

بررسی اثر فرکانس و سیکل کاری در فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی پوشش‌های نانوکریستال TiO_2

حسن بختیاری‌زمانی^۱، احسان صائب‌نوری^{۲*}، سید علی حسن‌زاده تبریزی^۳
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۵/۱۴، ش.ص: ۳۷-۵۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۱۶)

چکیده

پوشش نانوکریستال TiO_2 با فرآیند اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی (PEO) تحت عملیات جریان ثابت در فرکانس‌های ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ هرتز و سیکل کاری ۱۰ و ۱۵ درصد طی مدت زمان ۱۰ دقیقه بر روی سطح تیتانیوم خالص تجاری تشکیل شد. بررسی ساختار سطح و ترکیبات شیمیایی موجود در پوشش به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش‌سنج اشعه ایکس انجام شد. همچنین رفتار خوردگی فلز پایه و پوشش‌ها از طریق پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید در دمای محیط بررسی گردید. بررسی فازی پوشش‌ها نشان داد که پوشش‌ها از فازهای اکسیدی روتیل و آناتاز تشکیل شده‌اند. سطح نمونه‌های پوشش داده شده همگی دارای ساختار متخلخل پنکیکی هستند؛ ولی قطر حفرات ایجاد شده بر روی سطح آن‌ها به دلیل تغییر پارامتر فرکانس و سیکل کاری متفاوت است. تصاویر میکروسکوپی در بزرگنمایی بالا اندازه بلورک‌های به‌دست آمده از پوشش‌ها را زیر ۵۰ نانومتر اندازه‌گیری نموده است. بررسی رفتار خوردگی مشخص کرد که اعمال پوشش با فرکانس بالا، سبب افزایش مقاومت به خوردگی، کاهش دانسیته جریان خوردگی و بازدهی حفاظتی ۹۵ درصدی نسبت به دیگر نمونه‌های پوشش‌دار و تیتانیوم بدون پوشش می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانوکریستال TiO_2 ، PEO، ساختار متخلخل، رفتار خوردگی، فرکانس بالا.

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران
^۲ - استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران
^۳ - دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران
* - نویسنده مسئول مقاله: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

پیشگفتار

است. اگرچه پدیده تخلیه در الکترولیت‌های آبی بیش از یک قرن پیش کشف شد؛ اما تا سال ۱۹۳۰ جزئیات آن مطالعه نشده بود. استفاده علمی تخلیه جرقه‌ای برای اولین بار در سال ۱۹۶۰ صورت گرفت. در سال ۱۹۷۰، استفاده از تخلیه-های سطحی به منظور پوشش‌های اکسید رسوبی در فلزات سبک و آلیاژها گسترش یافت و مورد مطالعه قرار گرفت. در سال‌های اخیر توجه به اتخاذ آلیاژهای سبک جهت کاهش وزن در برنامه‌های کاربردی نظیر حمل و نقل و هوافضا، PEO را پوششی موثر در برابر حفاظت خوردگی و سایش آلیاژهای سبک ساخته است [۱۲ و ۱۳].

فرکانس عبارت است از عکس دوره تناوب، یعنی تعداد پالس‌هایی که در واحد زمانی یک ثانیه ایجاد می‌گردد. هر چه فرکانس جریان اعمالی بالاتر رود به معنای آن است که در واحد زمان تعداد پالس‌ها افزایش یافته است. یک استنباط ساده از این حالت چنین است که پالس‌های اعمالی باریک‌تر شده‌اند؛ به عبارت دیگر اثر فرکانس جریان اعمالی بر ولتاژ جرقه‌زنی را می‌توان این گونه تحلیل نمود که با افزایش فرکانس، ولتاژ جرقه‌زنی نیز رشد می‌کند. مشاهدات انجام گرفته در حین انجام آزمایش‌ها، این مطلب را به این صورت تایید می‌کنند که هرچه فرکانس بالاتر می‌رود، اول آنکه در ابتدای فرآیند جرقه‌ها ریزتر می‌شوند و در نتیجه آن تعداد آن‌ها افزایش یافته و تمامی سطح را به صورت کاملاً یکنواخت می‌پوشانند. دوم، پس از گذشت زمان از آغاز فرآیند با آنکه جرقه‌ها درشت‌تر می‌شوند؛ ولی در کنار آن‌ها همچنان جرقه‌های ریز مشاهده می‌گردند و دیگر آنکه مدت زمان روشن ماندن دهانه‌های آتشفشانی به طور محسوسی کاهش می‌یابد. با کوچک شدن چرخه کار، ولتاژ جرقه‌زنی نیز رشد داشته و فرآیند در ولتاژهای بالاتر شروع و ادامه می‌یابد. آن گونه که مشخص است، در حالتی که از جریان مستقیم استفاده می‌شود، جرقه‌زنی راحت‌تر صورت می‌گیرد؛ اما با ایجاد پالس و کوچک شدن بازه پالس روشن، جرقه‌زنی سخت و سخت‌تر می‌گردد. مهم‌ترین اثر کاهش چرخه کاری، کوتاه شدن مدت زمان پالس روشن است که این امر منجر به کاهش میزان انرژی رسیده به سطح قطعه در یک دوره تناوب پالس می‌شود و لذا دمای موضعی کم‌تر خواهد بود. مشاهدات انجام گرفته حین جاروب شدن سطح نمونه با این پالس‌ها،

تیتانیوم در شرایط معمولی اکسید می‌شود به طوری که در مجاورت هوا و به طور معمول لایه‌ای از اکسید به ضخامت ۰/۰۱ میکرون و به صورت ناهموار بر روی سطوح قطعات تیتانیومی تشکیل می‌گردد که از سطح فلز محافظت می‌کند [۱]. از نظر مقاومت به خوردگی و واکنش‌پذیری شیمیایی، تیتانیوم جزء فلزات بسیار فعال بوده و به همین سبب میل ترکیبی آن با اکسیژن برای تولید TiO_2 محافظ، چسبنده و پایدار روی سطح زیاد است. این فیلم اکسیدی زمانی تشکیل می‌شود که سطح فلز در معرض هوا یا رطوبت قرار گیرد که پس از ایجاد آن مقاومت به خوردگی بشدت افزایش می‌یابد. در صورت عدم وجود اکسیژن و رطوبت ممکن است به تشدید خوردگی تیتانیوم بیانجامد؛ زیرا چنانچه فیلم محافظ خراب شود مجدداً تولید نشده و به‌ویژه احتمال خوردگی شیاری زیاد می‌باشد [۲]. TiO_2 یک پوشش سرامیکی خوب برای سطح فلزات است که اساساً برای افزایش مقاومت به خوردگی استفاده می‌شود، از طرفی هم به واسطه کاربردش در زمینه‌های فتوالکتروشیمیایی، نوری و... مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۳ و ۴]. فیلم TiO_2 را می‌توان به روش‌هایی چون اکسیداسیون سطحی، پراکنش مگنترون [۵]، سل-ژل [۶]، $MOCVD^3$ یا لایه نشانی PVD/CVD [۷ و ۸] و کاشت یونی تولید نمود [۹]. تکنیک‌های اخیر کاملاً پر هزینه هستند و به‌علاوه در مورد تکنیک کاشت یونی لایه‌های نسبتاً کم ضخامتی به‌دست می‌آید، همچنین در مورد تکنیک CVD چسبندگی لایه‌ای کافی ایجاد نمی‌شود. بنابراین روش اکسیداسیون از مهم‌ترین تکنیک‌ها برای اصلاح سطح تیتانیوم به حساب می‌آید.

رشته نسبتاً جدید مهندسی سطح از الکترولیز پلاسمای را که مهم‌ترین مشتق آن رسوب‌دهی الکترولیتی پلاسمای PED^4 می‌باشد بررسی می‌کند و شامل تکنیکی به نام اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمای PEO^5 می‌شود [۱۰]. از الکترولیز پلاسمایی علاوه بر فرآیندهای پوشش‌دهی می‌توان در تمیز کاری سطوح نیز استفاده نمود. دلیل این استفاده، سازگاری با محیط زیست و محلول‌های آبی غیر خطرناک می‌باشد [۱۱]. توسعه فرآیند PEO دارای سابقه‌ای طولانی

³ - Metal–Organic Chemical Vapor(gas) Deposition

⁴ - Plasma Electrolytic Deposition

⁵ - Plasma Electrolytic Oxidation

¹ - Magnetron Scattering

² - Sol-Gel

سیستم آبگرد درون سل در محدوده $25 \pm 2^\circ\text{C}$ تنظیم گردید. pH و هدایت الکتریکی محلول پوشش‌دهی قبل از فرآیند $1/13$ و 40 ms/cm اندازه‌گیری شد و مشخص گردید که پس از عملیات پوشش‌دهی در این مقادیر تغییر جزئی به وجود آمده است که قابل چشم‌پوشی می‌باشد.

جدول ۱- شرایط سیستماتیک دستگاهی پوشش‌دهی

نمونه	دانسیتته جریان (mA/Cm ²)	فرکانس (Hz)	سیکل کاری (%)	زمان فرآیند (دقیقه)
B	۸۲۵	۱۰۰۰	۱۰	۱۰
B ₁	۸۲۵	۱۵۰۰	۱۰	۱۰
B ₂	۸۲۵	۱۰۰۰	۱۵	۱۰

جدول ۱ تفاوت نمونه‌های B، B₁ و B₂ را نشان می‌دهد؛ این تفاوت برای نمونه‌های B₁ و B₂ در متغیر بودن فرکانس و سیکل کاری نسبت به نمونه B می‌باشد.

به منظور شناسایی ترکیبات شیمیایی موجود در سطح نمونه‌های پوشش داده شده، آزمایش پراش‌سنجی پرتو ایکس بر روی آن‌ها انجام شد. پراش سنج پرتو ایکس مورد استفاده، ساخت شرکت Philips مدل PW 1730 بوده است که در کلیه آزمایش‌ها گام پراش سنج 0.5° درجه و زمان هر گام ۱ ثانیه انتخاب گردید. برای بررسی مورفولوژی سطح و مقطع از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 435VP استفاده شد. همچنین، جهت بررسی مورفولوژی سطحی در بزرگنمایی بالا از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل TESCAN- XMU Mira 3 با بیشینه بزرگنمایی $70000\times$ برابر استفاده گردید. ارزیابی رفتار خوردگی نمونه‌ها در محلول کلرید سدیم $3/5$ درصد وزنی در دمای محیط انجام شد. نمونه‌ها در این آزمایش به وسیله دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل PARSTAT 2273 ارزیابی گردید. از الکترومد مرجع کالومل اشباع، الکترومد کمکی پلاتین و الکترومد کاری به عنوان مجموعه سل الکتروشیمیایی استفاده گردید. میزان سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه بود، شاخه کاتدی تقریباً از 0.25 ولت منفی‌تر از پتانسیل مدار باز نمونه شروع و تا حدود ۲ ولت به سمت مقادیر نجیب در شاخه آندی ادامه یافت.

بیانگر آن است که دهانه‌های آتشفشانی زود خاموش شده و سرد می‌گردند [۱۴].

هدف از انجام این پژوهش، تاثیر تغییر فرکانس و سیکل کاری بر روی مورفولوژی و ساختار سطحی و همچنین بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های TiO_2 ایجاد شده به روش PEO می‌باشد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های مورد آزمایش در این تحقیق از جنس تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ ساخت شرکت تیمت^۱ آلمان می‌باشد. نمونه‌ها از یک ورق تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ به ضخامت ۳ میلی‌متر با ابعاد 13×13 میلی‌متر انتخاب گردید. نمونه‌ها با استفاده از سنباده‌های SiC با شماره‌های ۱۲۰، ۲۴۰، ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ پرداخت شدند و سپس با پودر آلومینای 0.5 میکرون پولیش گردیدند. برای حذف آلاینده‌های آلی مانند چربی‌ها نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه درون محلول 20% وزنی هیدروکسید سدیم با دمای 50°C درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند تا فرآیند قلیایی‌شویی بر روی آن‌ها صورت پذیرد. عملیات حکاکی جهت حذف اکسیدهای سطحی در محلول هیدروفلوئوریک اسید، اسید نیتریک و آب مقطر با نسبت $1:10:30$ (درصد حجمی) به مدت ۹۰ ثانیه به صورت غوطه‌ور انجام گرفت. چربی‌گیری نهایی در محلول استون، اتانول و آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه درون دستگاه التراسونیک انجام شد.

فرآیند پوشش‌دهی درون الکترولیت 0.2 M سدیم کربنات و 5 g/l سدیم هیدروکسید تحت شرایط ذیل صورت پذیرفت.

فرآیند پوشش‌دهی به روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی (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 فرآیند مذکور نمونه کاری تیتانیوم خالص تجاری (آند) و ظرف فولاد زنگ‌نزن به عنوان کاتد (قطب منفی) ایفای نقش می‌کنند. نمونه تیتانیومی با فاصله $12/5$ سانتی‌متر از کاتد قرار داده شد همچنین، نسبت آند به کاتد در این فرآیند 185 برابر می‌باشد. دمای الکترولیت در حین فرآیند توسط

¹ - TIMET

نتایج و بحث

بررسی نمودار V-t

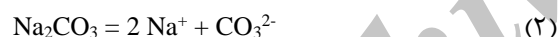
شکل ۱ نمودار ولتاژ-زمان را برای نمونه‌های با فرکانس و سیکل کاری متفاوت نشان می‌دهد. این نمودار شامل سه منطقه است که تحلیل آن در ادامه ارائه شده است.

در منطقه یک از نمودار V-t ولتاژ به صورت خطی با نرخ و شیب زیاد در حال افزایش است و فیلم اکسیدی شروع به تشکیل شدن می‌نماید. این مرحله از قانون اهم^۱ پیروی می‌کند. ابتدا فرآیند آندایز معمولی همراه با تشکیل یک لایه دی‌الکتریک محافظ با مقاومت بالا روی سطح ایجاد می‌گردد به طوری که قبل وقوع شکست دی‌الکتریک و ایجاد پلاسمای از سطح تیتانیوم مقداری حباب اکسیژن آزاد می‌شود؛ سطح تیتانیوم در طی کم‌تر از ۸ ثانیه از طیف رنگ طلایی به سرمه‌ای تبدیل می‌شود که نشان دهنده آندایز رنگی تیتانیوم با افزایش ولتاژ است. با توجه به اینکه در طول فرآیند دانسیته جریان ثابت است در ابتدا به دلیل آزاد شدن شدید گاز اطراف آند، مقاومت سیستم زیاد می‌شود که افزایش ولتاژ را در پی دارد. این افزایش ولتاژ و زمان برای نمونه‌های B تا B₂ به ترتیب تا ۲۱۶ V در ۱۳ ثانیه، ۲۴۹ V در ۱۰ ثانیه و ۲۱۱ V در ۸ ثانیه می‌باشد. دلیل متفاوت بودن ولتاژ نهایی و جرقه‌زنی را می‌توان از دو جنبه بررسی نمود: اول اینکه ممکن است سرعت انحلال پوشش به طور موقت از سرعت تشکیل آن فراتر رود، این امر منجر به انحلال موضعی و پسیو شدن پوشش و یا بستر می‌شود و نتیجه آن افزایش متوسط ولتاژ است و دوم اینکه برخی از نقص‌ها بر اثر کاهش موضعی مقاومت در پوشش تشکیل می‌شوند. این معایب سبب افزایش لحظه‌ای جریان خواهند شد که در نهایت افزایش ولتاژ را به دنبال دارند [۱۵]. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، افزایش فرکانس نمونه B₁ منجر به ازدیاد ولتاژ در این منطقه شده، در صورتی که تاثیر سیکل کاری برای نمونه B₂ نتیجه عکس در ولتاژ به دنبال دارد.

منطقه دو نمودار V-t از قوانین الکترولیز فارادی^۲ پیروی می‌کند و برای نمونه‌های B تا B₂ به ترتیب کاهش ۶، ۱۵ و ۹ درصدی ولتاژ را به دنبال دارد. در این ناحیه ولتاژ با شیب کم کاهش می‌یابد که نشان دهنده شکست فیلم محافظ در منطقه یک است. این کاهش برای نمونه B از ۲۱۶ V به ۲۱۱ V

۲۰۳، برای نمونه B₁ از ۲۴۹ V به ۲۱۱ V و برای نمونه B₂ از ۲۱۱ V به ۱۹۲ V است. مدت زمان کاهش به ترتیب برای نمونه‌های ذکر شده از ۱۳ ثانیه تا حدود ۵۰ ثانیه، از ۱۰ ثانیه تا حدود ۶۰ ثانیه و برای نمونه B₂ از ۸ ثانیه تا ۱۸ ثانیه ادامه دارد. اختلاف در کاهش ولتاژ و زمان برای نمونه B₂ به دلیل افزایش برق ورودی ناشی از افزایش سیکل کاری است و برای نمونه‌های B و B₁ نیز به دلیل متفاوت بودن فرکانس می‌باشد، این عوامل به صورت کاملاً محسوس سبب کاهش مقاومت سیستم می‌شوند که نتیجه آن کاهش ولتاژ و شکست دی‌الکتریک است. فرآیند جرقه‌زنی در این منطقه رخ می‌دهد که اطلاعات آن در جدول (۲) آمده است.

گذر آندایزینگ معمولی به مرحله بعد همراه با ظهور ریز جرقه روی سطح آند و نوسانات جریان است که سبب تشکیل لایه‌ای متخلخل بر اثر جرقه‌ها می‌شود [۱۶]. جرقه‌ها در این تحقیق نیز مطابق تحقیقات صورت پذیرفته [۱۳-۱۷ و ۱۸-۱۷] از لبه‌های نمونه کار ظاهر گشت و به سرعت در سطح گسترش یافت. به طور کلی واکنش‌هایی که امکان رخ دادن آن‌ها برای تولید TiO₂ وجود دارد عبارت هستند از:



در منطقه سه نمودار V-t که در زمان‌های حدود ۵۰، ۶۰ و ۱۸ ثانیه آغاز می‌شود، ولتاژ با شیب خیلی کمی افزایش می‌یابد، یعنی ولتاژ و مقاومت تقریباً ثابت می‌شوند. جرقه‌ها در پایان برای نمونه B₁ بسیار کوچک‌تر از دو نمونه B و B₂ بوده است.

² - Faraday's laws of electrolysis

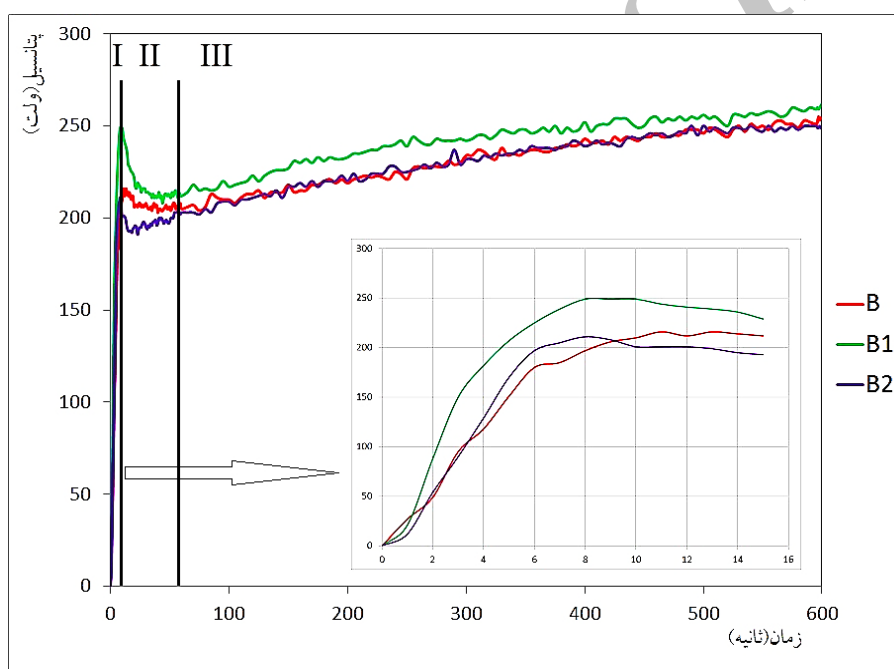
¹ - Ohm

بررسی مورفولوژی و ساختار

پوشش‌ها دارای ساختار متخلخل پنکیکی (قطع هر جرقه بر روی سطح حفره‌ای به جا می‌گذارد) هستند و با تغییر فرکانس و سیکل کاری ساختار آن‌ها تغییر کرده است.

شکل ۲-الف) به عنوان مرجعی برای مقایسه دو نمونه B_1 و B_2 نسبت به حالت ابتدایی فرآیند پوشش‌دهی می‌باشد. شکل ۲-ب) با افزایش فرکانس، ولتاژ اعمالی و زبری سطح افزایش می‌یابد. از آنجایی که در فرکانس بالا، نرخ تغییرات ولتاژ زیاد است، دانه‌های ایجاد شده فرصتی برای رشد کردن پیدا نمی‌کنند و در نتیجه اندازه آن‌ها کوچک‌تر می‌ماند. به عبارت بهتر با افزایش فرکانس، نرخ تکرار ولتاژ افزایش می‌یابد. با افزایش نرخ تکرار، تعداد کانال‌های تخلیه و اندازه آن‌ها بزرگ‌تر شده و در نتیجه در راستای آن زبری سطح با

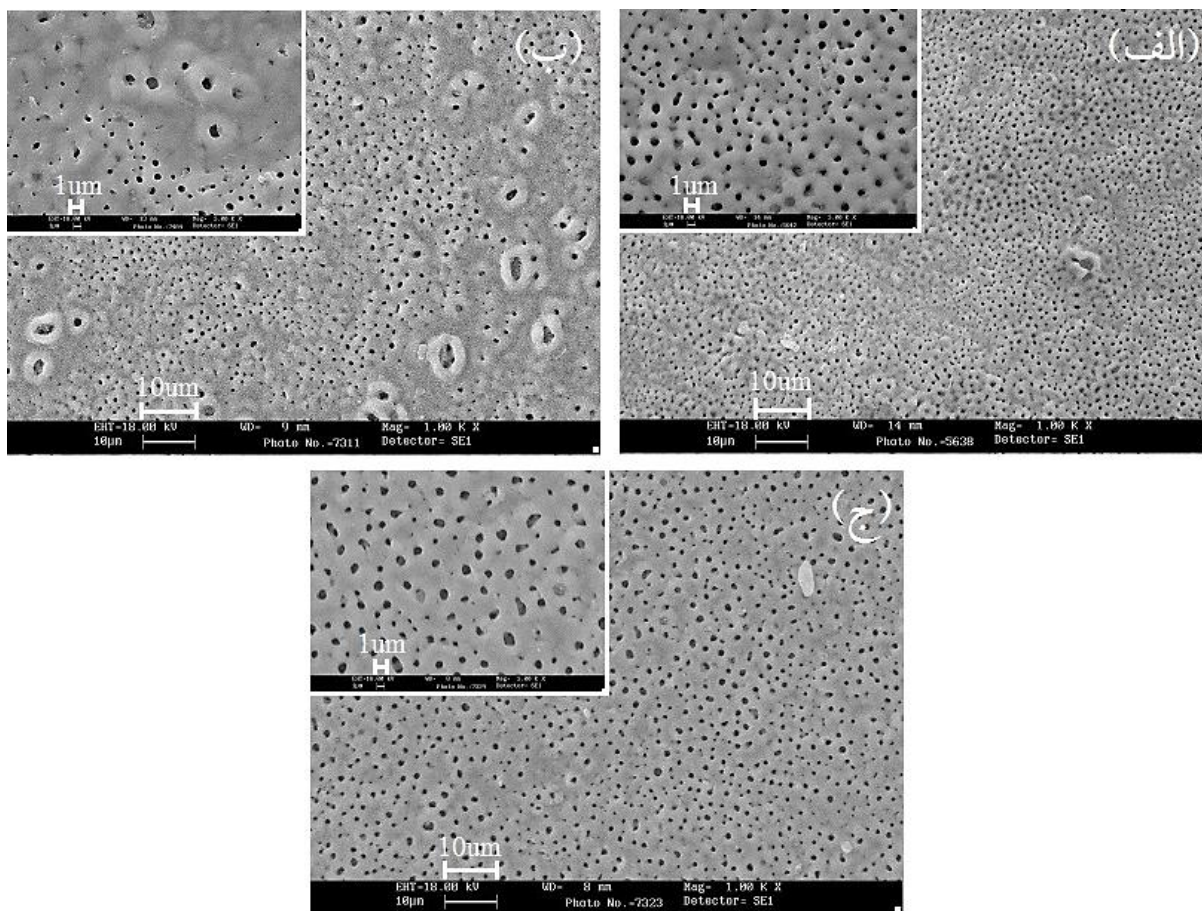
افزایش فرکانس، افزایش می‌یابد [۱۹]. لازم به ذکر است که افزایش فرکانس به صورت بالقوه، باعث کاهش قطر حفره‌های ناشی از تخلیه‌های الکتریکی بر روی سطح پوشش می‌شود؛ اما افزایش ولتاژ ناشی از افزایش فرکانس، سبب ایجاد حفرات با قطر میکرو متری می‌نماید که یک دلیل ایجاد آن می‌تواند تمرکز قوس‌های پایانی فرآیند باشد. همان‌گونه که در شکل ۲-ج) دیده می‌شود، با افزایش سیکل کاری تغییر زیادی در مورفولوژی سطحی ملاحظه نمی‌شود و تنها زبری سطح تا حدودی به دلیل افزایش قطر حفرات و تمرکز جرقه‌ها در زمان‌های پایانی فرآیند پوشش‌دهی افزایش یافته است. قطر متوسط حفرات اندازه‌گیری شده به ترتیب برای نمونه‌های الف تا ج، 633 nm ، 725 nm و 677 nm می‌باشد.



شکل ۱- نمودار $v-t$ برای فرکانس‌ها و سیکل‌های کاری: B (1000 Hz ، 10%)، B_1 (1500 Hz ، 10%) و B_2 (1000 Hz ، 15%)

جدول ۲- اطلاعات تکمیلی نمودار $V-t$

نمونه	ولتاژ جرقه‌زنی (V)	زمان جرقه‌زنی (s)	ولتاژ نهایی فرآیند (V)
B	۲۱۲	۱۵	۲۵۵
B ₁	۲۲۷	۱۷	۲۶۲
B ₂	۱۹۲	۱۸	۲۵۰



شکل ۲- تصاویر SEM حاصل از پوشش تحت شرایط: (الف) ۱۰٪، ۱۰۰۰ Hz، (ب) ۱۵۰۰ Hz، ۱۰٪ و (ج) ۱۰۰۰ Hz، ۱۵٪

بلورکها می‌شود. بر خلاف شرایط نمونه B₁، برای نمونه B₂ با افزایش سیکل کاری ولتاژ نهایی نسبت به نمونه مرجع B کم‌تر گردیده، یعنی اینکه زمان فعالیت دو پالس بیش‌تر شده است. بنابراین دانه‌ها به راحتی رشد کرده و باعث درشت شدن کریستالیت‌ها شده‌اند.

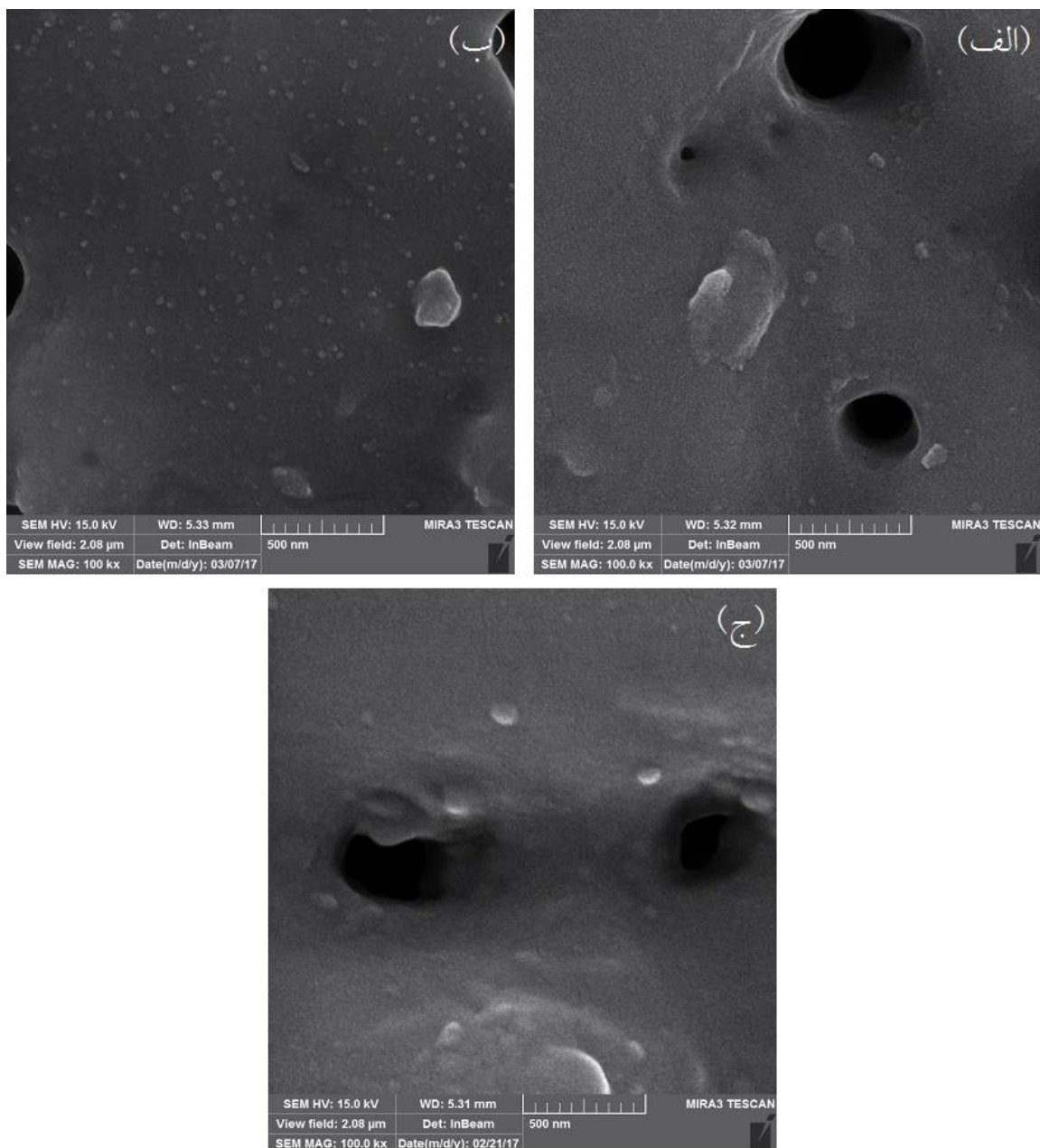
بررسی فازی

همان‌گونه که در الگو پراش پرتو ایکس از تیتانیوم بدون پوشش و تیتانیوم پوشش داده شده در شکل ۴ مشخص است، اکسید تیتانیوم کریستالی از دو پلی‌مورف^۱ مختلف آناتاز و روتیل تشکیل شده است. در الگو ارائه شده و آنالیز EDS شکل ۵، با توجه به استفاده الکترولیت حاوی عنصر سدیم هیچ اثری از این عنصر دیده نمی‌شود، دلیل این امر به احتمال زیاد تجزیه شدن سدیم کربنات و هیدروکسید سدیم است و واکنش ندادن این عنصر با TiO₂ می‌باشد [۲۰] و [۲۱].

شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) نمونه‌های B تا B₂ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصاویر میکروسکوپی و الگو پراش اشعه ایکس ملاحظه می‌شود، نمونه‌ها دارای سطحی با ساختار کریستاله می‌باشند. میانگین اندازه بلورکها با توجه به تصاویر میکروسکوپی برای نمونه‌های پوشش داده شده به ترتیب ۴۰/۵، ۲۹/۵ و ۴۸/۳ نانومتر است. با افزایش فرکانس در نمونه B₁ نرخ تغییرات ولتاژ بالاتر رفته، دانه‌های ایجاد شده فرصتی برای رشد کردن پیدا نمی‌کنند و در نتیجه دانه‌ها در فرکانس‌های بالاتر کوچک‌تر می‌مانند. به عبارت دیگر،

نرخ رشد دانه‌ها به عوامل متعددی بستگی دارد که دما مهم‌ترین و تاثیرگذارترین آن‌ها است. فعالیت میکرو جرقه‌های طولانی مدت ناشی از فرکانس پایین‌تر، سبب ایجاد درجه حرارت موضعی بالا شده که در نهایت منجر به افزایش اندازه

¹ - Polymorph



شکل ۳- تصویر FE-SEM از مورفولوژی و ساختار سطحی پوشش: (الف) B₁، (ب) B₁ و (ج) B₂

که در فرآیند اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی انجام می‌شود باعث می‌گردد که فاز آناتاز به سرعت به روتیل تبدیل شود [۲۲]. تصور می‌شود که فازهای بلور و درصد نسبی هر کدام از فازهای تشکیل شده وابسته به اثرات گرمایشی جرقه‌های پلاسمای در طول عملیات پوشش‌دهی می‌باشد. به عبارت دیگر فازهای آناتاز و روتیل به ترتیب محصول اکسیداسیون الکتروشیمیایی و اکسیداسیون حرارتی هستند، بنابراین با توجه به حضور کم پیک‌های فاز آناتاز در الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌ها، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که

برای تمام نمونه‌ها پیک‌های مشابهی دیده می‌شود که مربوط به تیتانیوم، آناتاز و روتیل هستند. دلیل دیده شدن پیک تیتانیوم به احتمال زیاد می‌تواند به دلیل عمق نفوذ بالای اشعه ایکس در حفرات و ضخامت نسبتاً کم پوشش باشد. فاز روتیل از لحاظ ترمودینامیکی در تمام درجه حرارت‌ها پایدار می‌باشد، در حالی که فاز آناتاز به صورت شبه پایدار است و می‌تواند در دماهای پایین به راحتی تشکیل شود. ایجاد فاز روتیل در دماهای بالاتر از 400°C از فاز آناتاز به صورت برگشت ناپذیر انجام می‌پذیرد. این افزایش آنی دما

و β_E پهن شدگی ناشی از اثر میکرو کرنش بر حسب رادیان می‌باشند که با جایگذاری مقادیر اندازه‌گیری شده در این رابطه می‌توان اندازه کریستالیت پوشش را تخمین زد. جدول ۳ اندازه بلورک‌ها را به صورت واقعی و تئوری با توجه به خروجی‌های حاصل از تصاویر FE-SEM و داده‌های XRD نشان می‌دهد.

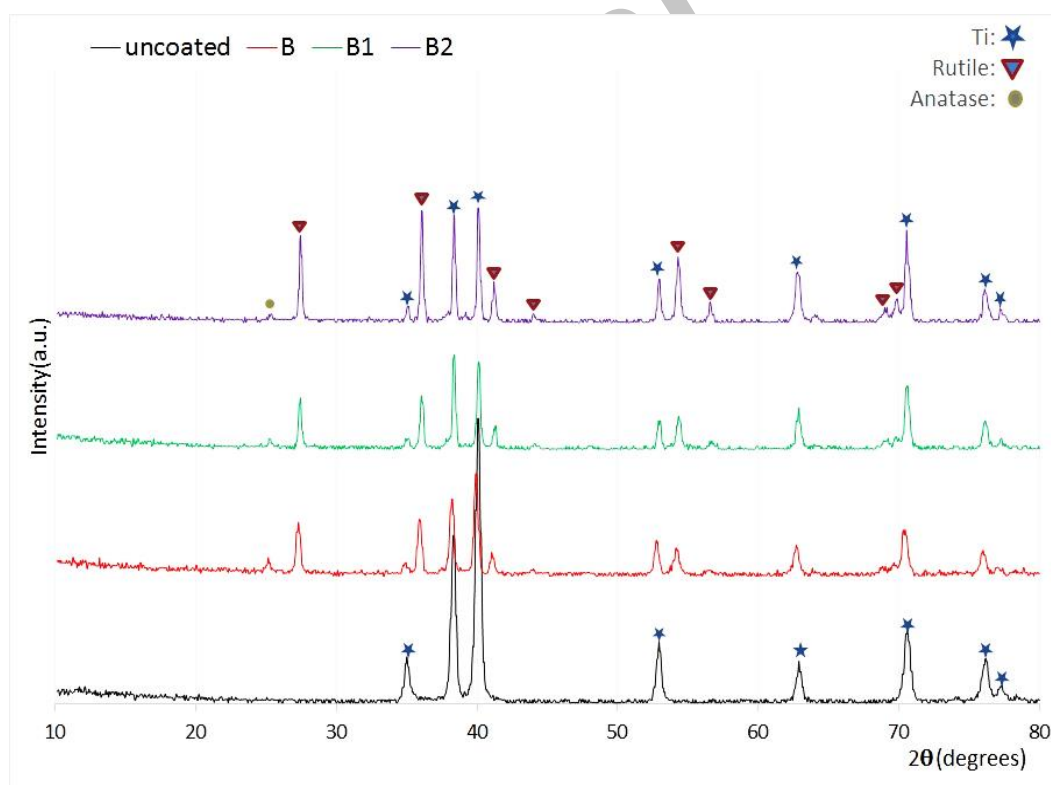
بررسی تغییرات وزن، ضخامت و زبری سطح پوشش

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترون ثانویه از مقاطع پوشش‌های TiO_2 را تحت شرایط مختلف نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصاویر قابل ملاحظه است پوشش‌های نمونه‌ها دارای ضخامت‌هایی در حدود $4\ \mu m$ ، $1/3\ \mu m$ و $6/5\ \mu m$ می‌باشند.

مکانیزم غالب در تشکیل لایه اکسیدی، اکسیداسیون حرارتی بوده است [۲۳]. مقدار روتیل در تمام پوشش‌ها بیش‌تر از مقدار آناتاز است که می‌توان این موضوع را از طریق ترمودینامیک توجیه کرد. جرقه‌های مکرر در مجاورت آناتاز، منجر به ایجاد دماهای موضعی کافی برای تبدیل بخشی از یا تمام آناتاز به روتیل (پایدارترین حالت تیتانیا) می‌شود. هر چند برای اندازه‌گیری دقیق اندازه کریستال‌ها، روش‌های متنوعی چون استفاده از TEM و FE-SEM وجود دارد؛ ولی با این حال با استفاده از روش XRD می‌توان با تقریب قابل قبولی اندازه کریستال‌ها را تخمین زد. بنابراین با استفاده از رابطه شرر^۱، امکان محاسبه اندازه دانه بلوری میسر می‌باشد:

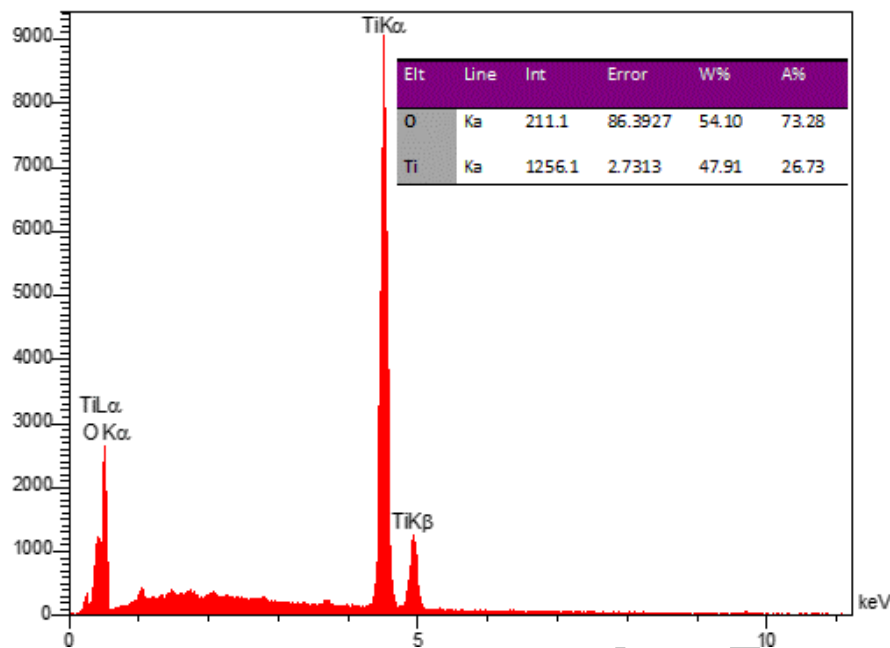
$$D = \frac{0.94 \lambda}{(\beta_1^2 - \beta_0^2)^{0.5} \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه λ طول موج تابش ($1/5404$ آنگستروم)، θ زاویه پراش پرتو ایکس، β_L میزان پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن



شکل ۴- الگو پراش پرتو ایکس از سطح تیتانیوم و تیتانیوم پوشش داده شده

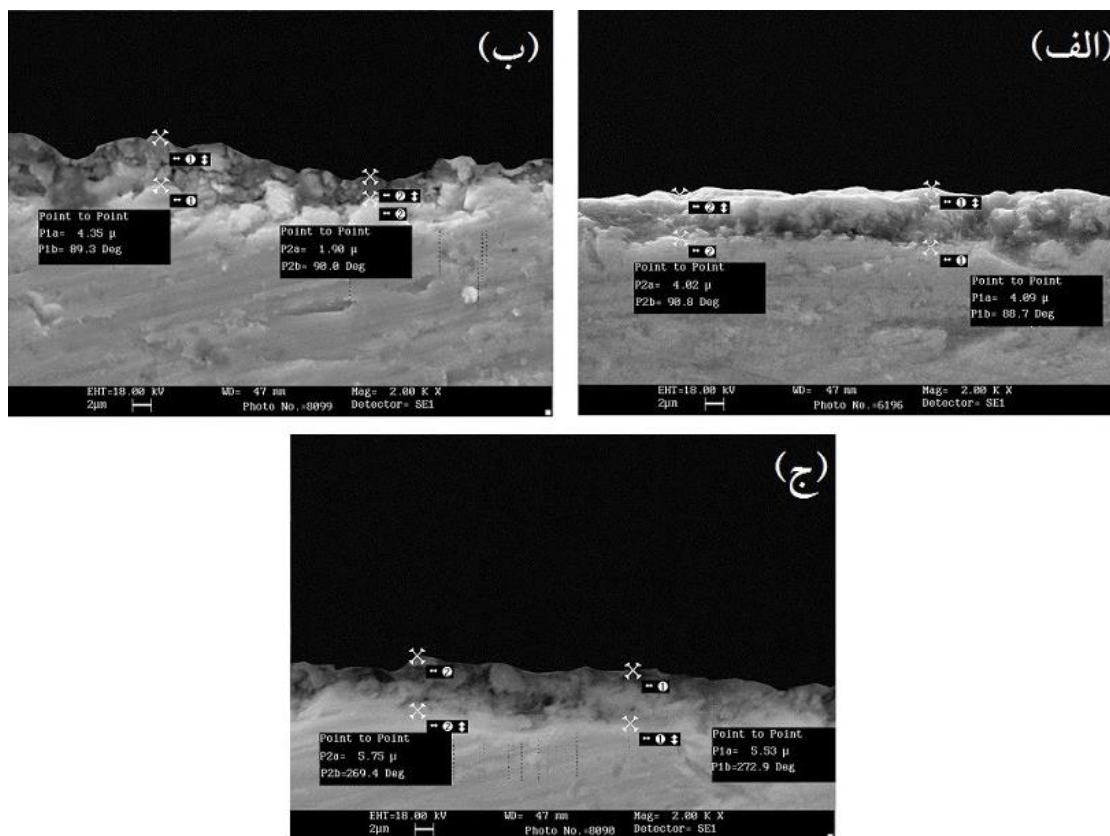
^۱ - Scherrer Formula

شکل ۵- آنالیز EDS از سطح نمونه B₁جدول ۳- محاسبه مشخصات بلوری پوشش نانو کریستال TiO₂ در شرایط مختلف

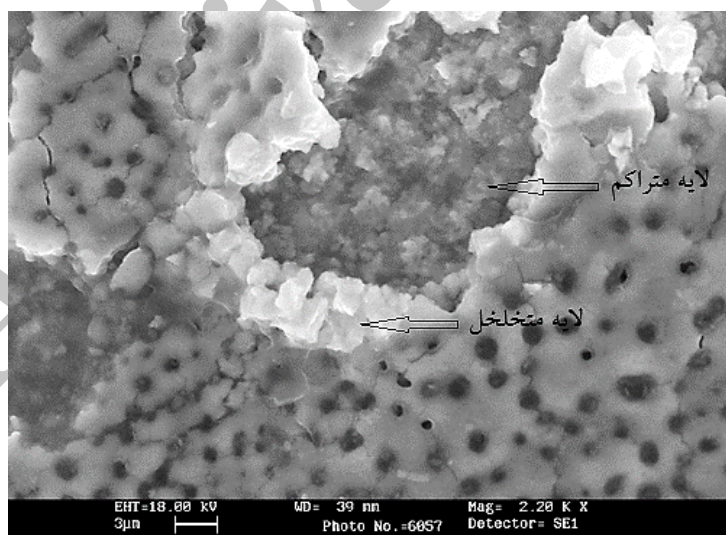
اندازه کریستال واقعی (nm)	اندازه کریستال تئوری (nm)	2θ _{max}	FWHM	کد پوشش
۴۰/۵	۳۱/۸	۳۵/۹۱	۰/۳۴۴۴	B
۲۹/۵	۳۰/۷	۳۶/۱۱	۰/۲۴۶	B ₁
۴۸/۳	۴۲/۳	۳۶/۰۷	۰/۱۴۷۶	B ₂

ادعای وجود ساختار دو لایه‌ای واضح در برخی منابع، به ندرت دیده می‌شود و غالباً از ضخامت نسبی لایه‌های متخلخل و کاربردی به عنوان پارامتری برای مشخص کردن شرایط مختلف پوشش‌دهی استفاده می‌شود. به کار بردن مقیاسی مانند ظاهر پوشش برای تعیین دو لایه‌ای بودن پوشش، ایده‌آل نیست. همچنین، این که در پوشش به‌دست آمده نیز این ساختار قابل تشخیص نمی‌باشد. جهت مشخص نمودن لایه متراکم داخلی، با فشار به طرفین نمونه پوشش داده شده، پوشش شکسته شد و سطح نمونه به صورت Π شکل مطابق تصویر ۷ نمایان گردید و ساختار پوشش دو لایه را مشخص نمود.

همان‌گونه که در شکل ۶ قابل ملاحظه است، پوشش‌های حاصل شده دارای تراکم پوششی مشابه هستند. پوشش B₂ از حیث چسبندگی فیلم به زیر لایه مشابه پوشش B است؛ چرا که از تراکم و فشردگی یکسانی برخوردار هستند، تغییر سیکل کاری تاثیر زیادی در روند تشکیل پوشش نداشته است؛ اما باعث افزایش ۱/۶ میکرومتری ضخامت پوشش شده است، به عبارت بهتر تصویر سطح مقطع حاصل از این دو نمونه تایید کننده تصاویر مورفولوژی سطحی این نمونه‌ها است. در مورد نمونه B₁ باید گفت که همانند مقالات علمی پژوهشی دیگر [۲۴-۲۶]، پوشش به‌دست آمده با افزایش فرکانس، دارای ضخامتی کم‌تر بوده و همچنین میزان حفرات و ناهمواری‌های سطحی در آن به وفور دیده می‌شود.



شکل ۶- تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده: (الف) B، (ب) B₁ و (ج) B₂



شکل ۷- شماتیک شکست پوشش B و مشخص نمودن لایه متراکم داخلی و لایه متخلخل خارجی

جریان فلز پایه در الکترولیت شروع به انحلال می‌نماید و با گذشت زمان و ایجاد شکست دی‌الکتریک و نیز تشکیل پلازما بر روی سطح نمونه، فرآیند اکسیداسیون آغاز شده و به صورت تبدیلی تیتانیوم به اکسید تیتانیوم تبدیل می‌شود.

با توجه به اینکه حین پوشش‌دهی از یک طرف انحلال زیر لایه رخ می‌دهد، وزن کاهش می‌یابد و از طرف دیگر پوشش بر روی زیر لایه می‌نشیند، وزن افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، با شروع فرآیند پوشش‌دهی در ابتدا با اعمال

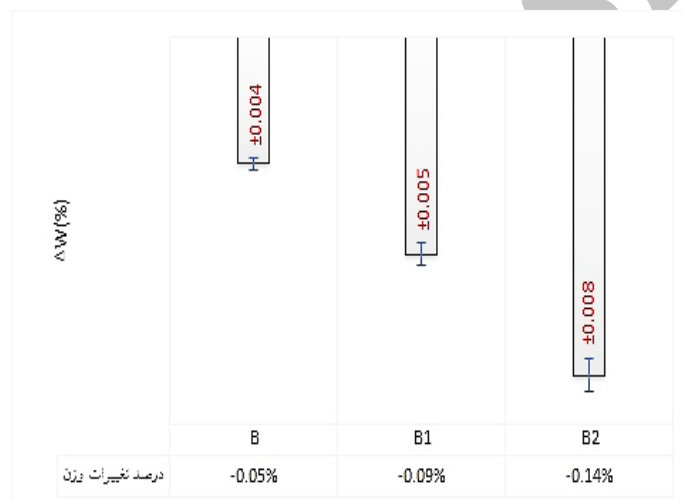
تبدیل زیر لایه به TiO_2 کم تر می‌گردد. با توجه به این توضیحات دلیل کاهش هر چه بیش تر نمونه‌های مذکور نسبت به نمونه مرجع B قابل استنباط است.

همان گونه که در شکل ۹ قابل ملاحظه است، بیش ترین زبری سطح مربوط به نمونه B₁ و کم ترین زبری سطح مربوط به نمونه B است. دلیل تغییرات زبری نمونه‌ها را می‌توان این گونه تحلیل نمود. زبری سطح پوشش ایجاد شده توسط PEO، وابستگی زیادی به زبری سطح زمینه و ریز ساختار سطحی و شکل پوشش دارد. اگر زبری سطح زمینه ثابت باشد، زبری سطح پوشش به ریز ساختار و شکل سطح بستگی دارد [۱۴].

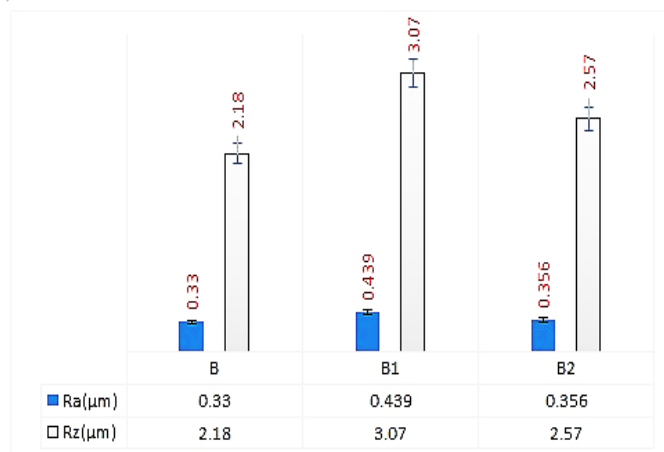
برآیند این دو وزن حاصل از قبل از عملیات و بعد از فرآیند پوشش دهی، وزن نهایی را مشخص می‌نماید. بنابراین برای این نمونه‌ها باید گفت که وزن پوشش تشکیل شده در مقایسه با زیر لایه حل شده کم تر می‌باشد، چون که وزن نمونه‌ها کاهش پیدا کرده است. از فرمول زیر برای محاسبه درصد تغییرات وزن استفاده شد و داده‌های حاصل از آن به صورت نمودار در شکل ۸ ارائه گردید. در این رابطه M_1 وزن نمونه قبل پوشش دهی، M_2 وزن نمونه پس از پوشش دهی و ΔW درصد تغییرات وزن نمونه می‌باشد.

$$\% \Delta W = \frac{M_2 - M_1}{M_2} \times 100 \quad (2)$$

با توجه به شکل ۸ می‌توان گفت: با افزایش دامنه سیکل کاری (B₂) و فرکانس (B₁) برآیند سرعت انحلال نمونه‌ها در الکترولیت بیش تر می‌شود و از طرفی هم میزان رسوب و



شکل ۸- نمودار درصد تغییرات وزن نمونه‌های پوشش داده شده



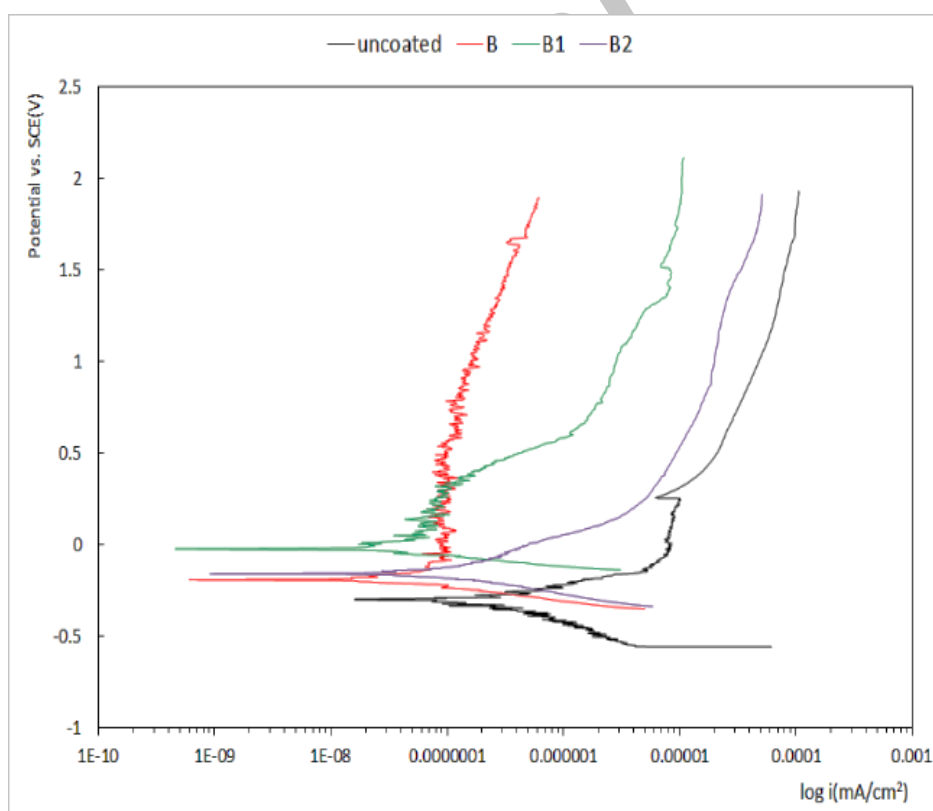
شکل ۹- نمودار زبری سطح نمونه‌های پوشش داده شده

بررسی رفتار خوردگی

شکل ۱۰ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های B, B₁ و B₂ را نشان می‌دهد. پارامترهای سینتیکی به‌دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون نیز در جدول ۴ ذکر 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 نمونه‌های B₁ و B₂ تقریباً مشابه یکدیگر هستند با این تفاوت که در پتانسیل صفر ولت شاخه آندی نمونه B₂ با شیب کمتری افزایش پتانسیل را ادامه می‌دهد. این امر احتمالاً به دلیل نفوذ یون-های خورنده به درون تخلخل‌های راه در رو به فصل مشترک پوشش- زیر لایه رخ داده است که باعث گردیده دانسیته جریان خوردگی بیش‌تر شود و شاخه آندی با سرعت بیشتری به سمت راست شیفت پیدا کند.

افزایش زبری پوشش به دلیل این است که قطر کانال‌های جرقه زیاد می‌شود. مشخص است که طول عمر جرقه‌های ایجاد شده در فرکانس بالا، بیش‌تر از طول عمر جرقه‌های تولید شده در فرکانس پایین می‌باشد. هر چه طول عمر جرقه‌ها کوتاه‌تر باشد، محصولات کمتری در طول فرآیند جرقه‌زنی تشکیل شده و ایجاد محصولات کم‌تر، باعث تشکیل ذرات و فرورفتگی‌های کوچک‌تر می‌شود. بنابراین، زبری سطح کاهش می‌یابد [۱۴]، برای مثال پژوهش راستکار و همکاران [۱۸] نیز مهر تاییدی بر وضعیت به وجود آمده است. هر چه سیکل کاری بیش‌تر شود، فاصله زمانی بین دو پالس کم‌تر می‌گردد. از آنجایی که ماده مذاب، منجمد شده و در فاصله زمانی بین دو پالس به ساختار بلوری تبدیل می‌شود، اگر این فاصله زمانی کوتاه باشد، ماده بیش‌تری نمی‌تواند تبدیل به ساختار بلوری شود و فاز آمورف، می‌شود. بنابراین حفرات و فرورفتگی‌ها در پوشش بیش‌تر شده و زبری سطح افزایش می‌یابد.



شکل ۱۰- نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های پوشش داده شده تحت شرایط سیستماتیک دستگاهی متفاوت uncoated بدون پوشش، B (۱۰٪-۱۰۰۰ Hz)، B₁ (۱۰٪-۱۵۰۰ Hz) و B₂ (۱۵٪-۱۰۰۰ Hz)

به خوردگی را از خود نشان می‌دهند. این نشان دهنده نجیب‌تر شدن سیستم و لایه‌های سطحی از لحاظ ترمودینامیکی در برابر خوردگی می‌باشد. از لحاظ سینتیکی (دانسیتته جریان خوردگی) نمونه B₁ و B₂ به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین شیفت را به سمت دانسیته جریان‌های کم داشته‌اند. به عبارت بهتر، دانسیته نمونه‌های B تا B₂ به ترتیب ۱۴، ۲۱ و ۵ برابر نسبت به حالت بدون پوشش بهبود یافته است. با توجه به نمودارها هر چه میزان پلاریزاسیون آندی افزایش می‌یابد، اختلاف منحنی‌ها بیش‌تر به چشم می‌آید. واکنش‌های آندی تحت کنترل اکتیواسیون می‌باشند و با شیب آندی بین ۶۳ تا ۱۸۳ mV/dec تغییر می‌کند، در حالی که واکنش‌های کاتدی تحت نفوذی احیاء اکسیژن هستند.

دانسیته ناحیه پسیو نمونه B در بهترین حالت نسبت به دیگر نمونه‌ها قرار دارد. ساختار متراکم و یک‌دست نمونه B 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. در نمونه B₁ به دلیل وجود بعضی از حفرات بزرگ و ضخامت کم شاهد تغییرات ناگهانی I_{pass} در پتانسیل‌های بالا هستیم.

به عبارت دیگر درست است که افزایش سیکل کاری سبب افزایش ضخامت و ایجاد فاز پایدار روتیل بیش‌تر در پوشش نموده است؛ اما وجود تخلخل‌های راه در رو به سطح زیر لایه باعث گردید که سرعت خوردگی یکنواخت روی سطح افزایش یابد. تغییرات شاخه آندی نمونه B₁ همانند نمونه B₂ از پتانسیل حدود ۰/۵ V با شیب کم و سرعت بیش‌تر دانسیته جریان آغاز می‌گردد، دلیل این تغییرات احتمال زیاد ضخامت کم پوشش می‌باشد؛ اما وجود ساختار کریستاله ناشی از افزایش فرکانس نسبت به دیگر نمونه‌ها باعث تمایز رفتار خوردگی این نمونه گردیده است؛ به عبارت بهتر، اندازه کوچک دانه‌ها در پوشش، باعث کاهش مقدار یون کلر جذب شده بر روی سطح شده و تشکیل لایه فشرده پسیورا تشویق می‌کند که در نهایت، باعث افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود.

E_{corr} و I_{corr} در جدول فوق نشان دهنده تمایل ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش‌های 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. به عبارت دیگر، مطابق نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، از لحاظ ترمودینامیکی می‌توان گفت که نمونه B₁ و B کم‌ترین و بیش‌ترین تمایل

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

نمونه	β_c (mV/decade)	β_a (mV/decade)	E _{corr} (mV vs. SCE)	I _{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	I _{passivation} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R _p (K $\Omega\cdot\text{cm}^2$)	V _{corr} ($\mu\text{m}/\text{year}$)	بازده پوشش (%)
بدون پوشش	-۱۶۴	۱۳۳	-۳۱۰	۰/۲۰۴	۱۰/۴۴	۸۵	۷۰/۳	-
B	-۷۳	۶۳	-۱۷۷	۰/۰۱۵	۰/۰۴	۶۸۰	۵/۳	۹۳٪
B ₁	-۳۹	۱۱۴	-۲۲	۰/۰۰۹۸	۴/۷۲	۱۱۱۰	۳/۴	۹۵٪
B ₂	-۱۰۵	۱۸۳	-۱۵۵	۰/۰۴۷	۵/۶	۵۰۵	۱۶/۳	۷۷٪

نتیجه‌گیری

پوشش اکسید تیتانیوم به روش اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی بر روی تیتانیوم خالص تجاری با موفقیت تحت شرایط مختلف سیستماتیک دستگاهی سنتز گردید و نتایج به‌دست آمده به شرح ذیل است:

۱- نمودار ولتاژ-زمان نشان داد که پوشش به‌دست آمده با افزایش فرکانس دارای ولتاژ نهایی بیشتری می‌باشد؛ این در حالی است که افزایش سیکل کاری، منجر به کاهش ولتاژ نهایی می‌گردد.

۲- بررسی مورفولوژی پوشش‌ها مشخص نمود که همه نمونه‌ها دارای ساختار متخلخل پنکیکی هستند، به نحوی که افزایش فرکانس علاوه بر اینکه شاهد افزایش ولتاژ نهایی خواهیم بود، شاهد حفراتی با دهانه آتشفشانی نیز هستیم. این در حالی است که افزایش سیکل کاری تغییر زیادی در ساختار به وجود نیاورده است و صرفاً باعث افزایش قطر دهانه حفرات گردیده است. اندازه بلورک‌های ایجاد شده تحت افزایش فرکانس، ۲۹/۵ نانومتر می‌باشد که در مقایسه با دیگر نمونه‌ها دارای اندازه کوچک‌تری بوده است.

۳- الگو پراش پرتو X نمونه‌ها، وجود اکسید تیتانیوم روتیل و آنتاز را تایید می‌نماید و نشان می‌دهد که میزان فاز پایدار روتیل تشکیل شده در مقایسه با فاز ناپایدار آنتاز بسیار بیش‌تر بوده است.

۴- کم‌ترین ضخامت و بیش‌ترین زبری سطح مربوط به نمونه پوشش داده شده با فرکانس و سیکل کاری ۱۵۰۰ Hz و ۱۰٪ است.

۵- بررسی رفتار خوردگی نشان داد که با ایجاد پوشش TiO_2 دانسیته جریان خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده B تا B₂ به ترتیب ۱۴، ۲۱ و ۵ برابر نسبت به حالت بدون پوشش کاهش یافته است. همچنین، مقاومت به خوردگی نمونه‌های مذکور نیز ۸، ۱۳ و ۶ برابر بهبود داشته است. راندمان حفاظتی پوشش‌ها نشان داد که نمونه B₁ با راندمان ۹۵٪ بهترین رفتار مقاومت خوردگی را از خود نشان می‌دهد که تایید کننده خروجی دانسیته جریان خوردگی می‌باشد.

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^۱ مقاومت پلاریزاسیون (R_p) به‌دست آمد:

$$R_p = \frac{\beta_c \times \beta_a}{2.303 \times (\beta_c \times \beta_a) \times I_{corr}} \quad (۳)$$

با محاسبه مقاومت پلاریزاسیون مشخص شد که مقاومت نمونه‌های پوشش داده شده B تا B₂ به ترتیب ۸، ۱۳ و ۶ برابر نسبت به حالت بدون پوشش افزایش پیدا کرده است، به کمک رابطه ۴ نرخ خوردگی (V_{corr}) نمونه‌ها محاسبه شد. در این رابطه M.W 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:

$$V_{corr} = \frac{0.0032 \times I_{corr} \times (M.W)}{n \times d} \quad (۴)$$

نتایج بیانگر کاهش قابل توجه نرخ خوردگی نمونه B₁ نسبت به نمونه بدون پوشش است. این تفاوت می‌تواند به علت ایجاد لایه اکسیدی ایجاد شده بر روی زیر لایه باشد. به عبارت بهتر، کاهش نرخ خوردگی در اثر ایجاد پوشش اکسیدی ناشی از کاهش انتقال بار در فصل مشترک فلز و الکترولیت و همچنین، جلوگیری از نفوذ یون‌های خورنده و جذب آن‌ها به وسیله سطح است.

بازده چسبندگی و حفاظتی پوشش با استفاده از رابطه ۵ محاسبه گردید. در این رابطه i_{corr} دانسیته جریان خوردگی نمونه بدون پوشش و $i_{corr(C)}$ دانسیته جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده می‌باشد. نتایج حاصل راندمان نشان داد که نمونه B₁ با ۹۵٪ دارای بیش‌ترین بازدهی حفاظتی می‌باشد.

$$\text{بازده حفاظتی پوشش} = \frac{i_{corr} - i_{corr(C)}}{i_{corr}} \quad (۵)$$

^۱ - Stern- Geary

References:

۱- شکاری مکی آبادی نژاد، س و رشیدی هویه، م و گشتاسبی راد، م، " آندایزینگ تیتانیوم و بررسی عوامل موثر بر ضخامت و رنگ اکسید آن"، بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، ص ص ۶۸۹-۶۹۲، دانشگاه شهید بهشتی، ۱۳۹۳.

۲- اسدی زاچ، م، خصوصیات فیلم‌های اکسیدی تشکیل شده روی تیتانیوم خالص تجاری به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما (PEO) تحت اثر نسبت آلومینات/فسفات، دانشکده فنی و مهندسی گروه مهندسی متالورژی، دانشگاه باهنر کرمان، شهریور ۱۳۸۶.

3- B. Shayegh Boroujeny, "Design and Investigation of TiO₂-SiO₂ Thin Films on AISI 316L Stainless Steel for Tribological Properties and Corrosion Protection", *Journal of Advanced Materials and Processing*, 3(2015)13-24.

4- S. Naghibi, Sh. Vahed, O. Torabi, "Evaluation of Photocatalytic Activity of Fe Doped TiO₂ Thin Film Prepared by Sol-Gel Hot Dip-Coating", *Journal of Advanced Materials and Processing*, 2(2014)55-664.

5- D.R. Acosta, A. Martinez, C.R. Magana, J.M. Ortega, "Electron and Atomic Force Microscopy studies of photocatalytic titanium dioxide thin films deposited by DC magnetron sputtering", *Thin Solid Films* 490 (2005)112-117.

6- N. Kaliwoh, J.Y. Zhang, I.W. Boyd, "Titanium dioxide films prepared by photo-induced sol-gel processing using 172 nm excimer lamps", *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 424-427.

7- T. Leistner, K. Lehmbacher, P. Arter, C. Schmidt, A.J. Bauer, L. Frey, H. Ryssel, "MOCVD of titanium dioxide on the basis of new precursors", *J. Non-Crystalline Solids*

303 (2002) 64-68.

8- V.G. Bessergenev, R.J.F. Pereira, M.C. Mateus, I.V. Khmelinskii, D.A. Vasconcelos, R. Nicula, E. Burkel, A.M. Botelho do Rego, A.I. Saprykin, "Study of physical and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films prepared from complex precursors by chemical vapour deposition", *Thin Solid Films* 503(2006)29-39.

9-Marinina, G. I. Vasilyeva, M. S. Lapina, A. S. Ustinov, A. Y. Rudnev, V. S. " Electroanalytical properties of metal-oxide electrodes formed by plasma electrolytic oxidation ", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, No.689, pp.262-268, 2013.

10- Yerokhin, A.L. Nie, X.Leyland, A. Matthews, A. Dowey, S.J. " Review: Plasma electrolysis for surface engineering ", *Surface and Coatings Technology*, No.122, pp.73-93, 1999.

11- Gupta, P. Tenhundfeld, G. Daigle, E. O. Ryabkov, D. " Electrolytic plasma technology: Science and engineering — An overview ", *Surface & Coatings Technology*, No.201, pp.8746 – 8760, 2007.

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

۱۳- رفیع زاده، ا، بررسی خواص پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده به روش الکترولیز پلاسمایی بر روی زیر لایه آلیاژ منیزیم به روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، دی ۱۳۸۹.

۱۴- دانش مسلک، ا، بررسی ساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده در سطح آلومینیوم به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO)، دانشکده فنی و مهندسی،

- دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۶.
- 15- Yonghao Gao, Aleksey Yerokhin, Evgeny Parfenov, Allan Matthews, "Application of Voltage Pulse Transient Analysis during Plasma Electrolytic Oxidation for Assessment of Characteristics and Corrosion Behaviour of Ca- and P-containing Coatings on Magnesium", *Electrochimica Acta* 149 (2014) 218–230.
- ۱۶- علی‌اف خضرای، م، بخشی، ر، مرادی، م.ح، صبور روح‌ا قدم، ع، پوشش‌های اکسیدی نانو ساختار، فدک ایستاتیس، تهران، ۱۳۹۴.
- 17- Quintero, D. Galvis, O. Calderón, J.A. Castaño, J.G. Echeverría, F." Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation ", *Surface & Coatings Technology*, No.258, pp.1223-1231, 2014.
- 18- S. Aliasghari, P. Skeldon, G.E. Thompson, "Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings", *Applied Surface Science* 316 (2014) 463–476.
- ۱۹- احمدرضا راستکار، سارا بابائی، بابک شگری، "افزایش نرخ رشد پوشش‌های اکسید آلومینیوم تولید شده به روش پلاسمای الکترولیتی پالس DC"، نهمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی ایران، اردیبهشت ۱۳۸۷، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.
- 20- Y. Han, S.H. Hong, K. Xu, "Structure and in vitro bioactivity of titania-based films by micro-arc Oxidation ", *Surface and Coatings Technology* 168 (2003) 249–258.
- 21- Y. Han, S.H. Hong, K. Xu, "Porous nanocrystalline titania films by plasma electrolytic oxidation", *Surface and Coatings Technology* 154 (2002) 314–318.
- 22- Wu Xiaohong, Jiang Zhaohua, Liu Huiling, Xin Shigang, Hu Xinguo, " Photocatalytic activity of titanium dioxide thin films prepared by micro-plasma oxidation method", *Thin Solid Films*, 441 (2003) 130–134.
- ۲۳- حمید نیازی، فرهاد گلستانی‌فرد، محمد شامیری، " افزایش مقاومت به خوردگی موضعی تیتانیوم خالص تجاری در محیط اسید سولفوریک با استفاده از روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی"، *مجله مواد نوین*، جلد ۶، شماره ۲، ۱۳۹۴.
- 24- P. Bala Srinivasan, J. Liang, R.G. Balajee, C. Blawert, M. Stormer, 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", *Applied Surface Science* 256 (2010) 3928–3935.
- 25- Jun-Hua Wang, Jin Wang, Yan Lub, Mao-Hua Duc, Fu-Zhu Han, " Effects of single pulse energy on the properties of ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on Ti alloy", *Applied Surface Science*, 324 (2015) 405–413.
- 26- Guo-Hua Lv a, Huan Chen, Wei-Chao Gu, Li Li, Er-Wu Niu, Xian-Hui Zhang, Si-Ze Yang, " Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology", *journal of materials processing technology*, 208(2008) 9–13.