

اثر هیدروکسید پتاسیم بر رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی تشکیل شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم

مریم مولایی، آرش فتاح‌الحسینی، سید امید گشتی

همدان، دانشگاه بوعلی‌سینا، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۷/۲۶- پذیرش مقاله: ۹۷/۰۷/۳۰)

چکیده

در این تحقیق، پوشش‌های سرامیکی به وسیله فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در حمام پایه آلومیناتی حاوی غلظت‌های متفاوتی از هیدروکسید پتاسیم (۳، ۴ و ۵ گرم بر لیتر) روی زیرلایه تیتانیم خالص با موفقیت تشکیل شد. تمامی فرآیندها در ولتاژ ثابت ۴۲۰ ولت و در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه انجام شدند. اثر ترکیب شیمیایی حمام پوشش‌دهی بر ولتاژ جرقه‌زنی، ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح و مقطع عرضی و آزمون‌های خوردگی پوشش‌ها در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی نشان دادند که افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم در حمام پوشش‌دهی از ۳ به ۴ گرم بر لیتر منجر به افزایش تراکم و یکنواختی ساختار، کاهش اندازه میانگین ریزحفرات سطحی علی‌رغم افزایش درصد تخلخل، افزایش ضخامت و افزایش مقاومت به خوردگی شد. با این حال، افزایش بیش‌تر غلظت هیدروکسید پتاسیم به ۵ گرم بر لیتر در حمام پوشش‌دهی به دلیل افزایش بیش‌ازحد هدایت الکتریکی باعث تشکیل جرقه‌های بزرگ‌تر و شدیدتر و در نتیجه افزایش اندازه میانگین ریزحفرات سطحی با وجود کاهش درصد تخلخل و افزایش ضخامت و در نهایت کاهش مقاومت به خوردگی پوشش شد. بنابراین پوشش تشکیل شده در حمام پوشش‌دهی حاوی ۴ گرم بر لیتر هیدروکسید پتاسیم، یکنواخت‌ترین و متراکم‌ترین ساختار همراه با ریزترین اندازه حفرات سطحی و بهترین رفتار خوردگی را نشان داد. در واقع، این نمونه با مقاومت به خوردگی معادل با $22/88 \times 10^5$ اهم در سانتی‌متر مربع، مقاومت زیرلایه تیتانیم را در حدود ۳۶ برابر افزایش داد. با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس مشخص شد که این پوشش از فازهای روتیل، آناتاز و $TiAl_2O_5$ تشکیل شده بود. واژه‌های کلیدی: تیتانیم، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، پوشش‌های سرامیکی، خوردگی.

Effect of Potassium Hydroxide on Corrosion Behavior of Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation Method on the Titanium Substrate

Maryam Molaei, Arash Fattah-Alhosseini, Seyed Omid Gashti

Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

(Received 18 October 2017, accepted 22 October 2018)

Abstract

In this study, ceramic coatings were formed successfully by plasma electrolytic oxidation process in aluminate-based electrolyte containing different concentrations of potassium hydroxide (3, 4 and 5 g/l) on pure titanium substrate. All processes were carried out at constant voltage of 420 v and for 180 s. The effects of the chemical composition of electrolyte on the sparking voltage, microstructure and corrosion behavior were studied. The surface and cross-sectional scanning electron microscopic (SEM) images and corrosion tests of coatings in a 3.5 wt. % NaCl solution showed that the increasing of potassium hydroxide concentration from 3 to 4 g/l resulted in increasing the compactness and uniformity, decreasing the average size of surface micro-pores despite increasing the porosity, increasing the thickness and increasing the corrosion resistance. However, increasing of potassium hydroxide concentration in the electrolyte to 5 g/l due to the excessive electrolyte conductivity caused to formation of bigger and stronger sparks and thus increasing the average micro-pores size despite decreasing the porosity and increasing the thickness and decreasing the corrosion resistance of coating. Therefore, the coating formed in the electrolyte containing 4 g/l potassium hydroxide showed the most uniform and dense structure with the smallest micro-pores size and the best corrosion behavior. In fact, this sample with corrosion resistance about 22.88×10^5 (Ω cm²) increased the resistance of uncoated titanium, 36 times. Using X-ray diffraction pattern, it was determined that the coating was composed of rutile, anatase and $TiAl_2O_5$ phases.

Keywords: Titanium; Plasma Electrolytic Oxidation; Ceramic Coatings; Corrosion.

E-mail of Corresponding author: a.fattah@basu.ac.ir.

مقدمه

مجموعه‌ای از خواص هم‌چون چگالی نسبتاً پایین، نسبت استحکام به وزن بالا، زیست‌سازگاری و مقاومت به خوردگی خوب منجر به کاربرد گسترده تیتانیم و آلیاژهای آن به‌عنوان مواد مهندسی در صنایع هوافضا، شیمیایی، زیست‌پزشکی و خودرو شده است [۱]. خاصیت حفاظتی تیتانیم به‌دلیل تشکیل خودبه‌خودی یک لایه اکسیدی نازک با ضخامتی در حدود ۱/۵ تا ۱۰ نانومتر در هنگام قرارگیری در معرض هوا و در دمای اتاق روی سطح آن می‌باشد [۲]. علی‌رغم موارد ذکرشده، مقاومت به سایش ضعیف، سختی کم و ضریب اصطکاک بالا از جمله محدودیت‌های کاربرد بیش‌تر تیتانیم و آلیاژهای آن است [۳و۱]. بنابراین، روش‌های متعددی برای بهبود خواص سطحی تیتانیم و آلیاژهای آن استفاده می‌شود که می‌توان از جمله آن‌ها روش‌های رسوب فیزیکی بخار، نیتride کردن گاز، رسوب شیمیایی بخار، آندایزینگ و اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی را نام برد [۱]. در میان این روش‌ها، روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی به‌عنوان روشی برای تشکیل پوشش‌های اکسیدی پایدار روی سطح فلزاتی هم‌چون آلومینیم، منیزیم، زیرکونیم، تیتانیم و آلیاژهای آن‌ها توجهات بسیاری را به‌خود جلب کرده است [۳]. در این روش می‌توان پوشش‌های سرامیکی محافظ با خواص برجسته مانند مقاومت به خوردگی عالی، مقاومت به سایش خوب و چسبندگی خوب به زیرلایه ایجاد کرد [۴]. این فرآیند، روشی الکتروشیمیایی برای تشکیل پوشش‌های آندی به‌وسیله تخلیه جرقه یا ریزقوس که به‌سرعت در اطراف سطح آند، حرکت و فلز زیرلایه را تا دمایی کم‌تر از ۳۷۳ تا ۴۲۳ درجه کلوین گرم می‌کنند، می‌باشد. دما و فشار موضعی درون کانال‌های تخلیه که به‌وسیله جرقه‌های الکتریکی ایجاد و منجر به واکنش‌های ترموشیمیایی بین زیرلایه و حمام پوشش‌دهی می‌شود، به تشکیل اکسیدهای مذاب با دمای بالا و در نتیجه تشکیل پوشش می‌انجامد [۵]. در این روش می‌توان پوشش‌هایی شامل نه تنها اکسیدهای

فلز زیرلایه بلکه اکسیدهای پیچیده‌تر و ترکیباتی که شامل اجزای حاضر در حمام پوشش‌دهی هستند را تولید کرد [۶]. عواملی هم‌چون ولتاژ، فرکانس، چرخه‌کاری، زمان اکسیداسیون، نوع فلز و ویژگی حمام پوشش‌دهی (مانند غلظت، ترکیب شیمیایی و دما) به‌طرز قابل‌توجهی بر ساختار و خواص پوشش‌ها در این روش تاثیر می‌گذارد [۷]. در میان این عوامل، به‌دلیل تاثیر واکنش‌های الکتروشیمیایی متفاوت عناصر شیمیایی یونیزه‌شده بر وقوع ریزقوس‌ها و دمای حباب‌های پلاσμα و در نتیجه تعیین مشخصات سطحی لایه اکسیدی، تغییر ترکیب حمام پوشش‌دهی مسئله‌ای مهم به‌شمار می‌رود [۸].

با این‌که تاکنون پژوهشگران متعددی به بررسی اثر ترکیب شیمیایی حمام پوشش‌دهی بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های تشکیل‌شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی پرداخته‌اند، اما به‌دلیل اهمیت این مسئله و این‌که تاکنون به بررسی اثر نمک هیدروکسیدپتاسیم بر ریزساختار و خواص الکتروشیمیایی پوشش‌ها روی زیرلایه تیتانیم خالص تجاری پرداخته‌نشده است، در این مطالعه، به این موضوع پرداخته خواهد شد. به‌این‌منظور، فرآیندهای پوشش‌دهی با استفاده از سه غلظت متفاوت ۳، ۴ و ۵ گرم بر لیتر هیدروکسیدپتاسیم در حمام پوشش‌دهی پایه آلومیناتی انجام شدند.

فعالیت‌های تجربی

در تحقیق حاضر، نمونه‌های تیتانیم خالص با ابعاد ۲×۲×۲۰ میلی‌متر مکعب به‌عنوان ماده اولیه زیرلایه استفاده شدند. ترکیب شیمیایی تیتانیم خالص در جدول ۱ آورده شده است. قبل از انجام فرآیند، نمونه‌ها با کاغذهای سمباده کاربیدسیلیسیم از شماره ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ صیقل داده و سپس با آب مقطر شست‌وشو و با جریان هوای سرد خشک شدند.

درصد وزنی در دمای اتاق و با استفاده از دستگاه μ Autolab Type III/FRA2 مطالعه شد. این آزمون‌ها در سل‌های تخت سه الکترودی شامل میله پلاتینی به‌عنوان الکتروود کمکی، سیم نقره در محلول اشباع کلریدنقره (اشباع در محلول ۳ مولار کلریدپتاسیم) به‌عنوان الکتروود مرجع و نمونه مورد آزمایش با سطح غوطه‌وری ۰/۲۸ سانتی‌مترمربع به‌عنوان الکتروود کار انجام شدند. از نرم‌افزار NOVA 1.11 جهت استخراج داده‌های حاصل از منحنی‌ها و مدل‌سازی منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. قبل از انجام آزمون‌های خوردگی، نمونه‌ها جهت پایداری و اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز، به مدت ۱۸۰۰ ثانیه در محلول کلریدسدیم غوطه‌ور شدند. آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در فرکانس‌هایی در محدوده ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز و با دامنه ۱۰ میلی‌ولت انجام شدند. سپس با اعمال پتانسیل ۲۵۰- میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز، آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه روی نمونه‌ها صورت گرفت.

نتایج و بحث

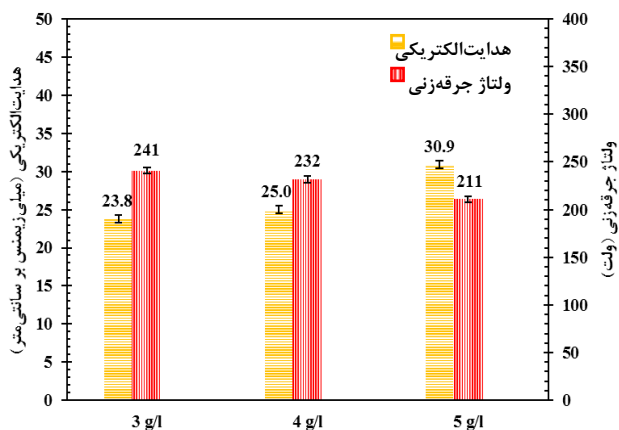
رشد پوشش‌ها

افزایش تدریجی ولتاژ اعمالی تا ۴۲۰ ولت (در مدت ۲۰ ثانیه) باعث افزایش سریع جریان و وقوع اکسیداسیون و تحول گازی در حمام‌های پوشش‌دهی شد. دستیابی به مقدار بحرانی ولتاژ (ولتاژ جرقه‌زنی) به شکست دی‌الکتریک در نقاط ضعیف فیلم اکسیدی مانند ریزترک‌ها، ناخالصی‌ها و مناطق موضعی با ترکیب شیمیایی متفاوت انجامید [۹]. هم‌زمان با شروع پدیده جرقه‌زنی (شامل تعداد زیادی جرقه ریز، سفید رنگ و گذرا) روی سطح نمونه، جریان به آرامی کاهش یافت. در هنگام متوقف شدن جرقه‌ها، مواد مذاب از درون کانال‌های تخلیه فوران کرده و حفراتی به شکل دهانه آتشفشان روی

جدول ۱. ترکیب‌شیمیایی تیتانیم خالص (درصد وزنی)

عنصر	تیتانیم	آهن	وانادیم	قلع	مولیبدن	کروم
ترکیب شیمیایی	۹۹/۸	۰/۰۵۵	۰/۰۵	۰/۰۵	< ۰/۰۳	۰/۰۱
عنصر	مس	سیلیسیم	منگنز	نایوبیم	زیرکونیم	
ترکیب شیمیایی	۰/۰۲	< ۰/۰۱	< ۰/۰۱	< ۰/۰۱	< ۰/۰۱	

سه حمام پوشش‌دهی پایه آلومیناتی مختلف شامل ۱۰ گرم بر لیتر نمک آلومینات سدیم، ۰/۵ گرم بر لیتر نمک فلئوریدسدیم و سه غلظت متفاوت ۳، ۴ و ۵ گرم بر لیتر نمک هیدروکسیدپتاسیم آماده شدند. فرآیندهای اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در ولتاژ ثابت ۴۲۰ ولت، به مدت ۱۸۰ ثانیه و به‌وسیله دستگاه پوشش‌دهی PRC (IPS) PM700/7 با منبع تغذیه جریان مستقیم انجام شدند. در حین انجام فرآیند، دمای حمام پوشش‌دهی به‌وسیله سیستم آبگرد در دمایی کم‌تر از ۳۵ درجه سانتی‌گراد خنک نگه داشته شد. مقادیر هدایت الکتریکی حمام‌های پوشش‌دهی به‌وسیله دستگاه هدایت‌سنج Lf91 اندازه‌گیری شد. بررسی ریزساختار سطح و مقطع عرضی پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ثانویه مدل JEOL JSM-840A انجام شد. اندازه میانگین ریزحفرات سطحی، درصد تخلخل و ضخامت پوشش‌ها با استفاده از نرم‌افزار MIP (Microstructural Image Processing) محاسبه شد. ترکیب فازی پوشش به‌وسیله پراش پرتو ایکس و با استفاده از دستگاه پراش‌سنج مدل APD 2000 و به‌وسیله اشعه $\text{Cu K}\alpha$ در زاویه ۲۰ تا ۱۰۰ درجه مطالعه شد. هم‌چنین آنالیز عنصری پوشش به‌وسیله دستگاه طیف‌سنج پرتو ایکس انرژی پراکنشی مدل Link AN 10/55 S مورد بررسی قرار گرفت. رفتار خوردگی نمونه‌های تیتانیم بدون پوشش و دارای پوشش به‌وسیله آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول کلریدسدیم ۳/۵



شکل ۱. تغییرات ولتاژ جرقه‌زنی باتوجه به هدایت الکتریکی برای حمام‌های پوشش‌دهی متفاوت.

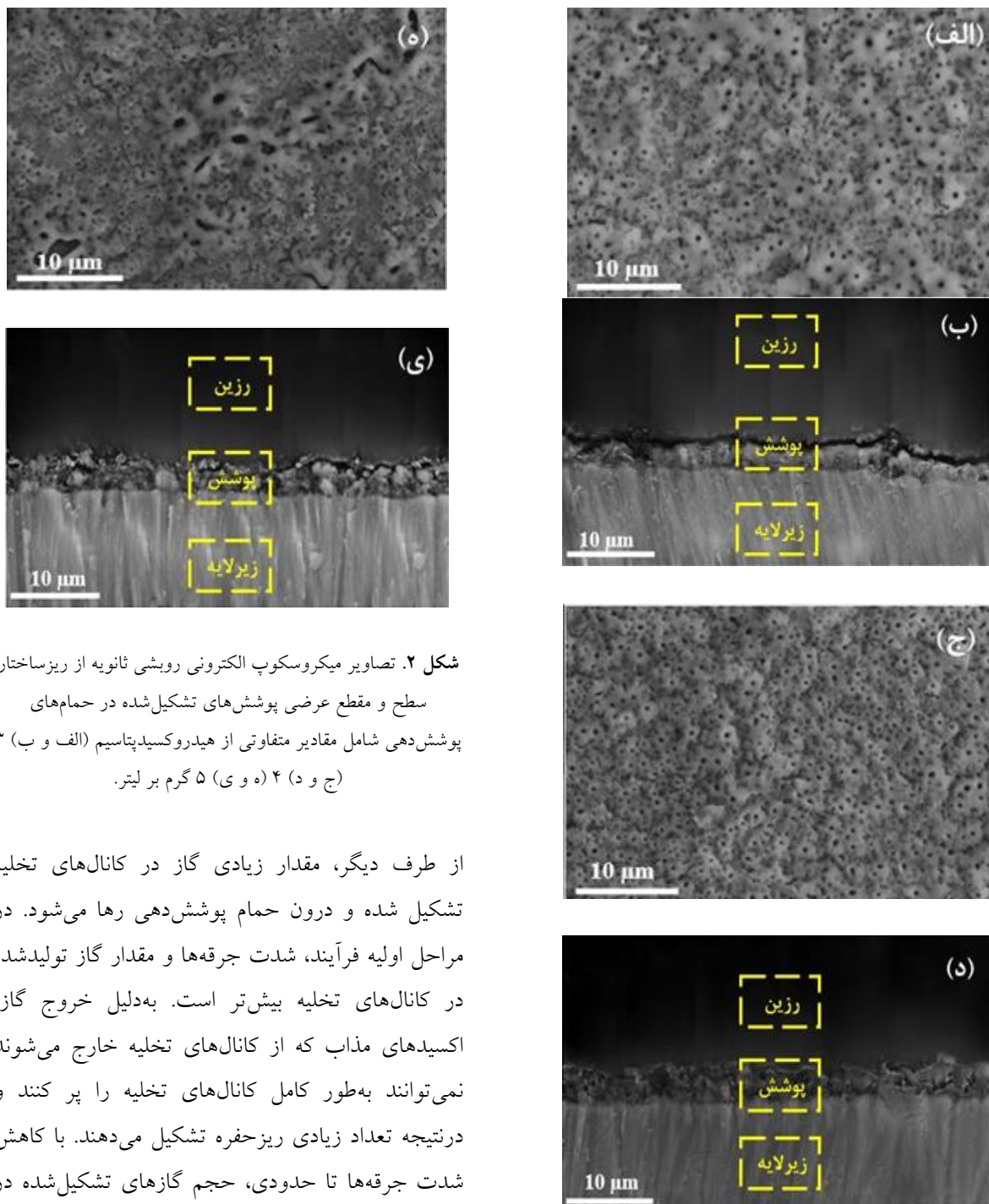
ریزساختار پوشش‌ها

ریزساختار سطح و مقطع عرضی پوشش‌های تشکیل شده در حمام‌های پوشش‌دهی متفاوت در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر سه پوشش، سطحی متخلخل و عاری از ترک همراه با تعداد زیادی ریزحفره که ناشی از تشکیل ریزجرقه‌های ایجاد شده از تخلیه‌ها همراه با نزول الکترون در فصل مشترک بین حمام پوشش‌دهی و لایه اکسیدی بودند را نشان دادند [۱۴ و ۱۵]. در فرآیند پوشش‌دهی، مشخصه جرقه‌ها مانند نشر نور، طول عمر و نشر صدا در حین انجام فرآیند بر تشکیل ریزساختار پوشش‌ها تاثیر می‌گذارد [۱۶]. جرقه‌های بزرگ‌تر باعث تشکیل حفرات بزرگ و جرقه‌های ریز و در تعداد کم‌تر منجر به تشکیل حفراتی ریز و در نتیجه سطحی یکنواخت‌تر روی سطح پوشش می‌شوند [۶]. از طرفی ولتاژ جرقه‌زنی بالاتر، سطح بالایی از انرژی تخلیه را ایجاد کرده و باعث تشکیل حفرات بزرگ‌تری می‌شود [۲].

سطح پوشش به جا گذاشتند. با گذشت زمان، شدت و اندازه جرقه‌ها افزایش و در مقابل تعداد آن‌ها کاهش یافت. هم‌چنین رنگ جرقه‌ها به تدریج از سفید به زرد و سپس نارنجی تبدیل شد. با توجه به معادله (۱) که در آن V_b ولتاژ جرقه‌زنی، K هدایت الکتریکی و a_B و b_B مقادیری ثابت هستند، با افزایش هدایت الکتریکی حمام پوشش‌دهی، ولتاژ جرقه‌زنی کاهش می‌یابد [۱۰]:

$$V_b = a_B + b_B \log \left(\frac{1}{K} \right) \quad (1)$$

این امر می‌تواند به دلیل افزایش نرخ مشارکت اجزای آنیونی حمام پوشش‌دهی در فیلم اکسیدی باشد که متعاقباً منجر به چگالی بالاتری از الکترون‌های اولیه که به باند هدایت اکسید تزریق می‌شوند، می‌شود [۱۱]. در نتیجه، همان‌طور که در شکل ۱ گزارش شده است، افزایش غلظت هیدروکسیدپتاسیم (از ۳ به ۵ گرم بر لیتر) در حمام پوشش‌دهی به دلیل افزایش هدایت الکتریکی حمام، منجر به کاهش ولتاژ جرقه‌زنی شد. از طرف دیگر، افزایش غلظت هیدروکسیدپتاسیم در حمام پوشش‌دهی باعث کوتاه‌تر شدن زمان دست‌یابی به پدیده جرقه‌زنی شد. در واقع، زمان شکست و یا جرقه‌زنی منعکس‌کننده راحتی تشکیل لایه مانع دی‌الکتریک و وقوع پدیده تخلیه است و هرچه زمان شکست کوتاه‌تر باشد تشکیل لایه مانع راحت‌تر می‌باشد [۱۲]. با افزایش غلظت هیدروکسیدپتاسیم از ۳ به ۴ گرم بر لیتر تعداد جرقه‌ها افزایش و اندازه آن‌ها کاهش یافت و هم‌چنین توزیع آن‌ها روی سطح نمونه منظم‌تر و یکنواخت‌تر شد. افزایش بیش‌تر غلظت هیدروکسیدپتاسیم تا ۵ گرم بر لیتر در حمام پوشش‌دهی به دلیل مقدار بالای هدایت الکتریکی حمام، منجر به ایجاد جرقه‌هایی شدید، بزرگ و نامنظم شد [۱۳]. ولتاژ جرقه‌زنی و مشخصه جرقه‌ها برای حمام‌های پوشش‌دهی متفاوت بر ریزساختار سطحی و اندازه و یکنواختی ریزحفرات، ضخامت و خواص خوردگی پوشش‌ها همان‌طور که در ادامه بحث خواهد شد، اثر گذاشت.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ثانویه از ریزساختار سطح و مقطع عرضی پوشش‌های تشکیل شده در حمام‌های پوشش‌دهی شامل مقادیر متفاوتی از هیدروکسیدپتاسیم (الف و ب) ۳ (ج و د) ۴ (ه و ی) ۵ گرم بر لیتر.

از طرف دیگر، مقدار زیادی گاز در کانال‌های تخلیه تشکیل شده و درون حمام پوشش‌دهی رها می‌شود. در مراحل اولیه فرآیند، شدت جرقه‌ها و مقدار گاز تولید شده در کانال‌های تخلیه بیش‌تر است. به دلیل خروج گاز، اکسیدهای مذاب که از کانال‌های تخلیه خارج می‌شوند نمی‌توانند به‌طور کامل کانال‌های تخلیه را پر کنند و در نتیجه تعداد زیادی ریزحفره تشکیل می‌دهند. با کاهش شدت جرقه‌ها تا حدودی، حجم گازهای تشکیل شده در کانال‌های تخلیه نیز کاهش می‌یابد [۱۷]. بنابراین مقدار گاز خروجی در حین انجام فرآیند پوشش‌دهی نیز بر ریزساختار سطحی پوشش‌ها اثر گذاشت.

داده‌های استخراج شده از تصاویر میکروسکوپی مانند اندازه میانگین ریزحفرات سطحی، درصد تخلخل و ضخامت در جدول ۲ گزارش شده است. درصد تخلخل

پوشش‌ها با استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پتانسیودینامیک آن‌ها به کمک معادله زیر محاسبه [۱۸] و با مقادیر به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصویری مقایسه شد:

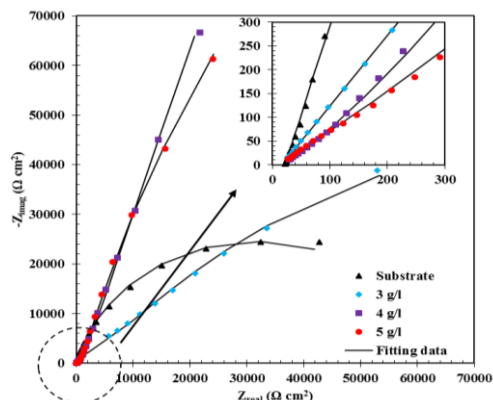
(۲) $100 \times (R_p(\text{پوشش}) - R_p(\text{زیرلایه})) / R_p(\text{پوشش}) = \text{درصد تخلخل}$

در این معادله، R_p مقاومت پلاریزاسیون است. با توجه به تصاویر و داده‌های جدول ۲ مشخص شد که افزایش غلظت هیدروکسیدپتاسیم از ۳ به ۴ گرم بر لیتر در حمام پوشش‌دهی به دلیل کاهش ولتاژ جرقه‌زنی و در نتیجه تغییر در مشخصه جرقه‌ها مانند کاهش اندازه، افزایش تعداد، افزایش یکنواختی و نظم آن‌ها و کاهش گازهای خروجی در حین انجام فرآیند، به افزایش تراکم و یکنواختی ساختار و کاهش اندازه میانگین ریزحفرات علی‌رغم افزایش درصد تخلخل سطحی انجامید. افزایش بیش‌تر غلظت از ۴ به ۵ گرم بر لیتر به دلیل افزایش شدت و اندازه برخی از جرقه‌ها و نامنظم و غیریکنواخت شدن توزیع آن‌ها و هم‌چنین افزایش حجم گازهای خروجی در حین انجام فرآیند که در نتیجه افزایش بیش‌ازحد هدایت الکتریکی حمام پوشش‌دهی اتفاق افتاد، منجر به تشکیل تعدادی ریزحفره با اندازه بزرگ و غیردایره‌ای شکل در کنار حفراتی با اندازه کوچک‌تر روی سطح پوشش شد. در واقع، توزیع غیریکنواخت اندازه حفرات روی سطح این پوشش ناشی از وقوع جرقه‌هایی با اندازه و شدت‌های غیریکسان بود. با افزایش غلظت تا ۵ گرم بر لیتر با این‌که مقدار اندازه میانگین ریزحفرات افزایش یافت، اما مقدار درصد تخلخل روند کاهشی داشت. این امر می‌تواند به کاهش تعداد جرقه‌ها و در مقابل افزایش اندازه آن‌ها نسبت داده شود. بنابراین پوشش تشکیل شده در هنگام استفاده از حمام پوشش‌دهی حاوی ۴ گرم بر لیتر هیدروکسیدپتاسیم، یکنواخت‌ترین و متراکم‌ترین ساختار و علی‌رغم داشتن بیش‌ترین درصد تخلخل

۷۷/۰۸) با استفاده از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و ۸/۲۴ با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصویر) کم‌ترین اندازه میانگین ریزحفرات سطحی (۰/۴۹ میکرون) را داشت. اگرچه مقادیر درصد تخلخل محاسبه شده با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصویر و منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای هر نمونه تفاوت داشت، اما در هنگام استفاده از هر دو روش روند افزایش درصد تخلخل با افزایش غلظت از ۳ به ۴ گرم بر لیتر و روند کاهش تخلخل با افزایش بیش‌تر غلظت تا ۵ گرم بر لیتر مشاهده شد. علت تفاوت در مقادیر حاصل از این دو روش می‌تواند به خطاهای موجود در هر دو روش و هم‌چنین محاسبه درصد تخلخل در سطح بیش‌تری از نمونه در هنگام استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون بوده باشد. هم‌چنین، با توجه به مقادیر ضخامت پوشش‌ها مشاهده شد که افزایش غلظت نمک هیدروکسیدپتاسیم (از ۳ به ۵ گرم بر لیتر) در حمام پوشش‌دهی منجر به افزایش ضخامت پوشش حاصل شد. در واقع با افزایش غلظت هیدروکسیدپتاسیم، هدایت الکتریکی حمام پوشش‌دهی افزایش یافت و این امر منجر به غالب شدن نرخ تشکیل لایه اکسیدی به نرخ انحلال آندی و تشکیل پوششی ضخیم‌تر شد [۱۰]. با این حال، به دلیل تفاوت اندک در غلظت حمام‌های پوشش‌دهی، تفاوت چندان زیادی در ضخامت پوشش‌ها مشاهده نشد. تصاویر سطح مقطع پوشش‌ها نیز در تایید نتایج حاصل از تصاویر ریزساختار سطح پوشش‌ها ثابت کرد که پوشش حاصل از حمام حاوی ۴ گرم بر لیتر هیدروکسیدپتاسیم، یکنواخت‌تر و متراکم‌تر از دو پوشش دیگر بود.

جدول ۲. اندازه میانگین ریزحفرات سطحی، درصد تخلخل و ضخامت پوشش‌های حاصل از حمام‌های پوشش‌دهی متفاوت

شکل ۴-ب) بود. نیمه‌حلقه ظاهر شده در محدوده فرکانس‌های بالا مربوط به لایه متخلخل خارجی و نیمه‌حلقه ظاهر شده در محدوده فرکانس‌های پایین مربوط به لایه متراکم داخلی بود [۱۹]. در طی فرآیندهای اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، لایه داخلی به واسطه اعمال ولتاژ روی فلز و لایه خارجی به وسیله واکنش پلازما با فلز و حمام پوشش دهی تشکیل می‌شوند [۲۰].



شکل ۳. منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی.

مدار معادل‌های الکتریکی استفاده شده جهت مدل‌سازی داده‌های امپدانس نمونه‌های بدون پوشش و دارای پوشش در شکل ۴ آورده شده است. در مدار ارائه شده در شکل ۴-الف) که مربوط به نمونه بدون پوشش بود، R_s مقاومت محلول، R_I مقاومت به خوردگی لایه رویین ذاتی روی سطح فلز تیتانیوم و Q_I عنصر فازی ثابت می‌باشد. در مقابل، از مدار معادل نشان داده شده در شکل ۴-ب) جهت مدل‌سازی منحنی‌های امپدانس نمونه‌های پوشش داده شده استفاده شد. در این مدار، R_I و R_O به ترتیب مربوط به مقاومت به خوردگی لایه داخلی و خارجی پوشش و Q_I و Q_O مربوط به عناصر فازی ثابت لایه داخلی و خارجی هستند.

نمونه	اندازه میانگین زبرجفات سطحی (میکرون)	تخلخل سطحی محاسبه شده با آنالیز تصویری (درصد)	تخلخل سطحی محاسبه شده با منحنی پولا ریزاسیون پتانسیو دینامیک (درصد)	مختصات (میکرون)
۳ گرم بر لیتر	(±۰/۰۵)	۳/۸۱	۲۳/۶۱	(±۰/۳۰) ۲/۶۴
۴ گرم بر لیتر	(±۰/۰۳)	۸/۲۴	۷۷/۰۸	(±۰/۲۵) ۳/۴۱
۵ گرم بر لیتر	(±۰/۱۰)	۶/۴۵	۵۷/۰۳	(±۰/۲۵) ۳/۴۵

رفتار خوردگی

جهت مطالعه رفتار خوردگی نمونه‌های تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش و مقایسه آن‌ها با یکدیگر، آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک انجام شد.

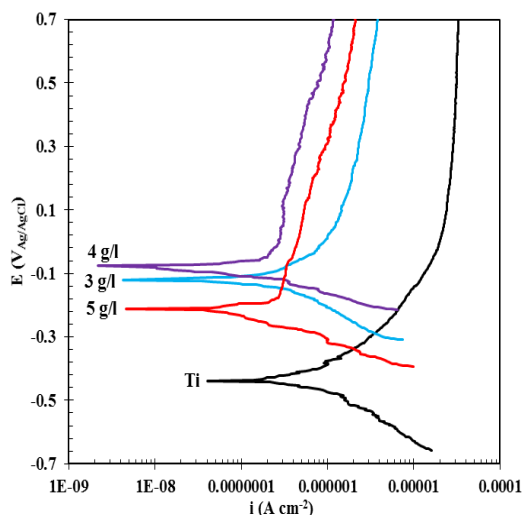
آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش در شکل ۳ آورده شده است. در این منحنی‌ها، قسمت موهومی امپدانس برحسب قسمت حقیقی آن پس از ۱۸۰۰ ثانیه غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی در هر فرکانس رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی نایکوئیست زیر لایه تیتانیوم بدون پوشش در تمامی فرکانس‌ها دارای یک نیمه حلقه خازنی بود. این امر مربوط به تشکیل یک لایه الکتریکی روی سطح نمونه و ظاهر شدن یک ثابت زمانی در مدار معادل ارائه شده در شکل ۴-الف) بود. مقاومت به خوردگی نمونه تیتانیوم بدون پوشش مربوط به تشکیل لایه اکسیدی ذاتی روی سطح آن بود. برخلاف نمونه بدون پوشش، منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌های دارای پوشش دارای دو نیمه حلقه خازنی بودند که مربوط به ظاهر شدن دو ثابت زمانی در مدار معادل پیشنهادی در

۵ گرم بر لیتر $52/80 \times 10^4$ ۶۱/۶۰ ۰/۸۵۳

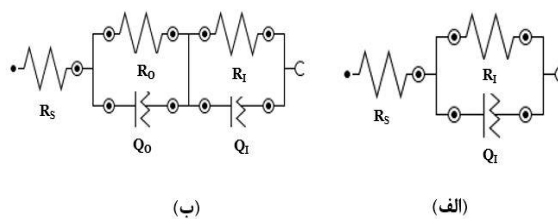
آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به زیرلایه تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش در محلول کلریدسدیم ۳/۵ درصد وزنی در دمای اتاق در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های دارای پوشش به ناحیه‌ای با پتانسیل خوردگی نجیب‌تر و چگالی جریان خوردگی کم‌تر در مقایسه با منحنی زیرلایه تیتانیوم بدون پوشش انتقال یافتند. این امر نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی بیش‌تر نمونه‌های دارای پوشش در مقایسه با نمونه بدون پوشش بود. درحقیقت، تشکیل لایه اکسیدتیتانیوم با هدایت الکتریکی و انتقال الکترون کم روی سطح فلز تیتانیوم و هم‌چنین تبادل کم بارهای الکتریکی در سطح زیرلایه از عوامل موثر بر مقاومت به خوردگی بیش‌تر این پوشش‌ها در مقایسه با زیرلایه بدون پوشش بود [۲۰].



شکل ۵. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش.

محققان ثابت کرده‌اند که انتقال پتانسیل خوردگی، جلوگیری از دستیابی یون‌های خورنده به زیرلایه و کاهش تحرک انتقال بار در فصل مشترک فلز و حمام



شکل ۴. مدار معادل پیشنهادی جهت مدل‌سازی داده‌های حاصل از منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (الف) نمونه بدون پوشش (ب) نمونه پوشش داده‌شده.

منحنی‌های نایکویست هر سه نمونه دارای پوشش دارای قطر حلقه بزرگ‌تری در مقایسه با زیرلایه تیتانیوم بدون پوشش بودند. این مسئله بیان‌گر این واقعیت است که پوشش‌های تشکیل شده توسط روش اکسیداسیون الکتروولتی پلاسمایی، مقاومت به خوردگی نمونه تیتانیوم را به‌طرز قابل توجهی افزایش داد [۲۱]. داده‌های استخراج شده از مدار معادل نمونه‌های بدون پوشش و دارای پوشش در جدول ۳ گزارش شده است. از آن‌جا که مقادیر مقاومت لایه داخلی پوشش‌ها از مقاومت لایه خارجی آن‌ها بسیار بزرگ‌تر بود، بنابراین مقاومت به خوردگی پوشش‌ها وابسته به لایه داخلی آن‌ها بود و لایه خارجی نقش بسزایی در افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌ها نداشت. منحنی نایکویست مربوط به پوشش تشکیل شده در حمام پوشش‌دهی حاوی ۴ گرم بر لیتر هیدروکسیدپتاسیم دارای بزرگترین قطر حلقه و در نتیجه بیش‌ترین مقاومت به خوردگی ($22/88 \times 10^5$ اهم در سانتی‌متر مربع) در بین تمامی نمونه‌ها بود. این پوشش مقاومت به خوردگی زیرلایه تیتانیوم بدون پوشش را در حدود ۳۶ برابر افزایش داد.

جدول ۳. داده‌های استخراج شده از منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش

N	Y_0 (μMho)	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	نمونه
۰/۸۳۹	۴۲/۵۰	$63/60 \times 10^3$	زیرلایه تیتانیوم
۰/۵۹۲	۷۵/۳۰	$18/36 \times 10^4$	۳ گرم بر لیتر
۰/۸۴۶	۶۱/۰۰	$22/88 \times 10^5$	۴ گرم بر لیتر

انجماد سریع در اثر تخلیه‌ها و در طی فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی شکل می‌گیرند، مسیرهایی مناسب برای نفوذ یون‌های خورنده کلرید به زیرلایه و عامل خوردگی حفره‌ای هستند [۲۴ و ۲۵]. بنابراین افزایش غلظت نمک هیدروکسیدپتاسیم از ۳ به ۴ گرم بر لیتر، علی‌رغم افزایش درصد تخلخل به‌واسطه کاهش اندازه حفرات و افزایش یکنواختی، تراکم و ضخامت پوشش و در نتیجه کاهش سرعت و میزان نفوذ یون‌های خورنده به زیرلایه باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش شد. افزایش بیش‌تر غلظت به ۵ گرم بر لیتر در حمام پوشش‌دهی، علی‌رغم تشکیل پوششی با ضخامت بیش‌تر و درصد تخلخل کم‌تر، به دلیل افزایش اندازه حفرات سطحی و کاهش تراکم و یکنواختی منجر به کاهش مقاومت به خوردگی پوشش حاصل شد. در واقع، حفرات بزرگ‌تر در این پوشش مسیرهایی مناسب برای نفوذ یون‌های خورنده به زیرلایه بودند. بنابراین، برای حفاظت خوب در برابر خوردگی، پوشش علاوه‌بر داشتن ضخامت زیاد باید عاری از عیوبی هم‌چون تخلخل و ترک باشد [۲۶]. هم‌چنین همان‌طور که اشاره شد، نتایج حاصل از منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در توافق با یکدیگر بودند و هر دو روند افزایشی مقاومت به خوردگی را با افزایش غلظت هیدروکسیدپتاسیم از ۳ تا ۴ گرم بر لیتر و روند کاهشی مقاومت به خوردگی را با افزایش بیش‌تر غلظت تا ۵ گرم بر لیتر نشان دادند.

جدول ۴. داده‌های استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون

پتانسیودینامیک برای نمونه‌های تیتانیوم بدون پوشش و دارای پوشش

نمونه	E_{Corr} (V)	i_{Corr} (A cm ²)	β_a (dec)	β_c (dec)	R_p (Ω cm ²)
زیرلایه تیتانیوم	-۰/۴۳۹	$6/78 \times 10^{-7}$	۰/۰۱۸	۰/۰۱۶	$5/50 \times 10^3$
۳ گرم بر لیتر	-۰/۱۲۰	$5/67 \times 10^{-7}$	۰/۰۱۱	۰/۰۶۲	$7/20 \times 10^3$
۴ گرم بر لیتر	-۰/۰۷۴	$9/20 \times 10^{-8}$	۰/۰۱۰	۰/۰۱۰	$2/40 \times 10^4$

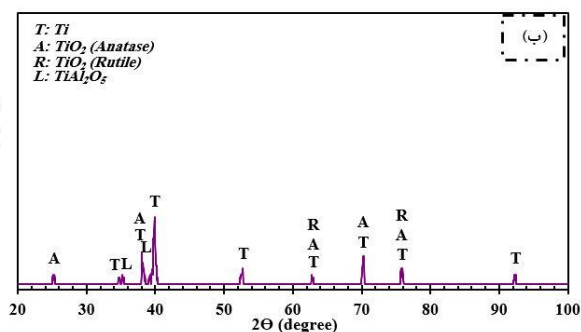
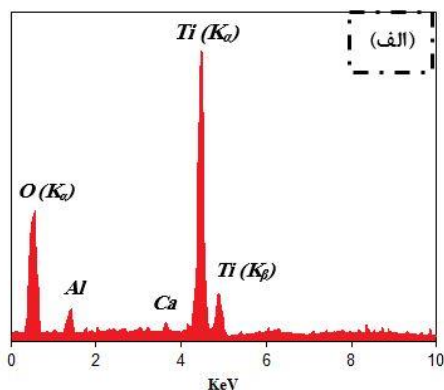
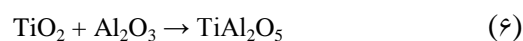
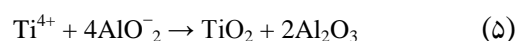
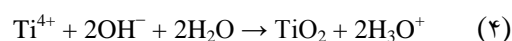
پوشش‌دهی مواردی هستند که پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی را در برابر خوردگی محافظ می‌کنند [۴]. مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان خوردگی (i_{corr})، شیب‌های تافل آندی و کاتدی و مقاومت پلاریزاسیون استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در جدول ۴ آورده شده است. مقادیر چگالی جریان‌های خوردگی نمونه‌ها با استفاده از روش پلاریزاسیون تافل محاسبه شد. درحالی‌که پتانسیل خوردگی نشان‌دهنده تمایل ترمودینامیکی برای خوردگی است، چگالی جریان خوردگی، نرخ خوردگی نمونه‌ها را نشان می‌دهد [۲۲]. ثابت شده است که پتانسیل خوردگی بالاتر و چگالی جریان خوردگی کم‌تر یک نمونه، نشان‌دهنده نرخ خوردگی کم‌تر و مقاومت به خوردگی بهتر آن می‌باشد [۲۳]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار هیدروکسیدپتاسیم از ۳ به ۴ گرم بر لیتر ابتدا پتانسیل خوردگی افزایش و چگالی جریان خوردگی کاهش و با افزودن بیش‌تر غلظت تا ۵ گرم بر لیتر پتانسیل خوردگی کاهش و چگالی جریان خوردگی افزایش یافت. بنابراین نمونه پوشش داده شده در حمام پوشش‌دهی حاوی ۴ گرم بر لیتر هیدروکسیدپتاسیم، دارای نجیب‌ترین پتانسیل خوردگی (-۰/۰۷۴ ولت)، کم‌ترین چگالی جریان خوردگی ($9/20 \times 10^{-8}$ آمپر در سانتی‌مترمربع)، بیش‌ترین مقاومت پلاریزاسیون ($2/40 \times 10^4$ اهم در سانتی‌مترمربع) و در نتیجه بهترین رفتار خوردگی بود. چگالی جریان خوردگی در این نمونه در حدود یک مرتبه نسبت به زیرلایه بدون پوشش کاهش یافت. با توجه به اینکه غلظت هیدروکسیدپتاسیم در حمام پوشش‌دهی تنها عامل متغیر در این تحقیق بود، ریزساختار سطح و ضخامت پوشش‌ها از جمله عوامل موثر بر مقاومت به خوردگی پوشش‌ها محسوب می‌شد. در هنگام قرارگیری در معرض محلول خورنده کلریدسديم، نمونه‌ها دچار خوردگی حفره‌ای شدند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که عیوب لایه خارجی (ریزحفرات) پوشش‌ها که در نتیجه ذوب و

هم‌چنین به دلیل ضخامت کم پوشش و وجود تخلخل در آن، اشعه ایکس به زیرلایه تیتانیم نفوذ کرده و پیک‌های مربوط به زیرلایه تیتانیم نیز در الگوی پراش ظاهر شدند.

۵ گرم	-۰/۲۱۲	$۲/۲۶ \times ۱۰^{-۷}$	۰/۰۱۲	۰/۰۱۵	$۱/۲۸ \times ۱۰^۴$
بر لیتر					

آنالیز عنصری و فازی پوشش

شکل ۶ آنالیز طیف‌سنجی پرتو ایکس انرژی پراکنشی و الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پوشش داده شده در حمام پوشش‌دهی حاوی ۴ گرم بر لیتر هیدروکسیدپتاسیم (غلظت بهینه) را نشان می‌دهد. باتوجه به شکل ۶-الف) مشخص شد که پوشش از عنصر آلومینیم به‌عنوان جز آنیونی حمام پوشش‌دهی و عنصر تیتانیم که مربوط به زیرلایه تیتانیم بود، تشکیل شده بود. اکسیدتیتانیم (TiO_2) که در سه شکل روتیل، آناتاز و بروکیت یافت می‌شود [۲۰]، می‌تواند به‌وسیله فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیم و آلیاژهای آن ایجاد شود. از نظر ترمودینامیکی، روتیل فازی پایدار و آناتاز فازی نیمه پایدار است و می‌تواند در دمای حدود ۱۱۰۰ درجه کلوین به روتیل تبدیل شود [۲۷]. روتیل دارای خواص مکانیکی خوب به‌دلیل سختی بالا، چگالی بالا و خواص حفاظتی بهتری درمقایسه با آناتاز است [۲۸]. همان‌طور که در شکل ۶-ب) مشاهده می‌شود، فازهای اکسیدتیتانیم (روتیل و آناتاز) و تیتانات آلومینیم ($TiAl_2O_5$) در پوشش شناسایی شدند. باتوجه به این‌که حمام پوشش‌دهی پایه آلومیناتی در این پژوهش استفاده شد، واکنش‌های اکسیداسیون مطابق با واکنش‌های زیر رخ داد [۱]:



شکل ۶. الف) آنالیز طیف‌سنجی پرتو ایکس انرژی پراکنشی و ب) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پوشش داده شده در حمام پوشش‌دهی حاوی ۴ گرم بر لیتر هیدروکسیدپتاسیم.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، به بررسی اثر غلظت هیدروکسیدپتاسیم بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های تشکیل شده به‌وسیله فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص پرداخته و نتایج زیر حاصل شد:

۱- افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم از ۳ تا ۵ گرم بر لیتر منجر به افزایش هدایت الکتریکی حمام پوشش‌دهی و متقابلاً کاهش ولتاژ جرقه‌زنی شد. افزایش غلظت از ۳ به ۴ گرم بر لیتر، منجر به افزایش تراکم و یکنواختی ساختار و کاهش اندازه ریزحفرات سطحی علی‌رغم افزایش درصد تخلخل شد. افزایش بیش‌تر غلظت این نمک از ۴ به ۵ گرم بر لیتر به ایجاد پوششی با تراکم و یکنواختی کم‌تر همراه با ریز حفراتی با اندازه میانگین بیش‌تر با

خوردگی در این نمونه حدود یک مرتبه نسبت به زیرلایه بدون پوشش کاهش یافت. تفاوت در رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از حمام‌های پوشش‌دهی متفاوت مربوط به ریزساختار متفاوت آن‌ها بود. درحقیقت، با افزایش غلظت هیدروکسیدپتاسیم از ۳ به ۴ گرم بر لیتر، به دلیل افزایش ضخامت، تراکم و یکنواختی و کاهش اندازه ریزحفرات سطحی پوشش و در نتیجه کاهش نفوذ یون‌های خورنده کلرید به زیرلایه، مقاومت به خوردگی افزایش یافت. سپس افزایش اندازه حفرات و کاهش تراکم و یکنواختی پوشش و در نتیجه عملکرد ضعیف پوشش در مقابل یون‌های خورنده با افزایش بیش‌تر غلظت به ۵ گرم بر لیتر به کاهش مقاومت به خوردگی آن انجامید.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه بوعلی سینا همدان که امکانات لازم را جهت انجام پروژه فراهم نمود، قدردانی می‌نمایند.

مراجع

1. S. K. Yazıcı, F. Muhaffel, M. Baydogan, *Effect of incorporating carbon nanotubes into electrolyte on surface morphology of micro arc oxidized Cp-Ti*, Applied Surface Science, 318(2014)10–14.
2. M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, A. Baradaran, *Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II*, Applied Surface Science, 258(2012)2416–2423.
3. J. H. Wang, J. Wang, Y. Lu, M. H. Du, F. Zh. 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.
4. S. Sarbishei, M.A. Faghihi Sani, M.R. Mohammadi, *Effects of alumina nanoparticles concentration on microstructure and corrosion behavior of coatings formed on titanium substrate via PEO process*, Ceramics International, 42(2016)8789–8797.

وجود درصد تخلخل کم‌تر انجامید. بنابراین، ریزساختار سطحی پوشش تشکیل شده در حمام پوشش‌دهی حاوی ۴ گرم بر لیتر هیدروکسیدپتاسیم ساختاری با بیش‌ترین یکنواختی و تراکم و علی‌رغم بیش‌ترین درصد تخلخل (۷۷/۰۸) درصد با استفاده از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و ۸/۲۴ درصد با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصویر)، کم‌ترین اندازه ریزحفرات سطحی (۰/۴۹ میکرون) را داشت.

۲- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش تشکیل شده در حمام پوشش‌دهی حاوی ۴ گرم بر لیتر هیدروکسیدپتاسیم (غلظت بهینه) نشان داد که این پوشش از فازهای اکسیدتیتانیم (روتیل و آناتاز) و تیتانات آلومینیم ($TiAl_2O_5$) تشکیل شده بود.

۳- افزایش غلظت هیدروکسیدپتاسیم از ۳ به ۴ گرم بر لیتر ابتدا منجر به افزایش مقاومت به خوردگی و با افزودن بیش‌تر غلظت به ۵ گرم بر لیتر باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش شد. در نتیجه، پوشش تشکیل شده در حمام پوشش‌دهی حاوی ۴ گرم بر لیتر هیدروکسیدپتاسیم دارای بیش‌ترین مقاومت به خوردگی ($22/88 \times 10^5$ اهم در سانتی‌متر مربع) بود. با تشکیل این پوشش روی زیرلایه تیتانیم، مقاومت به خوردگی در حدود ۳۶ برابر نسبت به نمونه بدون پوشش افزایش یافت.

۴- با افزایش غلظت هیدروکسیدپتاسیم از ۳ به ۴ گرم بر لیتر در حمام پوشش‌دهی، پتانسیل خوردگی پوشش افزایش و چگالی جریان خوردگی آن کاهش یافت. هم‌چنین افزایش بیش‌تر غلظت به ۵ گرم بر لیتر باعث انتقال منحنی پلاریزاسیون به منطقه‌ای با پتانسیل خوردگی کم‌تر و چگالی جریان خوردگی بیش‌تر شد. بنابراین پوشش تشکیل شده در حمام پوشش‌دهی حاوی ۴ گرم بر لیتر دارای نجیب‌ترین پتانسیل خوردگی ($-0/074$ ولت)، کم‌ترین چگالی جریان خوردگی ($9/20 \times 10^{-8}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع) و بیش‌ترین مقاومت پلاریزاسیون ($2/40 \times 10^4$ اهم در سانتی‌متر مربع) بود. چگالی جریان

- Materials Engineering and Performance 24(9)(2015)3444–3452.
14. S. Durdu, S. L. Aktuğ, K. Korkmaz, *Characterization and mechanical properties of the duplex coatings produced on steel by electro-spark deposition and micro-arc oxidation*, Surface & Coatings Technology, 236(2013)303–308.
15. K. R. Shin, Y. S. Kim, G. W. Kim, H. W. Yang, Y. G. Ko, D. H. Shin, *Effects of concentration of Ag nanoparticles on surface structure and in vitro biological responses of oxide layer on pure titanium via plasma electrolytic oxidation*, Applied Surface Science, 347(2015)574–582.
16. O.A. Galvis, D. Quintero, J.G. Castaño, H. Liu, G.E. Thompson, P. Skeldon, F. Echeverría, *Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H₂SO₄/H₃PO₄ electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding*, Surface & Coatings Technology, 269(2015)238–249.
17. F. Liu, J. Yu, Y. Song, D. Shan, E.H. Han, *Effect of potassium fluoride on the in-situ sealing pores of plasma electrolytic oxidation film on AM50 Mg alloy*, Materials Chemistry and Physics, 162(2015)452–460.
18. A. M. Kumar, S. H. Kwon, H. Ch. Jung, K. S. Shin, *Corrosion protection performance of single and dual Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coating for aerospace applications*, Materials Chemistry and Physics, 149(2015)480–486.
19. X.L. Zhang, Zh.H. Jiang, Zh.P. Yao, Zh.D. Wu, *Electrochemical study of growth behavior of plasma electrolytic oxidation coating on Ti6Al4V: Effects of the additive*, Corrosion Science, 52(2010)3465–3473.
20. M. Shokouhfar, C. Dehghanian, A. Baradaran, *Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance*, Applied Surface Science, 257(2011)2617–2624.
۲۱. فتاح‌الحسینی، آرش، ساعتچی، احمد، محمدیان صمیم، پرویز ۱۳۹۲. خوردگی فولادهای زنگ نزن. انتشارات انجمن خوردگی ایران.
22. J. Ma, C.Z. Wang, C.L. Ban, C.Z. Chen, H.M. Zhang, *Pulsed laser deposition of magnesium-containing bioactive glass film on*
5. M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, R. Molaei, *In situ derivation of sulfur activated TiO₂ nano porous layers through pulse-micro arc oxidation technology*, Materials Research Bulletin, 46(2011)1642–1647.
6. F. Liu, J.L. Xu, D.Z. Yu, F.P. Wang, and L.C. Zhao, *Effects of cathodic voltages on the structure and properties of ceramic coatings formed on NiTi alloy by micro-arc oxidation*, Materials Chemistry and Physics 121(2010)172–177.
7. Y. H. Wang, Zh. G. Liu, J. H. Ouyang, Y. M. Wang, Y. Zhou, *Influence of electrolyte compositions on structure and high temperature oxidation resistance of microarc oxidation coatings formed on Ti₂AlNb alloy*, Journal of Alloys and Compounds 647(2015)431-437.
8. K. R. Shin, Y. G. Ko, D. H. Shin, *Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation*, Journal of Alloys and Compounds 509S(2011)S478–S481.
9. S. Durdu, O. F. Deniz, I. Kutbay, M. Usta, *Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation*, Journal of Alloys and Compounds, 551(2013)422–429.
10. K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, M. Sandhyarani, AC. Bose, V. Muthupandi, S. Subramanian, *Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti*, Electrochimica Acta, 105(2013)468–480.
11. K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, A.C. Bose, V. Muthupandi, N.K. Babu, S. Subramanian, *Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti*, Applied Surface Science, 258(2012)6853–6863.
12. L. Wang, L. Chen, Z. Yan, H. Wang, J. Peng, *The influence of additives on the stability behavior of electrolyte, discharges and PEO films characteristics*, Journal of Alloys and Compounds, 493(2010)445–452.
13. A. Fattah-alhosseini, M. Sabaghi Joni, *Effect of KOH concentration on the microstructure and electrochemical properties of MAO-coated Mg alloy AZ31B*, Journal of

- porous Ti-6Al-4V substrate pretreated by micro-arc oxidation, 125 (2016) 48–55.
23. Zh. Yao, Zh. Jiang, Sh. Xin, X. Sun, X. Wu, *Electrochemical impedance spectroscopy of ceramic coatings on Ti-6Al-4V by micro-plasma oxidation*, *Electrochimica Acta*, 50(2005)3273–3279.
24. J.L. Xu, F. Liu, F.P. Wang, D.Z. Yu, L.C. Zhao, *Microstructure and corrosion resistance behavior of ceramic coatings on biomedical NiTi alloy prepared by micro-arc oxidation*, *Applied Surface Science*, 254(2008)6642–6647.
25. M. Babaei, Ch. Dehghanian, M. Vanaki, *Effect of additive on electrochemical corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings formed on CP Ti under different processing frequency*, *Applied Surface Science*, 357(2015)712–720.
26. B. Rajasekaran, S. Ganesh Sundara Raman, S.V. Joshi, and G. Sundararajan, *Effect of microarc oxidised layer thickness on plain fatigue and fretting fatigue behaviour of Al-Mg-Si alloy*, *International Journal of Fatigue*, 30(2008)1259–1266.
27. R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, *A spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation*, *Materials Chemistry and Physics*, 134(2012)484–492.
28. Q. Huang, T. A. Elkhooly, X. Liu, R. Zhang, X. Yang, Zh. Shen, Q. Feng, *SaOS-2 cell response to macro-porous boron-incorporated TiO₂ coating prepared by micro-arc oxidation on titanium*, *Materials Science and Engineering C*, 67(2016)195–204.
29. V. S. de Viteri, R. Bayón, A. Igartua, G. Barandika, J. E. Moreno, C. P. J. Peremarch, M. M. Pérez, *Structure, tribocorrosion and biocide characterization of Ca, P and I containing TiO₂ coatings developed by plasma electrolytic oxidation*, *Applied Surface Science*, 367(2016)1–10.