

بررسی تاثیر جریان مستقیم و پالسی تک قطبی بر مشخصات سطحی و رفتار خوردگی پوشش نانوبلور اکسید تیتانیوم ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما

حسن بختیاری زمانی^۱، احسان صائب نوری^{۲*}، سیدعلی حسنزاده تبریزی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

^۲ استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

^۳ دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

* نویسنده مسئول: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۱۵

چکیده

در این پژوهش اکسید تیتانیوم به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما تحت اعمال جریان مستقیم و پالسی تک قطبی بر روی سطح تیتانیوم خالص تجاری در الکترولیت سدیم کربنات با دانسته جریان ثابت 825 mA/cm^2 ایجاد گردید. جهت ارزیابی فازی، مورفولوژی سطحی و رفتار خوردگی به ترتیب آزمون‌های پراش پرتو ایکس، تصویر برداری میکروسکوپی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با دستگاه‌های پراش سنج پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و پتانسیواستات/گالوانواستات در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی صورت پذیرفت. بررسی آنالیز شیمیایی نمونه‌ها نشان داد که پوشش‌های بدست آمده تحت حالت جریان پالسی تک قطبی دارای فازهای آاناتاز و روتیل و جریان مستقیم دارای فاز یکنواخت روتیل می‌باشد. نتایج میکروسکوپی مشخص نمود که پوشش ایجاد شده تحت جریان پالسی تک قطبی دارای ساختار پنکیکی است و پوشش نمونه جریان مستقیم ساختاری آتشفشانی دارد؛ همچنین اندازه بلورک‌های تخمین زده شده برای این دو پوشش به ترتیب ۲۹ و ۴۹ نانومتر می‌باشد. بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار مشخص کرد که پوشش بدست آمده با جریان پالسی تک قطبی دارای مقاومت خوردگی بهتری نسبت به پوشش حاصل شده با جریان مستقیم است، همچنین آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در راستای تایید آزمون پلاریزاسیون نشان داد که مقاومت به خوردگی پوشش حاصل از جریان پالسی تک قطبی ۶ برابر بیشتر از پوشش ایجاد شده با جریان مستقیم است.

کلیدواژه: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما، جریان مستقیم و پالسی تک قطبی، الکترولیت سدیم کربنات، مورفولوژی سطحی، رفتار خوردگی.

An investigation on the Effect of Direct and Unipolar Pulse Currents on Surface Characteristics and Corrosion Behavior of Titanium Oxide Nanocrystalline Coating Produced by Plasma Electrolytic Oxidation Process

H. Bakhtiari Zamani¹, E. Saebnoori^{2*}, A. Hassanzadeh Tabrizi³

¹ M.Sc. Student, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

² Assistant Prof., Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

³ Associated Prof., Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

* Corresponding Author: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

Submission: 2017, 07, 12 Acceptance: 2018, 11, 06

Abstract

In this paper Titanium Dioxide was produced on the surface of commercial pure Titanium in Sodium carbonate an electrolyte with constant current density of 825 mA/cm² by Plasma Electrolytic Oxidation process under applying unipolar Pulse and direct current. To evaluate phase composition, surface morphology and corrosion behavior, respectively The X-ray diffraction, microscopic investigation and potentiodynamic polarization test was conducted by X-ray diffractometer, scanning electron microscope, field emission scanning electron microscope, potentiostat and galvanostat respectively in 3.5 %wt sodium chloride solution. Chemical analysis conducted on sample showed that resulted coatings under unipolar Pulse current have Anatase and Rutile phase and under direct current have uniform Rutile phase. Microscopic results showed that created coating under unipolar Pulse current have a Pancake grain structure and coating produced by direct current have a volcanic structure. The estimated size of crystalline for this two coating also was 29 and 49 nm, respectively. Investigation of corrosion behavior of coated samples confirms that obtained coating with unipolar Pulse current have better corrosion resistance than coating with direct current, also electrochemical impedance spectroscopy results were supported by polarization test result shows that corrosion resistance of coating produced by unipolar Pulse current was 6times higher than direct current.

Keywords: Plasma Electrolytic oxidation, direct current and unipolar pulse, Sodium carbonate electrolyte, surface morphology, corrosion behavior.

۱- مقدمه

خواصی نظیر نسبت استحکام به وزن بالا، مکانیکی عالی، مقاومت به خوردگی خوب و زیست سازگاری عالی موجب کاربرد روز افزون تیتانیوم و آلیاژهای آن در صنایع نظامی، هوافضا، دریایی، پزشکی، انرژی، برنامه های هسته ای، تولید مواد غذایی، استخراج هیدروکربن ها، لوازم ورزشی، معماری و غیره شده است [۱ و ۲]. تیتانیوم از نظر ترمودینامیکی فلز فعالی محسوب می شود و بر اساس سری emf، پتانسیل استاندارد آن نسبت به الکتروکود هیدروژن برابر $1/63$ - ولت است. با توجه به این تمایل ترمودینامیکی، هنگامی که سطح تیتانیوم در معرض اتمسفر محیط و یا الکترولیت های آبی قرار گیرد، به سرعت اکسید می شود [۲ و ۳]. اکسید تیتانیوم به علت تطبیق پذیری مناسب، یک پوشش سرامیکی خوب برای سطح فلزات است که اساساً برای افزایش مقاومت به خوردگی استفاده می شود، از طرفی هم بواسطه کاربردش در زمینه های فتوالکتروشیمیایی، نوری و نیز به علت خواص کنترل رطوبت و درجه بالای زیست سازگاری در کاربردهای پزشکی استفاده می شود و مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۴-۶]. روش های مختلفی برای ایجاد پوشش اکسید تیتانیوم بر روی سطح تیتانیوم و دیگر فلزات مورد استفاده قرار گرفته، از جمله این روش ها می توان به اکسیداسیون آندی [۷]، فرایندهای شیمیایی- گرمایی چند مرحله ای [۸]، فرایندهای پاششی [۹]، فرایند سل- ژل [۱۰]، عملیات شیمیایی توسط اچ کردن در محلول های شیمیایی [۱۱]، پراکنش مگنترون، لایه نشانی PVD/CVD، کاشت یونی [۱۲] و فرایندهای اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما [۱۳-۱۶] اشاره نمود. روش های مذکور عمدتاً پرهزینه هستند و علاوه بر مورد روش کاشت یونی لایه های نسبتاً کم ضخامتی بدست می آید، همچنین در مورد روش CVD چسبندگی لایه ای کافی ایجاد نمی شود. بنابراین روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما از مهمترین روش ها برای اصلاح سطح تیتانیوم به حساب می آید.

در سال ۱۹۹۱ روند تحقیقاتی روشی با نام اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما و یا معادل آن اکسیداسیون میکروکوس الکتریکی برای پوشش دهی فلزات و آلیاژهای سبک مانند آلومینیوم، تیتانیوم، منیزیم، تانتالیوم و زیرکونیوم ابداع شد که با اعمال پتانسیلی بالاتر از پتانسیل شکست دی الکتریک در محلول اکسید کننده بین کاتد و قطعه کار، جرقه های کوچکی روی سطح قطعه کار که نقش آند را دارد ایجاد شده که این جرقه ها علاوه بر تشدید فرایند اکسیداسیون سطحی، به علت دمای بالا باعث ذوب سطحی لایه های سرامیک اکسیدی روی همدیگر شده و در نتیجه لایه سرامیکی ضخیم، سخت و با چسبندگی مناسب به زیر لایه و البته با ساختاری متخلخل به علت آزاد شدن اکسیژن ایجاد می کنند [۲۰-۱۷]. عملیات PEO یک فرایند چند فاکتوری است که تحت تاثیر عوامل ذاتی و بیرونی بسیاری قرار دارد. ترکیبات مواد بستر و الکترولیت که جزء عوامل ذاتی است، نقش حیاتی برای ساختار و ترکیب آن بازی می کند، در حالی که عوامل بیرونی به طور کلی به پارامترهای الکتریکی مرتبط است [۲۱]. مطالعات نشان داده است که خواص پوشش تولید شده توسط این روش به طبیعت ماده زیر لایه، نوع منبع تغذیه، دانسیته جریان اعمالی، ترکیب و غلظت الکترولیت مربوط می شود [۲۲]. نوع منبع تغذیه در فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما عموماً به چهار دسته تقسیم می شود:

۱- منابع DC: این منابع تغذیه می توانند پوشش های جریان ثابت و ولتاژ ثابت جریان مستقیم را بوجود آورند، اما توانایی کنترل فرایند PEO به وسیله این منابع تغذیه، به دلیل مشکل در تنظیم ویژگی های تخلیه الکتریکی محدود است به همین دلیل از منابع تولید جریان مستقیم فقط در پوشش دهی نازک قطعات با اشکال ساده استفاده می شود.

۲- منابع AC نامتعادل: با استفاده منابع تولید جریان پالسی تک قطبی می توان از ایجاد پلاریزاسیون اضافی الکتروکود جلوگیری کرد، در حالی که امکان قطع و وصل کردن قوس الکتریکی و کنترل فرایند هنوز وجود دارد. استفاده از جریان

متناب نامتقارن (دامنه مولفه‌های مثبت و منفی نامساوی) محدوده کنترل نشاندن پوشش را گسترش می‌دهد. از این منابع تغذیه بیشتر در فرایندهای PEO استفاده می‌شود.

۳- منابع DC ضربه‌ای (پالسی)

۴- منابع جریان ضربه‌ای ناهمگن قطبی [۱۷ و ۲۳].

هدف از انجام تحقیق بررسی و تاثیر نوع جریان اعمالی جریان مستقیم و پالسی تک قطبی بر روی مورفولوژی سطحی و رفتار خوردگی پوشش‌های نانوبلور TiO_2 ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلازما بر روی سطح تیتانیوم خالص تجاری است.

۲- مواد و روش آزمایش

نمونه‌های مورد آزمایش در این تحقیق از جنس تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ ساخت شرکت تیمت آلمان می‌باشد که آنالیز ترکیب شیمیایی آنها در جدول ۱ ذکر گردیده است.

جدول ۱- آنالیز ترکیب شیمیایی تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ (%Wt).

Fe	C	N	H	O	other	Ti
۰/۱۲	۰/۰۰۹	۰/۰۱۳	۰/۰۰۱۸	۰/۱۰	۰/۴	۹/۳۵۶۲
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۹

جهت انجام فرایند پوشش دهی، نمونه‌های تیتانیومی با ابعاد $13 \times 13 \times 3 \text{ mm}^3$ انتخاب شدند. نمونه‌ها با استفاده از سنباده-های SiC با شماره‌های ۱۲۰۰-۱۲۰# پرداخت شدند و سپس با پودر آلومینای ۰/۵ میکرون پولیش گردیدند. برای حذف آلاینده‌های آلی مانند چربی‌ها نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه درون محلول ۲۰٪ وزنی هیدروکسید سدیم (ک ۹۸٪ مرک) با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد غوطه‌ور شدند تا فرایند قلیایی-شویی بر روی آن‌ها صورت پذیرد. عملیات حکاکی جهت حذف اکسیدهای سطحی در محلول هیدروفلوئوریک اسید (۴۰-۳۸٪ مرک)، اسید نیتریک (۶۵٪ شارلو) و آب مقطر با نسبت ۱:۱۰:۳۰ (درصد حجمی) به مدت ۹۰ ثانیه بصورت غوطه‌ور انجام گرفت. چربی گیری نهایی در محلول استون،

اتانول (۹۶٪ صنایع شیمیایی غدیر) و آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه درون دستگاه التراسونیک انجام شد.

فرایند پوشش دهی درون الکترولیت ۰/۲ M سدیم کربنات و ۵ g/l سدیم هیدروکسید به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلازما (PEO) صورت پذیرفت. دستگاه PEO ساخت شرکت دانش بنیان روئین گران صنعت شامل یک حمام و یک منبع با بیشینه توان خروجی ۶ کیلو وات می‌باشد. در این روش نمونه‌های تیتانیومی در نقش آند (قطب مثبت) و ظرف فلزی از جنس فولاد زنگ‌نزن (قطب منفی) به عنوان کاتد ایفای نقش می‌کنند. pH محلول مذکور قبل از فرایند پوشش دهی ۱۳/۱ اندازه گیری شد که پس از عملیات PEO این مقدار به میزان جزئی افزایش یافت. دمای الکترولیت در حین فرایند در محدوده $25 \pm 2^\circ \text{C}$ تنظیم گردید. جهت یکنواختی محلول در حین فرایند، ظرف کاتدی بر روی همزن با سرعت چرخش ۳۰۰ rpm قرار داده شد. شرایط دستگاهی در این پژوهش مطابق جدول ۲ تنظیم گشت.

جدول ۲- شرایط سیستماتیک دستگاهی پوشش دهی.

نمونه	نوع جریان	دانشسته جریان (mA/cm ²)	فرکانس (Hz)	سیکل کاری (%)	زمان فرایند (دقیقه)
B-AC	پالسی تک قطبی	۸۲۵	۱۰۰۰	۱۰	۱۰
B-DC	DC	۸۲۵	-	-	۱۰

به منظور شناسایی فازهای موجود در سطح نمونه‌های پوشش داده شده، آزمایش پراش سنجی پرتو ایکس بر روی آن‌ها انجام شد. پراش سنج پرتو ایکس مورد استفاده، ساخت شرکت Philips مدل PW 1730 و لامپ تولید کننده پرتو X-AN، آند مسی و مجهز به تک فام ساز بلوری پرتو $K\alpha\text{-Cu}$ با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم بوده است. در کلیه آزمایش‌ها گام پراش سنج ۰/۰۵ درجه و زمان هر گام ۱ ثانیه، ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر انتخاب گردید. برای بررسی‌های مورفولوژی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 435VP با رزولوشن ۴ نانومتر، ولتاژ شتاب دهنده ۳ تا ۳۰ کیلو وات و بزرگنمایی ۱۵ تا ۱۲۰۰۰ برابر استفاده گردید. همچنین برای بررسی

در منطقه یک از نمودار $V-t$ ولتاژ به صورت خطی و با شیب زیاد روبه افزایش است و فیلم اکسیدی شروع به تشکیل شدن می نماید به عبارت بهتر در این منطقه ابتدا فرایند آندایز سنتی همراه با تشکیل لایه دی الکتریک محافظ با مقاومت بالا روی سطح ایجاد می گردد. این مرحله از قانون اهم پیروی می کند به طوری که در رابطه ۱ این موضوع به وضوح قابل ملاحظه است.

$$V = IR \quad (1)$$

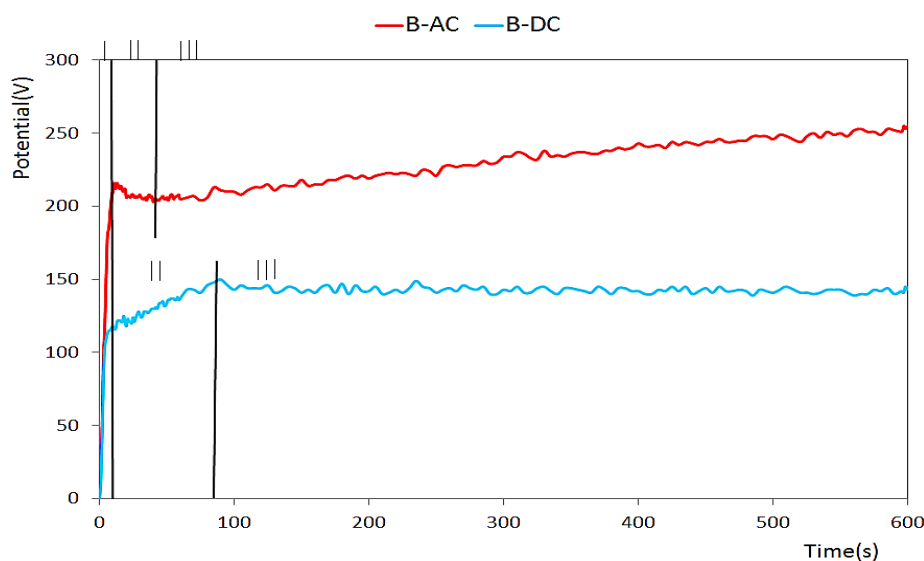
با توجه به اینکه در طول فرایند دانسیته جریان ثابت است در ابتدا به دلیل آزاد شدن شدید گاز اکسیژن اطراف آند، مقاومت سیستم زیاد می شود که افزایش ولتاژ را در پی دارد. این افزایش ولتاژ و زمان برای نمونه های B-AC و B-DC به ترتیب تا 216 V در 13 s و 110 V در 5 s می باشد همچنین متوسط نرخ افزایش ولتاژ برای نمونه های یاد شده در این منطقه به ترتیب 17 V/s و 22 V/s است. در فرایند DC نمونه B-DC به دلیل نداشتن سیکل کاری و فرکانس یک شرایط منحصر به فردی ایجاد می نماید به طوری که ولتاژ به صورت آنی در محدوده زمان کمتری نسبت به نمونه B-AC افزایش می یابد، دلیل این امر به احتمال قوی استفاده از جریان مستقیم (نداشتن پالس) و رسیدن این جریان به محدوده شکست است.

مورفولوژی در بزرگنمایی بالا از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل Mira 3 TESCAN- XMU با بزرگنمایی تا بیش از $70000\times$ برابر استفاده گردید. از دستگاه زبری سنج سوزنی Mahr مدل M303 جهت بررسی ناهمواری و خشن بودن سطح استفاده شد. طول مسیر آنالیز $5/6\text{ mm}$ بوده که $1/6\text{ mm}$ آن به عنوان خطای تست در نظر گرفته می شود. ارزیابی رفتار خوردگی نمونه ها با تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول کلرید سدیم (0.99% قطران شیمی) $3/5\%$ در دمای محیط انجام شد. نمونه ها در این آزمایش بوسیله دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل PARSTAT 2273 ارزیابی گردید. نمونه های مورد آزمایش قبل از انجام تست جهت پایداری پتانسیل درون محلول مذکور به مدت 30 دقیقه قرار داده شدند. از الکتروود مرجع کالومل اشباع، الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود کاری به عنوان مجموعه سل الکتروشیمیایی استفاده گردید. آزمون پلاریزاسیون با نرخ روبش 1 میلی ولت بر ثانیه در محدوده $0/25 - 2$ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نمودار ولتاژ-زمان

شکل ۱ نمودار ولتاژ- زمان نمونه های پوشش داده شده با فرایند PEO را نشان می دهد این نمودار شامل سه منطقه است که تحلیل آن در ادامه ارائه شده است.



شکل ۱- نمودار ولتاژ-زمان نمونه های پوشش داده شده با فرایند PEO.

جدول ۳- اطلاعات تکمیلی نمودار V-t.

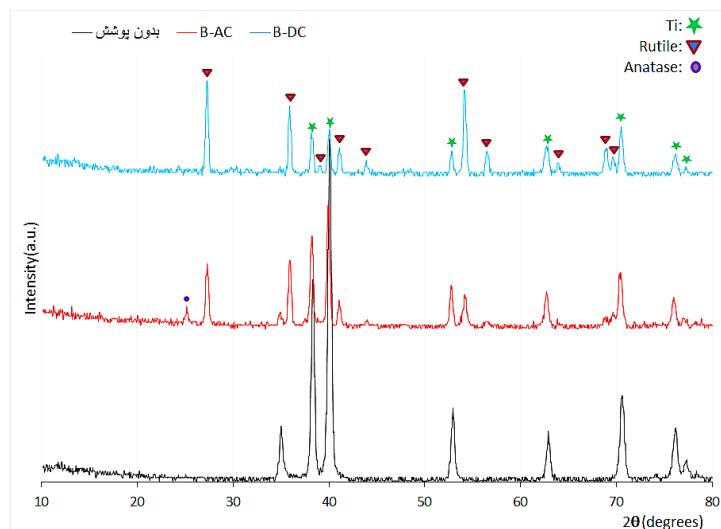
ولتاژ نهایی فرایند (V)	زمان جرقه زنی (s)	ولتاژ جرقه زنی (V)	نمونه
۲۵۵	۱۵	۲۱۲	B-AC
۱۴۵	۵	۱۱۰	B-DC

منطقه سه نمودار V-t که در زمان حدود ۵۰ ثانیه برای نمونه AC آغاز می شود، ولتاژ با شیب خیلی کمی افزایش می یابد یعنی ولتاژ و مقاومت تقریباً ثابت می شوند، این در حالی است که نمونه B-DC که تحت شرایط DC پوشش دهی شده در این مرحله دارای شیب ثابت همراه با نوسانات ولتاژ است و از جرقه های بسیار بزرگ تر با توزیع غیریکنواخت تری نسبت به نمونه B-AC برخوردار است.

۳-۲- بررسی فازی

الگو پراش اشعه X نمونه های پوشش داده شده در شکل ۲ مشخص است، برای نمونه B-AC پیک های قابل ملاحظه مربوط به تیتانیوم و اکسید تیتانیوم بلوری همراه با دو پلی-مورف مختلف آاناتاز و روتیل می باشد، با این وجود نمونه B-DC فاقد فاز آاناتاز است. احتمالاً دلیل فاز یک دست به وجود آمده روتیل، شرایط ترمودینامیکی به وجود آمده در طی فرایند است؛ به عبارت بهتر افزایش دمای سطح نمونه در فرایند PEO بخاطر داشتن قوس های شدید در عملیات DC سبب شده که تمامی فازهای آاناتاز احتمالی به وجود آمده به روتیل تبدیل شوند این بدین معناست که میانگین دمای موضعی سطح بالای 400°C است [۳] و مکانیزم تشکیل لایه اکسیدی، اکسیداسیون حرارتی بوده است [۲].

منطقه دو نمودار V-t از قوانین الکترولیز فارادی پیروی می کند و برای نمونه B-AC کاهش ۶ درصدی ولتاژ را به دنبال دارد. در این ناحیه ولتاژ با شیب کم کاهش می یابد که نشان دهنده شکست فیلم محافظ در منطقه یک است؛ این کاهش برای نمونه مذکور از ۲۱۶ V به ۲۰۳ V طی مدت زمان ۱۳ s تا حدود ۵۰ s رخ می دهد. همان طور که در شکل ۱ و داده های جدول ۳ قابل ملاحظه است فرایند در حالت DC با شرایط AC متفاوت است به طوری که در منطقه دو برای فرایند DC در ابتدا شاهد شکست دی الکتریک و در انتها با ولتاژ بحرانی به پایان می رسد. صرفاً نرخ افزایش ولتاژ در این منطقه برای نمونه B-DC است چرا که برای نمونه AC شاهد کاهش ولتاژ هستیم. شیب افزایش ولتاژ برای فرایند DC حدود ۲۷ درصد می باشد که نسبت به مرحله اول دارای شیب ملایمی است، این افزایش ولتاژ از ۱۰۹ V تا ۱۵۰ V طی مدت ۸۵ s رخ داده است. به عبارت دیگر، در طول این بخش ولتاژ با سرعت کمتری افزایش می یابد. آزاد شدن اکسیژن کم بوده و فعالیت نشر صوتی تا قبل از رسیدن به ولتاژ شکست، تا حدودی متوقف می شود. این مرحله به عنوان کاهش سرعت رشد اکسید به واسطه تشکیل تخلخل ها در نظر گرفته می شود.

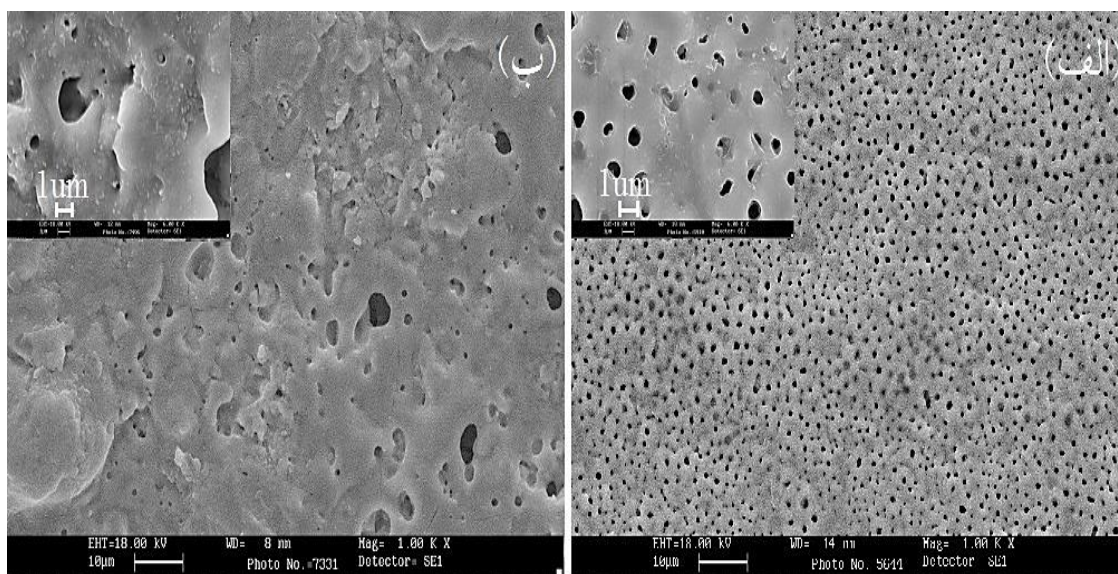


شکل ۲- الگو پراش پرتو ایکس برای نمونه بدون پوشش و پوشش داده شده تحت شرایط جریان اعمالی متفاوت.

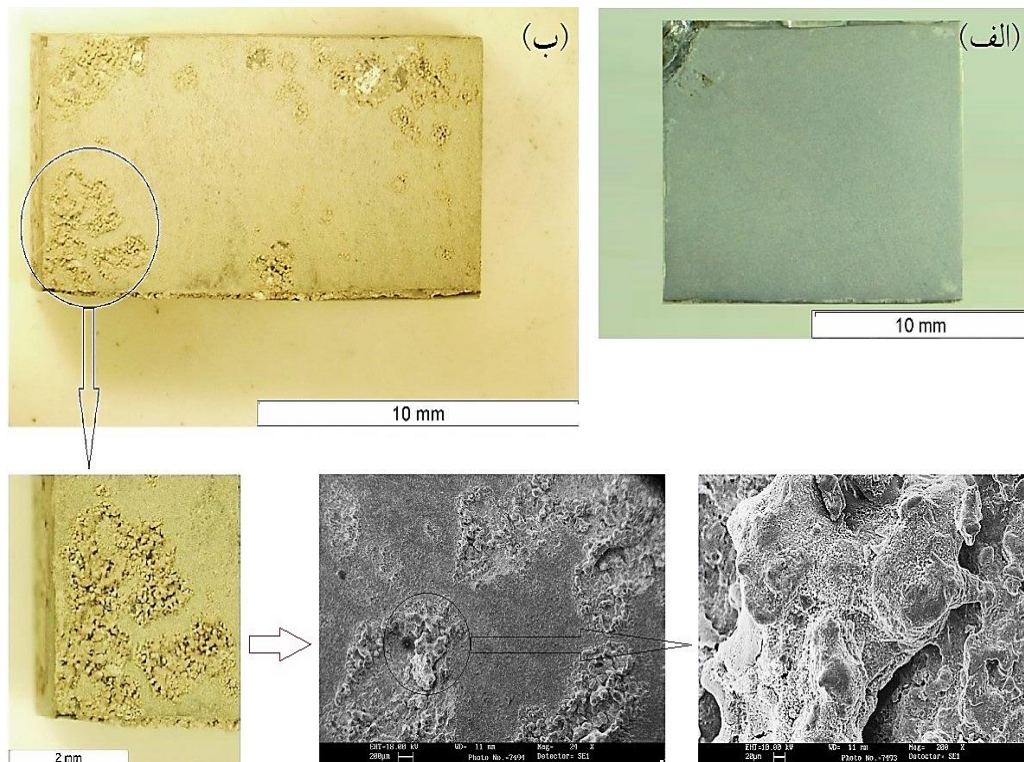
۳-۳- بررسی مورفولوژی و ساختار

مطابق شکل ۳، پوشش‌ها دارای ساختار متخلخل (قطع هر جرقه بر روی سطح حفره‌ای به جا می‌گذارد) هستند و با تغییر نوع جریان اعمالی ساختار آن‌ها تغییر کرده است به طوری که ساختار پوشش تحت شرایط جریان پالسی تک‌قطبی (AC) دارای ساختار پنکیکی است اما ساختار پوشش حاصل از جریان مستقیم (DC)، ساختار آشفشانی دارد. همانطور که در شکل ۳ قابل ملاحظه است سطوح خارجی پوشش نمونه B-AC ظاهری مشخص دارند یعنی سطح پوشش شامل تعداد زیادی تخلخل با اندازه‌های مختلف می‌باشد. بعضی از تخلخل‌ها بزرگتر، توسط نواحی شبه دایره‌ای نسبتاً هموار از پوششی که تحت انجماد مجدد قرار گرفته، احاطه گردیده است (غالباً در منابع [۲۴]، این تخلخل‌ها را چاله یا کانال جرقه می‌نامند و پذیرفته شده است که در اثر شکست پلاسما ایجاد می‌شوند). در تصویر SEM از نمونه

B-DC، وجود کانال‌های تخلیه که به صورت لکه‌های دایره‌ای تاریک در تمام سطح توزیع شده‌اند را به وضوح نشان می‌دهد. دلیل ایجاد ساختار آشفشانی در این نمونه را این گونه می‌توان بیان نمود، محصولات اکسیدی تحت خنک شدن سریع الکترولیت مجاور منجمد می‌شوند و ضخامت پوشش در ناحیه موضعی نزدیک به کانال‌های تخلیه افزایش می‌یابد. وقتی کانال‌های تخلیه خنک می‌شوند، محصولات واکنش در دیواره‌های کانال نزدیک به کانال‌های تخلیه رسوب می‌کنند. در نهایت، گازهای تولید شده تحریک می‌شوند تا پس از آن به سمت بیرون از کانال‌های تخلیه فرار کنند و به این ترتیب، حفره‌های بسته شبیه به کوه آتشفشان تولید می‌شوند [۲۵]. البته شایان به ذکر است که مشاهدات چشمی (شکل ۴) صورت گرفته نشان می‌دهد که پوشش تولید شده تحت شرایط DC دارای برجستگی‌های موضعی است که تعداد این برجستگی‌ها کم و اندازه آن‌ها بزرگ است.



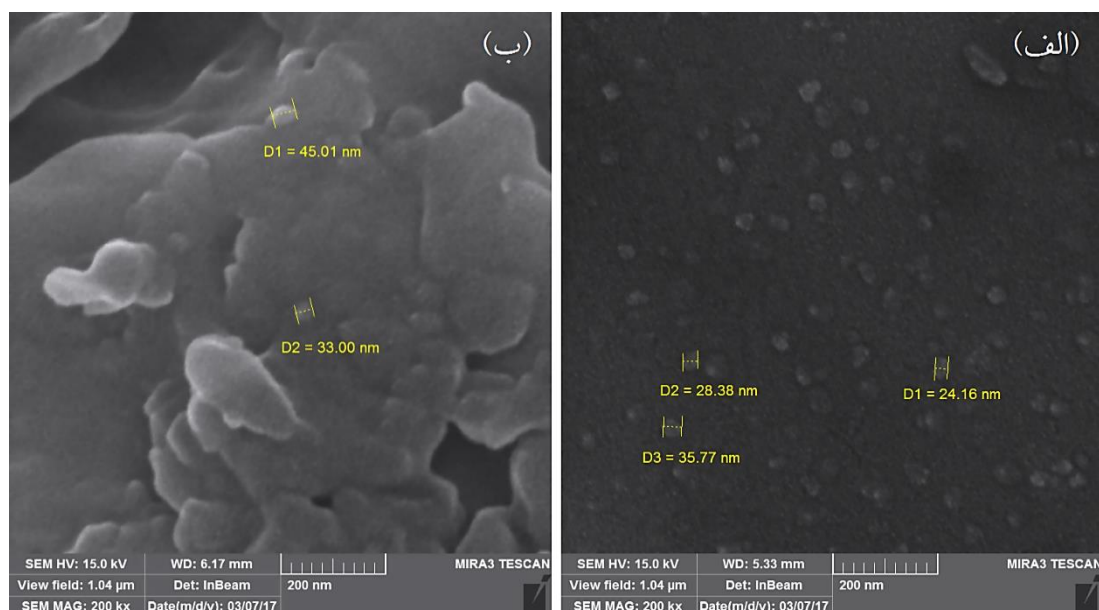
شکل ۳- تصاویر SEM حاصل از پوشش تحت شرایط: (الف) ۱۰۰۰ Hz-10% AC و (ب) DC.



شکل ۴- تصاویر ماکروسکوپی و میکروسکوپی از سطح نمونه‌های: (الف) B-AC و (ب) B-DC.

است بنابراین محصولات جرقه بسیار کوچک می‌شود [۲۴]. تصاویر FE-SEM در شکل ۵ میانگین اندازه بلورک را برای نمونه‌های پوشش داده شده به ترتیب ۲۹ و ۴۹ نانومتر مشخص نموده است. نانوبلورهای تشکیل شده در حالت جریان AC همگی به صورت کروی شکل هستند در صورتی که بلورک‌های ایجاد شده تحت حالت جریان DC کشیده و تیغه‌ای شکل می‌باشند. لایه دی‌الکتریکی که توسط تخلیه‌ها در طول فرایند تشکیل شده‌اند در عملیات DC پایدار می‌ماند این در حالیست که در فرایند AC وجود پالس باعث تخریب این لایه می‌شود (همین عامل رشد ناکافی دانه‌ها است). در مورد نمونه B-DC می‌توان گفت که چون بستر به صورت مداوم در معرض تخلیه می‌باشد دانه‌ها رشد کرده و سبب درشت شدن آن‌ها و نیز بلورها می‌شود.

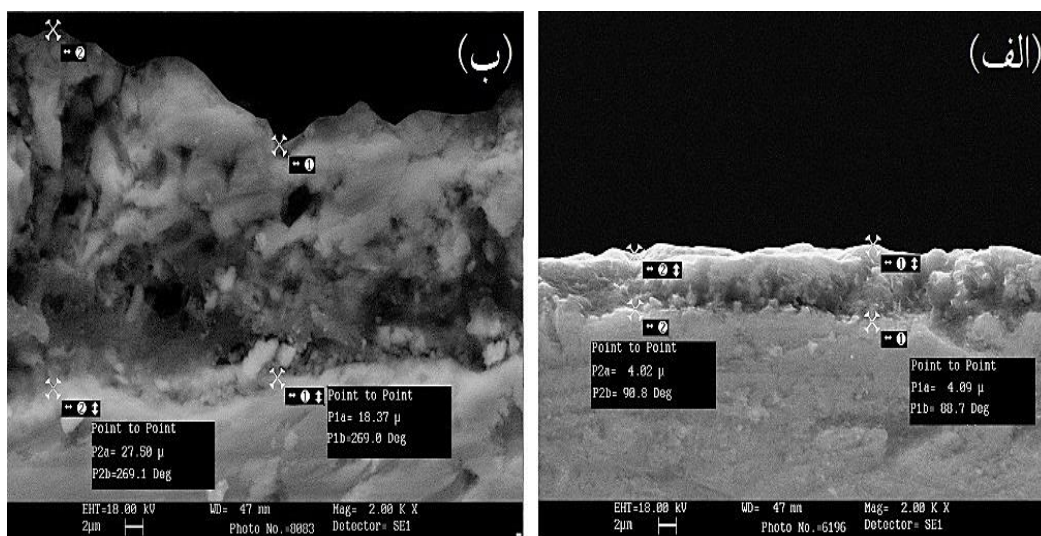
با توجه به شکل ۴-ب، سطح پوشش در شرایط جریان مستقیم شامل مقدار زیادی از محصولات جرقه پلاسما بوده که به صورت دهانه‌های آتشفشانی ظاهر شده‌اند. وقتی که یک جرقه پلاسما ظاهر می‌شود واکنش‌های شیمیایی حرارتی، پلاسمایی و الکتروشیمیایی بین زمینه تیتانیومی با اکسیژن و سایر یون‌های موجود در الکترولیت رخ می‌دهد. با اینکه ماهیت این واکنش‌ها پیچیده است، اما محصولات تیتانیا در کانال‌های جرقه تشکیل شده است به عبارت بهتر دما و فشار بالای جرقه‌ها، این محصولات از طریق دیواره کانال‌ها وارد پوشش شده و سپس در کاناها و روی سطح پوشش، رسوب می‌کنند. در فرایند PEO با جریان پالسی تک‌قطبی، جریان در کل کانال گسسته بوده و طول عمر جرقه‌ها کوتاه‌تر



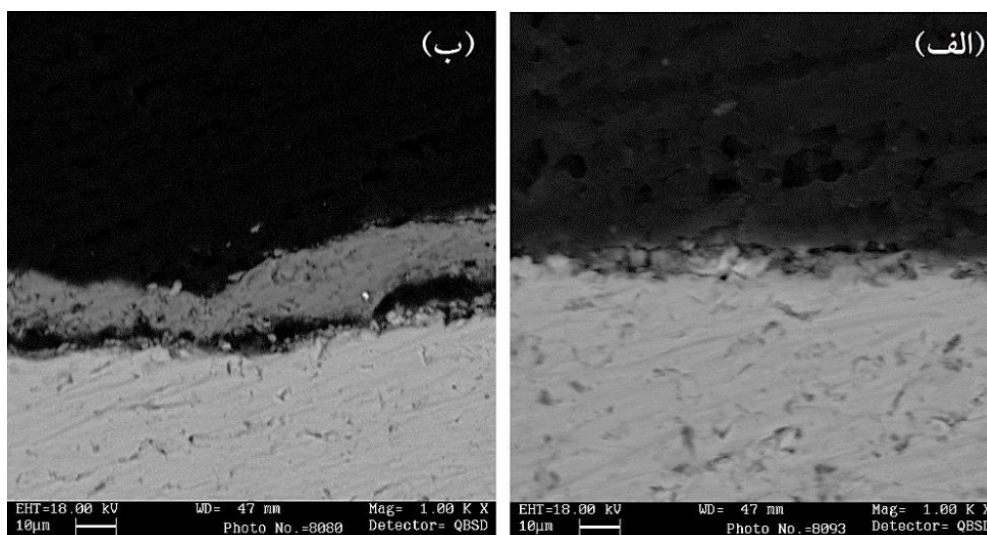
شکل ۵- تصویر FE-SEM از مورفولوژی و ساختار سطحی پوشش: (الف) B-AC، (ب) B-DC.

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترون ثانویه از مقاطع پوشش های TiO_2 را تحت شرایط مختلف نشان می دهد. همانگونه که در تصویر فوق قابل ملاحظه است نمونه های B-AC و B-DC به ترتیب دارای ضخامت هایی حدود $4 \mu m$ و $23 \mu m$ هستند. به عبارت دیگر نرخ رشد پوشش در این نمونه ها به ترتیب حدود 400 و 2300 نانومتر بر دقیقه می باشد. همان طور که در شکل فوق قابل ملاحظه است پوشش حاصل از فرایند AC دارای تراکم و فشردگی بهتری در فصل مشترک فلز / فیلم نسبت به فرایند DC است. در مورد تفاوت نمونه های پوشش داده شده با جریان AC با نمونه B-DC می توان گفت که در نمونه B-DC حفرات و ناپیوستگی های زیادی وجود دارد که احتمالاً بخاطر عملیات پوشش دهی و نحوه جرقه زنی بوجود آمده اند.

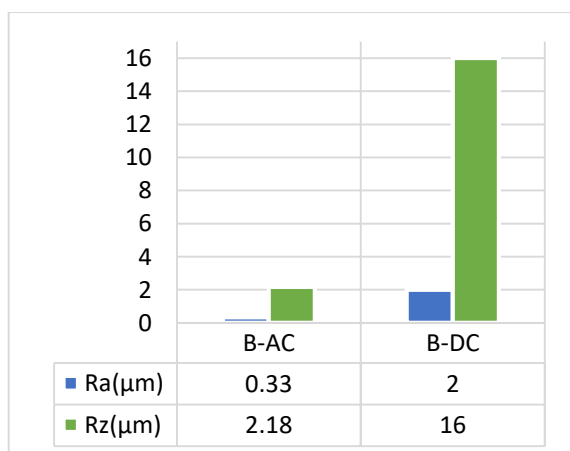
شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را تحت حالت الکترون برگشتی را برای دو نمونه B-AC و B-DC نشان می دهد. همان طور که در شکل ملاحظه می شود پوشش حاصل از فرایند پوشش دهی تحت حالت AC دارای پیوستگی بسیار خوبی با زیر لایه نسبت به حالت DC است. این موضوع را از این جهت می توان اینگونه تشریح کرد؛ پوشش های تشکیل شده توسط فرایند اکسیداسیون الکتrolیتی پلاسمایی با جریان پالسی تک قطبی، چسبندگی زیادی به زمینه دارند اما در پوشش های اعمالی توسط فرایند اکسیداسیون الکتrolیتی پلاسمایی با جریان مستقیم، حفرات و بعضاً ترک های زیادی دیده می شود که این ترک ها و حفرات در فصل مشترک پوشش / زمینه متمرکز شده اند که در اینجا وجود حفرات منجر به جدایش پوشش از زمینه شده است.



شکل ۶- تصاویر سطح مقطع الکترون ثانویه نمونه‌های پوشش داده شده: (الف) B-AC، (ب) B-DC.



شکل ۷- تصاویر سطح مقطع الکترون برگشتی نمونه‌های پوشش داده شده: (الف) B-AC و (ب) B-DC.



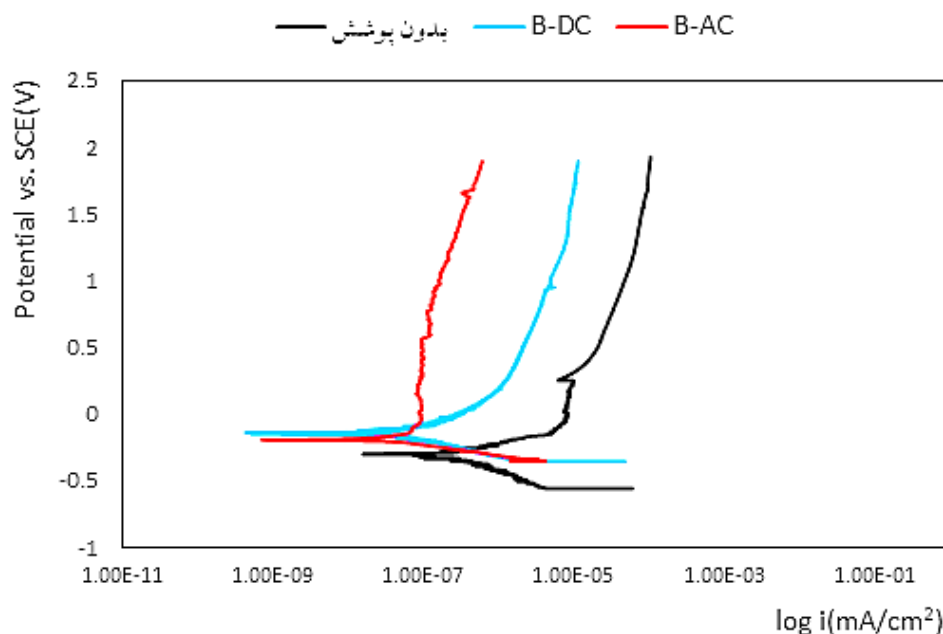
شکل ۸- نمودار زبری سطح نمونه‌های پوشش داده شده.

همان طور که در شکل ۸ قابل ملاحظه است بیشترین زبری سطح مربوط به نمونه B-DC می‌باشد که تحت شرایط DC پوشش داده شده است. در شکل ۴ زبری این نمونه کاملاً مشهود است همچنین تصاویر SEM نیز گواه ناهمواری سطح این نمونه می‌باشد. زبری سطح مربوط به نمونه B-AC کمتر از نمونه B-DC است؛ دلیل تغییرات نمونه‌های AC و DC را می‌توان اینگونه تحلیل نمود: زبری سطح پوشش ایجاد شده توسط PEO، وابستگی زیادی به زبری سطح زمینه و ریز ساختار سطحی و شکل پوشش (در اثر سر ریز ماده مذاب در طول فرایند تشکیل می‌شود) دارد، اگر زبری سطح زمینه ثابت باشد، زبری سطح پوشش به ریز ساختار و شکل سطح بستگی دارد [۲۴].

۴- بررسی رفتار خوردگی

را نشان می‌دهد. پارامترهای سینتیکی بدست آمده از منحنی پلاریزاسیون نیز در جدول ۴ ذکر گردیده است.

شکل ۹ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای تیتانیوم بدون پوشش و پوشش‌های اکسید تیتانیوم



شکل ۹- نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های پوشش داده شده تحت شرایط: (B-AC) ۱۰-۱۰۰۰٪ و (B-DC) DC.

جدول ۴- نتایج نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های پوشش داده تحت شرایط متفاوت.

نمونه	β_c (mV/decade)	β_a (mV/decade)	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	$I_{passivation}$ ($\mu A/cm^2$)	R_p ($K\Omega \cdot cm^2$)	V_{corr} ($\mu m/year$)
بدون پوشش	-۱۳۰	۲۰۳	-۳۰۰	۰/۲۴۲	۷۲/۶۳	۱۰۱	۸۳/۲
B-AC	-۷۳	۶۳	-۱۷۷	۰/۰۱۵	۰/۰۴	۶۸۰	۵/۳
B-DC	-۱۲۲	۱۵۹	-۱۴۴	۰/۰۵۵	۱/۸	۴۲۰	۱۸/۹

E_{corr} و I_{corr} در جدول فوق نشان دهنده تمایل ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش‌های خوردگی هستند. از آنجایی که پارامتر مورد بررسی تغییر نوع جریان اعمالی است لذا تراکم و فشردگی، تخلخل-های پوشش و ضخامت کنترل کننده رفتار خوردگی هستند. پتانسیل نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش مثبت شده است. این افزایش پتانسیل نسبت به حالت بدون پوشش به معنای پایداری شیمیایی بیشتر و تمایل به خوردگی کمتر می‌باشد. دانسیته جریان خوردگی نمونه B-AC و B-DC به ترتیب ۱۶ و ۴ برابر کمتر از نمونه بدون پوشش گردیده است.

بررسی شیب‌های آندی و کاتدی نشان می‌دهد که در شاخه کاتدی تغییرات به صورت یکنواخت رخ داده در عوض شاخه آندی دارای تغییرات زیاد برای نمونه‌های پوشش داده شده است. تغییرات شاخه آندی برای نمونه B-DC نشان می‌دهد که در پتانسیل حدود ۰/۵ ولت شاخه آندی با شیب بیشتری افزایش پتانسیل را ادامه می‌دهد این امر احتمالاً بخاطر نفوذ یون‌های خورنده به درون تخلخل‌های راه در رو به فصل مشترک پوشش- زیر لایه رخ داده است که سبب گردیده دانسیته جریان خوردگی بیشتر شود و شاخه آندی با سرعت بیشتری به سمت راست منتقل شود. در مورد نمونه B-DC می‌توان گفت، تنها عاملی که باعث رقابت این نمونه با نمونه B-AC می‌شود ضخامت زیاد آن می‌باشد که سرعت و روند خوردگی را کند می‌نماید.

به ترتیب ۷ و ۴ برابر افزایش پیدا کرده است. با بررسی سرعت خوردگی یکنواخت نمونه‌ها متوجه می‌شویم که سرعت خوردگی مربوط به نمونه B-AC برابر $5/3 \mu\text{m/year}$ و سرعت مربوط به نمونه B-DC برابر $18/9 \mu\text{m/year}$ می‌باشد که مشخص می‌نماید سرعت خوردگی نمونه AC حدود ۴ برابر کمتر از نمونه DC و ۱۶ برابر کمتر از نمونه بدون پوشش است. در رابطه زیر $M.V$ جرم مولکولی ماده خورده شده، n تعداد بار انتقال یافته در حین فرآیند، d دانسیته فلز خورده شده و I_{corr} دانسیته جریان خوردگی می‌باشد.

$$V_{corr} = \frac{0.012 \times I_{corr} \times (M.W)}{n \times d} \quad (3)$$

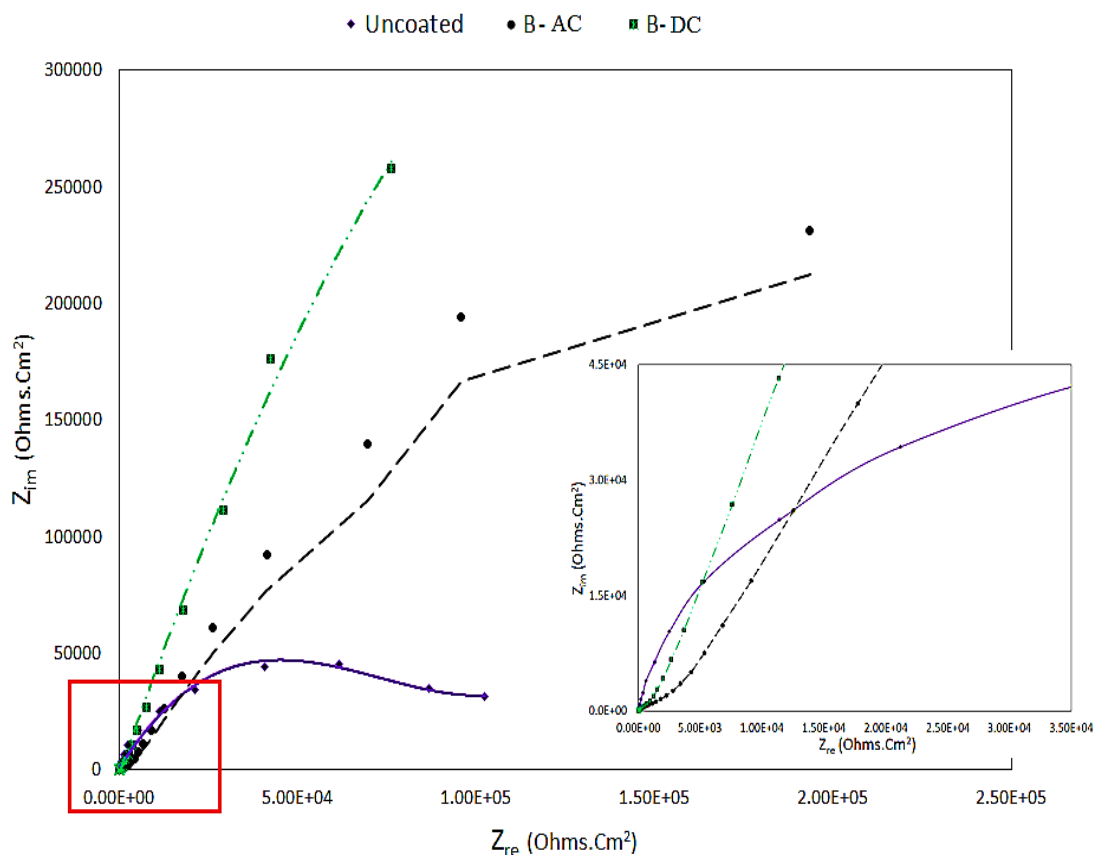
شکل ۱۰ و ۱۱ به ترتیب منحنی‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نایکوئیست و بُد را را نشان می‌دهند. پارامترهای استخراج شده از منحنی‌ها نیز در جدول ۵ برای نمونه‌های پوشش داده شده و بدون پوشش ذکر گردیده است.

دانسیته ناحیه پسیو نمونه B-AC در بهترین حالت نسبت به دیگر نمونه‌ها قرار دارد. ساختار متراکم و یکدست نمونه B-AC باعث شده که شاخه آندی این نمونه در ایده‌آل‌ترین حالت شرایط دستگامی پوشش‌دهی قرار گیرد به عبارت دیگر وجود کم تخلخل‌های راه در رو به زیر لایه سبب گردیده است که یون‌های خورنده کلر اثر تخریبی کمی بر روی پوشش ایجاد نمایند.

به کمک برون یابی تافل خطوط کاتد و آند مقادیر شیب آندی و کاتدی محاسبه شد و با قرار دادن آن‌ها در رابطه استرن-گری مقاومت پلاریزاسیون (R_p) بدست آمد [۲۵].

$$R_p = \frac{\beta_c \times \beta_a}{2.303 \times (\beta_c + \beta_a) \times I_{corr}} \quad (2)$$

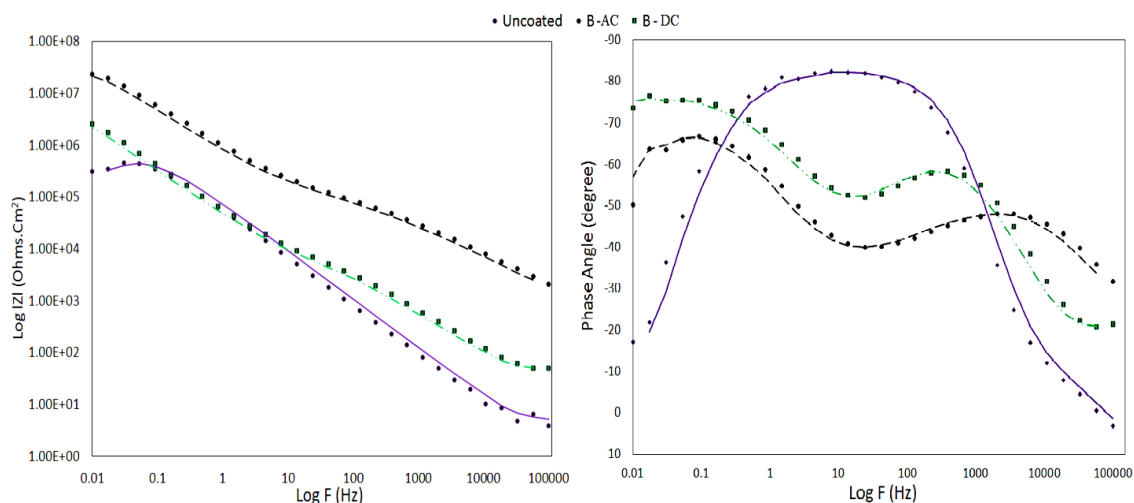
با محاسبه مقاومت پلاریزاسیون مشخص شد که مقاومت نمونه‌های پوشش داده شده در الکترولیت B-AC و B-DC



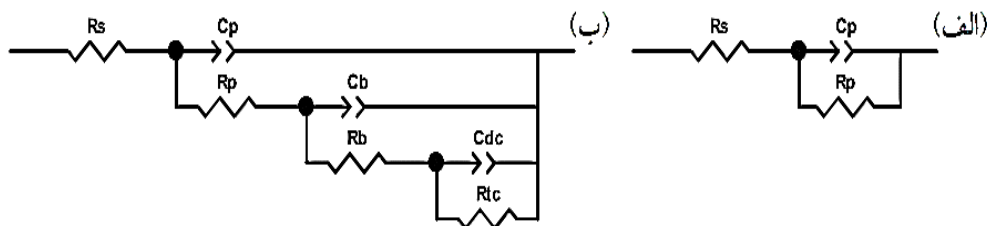
شکل ۱۰- نمودار نایکوئیست نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده تحت شرایط: (B-AC) ۱۰۰۰-۱۰٪ و (B-DC) DC.

جدول ۵- نتایج نمودار طیف نگاری امپدانس نمونه های بدون پوشش و پوشش داده تحت شرایط متفاوت.

نمونه	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_p-T ($\mu A/cm^2$)	C_p-P	R_p ($\Omega.cm^2$)	C_b-T ($\mu A/cm^2$)	C_b-P	R_b ($\Omega.cm^2$)	$C_{dc}-T$ ($\mu A/cm^2$)	$C_{dc}-P$	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
بدون پوشش	۶/۴۶	۰/۳۳	۰/۹۱	$1/0.8 \times 10^5$	-	-	-	-	-	-
B-AC	۳۰/۰۲	۱۳/۷۹	۰/۴۳	۷۴۴۸	۱/۰۶	۰/۷۵	۴۳۶۷۰	۰/۱۳	۰/۸۸	$2/87 \times 10^7$
B-DC	۱۰/۶	۳۳/۵۵	۰/۳	۶۲۱۱	۱/۸۲	۰/۶۲	۲۱۱۹۰	۰/۶۶	۰/۷۳	$4/55 \times 10^6$



شکل ۱۱- نمودارهای فاز و بُد نمونه های بدون پوشش و پوشش داده شده تحت شرایط: (B-AC) ۱۰-۱۰۰۰ Hz و (B-DC) DC.



شکل ۱۲- مدار معادل پیشنهادی نمونه های: (الف) بدون پوشش و (ب) پوشش داده شده.

می شوند. بدین ترتیب هر سه حلقه خازنی از فیلم های آندی بدست آمده تغییراتی در فرکانس ها را نشان می دهد که حاکی از خصوصیات دی الکتریکی پوشش ها است. شکل ۱۲ مدار معادل مربوط به بهترین انطباق بر داده های تجربی آزمون EIS می باشد. در این مدار معادل R_s به معنی مقاومت محلول بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، R_p و C_p به ترتیب مقاومت خوردگی و ظرفیت خازنی لایه متخلخل خارجی برای نمونه پوشش دار و لایه روئین برای نمونه بدون پوشش، R_b و C_b مقاومت خوردگی و ظرفیت خازنی لایه متراکم داخلی و R_{tc} و C_{dc} نیز به ترتیب مقاومت انتقال بار و ظرفیت خازنی لایه دوگانه هستند. به منظور همساز شدن بهتر و در نظر گرفته

در نمودار بُد سه ثابت زمانی مشاهده می شود که مربوط به تشکیل یک پوشش دوبلکس (یک لایه متراکم داخلی و یک لایه متخلخل خارجی) و مقاومت انتقال بار در فصل مشترک بین پوشش و زیرلایه است. بر اساس خروجی های بدست آمده ثابت زمانی که در فرکانس های بالا پدیدار شده است مربوط به لایه متخلخل می باشد و ثابت زمانی در فرکانس پایین به لایه متراکم داخلی و فصل مشترک پوشش / زیرلایه مربوط می شود به طوری که در نمودار نایکوئیست حلقه اول مربوط به لایه خارجی و قوس دوم و سوم به ترتیب مربوط به لایه متراکم داخلی و دوگانه الکتریکی است؛ بنابراین به صورت یک تا سه حلقه خازنی در نمودار نایکوئیست ظاهر

شدن فاکتور زبری سطح، در مدار الکتریکی به جای عنصر خازنی مطلق از عنصر فاز ثابت (CPE) استفاده شده است که رابطه آن به صورت ذیل تعریف می شود [۲۵].

$$Z_{CPE} = 1/(Y_0 j\omega)^n \quad (۴)$$

در رابطه فوق Z_{CPE} امپدانس المان فاز ثابت، Y_0 ادمیتانس (برعکس امپدانس)، ω فرکانس زاویه ای (۱ rad/s) موج سینوسی است که برابر $\omega = 2\pi f$ فرکانس بر حسب هرتز، j عبارت موهومی ($\sqrt{-1}$) و n مقدار عددی بین صفر و یک است (مقدار صفر آن مقاومت ایده آل و مقدار یک آن خازن ایده آل را تداعی می کند).

با توجه به نمودار تغییرات فاز بر حسب فرکانس هر چقدر که نقطه ماکزیمم این نمودار به سمت راست میل پیدا کند بیانگر بالاتر بودن خواص حفاظتی پوشش در برابر خوردگی است و پهن تر بودن قله این منحنی ها بیانگر چسبندگی مطلوب تر پوشش بر زیر لایه تیتانیومی می باشد. در نمودار امپدانس بر حسب فرکانس، سمت راست نمودار (امپدانس در بیشترین فرکانس) بیانگر مقاومت محلول R_s است. به دلیل اینکه اگر فرکانس سینوسی وارد شده به مدار بسیار زیاد باشد، عملاً خان (عنصر فاز ثابت) به سرعت پر شده و مانند یک اتصال کوتاه عمل می کند. بنابراین جریان به طور کامل از شاخه مربوط به خازن عبور کرده و اصلاً مقاومت انتقال شارژ را در برابر خود نمی بیند؛ لذا تنها مقاومتی که در برابر عبور جریان است مقاومت محلول است. سمت چپ نمودار (امپدانس در کمترین فرکانس) بیانگر مجموع مقاومت ها است که عملاً به دلیل اینکه مقاومت محلول در برابر مقاومت لایه اکسیدی سطح و مقاومت انتقال بار خوردگی قابل اغماض است این مقدار را می توان به مقاومت کل سیستم نسبت داد. به دلیل اینکه اگر در مدار الکتروشیمیایی فرض کنیم فرکانس آنقدر کم باشد که عملاً بتوان جریان را DC فرض کرد (سینوسی نباشد) در این صورت در همان میکرو ثانیه ابتدایی خازن پر شده و دیگر اجازه عبور جریان از شاخه خود را نمی دهد پس

جریان از مقاومت ها (به صورت سری) عبور کرده مجموع چهار مقاومت را در برابر خود می بیند. پس هر چقدر سمت چپ نمودار بالاتر باشد بیانگر مقاومت بیشتر است [۲۸-۲۶]. برای توجیه مقدار پایین ظرفیت خازنی در افزایش مقاومت به خوردگی می توان گفت که هر چه مقدار ظرفیت خازن کمتر باشد، با مصرف جریان کمتر شارژ شده و از مدار خارج می شود و با خارج شدن خازن از مدار دیگر جریان برقرار نیست؛ زیرا با شارژ شدن خازن، جریان از آن عبور نمی کند و مدار قطع می شود. لایه اکسیدی متراکم با تخلخل های راه در رو کمتر بر روی سطح تیتانیوم نیز چنین حالتی دارد و مانند یک خازن پس از شارژ شدن کامل، با خارج شدن از مدار، مدار الکتریکی را قطع کرده و در نتیجه، نرخ خوردگی تیتانیوم را کاهش می دهد. با مشاهده نمودارهای EIS و داده های به دست آمده، می توان نتیجه گرفت که مقاومت به خوردگی نمونه های پوشش داده شده به روش PEO بهتر از نمونه بدون پوشش می باشد. این نتایج تأیید کننده نتایج آزمون پلاریزاسیون می باشند.

با توجه به جدول ۵، پوشش های اکسیدی نسبت به زیر لایه دارای مقاومت بالاتری هستند همچنین نمونه پوشش داده شده با فرایند AC از مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به پوشش DC برخوردار است. به عبارت بهتر حلقه اول نمودار نایکوئیست (لایه متخلخل خارجی) نمونه B-AC بزرگتر از نمونه B-DC می باشد که تأیید کننده مقاومت به خوردگی بیشتر، کوچکتر بودن قطر حفرات ناشی از فرایند پوشش و نفوذ کمتر یون خورنده به درون پوشش می باشد. با توجه به تراکم و چسبندگی نمونه پوشش داده شده با فرایند AC این نتیجه کلی حاصل می شود که مقاومت خوردگی این نمونه حدود ۶ برابر بیشتر از نمونه پوشش داده شده با منبع DC می باشد. درست است که ضخامت پوشش یک عامل کلیدی در مقاومت به خوردگی است اما وجود حفرات راه در رو و عدم چسبندگی پوشش به سطح سبب کاهش چشمگیر مقاومت به خوردگی پوشش می شود، به عبارت دیگر یون های خورنده مانند کلر به راحتی درون تخلخل ها و میکرو ترک ها نفوذ کرده و باعث انحلال بیشتر زیر لایه می گردد.

نتیجه گیری

- پوشش TiO_2 به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما تحت شرایط مختلف جریان اعمالی بر روی سطح تیتانیوم در دانسیته جریان ثابت 825 mA/cm^2 سنتز گردید که نتایج آن به شرح ذیل می باشد:
- بررسی نمودار ولتاژ- زمان مشخص کرد که نمودار از سه منطقه تشکیل شده است که برای جریان AC ولتاژ نهایی 255 V و برای جریان DC ولتاژ نهایی 145 V ثبت گردید.
 - الگو XRD نمونه ها نشان داد که پوشش بدست آمده در الکترولیت سدیم کربنات دارای فاز اکسید تیتانیوم متشکل از آنتائز و روتیل برای نمونه AC و فاز روتیل برای نمونه DC بوده است و مشخص شد که وجود جرقه ها سبب ایجاد شرایط ترمودینامیکی مناسب برای تشکیل اکسید تیتانیوم پایدار روتیل شده است.
 - بررسی مورفولوژی و ساختار سطحی پوشش نشان داد که پوشش حاصل از جریان AC و DC به ترتیب دارای ساختار پنکیکی و آشفشانی است؛ بررسی تصاویر FE-SEM هم اندازه بلورک های بوجود آمده را به ترتیب برای نمونه های AC و DC، 29 و 49 نانومتر تخمین زد.
 - رفتار خوردگی نشان داد که ایجاد پوشش TiO_2 سبب کاهش دانسیته جریان خوردگی و افزایش مقاومت به خوردگی پوشش می شود. همچنین مقایسه پوشش حاصله از جریان AC رفتاری بهتر از پوشش ایجاد شده از جریان DC دارد به طوری که این روال سبب کاهش 16 و 4 برابری سرعت خوردگی برای نمونه های AC و DC نسبت به نمونه بدون پوشش شده است. بررسی نمودارهای EIS در راستای تایید نمودارهای پلاریزاسیون نیز مشخص نمود که مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده با منبع AC در حدود 6 برابر بیشتر از نمونه DC است که دلیل آن چسبندگی پوشش به زیر لایه، تراکم و وجود تخلخل های راه در رو کمتر و نیز کوچک بودن قطر حفرات سطحی اعلام گردیده است.

مراجع

- [1] W. Zhang, Z. Zhu, and C. Y. Cheng, "A literature Review of Titanium Metallurgical Processes", Hydrometallurgy, vol. 108, 2011, pp. 177-188.
- [۲] ح. نیازی، ف. گلستانی فرد، م. شاهمیری، "افزایش مقاومت به خوردگی موضعی تیتانیوم خالص تجاری در محیط اسید سولفوریک با استفاده از روش اکسیداسیون پلاسما الکترولیتی"، مجله مواد نوین، جلد ۶، شماره ۲، زمستان ۱۳۹۴.
- [۳] د. قاسمی، م. احتشام زاده، م. علیزاده، "بررسی ساختار و مورفولوژی پوشش روتایل تولید شده بر سطح تیتانیوم به روش پلاسما الکترولیتی تخلیه تابناک و تاثیر ولتاژ تخلیه و زمان بر پوشش تولید شده" پنجمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و جامعه علمی ریخته گری ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۹۰.
- [4] B. Shayegh Boroujeny, "Design and Investigation of TiO_2 - SiO_2 Thin Films on AISI 316L Stainless Steel for Tribological Properties and Corrosion Protection", Journal of Advanced Materials and Processing, Vol 3, 2015, pp 13-24.
- [5] S. Naghibi, S. Vahed, O. Torabi, "Evaluation of Photocatalytic Activity of Fe Doped TiO_2 Thin Film Prepared by Sol-Gel Hot Dip-Coating", Journal of Advanced Materials and Processing, Vol 2, 2014, pp 55-664.
- [6] M. H. Hong, D. H. Lee, K. M. Kim, Y. K. Lee, " Study on bioactivity and bonding strength between Ti alloy substrate and TiO_2 film by micro-arc oxidation ", Thin Solid Films, No.519, 2011, pp.7065-7070.
- [7] X. Cui, H.-M. Kim, M. Kawashita, L. Wang, T. Xiong, T. Kokubo, T. Nakamura, "Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation", dental materials, Vol 25, 2009, pp 80-86.
- [8] S. Spriano, M. Bosettib, M. Bronzonio, E. Verne, G. Maina, V. Bergo, M. Cannas, "Surface properties and cell response of low metal ion release Ti-6Al-7Nb alloy after multi-step chemical and thermal treatments", Biomaterials Vol 26, 2005, pp1219-1229.
- [9] Z. Xiaobing, L. Xuanyong, D. Chuanxian, K. C. Paul, "In vitro bioactivity of plasma-sprayed TiO_2 coating

after sodium hydroxide treatment", Surface & Coatings Technology, Vol 200, 2006, pp 5487-5492.

[10] R. Mechiakh, B. F. Meriche Kremer, R. R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, "TiO₂ thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and optical properties", Optical Materials Vol 30, 2007, pp 645-651.

[11] Sebastien F. Lamolle, Marta Monjo, Stale P. Lyngstadaas, Jan E. Ellingsen, Havard J. Haugen, "Titanium implant surface modification by cathodic reduction in hydrofluoric acid: Surface characterization and in vivo performance", Journal of Biomedical Materials Research Part A, Vol 88, 2009, pp 581-588.

[12] G. I. Marinina, M. S. Vasilyeva, A. S. Lapina, A. Y. Ustinov, V. S. Rudnev, "Electroanalytical properties of metal-oxide electrodes formed by plasma electrolytic oxidation", Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol ۶۸۹, ۲۰۱۳, pp ۲۶۲-۲۶۸.

[13] H. J. Song, S. H. Park, S. H. Jeong, Y. J. Park, "Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes", journal of materials processing technology, Vol ۲۰۹, ۲۰۰۹, pp ۸۶۴-۸۷۰.

[14] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, G.E. Thompson, "Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium", Electrochimica Acta, Vol 53, 2007, pp 1987-1994.

[15] J. Baszkiewicz, D. Krupaa, J. Mizeraa, J.W. Sobczakb, A. Bilin'ski., "Corrosion resistance of the surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation and hydrothermal treatment", Vacuum, Vol 78, 2005, pp 143-147.

[16] Neide, K. Kuromoto, Renata, A. Simão, Gloria A. Soares, "Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages", Materials Characterization, Vol 58, 2007, pp 114-121.

[17] L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, "Plasma electrolysis for surface engineering", Surf. Coatings Technol, Vol 122, 1999, pp 73-93.

[18] Y. M. Wang, H. Tian, X. E. Shen, L. Wen, J. H. Ouyang, Y. Zhou, "An elevated temperature infrared emissivity ceramic coating formed on 2024 aluminium alloy by microarc oxidation", Ceram. Int. Vol 39, 2013, pp 2869-2875.

[19] M. M. S. Al, K. Ma, H. Chien, "The effect of MAO processing time on surface properties and low temperature infrared emissivity of ceramic coating on aluminium 6061 alloy", Infrared Phys. Technol, Vol ۶۰, ۲۰۱۳, pp ۳۲۳-۳۳۴.

[۲۰] ا. حکیمی زاد، ک. رئیسی، م.ع. گلزار، Xiaopeng Lu، Carsten Blawert، Mikhaeil Zheludkevich، "تاثیر شکل موج پالسی روی مورفولوژی و ترکیب پوشش های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی نانوکامپوزیتی آلومینا/تیتانیا حاوی تنگستن روی آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵"، هفدهمین سمینار ملی مهندسی سطح، دانشگاه صنعتی اصفهان، بهمن ۱۳۹۵.

[21] Q. Li, J. Liang, Q. Wang, "Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals", Modern Surface Engineering Treatments, ed. By M. Aliofkhazraei, Intech, 2013, pp 75-99.

[۲۲] م. اصغری، ا. حکیمی زاد، ک. رئیسی، "اثر افزودن تنگستات سدیم به الکترولیت بر خواص متالورژیکی و خوردگی پوشش ایجاد شده توسط روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵"، هفدهمین سمینار ملی مهندسی سطح، دانشگاه صنعتی اصفهان، بهمن، ۱۳۹۵.

[23] v. Dehnavi, "SURFACE MODIFICATION OF ALUMINUM ALLOYS BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION", Graduate Program in Chemical and Biochemical Engineering, University of Western Ontario, September 2014.

[۲۴] م. علی اف خضرای، ر. بخشی، م.ح. مرادی، ع. صبور روح اقدم، پوشش های اکسیدی نانو ساختار، فدک ایستاتیس، تهران، ۱۳۹۴.

[۲۵] ح. فدائی، م. جاویدی، "اکسایش الکترولیتی پلاسمایی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴-۳T و بررسی مقاومت به خوردگی و خصوصیات سطحی آن"، مجله مهندسی متالورژی و مواد، سال ۲۶، شماره ۱، ۱۳۹۳.

[26] E. Matina, M.M. Attara, B. Ramezanzadeh, "Investigation of corrosion protection properties of an epoxy nanocomposite loaded with polysiloxane surface modified nanosilica particles on the steel substrate", Prog. Org. Coat 78, 2015, pp.395-403.

[27] M.J. Palimi, M. Peymannia, B. Ramezanzadeh, "An evaluation of the anticorrosion properties of the spinel nanopigment-filled epoxy composite coatings applied on the steel surface", Prog Org Coat 80, 2015, pp.164-175.

[28] X. Liu, J. Xiong, Y. Lv, Y. Zuo, "Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS", Prog. Org. Coat. 64. 2009, Pp.497-503.