بررسی اثر فرکانس و سیکل کاری در فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی پوششهای نانوکریستال 2TiO

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

چکیدہ

پوشش نانوکریستال TiO2 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 پراش سنج اشعه ایکس انجام شد. همچنین رفتار خوردگی فلز پایه و پوشش ها از طریق پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۲/۵٪ سدیم کلرید در دمای محیط بررسی گردید. بررسی فازی پوشش ها از طریق پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۲/۵٪ سدیم کلرید در 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 بلور کهای بهدست آمده از پوشش ها را زیر ۵۰ نانومتر اندازه گیری 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 درمدی نسبت به دیگر نمونههای پوشش دار و تیتانیوم بدون پوشش می شود.

واژههای کلیدی: نانوکریستال PEO، TiO₂، ساختار متخلخل، رفتار خوردگی، فرکانس بالا

^{ٔ -} 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

يبشگفتار

تیتانیم در شرایط معمولی اکسید می شود به طوری که در مجاورت هوا و به طور معمول لايهاى از اكسيد به ضخامت ۰/۰۱ میکرون و به صورت ناهموار بر روی سطوح قطعات تیتانیمی تشکیل می گردد که از سطح فلز محافظت می-کند[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 TiO₂ محافظ، چسبنده و پایدار روی سطح زیاد است. این فیلم اکسیدی زمانی تشکیل می شود که سطح فلز در معرض هوا یا رطوبت قرار گیرد که پس از ایجاد آن مقاومت به خوردگی بشدت افزایش می یابد. 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]. TiO2 یک پوشش سرامیکی خوب برای سطح فلزات است که اساساً برای افزایش مقاومت به خوردگی استفاده می شود، از طرفی هم بهواسطه کاربردش در زمینههای فتوالکتروشیمیایی، نوری و... مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است[۳ و ۴]. فیلم TiO₂ را میتوان به روشهایی چون اکسیداسیون سطحی، پراکنش مگنترون[۵]^۱، سل- ژل[۶]^۲ ، MOCVD^۳ یا لایه نشانی PVD/CVD [۷ و ۸] و کاشت یونی تولید نمود[۹]. تکنیکهای اخیر کاملا پر هزینه هستند و بهعلاوه در مورد تکنیک کاشت یونی لایههای نسیتاً کم ضخامتی بهدست می آید، همچنین در مورد تکنیک CVD چسبندگی لایهای کافی ایجاد نمی شود. بنابراین روش اکسیداسیون از مهم ترین تکنیکها برای اصلاح سطح تیتانیوم به حساب مي آيد.

رشته نسبتاً جديد مهندسي سطح از الكتروليز پلاسما را كه مهمترين مشتق أن رسوبدهي الكتروليتي پلاسما PED)^۴) میباشد بررسی می کند و شامل تکنیکی بهنام اكسيداسيون الكتروليتي يلاسما ^٥(PEO) مي شود[١٠]. از الكتروليز پلاسمايي علاوه بر فرآيندهاي پوششدهي ميتوان در تمیز کاری سطوح نیز استفاده نمود. دلیل این استفاده، سازگاری با محیط زیست و محلول های آبی غیر خطرناک مى باشد [11]. توسعه فرآيند PEO داراى سابقهاى طولانى

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 برنامه های کاربردی نظیر حمل و نقل و هوافضا، PEO را پوششی موثر در برابر حفاظت خوردگی و سایش آلیاژهای سبک ساخته است[۱۲ و ۱۳].

فركانس عبارت است از عكس دوره تناوب، يعنى تعداد یالسهایی که در واحد زمانی یک ثانیه ایجاد می گردد. هر چه فرکانس جریان اعمالی بالاتر رود به معنای آن است که در واحد زمان تعداد يالس ها افزايش يافته است. يک استنباط ساده از این حالت چنین است که پالس های اعمالی باریک تر شدهاند؛ به عبارت دیگر اثر فرکانس جریان اعمالی بر ولتاژ جرقهزنی را میتوان این گونه تحلیل نمود که با افزایش فركانس، ولتاژ جرقهزنی نیز رشد میكند. مشاهدات انجام گرفته در حین انجام آزمایشها، این مطلب را به این صورت تایید می کنند که هرچه فرکانس بالاتر می رود، اول آنکه در ابتدای فرآیند جرقهها ریزتر می شوند و در نتیجه آن تعداد آنها افزایش یافته و تمامی سطح را به صورت کاملاً یکنواخت می یوشانند. دوم، پس از گذشت زمان از آغاز فرآیند با آنکه جرقهها درشتتر میشوند؛ ولی در کنار آنها همچنان جرقههای ریز مشاهده می گردند و دیگر آنکه مدت زمان روشن ماندن دهانههای آتشفشانی به طور محسوسی کاهش می یابد. 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 می شود، جرقهزنی راحت تر صورت می گیرد؛ اما با ایجاد پالس و کوچک شدن بازه پالس روشن، جرقهزنی سخت و سختتر می گردد. مهم ترین 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 می شود و لذا دمای موضعی کم تر خواهد بود. مشاهدات انجام گرفته حین جاروب شدن سطح نمونه با این پالسها،

¹ - Magnetron Scattering

² - Sol-Gel

³ - Metal–Organic Chemical Vapor(gas) Deposition

⁴ - Plasma Electrolytic Deposition

⁵ - Plasma Electrolytic Oxidation

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 TiO₂ 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 ۱۳×۱۳ میلیمتر انتخاب گردید. نمونهها با استفاده از سنبادههای SiC با شمارههای ۱۲۰، ۲۴۰، ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۲۰۰ 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 با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد 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 ۱۰:۱۰:(درصد حجمی) به مدت ۹۰ ثانیه به صورت غوطهور انجام گرفت. چربی گیری نهایی در محلول استون، اتانول و آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه درون دستگاه التراسونیک انجام شد.

فرآیند پوششدهی درون الکترولیت M ۰/۲ سدیم کربنات و g/l ۵ 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 ۱۲/۵ سانتیمتر از کاتد قرار داده شد همچنین، نسبت آند به کاتد در این فرآیند ۱۸۵ برابر میباشد. دمای الکترولیت در حین فرآیند توسط

سیستم آبگرد درون سل در محدوده C° ۲±۲۵ تنظیم گردید. pH و هدایت الکتریکی محلول پوششدهی قبل از فرآیند ۱۳/۱ و ۴۰ ms/cm اندازه گیری شد و مشخص گردید که پس از عملیات پوششدهی در این مقادیر تغییر جزیی به وجود آمده است که قابل چشم پوشی میباشد.

	دانسيته جريان	فركانس	سیکل کاری	زمان فرأيند
نمونه	(mA/Cm ²)	(Hz)	(/.)	(دقيقه)
В	٥٢٨	1	۱.	۱.
B ₁	٥٢٨	10	۱.	۱.
B ₂	٥٢٨	1	١٥	۱.

جدول ۱- شرایط سیستماتیک دستگاهی پوششدهی

جدول ۱ تفاوت نمونههای B₁ ،B و B₂ را نشان میدهد؛ این تفاوت برای نمونههای B₁ و B₂ در متغییر 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 شركت Philips مدل 1730 PW بوده است که در کلیه آزمایشها گام پراش سنج ۰/۰۵ درجه و زمان هر گام ۱ ثانیه انتخاب گردید. برای بررسی مورفولوژی سطح و مقطع از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 435VPاستفاده شد. همچنین، جهت بررسی مورفولوژی سطحی در بزرگنمایی بالا از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل TESCAN- XMU Mira 3 با بیشینه بزرگنمایی ۷۰۰۰۰۰ برابر استفاده گردید. ارزیابی رفتار خوردگی نمونهها در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی در دمای محیط انجام شد. نمونهها در این آزمایش بهوسیله دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل PARSTAT 2273 ارزيابي گرديد. از الكترود مرجع كالومل اشباع، الكترود كمكي پلاتين و الكترود كارى به عنوان مجموعه سل الكتروشيميايي استفاده گرديد. ميزان سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه بود، شاخه کاتدی تقریبا از ۰/۲۵ ولت منفى تر از پتانسيل مدار باز نمونه شروع و تا حدود ۲ ولت به سمت مقادیر نجیب در شاخه آندی ادامه یافت.

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 اُهم ا پیروی می-كند. ابتدا فرآيند آندايز معمولي همراه با تشكيل يك لايه دى الكتريك محافظ با مقاومت بالا روى سطح ايجاد مى گردد به طوری که قبل وقوع شکست دیالکتریک و ایجاد پلاسما، از سطح تیتانیوم مقداری حباب اکسیژن آزاد می شود؛ 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 می شود که افزایش ولتاژ را در پی دارد. این افزایش ولتاژ و زمان برای نمونههای B تا B2 به ترتيب تا ۲۱۶۷ در ۱۳ ثانيه، ۲۴۹۷ در ۱۰ ثانيه و ۲۱۱۷ در ۸ ثانیه می باشد. دلیل متفاوت بودن ولتاژ نهایی و جرقه-زنی 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 می شود و نتیجه آن افزایش متوسط ولتاژ است و دوم اینکه برخی از نقصها بر اثر کاهش موضعی مقاومت در پوشش تشکیل می شوند. این معایب سبب افزایش لحظهای جریان خواهند شد که در نهایت افزایش ولتاژ را به دنبال دارند[۱۵]. همان گونه که ملاحظه می شود، 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 می کند و برای نمونه های B تا B2 به ترتیب کاهش ۶، ۱۵ و ۹ 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 B از ۷ ۲۱۶ به ۷

¹ - Ohm

B2 برای نمونه B1 از ۲۴۹۷ به ۲۱۱۷ و برای نمونه از ۲۱۱۷ به ۲۹۲۷ 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 بهدلیل افزایش برق ورودی ناشی از افزایش سیکل کاری است و برای نمونههای B و B1 نیز بهدلیل متفاوت بودن فرکانس میباشد، این عوامل به صورت کاملاً محسوس سبب کاهش مقاومت سیستم میشوند که نتیجه آن کاهش ولتاژ و شکستدی-الکتریک است. فرآیند جرفهزنی 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 و ۱۷–۱۸] از لبههای نمونه کار ظاهر گشت و به سرعت در سطح گسترش یافت. به طور کلی واکنشهایی که امکان رخ دادن آنها برای تولید 2iO وجود دارد عبارت هستند از:

$Ti = Ti^{4+} + 4 e^{-}$	(1)
$Na_2CO_3 = 2 Na^+ + CO_3^{2-}$	(7)
$NaOH = Na^+ + OH^-$	(۳)
$CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^{-} + OH^{-}$	(۴)
$Ti^{4+} + 2 OH^- + H_2O = TiO_2 + 2 H_3O^+$	(۵)
$Ti^{4+} + 2 O^{2-} = TiO_2$	(۶)
$Ti^{4+} + 2 \ H_2O = TiO_2 + 4 \ H^{\pm}$	(Y)

در منطقه سه نمودار V-t که در زمانهای حدود ۵۰، ۶۰ و ۱۸ ثانیه آغاز میشود، ولتاژ با شیب خیلی کمی افزایش می-یابد، 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

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 I₁ و B₂ نسبت به حالت ابتدایی فرآیند پوشش دهی می باشد. شکل ۲-(ب) با افزایش فرکانس، ولتاژ اعمالی و زبری سطح افزایش می یابد. از آنجایی که در فرکانس بالا، نرخ تغییرات ولتاژ زیاد است، دانه های ایجاد شده فرصتی برای رشد کردن پیدا نمی کنند و در نتیجه اندازه آن ها کوچک تر می ماند. به عبارت بهتر با افزایش فرکانس، نرخ تکرار ولتاژ افزایش می-یابد. با افزایش نرخ تکرار، تعداد کانال های تخلیه و اندازه آن ها بزرگ تر 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. همان گونه 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 پوشش دهی افزایش یافته است. قطر متوسط حفرات اندازه گیری شده به ترتیب برای نمونههای الف تا ج، ۲۵ ۲۳ ۵۳ و ۲۵ ۶۷۲ میباشد.



شکل ۱- نمودار v-t برای فرکانس ها و سیکل های کاری: ۱۰۰ Hz (B) -۱۵۰۰ Hz (B) – ۱۵۰۰ Hz (B) و ۱۰۰۰ Hz (B) – ۱۵۰۰ ار

نمونه	ولتاژ جرقەزنى	زمان جرقەزنى	ولتاژ نهایی فرآیند		
	(V)	(S)	(V)		
В	717	١٥	700		
B ₁	777	١V	777		
B ₂	197	١٨	70.		

جدول ۲- اطلاعات تکمیلی نمودار V-t



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

شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی(FE-SEM) نمونههای B تا B2 را نشان میدهد. همان گونه 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 ۲۰/۵، ۲۹/۵ و ۲۸/۳ 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 دانه-ها در فرکانسهای بالاتر کوچکتر میمانند. به عبارت دیگر،

نرخ رشد دانهها به عوامل متعددی بستگی دارد که دما مهم-ترین 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

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

بررسي فازي

همان گونه 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 TiO میباشد[۲۰] و ۲۱].

¹ - Polymorph



شكل ۳- تصوير FE-SEM از مورفولوژی و ساختار سطحی پوشش: (الف) B، (ب) B1 و (ج) B2

که در فرآیند اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی انجام می-شود باعث می گردد که فاز آناتاز به سرعت به روتیل تبدیل شود[۲۲]. تصور می شود که فازهای بلور و درصد نسبی هرکدام از فازهای تشکیل شده وابسته به اثرات گرمایشی جرقههای پلاسما در طول عملیات پوششدهی می باشد. 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، می توان نتیجه گیری کرد که برای تمام نمونهها پیکهای مشابهی دیده می شود که مربوط به تیتانیوم، آناتاز و روتیل هستند. دلیل دیده شدن پیک تیتانیوم به احتمال زیاد می تواند 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 می باشد، در حالی که فاز آناتاز به صورت شبه پایدار است و می تواند در دماهای پایین به راحتی تشکیل شود. ایجاد فاز روتیل در دماهای بالاتر از ۲۰ ۴۰۰ از فاز آناتاز به صورت برگشت ناپذیر انجام می پذیرد. این افزایش آنی دما

مکانیزم غالب در تشکیل لایه اکسیدی، اکسیداسیون حرارتی بوده است[۲۳]. مقدار روتیل در تمام پوشش ها بیش تر از مقدار آناتاز است که می توان این موضوع را از طریق ترمودینامیک توجیه کرد. جرقه های مکرر در مجاورت آناتاز، منجر به ایجاد دماهای موضعی کافی برای تبدیل بخشی از یا تمام آناتاز به روتیل(پایدارترین حالت تیتانیا) می شود. هر چند برای اندازه گیری دقیق اندازه کریستال ها، روش های متنوعی چون استفاده از MET و SEM می توان با تقریب قابل با این حال با استفاده از روش XRD می توان با تقریب قابل قبولی اندازه کریستال ها را تخمین زد. بنابراین با استفاده از رابطه شرر^۱، امکان محاسبه اندازه دانه بلوری میسر می باشد:

$$D = \frac{0.94 \lambda}{(\beta_l^2 - \beta_\ell^2)^{0.5} \cos \theta}$$
(1)

در این رابطه λ طول موج تابش(۱/۵۴۰۴ آنگستروم)، θ زاویه پراش پرتو ایکس، β_L میزان پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن

و $_{\beta\epsilon}^{\beta}$ پهنشدگی 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 TiO₂ را تحت شرایط مختلف نشان میدهد. همان گونه که در تصاویر قابل ملاحظه است پوششهای نمونهها دارای ضخامتهایی در حدود ۴m 4 س ۱/۳m و ۶/۵m می باشند.



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

¹ - Scherrer Formula



جدول ۳- محاسبه مشخصات بلوری پوشش نانو کریستال TiO2 در شرایط مختلف

اندازه کریستال واقعی (nm)	اندازه کریستال تئوری (nm)	$2\theta_{max}$	FWHM	كد پوشش
٤ • / ٥	۳١/٨	۳٥/٩١	• / ٣ ٤ ٤ ٤	В
۲٩/٥	Y.N	۳٦/۱۱	•/٢٤٦	B ₁
٤٨/٣	٤٢/٣	٣٦/٠٧	•/1277	B ₂

همان گونه 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 است. در مورد نمونه IB 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.

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 پوشش دهی 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 نمی باشد. جهت مشخص نمودن لایه متراکم داخلی، با فشار به طرفین نمونه پوشش داده شده، پوشش شکسته شد و سطح نمونه به صورت ∩ شکل مطابق تصویر ۷ نمایان گردید و ساختار پوشش دو لایه را مشخص نمود.





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



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

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

جریان فلز پایه در الکترولیت شروع به انحلال مینماید و با زیر لایه رخ میدهد، وزن کاهش مییابد و از طرف دیگر گذشت زمان و ایجاد شکست دیالکتریک و نیز تشکیل پلاسما بر روی سطح نمونه، فرآیند اکسیداسیون آغاز شده و به صورت تبدیلی تیتانیوم به اکسید تیتانیوم تبدیل میشود.

49

برآیند این دو وزن حاصل از قبل از عملیات و بعد از فرآیند پوشش دهی، وزن نهایی را مشخص می نماید. بنابراین برای این نمونه ها باید گفت که وزن پوشش تشکیل شده در مقایسه با زیر لایه حل شده کم تر می باشد، چون که وزن نمونه ها کاهش پیدا کرده است. از فرمول زیر برای محاسبه درصد تغییرات وزن استفاده شد و داده های 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 کس درصد تغییرات وزن نمونه می باشد.

$$\%\Delta W = \frac{M_2 - M_1}{M_2} \times 100$$
 (7)

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

تبدیل زیر لایه به TiO₂ کمتر میگردد. با توجه به این توضیحات دلیل کاهش هر چه بیشتر 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 می توان 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].



شکل ۹- نمودار زبری سطح نمونههای پوشش داده شده

افزایش زبری پوشش بهدلیل این است که قطر کانالهای جرقه زیاد می شود. 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 جرقهزنى تشكيل شده و ايجاد محصولات كمتر، باعث تشكيل ذرات و فرورفتگیهای کوچکتر می شود. بنابراین، زبری سطح کاهش می یابد [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 می گردد. از آنجایی که ماده مذاب، منجمد شده و در فاصله زمانی بین دو پالس به ساختار بلوری تبدیل می شود، اگر این فاصله زمانی کوتاه باشد، ماده بیشتری نمی تواند تبدیل به ساختار بلوری شود و فاز آمورف، می شود. بنابراین حفرات و فرورفتگیها در پوشش بیشتر شده و زبری سطح افزایش می یابد.

بررسی رفتار خوردگی

شکل ۱۰ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونههای B₁ ،B 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 بهدلیل نفوذ یون-های خورنده به درون تخلخلهای راه در رو به فصل مشترک پوشش- زیر لایه رخ داده است که باعث گردیده دانسیته بریان خوردگی بیشتر شود و شاخه آندی با سرعت بیشتری به سمت راست شیفت پیدا کند.



شکل ۱۰– نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونههای پوشش داده شده تحت شرایط سیستماتیک دستگاهی متفاوت نمونه بدون پوشش، (Hz (B) / ۱۰۰- ۱۰۰، (Hz (B1 / ۱۰۰- ۱۰۰۰ و (Hz (B2 / ۲۵ – ۱۰۰۰ د) uncoated

به عبارت دیگر درست است که افزایش سیکل کاری سبب افزایش ضخامت و ایجاد فاز پایدار روتیل بیشتر در پوشش نموده است؛ اما و جود 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 V ۵/۵ با شیب کم و سرعت بیشتر دانسیته جریان آغاز می گردد، 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 شده بر روی سطح شده و تشکیل لایه فشرده پسیو را تشویق می کند که در نهایت، باعث افزایش مقاومت به خوردگی می-شود.

 $E_{\rm corr}$ و $I_{\rm corr}$ 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 بیش تر و تمایل به خوردگی کم تر میباشد. به عبارت دیگر، مطابق نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، از لحاظ ترمودینامیکی می توان گفت که نمونه B_1 و B کم ترین و بیش ترین تمایل

به خوردگی را از خود نشان میدهند. این نشان دهنده نجیب تر شدن سیستم و لایههای سطحی از لحاظ ترمودینامیکی در برابر خوردگی میباشد. از لحاظ سینتیکی(دانسیته جریان خوردگی) نمونه B₁ و B₂ به ترتیب بیش ترین و کم ترین 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 آندی افزایش می ابد، اختلاف منحنیها بیش تر به چشم آندی افزایش می ابد، اختلاف منحنیها بیش تر به چشم و با شیب آندی بین ۶۳ تا MT mV/dec تغییر می کند، 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 دستگاهی 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 Ipass در پتانسیلهای بالا هستیم.

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

نمونه	β _c (mV/deca de)	β _a (mV/dec ade)	E _{corr} (mV vs. SCE)	I _{corr} (µA/c m ²)	$I_{\text{passivatio}}^{n}$ $(\mu A/c m^{2})$	R _p (KΩ.c m ²)	V _{corr} (µm/y ear)	بازده پوشش (٪)
بدون	-178	١٣٣	-٣١٠	• / ۲ • ٤	۱ • /٤٤	10	٧٠/٣	-
پوشش								
В	_٧٣	٦٣	-177	•/•\0	•/•£	٦٨.	٥/٣	۹۳٪.
\mathbf{B}_1	-۳۹	112	-77	•/••٩٨	٤/٧٢	111.	٣/٤	٩٥%
B ₂	-1.0	١٨٣	-100	•/•EV	٥/٦	0 • 0	١٦/٣	VV'/.

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:

$$R_{p} = \frac{\beta_{c} \times \beta_{a}}{2.303 \times (\beta_{c} \times \beta_{a}) \times I_{corr}}$$
(7)

با محاسبه مقاومت پلاریزاسیون مشخص شد که مقاومت نمونههای پوشش داده شده B تا B_2 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، b دانسیته فلز خورده شده و Icorr دانسیته جریان خوردگی میباشد:

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

نتایج بیانگر کاهش قابل توجه نرخ خوردگی نمونه B₁ نسبت به نمونه بدون پوشش است. این تفاوت می تواند 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 icorr دانسیته جریان خوردگی نمونه بدون پوشش و icorr(C) دانسیته جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده میباشد. نتایج حاصل راندمان نشان داد که نمونه B1 با ۹۵٪ دارای بیشترین بازدهی حفاظتی میباشد.

ن (۵)
$$rac{\mathrm{i}_{\mathrm{corr}}-\mathrm{i}_{\mathrm{corr}(\mathrm{C})}}{\mathrm{i}_{\mathrm{corr}}}$$

نتيجهگيري

پوشش اکسید تیتانیوم به روش اکسیداسیون پلاسمای 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 می گردد.

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 می اشد که در مقایسه با دیگر نمونهها دارای اندازه کوچکتری بوده است.

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

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

TiO₂ روسی رفتار خوردگی نشان داد که با ایجاد پوشش TiO₂ دانسیته جریان خوردگی نمونههای پوشش داده شده B تا B_2 به ترتیب ۱۴ ۲ 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 B_1 با راندمان ۵۵٪ بهترین رفتار مقاومت خوردگی را از خود نشان میدهد که تایید کننده خروجی دانسیته جریان خوردگی می باشد.

¹ - Stern- Geary

References:

۱-شکاری مکی آبادی نژاد، س و رشیدی هویه، م و گشتاسبی راد، م، "آندایزینگ تیتانیم 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 photoinduced 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، ۱، بررسی ساختار و رفتار خوردگی پوشش-های ایجاد شده در سطح آلومینیوم به روش الکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی(PEO)، دانشکده فنی و مهندسی،

۵۱

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 Pcontaining Coatings on Magnesium", Electrochimica Acta 149 (2014) 218–230.

۱۶-علیاف خضرایی، م ، بخشی، ر ، مرادی، م.ح ، صبور روحاقدم، ع، پوششهای اکسیدی نانو ساختار، فدک ایساتیس، تهران، ۱۳۹۴.

17- Quintero, D. Galvis,O. Calder'on, J.A. Castaⁿo, J.G. Echeverr'ıa, 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 شکری، "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 گلستانی فرد، محمد شاهمیری، " 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. Balajeee, 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 Wanga, Jin Wanga, 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.