ و ۳ نانوآمپر برای پوشش‌های ساده، کامپوزیتی و کامپوزیتی حاوی افزودنی ثبت گردید.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی، پوشش‌های کامپوزیتی، شکل موج پالسی، نانوذره تیتانیا، افزودنی تنگستات سدیم، رفتار خوردگی؛

The Effects of Pulse Waveforms and Additive on the Properties of Nano-Composite PEO Coatings

A. Hakimizad^{1*}, K. Raeissi², M. A. Golozar³, C. Blawert⁴, M. Zheludkevich⁵, X. Lu⁶

¹ Ph.D. student of materials engineering department, Isfahan University of Technology

² Professor of materials engineering department, Isfahan University of Technology

³ Professor of materials engineering department, Isfahan University of Technology

⁴ Researcher at light metals part of HZG Research Institute, Max-Plank, Germany

⁵ The head of light metals part of HZG Research Institute, Max-Plank, Germany

⁶ Ph.D. student of light metals part of HZG Research Institute, Max-Plank, Germany

* Corresponding Author: A.Hakimizad@ma.iut.ac.ir

Submission: 2017, 02, 18 Acceptance: 2017, 07, 19

Abstract

Plasma electrolytic oxidation was employed for producing alumina, alumina/titania composite and alumina/titania composite coatings containing sodium tungstate additive. These coatings were produced in a silicate-based electrolyte on 7075 aluminum alloy using unipolar and bipolar waveforms with anodic/cathodic duty aspect ratios of 1 and 0.5. The results showed that the morphology of the coatings surfaces depends on the used waveform. By increasing the cathodic duty cycle, pancake-like morphology was converted to crater-like one. The incorporation of TiO₂ nano-particles into the coatings, led to the widening the micro-pores when unipolar waveforms were used. The results revealed that the incorporation of TiO₂ nano-particles doesn't depend on the used waveforms. Titania nano-particles were incorporated into the coatings via a physical entrapping mechanism, while the adsorption mechanism of tungstate ions was electrophoretic. The corrosion resistance of the coatings was increased by increasing the cathodic duty cycle. Furthermore, the use of titania nanoparticles led to a reduction of corrosion resistance and the use of tungstate additive in bipolar waveform compensated the reduced resistance. The corrosion currents recorded 3, 5 and 3 nano-amperes for simple, composite and additive contained composite coatings respectively.

Keywords: Plasma Electrolytic Oxidation, Composite coatings, Pulse waveform, Titania nano-particles, Sodium tungstate additive, Corrosion behaviour;

۱- مقدمه

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی^۱ (PEO) که به اکسیداسیون میکرو قوس^۲ (MAO) یا رسوب جرقه اندی^۳ (ASD) [۱] نیز شناخته می‌شود، فرایند آندایزینگ تقویت‌شده با پلازما است که برای ایجاد پوشش‌های اکسیدی روی سطح فلزات ارزشمند و آلیاژهای سبک انجام می‌شود. PEO معمولاً برای فلزات و آلیاژهایی مانند تیتانیوم، منیزیم، تانتالوم، زیرکونیم، آلومینیوم و آلیاژهای آن‌ها [۲-۷]، که در محیط‌های آبی اکسیدهای پایدار فراهم می‌کنند استفاده می‌شود [۸-۱۰]. در مقایسه با فرایندهای پلازما در خلأ، PEO به دلیل اینکه یک عملیات پوشش‌دهی بدون نیاز به دید مستقیم و در محیط اتمسفر قابل انجام است، ترجیح داده می‌شود [۱۱]. این فناوری از آندایزینگ متداول تکامل یافته است، اما نیازمند ولتاژهای بسیار بالاتری برای شکست دی‌الکتریک فیلم اکسیدی است. شکست دی‌الکتریک توسط تعدادی از میکروتخلیه‌های کوتاه‌مدت گسسته انجام می‌شود که در سراسر سطح فلز حرکت می‌کنند [۱۰]. پوشش‌های PEO به‌طور طبیعی بسیار ضخیم‌تر از پوشش‌هایی هستند که توسط آندایزینگ متداول تولید شده‌اند، همچنین الکترولیت‌های مورد استفاده با الکترولیت‌های استفاده شده در آندایزینگ متداول متفاوت است [۱۰]. این پوشش‌ها، مورفولوژی و ترکیب قابل کنترل، چسبندگی عالی به زیرلایه، خواص الکتریکی و حرارتی خوب، میکروسختی بالا و مقاومت در برابر سایش و خوردگی مناسب را نشان می‌دهند [۱۲].

فرایند PEO می‌تواند با استفاده از جریان مستقیم^۴ (DC)، جریان متناوب^۵ (AC) و یا شکل‌موج‌های مستقیم پالسی^۶ انجام شود [۱۳]. منبع تغذیه مستقیم با ولتاژ خروجی بالا به‌طور گسترده استفاده شده است، اما لایه‌های تولیدشده نازک، متخلخل و معمولاً دارای چسبندگی کم‌تری به زیرلایه می‌باشند. از سوی دیگر، جریان مستقیم پالسی با بیشینه بالای جریانی که دارد باعث ایجاد پلازماسیون اضافی بر روی سطح قطعه می‌شود، که این با ایجاد لایه‌ی دوگانه شارژشده همراه می‌شود. در نتیجه پوشش تولیدشده توسط این نوع جریان هنوز هم متخلخل است. استفاده از منبع تغذیه متناوب نامتوازن امکان گسترده‌ای برای کنترل ترکیب پوشش و میکروساختار را فراهم می‌کند. در این حالت، پوشش دارای تخلخل کمتر و چسبندگی بالاتر به زیرلایه بوده و کاملاً با پوشش تولیدشده توسط جریان مستقیم یا مستقیم پالسی متفاوت است [۱۴]. باین حال، معایب اصلی فرایند جریان متناوب، کم بودن میزان رشد پوشش، وجود لایه بیرونی متخلخل

نسبتاً ضخیم (که باید بعداً در مراحل اتمام فرایند تولید برداشته شود) و بهره‌وری کم از انرژی می‌باشد [۱۵]. نتایج نشان می‌دهد که جریان‌های پالسی دوقطبی^۷ (PBC) بهتر از مستقیم و یا جریان متناوب فرکانس پایین عمل می‌کنند [۱۳]. به نظر می‌رسد که محدوده فرکانس ۱ تا ۳ کیلوهرتز شرایط مناسبی را برای تشکیل سریع پوشش‌های اکسیدی روی آلیاژهای آلومینیوم فراهم کند [۱۵].

گزارش شده است که ترکیب الکترولیت نیز همانند مؤلفه‌های الکتریکی می‌تواند تا حد زیادی مورفولوژی کانال‌های تخلیه را تحت تأثیر قرار دهد [۷]. فرایندهای مختلفی، از جمله فرایندهای شیمیایی، الکتروشیمیایی، ترمودینامیکی و عکس‌العمل‌های شیمیایی - پلاسمائی، در مناطق دشوار رخ می‌دهند. با توجه به افزایش دمای موضعی (۱۰۳ تا ۱۰۴ کلین) و فشار (≈ ۱۰۲ مگا پاسکال) [۱۲]، ورود یون‌های مناسب در کانال تخلیه می‌تواند همه چیز را تغییر دهد. مطالعات تأیید می‌کنند که ترکیب الکترولیت به‌طور مستقیم مورفولوژی و ساختار پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی و به تبع دیگر خواص آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد، پس انتخاب ترکیب الکترولیت بسیار ضروری است [۱۶]. معروف‌ترین الکترولیت‌ها برای PEO آلیاژهای آلومینیوم، از یک ماده شیمیایی بازی مانند هیدروکسید پتاسیم یا سدیم و مقدار مشخصی از سیلیکات سدیم تشکیل شده است. در سال‌های اخیر بسیاری از محققان تلاش کرده‌اند تا برای بهبود خواص پوشش PEO، به الکترولیت پایه سیلیکاتی موادی افزودنی اضافه کنند [۱۶]. معمولاً افزودنی‌ها در قالب نانو / میکروذرات و یا برخی از نمک‌های فلزی هستند. در مورد نمک‌های فلزی، تحقیقاتی با اضافه کردن پرمنگنات پتاسیم [۱۷]، سولفات آهن [۱۸]، تنگستات سدیم [۱۶] و یا متاوانادات آمونیوم [۱۹] انجام شده است. در میان آن‌ها، به تازگی، پوشش‌هایی که در حضور افزودنی تنگستات سدیم تشکیل شده‌اند موردعلاقه واقع شدند و این به دلیل داشتن خواص کاتالیزوری، نیمه‌هادی و مقاومت در برابر خوردگی بالای آن‌ها بوده است [۲۰].

در مورد افزودنی‌های ذره‌ای به شکل نانو / میکروذرات نیز تحقیقات گسترده‌ای انجام شده است. برای مثال، در کار الوی^۸ و همکارانش، ذرات گرافیت ریز در فرایند اکسیداسیون وارد شدند و در درون پوشش‌های سرامیکی قرار گرفتند که باعث بهبود خواص پوشش‌های آن‌ها شد [۲۱]. نکولا^۹ و همکارانش [۲۲] نشان دادند که نانوذرات می‌توانند در پوشش‌های اکسیدی در حین فرایند PEO وارد شوند و باعث تشکیل پوشش‌های

1- Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)
3- Anodic Spark Deposition
5- Alternating Current
7- Pulse Bipolar Current (PBC)
9- Necula

2- Micro Arc Oxidation
4- Direct Current
6- Pulse Unipolar Current
8- Lv

به‌طور مداوم با استفاده از پمپ سانتریفیوژی سه فاز با دبی ۱۶۰ لیتر بر دقیقه به هم زده شد. دمای الکترولیت با استفاده از کنترل‌کننده دمای دیجیتال و ترموکوپل فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم‌کربن که به‌طور مستقیم درون الکترولیت قرار داده شده بود، کنترل گردید. سامانه کنترل دما، با اتصال غیرمستقیم به یک سردکننده کمپرسوری رفت و برگشتی صنعتی حرارت را دفع و الکترولیت را در دمای 1 ± 25 سانتی‌گراد ثابت نگه داشت. نمونه‌ها با استفاده از سه شکل موج متفاوت از انواع تک‌قطبی و دوقطبی با نسبت چرخه کاری آندی/کاتدی ۱ و ۰/۵ پوشش‌دهی شدند. همه شکل موج‌ها به مدت ۱ ساعت در فرکانس ۲ کیلوهرتز با چگالی جریان متوسط آندی (مثبت) ۵/۶ آمپر بر دسی متر مربع به‌کاربرده شدند. یکسوکننده‌ای با حداکثر خروجی ۷۵۰ ولت/۳۰ آمپر مجهز به مبدل پالسی بر پایه IGBT به‌عنوان منبع تغذیه مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر ضبط شده اسیلوسکپ شکل موج‌های به‌کاربرده شده و کد مخفف هر شکل موج در شکل ۱ قابل مشاهده است. وضعیت ظاهری پوشش‌ها و کد آن‌ها که در ادامه برای بحث در مورد نمونه‌ها به کار گرفته می‌شود در جدول ۱ نشان داده شده است. هر نمونه توسط سیم مسی با عایق دولایه [۱۳-۱۰] برای مقاومت بیشتر در برابر ولتاژ بالای فرایند در نقش آند به منبع جریان متصل شد. همچنین دو ورق فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم‌کربن با ابعاد ۳۰ سانتیمتر $\times$ ۳۰ سانتیمتر $\times$ ۱ میلی‌متر به‌عنوان الکترود مقابل (کاتد) در هر دو طرف نمونه استفاده شد. این کار به منظور غلبه بر «اثر شلتر» [۱۱] و حصول اطمینان از کیفیت یکسان پوشش‌های به‌دست‌آمده در هر دو طرف نمونه‌ها انجام شد. شماتیک سامانه اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی و نحوه قرارگیری نمونه و کاتدها درون الکترولیت در شکل ۲ به نمایش درآمده است.

۲-۳- مشخصه‌یابی پوشش‌ها

ترکیب فازی پوشش‌ها با استفاده از پراش سنج اشعه ایکس و با فن زاویه مورب^۲ مورد بررسی قرار گرفت. پراش سنجی اشعه ایکس (GAXRD) با محدوده 2θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه با استفاده از تابش Ka تولیدشده با پتانسیل ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر انجام شد. از نرم‌افزار X'pert Highscore برای تحلیل الگوهای XRD با بانک اطلاعات PDF2 استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM) به منظور مطالعه مورفولوژی سطحی پوشش‌ها به کار گرفته شد. آنالیز عنصری و نحوه توزیع عناصر روی سطح نمونه‌ها توسط طیف‌سنجی پراش انرژی^۵ (EDS) و نقشه عنصری مورد بررسی قرار گرفت.

کامپوزیتی گردند. ورود نانوذرات در ساختار پوشش اکسیدی، رفتار تریبولوژیکی [۲۳] و خوردگی [۲۴] آن را بهبود می‌بخشد و سختی و چسبندگی به زیرلایه را افزایش می‌دهد [۲۵]. در صنایع مختلف از جمله صنعت ماشین‌آلات نساجی و چاپ، پوشش کامپوزیت آلومینا/تیتانیا به دلیل سختی بالا، خواص سایشی، مقاومت در برابر خوردگی عالی و همچنین مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا مورد توجه واقع شده‌اند [۲۶]. Li و همکاران [۲۷] سختی و چسبندگی بیشتری را برای پوشش PEO روی آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۳ با حضور نانوذرات تیتانیا در الکترولیت گزارش کرده‌اند. کار قبلی ما نشان داد که اضافه کردن نانوذرات تیتانیا به الکترولیت‌های پایه سیلیکاتی، تخلخل پوشش‌هایی که با جریان مستقیم تولید شده‌اند را مستقل از غلظت پودر داخل الکترولیت، کاهش می‌دهد [۲۸]. در تحقیق حاضر، اثر شکل موج (تک‌قطبی و دوقطبی) و افزودنی (تنگستات سدیم) بر ساختار و خواص خوردگی پوشش‌های آلومینا و کامپوزیتی آلومینا/تیتانیا روی آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ بررسی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی نمونه

قطعات استوانه‌ای آلومینیوم ۷۰۷۵، با ابعاد ۲۰ میلی‌متر قطر $\times$ ۱۲ میلی‌متر ارتفاع به‌عنوان زیرلایه استفاده شدند. محیط نمونه‌ها با استفاده چسب اپوکسی و شرینک حرارتی پوشانده شد، بنابراین تنها دو طرف مسطح نمونه برای اکسیداسیون در دسترس قرار گرفت. سطوح مسطح همه نمونه‌ها به زبری متوسط ۰/۸ میکرومتر با استفاده از کاغذ سمباده کاربید سیلیسیوم پولیش شد، و بعد از چربی‌زدایی در محفظه فراصوت پر شده با استون و شستشو در آب مقطر، نمونه‌ها با دمش هوای گرم خشک شدند. نمونه‌های آماده شده سپس به حمام پوشش‌دهی منتقل شدند.

۲-۲- اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی

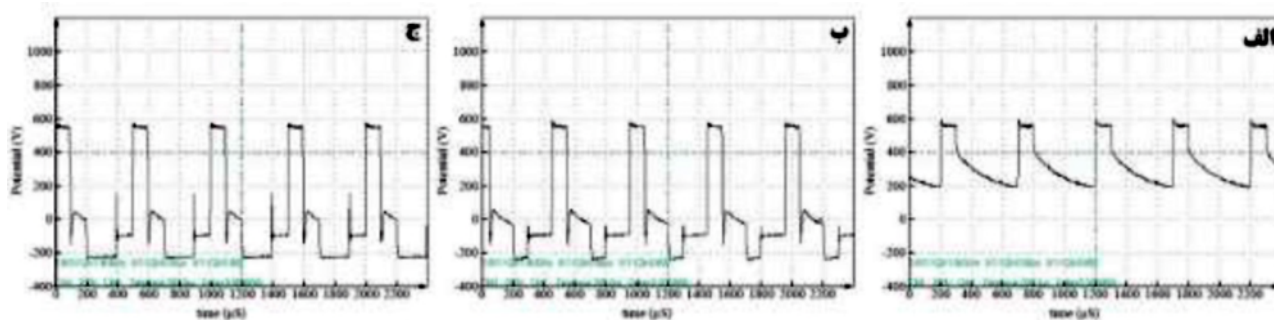
فرایند PEO در یک محفظه ۶۶ لیتری الکترولیت پایه سیلیکاتی متشکل از ۱۰ گرم بر لیتر سیلیکات سدیم و ۲ گرم بر لیتر هیدروکسید پتاسیم با کد الکترولیت S1 انجام شد. همان الکترولیت حاوی ۳ گرم بر لیتر نانوذرات تیتانیا (روتیل به شکل کروی با قطر متوسط ۳۰ نانومتر) برای تولید پوشش‌های کامپوزیتی استفاده و الکترولیت آن S2 نامگذاری شد. سپس به حمام کامپوزیتی افزودنی تنگستات سدیم با غلظت ۳ گرم بر لیتر اضافه گردید که در ادامه الکترولیت S3 نامیده می‌شود. در طی فرایند، الکترولیت

1- Isolated Gate Bipolar Transistor
3- Glancing angle x-ray diffraction
5- Energy dispersive spectroscopy

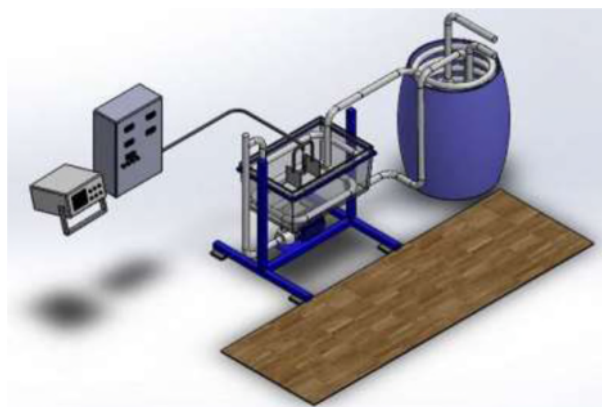
2- Shellter effect
4- Scanning electron microscope

جدول ۱- کد و نمای ظاهری نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی توسط شکل موج‌ها و الکترولیت‌های متفاوت

S1W3	S1W2	S1W1	کد نمونه
			نمای ظاهری
S2W3	S2W2	S2W1	کد نمونه
			نمای ظاهری
S3W3	S3W2	S3W1	کد نمونه
			نمای ظاهری



شکل ۱- شکل موج‌های استفاده‌شده برای پوشش‌دهی در الکترولیت‌های مختلف، (الف) شکل موج W1، (ب) شکل موج W2 و (ج) شکل موج W3.



شکل ۲- شماتیک سامانه اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی شامل سامانه‌های منبع تغذیه، انتقال جریان و نظارت بر شکل موج، سیرکولاسیون، خنک‌کنندگی غیرمستقیم، محفظه پوشش‌دهی، نمونه و الکترودهای مقابل.

۴-۲- بررسی رفتار خوردگی

آزمون‌های خوردگی با استفاده از پتانسیواستات/گالوانواستات AMETEK (مدل PARSTAT 2273) انجام شد. آزمون‌ها با استفاده از سلول سه الکترودی، الکترود کالومل استاندارد^۱ (SCE) به عنوان الکترود مرجع، قطعه به عنوان الکترود کاری و الکترود پلاتینی صفحه‌ای به عنوان الکترود مقابل انجام شدند. رفتار خوردگی پوشش‌ها با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با pH=۴ مورد بررسی قرار گرفت. pH محلول با اضافه کردن اسید هیدروکلریک تنظیم شد. روبش پتانسیل، در محدوده ۲۵۰- تا ۱۵۰۰ میلی‌ولت در مقابل پتانسیل مدار باز^۲ (OCP) با نرخ ۱ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی

شکل ۳ مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش‌دهی شده را در شرایط مختلف نشان می‌دهد. نمونه پوشش‌دهی شده با استفاده از شکل موج تک‌قطبی در حمام سیلیکاتی دارای مورفولوژی پنکیک مانند است که مشابه آن در مراجع [۲۹، ۳۰] یافت می‌شود. هنگامی که شکل موج دوقطبی استفاده شد، مورفولوژی به ترکیبی از مورفولوژی پنکیک مانند و دهانه آتش‌فشانی تغییر کرد. با افزایش چرخه کاری کاتدی، نسبت مورفولوژی دهانه آتش‌فشانی/پنکیکی و اندازه دهانه آتش‌فشان‌ها افزایش یافت. اندازه دهانه آتش‌فشان‌ها نشان‌دهنده قدرت میکرو تخلیه‌ها در حین فرایند پوشش‌دهی است. بنابراین دهانه آتش‌فشان‌های مربوط به شکل موج‌های W3 نشان می‌دهد که آن‌ها در نتیجه تخلیه قوی‌تری تشکیل شده‌اند. سطح پوشش PEO متشکل از برخی حوضچه‌های انجماد در اطراف مورفولوژی دهانه آتش‌فشانی و برخی میکروترک‌ها حاصل از تنش سطحی است. با مشاهده شکل ۳، چگالی میکروترک‌های سطح پوشش کامپوزیتی آلومینا/تیتانیا به وضوح بالاتر از پوشش آلومینا است که نشان‌دهنده تنش سطحی بالاتر در پوشش‌های کامپوزیتی می‌باشد، که البته اضافه شدن افزودنی تنگستات سدیم این مشکل را برطرف نموده است. با مقایسه مورفولوژی پوشش‌ها، دیده می‌شود که با اضافه شدن نانوذرات تیتانیا به الکترولیت، در تمامی شکل موج‌ها، حفره‌های بزرگ ناپدید شده اما آن‌هایی که کوچک بودند بزرگ‌تر شده‌اند. این یافته نشان می‌دهد که تخلخل‌های ناشی از میکروجرقه با اضافه شدن نانوذرات به الکترولیت کاهش یافته اما تخلخل‌های ناشی از آزاد شدن گاز در حین فرایند افزایش یافته‌اند [۳۱]. علت آزاد شدن

گاز بیشتر به صورت متمرکز و موضعی، گرانبوی بالاتر الکترولیت در اثر اضافه شدن ذرات است [۲۱]. با مقایسه مورفولوژی پوشش‌های S1W1 و S2W2 در شکل ۳ الف و د، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن نانوذرات تیتانیا به الکترولیت، میکروحفره‌های بزرگ‌تری با قطرهایی تا ۱۰ میکرومتر ایجاد می‌کند. می‌توان رفتار مشابهی برای پوشش‌های ایجاد شده در شکل موج‌های دوقطبی (W2 و W3) دید. با این حال، شکل موج دوقطبی با نسبت چرخه کاری ۱ اثر قویتری را روی قطر دهانه آتش‌فشانی نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳ ب و ه، مورفولوژی S1W1 نسبت به S2W2 اصلاح شده و اندازه دهانه‌های آتش‌فشانی کاهش یافته است. اگرچه همان اثر برای شکل موج دوقطبی با نسبت چرخه کاری ۰/۵ دیده می‌شود، اما با شدت چرخه کاری با نسبت ۱ نیست. با اضافه شدن تنگستات سدیم به الکترولیت، اثر اصلاح مورفولوژی بر دهانه‌های آتش‌فشانی توسط نانوذرات تیتانیا حفظ شده درحالی که اثر مخرب آن‌ها بر تخلخل‌های ناشی از آزاد شدن گاز از بین رفته است. به طور خلاصه افزودن تنگستات سدیم به حمام کامپوزیتی و استفاده از شکل موج دوقطبی منجر به ایجاد مورفولوژی بهینه شده است.

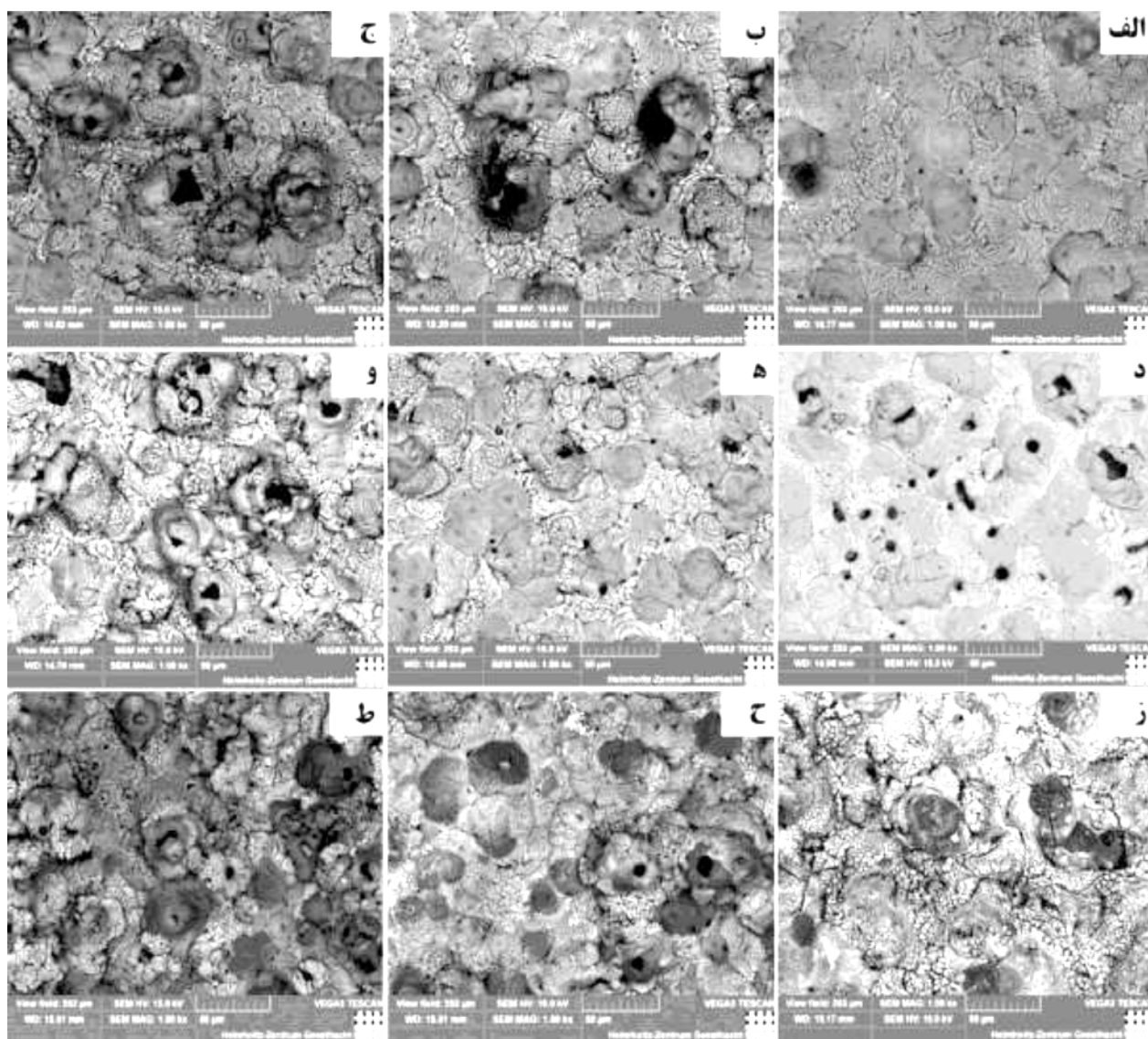
۴-۳- ترکیب فازی

شکل ۴ نتایج پراش اشعه ایکس به روش دیدمورب^۳ پوشش‌ها را در زوایای تابش ۳، ۵ و ۱۰ درجه نشان می‌دهد. فاز اصلی تشکیل‌دهنده تمام پوشش‌ها، آلومینای گاما همراه با پس‌زمینه آمورف است. با این حال، در مورد پوشش‌های اکسید شده در حمام‌های حاوی نانوذرات تیتانیا، حضور روتیل (ساختار بلورین تیتانیا) در پوشش‌ها نیز آشکار است. در مورد پوشش‌های ایجاد شده در الکترولیت کامپوزیتی حاوی افزودنی، مولایت و تنگستن عنصری هم به آلومینای گاما و روتیل اضافه شده است. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، شدت قله‌های مربوط به نانوذرات روتیل برای تمامی پوشش‌های کامپوزیتی یکسان هستند و این نشان می‌دهد که ورود نانوذرات تیتانیا در پوشش‌ها به شکل موج اعمال شده بستگی ندارد. همچنین، اضافه شدن تنگستات سدیم به الکترولیت تأثیری بر ورود نانوذرات به پوشش نداشته است. به خاطر به هم زدن حمام، ذرات معلق به‌طور تصادفی وارد کانال‌های تخلیه شده و در نتیجه از طریق مسیرهای تخلیه وارد پوشش شده‌اند. تقریباً، همین نتیجه با استفاده از جریان مستقیم به دست آمد [۲۸]. علاوه بر این، الگوهای پراش اشعه ایکس نشان می‌دهند که نانوذرات تیتانیا در ساختار کریستالی اولیه خود وارد پوشش شده‌اند که پایدارترین فاز تیتانیا، روتیل است. اگرچه تیتانیا

این تبدیل فازها کافی نبوده است. اگرچه برای شکل موج‌های پالسی، بیشینه جریان در هر چرخه به اندازه کافی بالا است، اما چرخه‌ها در دوره زمانی بسیار کم (به عنوان مثال ۱۰۰ میکروثانیه) اتفاق می‌افتند که به سرعت میکروکوس‌ها را خاموش کرده و اجازه نمی‌دهد تبدیل‌های فازی مذکور طی فرایند PEO رخ دهد.

با توجه به الگوها، قله‌های پراش مربوط به آلومینیوم از زیرلایه می‌تواند در ۱۰ درجه نمایان شود که شدت نسبی آن‌ها برای هر نمونه متفاوت است. تفاوت بین ضخامت پوشش‌ها باید مسئول چنین تفاوتی باشد. این واضح است که هرچه ضخامت پوشش بیشتر باشد، قله‌های زیرلایه با شدت کمتری ظاهر می‌شوند. معمولاً، ضخامت کم و تخلخل بالای پوشش‌ها علاوه بر ضریب جذب

می‌تواند تبدیل α به γ را تسهیل بخشد [۲۸]، اما ورود نانوذرات هیچ تأثیری در زمینه پوشش که به طور عمده قبل از ورود آن‌ها آلومینای گاما بوده، نداشته است. این احتمالاً به دلیل کمبود انرژی برای تبدیل فاز می‌باشد. طی فرایند PEO، آلومینای مذاب می‌تواند با آنیون‌هایی که در حمام الکترولیت است واکنش نشان دهد و به شکل فازهایی نظیر سیلیکات آلومینا یا مولایت در پوشش ظاهر شود. با این حال، تبدیل آلومینای گاما به مولایت یا آلومینای آلفا به انرژی فراهم شده توسط پلاسما در طی فرایند PEO نیاز دارد. نبود قله‌های مربوط به مولایت و یا آلومینای آلفا در پوشش‌هایی که در حمام‌های سیلیکاتی ساده و کامپوزیتی بدون افزودنی ایجاد شده‌اند، نشان می‌دهد که مقدار چگالی جریان اعمال شده برای حمایت از



شکل ۳- مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش‌دهی شده در الکترولیت‌های S1، S2 و S3 و با شکل موج‌های W1، W2 و W3. (الف) نمونه S1W1، (ب) نمونه S1W2، (ج) نمونه S1W3، (د) نمونه S2W1، (ه) نمونه S2W2، (و) نمونه S2W3، (ز) نمونه S3W1، (ح) نمونه S3W2 و (ط) نمونه S3W3.

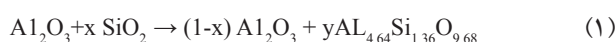
بررسی الگوهای اشعه ایکس مربوط به پوشش‌های ایجاد شده در الکترولیت کامپوزیتی حاوی تنگستات نشان می‌دهد که افزایش چرخه کاری کاتدی از ۰ به ۲۰٪ و سپس ۴۰٪ منجر به کمتر شدن شدت قله‌های مربوط به تنگستن عنصری شده است. کاهش حضور تنگستن عنصری با افزایش چرخه کاری کاتدی شکل موج بیانگر این است که به عکس نانوذرات تیتانیا که مکانیزم وارد شدن فیزیکی، مکانیزم غالب وارد شدن آن‌ها درون پوشش است، مکانیزم ورود یون‌های حاوی تنگستن به کانال‌های تخلیه و ورود تنگستن به پوشش از جنس الکتروفرور تیک است.

۴- رفتار خوردگی

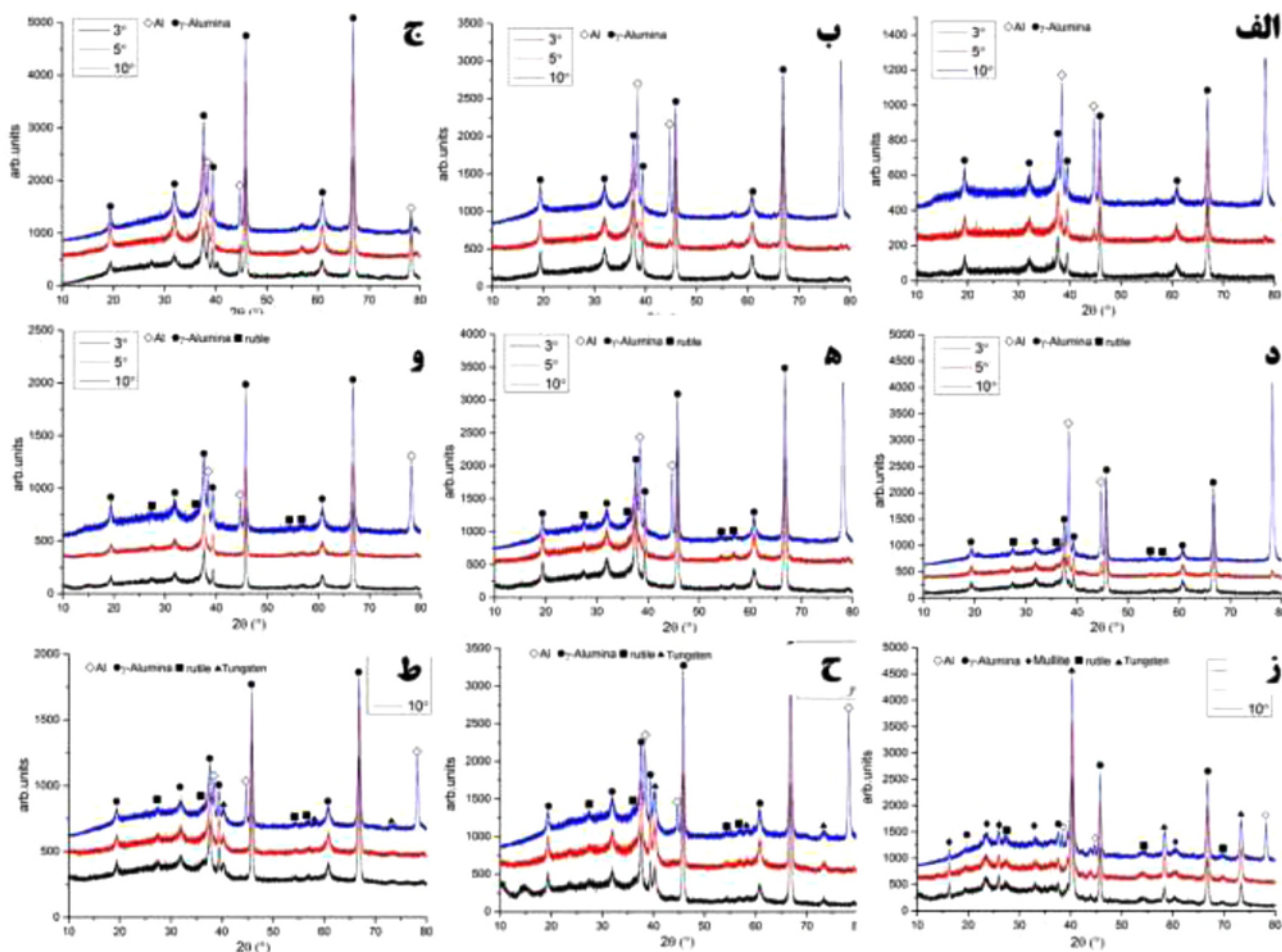
۴-۱- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک تافل برای بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با pH تنظیم شده روی ۴ با استفاده از اسید هیدروکلریک و پس از یک ساعت غوطه‌وری انجام شد. در جدول ۲، پتانسیل خوردگی، جریان خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون به دست آمده به روش استرن-گری^۱ از نمودارهای شکل ۵ استخراج شده است. با بررسی جدول ۲، استنباط می‌شود که افزودن نانوذرات تیتانیا به حمام سیلیکاتی منجر به افزایش جریان خوردگی برای پوشش‌های کامپوزیتی در مقایسه با پوشش‌های معمولی تولید شده با شکل موج مشابه شده است. مقایسه شکل ۳ د با شکل ۳ الف به وضوح نشان می‌دهد که تخلخل با افزودن نانوذرات به الکترولیت بیشتر شده است. همین امر علت اصلی کاهش مقاومت به خوردگی نمونه‌های کامپوزیتی محسوب می‌شود. نمونه‌های پوشش‌دهی شده با استفاده از شکل موج دوقطبی با نسبت چرخه کاری ۰/۵ (پوشش‌های S1W3، S2W3 و S3W3) بهترین مقاومت در برابر خوردگی را به ترتیب در حدود ۳، ۵ و ۳ نانو آمپر بر سانتی متر مربع فراهم کردند. نتایج پراش اشعه ایکس (شکل ۴) نتایج نشان داد که محتوای نانوذرات تیتانیا در پوشش وابسته به شکل موج اعمالی نیست. از آنجایی که با استفاده از شکل موج دوقطبی، مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها در تمامی الکترولیتها افزایش یافته است، میتوان نتیجه گرفت که مقاومت در برابر خوردگی پوشش ممکن است توسط ضخامت یا مورفولوژی سطح تحت تأثیر قرار گرفته باشد. همچنین دهنوی^۲ و همکارانش گزارش کرده‌اند که مورفولوژی سطح و ساختار پوشش نقش مهم‌تری را در تعیین مقاومت در برابر خوردگی در مقایسه با ضخامت و ترکیب فاز نشان می‌دهند [۳۳].

کم عناصر تشکیل دهنده پوشش برای اشعه ایکس (آلومینیوم، سیلیسیم و اکسیژن) دلایل اصلی مشاهده قله‌های زیرلایه با شدت بالا هستند [۲۸]. شکل ۴ نشان می‌دهد که اگرچه پوشش‌ها به ضخامت ۴۰ میکرون هستند، قله‌های زیرلایه آلومینیومی به وضوح در تمام الگوهای به دست آمده در ۱۰ درجه دیده می‌شود. علاوه بر این، گزارش شده است که قله‌های پراش از زیرلایه برای پوشش‌هایی حتی تا ۹۰ میکرومتر ضخامت نیز به شدت شناسایی شده‌اند [۳۱]. این پدیده نشان می‌دهد که اگرچه نفوذ اشعه ایکس، و در نتیجه، پراش آن از زیرلایه باید توسط ضخامت بیشتر پوشش کاهش یابد، اما تخلخل و ضریب جذب کم عناصر تشکیل دهنده پوشش‌ها نقش اصلی را بازی کرده‌اند. اما در مورد الکترولیت حاوی تنگستات سدیم پیچیدگی فازهای تشکیل دهنده کاملاً متفاوت است. در این الکترولیت، پوشش‌های تولید شده در شکل موج تک قطبی فازهای کریستالی بیشتری از آن‌هایی که دوقطبی هستند را نشان می‌دهد و حضور تنگستن بالا، با ضریب جذب بیشتر نسبت به آلومینیوم، سیلیسیم و اکسیژن، از شدت پراش از زیرلایه کاسته است. قله‌های تیز و شدید تنگستن در الگوی پراش دیده می‌شود و حضور مولایت در ترکیب پوشش تک قطبی آشکار است. با توجه به عدم حضور مولایت در الکترولیت‌های سیلیکاتی و کامپوزیتی، به نظر می‌رسد که حضور تنگستن در پوشش و یا همکاری یون‌های تنگستات در تخلیه‌های پلاسما، واکنش آلومینیوم با یون‌های سیلیکات را در الکترولیت تسهیل می‌کند. به نوعی می‌توان گفت که تنگستن در اینجا به عنوان کاتالیزور واکنش آلومینای مذاب با یون‌های سیلیکات عمل کرده است. مصادف شدن حذف فاز مولایت از پوشش با افزایش چرخه کاری کاتدی، این فرضیه را تقویت می‌کند چرا که شدت قله‌های مربوط به تنگستن نیز به طور قابل توجهی کاهش یافته است. آلومینیوم از طریق واکنش زیر به ترکیبات سیلیکاتی آلومینیوم یا مولایت تبدیل می‌شود [۳۲].



در برخی از مراجع واکنش‌هایی برای تشکیل اکسید تنگستن با افزودن تنگستات به الکترولیت پیشنهاد شده است [۱]، اما با توجه به این واقعیت که آلومینیوم به مقدار فراوان در کانال تخلیه حضور دارد، اکسید تنگستن در حقیقت با آلومینیوم در درجه حرارت بالای ناشی از پلاسما واکنش داده و تنگستن عنصری (پراگترین اکسید تنگستن می‌شود [۳۲، ۱]) $\text{WO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{W}$

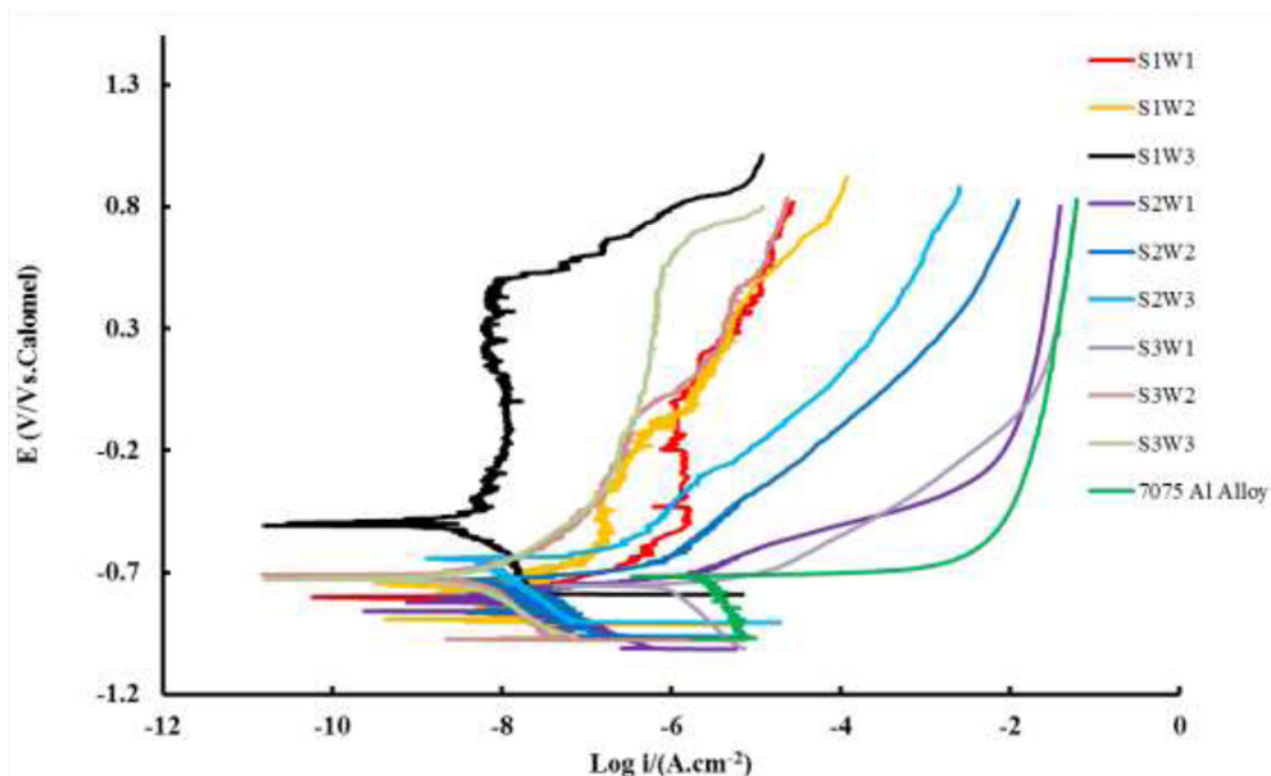


شکل ۴ - ترکیب فازی پوشش‌های نمایش داده شده در جدول ۱: (الف) نمونه S1W1، (ب) نمونه S1W2، (ج) نمونه S1W3، (د) نمونه S2W1، (ه) نمونه S2W2، (و) نمونه S2W3، (ز) نمونه S3W1، (ح) نمونه S3W2 و (ط) نمونه S3W3.

پوشش‌ها، در توافق با نتایج خوردگی نباشد چراکه کم‌ترین مقاومت به خوردگی به پوشش‌های ایجادشده با شکل موج دوقطبی نسبت داده می‌شود. در مورد پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی، از آنجایی که متشکل از لایه متخلخل بیرونی و لایه چگال داخلی هستند و مقاومت به خوردگی توسط لایه چگال داخلی تعیین می‌شود، تشخیص مقاومت به خوردگی فقط می‌تواند از طریق آزمون‌های خوردگی انجام گیرد.

همان‌طور که در جدول ۲ دیده می‌شود، مقادیر پتانسیل خوردگی، مقاومت پلاریزاسیون و شیب آندی پوشش‌ها در همه الکترولیت‌ها زمانی که شکل موج‌ها از تک‌قطبی به دوقطبی تغییر کرده‌اند، افزایش یافته است. افزایش این سه پارامتر استخراج شده از نمودارهای تافل، همه نشان‌دهنده مقاومت بیشتر در برابر خوردگی است. بر این اساس، بدیهی است که افزایش چرخه کاتدی شکل موج جریان اعمال‌شده، صرف نظر از اینکه در چه الکترولیتی پوشش‌دهی شده است، منجر به افزایش مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها شده است.

با استفاده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داده شده است که پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی اجازه می‌دهند محلول خورنده از طریق میکروحفرة‌ها در داخل پوشش نفوذ کنند [۳۴]. همچنین اثبات شده که تخلخل‌های پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی نقش حیاتی را در حفاظت از خوردگی در محیط‌های خورنده بازی می‌کنند [۳۳، ۳۵]. شکل ۵، رفتار پلاریزاسیون مشابهی برای آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ بدون پوشش با پوشش‌های کامپوزیتی و کامپوزیتی حاوی افزودنی را نشان می‌دهد. این اتفاق در مورد شاخه آندی نمودارهای پلاریزاسیون این دو نمونه (S2W1 و S3W1) بسیار بارز است که به احتمال زیاد به دلیل مورفولوژی داخلی پوشش و میکروحفرة‌های راه به در به زیرلایه باشد. مشاهدات مورفولوژی برای نمونه S2W1 این ادعا را اثبات می‌کند اما در مورد نمونه S3W1 که مقاومت به خوردگی کم‌تری را از خود نشان داده است، از روی مورفولوژی قابل تشخیص نیست. همچنین، شاید بررسی مورفولوژی دیگر



شکل ۵ - آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های پوشش‌دهی شده و آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم به‌عنوان مرجع.

جدول ۲ - داده‌های مربوط به آزمون خوردگی پلاریزاسیون تافل استخراج‌شده از شکل ۵

مقاومت پلاریزاسیون (MΩ.cm ²)	شیب متوسط تافل (mV.dec ⁻¹)		پتانسیل خوردگی (mV) vs. SCE	چگالی جریان خوردگی (nA.cm ⁻²)	نمونه
	β _c	β _a			
۰/۰۰۸±۰/۰۰۱	۵۶۹±۲۴	۱۳/۱±۲/۵	-۷۱۴±۵	۱۶۸۲±۷۷	7075
۲/۶۵±۰/۱۸	۱۹۶±۵۰	۹۳±۲۳	-۷۹۹±۷۹	۱۰±۰/۸	S1W1
۵/۴۴±۲/۰۶	۱۴۹±۸۴	۲۰۴±۳۹	-۷۸۰±۱۵	۷±۰/۶	S1W2
۱۷/۱۸±۷/۸۱	۱۷۶±۲۰	۶۴۱±۶۵	-۵۲۲±۱۰۸	۳±۰/۷	S1W3
۱/۱۵±۰/۲۲	۱۲۸±۱۵	۲۸±۲	-۷۷۳±۸۳	۱۲±۰/۹	S2W1
۱/۴۴±۰/۱۵	۱۶۴±۲۲	۳۵±۱۰	-۷۴۰±۳۳	۹±۰/۳	S2W2
۶/۳۴±۱/۷۲	۲۸۳±۳۹	۱۰۰±۴	-۷۱۱±۸۸	۵±۱	S2W3
۰/۰۱۷±۰/۰۰۰۸	۳۳۰±۱۹	۴۷±۳	-۷۵۹±۷	۱۰۲۵±۵۱	S3W1
۱۲/۰۱±۳/۱۵	۳۰۲±۱۱	۱۹۷±۳۴	-۷۵۷±۳۶	۴±۱/۱	S3W2
۱۵/۶۴±۱/۵۹	۲۴۲±۴۴	۲۰۰±۲۹	-۷۴۵±۱۸	۳±۰/۳۱	S3W3

نتیجه‌گیری

مورفولوژی پوشش‌ها با استفاده از شکل موج با چرخه کاری کاتدی بیشتر از حالت پنیکی به دهانه‌آتش فشانی تغییر می‌کند. همچنین، اضافه شدن نانوذرات به الکترولیت تخلخل‌های ناشی از کانال‌های تخلیه و پلاسما را تعدیل می‌کند اما تخلخل‌های ناشی از آزاد شدن گاز را افزایش می‌دهد. افزودنی تنگستات سدیم، مورفولوژی و تخلخل‌های سطحی را بهبود می‌بخشد. نتایج نشان داد که افزایش چرخه کاری کاتدی می‌تواند مقاومت پلاریزاسیون پوشش‌ها را صرف‌نظر از اینکه در چه الکترولیتی ایجاد شده‌اند، افزایش دهد. نتایج پراش اشعه ایکس توزیع برابر نانوذرات وارد شده در پوشش‌ها و استقلال غلظت آن‌ها را از شکل موج ثابت کرد. نانوذرات تیتانیا بدون تغییر در ساختار کریستالی اصلی و بدون تولید فازهای جدید و یا اثر بر فاز زمینه پوشش به داخل پوشش وارد شدند. همچنین، با افزایش چرخه کاری کاتدی، میزان مشارکت یون‌های حاوی تنگستن در پوشش کاهش یافت. استنباط شد که مکانیزم غالب وارد شدن نانوذرات به پوشش جذب فیزیکی است در حالی که یون‌ها به صورت الکتروفوریتیک در رشد پوشش مشارکت می‌کنند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از شرکت محترم نانوآبکار ایساتیس به خاطر همکاری در بخش پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی و ستاد فناوری نانو از بابت حمایت‌های مالی کمال قدردانی و تشکر را دارند.

مراجع

- [1] S. Stojadinovic, R. Vasilic, I. Belca, M. Petkovic, B. Kasalica, Z. Nedic, et al., "Characterization of the plasmaelectrolyticoxidationofaluminiuminsodiumtungstate," *CorrosionScience*, Vol. 52, 2010, Pp. 3258-3265.
- [2] M. R. Bayati, H. R. Zargar, A. Talimian, A. Ziaee, and R. Molaei, "Characterization of Al_2O_3 - TiO_2 nano porous solar absorbers derived via MAO/sol-gel hybrid process," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, 2010, Pp. 2483-2489.
- [3] S. A. Karpushenkov, A. I. Kulak, G. L. Shchukin, and A. L. Belanovich, "Microplasma Electrochemical Deposition of Aluminum Oxide-Polyethylene Composite Coatings on Iron Surface," *Protectionof Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 46, 2010, Pp. 463-468.
- [4] X. ShiGang, L. Jun, and S. LiXin, "The Composition and Hardness of the Coating Containing Zirconia Produced by Micro-Arc Oxidation on Aluminium Alloy," *Key Engineering Materials*, Vol. 512-515, 2012, Pp. 1082-1088.
- [5] V. Raj and M. Mubarak Ali, "Formation of ceramic alumina nanocomposite coatings on aluminium for enhanced corrosion resistance," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, 2009, Pp. 5341-5352.
- [6] S. Sarbishei, M. A. Faghihi Sani, and M. R. Mohammadi, "Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension," *Vacuum*, Vol. 108, 2014, Pp. 12-19.
- [7] S. P. Sah, E. Tsuji, Y. Aoki, and H. Habazaki, "Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte – Understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation," *Corrosion Science*, Vol. 55, 2012, Pp. 90-96.
- [8] V. Shoaeei-Rad, M. R. Bayati, H. R. Zargar, J. Javadpour, and F. Golestani-Fard, "In situ growth of ZrO_2 - Al_2O_3 nano-crystalline ceramic coatings via micro arc oxidation of aluminum substrates," *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, 2012, Pp. 1494-1499.

- [9] V. Dehnavi, X. Y. Liu, B. L. Luan, D. W. Shoesmith, and S. Rohani, "Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 251, 2014, Pp. 106-114.
- [10] Y.-l. Cheng, M.-k. Mao, J.-h. Cao, and Z.-m. Peng, "Plasma electrolytic oxidation of an Al-Cu-Li alloy in alkaline aluminate electrolytes: A competition between growth and dissolution for the initial ultra-thin films," *Electrochimica Acta*, Vol. 138, 2014, Pp. 417-429.
- [11] C. B. Wei, X. B. Tian, S. Q. Yang, X. B. Wang, R. K. Y. Fu, and P. K. Chu, "Anode current effects in plasma electrolytic oxidation," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2007, Pp. 5021-5024.
- [12] J. B. Bajat, R. Vasilic, S. Stojadinovic, and V. Miskovic-Stankovic, "Corrosion stability of oxide coatings formed by plasma electrolytic oxidation of aluminum: Optimization of process time," *Corrosion*, Vol. 69, 2013, Pp. 693-702.
- [13] Y.-l. Cheng, Z.-g. Xue, Q. Wang, X.-Q. Wu, E. Matykina, P. Skeldon, et al., "New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy," *Electrochimica Acta*, Vol. 107, 2013, Pp. 358-378.
- [14] X. ShiGang, L. Jun, and S. LiXin, "Influence of Power Supply Frequency on Microstructure and Properties of Micro-arc Oxidation Coating on Aluminum Alloy," *Key Engineering Materials*, Vol. 537, 2013, Pp. 76-81.
- [15] A. L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, et al., "Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 199, 2005, Pp. 150-157.
- [16] X. Chen, Q. Cai, and L. Yin, "Effects of Na₂WO₄ additive on properties of Plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 Al alloy," in *Advanced Materials Research* Vol. 550-553, ed, 2012, Pp. 1969-1975.
- [17] W. Yang, B.-l. Jiang, H.-y. Shi, and L.-y. Xian, "Effects of KMnO₄ on microstructure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings on 2024 aluminum alloy," *Journal of Central South University of Technology*, Vol. 17, 2010, Pp. 223-227.
- [18] X. Wu, X. Wang, and R. Wang, "Effect of FeSO₄ concentration on the optical property of ceramic coatings by micro-arc oxidation," *Harbin Gongye Daxue Xuebao/Journal of Harbin Institute of Technology*, Vol. 45, 2013, Pp. 80-84.
- [19] Y. M. Kim, D. Y. Hwang, C. W. Lee, B. Yoo, and D. H. Shin, "Surface modification of high Si content Al alloy by plasma electrolytic oxidation," *Journal of Korean Institute of Metals and Materials*, Vol. 48, 2010, Pp. 49-56.
- [20] N. Xiang, R. G. Song, C. Wang, Q. Z. Mao, Y. J. Ge, and J. H. Ding, "Formation of corrosion resistant plasma electrolytic oxidation coatings on aluminium alloy with addition of sodium tungstate species," *Corrosion Engineering Science and Technology*, Vol. 51, 2016, Pp. 146-154.
- [21] G. H. Lv, H. Chen, W. C. Gu, W. R. Feng, L. Li, E. W. Niu, et al., "Effects of graphite additives in electrolytes on the microstructure and corrosion resistance of Alumina PEO coatings," *Current Applied Physics*, Vol. 9, 2009, Pp. 324-328.
- [22] B. S. Necula, I. Apachitei, F. D. Tichelaar, L. E. Fratila-Apachitei, and J. Duszczek, "An electron microscopical study on the growth of TiO₂-Ag antibacterial coatings on Ti6Al7Nb biomedical alloy," *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, 2011, Pp. 2751-2757.
- [23] M. Mu, J. Liang, X. Zhou, and Q. Xiao, "One-step preparation of TiO₂/MoS₂ composite coating on

- Ti₆Al₄V alloy by plasma electrolytic oxidation and its tribological properties," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 214, 2013, Pp. 124-130.
- [24] J. Liang, P. B. Srinivasan, C. Blawert, and W. Dietzel, "Influence of pH on the deterioration of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy in NaCl solutions," *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, Pp. 540-547.
- [25] A. Mandelli, M. Bestetti, A. Da Forno, N. Lecis, S. P. Trasatti, and M. Trueba, "A composite coating for corrosion protection of AM60B magnesium alloy," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, 2011, Pp. 4459-4465.
- [26] H.-m. Bian, Y. Yang, Y. Wang, and W. Tian, "Preparation of nanostructured alumina–titania composite powders by spray drying, heat treatment and plasma treatment," *Powder Technology*, Vol. 219, 2012, Pp. 257-263.
- [27] H.-x. Li, R.-g. Song, and Z.-g. Ji, "Effects of nano-additive TiO₂ on performance of micro-arc oxidation coatings formed on 6063 aluminum alloy," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, 2013, Pp. 406-411.
- [28] 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.
- [29] E. Matykina, R. Arrabal, F. Monfort, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions," *Applied Surface Science*, Vol. 255, 2008, Pp. 2830-2839.
- [30] Z. Wang, X. Nie, H. Hu, and R. O. Hussein, "In situ fabrication of blue ceramic coatings on wrought Al Alloy 2024 by plasma electrolytic oxidation," *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, Vol. 30, 2012.
- [31] H. Fadaee and M. Javidi, "Investigation on the corrosion behaviour and microstructure of 2024-T3 Al alloy treated via plasma electrolytic oxidation," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 604, 2014, Pp. 36-42.
- [32] Y.-j. Guan and Y. Xia, "Correlation between discharging property and coatings microstructure during plasma electrolytic oxidation," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, 2006, Pp. 1097-1102.
- [33] V. Dehnavi, D. W. Shoesmith, B. L. Luan, M. Yari, X. Y. Liu, and S. Rohani, "Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy – The effect of the PEO process stage," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 161, 2015, Pp. 49-58.
- [34] N. Xiang, R. G. Song, H. Li, C. Wang, Q. Z. Mao, and Y. Xiong, "Study on Microstructure and Electrochemical Corrosion Behavior of PEO Coatings Formed on Aluminum Alloy," *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 24, 2015, Pp. 5022-5031.
- [35] D. Sreekanth, N. Rameshbabu, K. Venkateswarlu, C. Subrahmanyam, L. Rama Krishna, and K. Prasad Rao, "Effect of K₂TiF₆ and Na₂B₄O₇ as electrolyte additives on pore morphology and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on ZM21 magnesium alloy," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 222, 2013, Pp. 31-37.

