



مقاله کامل پژوهشی

## بررسی اثر الکترولیت بر ریزساختار و ریخت‌شناسی پوشش‌های اکسایش الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیم

الهام آهون‌بر<sup>۱</sup>، سیدمحمد موسوی خویی<sup>۲,۳\*</sup>، مصطفی اورگن<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup>دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، تهران، تهران، ایران

<sup>۲</sup>دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، تهران، تهران، ایران

<sup>۳</sup>مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، تهران، تهران، ایران

<sup>۴</sup>استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فنی استانبول، استانبول، استانبول، ترکیه

**چکیده** لایه‌های سرامیکی متخلخل حاوی  $TiO_2$  به روش اکسایش الکترولیتی پلاسمایی (PEO) با استفاده از محلول‌های پایه هیدروکسید، استات و فسفات، روی تیتانیم سنتز شدند. تأثیر الکترولیت‌های مختلف بر آرایش فازها و ویژگی‌های ریزساختاری پوشش‌های سرامیکی به وسیله پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از الکترولیت پایه هیدروکسید پتاسیم می‌تواند به یک ساختار ناهمگن منجر شود؛ درحالی‌که لایه ایجادشده با استفاده از محلول پایه استاتی، دارای حفره‌های بزرگ یکنواخت در زمینه‌ای آمیخته از فازهای روتایل و تیتانات کلسیم است. استفاده از محلول پایه فسفاتی می‌توانست به تشکیل لایه متخلخل بهینه‌ای متشکل از آنتاز متهمی شود. نتایج سطح مقطع پوشش‌ها نشان داد که استفاده از محلول پایه استاتی منجر به تشکیل پوششی شامل دو لایه متفاوت می‌شود. در نهایت، سازوکار تشکیل پوشش و ریزساختار به دست آمده با استفاده از الکترولیت پایه فسفاتی، مورد بحث قرار گرفت و به صورت نموداری نشان داده شد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۱۱/۲۱

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۰۲/۱۸

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۹/۰۸

کلیدواژه‌ها:

تیتانیم،

پوشش سرامیکی،

اکسایش الکترولیتی پلاسمایی،

الکترولیت فسفاتی،

ریزساختار



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.272365.1154> URL: [https://www.jamt.ir/article\\_140943.html](https://www.jamt.ir/article_140943.html)

### Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 3, (Autumn 2021), 45-55

## Investigation of the Effect of Electrolyte on Microstructure and Morphology of the Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Ti

Elham Ahounbar<sup>1</sup>, Seyed Mohammad Mousavi Khoei<sup>2,3\*</sup>, Mustafa Ürgen<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ph. D., Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Center for International Scientific Studies and Collaboration (CISSC), Ministry of Science, Research and Technology, Tehran, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Professor, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Istanbul Technical University, Istanbul, Istanbul, Turkey

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۲۱-۶۴۵۴۲۹۵۹، دورنگار: ۰۲۱-۶۶۹۶۷۴۰۸

پیام نگار: [mmousavi@aut.ac.ir](mailto:mmousavi@aut.ac.ir)

Please cite this article as: Ahounbar, E., Mousavi Khoei, S. M., Ürgen, M., "Investigation of the effect of electrolyte on microstructure and morphology of the plasma electrolytic oxidation coatings on Ti", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 3, (2021), 45-55. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.272365.1154>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



**Paper History:**

Received: 2021-02-09

Revised in revised form: 2021-05-08

Accepted: 2021-11-29

**Keywords:**Titanium,  
Ceramic Coating,  
Plasma Electrolytic Oxidation,  
Phosphate-Based Electrolyte,  
Microstructure

**Abstract** The porous ceramic layers of TiO<sub>2</sub> were synthesized on Titanium through Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process, using three different electrolytes including hydroxide-based, acetate-based, and phosphate-based solutions. The effects of utilizing different electrolytes on the phase arrangement and microstructural characteristics of the ceramic coatings were then studied using X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The results showed that utilizing a KOH-based electrolyte can lead to a heterogeneous structure while the layer that is formed during the PEO process in the acetate-based electrolyte can provide large homogeneous pores in the matrix of rutile-TiO<sub>2</sub> and CaTiO<sub>3</sub> phases. Using the phosphate-based electrolyte could cause an optimum porous layer consists of anatase-TiO<sub>2</sub>. The results of cross-section of the samples showed that utilizing the acetate-based electrolyte can lead to formation of the PEO coating including two sublayers. The formation mechanism and microstructural outcome of using phosphate-based electrolyte were finally discussed and graphically illustrated.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.272365.1154>
[URL: https://www.jamt.ir/article\\_140943.html](https://www.jamt.ir/article_140943.html)
**۱- مقدمه**

روش PEO که به نام آندش (آندایزینگ)<sup>۲</sup> جرقه‌ای نیز

شناخته می‌شود، کم‌وبیش، شرایطی مشابه روش آندش معمولی دارد؛ با این تفاوت که ولتاژ اعمالی در این روش، از حد شکست دی‌الکتریک لایه اکسیدی فراتر رفته و منجر به تشکیل جرقه در سطح نمونه می‌شود [۱۲]. رنگ، شدت، تعداد و محل وقوع جرقه‌های به‌وجود آمده، در طول فرآیند PEO دستخوش تغییراتی می‌شود [۱۳]. با تشکیل جرقه، بخشی از زیرلایه، به صورت موضعی ذوب شده که می‌تواند با یون‌های در دسترس در کانال تخلیه، ترکیب شود. مذاب حاصل همانند آتش‌فشان، فوران کرده و در تماس با الکترولیت، سرد می‌شود. تشکیل فازهای آمورف و یا بلورین در پوشش، به سرعت سرد شدن، تمرکز حرارتی و ترکیب شیمیایی مناطق مختلف بستگی دارد [۱۴]. به‌علاوه، ساختار پوشش‌های PEO تحت تأثیر نوع الکترولیت، ولتاژ/جریان اعمالی و زمان فرایند قرار می‌گیرند [۱۵ و ۱۶].

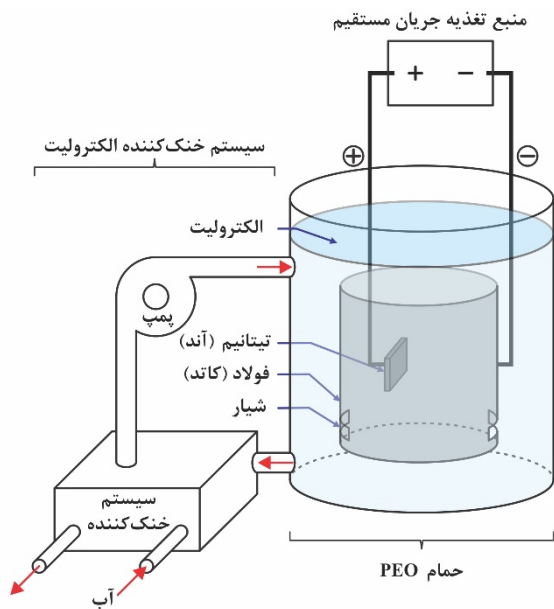
در طول سال‌ها، پژوهش‌های ارزشمند بسیاری برای شناخت و تعیین اثر پارامترهای مؤثر انجام شده است [۱۷]؛ اما به‌دلیل گستره وسیع عوامل اثرگذار در فرایند PEO، همچنان چالش‌هایی باقی مانده است؛ از این‌رو، تحقیقات بیشتری برای شناخت و تنظیم پارامترها در دستیابی به پوشش‌های بهینه، نیاز است. مطالعه رفتار جرقه‌ها و بررسی فازی و ریزساختاری پوشش می‌تواند اطلاعات مفیدی را در مورد تشریح سازوکار فرایند PEO و تشکیل پوشش ارائه دهد و امکان تنظیم پارامترهای فرایند را برای سنتز پوشش‌هایی با ویژگی‌های مشخص، به‌وجود آورد. نظر به این‌که در میان پارامترهای اثرگذار، الکترولیت مورد استفاده و به‌تبع آن، یون‌های موجود در محلول، نقش مهمی در ساختار پوشش دارند [۱۸ و ۱۹]،

تیتانیوم و آلیاژهای آن به سبب دارا بودن ویژگی‌های منحصربه‌فرد، همچون نسبت استحکام مکانیکی به وزن بالا و مقاوم بودن به خوردگی، همواره مورد توجه پژوهشگران بوده‌اند. قطعات تیتانیوم در صنایع گوناگونی از جمله هوافضا، حمل و نقل، دریایی، پزشکی و ... به‌کار می‌روند. [۱]. در بسیاری از کاربردها نظیر مصارف پزشکی، علاوه بر ویژگی‌های کلی ماده مانند سبکی و استحکام، ویژگی‌های خاصی در سطح قطعه مانند مقاومت به خوردگی، زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری مورد نیاز است که در راستای رفع این نیاز، پژوهش‌های گسترده‌ای انجام شده و همچنان در برخی از شاخه‌ها ادامه دارد [۲].

تاکنون روش‌های مختلفی برای بهبود خواص سطحی تیتانیوم و تشکیل ترکیبات سرامیکی روی آن، به‌کار رفته است [۳]. عملیات سطحی انجام‌شده را می‌توان به چند دسته مختلف، شامل روش‌های مکانیکی (ماسه‌پاشی) [۴]، فیزیکی (رسوب فیزیکی بخار، پاشش پلاسما، کندوپاش) [۵ و ۶]، شیمیایی (غوطه‌وری در محلول قلیایی، رسوب شیمیایی بخار) [۷] و الکتروشیمیایی (اکسایش آندی) [۸] تقسیم‌بندی کرد. بیشتر روش‌های یادشده، مشکلاتی را به همراه دارند از قبیل: تحمیل دمای بالا به نمونه تیتانیومی و تغییر ناخواسته خواص آن، عدم تشکیل پوشش یکنواخت، دشواری کنترل فرایند، نیاز به فرایندهای تکمیلی پرهزینه و عدم ایجاد چسبندگی مناسب بین پوشش و زیرلایه [۹ و ۱۰]. در سال‌های اخیر، استفاده از روش نوین اکسایش الکترولیتی پلاسمایی<sup>۱</sup> (PEO) توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱۱].

<sup>2</sup> Anodizing<sup>1</sup> Plasma Electrolytic Oxidation

برای انجام پوشش‌دهی، الکترولیت در محفظه پلاستیکی آبگرد که به یک پمپ برقی و مبدل حرارتی متصل بود و به واسطه آن، دما کمتر از ۳۰ درجه سلسیوس نگه داشته می‌شد، جریان داشت. یک منبع تغذیه جریان مستقیم با توان ۳۰ کیلووات برای اعمال ولتاژ استفاده شد. یک استوانه از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ با دو دریچه برای جریان یافتن الکترولیت به‌عنوان کاتد و نمونه‌های تیتانیومی به‌عنوان آنود مورد استفاده قرار گرفت. فاصله آنود-کاتد و نسبت سطح آنود به کاتد به ترتیب ۷ و ۰/۴ سانتی‌متر انتخاب شد. طرح‌واره‌ای از تجهیزات فرایند PEO با جزئیات فنی آن در شکل ۱، ارائه شده است.



شکل ۱. طرح‌واره تجهیزات مورد استفاده در فرایند PEO

الکترولیت‌های فرایند PEO، از انحلال مقدار مشخصی نمک‌های مختلف شامل هیدروکسید پتاسیم، استات کلسیم و تری‌فسفات سدیم (ساخت شرکت زحل شیمی) در آب دی‌یونیزه، تهیه شدند. همچنین pH و هدایت الکتریکی هر محلول با استفاده از دستگاه Atron PET 103 اندازه‌گیری شد. باتوجه به این‌که به‌کارگیری محلول‌های مختلف منجر به تغییر pH و هدایت الکتریکی و به تبع آن رفتار و ولتاژ جرقه‌زنی می‌شود [۲۰]، استفاده از ولتاژ ثابت برای پوشش‌دهی به معنای ثابت نگه داشتن پارامتر ولتاژ نیست؛ درواقع، اعمال ولتاژ ثابت در محلول‌های مختلف، بسته به ولتاژ جرقه‌زنی هر محلول،

مطالعه اثر الکترولیت، به دلیل تأثیرگذاری بر بسیاری از پارامترهای آشکار و پنهان، مهم است. در این مقاله، سه نوع الکترولیت مختلف بر پایه هیدروکسید پتاسیم، استات کلسیم و تری‌فسفات سدیم مورد بررسی قرار گرفت. ولتاژ پوشش‌دهی در هر الکترولیت (به مقدار مشخصی) بالاتر از ولتاژ شروع جرقه‌زنی انتخاب شد تا اثر الکترولیت از طریق تغییر ولتاژ جرقه‌زنی کاهش یابد که تاکنون در مقالات مرتبط دیده نشده است. همچنین، ساختار سطح و مقطع پوشش‌ها، آنالیز فازی، رفتار جریان و ولتاژ در طول فرایند PEO، همچنین سازوکار تشکیل پوشش به‌صورت مرحله‌ای برای پوشش منتخب، مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- روش تحقیق

### ۲-۱- مواد و روش‌ها

در این تحقیق نمونه‌های تیتانیوم گرید ۲ به ابعاد  $10 \times 10 \times 1$  میلی‌متر مکعب به‌عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفتند. ترکیب شیمیایی زیرلایه در جدول ۱، ارائه شده است. نمونه‌های تیتانیومی با استفاده از کاغذ سنباده شماره P1200 ساخت شرکت Matador با ذرات ساینده کاربرد سیلیسیم به قطر متوسط  $15/3$  میکرومتر پرداخت شدند و در ادامه، به‌منظور حذف آلودگی‌های سطحی و چربی، با استون و آب مقطر شستشو و در پایان، با جریان هوای گرم خشک شدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی تیتانیوم گرید ۲

عنصر	مقدار (درصد وزنی)
کروم	۰/۰۱
منگنز	۰/۰۱
نیوبیم	۰/۰۱
سیلیسیم	۰/۰۱
مس	۰/۰۲
مولیبدن	۰/۰۳
وانادیم	۰/۰۵
قلع	۰/۰۵
آهن	۰/۰۵۵
تیتانیوم	۹۹/۸

طول فرایند PEO، قابل تخمین است [۲۱]. ویژگی‌های محلول‌ها و شیوه کدگذاری نمونه‌ها در جدول ۲، ارائه شده است.

پس از انجام پوشش‌دهی، هریک از نمونه‌ها با آب مقطر شستشو و با جریان هوای گرم خشک شد. سپس مورد ارزیابی‌های ساختاری قرار گرفت.

انرژی محرکه متفاوتی ایجاد می‌کند؛ به همین دلیل در این تحقیق، در راستای همسان‌سازی شرایط آزمایش، موارد زیر ثابت در نظر گرفته شد: نرخ افزایش ولتاژ تا رسیدن به ولتاژ پوشش‌دهی، اختلاف بین مقدار ولتاژ جرقه‌زنی و ولتاژ اعمالی ( $\Delta V$ ) و همچنین زمان پوشش‌دهی. مقادیر ولتاژ جرقه‌زنی برای هر محلول، کم‌وبیش از رفتار جریان نسبت به زمان در

جدول ۲. نظام کدگذاری نمونه‌ها و ویژگی‌های الکترولیت، ولتاژ و زمان فرایند PEO

شناسه نمونه	K	A	P
نوع نمک	هیدروکسید پتاسیم (KOH)	استات کلسیم (Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> )	تری‌فسفات سدیم (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
غلظت نمک (مول بر لیتر)	۰/۱	۰/۴	۰/۰۲۶
هدایت الکتریکی (میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر)	۲۶	۱۴	۷/۹۵
pH	۱۳/۷	۱۰	۱۲
ولتاژ جرقه‌زنی (ولت)	۲۱۰	۲۳۰	۳۴۰
ولتاژ اعمالی (ولت)	۳۰۰	۳۲۰	۴۳۰
اختلاف ولتاژ (ولت)	۹۰	۹۰	۹۰
زمان (دقیقه)	۷	۷	۷

## ۲-۲- مشخصه‌یابی پوشش‌ها

آنالیز فازی پوشش‌ها به وسیله دستگاه طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس با منبع تشعشع (۸ برابر با ۱/۵۴۱۸۷۴ آنگستروم) Cu-K $\alpha$  به همراه تجهیزات جانبی، EQuniox 3000 (INEL, France) انجام شد و الگوهای پراش به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار PANalytical X'Pert HighScore plus تحلیل شد. ارزیابی ریزساختاری نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی FESEM, TESCAN Czech (Oxford instruments) EDS<sup>1</sup> Mira3, Republic انجام شد. همچنین، تصاویر FESEM<sup>2</sup> از سطح و مقطع پوشش‌ها با استفاده از نرم‌افزار ImageJ از نظر چگالی و قطر متوسط حفره‌ها بررسی شد. برای محاسبه چگالی حفره‌ها، تعداد آن‌ها در سطح شمارش شد و با واحد تعداد بر میکرومتر مربع گزارش شد. همچنین، قطر متوسط حفره‌ها اندازه‌گیری و مقدار متوسط آن برای هریک از نمونه‌ها ارائه شد.

## ۳- نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌ها، در شکل ۲، ارائه شده است. ساختار متخلخل که مشخصه PEO است، شامل حفره‌هایی (مناطق سیاه‌رنگ) در زمینه‌ای روشن است که کم‌وبیش در تمام پوشش‌ها دیده می‌شود. در واقع، به دنبال وقوع تخلیه هنگام پوشش‌دهی، حفره‌ها به وجود می‌آیند. پوشش K در مقیاس میکروسکوپی، ساختار غیریکنواختی را شامل حفره‌هایی با ابعاد مختلف در مواضع مشخصی از سطح نشان می‌دهد (شکل ۲(الف)). مشاهدات ظاهری حین انجام پوشش‌دهی نیز، تشکیل گروهی از جرقه‌های موضعی پایدار را تأیید کرد که در طول فرایند به صورت جمعی روی سطح حرکت می‌کنند.

باتوجه به شکل ۲(ب)، بیشتر حفرات در پوشش A به شکل دایره‌های یکنواخت‌اند؛ در حالی که پوشش P، شامل حفره‌های غیریکنواخت با ابعاد مختلف است (شکل ۲(پ)).

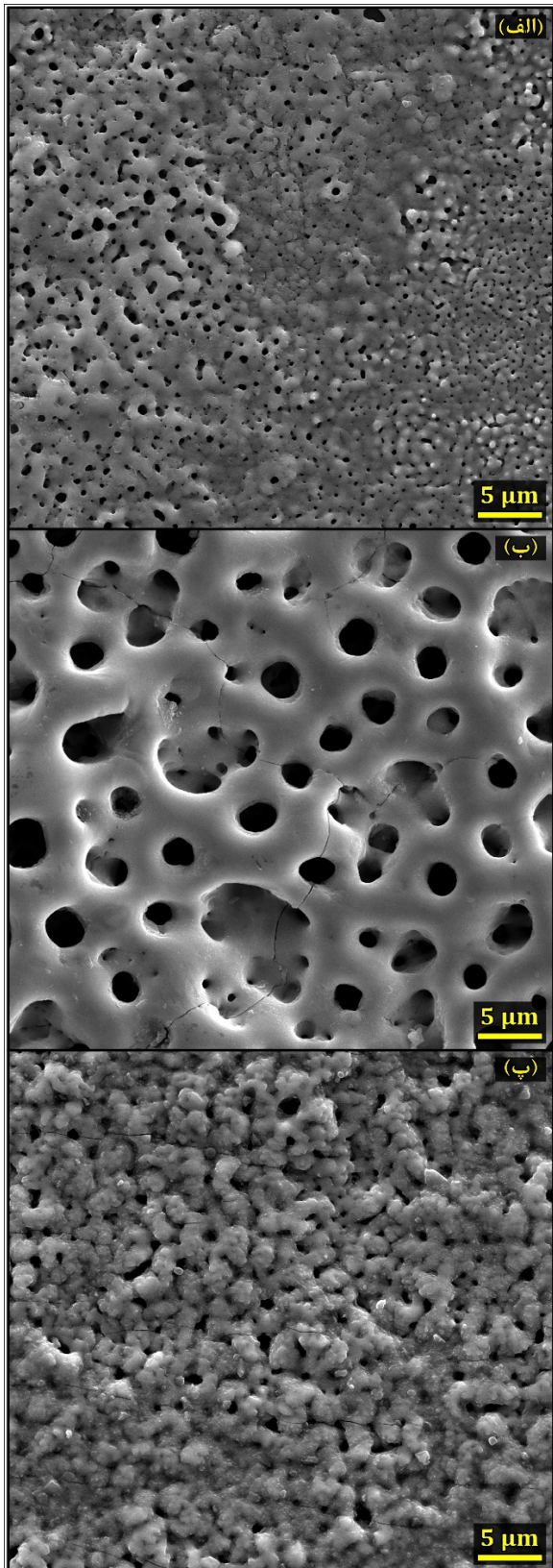
هنگام پوشش‌دهی نمونه A، مات بودن الکترولیت، مانع

<sup>1</sup> Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

<sup>2</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy



به سرعت سرد می‌شود؛ از این رو، تشکیل ترک در سطح پوشش بسیار رایج است. چنین ترک‌هایی در نتایج پژوهش‌های دیگر نیز مشاهده شده است [۲۲].



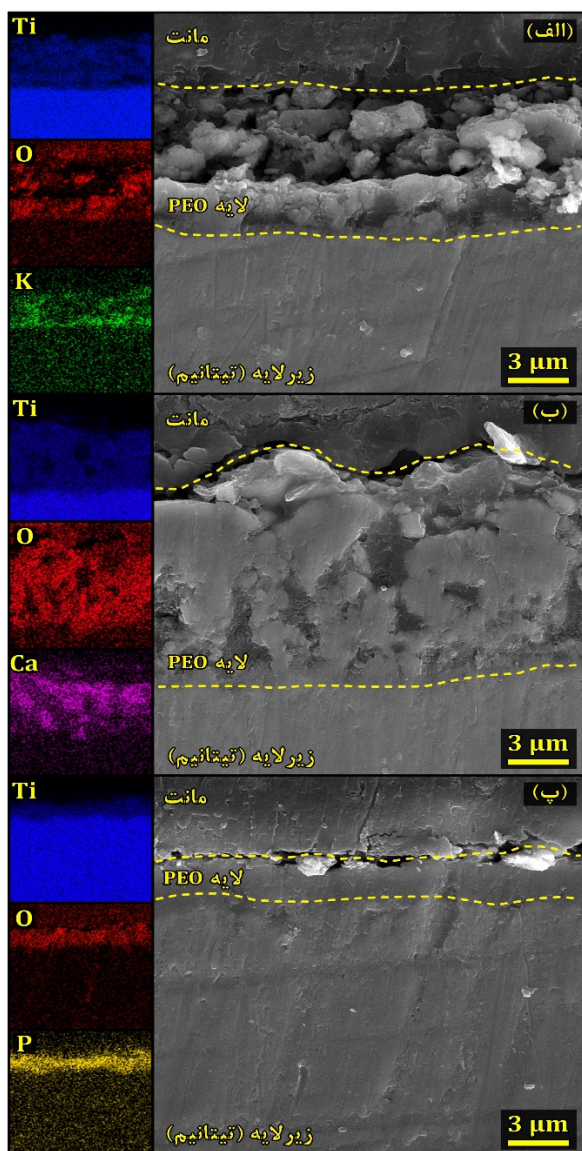
شکل ۲. تصاویر FESEM سطح، (الف) پوشش K، (ب) پوشش A

و (پ) پوشش P

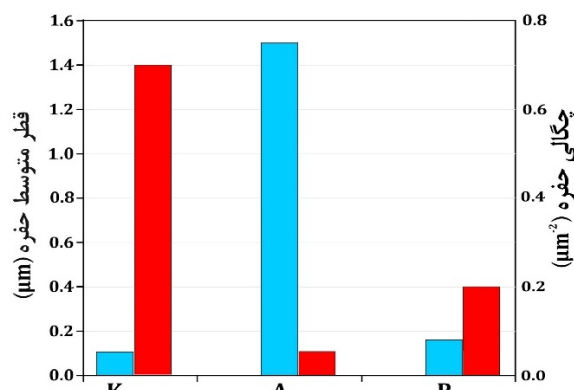
از مشاهده جرقه‌ها شد اما جرقه‌های بسیار ریز و فراگیر در سرتاسر نمونه P، قابل رؤیت بود که با پیشروی فرایند، بر شدت آن‌ها افزوده و از تعدادشان کاسته شد. چنین رفتاری همخوانی خوبی با یافته‌های دیگر دارد [۲۲]. نتایج آنالیز کمی حفره‌ها با استفاده از نرم‌افزار تصویری ImageJ در شکل ۳، نشان داده شده است که بر اساس آن، پوشش‌های P و K، تعداد حفره بیشتر و پوشش A، کمترین تعداد حفره را در واحد سطح دارد. از طرفی، میانگین قطر حفره‌ها در پوشش A، بیشترین و در پوشش K، کمترین مقدار است. از آنجایی که منشأ تشکیل حفره‌ها در سطح پوشش، وقوع جرقه و فوران آتش‌فشانی مذاب از کانال‌های تخلیه است، می‌توان نتیجه گرفت که در شرایط پوشش‌دهی، تعداد زیادی جرقه نسبتاً ریز در سطح نمونه P تشکیل می‌شود. از طرفی، تعداد جرقه‌های به‌وجودآمده در پوشش K بسیار زیاد است و علی‌رغم وجود حفره‌های بزرگ در بخش‌هایی از سطح نمونه، قطر متوسط حفره، کمتر از نمونه‌های دیگر است. علت این امر، در تعداد حفره‌های بسیار ریز در نمونه نهفته است. همچنین، نمونه تیتانیومی در محلول پایه استات کلسیم (نمونه A)، تعداد محدودی جرقه‌های بزرگ را تجربه کرده است؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که ویژگی‌های ریزساختاری پوشش‌ها به شدت تحت تأثیر رفتار، تعداد و شدت جرقه‌ها در فرایند PEO قرار می‌گیرند که در این میان، الکترولیت مورد استفاده، نقش بسیار مهمی ایفا می‌کند. بر اساس یافته‌های ایکونوپیسو<sup>۱</sup> [۲۰]، عوامل مختلفی بر پدیده جرقه‌زنی، تعداد، شدت و نوع جرقه‌ها اثرگذار است؛ از جمله: زیرلایه مورد استفاده، ترکیب الکترولیت و هدایت الکتریکی آن. در واقع، هرچه هدایت الکتریکی الکترولیت بالاتر باشد، جرقه‌زنی در ولتاژ پایین‌تری آغاز می‌شود و در طول فرایند PEO ادامه می‌یابد. بر این اساس، ولتاژ جرقه‌زنی در نمونه K، از دیگر نمونه‌ها پایین‌تر است. به علاوه، ترک‌هایی در سطح نمونه‌های A و P دیده می‌شود که در شکل‌های ۲(ب) و ۲(پ)، با پیکان سفید مشخص شده‌اند. جرقه‌های به‌وجودآمده در فرایند PEO، موجب ذوب موضعی نمونه می‌شوند که در پی آن، مذاب از طریق کانال‌های تخلیه، فوران کرده و در مواجهه با الکترولیت،

<sup>1</sup> Ikonopisov

است و تحت تأثیر رفتار آتش‌فشانی مذاب و انجماد آن در برخورد با الکترولیت سرد قرار می‌گیرد. توزیع عناصر در مقطع پوشش نیز تراکم بالاتر عنصر کلسیم را در بخش بیرونی پوشش تأیید می‌کند. محلول فسفاتی در نمونه P، منجر به تشکیل پوششی نازک و پیوسته می‌شود (شکل ۴(پ)). به‌نظر می‌رسد پارامترهای PEO مورد استفاده برای نمونه P (شامل الکترولیت، ولتاژ و زمان فرایند)، نمونه را در حالت پایداری قرار داده که به‌موجب آن، پوششی همگن و یکنواخت به‌وجود می‌آید. گفتنی است که تغییر پارامترهای فرایند همانند ولتاژ در محلول فسفاتی مورد استفاده، می‌تواند منجر به وقوع تخلیه‌های الکتریکی نسبتاً شدید شود که غیریکنواختی، دگرگونی ساختاری و ویژگی‌های پوشش را به‌دنبال دارد [۲۶].



شکل ۴. تصاویر FESEM سطح مقطع نمونه‌های (الف) پوشش K، (ب) پوشش A و (پ) پوشش P همراه با نقشه توزیع عناصر



شکل ۳. نتایج آنالیز کمی حفره‌ها در سطح نمونه‌های K، A و P، چگالی حفره (قرمز) و قطر متوسط حفره (آبی)

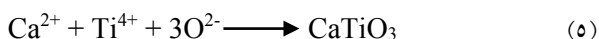
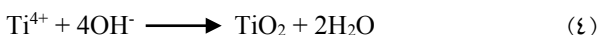
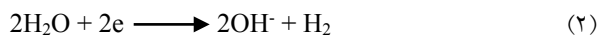
تصاویر FESEM از سطح مقطع پوشش‌های یادشده همراه با نقشه توزیع عناصر (با استفاده از EDS) و نیز مقدار ضخامت پوشش‌ها به‌ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده است.

در همخوانی با یافته‌های پیشین از سطح نمونه‌ها و همچنین مشاهده جرقه‌ها حین پوشش‌دهی، پوشش K، ضخامت و پیوستگی ساختاری کمی دارد (شکل ۴(الف)). بر اساس نتایج تحقیقات یروخین<sup>۱</sup> درباره رفتار الکترولیت‌های مختلف [۲۳]، محلول KOH باعث انحلال سریع فلز می‌شود و در نتیجه، انتظار نمی‌رود لایه‌ای ضخیم و یکنواخت تشکیل شود. متیس<sup>۲</sup> [۲۴] نیز در یافته‌های خود، به دشواری‌های تشکیل پوشش یکپارچه با استفاده از این نوع محلول اشاره کرد. در مقابل، همان‌طور که در شکل ۴(ب) دیده می‌شود، مقطع پوشش A، از دو لایه کم‌وبیش مجزا، شامل لایه‌ای با تراکم بالاتر نزدیک به زیرلایه و لایه‌ای متخلخل در بخش بیرونی پوشش، تشکیل شده است و ضخامت بیشتری نسبت به نمونه K دارد (شکل ۵). حسین و همکارانش [۲۵]، در تلاشی برای تشکیل پوشش PEO روی منیزیم دریافتند که مقطع پوشش به‌دست‌آمده از دو بخش فرعی، شامل یک لایه درونی چگال و یک لایه بیرونی متخلخل به‌وجود آمده است. بر اساس یافته‌های این پژوهشگران، بخش داخلی پوشش، بیشتر در اثر نفوذ یون‌های اکسیژن و تشکیل اکسید با یون‌های تیتانیم به‌وجود می‌آید و رشد لایه به داخل را تحت تأثیر قرار می‌دهد، حال آنکه، بخش بیرونی پوشش شامل تخلخل‌های قابل توجه

<sup>1</sup> Yerokhin

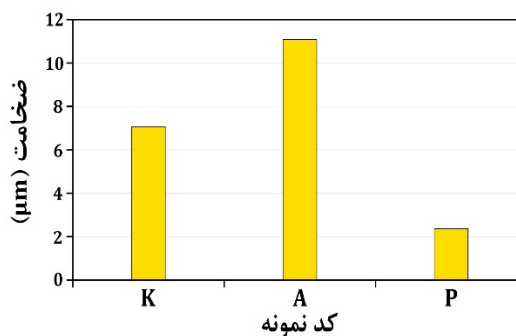
<sup>2</sup> Mathis

(تیتانیم) حرکت کرده و در ساختار پوشش مشارکت کنند؛ حتی با دیگر اجزای موجود، ترکیبات پیچیده را تشکیل دهند [۲۹ و ۳۰].



گفتنی است که شرایط تشکیل فازهای آاناتاز و روتایل، متفاوت است. روتایل، از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است و در دمای بالا تشکیل می‌شود؛ درحالی‌که آاناتاز، فاز نیمه‌پایداری است که نیروی محرکه کمی برای تشکیل نیاز دارد [۳۱]. باتوجه به وجود حفره‌های بزرگ در سطح پوشش A، می‌توان نتیجه گرفت که جرقه‌های پرنرژی که حین فرایند PEO تشکیل می‌شوند، انرژی حرارتی زیادی ایجاد می‌کنند (شکل ۲(ب)). تشکیل جرقه‌های پرنرژی می‌تواند به دلیل هدایت الکتریکی بالای محلول استاتی باشد. از طرفی، باتوجه به این‌که لایه سرمایی انتقال حرارت کمی دارد، حرارت ایجادشده به‌واسطه وقوع جرقه‌ها در پوشش A نمی‌تواند به‌راحتی از لایه ضخیم PEO عبور کرده و منتقل شود [۳۲] (شکل ۴(ب))؛ در نتیجه، شرایط برای تشکیل فاز روتایل مساعد می‌شود که با نتایج XRD<sup>۲</sup> (شکل ۶(الف)) این نمونه، تطابق خوبی دارد.

همان‌گونه که تصاویر FESEM از سطح و مقطع پوشش P نشان داده شد (شکل ۲(پ) و ۴(پ))، جرقه‌های تشکیل شده، کوچک‌اند و انرژی حرارتی کمی ایجاد می‌کنند. به‌علاوه، ضخامت کم پوشش، امکان انتقال حرارت سریع‌تر از زیرلایه و الکترولیت را فراهم می‌کند [۲۶ و ۳۲]. در چنین شرایطی که پوشش به‌سرعت سرد می‌شود، احتمال تشکیل فاز نیمه‌پایدار آاناتاز افزایش می‌یابد که با نتایج XRD نمونه P تطابق خوبی دارد (شکل ۶(ب)). همچنین، حضور عنصر فسفر در ساختار TiO<sub>2</sub>، استحاله تبدیل آاناتاز به روتایل را به تعویق می‌اندازد [۳۱].



شکل ۵. ضخامت پوشش‌های K، A و P

با توجه به این‌که نمونه K از دیدگاه ساختار و پیوستگی، نمی‌تواند نیازمندی‌های یک پوشش مناسب را تأمین کند، ساختار فازی دو پوشش دیگر (نمونه‌های A و P) به‌وسیله پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۶، ارائه شده است.

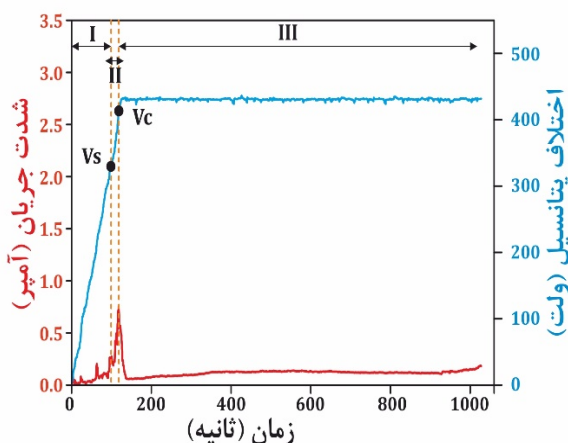
بر اساس این نتایج، حضور چندریختی‌های روتایل و آاناتاز دی‌اکسید تیتانیم تأیید شد که هریک، ویژگی‌ها و کاربردهای خاص خود را دارد [۲۷]. وجود یون‌های Ti<sup>2+</sup> (زیرلایه)، OH<sup>-</sup> و O<sup>2-</sup> (الکترولیت) مطابق با واکنش‌های ۱ تا ۴، منجر به تشکیل فازهای بلورین و یا آمورف دی‌اکسید تیتانیم می‌شود. همان‌طور که در شکل ۶(الف) مشاهده می‌شود، در پوشش A، علاوه بر روتایل، شرایط برای تشکیل فاز بلورین تیتانات کلسیم (CaTiO<sub>3</sub>) نیز فراهم شده است. در استفاده از محلول پایه استاتی، علاوه بر Ti<sup>4+</sup> (زیرلایه)، Ca<sup>2+</sup> نیز امکان تشکیل دارد که در طول فرایند PEO، می‌تواند با کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود طبق واکنش ۵، ترکیب موردنظر را تشکیل دهد؛ هرچند با استفاده از محلول فسفاتی، هیچ نوع فاز بلوری ناخواسته‌ای در الکترولیت که شامل فسفر یا عناصر دیگر باشند، مشاهده نشد (شکل ۶(ب)). همچنین، احتمال مشارکت عنصر فسفر در تشکیل فاز آمورف وجود داشت که با نتایج به‌دست آمده توسط دیگر پژوهشگران تطابق خوبی دارد [۲۸]. در واقع، تشکیل جرقه در فرایند PEO، می‌تواند منجر به دی‌یونیزه شدن اجزای الکترولیت شود. بنابراین، احتمال تشکیل آنیون‌های PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>، HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>، OH<sup>-</sup> و O<sup>2-</sup> در الکترولیت فسفاتی هنگام پوشش‌دهی وجود دارد. آنیون‌ها می‌توانند از طریق نفوذ، همرفتی و مهاجرت الکتریکی، به سمت آند

<sup>2</sup> X-Ray Diffraction

<sup>1</sup> Polymorph



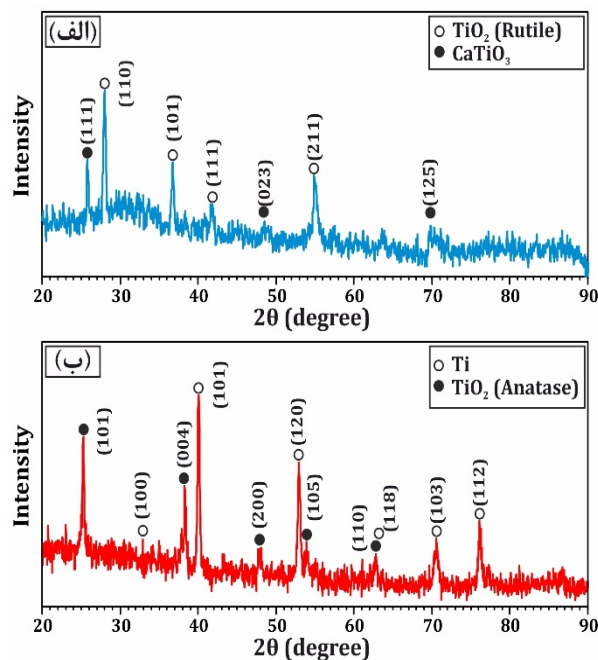
می‌شود. ولتاژ جرقه‌زنی که به عواملی مانند هدایت الکتریکی و pH محلول وابسته است، نقشی کلیدی را در فرایند PEO ایفا می‌کند [۲۰، ۲۱ و ۳۳]. در ادامه، با گذشت زمان و افزایش اختلاف پتانسیل، بار دیگر پیکی در نمودار جریان آشکار می‌شود که این بار به وقوع ریزتخلیه‌ها مربوط است و ولتاژ اعمالی متناظر با این پیک، در فرایندهای ولتاژ ثابت، به‌عنوان ولتاژ پوشش‌دهی در نظر گرفته می‌شود (مرحله III). در واقع، با افزایش ولتاژ فراتر از ولتاژ جرقه‌زنی، نرخ اکسایش تیتانیم، افزایش می‌یابد و به‌تبع آن، ضخامت لایه اکسیدی در حال رشد، به‌تدریج افزایش می‌یابد. عبور جریان در این مرحله، به‌دلیل افزایش مقاومت الکتریکی لایه اکسیدی، منوط به وقوع تخلیه‌های بزرگ‌تر است [۱۳ و ۲۲]. جرقه‌های این منطقه که از سفید به زرد و نارنجی تغییر رنگ می‌دهند، قوی‌تر بوده و تعداد کمتری دارند. در واقع، میان تعداد تخلیه‌ها و شدت آن‌ها، تعادل ایجاد می‌شود [۱۳]. به‌دنبال اعمال ولتاژ پوشش‌دهی (۴۳۰ ولت برای نمونه P) در زمان‌های طولانی‌تر، فرایند PEO، با تشکیل تعداد محدودی جرقه‌های شدید، در حالتی نسبتاً پایدار، ادامه می‌یابد [۲۳].



شکل ۷. نمودار ترکیبی جریان-زمان و ولتاژ-زمان نمونه P

طرح‌واره‌ای از سازوکار تشکیل پوشش PEO به‌صورت گام‌به‌گام و نیز تصویر FESEM از سطح نمونه P در بزرگنمایی بالا، به‌ترتیب در شکل‌های ۸ و ۹ ارائه شده است.

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، سطح تیتانیم به‌سرعت با لایه پیوسته‌ای از دی‌اکسید تیتانیم آمورف پوشیده می‌شود. تشکیل چنین لایه‌ای بر اساس نسبت پیلینگ-بدورث

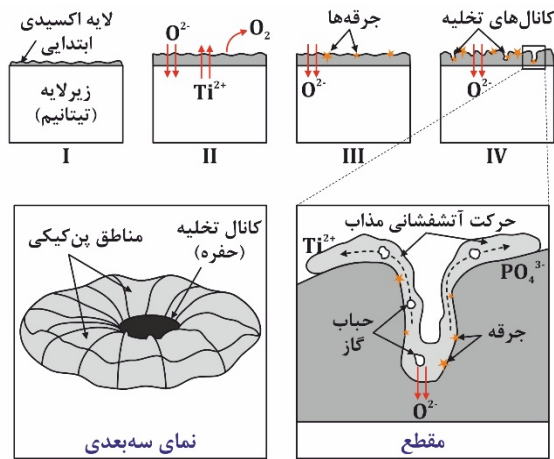


شکل ۶. الگوی XRD پوشش‌های (الف) A و (ب) P

نظر به این‌که نمونه P، ویژگی‌های برجسته‌ای از نظر ریزساختار و فازهای مطلوب نشان داده بود، در ادامه، این نمونه برای بررسی رفتار جرقه‌ها و سازوکار تشکیل پوشش حین فرایند PEO، مورد مطالعه قرار گرفت.

نمودار رفتار ترکیبی جریان-زمان و ولتاژ-زمان نمونه P در طول فرایند PEO، در شکل ۷، ارائه شده است. با توجه به نمودار شکل ۷، سه مرحله اصلی در سازوکار فرایند PEO قابل تشخیص است که با تحلیل یروخین [۲۳] مطابقت دارد. در آغاز، افزایش ولتاژ منجر به بالا رفتن تدریجی جریان می‌شود. در این حالت، در اختلاف پتانسیل مشخصی که همان پتانسیل خوردگی تیتانیم است، لایه رویین تشکیل شده شروع به انحلال می‌کند. با افزایش اختلاف پتانسیل، رویین شدن مجدد رخ می‌دهد و یک لایه اکسیدی متخلخل، روی سطح را می‌پوشاند که در واقع یادآور فرایند آندش معمولی است و یک پیک مشخصه در نمودار جریان شکل ۶ دارد (مرحله I). مرحله دوم با یک پیک کوچک در نمودار جریان شروع می‌شود که با جرقه‌های ریز سفیدرنگی در سرتاسر نمونه همراه است (مرحله II). جرقه‌های به‌وجود آمده، طول عمر کوتاهی دارند و در ادامه، منجر به کاهش جریان می‌شوند [۱۳]. اختلاف پتانسیلی که در اثر اعمال آن، جرقه‌زنی رخ داده است، به نام ولتاژ جرقه‌زنی (۳۴۰ ولت در این مطالعه) شناخته

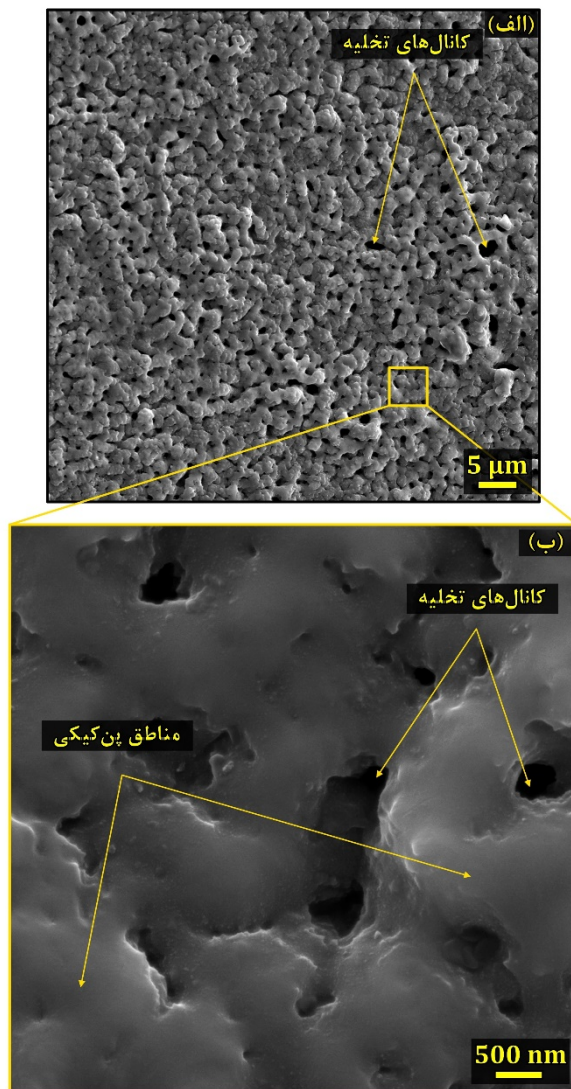




I: شروع فرایند  
II: آندایزینگ (تشکیل گاز)  
III: تشکیل ریزقوس‌ها (جرقه‌زنی)  
IV: ذوب موضعی در نتیجه تخلیه الکتریکی، ایجاد کانال‌های تخلیه و مناطق پن‌کیکی

شکل ۸. طرح‌واره‌ای از سازوکار تشکیل پوشش‌های متخلخل PEO

حاوی  $TiO_2$  [۲۱]



شکل ۹. تصاویر FESEM نمونه P شامل کانال‌های تخلیه و مناطق

پن‌کیکی در بزرگنمایی (الف) ۳۰۰۰ برابر و (ب) ۳۳۰۰۰ برابر

(۱/۷۳) برای اکسید تیتانیم)، قابل‌پیش‌بینی است (مرحله یک). در مرحله بعدی، مطابق با آنچه در فرایند آندش رخ می‌دهد، افزایش ولتاژ، منجر به ضخیم‌تر شدن پوشش می‌شود. این مرحله ممکن است با آزاد شدن گاز (حباب) همراه باشد (شکل ۸، مرحله دو) که در بزرگنمایی‌های بالا، به‌صورت تخلخل‌های ریزگرد در سطح پوشش دیده می‌شوند و از حفره‌های مربوط به کانال‌های تخلیه قابل‌تشخیص‌اند. افزایش ولتاژ به میزانی بالاتر از حد شکست دی‌الکتریک لایه  $TiO_2$ ، به تشکیل جرقه‌ها روی سطح بیرونی پوشش منجر می‌شود (مرحله سه). در این مرحله، تعداد فراوانی جرقه‌های بسیار ریز با عمر کوتاه، به‌صورت فراگیر روی سطح به‌وجود می‌آیند. در ادامه، ضخامت لایه اکسیدی به‌صورت پیوسته افزایش می‌یابد؛ به‌همین دلیل، ادامه فرایند با تشکیل تخلیه‌های شدیدتر میسر می‌شود. در اثر تخلیه‌های قوی‌تر، انرژی حرارتی بالاتری به پوشش منتقل می‌شود که نه‌تنها می‌تواند موجب ذوب موضعی تیتانیم شود بلکه باعث یونیزه شدن اجزای الکترولیت شامل آب و تری‌فسفات سدیم می‌شود. یون‌های فسفات، هیدروکسیل و اکسیژن می‌توانند از طریق مهاجرت الکتریکی و سازوکارهای نفوذ، به سمت زیرلایه تیتانیمی منتقل شوند.  $TiO_2$  حاوی فسفر از طریق کانال‌های تخلیه به سطح پوشش فوران می‌کند. چنین رفتار آتش‌فشان‌مانندی تحت تأثیر عواملی همچون پلاسمای موضعی، میدان الکتریکی، شدت و تعداد تخلیه‌ها و یون‌های در دسترس در کانال‌های تخلیه قرار می‌گیرد (مرحله چهارم). فوران مذاب در تماس با الکترولیت، به‌سرعت سرد شده و مناطق پن‌کیکی در دهانه کانال‌های تخلیه به‌وجود می‌آیند [۳۴] (شکل ۹). در نمونه فسفاتی مورد مطالعه این تحقیق، سرعت سرد شدن بالا و نیز حضور فسفر در ساختار دی‌اکسید تیتانیم [۲۶ و ۳۱]، تشکیل فاز بلوری آاناتاز را ترغیب می‌کند. گفتنی است که با توجه به ضخامت کم پوشش و انتقال حرارت مناسب در طول فرایند PEO، امکان تشکیل مناطق تمرکز حرارت و به‌دنبال آن تشکیل فاز روتایل و یا وقوع استحاله فازی تبدیل آاناتاز به روتایل وجود ندارد [۳۱] که تطابق خوبی با نتایج پراش اشعه ایکس نمونه دارد (شکل ۶). مناطق ذکرشده شامل حفره‌ها و مناطق پن‌کیکی در دهانه کانال‌های تخلیه، در شکل ۹ (تصویر FESEM نمونه P)، به‌خوبی قابل رؤیت است.

## ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، اثر ترکیب الکترولیت بر ویژگی‌های جرقه، ریزساختار و ترکیب فازی پوشش‌های PEO روی سطح تیتانیم، مورد بررسی قرار گرفت.

- تغییر ترکیب الکترولیت می‌تواند بر تعداد، اندازه و شدت جرقه‌ها و ولتاژ جرقه‌زنی تأثیرگذار باشد. نتایج این تحقیق نشان داد که کمترین و بیشترین ولتاژ جرقه‌زنی، به ترتیب مربوط به محلول پایه هیدروکسید پتاسیم و الکترولیت پایه فسفاتی است که باتوجه به هدایت الکتریکی محلول‌های مورد استفاده، به‌راستی منطقی است.

- نتایج FESEM از سطح و مقطع پوشش‌های PEO ایجادشده نشان داد که با استفاده از محلول پایه هیدروکسید پتاسیم، سطح و مقطع پوشش، غیریکنواخت است؛ درحالی‌که استفاده از استات کلسیم در محلول، منجر به تشکیل پوشش متخلخل با حفره‌های دایره‌ای یکنواخت و بزرگ می‌شود. در مقطع چنین پوششی، دو لایه مجزا قابل تشخیص است؛ لایه متخلخل بیرونی که بازتابی از فوران آتش‌فشانی مذاب و انجماد آن است و لایه متراکم درونی که بیشتر در اثر نفوذ اکسیژن تشکیل می‌شود. اگرچه، نمونه پوشش داده‌شده در الکترولیت فسفاتی، با اعمال  $\Delta V$  یکسان، سطح مقطع یکنواختی را ارائه می‌دهد.

- آناز و روتایل، فازهای بلوری تشکیل‌شده حین فرایند PEO هستند که تحت تأثیر شدت جرقه‌ها و انرژی حرارتی به‌وجودآمده، سرعت انتقال حرارت و ضخامت پوشش قرار دارند. در پوشش فسفاتی، حضور فسفر از یک‌سو و ضخامت کم از سوی دیگر، شرایط را برای تشکیل آناز فراهم می‌کند؛ درحالی‌که در محلول استاتی نه‌تنها جرقه‌های پرنرژی، انرژی حرارتی قابل‌توجهی را به پوشش وارد می‌کنند، بلکه ضخامت بالای پوشش، مانع از انتقال حرارت شده و به تشکیل فاز روتایل منتهی می‌شود. به‌علاوه، حضور یون‌های کلسیم و شرایط دمایی به‌وجودآمده به‌واسطه تخلیه‌های پرنرژی، تشکیل فاز بلوری تیتانات کلسیم

را ممکن می‌کند.

- باتوجه به این‌که در کاربردهای مختلف، ویژگی‌های متفاوتی مطلوب است، اعلام الکترولیت بهینه به صورت کلی، امکان‌پذیر نیست. نمونه P، به‌دلیل دارا بودن فاز بلوری آناز که زیست‌سازگاری مناسبی دارد و نیز وجود حفره‌های ریز که می‌تواند رفتار سلولی را در تعامل با بدن انسان بهبود دهد، برای کاربردهای زیستی، مناسب‌تر خواهد بود.

## ۵- سپاسگزاری

این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری انجام شده است.

## مراجع

1. Gosavi, S. S., Gosavi, S. Y., Alla, R., "Titanium: A miracle metal in dentistry", *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, Vol. 27, No. 1, (2013), 42-46. <https://www.biomaterials.org.in/tibao/index.php/tibao/article/view/239>
2. Uporabo, B., "A review of the surface modifications of titanium alloys for biomedical applications", *Materiali in Tehnologije*, Vol. 51, (2017), 181-193. <https://doi.org/10.17222/mit.2015.348>
3. Ghorbani, M., Afshar, A., Ehsani, N., Saeri, M., Sorrell, C., "Interface characterization of plasma sprayed hydroxyapatite coat on ti-6al-4v", *International Journal of Engineering Transactions B*, Vol. 15, No. 2, (2002), 173-182. [http://www.ije.ir/article\\_71359\\_7d6084c2529a48cd3153f53ea18b2d24.pdf](http://www.ije.ir/article_71359_7d6084c2529a48cd3153f53ea18b2d24.pdf)
4. Jemat, A., Ghazali, M. J., Razali, M., Otsuka, Y., "Surface modifications and their effects on titanium dental implants", *BioMed Research International*, Vol. 2015, Article ID 791725, (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/791725>
5. Podlesak, H., Pawlowski, L., Haese, R., Laureyns, J., Lampke, T., Bellayer, S., "Advanced microstructural study of suspension plasma sprayed hydroxyapatite coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 19, (2010), 657-664. <https://doi.org/10.1007/s11666-010-9471-6>
6. Samiee, M., Seyedraoufi, Z. S., Eshraghi, M. J., "Investigation of properties of TiO<sub>2</sub>/MgO dual layer thin film formed by magnetron sputtering on Mg alloy", *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 9, (2020), 1-9. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2020.211991.1063>
7. Liu, X., Chu, P. K., Ding, C., "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 47, No. 3-4, (2004), 49-121. <https://doi.org/10.1016/j.mserr.2004.11.001>
8. Civantos, A., Martinez-Campos, E., Ramos, V., Elvira, C., Gallardo, A., Abarrategi, A., "Titanium coatings and surface modifications: Toward clinically useful bioactive implants", *ACS Biomaterials Science & Engineering*, Vol. 3, No. 7, (2017) 1245-1261. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00604>
9. Spriano, S., Yamaguchi, S., Baines, F., Ferraris, S., "A critical review of multifunctional titanium surfaces: New frontiers for improving osseointegration and host response, avoiding bacteria

- and *Bioinformatics*, Vol. 2, No. 6, (2012), 421. <https://doi.org/10.7763/IJBBB.2012.V2.146>
23. Yerokhin, A., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S., "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, No. 2-3, (1999), 73-93. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7)
  24. Mathis, A., Rocca, E., Veys-Renaux, D., Tardelli, J., "Electrochemical behaviour of titanium in KOH at high potential", *Electrochimica Acta*, Vol. 202, (2016), 253-261. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.027>
  25. Hussein, R., Nie, X., Northwood, D., "An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing", *Electrochimica Acta*, Vol. 112, (2013), 111-119. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.137>
  26. Ahounbar, E., Mousavi Khoei, S. M., Urgen, M., Shokouhimehr, M., "Characteristics of the hierarchical porous TiO<sub>2</sub> layer synthesized on Ti via plasma electrolytic oxidation: Role of the applied voltage", *Ceramics International*, Vol. 47, No. 6, (2021), 8279-8289. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.189>
  27. Mirjalili, F., Manafi, S., Farahbakhsh, I., "Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by sol-gel method", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 3, No. 3, (2017), 38-47. <https://doi.org/10.30501/ACP.2017.90757>
  28. Khan, R. H., Yerokhin, A., Matthews, A., "Structural characteristics and residual stresses in oxide films produced on Ti by pulsed unipolar plasma electrolytic oxidation", *Philosophical Magazine*, Vol. 88, No. 6, (2008), 795-807. <https://doi.org/10.1080/14786430801968603>
  29. Zhang, W., Du, K., Yan, C., Wang, F., "Preparation and characterization of a novel Si-incorporated ceramic film on pure titanium by plasma electrolytic oxidation", *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 16, (2008), 5216-5223. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.02.047>
  30. Wang, Y., Zeng, L., Zhang, H., Xiang, J., Zhang, S., Chang, W., Zhang, R., Wang, Q., Sheng, Y., Zhao, Y., "Investigation of zinc and phosphorus elements incorporated into micro-arc oxidation coatings developed on Ti-6Al-4V alloys", *Materials*, Vol. 11, No. 3, (2018), 344. <https://doi.org/10.3390/ma11030344>
  31. Hanaor, D. A., Sorrell, C. C., "Review of the anatase to rutile phase transformation", *Journal of Materials Science*, Vol. 46, No. 4, (2011), 855-874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
  32. Chu, P. J., Yerokhin, A., Matthews, A., He, J., "Microstructural characterisation of porous TiO<sub>2</sub> ceramic coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation of Ti", *Advanced Ceramic Coatings and Materials for Extreme Environments III, Ceramic Engineering and Science Proceedings*, edited by Lin, H. T., Hwang, T., Kirihaara, S., Widjaja, S., Proceedings of 37<sup>th</sup> International Conference Expo on 'Advanced Ceramics and Composites', (2013), 117-127. <https://doi.org/10.1002/9781118807651.ch12>
  33. Venkateswarlu, K., Rameshbabu, N., Sreekanth, D., Sandhyarani, M., Bose, A., Muthupandi, V., Subramanian, S., "Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti", *Electrochimica Acta*, Vol. 105, (2013), 468-480. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.032>
  34. Erfanfâr, E., Aliofkhaezai, M., Fakhr Nabavi, H., Sharifi, H., Sabour Rouhaghdam, A., "Growth kinetics and morphology of plasma electrolytic oxidation coating on aluminum", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 185, (2017), 162-175. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.019>
  - contamination", *Acta Biomaterialia*, Vol. 79, (2018), 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.08.013>
  10. Yerokhin, A., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., "Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 130, No. 2-3, (2000), 195-206. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00719-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00719-2)
  11. Salehi, D. D., Ehteshamzadeh, M., Asadi, Z. M., "Microstructure and corrosion performance of silica coatings on aluminum surface prepared by plasma electrolysis technique", *International Journal of Engineering*, Vol. 22, No. 3, (2009), 291-298. [http://www.ije.ir/article\\_71804\\_cdf65ff844e087788b147388d569e144.pdf](http://www.ije.ir/article_71804_cdf65ff844e087788b147388d569e144.pdf)
  12. Baghdadabad, D. M., Baghdadabad, A. R. M., Khoei, S. M. M., "Characterization of bioactive ceramic coatings synthesized by plasma electrolytic oxidation on AZ31 magnesium alloy having different Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O concentrations", *Materials Today Communications*, Vol. 25, (2020), 101642. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101642>
  13. Fattah-Alhosseini, A., Keshavarz, M. K., Molaei, M., Gashti, M. O., "Plasma electrolytic oxidation (PEO) process on commercially pure Ti surface: Effects of electrolyte on the microstructure and corrosion behavior of coatings", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 49, (2018), 4966-4979. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4824-8>
  14. Curran, J., "Plasma electrolytic oxidation for surface protection of aluminium, magnesium and titanium alloys", *Transactions of the IMF*, Vol. 89, No. 6, (2011), 295-297. <https://doi.org/10.1179/174591911X13188464808830>
  15. Lu, X., Mohedano, M., Blawert, C., Matykina, E., Arrabal, R., Kainer, K. U., Zheludkevich, M. L., "Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions—A review", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 307, (2016), 1165-1182. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.055>
  16. Sobolev, A., Kossenko, A., Borodianskiy, K., "Study of the effect of current pulse frequency on Ti-6Al-4V alloy coating formation by micro arc oxidation", *Materials*, Vol. 12, No. 23, (2019), 3983. <https://doi.org/10.3390/ma12233983>
  17. Simchen, F., Sieber, M., Kopp, A., Lampke, T., "Introduction to plasma electrolytic oxidation—An overview of the process and applications", *Coatings*, Vol. 10, No. 7, (2020), 628. <https://doi.org/10.3390/coatings10070628>
  18. Simchen, F., Sieber, M., Lampke, T., "Electrolyte influence on ignition of plasma electrolytic oxidation processes on light metals", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 315, (2017), 205-213. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.041>
  19. Blawert, C., Heitmann, V., Dietzel, W., Nykyforchyn, H., Klappkiv, M., "Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 21, (2007), 8709-8714. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.169>
  20. Ikonopisov, S., "Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films", *Electrochimica Acta*, Vol. 22, No. 10, (1977), 1077-1082. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)80042-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)80042-X)
  21. Ahounbar, E., Khoei, S. M. M., Omidvar, H., "Characteristics of in-situ synthesized hydroxyapatite on TiO<sub>2</sub> ceramic via plasma electrolytic oxidation", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 3, (2019), 3118-3125. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.206>
  22. Venkateswarlu, K., Hari, J., Sreekanth, D., Sandhyarani, M., Bose, A., Rameshbabu, N., "Effect of micro arc oxidation treatment time on in-vitro corrosion characteristics of titania films on Cp Ti", *International Journal of Bioscience, Biochemistry*