

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

حمیدرضا باقری<sup>۱</sup>، محمود علی اف خضرای<sup>۲\*</sup>، هومن فخرنبوی<sup>۳</sup>، مرتضی قیطانی<sup>۱</sup>، حمیدرضا مسیحا<sup>۱</sup>، علیرضا صبور روح اقدم<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت مواد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس  
<sup>۲</sup> استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس  
<sup>۳</sup> دانشجوی دکتری مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت مواد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس  
<sup>۴</sup> دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

\* نویسنده مسئول: [khazraei@modares.ac.ir](mailto:khazraei@modares.ac.ir), [maliiofkh@gmail.com](mailto:maliiofkh@gmail.com)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۶

## چکیده

در تحقیق حاضر اثر پیش عملیات ساچمه زنی شدید بر روی 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 بر روی بر روی جذب این نانوذرات و نتیجتاً خواص پوشش ارزیابی شود. استفاده از سایش ساچمه زنی شدید با افزایش انرژی سطح و واکنش پذیری زیر لایه، 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 می یابد. 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 اصولاً تحت تاثیر سایز و دانسیته حفرات و همچنین ضخامت لایه اکسیدی می باشد. با توجه به اینکه پیش فرایند ساچمه زنی می تواند باعث کاهش سطح حفرات شود و مقاومت خوردگی را بهبود دهد استفاده از نانوذرات اگرچه قطر حفرات را کاهش می دهد اما بدلیل کاهش ضخامت و نرخ رشد مقاومت به خوردگی را کاهش می دهد. پسیو ترین پتانسیل خوردگی، بمیزان ۱/۴۵ V- مربوط به نمونه ساچمه زنی شده در الکترولیت عاری از نانوذرات می باشد.

**کلمات کلیدی:** اکسیداسیون ریز جرقه، ساچمه زنی شدید، نانوبلوری سازی سطح، نانو کامپوزیت، 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. Gheytni <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

<sup>4</sup> 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

منیزیم فلزی بسیار سبک می باشد که نسبت به فلزات دیگر همچون آلومینیم و فولاد دارای نسبت استحکام به وزن نسبی بالاست و به دلیل همین ویژگی مناسب از منیزیم و آلایژهایش، در صنایع هوافضا، اتومبیل سازی و ... استفاده میشود [۱]. ضعف اساسی منیزیم و آلایژهایش مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی ضعیف می باشد که باعث محدودیت کاربرد این فلز در بسیاری از صنایع شده است [۲، ۳]. از روش های پوشش دهی متنوعی همچون آبکاری الکتروشیمیایی، فرآیند رسوب فاز گازی، آندایزینگ پوشش های تبدیلی و پوشش های آلی برای بهبود خواص خوردگی منیزیم و آلایژهایش استفاده می کنند [۴-۶]. فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه، یکی از روش های پوشش دهی فلزات سبک می باشد که در سال های اخیر گسترش یافته است [۷، ۸]. این تکنیک براساس پلازمااسیون آندی فلز یا آلایژ در الکترولیت آبی می باشد. که بسته به نوع الکترولیت خواص مناسبی از جمله سختی، استحکام و مقاومت به خوردگی را به آلایژ می دهد. استفاده از نانو ذرات، از جمله نانو ذرات تیتانیا، در پوشش دهی اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی می تواند باعث بهبود خواص پوشش شود. نانو ذرات تیتانیا علاوه بر اینکه دارای خواص مختلفی از قبیل فتوکاتالیستی می باشند می توانند در فرایند اکسیداسیون ریز جرقه برای بهبود مقاومت خوردگی استفاده کرد [۹-۱۱]. همچنین می توان از آنها برای بهبود خواص آبدوستی و ریز سختی نیز استفاده نمود [۱۰].

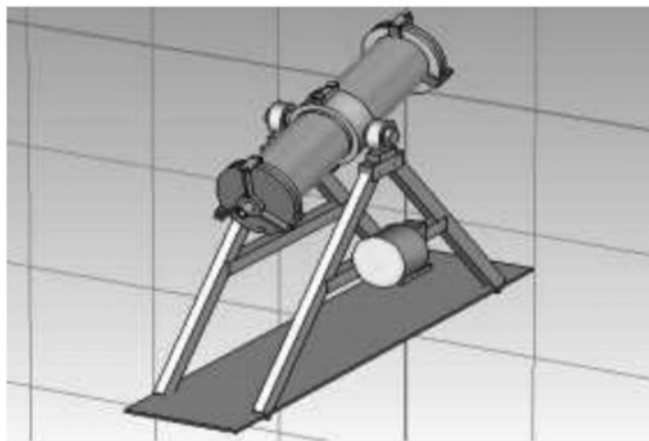
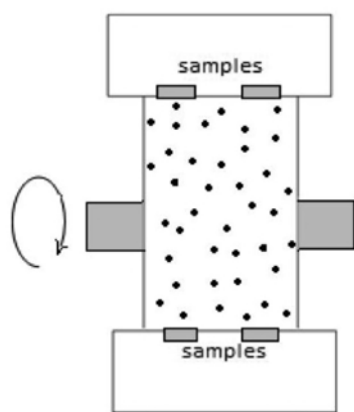
از طرفی دیگر آماده سازی سطحی آلایژ یا فلز تاثیر به سزایی را در فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه ایفا می کند. فرآیند سایش شدید، از جمله روش های تغییر شکل پلاستیک شدید سطحی است که در اثر اعمال کرنش پلاستیک شدید به سطح فلز یا آلایژ باعث

نانوبلوری شدن سطح آن می شود. پارامترهای فرآیند مانند ابعاد و جنس ساچمه و زمان ساچمه زنی می تواند اثر زیادی بر سطح نهایی داشته باشد. به طور کلی نانوبلوری شدن سطح آلایژ باعث بهبود خواص مکانیکی مانند استحکام، سختی، خستگی و مقاومت به سایش می شود [۱۲].

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 آلایژ دانه درشت و دانه ریز می باشد یا عبارتی دیگر تاثیر نانوبلوری بودن ریزساختار آلایژ منیزیم بر روی فرآیند اکسیداسیون ریز جرقه بررسی می شود.

## ۲- شرح آزمایش

آلایژ 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 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



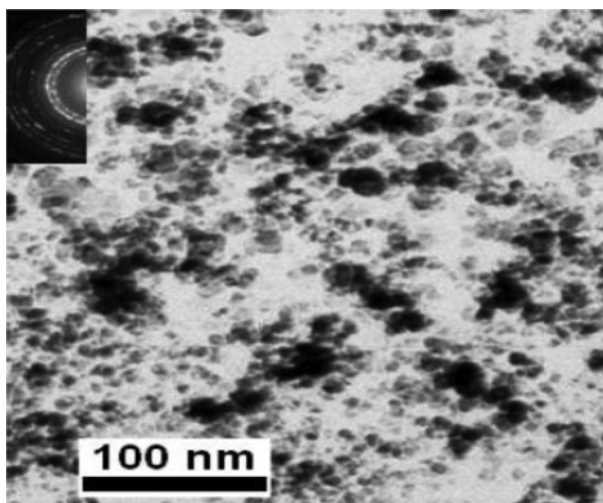
شکل ۱- تصویر شماتیک دستگاه نانوبلوری سازی.

اندازه تقریبی دانه لایه سطحی نانوبلوری با استفاده از پراش پرتو ایکس اندازه گیری شده است. به منظور اجتناب از نفوذ بیش از حد پرتو ایکس، تابش با زاویه کم (۵/۰ درجه) در نظر گرفته شد. نمودارهای طیف پراش پرتو ایکس در شکل ۳ نشان داده شده است. موقعیت پیک ها با کارت شماره ۱۱۴۱-۱ مربوط به  $\alpha$ -Mg و ۱۱۴۸-۱-۷۳ مربوط به  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> مطابقت دارد. پهن شدگی پراش پرتو ایکس نمونه نمونه نانوبلوری شده نشانگر کاهش اندازه دانه در لایه سطحی می باشد. همچنین کمی جابجایی در پیک های نمونه نانوبلوری در مقایسه با نمونه درشت دانه دیده می شود که مربوط به وجود تنش پسماند در ماده می باشد. این تنش های پسماند ناشی از فرایند سایش مکانیکی تدریجی سطحی است که موقعیت پیک های پراش اشعه ایکس را در جهت زاویه بزرگ بیشتر جابجا می کند. اندازه نمونه با استفاده از روش ویلسون هال بدست آمد که میانگین اندازه دانه بدست آمده توسط این روش ۷ نانومتر می باشد.

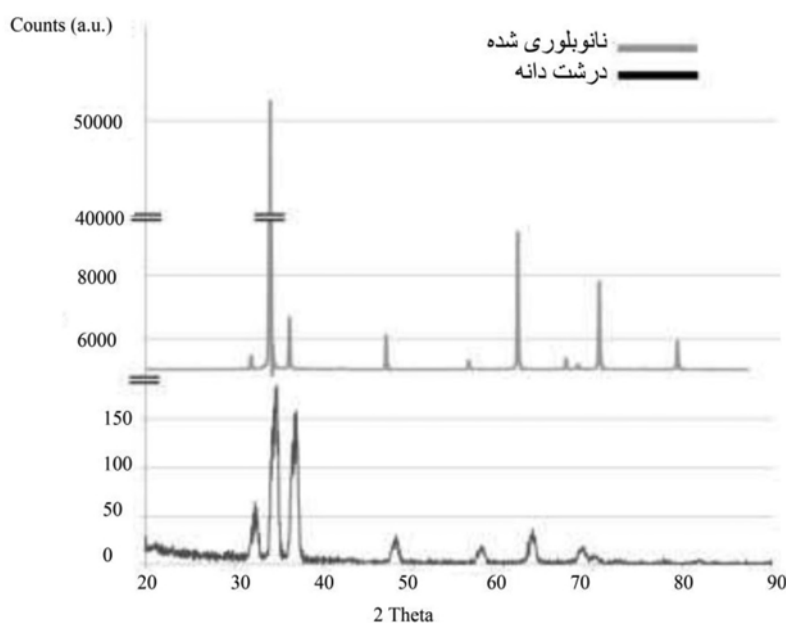
بعد از انجام فرآیند نانوبلوری کردن، نمونه ها از دستگاه خارج و توسط اسید استیک ۵ درصد حجمی چربی گیری شدند. سپس نمونه ها توسط ترازوی ۲۰۲ AND-GR با دقت ۵۰  $\mu$ g به طور دقیق اندازه گیری شد.

فرآیند پوشش دهی در مدت زمان های ۱، ۲ و ۳ دقیقه تحت دانسیته جریان ثابت ۵۵ mA/cm<sup>2</sup> و در حمام فسفاتی با ترکیب ۴ گرم بر لیتر Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·۱۲H<sub>2</sub>O و نیم گرم بر لیتر NaOH و آب

مداوم با سطح نمونه برخورد می کنند در اثر برخورد و کرنش پلاستیک حاصله، نابجایی هایی تولید می شود [۱۳] و نهایتاً منجر به نانوبلوری شدن سطح می گردد. در این تحقیق سرعت ۳۰ دور بر دقیقه انتخاب شده و ساچمه هایی 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 دانه های 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.

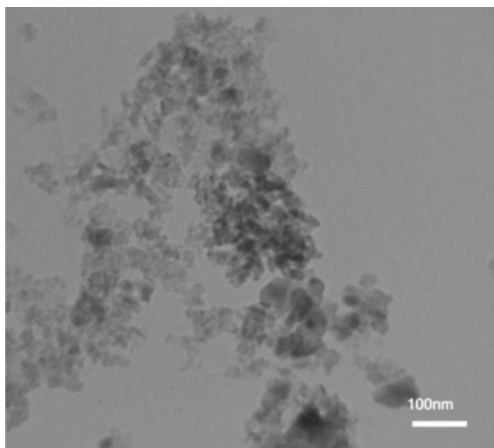


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از لایه نانوبلوری شده سطح آلیاژ منیزیم.



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

در داخل یک سل قرار داده شدند و سطح دایره‌ای شکل به شعاع  $0.5 \text{ cm}$  (معادل  $0.785 \text{ cm}^2$ ) از نمونه در تماس با الکترولیت قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در دامنه پتانسیل‌های  $-200 \text{ mV}$  نسبت به پتانسیل مدار باز در جهت کاتدی و  $+500 \text{ mV}$  در جهت آنودی نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ اسکن  $1 \text{ mV/s}$  انجام شد. پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی توسط روش تافل تعیین شدند.



شکل ۴ - تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات تیتانیا.

دیونیزه انجام گردید. مطابق جدول ۲ و در بعضی از الکترولیت‌ها از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  ( $5 \text{ g/l}$ ) با اندازه متوسط  $22 \text{ nm}$  استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات در شکل ۲ مشاهده می‌شود. بعد از اتمام فرآیند پوشش‌دهی نمونه‌ها توسط آب دیونیزه شسته و خشک شدند و مجدداً توسط ترازو اندازه‌گیری شدند.

مورفولوژی پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل  $\text{Phillips - XL30}$  بررسی شد و میانگین قطر حفرات روی سطح توسط نرم‌افزار [ImageJ] اندازه‌گیری شد و همچنین به منظور بررسی توزیع عناصر داخل پوشش سطح مقطع نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. رفتار خوردگی نمونه‌های مختلف توسط تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (دستگاه A273-EG&G) و تست غوطه‌وری در محلول رینگر شبیه‌سازی شده بدن با ترکیب  $0.33 \text{ g/l}$  گرم بر لیتر دی کلرید کلسیم،  $0.3 \text{ g/l}$  گرم بر لیتر کلرید سدیم و  $0.3 \text{ g/l}$  گرم بر لیتر پتاسیم در آب دیونیزه و دمای  $1 \pm 37^\circ \text{C}$  درجه سانتی‌گراد انجام شد. در تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک کالومل به عنوان الکتروود مرجع، پلاتین به عنوان الکتروود کاتر و نمونه‌های پوشش داده شده به عنوان الکتروود کار در نظر گرفته شدند. این سه الکتروود

جدول ۱ - ترکیب آلیاژ AZ31B Mg

Al	Zn	Cu	Fe	Mn	Si
۳/۵	۰/۹۰	۰/۰۴۶	۰/۰۰۳	۰/۲	۰/۰۲۲

جدول ۲ - شرایط اعمال پوشش و نام گذاری نمونه‌ها

نمونه	زمان پوشش دهی		نانوذرات (g/l)
	زمان ساچمه زنی ساعت	زمان پوشش دهی ساعت	
PT-۱	۳	۱	
PT-۲	۳	۲	-
PT-۳	۳	۳	-
nPT-۱	-	۱	-
nPT-۲	-	۲	-
nPT-۳	-	۳	-
PT-NP-۱	۳	۱	۵
PT-NP-۲	۳	۲	۵
PT-NP-۳	۳	۳	۵
nPT-NP-۱	-	۱	۵
nPT-NP-۲	-	۲	۵
nPT-NP-۳	-	۳	۵

اثر آن بشدت کاسته شده و تعداد جرقه ها کاهش می یابد در نهایت مساحت حفرات نیز کاهش می یابد. ساچمه زنی شدید علاوه بر اینکه بر روی سطح حفرات موثر است بر روی اندازه آنها نیز 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 عیوب بیشتری روی سطح ایجاد می شود، جرقه زنی تسهیل شده و تعداد کانال های جرقه زنی افزایش می یابد و بطور کلی سطح حفرات ناشی از کانال های جرقه زنی کاهش می یابد [۱۵].

استفاده از نانوذرات بطور کلی در ابتدای جرقه زنی باعث افزایش اندازه و سطح حفرات می شود. نانوذرات در اثر نیروی میدان الکتریکی و یا تلاطم جریان درون الکترولیت بدون کانال های تخلیه کشیده می شوند و در اثر ذوب شدن با زمینه یک پوشش کامپوزیتی را تشکیل می دهند 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 حالی که این روند با افزایش زمان پوشش دهی نانوذرات بیشتری جذب شده و به همین علت اثر نانوذرات 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 نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت جدول ۴ درصد وزنی عناصر تمام پوشش ها را نشان می دهد. نتایج جدول ۴ نشان می دهد که در زمان یک دقیقه پوشش دهی میزان جذب نانوذره در نمونه ای 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

تست غوطه وری نیز به مدت ۵۵ ساعت و برای بررسی تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه های مختلف و مقایسه آن ها با یکدیگر در دمای  $1 \pm 37$  درجه سانتی گراد در حمام دما ثابت بن ماری انجام شد. انتخاب زمان ۵۵ ساعت بر مبنای رسیدن به یک پتانسیل ثابت و با تغییرات حداقلی بوده است. پتانسیل نمونه ها نسبت به الکتروود اشباع کالومل و توسط ولت متر مدل APPA 503 در زمان های مختلف اندازه گیری شد. زاویه تماس توسط تست ترشوندگی محاسبه شد برای انجام این تست از آب دیونیزه، میکروسکوپ Dinolite مدل AMA13T5، از یک منبع نوری معمولی برای backlighting و همچنین از سرنگ همیلتون به حجم ۱۰ میکرولیتر برای انداختن قطره بر روی پوشش استفاده شد. به منظور بالا بردن دقت نتایج این تست برای هر نمونه ۶ 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- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی مورفولوژی و توزیع عناصر در داخل پوشش

شکل ۵ مورفولوژی تعدادی از نمونه ها در شرایط مختلف را نشان می دهد همچنین جدول ۳ میانگین قطر حفرات سطح رانشان می دهد. 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 کاهش سطح حفرات شوند. فرآیند ساچمه زنی در زمان های کوتاه (یک دقیقه) پوشش دهی منجر به افزایش شدید تعداد جرقه زنی می شود و در نتیجه علی رغم ثابت بودن سایز جرقه ها مساحت حفرات افزایش می یابد اما با گذشت زمان بدلیل تشکیل لایه اکسیدی و پوشانیده شدن لایه نانوبلوری شده،

جدول ۳- درصد مساحت حفرات سطح پوشش و میانگین قطر (میکرومتر) نمونه های مختلف

شماره نمونه	PT-۱	PT-NP-۱	nPT-۱	nPT-NP-۱
درصد مساحت حفرات	۲۵،۲۲	۳۳،۴۲	۱۶،۹۲	۲۹،۶۳
میانگین قطر حفرات	۰،۶۹	۰،۸۸	۰،۶۸	۱،۱۷
شماره نمونه	PT-۲	PT-NP-۲	nPT-۲	nPT-NP-۲
درصد مساحت حفرات	۱۰،۴۹	۲۰،۵۸	۲۷،۴۱	۲۶،۰۰
میانگین قطر حفرات	۰،۶۸	۰،۸۷	۱،۲۷	۱،۰۲
شماره نمونه	PT-۳	PT-NP-۳	nPT-۳	nPT-NP-۳
درصد مساحت حفرات	۱۲،۲۹	۱۹،۰۲	۲۴،۱۰	۲۳،۵۷
میانگین قطر حفرات	۱،۰۶	۰،۸۷	۱،۱۶	۱،۰۳



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 پرتو 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 الکتروشیمیایی

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 [۱۸، 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 باشد [۲۰، ۲۱].

اصولاً با گذشت زمان اگرچه ضخامت زیاد می شود بدلیل رشد سائز 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 جزئی افت می کند و سپس افزایش می یابد. جذب نانوذرات نیز بر روی مقاومت خوردگی تاثیر گذار است بدین صورت که بطور کلی جذب نانوذرات مقاومت خوردگی را 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 برآیند دو پارامتر تاثیر گذار می باشد، مقاومت خوردگی حداکثر می شود.

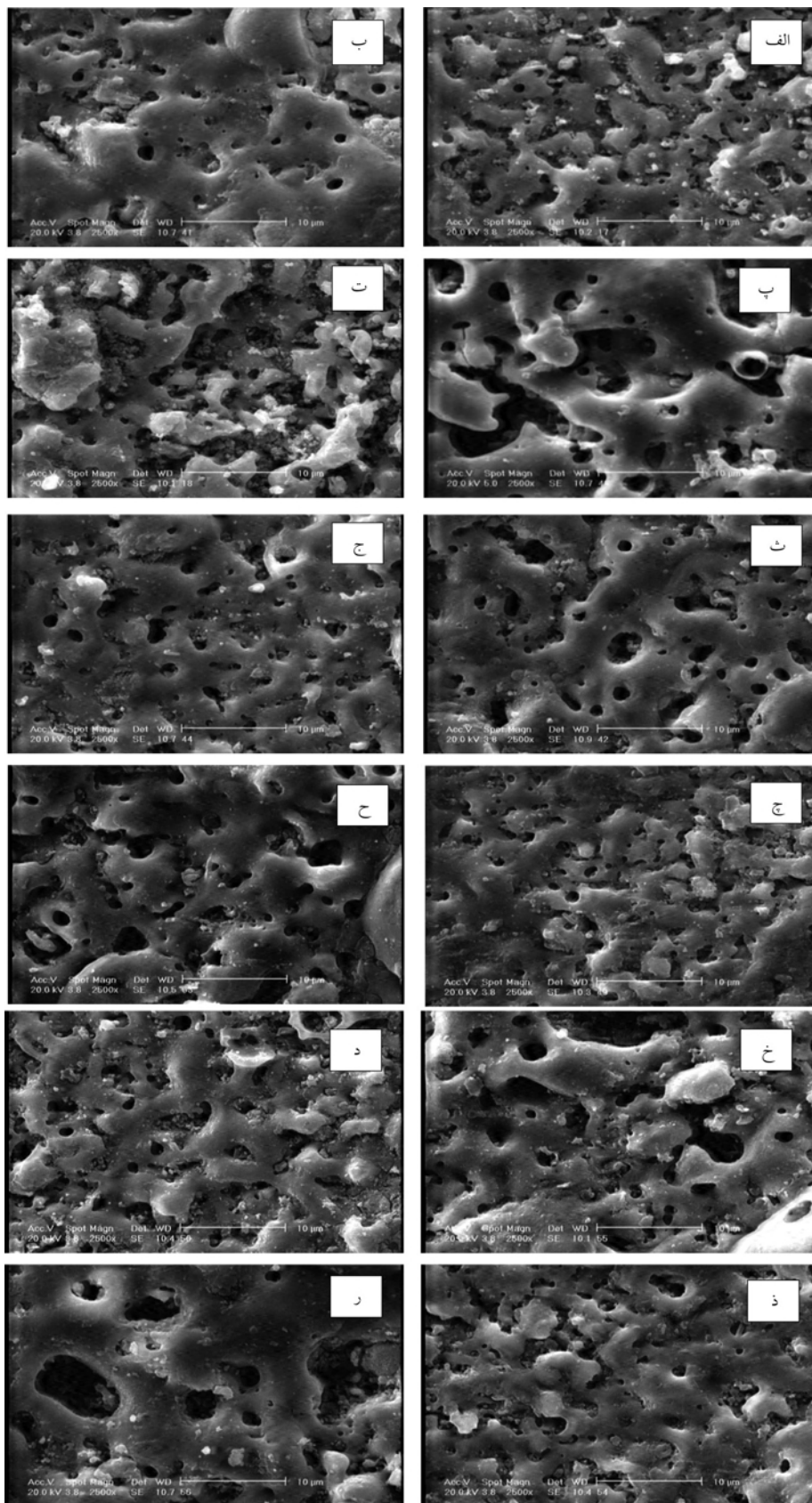
همانگونه که از مقادیر مقاومت خوردگی انتظار می رفت، کمترین جریان خوردگی، محاسبه شده از قسمت تافلی نمودار، مربوط به نمونه پیش فرایند نشده در الکترولیت های حاوی نانوذرات می باشد. بطور کلی اعمال پیش فرایند باعث کاهش جریان خوردگی می شود که علت آن به کاهش سائز و مساحت حفرات مربوط می باشد البته در نمونه های 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،  $E_{corr}$ ، مربوط به نمونه های ساچمه زنی شده در

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 سریعاً 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 زیرلایه منیزیمی معمولاً شامل  $Mg_3(PO_4)_2$  و  $MgO$  می باشد لذا عنصر فسفر از الکترولیت به پوشش وارد می 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 [۱۶]. 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 زنی نشده، ولتاژ جرقه زنی بالاتر است و از سوی دیگر دانسیته جرقه ها کمتر می باشد بنابراین جرقه های دارای انرژی بیشتری میباشند و لذا در واکنش با الکترولیت جذب بیشتری از عناصر موجود در آن انجام می شود. با گذشت زمان و افزایش ضخامت لایه اکسیدی، با توجه به اینکه منیزیم کمتری از زیرلایه خارج می شود، مقدار فسفر وارد شده از الکترولیت افزایش می یابد.

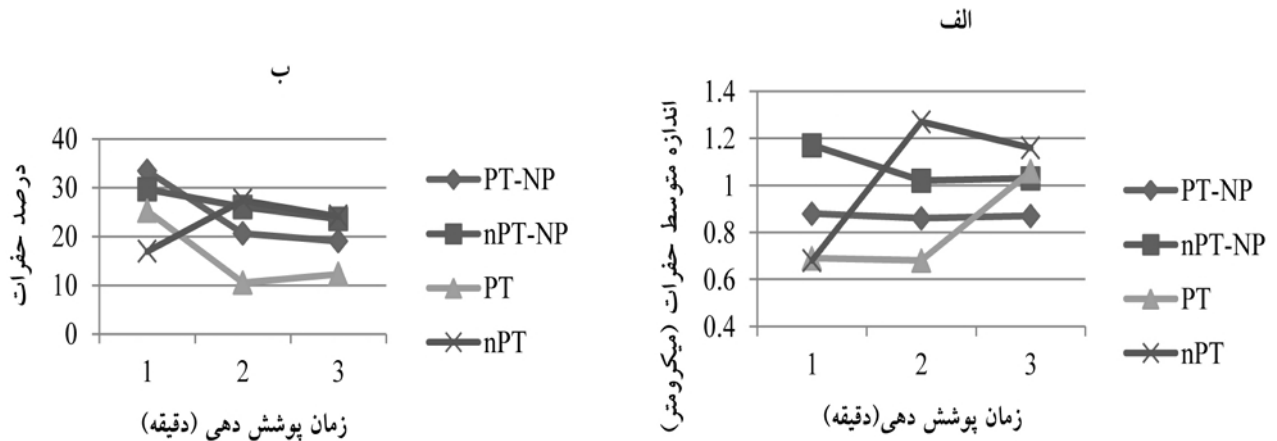
میزان فسفر پوشش درحالیکه در نمونه های نانو کامپوزیتی نانوبلوری شده، ابتدا پائین تر است سپس مقدار آن بیشتر می شود. علت آن اثر همزمان پیش فرایند نانوبلوری کردن سطح و جذب نانوذرات است که با گذشت زمان و افزایش جذب نانوذرات، باعث می شود کاهش شدیدی در سائز جرقه ها ایجاد شود و در نتیجه انرژی لازم برای واکنش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



شکل ۵ - مورفولوژی نمونه‌های پوشش داده شده با شماره های:

الف) ۱-NP - ۲-NP (ب) ۳-NP (ت) ۱PT-NP (ث) ۲PT-NP (ج) ۳PT-NP (چ) ۱nPT (ح) ۲nPT (خ) ۳nPT (د) ۱NP-nPT (ذ) ۱NP-nPT (ز)





شکل ۶- روند تغییرات (الف) اندازه متوسط حرارت (ب) درصد حرارت، در طول زمان.

جدول ۴- درصد وزنی عناصر در ضخامت پوشش

نمونه	Mg	Al	Zn	P	Ti	O
PT-۱	۷۰.۶	۴.۹	۱.۷	۱۳.۹	-	۸.۹
PT-NP-۱	۷۳.۵	۳.۸	۲.۰	۱۵	۱.۶	۴.۲
nPT-۱	۶۵.۱	۴.۱	۲.۰	۲۰.۸	-	۷.۸
nPT-NP-۱	۶۲.۸	۴.۲	۱.۷	۱۸.۱	۱.۲	۱۲.۱
PT-۲	۵۱.۶	۱.۸	۰.۸	۲۳.۸	-	۲۱.۹
nPT-۲	۵۲.۰	۲.۳	۱.۳	۲۲.۳	-	۲۲.۰
nPT-NP-۲	۵۶.۳	۳.۶	۱.۷	۲۳.۱	۴.۵	۱۰.۸
PT-۳	۶۷.۵	۵.۷	۰.۹	۱۲.۲	-	۱۳.۶
PT-NP-۳	۵۵.۴	۲.۸	۰	۲۲.۹	۳.۹	۱۵.۰
nPT-۳	۶۱.۹	۳.۷	۱.۱	۲۱.۳	-	۱۱.۷
nPT-NP-۳	۵۴.۴	۴.۴	۱.۶	۲۰.۲	۷.۷	۱۱.۶

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 جزئی ولتاژ، جریان خوردگی شدیداً 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

الکترولیت عاری از نانوذرات می باشد. البته در این نمونه با افزایش پتانسیل جریان سریعاً 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 شدیداً افزایش یافته و در پتانسیل ۱.۲- بسمت مقادیر حدی جریان خوردگی نزدیک می شود. جریان نهایی خوردگی در نمونه پیش فرایند شده از بقیه نمونه ها کمتر می باشد.

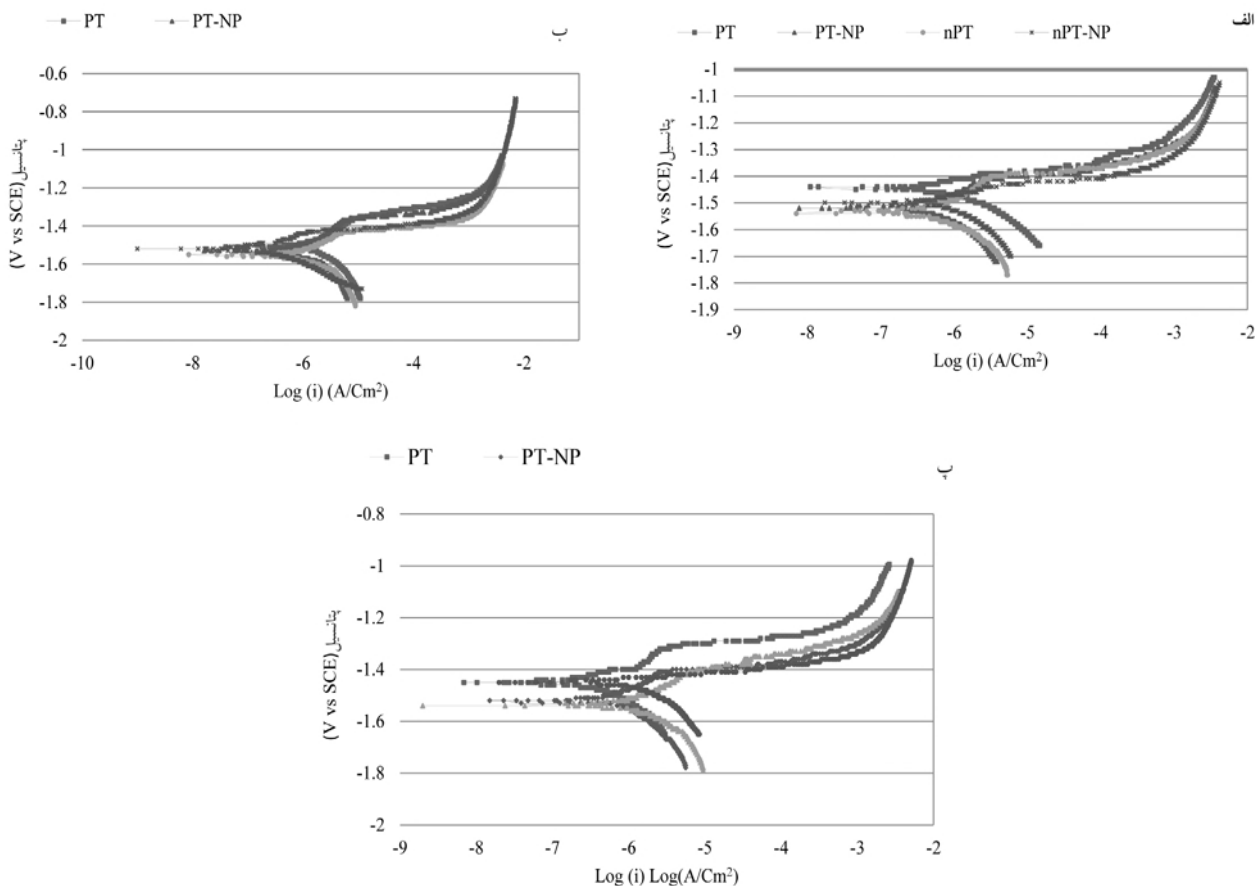
در زمان نهایی ۳ دقیقه، مشابه زمان اولیه، پسیو ترین پتانسیل خوردگی مربوط به نمونه ساچمه زنی شده در الکترولیت عاری از نانوذرات می باشد. از ولتاژ ۱/۴۵- تا ۱/۴- جریان بصورت خطی افزایش می یابد در این ولتاژ یک افزایش جریان ناگهانی وجود دارد و سپس تا ولتاژ ۱/۳-، افزایش جریان کند می شود. در این مرحله با

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

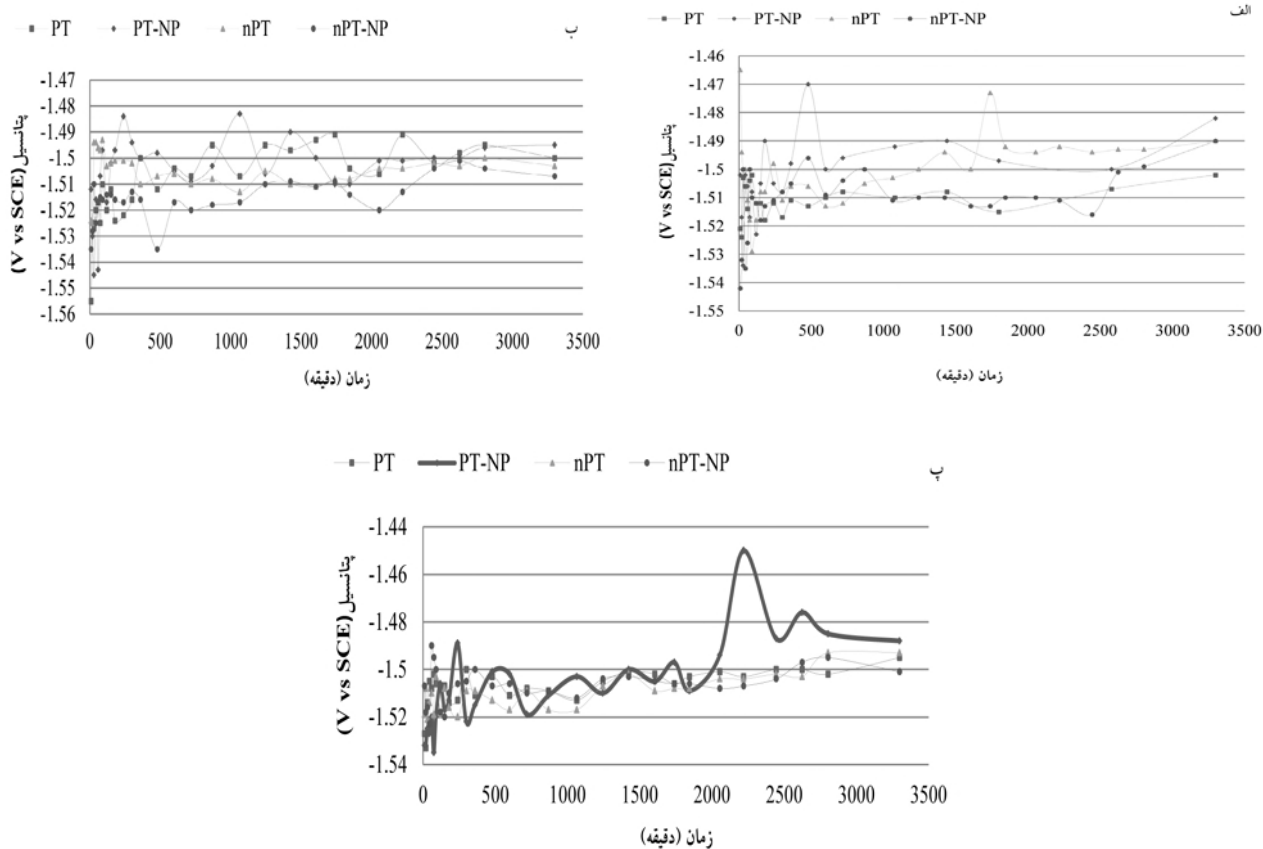
در نمونه‌های پوشش داده شده در زمان یک دقیقه نمونه ساچمه زنی شده حاوی نانوذرات و نمونه‌ی ساچمه زنی نشده بدون نانوذرات رفتار بهتری را نسبت به دو نمونه‌ی دیگر نشان می‌دهد که این اثر حاکی از اثر دوگانه پیش‌فرآیند ساچمه زنی شدید و نانوذرات در داخل الکترولیت است. در زمان ۳ دقیقه پوشش‌دهی تقریباً رفتار تمام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

اکسیدی شدت کاهش می‌یابد و اگرچه پوشش چگال می‌شود اما ضخامت کم آن نرخ خوردگی را بالا می‌رود [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 می‌باشد و هر قدر منفی تر باشد تمایل به خوردگی بیشتر است. بنابراین از ارزیابی پتانسیل مدار باز برای پیش بینی تمایل به خوردگی پوشش استفاده می‌شود. شکل ۸ در واقع نشان دهنده تمایل نمونه‌ها به خوردگی هستند و مشاهده می‌شود که با گذشت زمان نوساناتی در پتانسیل مدار باز مشاهده می‌شود. نمونه‌هایی که پتانسیل مدار باز آن‌ها مقادیر نجیب‌تری دارد تمایل به خوردگی کمتری دارند اکثر نمونه‌ها با گذشت زمان تغییرات پیوسته‌ای در پتانسیل مدار باز از خود نشان نمی‌دهند هرچند در بعضی از آن‌ها نوسانات شدیدی در برخی مناطق دیده می‌شود که این نوسانات با توجه به مکانیزم خوردگی لایه اکسیدی در محلول خورنده احتمالاً مربوط به پیتینگ یا شکست و ترمیم لایه پسیو



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



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

تماس می بایست کاهش پیدا کند اما مشاهده می شود زاویه تماس تقریباً ثابت است و نهایتاً به ۴۶ درجه می رسد که می توان آنرا به کاهش زبری سطحی نمونه نسبت داد [۲۶]. زاویه ترشوندگی سایر نمونه ها با افزایش زمان پوشش دهی تا ۲۰٪ افزایش می یابد. این افزایش زاویه ترشوندگی نمونه ها، علی رغم افزایش زبری آنها، ناشی از کاهش سطح کلی حفرات است [۲۵]. عبارتی دیگر کاهش سطح کلی حفرات می تواند باعث کاهش سطح ترشوندگی شود. میزان تغییرات زبری جزئی بوده و عبارتی عامل کنترل کننده تغییرات ترشوندگی سطح پوشش نمی باشد. پارامتر قطر متوسط کانال های تخلیه نیز می تواند بر روی زاویه ترشوندگی تاثیر گذار باشد. با افزایش قطر حفرات، قطره آب قدرت پخش شدن خود را تا حدودی از دست می دهد و در نتیجه زاویه ترشوندگی افزایش می یابد بنظر می رسد تغییرات اندازه حفرات در اثر جذب نانوذرات جزئی بوده لذا در این بررسی اثر خاصی برای آن نمی توان قائل بود. البته لازم بذکر زاویه ترشوندگی صرفاً به میزان جذب نانوذرات وابسته نیست و به توزیع آنها و زبری ناشی از توزیع آنها نیز

۳-nPT نیز احتمالاً در اثر همین علت است. این نمونه ها 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 نمونه های با زمینه نانوبلوری شده و درشت دانه 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 ترشوندگی 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 ترشوندگی دارند. میزان زاویه ترشوندگی در زمان ۱ دقیقه برای نمونه ساچمه زنی نشده، حدود ۴۷ درجه است که از 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

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

می تواند تاثیر گذار باشد [۲۷، ۲۸]. زاویه ترشوندگی در زمان ۳ دقیقه در کلیه نمونه ها 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

جدول ۵ - نتایج تست ترشوندگی بر روی نمونه های پوشش داده شده در زمان های یک و سه دقیقه

شماره نمونه	PT-۱	PT-NP-۱	nPT-۱	nPT-NP-۱
زاویه تماس (درجه)	۲۹.۹۳	۲۹.۰۹	۴۷.۲۹	۲۸.۱۵
شماره نمونه	PT-۲	PT-NP-۲	nPT-۲	nPT-NP-۲
زاویه تماس (درجه)	۳۵.۲۱	۳۲.۸۹	۴۲.۲۶	۵۸.۸۶
شماره نمونه	PT-۳	PT-NP-۳	nPT-۳	nPT-NP-۳
زاویه تماس (درجه)	۴۶.۷۳	۳۵.۴۶	۴۶.۳۱	۴۸.۵۵

### نتیجه گیری

- فرآیند ساچمه زنی باعث نانوبلوری شدن سطح آلیاژ منیزیم گردید. اندازه دانه اندازه گیری شده ۷ نانومتر می باشد.
- بررسی مورفولوژی سطح نشان داد که فرآیند ساچمه زنی شدید با تاثیر گذاری بر روی انرژی تخلیه و تعداد جرقه ها، ابتدا بساکن منجر به افزایش مساحت حفرات در قیاس با نمونه های nPT می شود (بمیزان ۱۰٪) اما با افزایش زمان پوشش دهی، اثر پیش فرآیند ساچمه زنی به صورت کاهش مساحت حفرات دیده می شود.
- 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 (۳ دقیقه) روند برعکس را مشاهده می کنیم و میزان جذب برای نمونه های ساچمه زنی شده و نشده بترتیب ۴/۵٪ و ۷/۷٪ می باشد.
- واکنش مذاب ناشی از جرقه زنی و واکنش با الکترولیت و ورود عناصر الکترولیت به لایه اکسیدی با میزان جذب نانوذرات بستگی دارد. هر قدر جذب نانوذرات بیشتر شود ورود عناصر الکترولیت بدون پوشش کمتر می شود.
- 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 زیر لایه شده و نرخ خوردگی را کاهش می دهد.
- استفاده از نانوذرات اگرچه تاثیر مثبتی بر روی کاهش اندازه متوسط حفرات دارد اما بدلیل کاهش نرخ رشد، مقاومت کمتری در برابر خوردگی ایجاد می کند پتانسیل خوردگی این نمونه ۱،۴۵- می باشد.
- 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.
- تمامی نمونه ها از لحاظ ترشوندگی 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 ترشوندگی 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 ترشوندگی افزایش می یابد.

## مراجع

- [1] 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.
- [2] 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. Gheyhani, M. Aliofkhaezai, 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>Al<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.