# بررسی اثر نانوبلوری سازی بر تغییر خواص پوشش اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی آلیاژ AZ31B

حميدرضا باقرى'، محمود على اف خضر ايى\*'، هو من فخر نبوى"، مرتضى قيطانى'، حميدرضا مسيحا'، علير ضا صبور روح اقدم"

ٔ کارشناس ارشد مهندسی مواد– خوردگی و حفاظت مواد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس ٬ استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

<sup>۳</sup> دانشبوی دکترای مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت مواد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس \* دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

\* نويسنده مسئول: khazraei@modares.ac.ir, maliofkh@gmail.com

تاريخ دريافت: ١٣٩٤/١١/١٩ تاريخ پذيرش: ١٣٩٥/٠۶/٠۶

#### چکیدہ

در تحقیق حاضر اثر پیش عملیات ساچمه زنی شدید برروی تغییر خواص پوشش حاصل از فرآیند پوشش دهی اکسیداسیون ریز جرقه آلیاژ MgAZ31B بررسی شده است. همچنین بمیزان ۵ گرم بر لیتر نانوذرات تیتانیا در الکترولیت استفاده شد تا اثر پیش فرایند ساچمه زنی برروی برروی جذب این نانوذرات و نتیجتا خواص پوشش ارزیابی شود. استفاده از سایش ساچمه زنی شدید با افزایش انرژی سطح و واکنش پذیری زیرلایه، انرژی جرقه زنی را کاهش و تعداد جرقه ها را افزایش می دهد. ساچمه زنی جذب نانوذرات را در زمان ها کم تا حدود ۲۰٪ افزایش می دهد اما در زمان های زیاد نصف کاهش مییابد. استفاده از پیش عملیات ساچمه زنی بطور کلی می تواند سطح حفرات را در زمان ها کم زیاد تا ٪۱۵ نسبت به زمان کوتاه کاهش مییابد. استفاده از پیش عملیات ساچمه زنی بطور کلی می تواند سطح حفرات را در زمان های زیاد تا ٪۱۵ نسبت به زمان کوتاه کاهش دهد. همچنین زاویه تر شوندگی از ۴۸ به ۲۹ درجه کاهش یافت. مقاومت خوردگی لایه اکسیدی اصولا تحت تاثیر سایز و دانسیته حفرات و همچنین ضخامت لایه اکسیدی می باشد. با توجه به اینکه پیش فرایند ساچمه زنی می اسولا کاهش کاهش سطح حفرات را کوتاه کاهش دهد. همچنین زاویه تر شوندگی از ۲۸ به ۲۹ درجه کاهش یافت. مقاومت خوردگی لایه اکسیدی می حاصر تعریز تا یا تا زیاد سایز و دانسیته حفرات و همچنین ضخامت لایه اکسیدی می باشد. با توجه به اینکه پیش فرایند ساچمه زنی می تواند باعث مولا تحت تاثیر سایز و دانسیته حفرات و همچنین ضخامت لایه اکسیدی می باشد. با توجه به اینکه پیش فرایند ساچمه زنی می تواند باعث در ایکترولیت عاری از نانوذرات می باشد.

كلمات كليدى: اكسيداسيون ريز جرقه، ساچمه زنى شديد، نانوبلورى سازى سطح، نانو كامپوزيت، AZ31B؛

# Study of surface nano-crystallization on properties of AZ31B alloy coated by plasma electrolytic oxidation"

H.R. Bagheri<sup>1</sup>, M. Aliofkhazraei<sup>2\*</sup>, H. Fakhr Nabavi<sup>3</sup>, M. Gheytani<sup>1</sup>, H.R. Masiha<sup>1</sup>, A.R. Sabour Rouhaghdam<sup>4</sup>

- <sup>1</sup> M.Sc., Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University.
- <sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University
- <sup>3</sup> PhD candidate, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University
- 4 Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

\* Corresponding Author: khazraei@modares.ac.ir, maliofkh@gmail.com

Submission: 2016, 02, 08 Acceptance: 2016, 08, 27

Abstract:

In current study effect of severe shot peening pretreatment on plasma electrolytic oxidation coating of MgAZ31B is investigated. It was revealed that shot peening increases surface energy and discharge sites enhances finally energy of discharges reduces. In short term, absorption of nanoparticles is improved by more than 20% while it reduces to 50% of non-pretreated sample. Changes in surface roughness and porosity volume lead to reduction of wetting angle from 48 to 29 degrees for non-pre-treated and pre-treated sample, respectively. Although shot peening reduces porosity level, application of titania nanoparticles reduces thickness of coating and therefore their simultaneous application reduces corrosion resistance. Most passive corrosion potential, -1.45V, is ascribed to pretreated sample that were coated in nanoparticle-free electrolyte.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation; severe shot peening, surface nano-crystallization, nano-composite, AZ31B;

۱ – مقدمه

نانوبلوری شدن سطح آن می شود. پارامترهای فرآیند مانند ابعاد و جنس ساچمه و زمان ساچمهزنی می تواند اثرت زیادی بر سطح نهایی داشته باشد. به طور کلی نانوبلوری شدن سطح آلیاژ باعث بهبود خواص مکانیکی مانند استحکام، سختی، خستگی و مقاومت به سایش می شود[11].

از آنجائیکه فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه به ریزساختار زیرلایه بستگی زیادی دارد، ادغام آن با پیش فرایند ساچمه زنی شدید باعث تسهیل فرآیند جرقه زنی و در مجموع کاهش انرژی لازم برای فرآیند پوشش دهی و همچنین افزایش مقاومت به خوردگی بیشتر پوشش می شود. هدف از انجام این پژوهش مقایسه پوشش های بدست آمده بروی آلیاژ دانه درشت و دانه ریز میباشد یا بعبارتی دیگر تاثیر نانوبلوری بودن ریزساختار آلیاژ منیزیم بر روی فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه بررسی میشود.

## ۲- شرح آزمایش

آلیاژ MgAZ31B در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است که ترکیب آن توسط روش کوانتومتری برررسی و تصدیق گردید نتایج در جدول ۱ آورده شده است. قبل از نانوبلوری کردن سطح نمونه ها توسط استون چربی گیری شده و سپس با آب دیونیزه شستشو شدند. فرآیند نانوبلوری کردن سطح توسط عملیات ساچمه زنی شدید انجام شد. ساخت دستگاه توسط محققان این پروژه و براساس شماتیک رسم شده در شکل ۱ انجام شده است. این دستگاه شامل یک استوانه چرخان از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ و یک موتور با قابلیت چرخش در سرعت ثابت و مشخص می باشد. در دو طرف استوانه درپوش هایی تعبیه شده که نمونه ها در آن جای می گیرند. با چرخش استوانه گلوله های بحرکت در آمده و بصورت

منيزيم فلزي بسيار سبک مي باشد که نسبت به فلزات ديگر همچون آلومينيم و فولاد دارای نسبت استحکام به وزن نسبی بالاست و به دلیل همین ویژگی مناسب از منیزیم و آلیاژهایش، در صنایع هوافضا، اتومبيل سازي و ... استفاده ميشود [۱]. ضعف اساسي منيزيم و آلیاژهایش مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی ضعیف میباشد که باعث محدودیت کاربرد این فلز در بسیاری از صنایع شده است[۲,۲]. از روش های پوشش دهی متنوعی همچون آبکاری الكتروشيميايي، فرآيند رسوب فاز گازي، آندايزينگ پوشش هاي تبدیلی و پوششهای آلی برای بهبود خواص خوردگی منیزیم و آلياژهايش استفاده مي كنند[۴-۶]. فرآيند اكسيداسيون ريز جرقه، یکی از روش های پوشش دهی فلزات سبک میباشد که در سال های اخير گسترش يافته است[٧, ٨]. اين تكنيك براساس يلاريزاسيون آندی فلز یا آلیاژ در الکترولیت آبی می باشد. که بسته به نوع الكتروليت خواص مناسبي از جمله سختي، استحكام و مقاومت به خوردگی را به آلیاژ می دهد. استفاده از نانو ذرات ، از جمله نانو ذرات تيتانيا ، در يوشش دهي اكسيداسيون يلاسيمايي الكتر وليتي مي تواند باعث بهبود خواص يوشش شود. نانوذرات تيتانيا علاوه بر اينكه دارای خواص مختلفی از قبیل فتو کاتالیستی می باشند می توانند در فرايند اكسيداسيون ريز جرقه براي بهبود مقاومت خوردكي استفاده کرد [۱۹–۱۱]. همچنین می توان از آنها برای بهبود خواص آبدوستی و ريز سختي نيز استفاده نمود[١٠].

از طرفی دیگر آمادهسازی سطحی آلیاژ یا فلز تاثیر به سزایی را در فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه ایفا میکند. فرآیند سایش شدید ، از جمله روش های تغییر شکل پلاستیک شدید سطحی است که در اثر اعمال کرنش پلاستیک شدید به سطح فلز یا آلیاژ باعث



شکل ۱\_ تصویر شماتیک دستگاه نانوبلوری سازی.

> مداوم با سطح نمونه برخورد می کنند در اثر برخورد و کرنش پلاستیک حاصله، نابجایی هایی تولید می شود [۱۳] و نهایتا منجر به نانوبلوری شدن سطح می گردد. در این تحقیق سرعت ۳۰ دور بر دقیقه انتخاب شده وه ساچمههایی از جنس فولاد زنگ نزن با قطر ۴/۶ mm مورد استفاده قرار گرفته است. عملیات نانوبلوری کردن به مدت ۳ ساعت انجام شد. شکل ۲ تصویر دانههای آلیاژ که توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری گرفته شده است را نشان می دهد همانطور که در شکل مشاهده می شود اندازه دانه حدود ۳۰ نانومتر می باشد.



شکل ۲\_تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از لایه نانوبلوری شده سط<del>ح</del> آلیاژ منیزیم.

اندازه تقریبی دانه لایه سطحی نانوبلوری با استفاده از پراش پر تو ایکس اندازه گیری شده است. به منظور اجتناب از نفوذ بیش از حد پر تو ایکس، تابش با زاویه کم (۵/۰ درجه) در نظر گرفته شد. نمودارهای طیف پراش پر تو ایکس درشکل ۳ نشان داده شده است. موقعیت پیک ها با کارت شماره ۱۹۱۱– ۱ مربوط به Mg- $\Omega$  و ۱۹۴۸–۷۳–۱ مربوط به  $Mg_{17}AI_{12}$  مطابقت دارد. پهن شدگی پراش پر تو ایکس نمونه نمونه نانوبلوری شده نشانگر در پیک های نمونه نانوبلوری در مقایسه با نمونه ردشت دانه دیده می شود که مربوط به وجود تنش پسماند در ماده می باشد. این می شود که مربوط به وجود تنش پسماند در ماده می باشد. این است که موقعیت پیک های پراش اشعه ایکس را در جهت زاویه است که موقعیت پیک های پراش اشعه ایکس را در جهت زاویه براگ بیشتر جابجا می کند. اندازه نمونه با استفاده از روش ویلسون هال بدست امد که میانگین اندازه دانه بدست آمده توسط این روش ۷ نانومتر می باشد.

بعد از انجام فرآیند نانوبلوری کردن، نمونهها از دستگاه خارج و توسط اسید استیک ۵ درصد حجمی چربی گیری شدند. سپس نمونهها توسط ترازوی ۸۰۲ AND-GR با دقت ۵۰µg به طور دقیق اندازه گیری شد.

فرآیند پوشش دهی در مدت زمانهای ۲،۱ و۳ دقیقه تحت دانسیته جریان ثابت ۵۵ mA/cm<sup>2</sup> و در حمام فسفاتی با ترکیب ۴ گرم بر لیتر NaOH و نیم گرم بر لیتر NaOH و آب



شکل ۳\_ پراش پرتو ایکس نمونه های نانوبلوری شده و درشت دانه.

٨.

در داخل یک سل قرار داده شدند و سطح دایرهای شکل به شعاع ۸/۵ cm (معادل ۲۹۶۳ cm<sup>2</sup>) از نمونه در تماس با الکترولیت قرار گرفت. اندازه گیریهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در دامنه پتانسیل های ۲۰۰mV نسبت به پتانسیل مدار باز در جهت کاتدی و ۸۳۷۰+ در جهت آندی نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ اسکن ۱۳۷۶ انجام شد. پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی توسط روش تافل تعیین شدند.



شكل ٤ \_ تصوير ميكروسكوپ الكتروني عبوري نانوذرات تيتانيا.

دیونیزه انجام گردید. مطابق جدول ۲ و در بعضی از الکترولیتها از نانوذرات ۲iO<sub>۲</sub> (۵g/l) با اندازه متوسط ۲۲ نانومتر استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات در شکل ۲ مشاهده میشود. بعد از اتمام فرآیند پوشش دهی نمونهها توسط آب دیونیزه شسته و خشک شدند و مجدداً توسط ترازو اندازه گهری شدند.

مورفولوژی پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Phillips – XL۳۰ بررسی شد و میانگین قطر حفرات روی سطح توسط نرمافزار ImageJ اندازه گیری شد و همچنین به منظور بررسی توزیع عناصر داخل پوشش سطح مقطع نمونه¬ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. رفتار خوردگی نمونههای مختلف توسط تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونههای مختلف توسط تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (دستگاه A273-EG&G) و تست غوطهوری در محلول رینگر شبیه سازی شده بدن با ترکیب ۲۳۰ گرم بر لیتر دی کلرید کلسیم، ۸/۶ گرم بر لیتر کلرید سدیم و ۲۰ گرم بر لیتر کلرید پتاسیم در آب دیونیزه و دمای ۱ ± ۳۷ درجه سانتی گراد انجام شد. در تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک کالومل به عنوان الکترود مرجع، پلاتین به عنوان الکترود کانتر و نمونههای پوشش داده شده به عنوان الکترود کار در نظر گرفته شدند. این سه الکترود

Al	Zn	Cu	Fe	Mn	Si	
٣/٥	٠/٩٠	•/•۴۶	•/••٣	۰/۲	•/•**	
	ں نمونہ ھا	ش و نام گذارو	۲ ــ شرایط اعمال پوش	جدول		
	چمه زنی	زمان سا-	زمان پوشش دهي		نانوذرات	
نمونه	ىت	ساء	ساعت		(g/l)	
PT-۱	۲		١			
РТ -۲	۲	•	۲		-	
РТ <b>-</b> ۳	۲	•	٣		-	
nPT-1	-		١		-	
nPT -۲	-	-	۲		-	
nPT -۳	-		٣		-	
PT-NP-1	۲	·	١		۵	
PT-NP-r	۲	·	۲		۵	
PT-NP-۳	۲	·	٣		۵	
nPT -NP-1	-	-	١		۵	
nPT-NP-r	-		۲		۵	
nPT-NP- <del>"</del>	_		٣		۵	

جدول ۱ ـ تر کیب آلیاژ MgAZ۳۱B

تست غوطهوری نیز به مدت ۵۵ ساعت و برای بررسی تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه های مختلف و مقایسه آنها با یکدیگر در دمای ۱ ± ۳۷ درجه سانتی گراد در حمام دما ثابت بن ماری انجام شد. انتخاب زمان ۵۵ ساعت بر مبنای رسیدن به یک پتانسیل ثابت و با تغیرات حداقلی بوده است. پتانسیل نمونهها نسبت به الكترود اشباع كالومل و توسط ولت متر مدل APPA 503 در زمانهای مختلف اندازه گیری شد. زاویه تماس توسط تست ترشوندگی محاسبه شد برای انجام این تست از آب ديونيزه، ميكروسكوب Dinolite مدل AMA۱۳۲۵، از يک منبع نوری معمولی برای backlighting وهمچنین از سرنگ همیلتون به حجم ۱۰ میکرولیتر برای انداختن قطره بر روی پوشش استفاده شد. به منظور بالابردن دقت نتایج این تست برای هر نمونه ۴ بار تکرار شد و میانگین نتایج گزارش شد. تست زبری نیز قبل و بعد از فرآیند پوشش دهی توسط زبری سنج مدل ۲۵ Taylor Hobson Sartronic انجام شد.

۳ \_ نتايج و بحث

۱-۳- بررسی موفولوژی و توزیع عناصر در داخل پوشش شکل ۵ مورفولوژی تعدادی از نمونهها در شرایط مختلف را نشان میدهد همچنین جدول۳ میانگین قطر حفرات سطح رانشان میدهد. نتایج مربوط به تغییرات درصد تخلخل و قطر حفرات در شکل ۶ بصورت گراف نیز نمایش داده شده اند. مشخص است استفاده از ساچمه زنی و نانوذرات هر یک بتنهایی می توانند در طول زمان، باعث كاهش سطح حفرات شوند. فرآيند ساچمه زنی در زمانهای کوتاه (یک دقیقه) پوشش دهی منجر به افزایش شدید تعداد جرقه زنی می شود و درنتیجه علی رغم ثابت بودن سایز جرقهها مساحت حفرات افزایش می یابد اما با گذشت زمان بدلیل تشکیل لایه اکسیدی و پوشانیده شدن لایه نانوبلوری شده،

اثر آن بشدت کاسته شده و تداد جرقه ها کاهش می یابد در نهایت مساحت حفرات نیز کاهش می یابد.ساچمه زنی شدید علاوه براينكه برروى سطح حفرات موثر است برروى اندازه آنها نيز موثر بوده و باعث کاهش اندازه متوسط آنها می شود. لی این اثر را به کاهش اندازه دانه سطح نسبت داده است[۱۴]. با توجه به اینکه عيوب بيشترى روى سطح ايجاد مى شود، جرقه زنى تسهيل شده و تعداد کانال های جرقه زنی افزایش می یابد و بطور کلی سطح حفرات ناشى از كانال هاى جرقه زنى كاهش مى يابد[16]. استفاده از نانوذرات بطور کلی در ابتدای جرقه زنی باعث افزایش اندازه وسطح حفرات می شود. نانوذرات در اثر نیروی میدان

الکتریکی و یا تلاطم جریان درون الکترولیت بدرون کانال های تخلیه کشیده می شوند و در اثر ذوب شدن با زمینه یک پوشش کامپوزیتی را تشکیل میدهند و با گذشت زمان باعث کاهش تعداد حفرات می شوند، همچنین مابقی نانوذرات در اطراف دهانه کانال تخلیه می نشینند که باعث می شوند یک سطح هموار در اطراف این محل بدست آید. استفاده از نانوذرات در الکترولیت در زمان یک دقیقه منجر به افزایش سطح و میانگین قطر حفرات می شود در حالي كه اين روند با افزايش زمان پوشش دهي نانوذرات بيشتري جذب شده و به همین علت اثر نانو ذرات بر روی مساحت و میانگین قطر حفرات بیشتر دیده می شود. نانوذرات منجر به پر شدن حفرات، کاهش اندازه متوسط آنها و کاهش درصد مساحت آنها می شوند. برای بررسی توزیع عناصر در داخل پوشش سطح مقطع نمونهها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت جدول ۴ درصد وزنی عناصر تمام پوشش ها را نشان میدهد. نتایج جدول ۴ نشان میدهد که در زمان یک دقیقه پوشش دهی میزان جذب نانوذره در نمونهای که پیش فرآیند ساچمه زنی شدید بر روی آن انجام شده است از ۱/۴٪ به ۱/۶٪ نیست به نمونه درشت دانه افزایش یافته است و در زمان بالای پوشش دهی درصد جذب

شماره نمونه	PT-1	PT-NP-	nPT-۱	nPT-NP-۱
درصد مساحت حفرات	10,11	۳۳,۴۲	18,98	<b>r</b> 9, <b>%</b>
ميانگين قطر حفرات	• ,89	• ,^/	۰,۶۸	1,17
شماره نمونه	۲- PT	PT -NP-۲	nPT-۲	nPT-NP-7
درصد مساحت حفرات	1.,49	۲۰,۵۸	17,41	۲۶,۰۰
ميانگين قطر حفرات	۰,۶۸	· ,۸V	1,17	١,٠٢
شماره نمونه	PT -٣	PT -NP-"	nPT-۳	nPT-NP-"
درصد مساحت حفرات	17,79	19,.7	14,1.	۲۳,۵۷
میانگین قطر حفرات	۱,۰۶	· ,۸V	1,18	١,٠٣

> به میزان ۵۰٪ نسبت به نمونه درشت دانه کاهش می یابد. به عبارت دیگر پیش فرآیند نانوبلوری سازی سطح در زمان بالای پوشش دهی باعث کمتر شدن میزان جذب نانوذره شده است همزمانی استفاده از ساچمه زنی شدید، بدلیل کاهش میزان سطح حفرات در زمان های بالا، و نانوذرات، بدلیل پر کردن سطح حفرات و جذب زمینه شدن، باعث شده تا درصد حفرات نسبت به دقیقه اول تا حدود ۱۳٪ افت کند که این میزان در مقایسه با تغییرات ۶٪ نمونه های ساچمه زنی نشده چشم گیر می باشد.

> در نتایج EDAX نمونه های نانوبلوری شده حدود ۵ تا ۱۰٪ منیزیم بیشتری نسبت به نمونه های درشت دانه ظاهر می شود که بنظر می رسد دلیل این امر افزایش عیوب و افزایش مکان های جرقه زنی، در نمونه های نانوبلوری شده باشد. با افزایش تعداد جرقه ها مقدار بیشتری از زیرلایه ذوب شده و پس از انجماد لایه اکسیدی را تشکیل می دهد. با گذشت زمان از آنجائیکه سطح حفرات در حالت ساچمه زنی شده کاهش سریع تری دارد، لذا میزان منیزیم خارج شده از زیرلایه و تشکیل دهنده لایه اکسیدی سریعا کاهش پیدا می کند. در کل می توان گفت جدا از تاثیر گذاری عواملی از قبیل ساچمه زنی یا جذب نانوذرات بر خروج منیزیم از زیرلایه، با ضخیم تر شدن لایه اکسیدی میزان فوران منیزیم از کانال های تخلیه کاهش پیدا کرده و درصد این عنصر در پوشش کاهش می یابد. پوشش تشکیل شده بر روی زیر لایه منیزیمی معمولا شامل Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>) و MgO مي باشد لذا عنصر فسفر از الكتروليت به پوشش وارد مي شود و بنابراین میزان آن به عنوان معیاری از واکنش الکترولیت در حین فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه با اکسید مذاب فوران کرده در درون هر جرقه است[19]. میزان جذب فسفر به داخل پوشش در نمونه هایی که ساچمه زنی شدید بر روی آن انجام نشده حدود ٪۵ بیشتر از نمونه های ساچمه زنی شده است. دلیل این امر بنظر می رسد به شدت جرقه زنی ارتباط داشته باشد. در نمونه های ساچمه زني نشده، ولتاژ جرقه زني بالاتر است و از سوي ديگر دانسيته جرقه ها كمتر مي باشد بنابراين جرقه هاي داراي انرژي بيشتري ميباشند و لذا در واکنش با الکترولیت جذب بیشتری از عناصر موجود در آن انجام مي شود. با گذشت زمان و افزايش ضخامت لايه اكسيدي، با توجه به اينكه منيزيم كمترى از زيرلايه خارج مي شود، مقدار فسفر وارد شده از الكتروليت افزايش مي يابد.

> میزان فسفر پوشش در حالیکه در نمونه های نانو کامپوزیتی نانوبلوری شده، ابتدا پائین تر است سپس مقدار آن بیشتر می شود. علت آن اثر همزمان پیش فرایند نانوبلوری کردن سطح و جذب نانوذرات است که با گذشت زمان و افزایش جذب نانوذرات، باعث می شود کاهش شدیدی در سایز جرقه ها ایجاد شود و درنتیجه انرژی لازم برای واکنش الکترولیت کمتر تامین شده نتیجتا میزان فسفر لایه اکسیدی کمتر می شود با افزایش زمان جرقه زنی، بدلیل جذب کمتر نانوذرات،

واکنش با الکترولیت بیشتر شده و مقدار فسفر لایه اکسیدی در این نمونه ها نسبت به نمونه ساچمه زنی نشده افزایش می یابد. میزان تیتانیم مشاهده شده در طیف انرژی سنجی پر تو ایکس نشان دهنده میزان جذب نانوذرات تیتانیا می باشد. در هر دو نمونه ساچمه زنی شده و نشده با گذشت زمان، بدلیل افزایش شدت جرقه زنی، میزان جذب نانوذرات افزایش می یابد. علت این امر جذب نانوذرات بدلیل حرکت ذرات تحت نیروی میدان الکتریکی می باشد که در اثر قوس الکتریکی در محل ذوب شده و زینتر می شوند. با گذشت زمان که انرژی قوس ها افزایش می یابد مقدار ذرات رسوب کرده افزایش می یابد[۱۷]. جذب در نمونه های ساچمه زنی شده حدود ٪۲۰ بیشتر از نمونه های درشت دانه می باشد اما با گذشت زمان علی غم اینکه جذب افزایش می یابد مقدار آن ٪۵۰ از نمونه های درشت دانه کمتر است.

### ۲-۳- مطالعات الكتروشيميايي

شکل ۷ نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و جدول ۵ داده¬های بدست آمده از این تست را نشان می¬دهد. عواملی که مقاومت خوردگی پوشش های روش اکسیداسیون ریز جرقه را تعیین می کنند شامل ساختار و ترکیب اکسید می باشد[۱۹, ۱۹]. بطور کلی نمودارهای پلاریزاسیون کاتدی نشان دهنده تولید هیدروژن از طریق احیاء آب بوده و شاخه آندی نمودار پلاریزاسیون نیز نشان دهنده حل شدن منیزیم می باشند[۲۱, ۲۱].

اصولا با گذشت زمان اگرچه ضخامت زیاد می شود بدلیل رشد سایز حفرات و سطح آنها، مقاومت خوردگی افت می کند. این روند در نمونه های پیش فرایند شده برعکس بوده و با گذشت زمان ابتدا مقاومت بمقدار جزیی افت می کند و سپس افزایش می یابد. جذب نانوذرات نیز برروی مقاومت خوردگی تاثیر گذار است افزایش می دهد. با گذشت زمان جذب نانوذرات افزایش می یابد ولی از سوی دیگر سطح حفرات افزایش می یابد. در نمونه ساچمه زنی نشده در یک نقطه بهینه که برایند دو پارامتر تاثیر گذار می باشد، مقاومت خوردگی حد اکثر می شود.

همانگونه که از مقادیر مقاومت خوردگی انتظار می رفت، کمترین جریان خوردگی، محاسبه شده از فسمت تافلی نمودار، مربوط به نمونه پیش فرایند نشده در الکترولیت های حاوی نانوذرات می باشد. بطور کلی اعمال پیش فرایند باعث کاهش جریان خوردگی می شود که علت آن به کاهش سایز و مساحت حفرات مربوط می باشد البته در نمونه های پیش فرایند نشده زمانیکه از الکترولیت حاوی نانوذرات استفاده شده باشد بدلیل جذب بیشتر آنها، جریان خوردگی با گذشت زمان کمتر می باشد.

در خصوص نمودارهای پلاریزاسیون، در زمان ۱ دقیقه، پسیوترین پتانسیل خوردگی، E<sub>corr</sub>، مربوط به نمونههای ساچمهزنی شده در



شکل ۵ \_مورفولوژی نمونه¬های پوشش داده شده با شماره های: ۱۱۹– ۲) NP–۱۹۲۰ – ۲) NP–۱۹۲۰ – ۲) ۱۹۲۰–۲) ۱۹۲۰–۲) ۱۹۲۰–۲) ۱۹۲۰–۲) ۲۰۲۰–۲) ۱۸۲۰–۱۹۷۰–۱۹۷۰–۱۹۷۰–۱۹۷۰–۱۹۷۰–۱۹۷۰–۱۹





شکل ۶ \_ روند تغییرات الف ) اندازه متوسط حفرات ب) درصد حفرات، در طول زمان.

<b>e</b>						
نمونه	Mg	Al	Zn	Р	Ti	0
PT-1	۷۰.۶	۴.۹	۱.۷	١٣.٩	-	٨.٩
PT-NP-1	٥.٣٧	۳۸	۲.۰	۱۵	۱.۶	4.1
nPT-1	80.1	۴.۱	۲.۰	۲۰۸	-	٧٨
nPT-NP-1	8Y.A	4.1	١.٧	۱۸.۱	۱.۲	17.1
PT-Y	01.9	١٨	٠٨	٨.٣٢	-	۲۱.۹
nPT-۲	۵۲.۰	۲.۳	۱.۳	۲۲.۳	-	22.0
nPT-NP-۲	09.4	۳.۶	١.٧	14.1	۴.۵	١٠٨
PT-٣	۶V.۵	۵.۷	۰.٩	17.7	-	۱۳.۶
PT-NP-۳	00.4	۲.۸	•	۲۲.۹	۳.۹	10.0
nPT-۳	۶۱.۹	۳.۷	۱.۱	۲۱.۳	-	11.Y
nPT-NP-۳	54.4	4.4	۱.۶	۲۰.۲	۷.۷	11.9

جدول ٤ ـ درصد وزنی عناصر در ضخامت پوشش

الکترولیت عاری از نانوذرات می باشد. البته در این نمونه با افزایش پتانسیل جریان سریعا رو به افزایش می باشد و مانند سایر نمونه ها در پتانسیل های بیشتر از ۱٫۲- به سمت مقادیر حدی می رود. در نمونه های پیش ساچمه زنی نشده و ساچمه زنی شده با الکترولیت دارای نانوذرات، در حین روبش از پتانسیل خوردگی تا پتانسیل حدود ۱٫۴- جریان در حال افزایش می باشد. در پتانسیل ۱٫۴-، جریان شدیدا افزایش یافته و در پتانسیل ۱٫۴- بسمت مقادیر حدی جریان خوردگی نزدیک می شود. جریان نهایی خوردگی در نمونه پیش فرایند شده از بقیه نمونه ها کمتر می باشد.

در زمان نهایی ۳ دقیقه، مشابه زمان اولیه، پسیو ترین پتانسیل خوردگی مربوط به نمونه ساچمه زنی شده در الکترولیت عاری از نانوذرات می باشد. از ولتاژ ۱/۴۵ – تا ۱/۴ – جریان بصورت خطی افزایش می یابد در این ولتاژ یک افزایش جریان ناگهانی وجود دارد و سپس تا ولتاژ ۱/۳ –، افزایش جریان کند می شود. در این مرحله با

افزایش سریع جریان بسمت مقادیر حدی نزدیک می شود. جریان نهایی خوردگی این نمونه از سایر نمونه ها کمتر می باشد. در نمونه ساچمه زنی نشده با الکترولیت عاری از نانوذرات، منطقه پسیو بسیار کوچک می باشد و با افزایش مقدار جزیی ولتاژ، جریان خوردگی شدیدا افزایش پیدا می کند. در سایر نمونه ها ولتاژ خوردگی قدری فعال تر است اما روند تغییر جریان با زمان مشابه نمونه ساچمه زنی شده است.

بطور کلی بهترین رفتار خوردگی را نمونه ساچمه زنی شده در الکترولیت عاری از نانوذرات دارد و ضعیف ترین رفتار را نمونه ساچمه زنی نشده با الکترولیت حاوی نانوذرات دارا می باشد. بنظر می رسد پیش فرایند ساچمه زنی شدید باعث می شود پوششی چگال ایجاد شود که دارای تخلخل کمتر است این پوشش بدلیل تخلخل کمتر دارای مقاومت خوردگی بهتری می باشد. زمانیکه از نانوذرات استفاده میشود بدلیل کاهش نرخ رشد، ضخامت لایه اکسیدی بشدت کاهش می یابد و اگرچه پوشش چگال می شود اما ضخامت کم آن نرخ خوردگی را بالا می رود[۲۲, ۲۳]. در نتیجه نمونه های ساچمه زنی نشده که در الکترولیت های حاوی نانوذرات پوشش دهی شده باشند جریان خوردگی بیشتر و منطقه پسیو کوچکی دارند.

پتانسیل مدار باز یک پارامتر مناسب برای ارزیابی تمایل به خوردگی ماده در یک محیط خاص می باشد و هرقدر منفی تر باشد تمایل به خوردگی بیشتر است. بنابراین از ارزیابی پتانسیل مدار باز برای پیش بینی تمایل به خوردگی پوشش استفاده می شود. شکل ۸ در واقع نشان دهنده تمایل نمونهها به خوردگی هستند و مشاهده می شود. که با گذشت زمان نوساناتی در پتانسیل مدار باز مشاهده می شود. نمونههایی که پتانسیل مدار باز آنها مقادیر نجیب تری دارد تمایل به خوردگی کمتری دارند اکثر نمونهها با گذشت زمان تغییرات پیوستهای در پتانسیل مدار باز از خود نشان نمی دهند هرچند در این نوسانات با توجه به مکانیزم خوردگی لایه اکسیدی در محلول این نوسانات با توجه به مکانیزم خوردگی لایه اکسیدی در محلول خورنده احتمالاً مربوط به پیتینگ یا شکست و ترمیم لایه پسیو

میباشد[۲۴]. با گذشت زمان، محلول از طریق عیوب پوشش به سطح پوشش / زیرلایه نفوذ می کند و خوردگی زیرلایه آغاز می شود با گذشت زمان، محل های خوردگی با محصولات خوردگی پوشانیده می شوند و باعث می شوند فرایند خوردگی متوقف شود بنابراین نوسانات نمودار را می توان با تشکیل حفره و پر شدن آن با محصولات خوردگی مرتبط دانست.

در نمونههای پوشش داده شده در زمان یک دقیقه نمونه ساچمه زنی شده حاوی نانوذرات و نمونهی ساچمه زنی نشده بدون نانوذرات رفتار بهتری را نسبت به دو نمونهی دیگر نشان می دهد که این اثر حاکی از از تاثیر دوگانه پیش فر آیند ساچمه زنی شدید و نانوذرات در داخل الکترولیت است. در زمان ۳ دقیقه پوشش دهی تقریباً رفتار تمام نمونهها در زمانهای ابتدایی غوطه وری مشابه است هرچند نمونه شماره PT-NP پس از گذشت ۲۰۰۰ دقیقه ناگهان افزایش شدیدی در پتانسیل از خود نشان می دهد که این اثر احتمالاً به دلیل کوچک بودن میانگین قطر حفرات آن و بسته شدن سریعتر آنها در اثر حضور محصولات خورد گی در داخل حفرات خوردگی می باشد. نوسان مشاهده شده در نمونه شماره



شکل ۷ ـ نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شده در محلول رینگر در پوشش دهی بمدت الف) ۱ دقیقه ، ب)۲ دقیقه و پ) ۳ دقیقه.



شکل ۸ ـ نمودار ولتاژ برحسب زمان نمونه های غوطه¬ور شده در محلول رینگر به مدت ۵۵ ساعت الف)۱ دقیقه پوششدهی و ب) ۲ دقیقه پوششدهی پ) ۳ دقیقه پوششدهی.

تماس مي بايست كاهش پيدا كند اما مشاهده مي شود زاويه تماس تقريبا ثابت است و نهايتا به ۴۶ درجه مي رسد كه مي توان آنرا به کاهش زبری سطحی نمونه نسبت داد [۲۶]. زاویه تر شوندگی سایر نمونه ها با افزایش زمان پوشش دهی تا ۲۰٪ افزایش می یابد. این افزایش زاویه تر شوندگی نمونه ها، علی رغم افزایش زبری آنها، ناشی از کاهش سطح کلی حفرات است [۲۵]. بعبارتی دیگر كاهش سطح كلي حفرات مي تواند باعث كاهش سطح تر شوندگي شود. میزان تغییرات زبری جزیی بوده و بعبارتی عامل کنترل کننده تغییرات ترشوندگی سطح یوشش نمی باشد. یارامتر قطر متوسط کانال های تخلیه نیز می تواند برروی زاویه تر شوندگی تاثیر گذار باشد. با افزایش قطر حفرات، قطره آب قدرت یخش شدن خود را تا حدودی از دست می دهد و در نتیجه زاویه تر شوندگی افزایش مى يابد بنظر مى رسد تغييرات اندازه حفرات در اثر جذب نانو ذرات جزيي بوده لذا در اين بررسي اثر خاصي براي آن نمي توان قائل بود. البته لازم بذكر زاويه ترشوندكي صرفاً به ميزان جذب نانوذرات وابسته نیست و به توزیع آنها و زبری ناشی از توزیع آنها نیز

nPT-۳ نیز احتمالاً در اثر همین علت است. این نمونهها علاوه بر اینکه میانگین قطر حفرات کمتری دارند دارای درصد مساحت حفرات کمتری نیز هستند.

### ۳-۳- تست ترشوندگی

آزمون ترشوندگی بر روی سطح پوشش نمونههای با زمینه نانوبلوری شده و درشتدانه انجام شد. بر روی هر نمونه آزمون ترشوندگی ۶ مرتبه تکرار شد و میانگین زاویه تماس در جدول ۶ گزارش شد. کلیه نمونه ها دارای زاویه تر شوندگی بین ۳۵ تا ۵۰ درجه می باشند و بطور کلی حالت آبدوستی دارند. بغیر از نمونه ساچمه زنی نشده بدون نانوپودر، مابقی نمونه ها با گذشت زمان افزایش زاویه تر شوندگی دارند. میزان زاویه تر شوندگی در زمان بقیه نمونه ها در این زمان بیشتر می باشد. علت این امر، بنظر می رسد مربوط به مقدار سطح کم حفرات و سایز پایین این نمونه در قیاس با بقیه نمونه ها باشد[۲۵].در این نمونه با گذشت زمان قطر حفرات و سطح آنها در نمونه مذکور افزایش پیدا می کند که بالطبع زاویه می تواند تاثیر گذار باشد [۲۷, ۲۸]. زاویه تر شوندگی در زمان ۳ دقیقه در کلیه نمونهها حدود ۴۶ تا ۴۸ درجه می باشد بجز نمونه ساچمه زنی شده حاوی نانوذرات که این زاویه حدود ۳۵ درجه می باشد. بنظر می رسد این تغییر مربوط به سایز کوچک متوسط

حفرات در این نوع پوشش باشد و ارتباطی با جذب نانوذرات ندارد زیرا در نمونه درشت دانه حاوی نانوذرات همجنان افزایش زاویه ترشوندگی وجود دارد.

شماره نمونه	PT-1	PT-NP-1	nPT-1	nPT-NP-1
زاویه تماس (درجه)	79.98	۲٩.٠٩	۴٧ <u>.</u> ۲٩	14.10
شماره نمونه	۲-۲P	PT-NP-۲	nPT-۲	nPT-NP-۲
زاویه تماس (درجه)	50.71	٣٢.٨٩	47 <u>.</u> 79	۵۸.۸۶
شماره نمونه	۳-TT	PT-NP-۳	nPT-۳	nPT-NP-۳
زاویه تماس (درجه)	49.47	TO.49	45.41	41.00

در ذمان های رک ، مسه دقیقه	ی نمونه های روشش داده شده	ددها ۸ نتای <del>ه</del> تست تدشوندگی در ده
در زمان های یک و سه دقیقه	ی دموده های پوشش داده شده	جدون ن _ بنایج نسب در سوند بی بر رو

#### نتيجه گيري

- فرآیند ساچمهزنی باعث نانوبلوری شدن سطح آلیاژ منیزیم گردید. اندازه دانه اندازه گیری شده ۷ نانومتر می باشد.
- ۲) بررسی مورفولوژی سطح نشان داد که فرآیند ساچمه زنی شدید با تاثیر گذاری برروی انرژی تخلیه و تعداد جرقه ها، ابتدا بساکن منجر به افزایش مساحت حفرات در قیاس با نمونههای nPT می شود (بمیزان ٪۱۰) اما با افزایش زمان پوشش دهی، اثر پیش فرآیند ساچمهزنی به صورت کاهش مساحت حفرات دیده می شود.
- ۳) نتایج آنالیز عنصری نشان داد که در زمان یک دقیقه پوشش دهی میزان جذب نانوذره در نمونه ای که پیش فرآیند بر روی آن انجام شده است حدود ٪۱/۶ در قیاس با ٪۱/۲ نمونه های درشت دانه می باشد و در زمان بالای پوشش دهی (۳دقیقه) روند برعکسی را مشاهده می کنیم و میزان جذب برای نمونه های ساچمه زنی شده و نشده بترتیب ٪۶/۹ و ٪۷/۷ می باشد.
- ۴) واکنش مذاب ناشی از جرقه زنی و واکنش با الکترولیت و ورود عناصر الکترولیت به لایه اکسیدی با میزان جدب نانوذرات بستگی دارد. هرقدر جذب نانوذرات بیشتر شود ورود عناصر الکترولیت بدرون پوشش کمتر می شود.
- ۵) نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که استفاده از نانوبلوری سازی بدلیل کاهش قطر متوسط و سطحی کلی حفرات باعث کاهش نفوذ الکترولیت به سطح زیرلایه شده و نرخ خوردگی را کاهش می دهد.
- ۶) استفاده از نانوذرات اگرچه تاثیر مثبتی برروی کاهش اندازه متوسط حفرات دارد اما بدلیل کاهش نرخ رشد، مقاومت کمتری در برابر خوردگی ایجاد می کندپتانسیل خوردگی این نمونه ۱٫۴۵– می باشد.
- ۷) با افزایش زمان پوشش دهی قطر تخلخل های سطحی بزرگتر شده که منجر به افزایش بیشتری زبری نیز می شود. در نمونه هایی که از الکترولیت حاوی نانوذرات استفاده شده، جذب نانوذرات باعث افزایش زبری می شود. این افزایش ناشی از افزایش انرژی تخلیه و زینتر شدن نانوذرات روی سطح اکسید می باشد.
- ۸) تمامی نمونه ها از لحاظ تر شوندگی دارای حالت آبدوست می باشند. اعمال ساچمه زنی باعث می شود در ۱ دقیقه پوشش دهی زاویه ترشوندگی از ۴۶ به ۲۹ درجه کاهش یابد. در زمان زیاد تغییری در زاویه تر شوندگی نمونه درشت دانه ایجاد نمی شود اما در نمونه نانو کریستالین زاویه از ۲۹ به ۴۶ می رسد. در نمونه های حاوی نانوپودر با افزایش زمان پوشش دهی زاویه تر شوندگی افزایش می یابد.

مراجع

- J. Gray, B. Luan, Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review, Journal of alloys and compounds, Vol. 336, 2002, Pp. 88-113.
- G. Song, A. Atrens, Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance, Advanced Engineering Materials, Vol. 5, 2003, Pp. 837-858.
- [3] Y. Xin, K. Huo, H. Tao, G. Tang, P.K. Chu, Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment, Acta Biomaterialia, Vol. 4, 2008, Pp. 2008-2015.
- [4] L.-p. Wu, J.-j. Zhao, Y.-p. Xie, Z.-D. Yang, Progress of electroplating and electroless plating on magnesium alloy, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 20, 2010, Pp.630-637.
- [5] X. Li, X. Nie, L. Wang, D.O. Northwood, Corrosion protection properties of anodic oxide coatings on an Al–Si alloy, Surface and Coatings Technology, Vol. 200, 2005, Pp. 1994-2000.
- [6] R.-G. Hu, S. Zhang, J.-F. Bu, C.-J. Lin, G.-L. Song, Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings, Progress in Organic Coatings, Vol. 73, 2012, Pp. 129-141.
- [7] H. Guo, M. An, S. Xu, H. Huo, Microarc oxidation of corrosion resistant ceramic coating on a magnesium alloy, Materials Letters, Vol. 60, 2006, Pp.1538-1541.
- [8] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G. Thompson, Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys, Surface and Coatings Technology, Vol. 203, 2009, Pp. 2207-2220.
- [9] A. Bahramian, K. Raeissi, A. Hakimizad, An investigation of the characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> PEO nanocomposite coating, Applied Surface Science, Vol. 351,2015, Pp.13-26.
- [10] M. Daroonparvar, M.A.M. Yajid, N.M. Yusof, H.R. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, T. Mardanikivi, Deposition of duplex MAO layer/nanostructured titanium dioxide composite coatings on Mg-1%Ca alloy using a combined technique of air plasma spraying and micro arc oxidation, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 649, 2015, Pp. 591-605.
- [11] M. Kinoshita, T. Sugamura, Y. Shimoyama, Effect of solvent species inside wet gel on fabrication of titania nanoparticle by supercritical carbon dioxide drying, The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 110, 2016, Pp. 90-96.
- [12] N. Tao, J. Lu, K. Lu, Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment, in: Materials Science Forum, Trans Tech Publ, 2008, Pp. 91-108.
- [13] H. Sun, Y.-N. Shi, M.-X. Zhang, K. Lu, Plastic strain-induced grain refinement in the nanometer scale in a Mg alloy, Acta Materialia, Vol. 55, 2007, Pp. 975-982.
- [14] L. Wen, Y. Wang, Y. Jin, D. Sun, Design and Characterization of SMAT-MAO Composite Coating and Its Influence on the Fatigue Property of 2024 Al Alloy, Rare Metal Materials and Engineering, Vol. 43, 2014, Pp. 1582-1587.
- [15] H. Masiha, H. Bagheri, M. Gheytani, M. Aliofkhazraei, A.S. Rouhaghdam, T. Shahrabi, Effect of surface nanostructuring of aluminum alloy on post plasma electrolytic oxidation, Applied Surface Science, Vol. 317 ,2014, Pp. 962-969.
- [16] S. Durdu, M. Usta, Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation, Applied Surface Science, Vol. 261, 2012, Pp. 774-782.

- [17] S. Sarbishei, M.A.F. Sani, M.R. Mohammadi, Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension, Vol. 108, 2014, Pp.12-19.
- [18] Y. Wang, J. Wang, J. Zhang, Z. Zhang, Characteristics of anodic coatings oxidized to different voltage on AZ91D Mg alloy by micro-arc oxidization technique, Materials and Corrosion, Vol. 56, 2005, Pp. 88-92.
- [19] P.B. Srinivasan, J. Liang, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy, Applied Surface Science, Vol. 255, 2009, Pp. 4212-4218.
- [20] Z. Li, X. Gu, S. Lou, Y. Zheng, The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone, Biomaterials, Vol. 29, 2008, Pp.1329-1344.
- [21] J.-W. Chang, X.-W. Guo, P.-H. Fu, L.-M. Peng, W.-J. Ding, Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of Mg–3Nd–0.2 Zn–0.4 Zr (wt.%) alloy, Electrochimica Acta, Vol. 52, 2007, Pp. 3160-3167.
- [22] L. Zhao, C. Cui, Q. Wang, S. Bu, Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications, Corrosion Science, Vol, 52, 2010, Pp. 2228-2234.
- [23] R. Hussein, D. Northwood, X. Nie, The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys, Surface and Coatings Technology, Vol. 237,2013, Pp. 357-368.
- [24] Y. Gao, A. Yerokhin, A. Matthews, Effect of current mode on PEO treatment of magnesium in Ca-and P-containing electrolyte and resulting coatings, Applied Surface Science, Vol. 316, 2014, Pp. 558-567.
- [25] H. Hu, Y. Qiao, F. Meng, X. Liu, C. Ding, Enhanced apatite-forming ability and cytocompatibility of porous and nanostructured TiO<sub>2</sub>/CaSiO<sub>3</sub> coating on titanium, Colloids and surfaces B: Biointerfaces, Vol. 101, 2013, Pp. 83-90.
- [26] S. Xingling, W. Qingliang, W. Fushun, Effects of electrolytic concentration of micro-arc film on Ti<sub>6</sub>A1<sub>4</sub>V alloy, Mining Science and Technology, Vol. 19, 2009, Pp. 0220-0224.
- [27] N. Gupta, S. Sasikala, D.B. Mahadik, A.V. Rao, H.C. Barshilia, Dual-scale rough multifunctional superhydrophobic ITO coatings prepared by air annealing of sputtered indium-tin alloy thin films, Applied Surface Science, Vol. 258, Pp. 9723-9731.
- [28] Z. Li, Y. Zheng, J. Zhao, L. Cui, Wettability of atmospheric plasma sprayed Fe, Ni, Cr and their mixture coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 21, Pp. 255-262.