

اثر افزودن تنگستن بر مشخصات و عملکرد خوردگی پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی ایجاد شده روی تیتانیوم

ریحانه یزدخواستی و کیوان رئیسی*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۶/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۸/۷)

<https://doi.org/10.47176/jame.44.1.1079>

چکیده: این مقاله به بررسی خواص مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجاد شده روی تیتانیوم از طریق اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی در حضور سدیم تنگستات (۱ و ۳ g/l) پرداخته است. نمونه‌های پوشش داده شده تحت آزمون‌های خوردگی در محلول کلرید سدیم قرار گرفتند تا عملکرد حفاظتی آن‌ها ارزیابی شود. نمونه‌هایی که حاوی تنگستن بودند، دارای اندازه تخلخل‌های کوچک‌تر با توزیع یکنواخت‌تر بودند. همچنین پوشش‌های حاوی تنگستن دارای فاز آاناتاز بودند، درحالی‌که پوشش فاقد تنگستن دارای هر دو فاز آاناتاز و روتایل بود. نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیائی نشان‌دهنده عملکرد سدی قوی پوشش‌های حاوی تنگستن و پایداری آن‌ها با گذشت زمان غوطه‌وری بود. پوشش با بیش‌ترین درصد تنگستن و ضخامت حاصل از حمام با ۳ g/l تنگستات دارای بیش‌ترین مقاومت سدی ($k\Omega.cm^2$) (۸۸۶) در مقایسه با سایر پوشش‌ها بود. با افزایش زمان غوطه‌وری، این پوشش با افزایش مقاومت سدی توانست به بالاترین مقدار ($k\Omega.cm^2$) (۹۹۷) پس از ۶۳ روز غوطه‌وری برسد. این درحالی بود که کم‌ترین میزان مقاومت سدی مربوط به نمونه فاقد تنگستن بود که افت شدیدی را با گذشت زمان غوطه‌وری تجربه کرد.

واژه‌های کلیدی: مقاومت به خوردگی، پوشش، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی، سدیم تنگستات، کلرید سدیم.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: k_raeissi@iut.ac.ir

The Effect of Tungsten Addition on Characteristics and Corrosion Performance of Plasma Electrolytic Oxidation Coating Created on Titanium

R. Yazdekhashti and K. Raeissi*

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

ABSTRACT

This paper investigates the corrosion resistance properties of coatings produced by plasma electrolytic oxidation (PEO) on titanium in the presence of sodium tungstate (1 and 3 g/l). The coated samples were subjected to corrosion tests in sodium chloride solution to evaluate their protective performance. The samples containing tungsten had smaller porosity with a more uniform distribution. Also, the tungsten-containing coatings had an anatase phase, while the tungsten-free coating had both anatase and rutile phases. The results of the electrochemical impedance spectroscopy test showed the strong barrier performance of tungsten-containing coatings and their stability with the passage of immersion time. The coating with the highest percentage of tungsten and the thickness obtained from the bath with 3 g/l tungstate had the highest barrier resistance ($886 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) compared to other coatings. By increasing the immersion time, this coating could reach the highest value ($997 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) after 63 days of immersion by increasing the barrier resistance. This was while the lowest barrier resistance was related to the tungsten-free sample, which experienced a severe drop with increasing the immersion time.

Keywords: Corrosion resistance, Coating, Plasma electrolytic oxidation, Sodium tungstate, Sodium chloride.

۱- مقدمه

کرده است (۷ و ۸). این روش یک عملیات سطحی است که به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است و امکان تولید پوشش‌های اکسیدی سخت، ضخیم و چسبنده را روی فلزات سبک مانند آلومینیوم، منیزیوم، تیتانیوم و آلیاژهایشان فراهم می‌کند. آلیاژهای سبک و به طور خاص آلیاژهای تیتانیوم به طور فزاینده‌ای در زمینه‌های مختلف فناوری مانند صنایع خودروسازی (در مجموع ۲۵۰ تا ۳۴۰ کیلوگرم در هر خودرو تا سال ۲۰۱۵ میلادی) اهمیت پیدا می‌کنند و بنابراین، رفتارهای سطحی دقیق برای بهبود مقاومت در برابر سایش و خوردگی ضروری است. این فرآیند با اعمال ولتاژ بالا در یک محلول الکترولیتی، موجب تشکیل لایه‌های اکسیدی با چسبندگی بالا و ساختار نانومتری می‌شود که می‌تواند مقاومت به خوردگی و سایش فلزات پایه را بهبود بخشند. مزایای عمده پوشش‌های PEO شامل مقاومت بالا در برابر خوردگی، سختی بالا، پایداری حرارتی و توانایی ایجاد لایه‌های ضخیم و چسبنده است (۹). در فرآیند PEO، پارامترهای متعددی از جمله ترکیب محلول الکترولیتی، ولتاژ اعمالی، زمان فرآیند و دما بر خواص نهایی پوشش تأثیرگذار هستند. PEO فرآیند پوشش‌دهی سطح

تیتانیوم و آلیاژهای آن به دلیل خواص مکانیکی عالی، نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت بسیار خوب در برابر خوردگی و زیست‌سازگاری، به طور گسترده‌ای در صنایع هوافضا، دریایی، شیمیایی و پزشکی به کار گرفته شده‌اند (۱، ۲ و ۳). با وجود خواص برتر، تیتانیوم در محیط‌های خورنده شدید همچنان نیاز به بهبود مقاومت به خوردگی دارد تا عمر مفید و عملکرد بهینه آن در کاربردهای خاص افزایش یابد (۴). یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود این ویژگی‌ها، استفاده از پوشش‌های محافظ بر روی سطح تیتانیوم است. اکسید تیتانیوم که به آن تیتانیا هم گفته می‌شود، خواص شیمیایی و فیزیکی ویژه‌ای نظیر شفافیت، خود تمیز شونده‌گی، حساسیت به نور، فعالیت فوتوکاتالیستی بالا، زیست‌سازگاری، خواص ضد باکتری، استحکام مکانیکی بالا و پایداری شیمیایی بالا و طولانی مدت دارد که برای بسیاری از کاربردها به کار می‌رود (۵ و ۶).

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی^۱ به عنوان یکی از روش‌های پیشرفته و مؤثر برای ایجاد پوشش‌های اکسیدی بر روی فلزات و آلیاژها، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب

می باشد که بعد از آندایزینگ جهت حفاظت برخی از فلزات اهمیت دارد (۷ و ۸).

فرایند PEO در حمام الکترولیتی قلیایی تشکیل شده از بورات، فلوراید، آلومینات، سیلیکات و فسفات در حد چند صد ولت با ولتاژی بالاتر از پتانسیل شکست دی الکتریک^۲ صورت می گیرد که باعث ایجاد میکروتخلیه ها^۳ می شود. این تخلیه ها عمر کوتاهی داشته و بخش ضروری فرآیند می باشند که باعث پدید آمدن پدیده جرقه زنی روی سطح فلز می شود. پدیده جرقه زنی باعث تبدیل شدن فلز به اکسید فلز، رشد و زیتتر شدن به صورت یک پوشش سرامیکی روی سطح می شود که منجر به تقویت چسبندگی لایه اکسید به زیر لایه نیز خواهد شد (۱۰). همچنین مواد مذاب خارج شده از کانال های میکروتخلیه به دلیل قرار گرفتن فوری در معرض الکترولیت سرد به سرعت جامد می شود. رشد لایه اکسید در فرآیند PEO شامل دو فرآیند اکسیداسیون آندی و حرارتی همزمان، علاوه بر واکنش های شیمیایی در سطح مشترک پوشش/الکترولیت است.

یک پوشش PEO دارای سه لایه می باشد: لایه ای که در تماس با زیر لایه قرار دارد و لایه داخلی نازکی به نام لایه سدی^۴ است. همچنین یک لایه میانی که ضخامت آن متغیر و تخلخل تقریباً کمی دارد و به آن لایه کاربردی^۵ گفته می شود که توانایی های مهم ویژگی های تریبولوژیکی فرآیند مربوط به این لایه می باشد. در تعدادی از نمونه ها بستگی به شرایط انجام فرآیند، لایه سوم که متخلخل می باشد، بالای لایه میانی واقع شده که قابل مشاهده است. لایه کاربردی به طور میانگین ۸۰-۷۰ درصد از کل ضخامت پوشش دهی را تشکیل می دهد. لایه بیرونی معمولاً به عنوان مکانی برای آب بندی و زیررنگ برای بهبود مقاومت در مقابل خوردگی استفاده می شود (۱۱). یکی از روش های بهبود خواص پوشش های PEO، افزودن ترکیبات مختلف به محلول الکترولیتی است. افزودن سدیم تنگستات به محلول الکترولیتی روشی است که می تواند تأثیرات مثبتی بر خواص پوشش های PEO داشته باشد (۱۲). تنگستن به عنوان یک افزودنی مؤثر، می تواند با ایجاد تغییرات در ساختار و

ترکیب شیمیایی پوشش، مقاومت به خوردگی و سایر خواص مکانیکی را بهبود بخشد. پوشش های حاصل بر روی آلیاژهای آلومینیوم نشان داده اند که افزودن سدیم تنگستات به حمام الکترولیتی موجب افزایش چسبندگی، یکنواختی و تراکم پوشش ها شده است و این ویژگی ها بهبود قابل ملاحظه ای در مقاومت به خوردگی ایجاد کرده اند (۱۳). به علاوه، حضور سدیم تنگستات می تواند به تشکیل فازهای مقاوم به خوردگی در آلیاژهای آلومینیوم کمک کند و ساختار میکروسکوپی پوشش را به گونه ای تغییر دهد که میزان نفوذپذیری یون های خورنده کاهش یابد (۱۴).

هدف از این پژوهش، بررسی تأثیر افزودن سدیم تنگستات به محلول الکترولیتی بر خواص خوردگی پوشش های PEO بر روی زیر لایه تیتانیوم است. برای این منظور، نمونه های تیتانیوم تحت فرآیند PEO در محلول های الکترولیتی با و بدون سدیم تنگستات قرار گرفتند و پوشش های حاصل ارزیابی شدند. آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید انجام شد تا عملکرد حفاظتی پوشش ها بررسی شود. این مطالعه نشان داد که اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی با حضور سدیم تنگستات می تواند به عنوان یک روش کارآمد برای بهبود خواص مقاومت به خوردگی تیتانیوم و آلیاژهای آن مورد استفاده قرار گیرد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده سازی زیر لایه

از تیتانیوم خالص تجاری به صورت دیسکی به قطر ۱۶ میلی متر و ضخامت ۳ میلی متر به عنوان زیر لایه استفاده شد. تمامی سطوح نمونه ها با استفاده از کاغذ سنباده کاربید سیلیسیوم از شماره ۸۰ تا ۱۲۰۰ ساییده شدند. برای حذف آلودگی از سطح نمونه ها، شست و شوی آلتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه در اتانول و سپس در آب مقطر انجام شد و نمونه ها توسط هوای سرد خشک شدند. جهت اتصال الکتریکی، سوراخی به قطر ۱/۲ میلی متر و عمق ۴ میلی متر روی ضخامت نمونه ها توسط یک

نمک سدیم تنگستات در حمام و با شکل موج تک قطبی انجام شد. سدیم تنگستات با غلظت‌های ۳ و ۵ گرم بر لیتر به حمام مذکور اضافه شد و پوشش‌دهی در زمان‌های ۵ و ۸ دقیقه انجام شد. هدایت و پی‌اچ محلول با استفاده از هدایت‌سنج SCHOTT GERATE CG 857 و پی‌اچ متر 827 PH Lab اندازه‌گیری شد. بعد از فرآیند پوشش‌دهی، نمونه‌ها با آب دوبار تقطیر شست‌وشو و در هوا خشک گردیدند. جدول (۱) نحوه کدگذاری نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

۲-۴- بررسی ساختار و مورفولوژی پوشش و آنالیز عنصری
از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL30 مجهز به شناساگر طیف‌سنج پراش انرژی^۶ جهت مطالعه مورفولوژی سطح و مقطع پوشش‌ها و نیز آنالیز عنصری استفاده شد. جهت بررسی ضخامت پوشش‌ها، سطح مقطع آن‌ها بعد از مانت‌شدن به وسیله کاغذ سنباده سیلیسیوم کاربید با شماره‌های ۸۰ تا ۲۴۰۰ سنباده زده شد و سپس با استفاده از ذرات آلومینا ۰/۳ میکرون پولیش شد تا یک سطح کاملاً صیقلی به دست آید. به دلیل عایق بودن پوشش‌ها، قبل از انجام آزمون میکروسکوپی، سطح نمونه‌ها توسط پوشش نازکی از طلا در سطح مورد مطالعه پوشیده شد. آنالیز عنصری و نقشه توزیع عناصر روی سطح پوشش‌ها و همچنین سطح مقطع آن‌ها توسط روش EDS بررسی شد.

۲-۵- ترکیب فازی پوشش

ترکیب فازی پوشش‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس بررسی گردید. از پراش‌سنج پرتو ایکس مدل PHILIPS-MPD با استفاده از تابش $K\alpha$ مس در جریان ۳۰ mA میلی‌آمپر و پتانسیل ۴۰ kV با طول موج تابش ۰/۱۵۴۰۶۰ nm و در محدوده ۲θ از ۲۰ تا ۹۰ درجه با اندازه گام ۰/۰۵° و زمان گام ۳ s استفاده شد. به منظور بررسی فازها از نرم‌افزار X'pert High Score استفاده شد.

دریل ستونی ایجاد شد و سیم مس با روکش با قطر ۱/۵ میلی‌متر از طریق سوراخ ایجاد شده به نمونه اتصال داده شد. با استفاده از مولتی متر دیجیتالی، اتصال الکتریکی نمونه‌ها بررسی شد. این نمونه به‌عنوان الکتروود کاری در حمام فسفاتی که در آن فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی انجام می‌شود، استفاده گردید.

۲-۲- عملیات پوشش‌دهی

جهت انجام فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمائی از یک منبع تغذیه که به‌صورت کاملاً ایزوله بود، استفاده شد. این منبع قادر به اعمال شکل موج‌های پالسی تک قطبی و دو قطبی بود. حمام پوشش‌دهی به‌صورت محفظه استوانه‌ای دارای حجم ۷ لیتر بود. نمونه‌ها به‌عنوان الکتروود کاری و دو ورق فولادی زنگ‌نزن 316L با ابعاد ۳۰cm×۳۰cm به‌عنوان الکتروود مقابل به‌کار گرفته شدند. سیستم خنک‌کننده‌ای برای کنترل دمای حمام با استفاده از یک فن سردکننده که با ایجاد جریان هوا باعث کاهش دمای آن می‌شد، به‌کار گرفته شد. همچنین حمام ۷ لیتری داخل یک حمام بزرگ‌تر حاوی آب قرار گرفت که به کاهش بیشتر دمای حمام و تثبیت دمای آن در محدوده ۲۲±۲ درجه سانتی‌گراد کمک می‌کرد. به این ترتیب، دو نمونه در هر مرحله پوشش‌دهی در داخل حمام به‌طور همزمان پوشش‌دهی شدند. در نهایت، نمونه‌های پوشش داده شده با آب مقطر شسته و در هوای گرم خشک شدند.

۲-۳- آماده‌سازی حمام پوشش‌دهی

پوشش‌دهی PEO، تحت شکل موج تک قطبی به روش جریان ثابت انجام شد. برای این منظور، تحت شرایط مرجع (۱۵)، دانسیته جریان ۱۵۰ mA/cm² با چرخه کاری ۲۰٪ تحت فرکانس ۱ کیلوهرتز اعمال شد. فرآیند پوشش‌دهی در حمام حاوی ۵ گرم بر لیتر سدیم فسفات و ۲ گرم بر لیتر سدیم هیدروکسید انجام شد. پوشش‌دهی جهت بهینه‌سازی غلظت

جدول ۱- ترکیب شیمیایی محلول‌های استفاده شده جهت پوشش‌دهی نمونه‌ها در جریان ثابت

کد نمونه‌ها	هدایت ویژه محلول (mS.cm-1)	پی‌اچ محلول	زمان پوشش‌دهی (min)	سدیم تنگستات (g/l)	ترکیب شیمیایی حمام
S0-5M	۱۵/۶۱	۱۲/۳۲	۵	۰	5 g/l Na ₃ PO ₄ + 2 g/l NaOH + 0 g/l Na ₂ WO ₄
S3-5M	۱۶/۶۵	۱۲/۳۳	۵	۳	5 g/l Na ₃ PO ₄ + 2 g/l NaOH + 3 g/l Na ₂ WO ₄
S5-8M	۱۷/۹۴	۱۲/۳۶	۸	۵	5 g/l Na ₃ PO ₄ + 2 g/l NaOH + 5 g/l Na ₂ WO ₄

۲-۶- ارزیابی رفتار خوردگی

رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده با آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۷ به وسیله دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل 263A مورد ارزیابی قرار گرفت. در تمام آزمون‌های خوردگی، از محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی تنظیم شده در پی‌اچ ۴ استفاده شد. آزمون خوردگی در یک سل سه الکترودی شامل الکترود نقره-نقره کلرید اشباع‌شده با پتاسیم کلرید به‌عنوان الکترود مرجع^۸، الکترود پلاتین به‌عنوان الکترود مقابل^۹ و نمونه‌های پوشش داده‌شده به‌عنوان الکترود کاری^{۱۰} انجام شد. این آزمون در مدت ۶۳ روز غوطه‌وری نمونه در سل، با دامنه پتانسیل ۱۰ میلی‌ولت در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی‌هرتز انجام شد. جهت تحلیل داده‌ها از روش برازش مدار معادل الکتريکی با استفاده از نرم افزار Zview استفاده شد. ثبت پاسخ EIS بلند مدت پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری شروع و در زمان‌های غوطه‌وری ۱، ۷، ۳۵، ۴۲ و ۶۳ روز ادامه داده شد. به‌منظور بررسی تکرارپذیری، آزمون دو بار انجام شد.

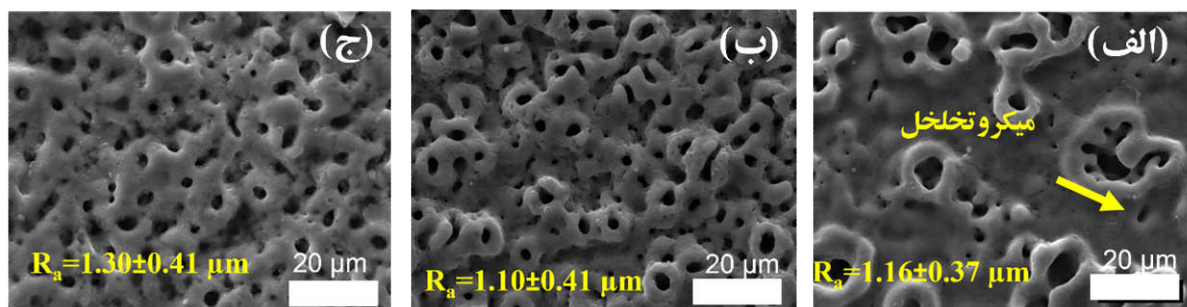
۲-۷- ضخامت‌سنجی و زبری‌سنجی سطح

ضخامت پوشش‌ها در سطح مقطع با استفاده از نرم افزار ImageJ اندازه‌گیری شد، به این صورت که ۲۵ اندازه‌گیری در عرض یک تصویر به‌صورت راندام انجام و میانگین ضخامت پوشش گزارش شد. زبری میانگین نمونه‌ها توسط زبری‌سنج (مدل سوزنی Mitutoyo SurfTest) در چندین نقطه از سطح پوشش ارزیابی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی سطح و زبری پوشش‌ها

شکل (۱)، مورفولوژی سطح پوشش‌های PEO ایجاد شده در غلظت‌های مختلف از افزودنی سدیم‌تنگستات را نشان می‌دهد. از این تصاویر مشهود است که مورفولوژی سطح پوشش به شدت تحت تأثیر مشارکت عنصر تنگستن قرار گرفته است. نمونه‌هایی که دارای افزودنی تنگستن هستند (شکل ۱-ب و ج)، دارای اندازه و ساختار منافذ به‌طور یکنواخت می‌باشند. با ورود تنگستن، ساختار جدیدی به شکل دهانه آتشفشانی^{۱۱} روی سطح پوشش‌ها نمایان شده است. مورفولوژی آتشفشانی را می‌توان به‌عنوان یک سوراخ مرکزی با ساختار گره‌ای در اطراف آن توصیف کرد (۱۶). آتشفشان‌ها توسط تخلیه‌هایی که در قسمت‌های بالایی لایه اکسید در طول فرآیند PEO رخ می‌دهد، تشکیل می‌شوند. با این حال، آن‌ها می‌توانند توسط جرقه‌های شدید تشکیل شوند که لایه اکسیدی تشکیل شده قبلی را می‌شکنند و منجر به فوران اکسید مذاب از کانال تخلیه درست مانند یک آتشفشان واقعی می‌شوند. در اینجا، پوشش‌های حاوی تنگستن دارای تخلخل‌های با ابعاد کوچک‌تر ولی با چگالی بیشتر روی سطح می‌باشند. زبری پوشش با مشارکت تنگستن تغییر چندانی نکرده است (شکل ۱-ب)، لیکن به نظر می‌رسد که با افزایش زمان پوشش‌دهی (ضخامت) افزایش پیدا کرده است (شکل ۱-ج) که به احتمال زیاد به دلیل تعداد بیشتر حفرات دهانه آتشفشانی در این پوشش است (۱۷). افزایش هدایت حمام نیز باعث افزایش زبری پوشش‌های حاصل خواهد شد (۱۸).



شکل ۱- مورفولوژی سطح پوشش‌های به دست آمده از حمام‌های حاوی 0° و 3° گرم بر لیتر تنگستات سدیم (۵ دقیقه) و 5° گرم در لیتر تنگستات سدیم (۸ دقیقه) با استفاده از شکل موج تک قطبی: الف) S0-5M، ب) S3-5M و ج) S5-8M.

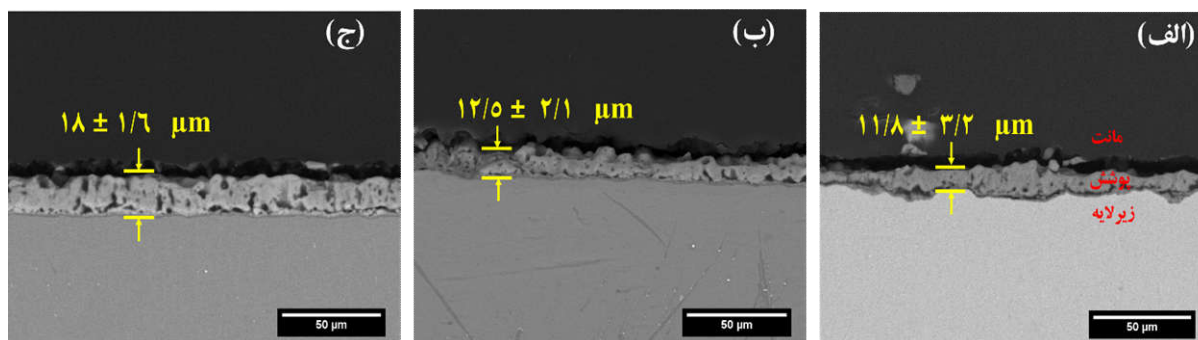
۳-۲- ساختار و آنالیز عنصری پوشش‌ها

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع پوشش‌های ایجاد شده در حضور مقادیر مختلف افزودنی سدیم تنگستات برای نمونه‌های S0-5M، S3-5M و S5-8M در شکل (۲) نشان داده شده است. ضخامت پوشش‌ها در تصویر مربوط به سطح مقطع نیز ذکر شده است. همان‌طور که از شکل (۲) مشهود است، فصل مشترک پوشش/ زیرلایه دارای ظاهری موجی شکل می‌باشد. ایجاد اعوجاج در فصل مشترک پوشش/ زیرلایه بر اثر انحلال غیریکنواخت زیرلایه در مرزخانه‌ها در حین فرآیند پوشش‌دهی است. پوشش‌های به وجود آمده به این روش دارای ساختاری دولایه است که شامل یک لایه متراکم داخلی نازک به نام لایه سدی که در مقابل نفوذ محلول خورنده مقاومت می‌کند و لایه دیگر متخلخل خارجی که معمولاً در تصویرهای میکروسکوپی قابل تشخیص می‌باشد، است (۱۹). ضخامت متوسط پوشش S0-5M حدوداً $11/8$ میکرومتر می‌باشد و بیانگر نرخ رشد کم پوشش است. افزایش غلظت افزودنی سدیم تنگستات در حمام از 0° به 3° گرم بر لیتر تأثیر چشم‌گیری بر ضخامت پوشش نداشته لیکن در غلظت 5° گرم بر لیتر، ضخامت متوسط پوشش S5-8M به دلیل افزایش زمان پوشش‌دهی به حدود 18 میکرومتر رسیده است. پوشش S3-5M حاوی 5 درصد اتمی تنگستن است، درحالی‌که پوشش S5-8M دارای $8/5$ درصد تنگستن می‌باشد. مکانیزم رشد پوشش مبتنی بر ذوب تیتانیوم از زیرلایه و به دنبال آن وارد شدن به کانال‌های

میکروتخلیه و واکنش با اجزای الکترولیت موجود در کانال‌های تخلیه است. محصولات واکنش از کانال‌های میکروتخلیه فعال به سطح پوشش خارج می‌شوند و در تماس با الکترولیت دمای پایین به سرعت جامد می‌شوند (۱۹). سپس، کانال‌های میکروتخلیه سرد می‌شوند و محصولات واکنش بر دیواره‌های آن رسوب خواهند کرد. تکرار این فرآیند در تمام نقاط میکروتخلیه بر روی سطح پوشش منجر به افزایش ضخامت پوشش می‌شود (۱۹). با افزایش ضخامت پوشش، متوسط زبری سطح نیز افزایش می‌یابد (۲۰). مطابق با تحقیقات حسین و همکاران (۲۱)، سرعت رشد داخلی پوشش در زمان‌های آخر پوشش‌دهی بیشتر است که دلیل آن فعال‌شدن فرآیند نفوذ توسط مکانیزم حرارتی می‌باشد. سانداراجان و همکاران (۲۲)، افزایش زبری سطح پوشش‌های PEO را با افزایش ضخامت پوشش گزارش داده‌اند که با نتایج حاصل از تحقیق حاضر مطابقت دارد (۲۲).

۳-۳- آنالیز فازی پوشش‌ها

الگوهای پراش پرتو ایکس زیرلایه و پوشش‌ها در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. فازهای آناتاز و روتایل دو ساختار کریستالی اصلی دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) هستند که تفاوت‌های مهمی از نظر خواص فیزیکی و کاربردهای صنعتی دارند. آناتاز دارای ساختار تتراگونال است و در دماهای پایین‌تر از 600° درجه سانتی‌گراد پایدار می‌ماند. این فاز به دلیل شکاف باند بزرگ‌تر

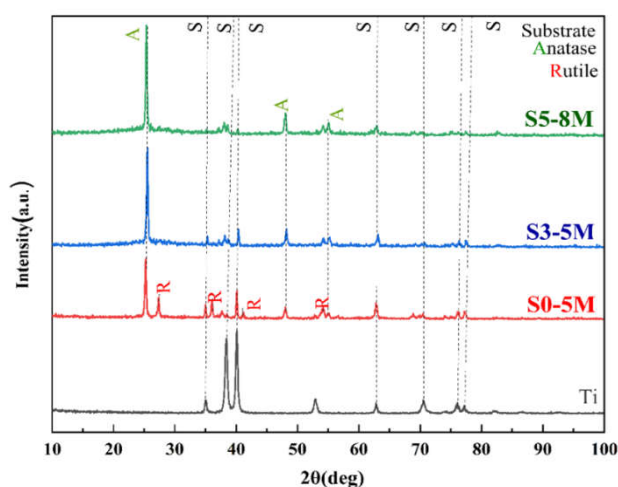


شکل ۲- تصاویر سطح مقطع پوشش‌های فاقد تنگستن و حاوی تنگستن حاصل از زمان‌های ۵ و ۸ دقیقه در جریان ثابت از حمام‌های حاوی $0.5\text{ wt}\%$ و $3\text{ wt}\%$ سدیم تنگستات سدیم: (الف) S0-5M، (ب) S3-5M و (ج) S5-8M.

بازتاب‌دهنده استفاده شود. در زمینه پوشش‌های اکسیدی، دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل خواص فوتوکاتالیستی و پایداری شیمیایی خود جایگاه ویژه‌ای دارد. فاز آناتاز به‌ویژه به دلیل توانایی بالا در تجزیه آلاینده‌ها برای کاربردهای محیط‌زیستی و فاز روتایل به دلیل مقاومت حرارتی و شیمیایی، برای پوشش‌های مقاوم به خوردگی و حرارت در صنایع مختلف از جمله هوافضا و خودروسازی اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است (۲۳). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پوشش حاصل از حمام فاقد افزودنی تنگستات دارای هر دو فاز آناتاز و روتایل است، درحالی‌که پوشش‌های حاصل از حمام حاوی تنگستات فقط فاز آناتاز را نشان می‌دهند. پیک‌های موجود در پوشش‌ها در مقادیر 2θ برابر با 25.16° ، 37.38° ، 47.78° و 53.34° ساختار تراگونال فاز آناتاز تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) را نشان می‌دهند. در طول فرآیند PEO، فاز آناتاز نیمه‌پایدار TiO_2 در دمای حدود 600°C تا 800°C به فاز روتایل تبدیل می‌شود (۲۴). چنانچه مشاهده می‌شود، عنصر تنگستن به واسطه آلائیدن در ساختار اکسید تیتانیوم تبدیل فاز آناتاز به روتایل را به تأخیر انداخته است.

۳-۴- مقاومت به خوردگی پوشش‌ها

مقاومت به خوردگی پوشش‌ها توسط آزمون EIS جهت ارزیابی رفتار سدی بلندمدت نمونه‌های S0-5M، S3-5M و S5-8M در محلول 3.5% درصد سدیم کلرید پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری و



شکل ۳- الگوهای XRD از پوشش‌ها همراه با زیرلایه Ti.

(حدود $3/2$ الکترون‌ولت) در مقایسه با روتایل، خواص فوتوکاتالیستی بهتری دارد و در کاربردهایی مانند تخریب آلاینده‌ها، تصفیه آب و تجزیه مواد آلی به‌طور گسترده استفاده می‌شود. علاوه بر این، سطح ویژه بالای آناتاز باعث می‌شود در حسگرهای گاز و پوشش‌های ضد آلودگی نیز کاربرد داشته باشد. از سوی دیگر، روتایل که در دماهای بالاتر از 600°C درجه سانتی‌گراد شکل می‌گیرد، پایداری و ساختار تراگونال متراکم‌تری دارد. این فاز به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، برای استفاده در پوشش‌های محافظ در برابر حرارت و خوردگی در محیط‌های شدید مناسب است. همچنین، روتایل دارای شکاف باند کوچک‌تری (حدود $3/0$ الکترون‌ولت) است که باعث می‌شود در برخی کاربردهای اپتیکی و پوشش‌های

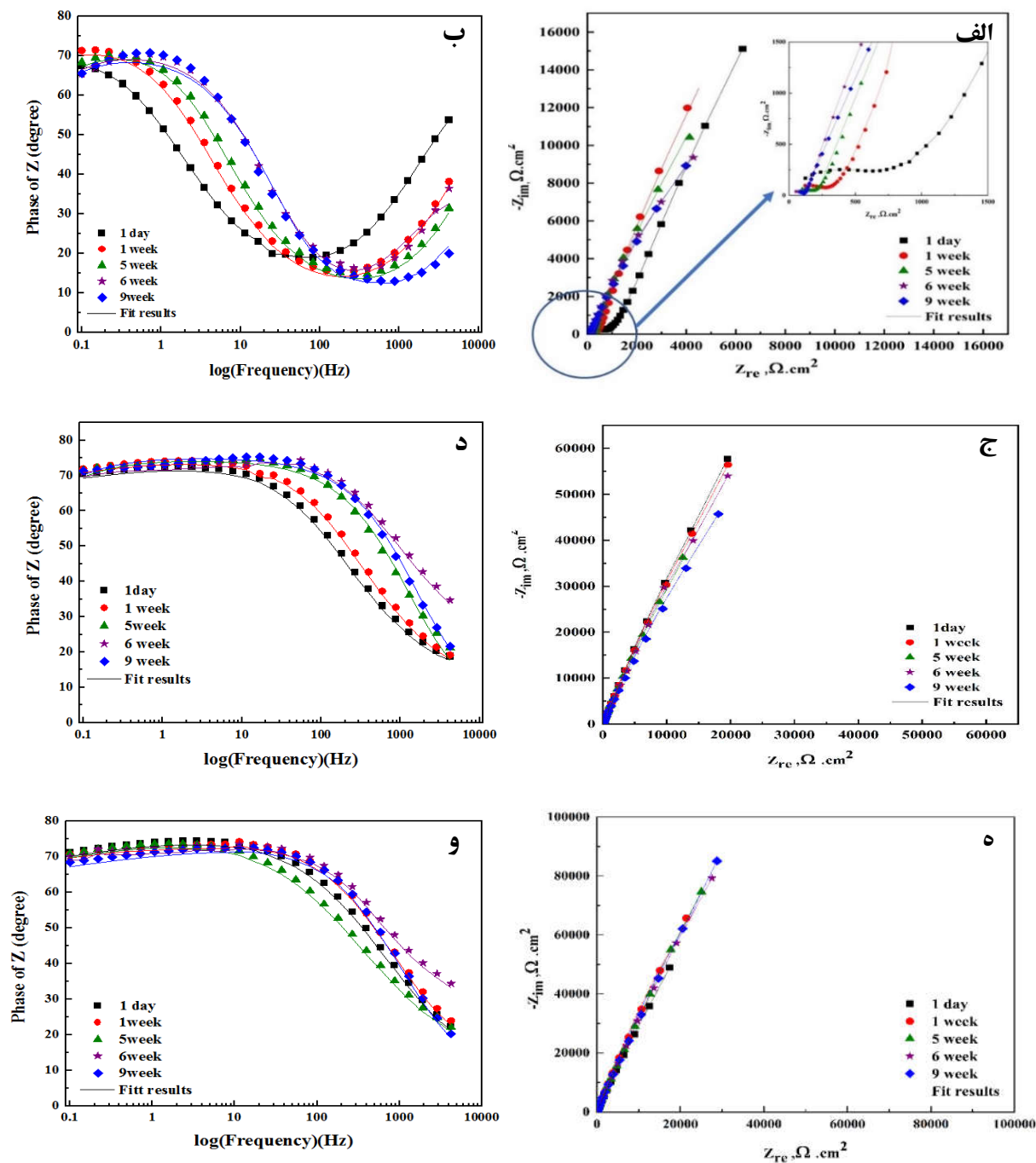
داخلی پوشش می‌باشند. المان فاز ثابت^{۱۴} به دلیل ناهمگونی‌های سطحی جایگزین خازن ایده‌آل (C) شده و لذا CPE_{in} مربوط به المان فاز ثابت لایه متراکم داخلی پوشش است. مقدار المان فاز ثابت و مقاومت عملکرد حفاظتی پوشش را ارائه داده و ویژگی سدی آن را منعکس می‌کند. مقاومت بالاتر و المان فاز ثابت کمتر، بیانگر خاصیت سدی بالاتر پوشش است. در EC مربوط به پوشش فاقد تنگستن، R_{out} مقاومت لایه خارجی پوشش می‌باشد که به‌طور متناظر با المان‌های فاز ثابت این لایه، یعنی CPE_{out} است. در اینجا مقاومت کل پوشش (مقاومت سدی) از جمع دو مقاومت لایه‌های داخلی و خارجی ($R_{in}+R_{out}$) به‌دست می‌آید که با توجه به مقادیر بالای R_{in} در مقایسه با R_{out} ، می‌تواند تقریباً برابر با R_{in} لحاظ شود.

باتوجه به نمودار باد- فاز، منحنی‌های مربوط به نمونه‌های حاوی تنگستن دارای پهن‌شدگی وسیع در محدوده فرکانس‌های کم (10^{-1} - 10^0 Hz) در زاویه فاز 70° می‌باشند که نشان‌دهنده خاصیت سدی قوی این پوشش‌ها است. چنانچه مشاهده می‌شود، با افزایش زمان غوطه‌وری تغییر چندانی در این ناحیه از فرکانس برای پوشش‌ها رخ نداده است که نشان‌دهنده عدم افت خواص سدی این پوشش‌ها با گذشت زمان غوطه‌وری می‌باشد. این مطلب از نمودارهای نایکوئیست این دو نمونه (شکل‌های ۴- ج و ه) نیز مشهود است. عدم تغییر در رفتار امپدانس پوشش‌های حاوی تنگستن با زمان غوطه‌وری به‌خصوص در منحنی‌های نایکوئیست نمونه S5-8M (شکل ۴- ه) مشهود است که نشان‌دهنده پایداری بودن خاصیت سدی این پوشش می‌باشد. از طرفی، پوشش S0-5M دارای یک برآمدگی^{۱۵} در محدوده فرکانس‌های کم (10^{-1} Hz) می‌باشد که حاکی از خاصیت سدی ضعیف‌تر این پوشش است. نفوذ محلول به داخل پوشش با گذشت زمان غوطه‌وری منجر به شیفت این برآمدگی به سمت فرکانس‌های بیشتر شده است (شکل ۴- ب) که حاکی از افت خاصیت سدی پوشش با زمان است. کاهش شدید مقادیر R_{in} و R_{out} با گذشت زمان غوطه‌وری (جدول ۲)، نشان‌دهنده افت خاصیت سدی این

به مدت ۶۳ روز بررسی شد. در ابتدا پی‌اچ محلول خورنده توسط اسید کلریدریک در ۴ تنظیم شد ولی پس از گذشت ۶۳ روز به علت تبخیر محلول پی‌اچ آن به ۸ رسید. لازم به ذکر است در این مدت برای جبران، همواره مقداری آب مقطر به میزان آب تبخیر شده به محلول اضافه گردید. دلیل اینکه پی‌اچ برابر با ۴ انتخاب شد این بود که تیتانیوم در پی‌اچ خنثی تمایل به تشکیل هیدروکسید تیتانیوم دارد که می‌تواند منجر به مسدود شدن^{۱۲} حفرات پوشش گردد. البته با افزایش پی‌اچ در گذر زمان امکان تشکیل هیدروکسید تیتانیوم به وجود خواهد آمد. بنابراین، از یک زمانی به بعد، علاوه بر کاهش عملکرد لایه اکسیدی، احتمالاً افزایش مقاومت ناشی از مسدود شدن حفرات با محصولات هیدروکسیدی نیز باید لحاظ شود.

شکل (۴)، نمودارهای نایکوئیست و باد- فاز پوشش‌ها را بعد از زمان‌های مختلف غوطه‌وری نشان می‌دهد. نمودار نایکوئیست نمونه S0-5M (شکل ۴- الف)، دارای یک حلقه خازنی در فرکانس‌های بالا (به تصویر با بزرگنمایی بیشتر در شکل ۴- الف توجه شود) به همراه یک رفتار خازنی به‌صورت یک خط در فرکانس‌های پایین است. حلقه خازنی در فرکانس‌های بالا ناشی از لایه متخلخل خارجی پوشش S0-5M است، درحالی‌که پاسخ خطی ناشی از لایه متراکم داخلی این پوشش می‌باشد. به دلیل افزایش تخلخل پوشش‌های حاوی تنگستن، صرفاً یک پاسخ خطی در نمودارهای نایکوئیست آن‌ها مشاهده می‌شود (شکل‌های ۴- ج و ه).

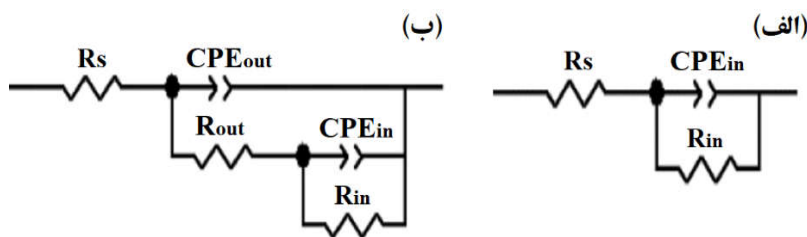
جهت استخراج داده‌ها، مدارهای معادل الکتریکی^{۱۳} (شکل ۵) انتخاب و داده‌های حاصل در جدول (۲) گزارش شدند. برای نمونه‌های حاوی تنگستن (S3-5M و S5-8M) که دارای یک پاسخ خازنی در کل زمان غوطه‌وری می‌باشند، از مدار الکتریکی شکل (۵- الف) دارای یک ثابت زمانی استفاده شد. اما با توجه به تشکیل یک حلقه خازنی مجزا در فرکانس‌های بالا برای نمونه S0-5M، مدار الکتریکی شکل (۵- ب) شامل دو ثابت زمانی جایگزین شد. در EC شکل (۵- الف)، R_s و R_{in} به ترتیب مقاومت جبران نشده محلول و مقاومت لایه متراکم



شکل ۴- نمودارهای نایکوئیست: الف) S0-5M، ج) S3-5M و ه) S5-8M، ب-فاز: ب) S0-5M، د) S3-5M و و) S5-8M. پس از گذشت ۱، ۷، ۳۵، ۴۲ و ۶۳ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

روز غوطه‌وری، نمونه S3-5M دارای بالاترین مقدار R_{in} (۹۹۷ kΩ.cm²) شده است. با توجه به شکل (۶)، مورفولوژی سطح پوشش‌ها بعد از ۶۳ روز دچار تغییرات محسوسی نشده‌اند که حاکی از عدم وقوع خوردگی زیرلایه می‌باشد.

پوشش می‌باشد. همان‌گونه که از جدول (۲) مشاهده می‌شود، مقدار R_{in} پوشش S3-5M به‌طور پیوسته با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش یافته است. این در حالی است که کاهش مقدار R_{in} در پوشش S5-8M دیده می‌شود. در نهایت بعد از ۶۳



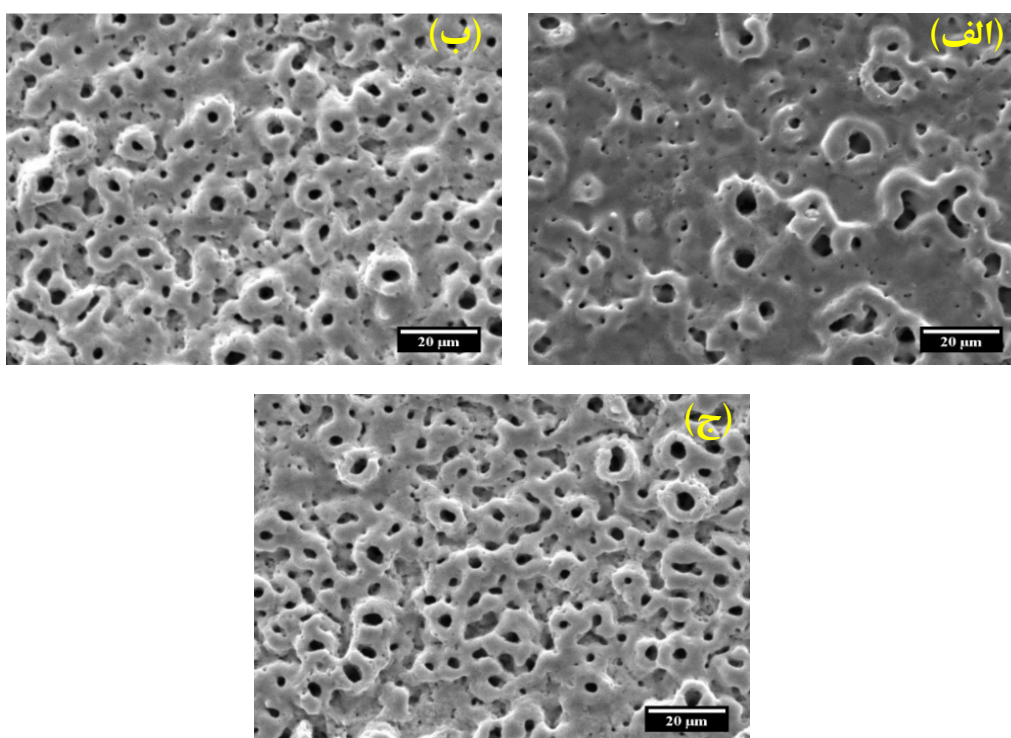
شکل ۵- مدارهای معادل الکتریکی استفاده شده جهت برازش نمودارهای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش‌دهی شده: (الف) دارای یک حلقه خازنی و یک ثابت زمانی، (ب) دارای یک حلقه خازنی و دو ثابت زمانی.

جدول ۲- مقادیر المان‌های الکتریکی مربوط به طیف های امپدانس الکتروشیمیایی (شکل ۴)

نمونه	زمان (روز)	CPE_{in} ($F.cm^{-2}.S^{n-1}$)	n_{in}	R_{in} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{out} ($F.cm^{-2}.S^{n-1}$)	n_{out}	R_{out} ($\Omega.cm^2$)	χ^2
S0-5M	۱	۰/۸۴۷	۰/۸۱۲	۲۸۷	۳/۰۶۵	۰/۷۱۵	۸۸۳	۰/۰۱۱۰
	۷	۱/۰۱۲	۰/۸۳۷	۳۰۸	۴/۹۵۵	۰/۶۷۸	۳۴۶/۳	۰/۰۰۰۸۱
	۳۵	۱/۲۳۳	۰/۸۱۷	۲۰۵	۵/۸۸۹	۰/۶۸۳	۲۰۶/۲	۰/۰۰۳۴۴
	۴۲	۱/۳۰۶	۰/۸۱۲	۹۶	۵/۳۱۱	۰/۷۷۱	۱۰۹/۶	۰/۰۰۴۲
	۶۳	۱/۴۰۶	۰/۸۰۲	۹۵	۵/۲۰۳	۰/۷۴۱	۱۰۵/۷	۰/۰۰۷۵
S3-5M	۱	۰/۲۶۵	۰/۸۱۷	۷۸۶	-	-	-	۰/۰۱۷۳
	۷	۰/۲۱۳	۰/۸۴۸	۸۱۷	-	-	-	۰/۰۳۷۰
	۳۵	۰/۱۷۷	۰/۸۲۹	۸۷۹	-	-	-	۰/۰۰۲۰
	۴۲	۰/۱۶۸	۰/۸۲۸	۸۹۷	-	-	-	۰/۰۰۶۲
	۶۳	۰/۱۵۳	۰/۸۳۷	۹۹۷	-	-	-	۰/۰۰۱۲
S5-8M	۱	۰/۲۳۱	۰/۸۲۹	۸۸۶	-	-	-	۰/۰۰۸۰
	۷	۰/۲۲۹	۰/۸۲۶	۷۶۷	-	-	-	۰/۰۰۴۰
	۳۵	۰/۲۶۶	۰/۸۱۸	۷۲۸	-	-	-	۰/۰۱۹۵
	۴۲	۰/۲۳۰	۰/۸۲۵	۶۵۸	-	-	-	۰/۰۱۸۹
	۶۳	۰/۲۷۷	۰/۸۱۱	۵۳۷	-	-	-	۰/۰۰۰۸

بررسی‌های انجام شده از آزمون EIS نشان داد که حضور افزودنی تنگستن در حمام پوشش‌دهی و در نتیجه آلائیدن آن در پوشش موجب افزایش عملکرد سدی پوشش شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد تنگستن از ۳ به ۵ درصد و افزایش ضخامت پوشش با زمان بیشتر پوشش‌دهی، خاصیت سدی پوشش که در ابتدا بیش‌ترین بود

از آنجایی که تنگستن عامل تشدید میکروتخلیه‌ها روی سطح نمونه است (۱۶)، لذا افزایش غلظت تنگستات در حمام پوشش‌دهی موجب افزایش تعداد و زمان میکروتخلیه‌ها و در نتیجه افزایش حفرات روی سطح پوشش شده است که این امر افت خاصیت سدی پوشش را با زمان در پی داشته است. افزایش عملکرد



شکل ۶- تصاویر سطح پوشش‌ها پس از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم به مدت ۶۳ روز. (الف) S0-5M، (ب) S3-5M و (ج) S5-8M.

گرم بر لیتر تاثیر چشم‌گیری بر ضخامت پوشش نداشت لیکن با افزایش زمان پوشش‌دهی ضخامت پوشش افزایش یافت. (۳) پوشش حاصل از حمام فاقد افزودنی تنگستن دارای هر دو فاز آناز و روتایل بود، درحالی‌که پوشش‌های حاصل از حمام حاوی تنگستن فقط فاز آناز را نشان دادند.

(۴) کاهش شدید مقاومت لایه‌های داخلی و خارجی پوشش فاقد تنگستن با گذشت زمان غوطه‌وری، نشان‌دهنده افت خاصیت سدی پوشش بود. مقدار مقاومت داخلی پوشش S3-5M به‌طور پیوسته با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش یافت. این درحالی بود که کاهش مقدار مقاومت داخلی در پوشش S5-8M دیده شد. در نهایت بعد از ۶۳ روز غوطه‌وری، نمونه S3-5M دارای بالاترین مقدار مقاومت لایه داخلی ($997 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) شد. (۵) با افزایش درصد تنگستن از ۳ به ۵ درصد و افزایش ضخامت پوشش با زمان بیشتر پوشش‌دهی، خاصیت سدی پوشش که در ابتدا بیش‌ترین بود ($886 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) با گذشت

سدی نمونه S3-5M با زمان غوطه‌وری را می‌توان ناشی از ایجاد هیدروکسید تنگستن در حفرات و مسدودشدن آن‌ها دانست (۱۶).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در یک حمام فسفاتی جهت پوشش‌دهی تیتانیوم با اکسید تیتانیوم به‌منظور مشارکت عنصر تنگستن به‌کار گرفته شد. اهم نتایج حاصل به‌صورت زیر است:

- (۱) پوشش‌های حاوی افزودنی تنگستن، دارای اندازه و ساختار تخلخل به‌طور یکنواخت بودند. با ورود تنگستن، ساختار جدیدی به شکل دهانه آتشفشانی روی سطح پوشش‌ها نمایان شد. پوشش‌های حاوی تنگستن دارای تخلخل‌های با ابعاد کوچک‌تر ولی با چگالی بیشتر روی سطح بودند.
- (۲) افزایش غلظت افزودنی سدیم تنگستن در حمام از ۰ به ۳

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

زمان کاهش پیدا کرد. افزایش غلظت تنگستات در حمام پوشش‌دهی موجب افزایش تعداد و زمان میکروتخلیه‌ها و در نتیجه افزایش حفرات روی سطح پوشش شده که این امر افت خاصیت سدی پوشش را با زمان در پی دارد.

(۶) با توجه به مورفولوژی سطح پوشش‌ها بعد از ۶۳ روز، عدم وقوع خوردگی زیرلایه در مورد پوشش‌ها نتیجه می‌شود.

واژه‌نامه

- | | |
|---|--|
| 1. plasma electrolytic oxidation (PEO) | 9. counter electrode |
| 2. dielectric breakdown potential | 10. working electrode |
| 3. micro-discharges | 11. volcano |
| 4. barrier layer | 12. pore plugging |
| 5. functional layer | 13. electrical equivalent circuit (EC) |
| 6. energy dispersive spectroscopy (EDS) | 14. constant phase element (CPE) |
| 7. electrochemical impedance spectroscopy (EIS) | 15. hump |
| 8. reference electrode | |

مراجع

- Coto M, Troughton SC, Knight P, Joshi R, Francis R, Kumar RV, Clyne TW. Optimization of the microstructure of TiO₂ photocatalytic surfaces created by Plasma Electrolytic Oxidation of titanium substrates. *Surf Coat Tech.* 2021; 411: 127000. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127000>
- Shokouhfar M, Dehghanian C, Montazeri M, Baradaran AJ. Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II. *Appl Surf Sci.* 2012; 258(7): 2416-2423. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.064>
- Khan RH, Yerokhin AL, Li X, Dong H, Matthews A. Influence of current density and electrolyte concentration on DC PEO titania coatings. *Surf Eng.* 2014; 30(2): 102-108. <https://doi.org/10.1179/1743294413Y.0000000225>
- Elias RJ, Kellerby SS, Decker EA. Antioxidant activity of proteins and peptides. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2008; 48(5): 430-441. <https://doi.org/10.1080/10408390701425615>
- Darband GB, Aliofkhaezai M, Hamghalam P, Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *J Magnes Alloy.* 2017; 5(1):74-132. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004>
- White L, Koo Y, Yun Y, Sankar J. TiO₂ deposition on AZ31 magnesium alloy using plasma electrolytic oxidation. *J Nanomater.* 2013; 1:319437. <https://doi.org/10.1155/2013/319437>
- Tsai DS, Chou CC. Review of the soft sparking issues in plasma electrolytic oxidation. *Metals* 2018; 8(2):105. <https://doi.org/10.3390/met8020105>
- Hussein RO, Northwood DO, Su JF, Nie X. A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy. *Surf Coat Tech.* 2013; 215: 421-430. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.082>
- Jiang BL, Wang YM. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. In: Liang Y, editor. *Surface engineering of light alloys.* Cambridge: Woodhead Publishing; 2010. p. 110-154. <https://doi.org/10.1533/9781845699451.2.110>
- Atrens A, Winzer N, Dietzel W, Srinivasan PB, Song GL. Stress corrosion cracking (SCC) of magnesium (Mg) alloys. In: Song GL, editor. *Corrosion of magnesium alloys.* Cambridge: Woodhead Publishing; 2011. p. 299-364. <https://doi.org/10.1533/9780857091413.3.299>
- Liverani E, Balbo A, Monticelli C, Leardini A, Belvedere C, Fortunato A. Corrosion resistance and mechanical characterization of ankle prostheses fabricated via selective laser melting. *Procedia CIRP* 2017; 65:25-31. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2017.04.037>
- Ramazani A. Effect of potassium permanganate

- additive and current pulse waveform on the structure and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coating on 7075 aluminum alloy. MSc Thesis. Isfahan University of Technology, Department of Materials Engineering; 2017.
13. Nie X, Leyland A, Matthews A. Low temperature deposition of Cr (N)/TiO₂ coatings using a duplex process of unbalanced magnetron sputtering and micro-arc oxidation. *Surf Coat Technol.* 2000; 133: 331-337. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00953-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00953-1)
 14. Yan H, Liu W, Yu Z, Liu B, Liu C, Wang T, Liu Y, Wu L, Ma Y. Effect of Sodium Tungstate on the Microstructure and Properties of Micro-Arc Oxidized Coatings Formed on 2A12 Aluminum Alloy. *J Mater Eng Perform.* 2021; 30(10):7741-7751. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05967-y>
 15. Manojkumar P, Lokeshkumar E, Saikiran A, Govardhanan B, Ashok M, Rameshbabu N. Visible light photocatalytic activity of metal (Mo/V/W) doped porous TiO₂ coating fabricated on Cp-Ti by plasma electrolytic oxidation. *J Alloys Compd.* 2020; 825:154092. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154092>
 16. Hakimizad A, Raeissi K, Santamaria M, Asghari M. Effects of pulse current mode on plasma electrolytic oxidation of 7075 Al in Na₂WO₄ containing solution: From unipolar to soft-sparking regime. *Electrochim Acta* 2018; 284: 618-629. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.200>
 17. Choudhury B, Dey M, Choudhury A. Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of TiO₂ nanoparticles on Cu doping. *Appl Nanosci.* 2014; 4:499-506. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0226-9>
 18. Torres-Ceron DA, Amaya-Roncancio S, Riva JS, Vargas-Eudor A, Escobar-Rincon D, Restrepo-Parra E. Incorporation of P⁵⁺ and P³⁻ from phosphate precursor in TiO₂: P coatings produced by PEO: XPS and DFT study. *Surf Coat Tech.* 2021; 421:127437. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127437>
 19. Stojadinović S, Tadić N, Radić N, Grbić B, Vasilic R. Effect of Tb³⁺ doping on the photocatalytic activity of TiO₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium. *Surf Coat Tech.* 2018; 337: 279-289. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.033>
 20. Wang Y, Wang J, Zhang J, Zhang Z. Characteristics of anodic coatings oxidized to different voltage on AZ91D Mg alloy by micro-arc oxidization technique. *Mater Corros.* 2005; 56(2): 88-92. <https://doi.org/10.1002/maco.200403822>
 21. Hussein RO, Nie X, Northwood DO. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. *Electrochim Acta* 2013; 112:111-119. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.137>
 22. Sundararajan G, Krishna LR. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surf Coat Tech.* 2003; 167(2-3): 269-277. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00918-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00918-0)
 23. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surf Sci Rep.* 2003; 48(5-8): 53-229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)
 24. Chaharmahali R, Fattah-alhosseini A, Karbasi M, Giannakis S, Bahramian H, Oulego P. A systematic study on modulation of plasma electrolytic oxidation parameters for optimizing photocatalytic coatings on titanium substrates. *J Alloys Compd.* 2023; 963: 171234. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171234>