

## A Review on Providing Nanocoating Based on Nanoparticles of Zinc Oxide on magnesium alloy AZ31B by Plasma Electrolytic Oxidation Method and its Corrosion and Antibacterial Properties

Taha Ghaïem Hasankhani<sup>1</sup>, Mehrnaz Gharagozlou<sup>2</sup>, Saeed Reza Allahkaram<sup>\*1</sup>

1- School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, P. O. Box: 4563-11155, Tehran, Iran.

2- Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 23- 07- 2023

Accepted: 28- 10-2023

Available online: 31-12-2023

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.4.6.4

### Keywords:

Magnesium alloys

Nanoparticles of Zinc oxide pigment

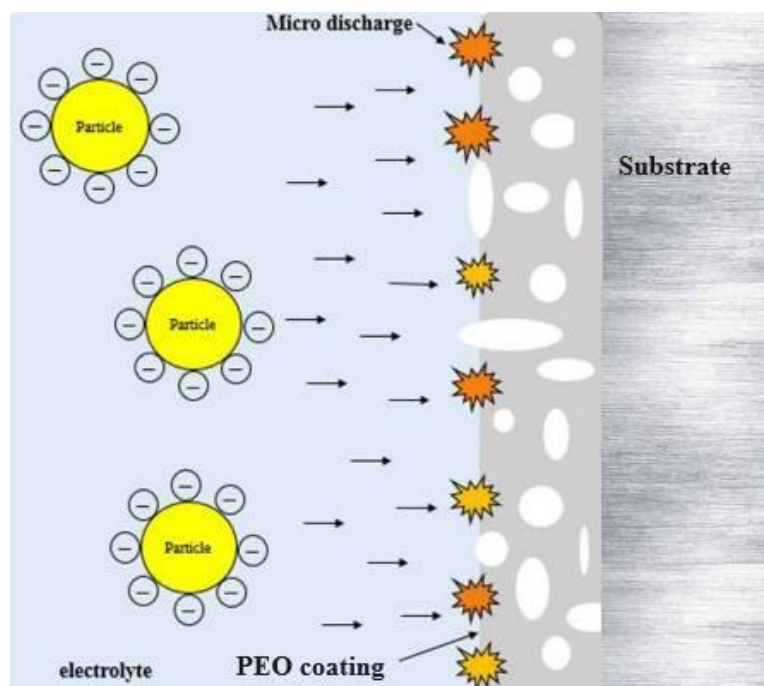
Plasma electrolytic oxidation

Corrosion

Antibacterial properties

### ABSTRACT

Although the high chemical activity of magnesium alloys has given these metals biodegradable properties and an important place as a sacrificial anode in protection issues, it has caused them to have important weaknesses in corrosion and wear resistance. Their use in industry should be limited. However, these weaknesses mostly interact with the material's surface and can be overcome using appropriate surface modification. Electrochemical plasma oxidation (PEO) is a popular method to modify the surface of magnesium alloys, which creates a ceramic coating layer on the surface of the alloy, which is not perfect. The presence of a porous structure in this layer is its important weakness because it is a suitable path for the penetration of corrosive agents to the bare surface of the substrate. One of the attractive issues for researchers is to deal with this porosity by using appropriate ceramic additives in the electrolyte during the process. Zinc oxide nanoparticles are a good option for this. These nanoparticles are multifunctional, and in this article, their effects on corrosion properties and antibacterial properties are investigated.



Corresponding author: [gharagozlou@icrc.ac.ir](mailto:gharagozlou@icrc.ac.ir)  
[akaram@ut.ac.ir](mailto:akaram@ut.ac.ir)



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



## مروری بر توسعه نانوپوشش‌های مبتنی بر نانوذرات اکسیدروی با روش اکسیدشدن پلاسمای الکتروشیمیایی بر روی زیرلایه منیزیمی AZ31B و خواص ضدخوردگی و باکتریایی آن

طاها قیوم حسن‌خانی<sup>۱</sup>، مهرانز قراگوزلو<sup>۲\*</sup>، سعید رضا اله‌کرم<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی دانشگاه تهران، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق‌پستی: ۱۱۱۵۵-۴۵۶۳.

۲- دانشیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق‌پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

۳- استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی دانشگاه تهران، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق‌پستی: ۱۱۱۵۵-۴۵۶۳.

### چکیده

فعالیت شیمیایی بالای آلیاژهای منیزیم با وجود اینکه به این دسته از فلزات خواص زیست‌تخریب‌پذیر بخشیده و همچنین جایگاه مهمی به‌عنوان آند فدا شونده در مباحث حفاظتی به آنها عطا کرده است اما سبب شده که از لحاظ مقاومت خوردگی و سایشی نقاط ضعف مهمی داشته باشند و استفاده از آنها در صنعت محدود شود. اما این نقاط ضعف مذکور بیشتر با سطح ماده برهمکنش دارد و با استفاده از اصلاح سطح مناسب می‌توان بر آن فایز آمد. اکسیدشدن پلاسمای الکتروشیمیایی (PEO) یک روش محبوب برای اصلاح سطح آلیاژهای منیزیم است که یک لایه رویین سرامیکی بر سطح آلیاژ ایجاد می‌کند که همین لایه سرامیکی هم بی‌نقص نیست. وجود یک ساختار متخلخل در این لایه نقطه ضعف مهم آن است، چرا که مسیر مناسبی برای نفوذ عوامل خوردنده به سطح عریان زیرلایه می‌باشد. یکی از مسائل جذاب برای محققان مقابله با این تخلخل به کمک استفاده از افزودنی‌های سرامیکی مناسب در الکترولیت، حین انجام فرآیند می‌باشد. نانوذرات اکسید روی گزینه مناسبی برای این امر می‌باشد. این نانوذرات چند عملکردی هستند که در این مقاله تأثیرات آن‌ها بر خواص خوردگی و همچنین خواص ضدباکتری مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۰۶

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۰۱/۱۰

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۲۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.4.6.4

### واژه‌های کلیدی:

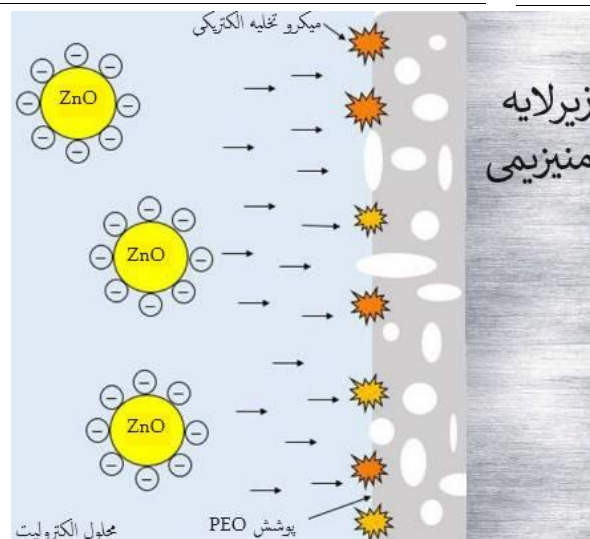
آلیاژهای منیزیم

نانوذرات رنگدانه اکسیدروی

اکسیدشدن پلاسمای الکتروشیمیایی

خوردگی

خواص ضد باکتری



Corresponding author: [gharagozlou@icrc.ac.ir](mailto:gharagozlou@icrc.ac.ir)

[akaram@ut.ac.ir](mailto:akaram@ut.ac.ir)



## ۱- مقدمه

آلیاژهای منیزیم دارای خواص قابل توجه مانند نسبت بالای استحکام به وزن، چگالی پایین، قابلیت ریخته‌گری، استحکام ویژه، هدایت الکتریکی عالی، محافظ الکترومغناطیس مناسب، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و غیر سمی بودن هستند. از این رو این دسته از مواد برای استفاده در صنایع اتومبیل، هوافضا، الکترونیک و مواد زیستی گزینه مناسبی به شمار می‌روند.

آسیب‌پذیری در برابر خوردگی ناشی از سایش و همچنین فعالیت شیمیایی ذاتی این مواد در مصارف زیست‌تخریب‌پذیر یک مزیت به شمار می‌رود؛ اما در اغلب کاربردها به ویژه موارد حفاظتی این مسئله را باید یک نقطه ضعف دانست (۱).

برای جبران این نقطه ضعف استفاده از روش‌های اصلاح سطح و بهبود رفتار خوردگی و سایشی این دسته از مواد ضروری است. روش پلاسمای اکسیدشدن الکترولیت (PEO)<sup>۱</sup> یکی از بهترین روش‌هایی است که می‌تواند رفتار سایشی و خوردگی فلزات را بهبود ببخشد. به ویژه در فلزاتی چون آلومینیم، منیزیم و تیتانیوم و به کمک ایجاد پوششی (لایه اکسیدی) چسبنده، سخت و ضخیم این امر را مقدور می‌سازد.

امکان استفاده از اشکال پیچیده و بزرگ به عنوان آند، سادگی تجهیزات، مصرف کم انرژی و کم خطر بودن به علت استفاده از محلول‌های قلیایی از مزایای روش (PEO) محسوب می‌شوند (۲). هنگام استفاده از ولتاژی بالاتر از ولتاژ شکست دی‌الکتریک پس از ظاهر شدن تخلیه‌های گذرا و ریز کوتاه مدت بر روی سطح آند و به دلیل فشار

موضعی بالا (۱۰<sup>۲</sup>-۱۰<sup>۳</sup> مگاپاسکال) و دما در کانال‌های تخلیه (۱۰<sup>۴</sup>-۱۰<sup>۳</sup> کلوین) پوشش (PEO) ایجاد می‌شود.

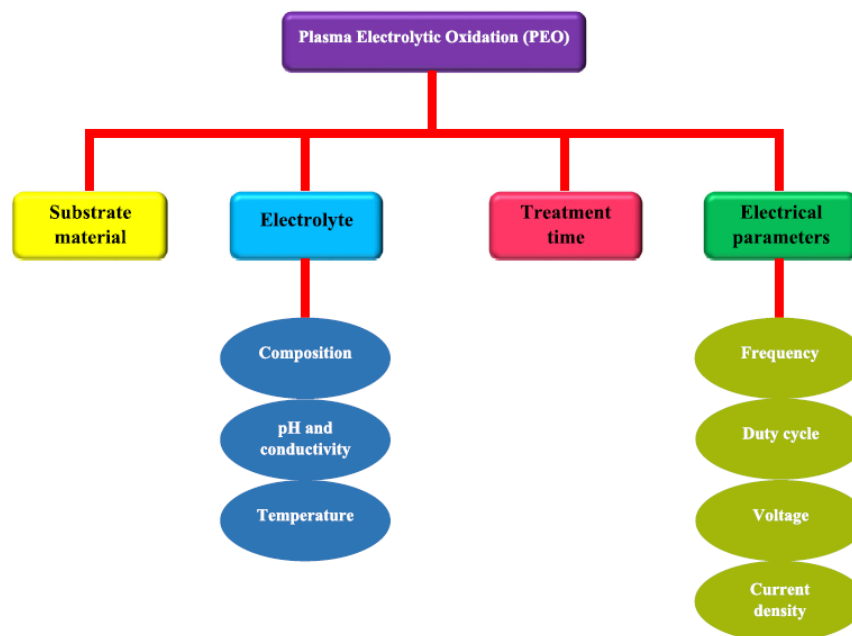
پوشش‌های (PEO) حاوی فلزات بستر یا عناصر محلول هستند (۳). پارامترهای مجزایی که می‌توانند به طور چشمگیری بر خواص و عملکرد پوشش‌های (PEO) اثر بگذارند. این پارامترها را در شکل ۱ می‌توان مشاهده کرد. با توجه به شرکت عناصر الکترولیت در واکنش‌های پروسه (PEO) و تغییر ساختار و ترکیب و به دنبال آن خواص پوشش، ترکیب شیمیایی محلول قابل‌توجه‌ترین عامل بین متغیرهای یاد شده می‌باشد (۴). امری که (PEO) را یک فرآیند جذاب جلوه می‌دهد امکان استفاده از افزودنی‌های متفاوت به منظور تغییر کارایی پوشش است (۵).

اخیراً نتیجه گرفته شده است که با استفاده از مواد افزودنی با اندازه نانو یا میکرو در محلول‌های پایه، می‌توان پوشش‌های کامپوزیتی را بر روی بسترهای منیزیم با کارایی بهتر نسبت به پوشش‌های ساده به دست آورد.

بیشترین مطالعات منتشر شده بر روی آلیاژهای AZ31 Mg، با استفاده از ذرات ZrO<sub>2</sub>، SiO<sub>2</sub> و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و در مورد رفتار خوردگی بوده است (۵).

سطح پوشش نقش مهمی در تعیین عملکردهای ماده دارد. امروزه پوشش‌هایی سطحی ارائه شده‌اند که هم‌زمان می‌توانند خواص زینتی و عملکردی ارائه دهند.

<sup>1</sup> Plasma Electrochemical Oxidation



شکل ۱: عوامل موثر بر ترکیب، ساختار و خواص پوشش‌های (PEO) (۴).

Figure 1: Effective factors on composition, structure and properties of PEO coatings (4).

در آلیاژ مورد مطالعه (AZ)، عنصر آلومینیم به طور معمول تا ۱۰ درصد وزنی استفاده می‌شود اما استحکام و شکل پذیری بهینه در ۶ درصد وزنی حاصل می‌شود. علاوه بر بهبود استحکام و سختی با گستراندن محدوده مذاب ریخته‌گری آلیاژ را راحت‌تر می‌کند. در بالای ۶ درصد امکان عملیات حرارتی برای آلیاژ میسر می‌شود. عنصر آلیاژی روی بعد از آلومینیم دومین عنصر آلیاژی موثر مرسوم برای آلیاژهای منیزیم می‌باشد. هنگامی که درصد وزنی آلومینیم در آلیاژ ۷ تا ۱۰ درصد یا بیشتر شود خطر ترک‌خوردگی داغ افزایش می‌یابد. استفاده از عنصر روی آلیاژ را از این خطر مصون می‌دارد.

عنصر منگنز مقاومت خوردگی در آب‌نمک را افزایش می‌دهد. علت این امر نیز گرفتن آهن یا سایر فلزات سنگین در یک ترکیب بین فلزی که می‌تواند هنگام ذوب حذف شود، می‌باشد. آلیاژهای تجاری به ندرت بیشتر از ۱/۵ درصد منگنز را شامل می‌شود. در صورت حضور آلومینیم انحلال‌پذیری منگنز به تقریباً ۰/۳ درصد تقلیل می‌یابد (۷).

در جدول ۱ برخی از خواص منیزیم قابل مشاهده هستند. این فلز به صورت آلیاژی در شکل‌های ریختگی، فورجینگ، اکستروژن، ورق‌های نورد شده و تسمه استفاده می‌شود (۸).

### ۳- کاربردهای آلیاژهای منیزیم

ساختاری: کاربردهای ساختاری شامل خودرو، صنعت، جابجایی مواد، تجاری و تجهیزات هوافضا می‌باشد. مصارف کاربردی خودرو شامل قلاب‌های پشتیبانی از پدال کلاچ و ترمز، محفظه‌های قفل ستون فرمان و محفظه‌های گیربکس دستی و در ماشین آلات صنعتی مانند ماشین آلات نساجی و چاپ. آلیاژهای منیزیم برای قطعاتی که با سرعت بالا کار می‌کنند و باید سبک وزن باشد استفاده می‌شود تا نیروهای لختی<sup>۱۲</sup> را به حداقل برساند.

جدول ۱: برخی از خواص منیزیم (۸).

Table 1: Some properties of magnesium (8).

هگزگونال	ساختار بلوری
۱۲	عدد اتمی (g/mol)
۲۴/۳۰۵۰	وزن اتمی
+۲	ظرفیت
۶۵۰	نقطه ذوب (°C)
$4/45 \times 10^{-8}$	مقاومت الکتریکی (m.Ω.cm <sup>2</sup> )

<sup>12</sup> Inertia force

در حالی که خواص زینتی منجر به بهبود زیبایی ظاهری می‌شوند، خواص عملکردی منجر به ایجاد یک سد فیزیکی محافظ در برابر خطرات محیطی مانند گاز خورنده و مواد شیمیایی، آسیب‌های مکانیکی و حرارتی و همچنین در معرض قرار گرفتن نور پراثری، می‌شود. به طور کلی به پوشش‌هایی که قادر اند به طور هم‌زمان چندین عملکرد از خود ارائه دهند در اصطلاح پوشش‌های چندعملکردی<sup>۱</sup> گفته می‌شود. یکی از عملکردهایی که از یک پوشش می‌توان انتظار داشت و اخیراً به لطف رواج ویروس کرونا مورد توجه قرار گرفت عملکرد ضد باکتریایی می‌باشد (۶).

با توجه به خاصیت ضدباکتری اکسیدروی که به لطف رفتار کاتالیزور نوری آن نمود پیدا می‌کند و کاربرد آلیاژهای منیزیم در مصارف بالینی توجه به این عملکرد امری دور از ذهن نمی‌باشد. از این رو در این مطالعه برآنیم تا عملکرد ضدخوردگی و ضدباکتری پوشش را به صورت توأمان مورد بررسی قرار دهیم.

### ۲- منیزیم و آلیاژهای آن

منیزیم خالص (۹۸/۸ Mg) درصد یا بالاتر) دارای چندین رده تجاری برای مصارف متالورژیکی و می‌باشد اما به ندرت برای کاربردهای ساختار مهندسی استفاده می‌شود. طبق سیستم ASTM الفبای انواع آلیاژهای منیزیم که بر اساس ترکیب شیمیایی تقسیم‌بندی شده‌اند به شرح زیر است:

- منیزیم- منگنز<sup>۱</sup>
- منیزیم- آلومینیم- منگنز<sup>۲</sup>
- منیزیم- آلومینیم- روی- منگنز<sup>۳</sup>
- منیزیم- زیرکونیم<sup>۴</sup>
- منیزیم- روی- زیرکونیم و عناصر قلیایی خاکی<sup>۵</sup>
- منیزیم - زیرکونیم و عناصر قلیایی خاکی<sup>۶</sup>
- منیزیم- نقره- زیرکونیم و عناصر قلیایی خاکی<sup>۷</sup>
- منیزیم- یتیروم- زیرکونیم و عناصر قلیایی خاکی<sup>۸</sup>
- منیزیم- روی- مس و منگنز<sup>۹</sup>
- منیزیم- آلومینیم- سیلیکون و منگنز<sup>۱۰</sup>
- منیزیم - آلومینیم- استرونیوم<sup>۱۱</sup>

<sup>1</sup> Magnesium-manganese (M)

<sup>2</sup> Magnesium-aluminum-manganese (AM)

<sup>3</sup> Magnesium-aluminum-zinc-manganese (AZ)

<sup>4</sup> Magnesium-zirconium (K)

<sup>5</sup> Magnesium-zinc-zirconium (ZK), with rare earth (ZE)

<sup>6</sup> Magnesium-rare earth metal-zirconium (EZ)

<sup>7</sup> Magnesium-silver-rare earth metal-zirconium (QE)

<sup>8</sup> Magnesium-yttrium rare earth metal-zirconium (WE)

<sup>9</sup> Magnesium-zinc-copper-manganese (ZC)

<sup>10</sup> Magnesium-aluminum-silicon-manganese (AS)

<sup>11</sup> Magnesium-aluminum-strontium (AJ)

مقاومت خوردگی ضعیف منیزیم از ۲ عامل مهم سرچشمه می‌گیرد:

- ۱- فیلم‌های اکسیدی تشکیل شده روی آن بی‌نقص و محافظ نیستند.
- ۲- خوردگی گالوانیک که می‌تواند در اثر حضور ناخالصی یا عنصر آلیاژی و یا فازهای ثانویه بسیار مخرب باشد.

انواع شایع خوردگی در این دسته از آلیاژها عبارتند: از خوردگی گالوانیک، خوردگی شیری، خوردگی بین دانه‌ای، خوردگی رشته‌ای، خوردگی حفره‌ای، خوردگی تنش و خوردگی خستگی. شایع‌ترین و اصلی‌ترین خوردگی، خوردگی گالوانیک و همچنین خوردگی حفره‌ای می‌باشد که هر دو این خوردگی‌ها به طور مستقیم به حضور ناخالصی‌ها و فازهای ثانویه مربوط می‌شوند (۱۰).

#### ۵- اکسیدشدن پلاسما الکتروشیمیایی

برخی از راهکارهای بهبود سطح برای محافظت از منیزیم و آلیاژهای آن وجود دارد. این راهکارها شامل آبکاری تبدیل شیمیایی، رسوب الکتریکی، آنودایز، رسوب در فاز گاز، پوشش‌های آلی و روش سل-ژل است (۱۱). یک روش محبوب برای بهبود سطحی منیزیم و آلیاژهای آن، اکسیدشدن الکترولیت پلاسما است که به‌عنوان اکسیدشدن میکرو قوس، اکسیدشدن میکرو پلاسما و رسوب جرقه آندی شناخته می‌شود. PEO که از فرآیند سنتی آندایزینگ سرچشمه می‌گیرد، یک راهکار نسبتاً ارزان و سازگار با محیط‌زیست است. این یک فرآیند با ولتاژ بالا است که به طور گسترده برای بهبود سطح منیزیم و آلیاژهای آن استفاده می‌شود. در این فرآیند، تخلیه پلاسما رخ می‌دهد که منجر به هم‌جوشی جزئی یک فیلم اکسید و در نتیجه تشکیل یک پوشش اکسیدی بسیار چسبنده بر روی بستر می‌شود. پوشش‌های تولید شده دارای مقاومت بسیار خوب در برابر سایش و خوردگی و همچنین خواص الکتریکی مناسب و پایداری حرارتی بالا هستند. مطالعات زیادی در مورد پوشش‌های PEO روی منیزیم انجام شده است (۱۲).

ویژگی‌های ریزساختاری پوشش‌های PEO به شرایط عملیاتی بستگی دارد و ضخامت پوشش ممکن است بین ۵ تا ۲۰۰ میکرومتر متغیر باشد. به طور کلی، فصل مشترک پوشش به شکل زیگزاگی است که باعث می‌شود پوشش در زیرلایه یکپارچه به نظر برسد. فرآیند PEO شامل یک روش تخلیه پلاسما در اطراف یک فلز غوطه ور در یک الکترولیت دوست‌دار محیط‌زیست است. روش‌های تخلیه به طور قابل توجهی بر ساختار پوشش‌ها و در نتیجه خواص فیزیکی و مکانیکی آنها اثر می‌گذارد (۱۳).

#### ۶- سازوکار پوشش‌دهی

سه فرآیند به طور هم‌زمان در فرآیند PEO رخ می‌دهد. اینها شامل

به عنوان مثال در تجهیزات انتقال مواد شامل تخته‌های اسکله، بیل‌های غلات و نوار نقاله‌های جاذبه استفاده می‌شود. مصارف کاربردی تجاری شامل ابزارهای دستی، چمدان، محفظه کامپیوتر، و نردبان نیز در این دسته اند. آلیاژهای منیزیم برای کاربردهای هوافضا ارزشمند هستند زیرا آنها سبک هستند و استحکام خوب و سفتی هم در دمای اتاق و هم در دمای بالا از خود نشان می‌دهند (۹)

آذرافشانی: از اولین کاربردهای منیزیم در اجزای پودر آتش‌بازی، شراره‌ها و سایر وسایل آتش‌زا می‌باشد که نور سفید چشمگیری ایجاد می‌کند. سیم منیزیم ریز هم برای لامپ‌های روشنایی عکاسی استفاده می‌شد. هنوز هم از منیزیم در آتش‌زنه‌های کیف‌های نجات استفاده می‌شود (۹).

متالورژی: منیزیم به عنوان یک عنصر آلیاژی در آلیاژهای غیرآهنی چون آلومینیم، روی و سرب استفاده می‌شود. این عنصر به عنوان رابنده اکسیژن از آلیاژهای نیکل و مس و گوگردزدا در آهن و فولاد استفاده می‌شود. چقرمگی و انعطاف‌پذیری را در چدن با ساخت ذرات گرافیت گره‌دار را بهبود می‌بخشد. در کنار وزنی که دارد این امر بزرگ‌ترین استفاده از منیزیم است (۹)

کاربردهای الکتروشیمیایی: منیزیم در سری فلزات الکتروموتیو در آب نمک بالاترین می‌باشد. این امر آنرا به یک گزینه مناسب به عنوان آند فدا شونده برای حفاظت کاتدی تبدیل می‌کند. از کاربردهای مفید و سازنده این سازوکار در باتری‌ها استفاده می‌شود (۹)

کاربردهای بالینی: از آلیاژهای منیزیم در ابزار دستی بالینی که در آن‌ها وزن سبک امر سودمندی محسوب می‌شود استفاده می‌شود. در صندلی‌های چرخ‌داری که در فعالیت‌های ورزشی استفاده می‌شوند (که هر انس حیاتی است) نیز کاربرد دارند (۹)

به علت زیست‌سازگاری و زیست‌جذب منیزیم، آلیاژهای این عنصر که با سایر فلزات زیست‌سازگار (مانند کلسیم) ترکیب شده در ابزارهای ارتوپدی و استن‌های کاردیوواسکولار برای تثبیت استخوان‌های درونی استفاده می‌شود (۹).

طبعاً در موارد بالینی وجود خواص ضدباکتری می‌تواند امر مهمی محسوب شود. در کنار این کاربردها یکی از مصارف مهمی که می‌تواند برای خواص ضدباکتری ذکر کرد در تصفیه آب می‌باشد که جلوتر بیان می‌شود این کاربرد بیشتر از سایرین می‌تواند از ویژگی‌های کاتالیزور نوری بهره‌بردار.

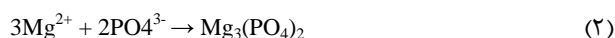
#### ۴- مروری بر رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیم

با توجه به جایگاه منیزیم در سری الکتروموتیو فلزات، این فلز را می‌توان یک فلز فعال دانست بنابراین از لحاظ مقاومت خوردگی قابل اتکا نمی‌باشد. همین امر از مهم‌ترین محدودیت‌های این فلز برای استفاده گسترده در کاربردهای مهندسی می‌باشد. بنابراین بهبود این نقطه ضعف همواره یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در این زمینه می‌باشد (۱۰).

می‌گیرد. بنابراین، واکنش انحلال منیزیم تحت یک میدان الکتریکی قوی که یون منیزیم تولید می‌کند (واکنش ۱)، رخ می‌دهد.



واکنش ۲ در الکترولیت محتوی فسفات رخ می‌دهد:



همچنین اکسید منیزیم طی واکنش (۴) تولید می‌شود (۱۵):

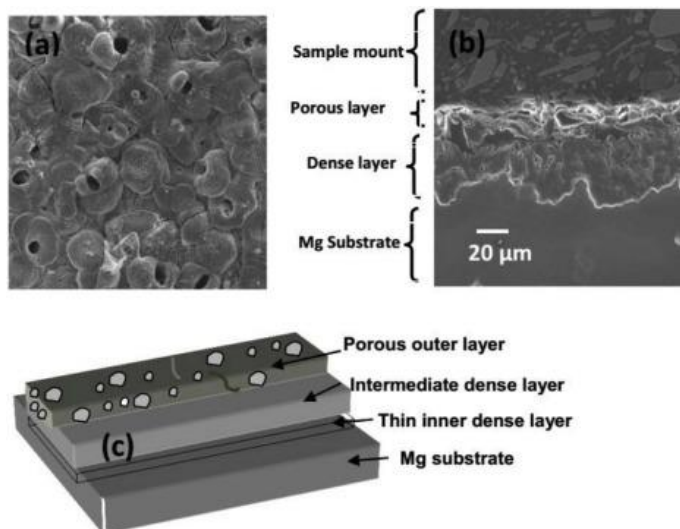


انحلال فلز و رشد لایه مانع در ابتدای عملیات PEO روی بسترهای منیزیم یا آلیاژهای آن اتفاق می‌افتد. ممکن است در شکل درک شود که ولتاژ به صورت خطی با افزایش زمان در مرحله اول افزایش می‌یابد. در این مرحله جرقه‌های محسوسی روی سطح فلز دیده نمی‌شود و لایه ای نازک، شفاف و روپین تشکیل می‌شود. علاوه بر این، مولکول‌های اکسیژن حاصل از اکسیدشدن آب همراه با آنیون‌های هیدروکسید به طور یکنواخت روی سطح فلز جذب می‌شوند. سطح آند با یک فیلم دی الکتریک نازک محصور می‌شود. میدان الکتریکی قوی نیروی محرکه مورد نیاز برای حرکت کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در الکترولیت را در سراسر لایه مانع ارائه می‌کند.

واکنش‌های الکتروشیمیایی و پلازما شیمیایی و همچنین انتشار حرارتی اکسیژن است. اعتقاد بر این است که پوشش‌های PEO روی بسترهای منیزیمی دارای ساختار سه لایه هستند (شکل ۲). سطح پوشش‌های PEO به طور کلی شامل ساختارهای پنکیک‌گونه با یک مسیل تخلیه در مرکز هر پنکیک است. مواد مذاب از طریق کانال‌های تخلیه نفوذ می‌کنند و در حالی که در معرض الکترولیت سرد قرار می‌گیرند خاموش می‌شوند. در نتیجه، مرزهای مشخصی ایجاد می‌شود که پنکیک را از هم جدا می‌کند. حفره‌های نسبتاً بزرگ در مرکز هر پنکیک نشان دهنده تخلیه شدید است که ممکن است به اعماق پوشش‌ها نیز نفوذ کند. اندازه منافذ تابعی از چگالی تخلیه و همچنین زمان فرآیند است. گزارش شده است که قطر منافذ در آلیاژهای منیزیم معمولاً بین ۰/۵ و ۵۰ میکرومتر است (۱۴).

مسیل‌های تخلیه توسط مواد مذاب و ریز ترک‌های موضعی احاطه شده اند. ایجاد ترک‌های ریز ممکن است به دلیل خاموش شدن مواد مذاب در هنگام قرار گرفتن در معرض الکترولیت سرد باشد. تخلیه‌های شدید دارای انرژی ورودی بالایی هستند که باعث همجوشی<sup>۲</sup> بخش‌های قابل توجهی از فیلم اکسید و بستر می‌شود. در نهایت، مواد مذاب به سمت سطح جریان می‌یابند و در حین رسیدن به الکترولیت سرد، ذرات سرامیکی بزرگی را تشکیل می‌دهند. اکسیدهای مذاب در اطراف منافذ این واقعیت را نشان می‌دهد که دمای لحظه‌ای در داخل حفره‌های کوچک ممکن است به چندین هزار درجه برسد (۲۳۰۰ تا ۳۰۰۰ کلوین) (۱۵).

ماهیت هر فازی که در فرآیند PEO تشکیل می‌شود به بستر و نوع الکترولیت و گونه‌های موجود در الکترولیت بستگی دارد. در فرآیندهای PEO، بستر منیزیم به عنوان آند در الکترولیت قرار



شکل ۲: لایه‌های مختلف پوشش (a) سطح پوشش PEO، (b) سطح مقطع و (c) لایه‌های مختلف پوشش PEO (۱۴).

Figure 2: a) Coating surface PEO b) Cross section c) Different layers of PEO coating (14).

<sup>1</sup> Multifunction

<sup>2</sup> Fusion

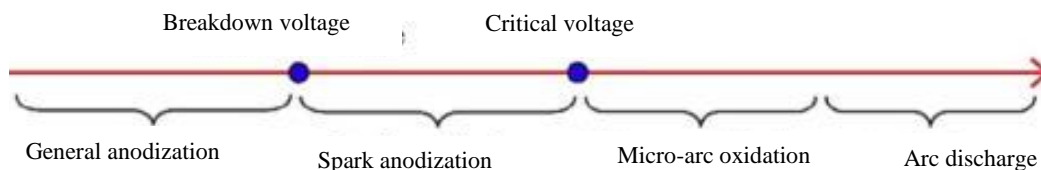
ممکن است به سه مرحله تقسیم شود. اما، زمانی که پدیده‌هایی را در نظر می‌گیریم که در فصل مشترک الکتروود/ الکترولیت رخ می‌دهند، ممکن است چهار مرحله بیان شود. این مراحل شامل آنودایز معمولی، آنودایز با جرقه، اکسیدشدن میکرو جرقه و اکسیدشدن قوس است. ارتباط این مراحل با نمودار ولتاژ-زمان در فرآیند PEO در شکل ۳ و ۴ ارائه شده است (۱۷).

**۷- ترکیب محلول پوشش‌دهی**

**۷-۱- سدیم هگزامتافسفات**

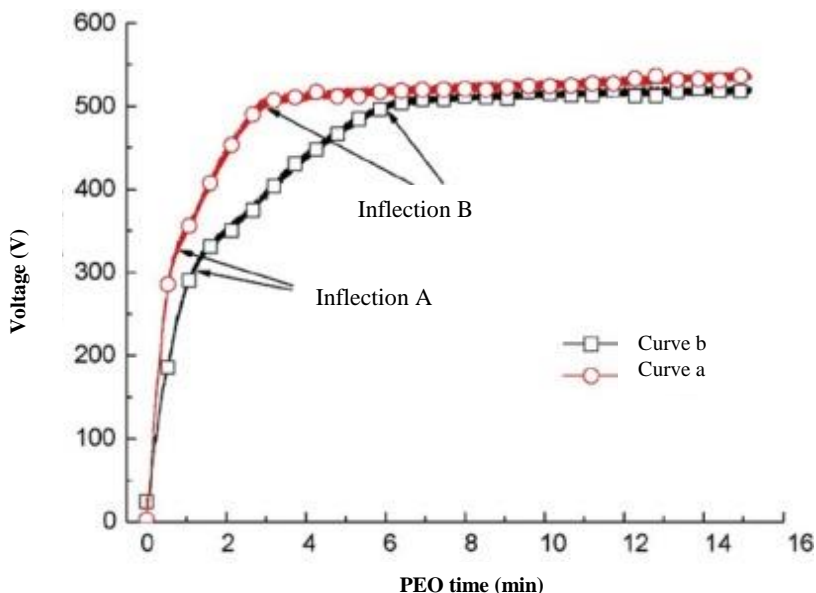
سدیم هگزامتافسفات یک فسفات تمیز و غیرسمی است که به طور گسترده در صنایع غذایی و صنایع شیمیایی استفاده می‌شود. این ماده به صورت گسترده در صنایع معدن به ویژه در فرآیندهای فلوتاسیون استفاده می‌شود. از آن بیشتر برای پراکنده سازی و کاهش مواد معدنی استفاده می‌شود.

این حرکت ضخامت پوشش را تا ۰.۶ نانومتر افزایش می‌دهد. این مرحله در واقع نمایانگر یک فرآیند آنودایزینگ معمولی است. در مرحله دوم، ولتاژ سلول‌های الکتروشیمیایی همچنان به صورت خطی افزایش می‌یابد. با این حال، شیب کمتر می‌شود. در اینجا ممکن است جرقه‌های کوچکی در سراسر سطح فلز مشاهده شود. در مرحله سوم، یک حالت جرقه یکنواخت ایجاد می‌شود و پتانسیل سلول به مقدار تقریباً ثابتی می‌رسد. جرقه‌های سفید با جرقه‌های نارنجی جایگزین می‌شوند که ممکن است در مکان‌های خاصی دیده شوند. این جرقه‌ها به آرامی در سراسر سطح فلز حرکت می‌کنند. اندازه و چگالی جرقه‌ها به تدریج کاهش می‌یابد. اولین نقطه عطف در منحنی ولتاژ با ولتاژ شکستی مرتبط است که پس از پدیده جرقه اولیه رخ می‌دهد. ولتاژ شکست به شدت به غلظت و هدایت الکترولیت بستگی دارد. دومین نقطه عطف که پس از آن پدیده‌های سطح فلز به طور چشمگیری تغییر می‌کند، ولتاژ بحرانی نامیده می‌شود. در این مرحله ولتاژ سلول به مقدار تقریباً ثابتی می‌رسد و جرقه حالت پایدار نیز روی سطح فلز صورت می‌گیرد. با توجه به نمودار ولتاژ-زمان، فرآیند PEO



شکل ۳: رابطه بین پاسخ ولتاژ- زمان PEO و چهار مرحله اکسیدشدن (۱۷).

Figure 3: Relationship between voltage-time response of PEO and four oxidation stages (17)



شکل ۴: پاسخ‌های ولتاژ-زمان برای فرآیند PEO آلیاژهای منیزیم در محلول حاوی  $Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$  ۶ g/L،  $KF \cdot 2H_2O$  ۴ g/L، KOH ۲ g/L در (b و a) ترتیب ۱۰۰ و ۵۰ mA/cm<sup>2</sup> به مدت ۱۵ دقیقه (۱۷).

Figure 4: Voltage-time responses for the PEO process of magnesium alloys in a solution containing  $Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$  6 g/L,  $KF \cdot 2H_2O$  4 g/L, KOH 2 g/L at 100 and 50 mA/cm<sup>2</sup> (a and b), respectively, for 15 minutes (17).

مواد مبتنی بر ZnO می‌توانند کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف از جمله ضدباکتری، ضدقارچ، ضدسوپ، ضدپیری، ضدخوردگی، پوشش‌های سطحی (رنگ‌ها)، عوامل مسدودکننده پرتو فرابنفش، فیلترهای خورشیدی، ترانزیستور، دستگاه‌های صوتی، الکترونیک نوری، هواپیما داشته باشند. نانو پوشش‌ها، رنگ‌های غنی از روی و غیره داشته باشند. اکسید روی نقش ضدخوردگی قابل‌قبولی دارد، به دلیل تمایل به واکنش با اسیدها، بالاترین میزان همگام سازی pH در نقص فیلم پوشش، قابلیت طراحی صابون‌های بازدارنده روی با چسب‌های واکنشی و رفتار ضد خوردگی پلاریزه کردن نواحی کاتدی و غیره می‌تواند داشته باشد. این موارد باعث می‌شود که اکسید روی ماده امیدوارکننده‌ای برای عملکرد بهتر پوشش باشد (۲۳). نانو اکسیدهای فلزی نقشی کلیدی در شیمی، فیزیک و فناوری زیست مهندسی دارند. اکسیدروی یک نیمه‌هادی شناخته شده است که به علت خواص مطلوبی که دارد جایگاه کارآمد و پرمصرفی در بین نانو اکسیدهای فلزی کسب کرده است. از جمله:

کاربرد در کشاورزی: روی عنصری ضروری برای گیاهان است. به عنوان یک یون دو ظرفیتی از طریق ریشه آنها جذب می‌شود. در تمام آنزیم‌ها به عنوان جزء فلزی آنها یا به عنوان عامل کمکی وجود دارد. نانوذرات اکسیدروی خطر سمیت کمی برای محصولات زراعی دارند و می‌توان از آنها به عنوان منبع ریز مغذی روی استفاده کرد. علاقه روزافزونی به استفاده از نانوذرات اکسید روی در کشاورزی وجود دارد. آنها همچنین باعث افزایش رشد و عملکرد گیاهان، تولید زیست توده، مقاومت در برابر تنش خشکی، افزایش زنده‌مانی گرده و افزایش سرعت انتقال در ریشه و اندام هوایی می‌شوند. از آنها می‌توان به عنوان کود، حشره‌کش، آفت کش و قارچ کش استفاده کرد (۲۴).

ضدعفونی آب: روش‌های مختلفی مانند کلرزی، ازن‌زنی و تصفیه UV<sup>۶</sup> برای از بین بردن بیماری‌زاهای<sup>۷</sup> آب استفاده می‌شود، اما این روش‌ها محدودیت‌هایی دارند. برخی از بیماری‌زاهای بسیار مقاوم در آب با کلرزی از بین نمی‌روند. این روش همچنین تمایل به تشکیل محصولات جانبی سرطان‌زا دارد. روش دیگر، یعنی ازن‌زنی چندان مقرون به صرفه نیست، در حالی که تصفیه با UV حفاظت کوتاه مدت را فراهم می‌کند. نانوذرات اکسید روی می‌توانند برای تصفیه آب استفاده شوند زیرا گونه‌های اکسیژن را از سطح خود آزاد می‌کنند که با آسیب رساندن به DNA، غشای سلولی و پروتئین‌های سلولی منجر به مرگ ریزاندام‌های بیماری‌زها می‌شود (۲۴).

کاربردهای زیست پزشکی: از آنجایی که نانوذرات اکسید روی، گونه‌های اکسیژن فعال تولید می‌کنند و آپوپتوز<sup>۸</sup> با واسطه میتوکندری<sup>۱</sup> یا توقف چرخه سلولی را القا می‌کنند، این نانوذرات در

به علاوه از آن می‌توان برای کاهش کلسیت‌ها استفاده کرد (۱۸). به منظور خاصیت پراکنده‌سازی که دارد گزینه مناسبی برای استفاده در الکترولیت به هنگام استفاده از نانوذره می‌باشد، چرا که تجمع این ذرات در کنار هم و خارج شدن آنها از ابعاد نانو همواره یک چالش محسوب می‌شود.

## ۷-۲- نانو ذرات اکسید روی

اکسید روی اخیراً به علت قیمت مناسب، غیرسمی بودن و فعالیت ضدباکتری توجه‌ها را به خود جلب کرده است. این اکسید یک ماده ایمن شناخته شده است (۱۹).

اکسید روی در اشکال مختلفی وجود دارد که شامل: نانومیل<sup>۱</sup>، نانوصفحه<sup>۲</sup> و نانولوله<sup>۳</sup> می‌شود و از روش‌های متفاوتی مانند روش ریزموج<sup>۴</sup> حرارتی، روش الکتروشیمیایی و فرآیندهای سل-ژل آماده می‌شود. همه این روش‌ها برای ساخت نانوذرات اکسیدروی استفاده می‌شود. تجزیه شیمی- حرارتی کامپلکس‌های روی در سال‌های اخیر توجه‌های زیادی به خود جلب کرده است. این فرآیند تولید اکسید روی یک روش سراسر است، عاری از حلال آلاینده و موثر است. آرزان (اقتصادی) است و از حلال سمی (آلودگی) استفاده نمی‌کند و عاری از سرفکتانت<sup>۵</sup> بوده و بسیار سریعتر است، در حالی که شرایط فرآیند، اندازه ذرات و خلوص را می‌توان به راحتی کنترل کرد (۲۰).

مواد در مقیاس نانو توجه چشمگیری در زمینه تحقیقات کاربردی را جذب کرده‌اند، زیرا وقتی اندازه ذرات به محدوده نانومتری می‌رسد، خواص مواد به طور چشمگیری تغییر می‌کند. مواد در اندازه نانو دارای شکاف باند وسیع‌تری نسبت به سایر مواد هستند. بنابراین، تنظیم خواص نوری و الکتریکی آنها برای ایجاد ماده‌ای جهت استفاده در کاربردها و دستگاه‌های فوق جدید مقدور است (۲۱).

ZnO (اکسید روی) یک ماده نیمه‌هادی برجسته از نوع n که دارای انرژی گاف نواری نسبتاً بزرگ  $3.37 \text{ eV}$  و انرژی تهیج بزرگ ( $6.0 \text{ meV}$ ) در دمای اتاق است.

پودرهای اکسید روی در تولید رنگ، سرامیک، وریستور، کاتالیزور، حسگر گاز، رنگدانه و غیره کاربردهای مهمی دارند. اندازه ذرات اکسید روی در این پودرها یک عامل برجسته برای کاربردهای خاص است (۲۲).

نانوذرات اکسید روی به دلیل داشتن ساختار فیزیکی و شیمیایی یکتا، می‌توانند به عنوان یک ماده چند منظوره در نظر گرفته شوند.

<sup>1</sup> Nanorad

<sup>2</sup> Nanoplate

<sup>3</sup> Nanotube

<sup>4</sup> Microwave

<sup>5</sup> Surfactant

<sup>6</sup> Ultra Violent

<sup>7</sup> Pathogen

<sup>8</sup> Apoptosis



می‌دهند و رادیکال‌های واکنشی تولید می‌کنند (۲۵).

### ۹- سازوکارهای رفتار ضدباکتریایی نانوذرات

#### اکسیدروی

##### ۹-۱- تشکیل یون $Zn^{2+}$

یون‌های  $Zn^{2+}$  نقش مهمی در تشکیل سیگنال‌های یونی بین کاتالیزور و پروتئین، در داخل سلول‌های مختلف و اندام‌های میان‌یاخته<sup>۱</sup> دارد. همچنین اعتقاد بر این است که این یون‌ها در ممانعت از حمل نقل فعال، سوخت و ساز<sup>۲</sup> اسیدهای آمینه و اختلال آنزیمی نقش دارند.

##### ۹-۲- تولید گونه‌های فعال اکسیژن

نه تنها در نانوذرات اکسید روی بلکه در اکثر نانو ذرات اکسیدهای فلزی مهندسی شده،  $ROS^{\dagger}$  ایجاد شده با نور می‌تواند تولید شود. این سازوکار هم برای باکتری‌های دارای بار منفی و هم بار مثبت کارکرد دارد (۲۶).

<sup>1</sup> Mitochondrie

<sup>۲</sup> Cytoplasm: میان‌یاخته یا سیتوپلاسم عبارت است از تمام محتویات داخل سلول به جز هسته آن

<sup>3</sup> Metabolism

<sup>4</sup> Reactive Oxygen Species

درمان انواع سرطان‌ها مانند سرطان روده بزرگ، سرطان ریه، سرطان تخمدان، سرطان دهانه رحم استفاده می‌شوند (۲۴).

تحویل دارو: نانوذرات اکسید روی می‌توانند بسیاری از خواص مهم داروهای آزاد مانند پایداری در شرایط آزمایشگاهی، حلالیت و توزیع زیستی آنها را افزایش دهند (۲۴).

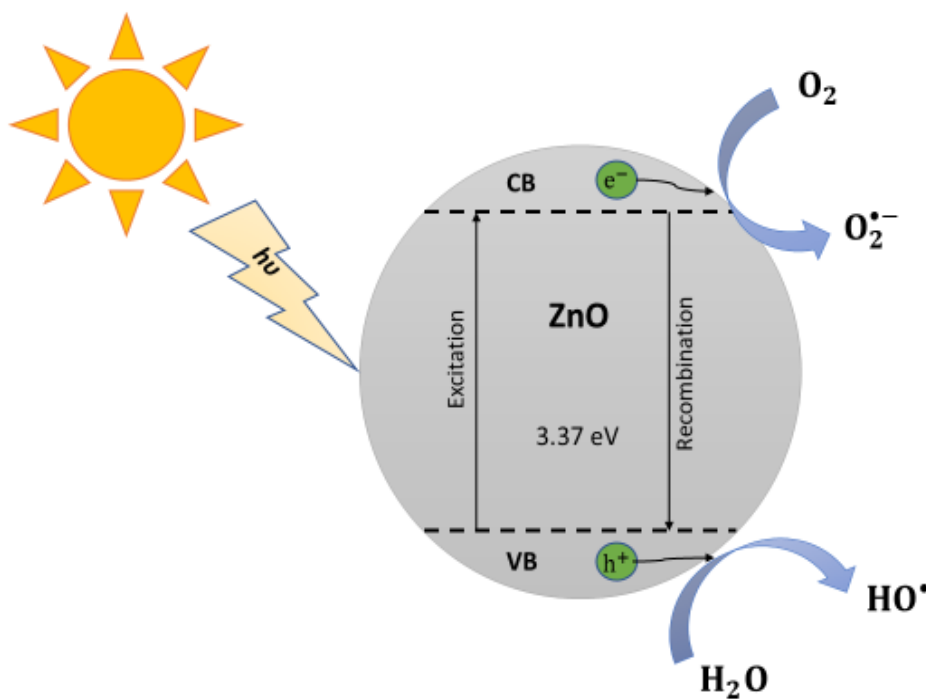
صنعت لاستیک: نانوذرات اکسید روی چقرمگی، شدت و خواص ضد پیری لاستیک را بهبود می‌بخشد. افزودن نانوذرات روی در ترکیبات لاستیکی آن را ضدسایش می‌کند (۲۴).

ساخت حسگرهای زیستی: نانوذرات اکسید روی به دلیل داشتن خاصیت نیمه‌هادی خوب و داشتن نقطه ایزوالکتریک بالا، می‌توانند در ساخت حسگرهای زیستی استفاده شوند (۲۴).

دستگاه‌های فوتونیک: به دلیل پایداری بالای نور، طیف وسیعی از جذب تابش و ضرایب جفت الکتروشیمیایی بزرگ، نانوذرات اکسید روی در دستگاه‌های نوری استفاده می‌شود (۲۴).

### ۸- رفتار کاتالیزوری نوری نانوذرات اکسیدروی

یکی از سازوکارهای ضدباکتری اکسیدروی به دلیل طبیعت نیمه‌هادی آن است که امکان رفتار کاتالیزوری نوری را فراهم می‌کند. مطابق شکل ۵ نور فرودی الکترون‌های لایه ظرفیت را تحریک کرده و برانگیختگی آنها را به نوار رسانایی ارتقا می‌دهد. جفت الکترون-حفره در سطح از هم جدا می‌شوند، جایی که با محیط اطراف واکنش



شکل ۵: طرح واژه رفتار فوتوکاتالیستی اکسیدروی (۲۵)

Figure 5: Scheme of photocatalytic behavior of zinc oxide (25).

سیتوپلاسمی و پری‌پلاسم<sup>۱</sup> نفوذ کرده و از سوخت‌وساز ممانعت کرده و سبب اختلالات غشایی شوند (۲۶).

### ۱۰- تاثیر ریخت‌شناسی نانوذرات بر فعالیت ضدباکتری

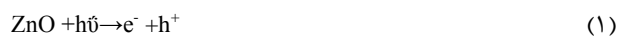
به خوبی می‌دانیم که مواد در ابعاد نانو و یا ساختارهای منحصر به فرد دارای سطح ویژه بالایی هستند. مساحت سطح ویژه به شدت به اندازه ذرات وابسته است و با کاهش اندازه ذره افزایش می‌یابد. (۲۶). شکل ۷ ساختارهای شناخته شده از نانوذرات اکسید روی را نشان می‌دهد که عملکرد هر یک از این‌ها را بررسی خواهیم کرد. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، انکوباسیون<sup>۲</sup> هم‌زمان سلول‌های باکتری<sup>۳</sup> E. coli با نانو ذرات و میکرو ذرات اکسید روی به مدت ۲ ساعت برای تأثیرگذاری بر زنده ماندن باکتری کافی بود. در همه موارد، تعداد سلول‌های باکتری کاهش یافت. علاوه بر این، سیگنال‌های قرمز، نشان دهنده سلول‌های مرده ظاهر شد. شمارش هر دو سیگنال، جمع آوری شده از تصاویر که به طور تصادفی انتخاب شده برای همه نمونه‌ها، به ما اجازه می‌دهد تا درصد سلول‌های زنده و مرده را تعیین کنیم.

<sup>1</sup> Periplasm

<sup>2</sup> Incubation

<sup>3</sup> Escherichia Coli

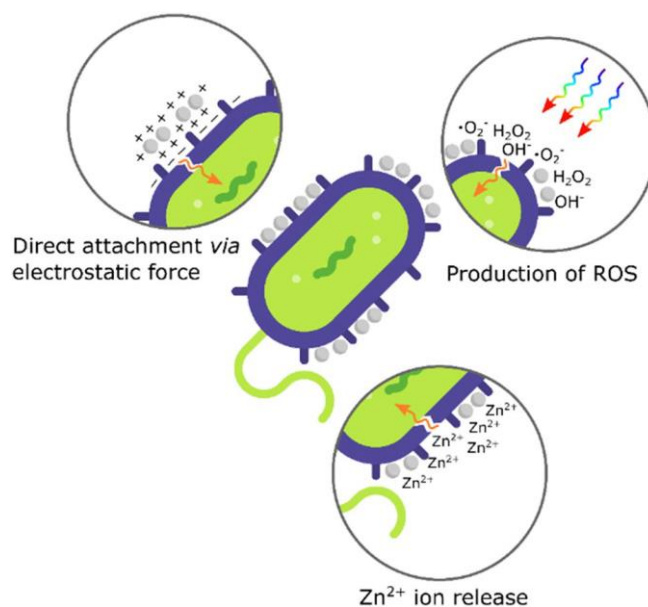
این گونه‌ها به واسطه سلسله واکنش‌های ۵-۱،



منجر به ایجاد  $\text{H}_2\text{O}_2$  در واکنش ۵ می‌شود که می‌تواند با نفوذ به درون سلول باعث اختلال در عملکرد DNA و پروتئین‌های سلولی و مرگ مولکولی شود (۲۶).

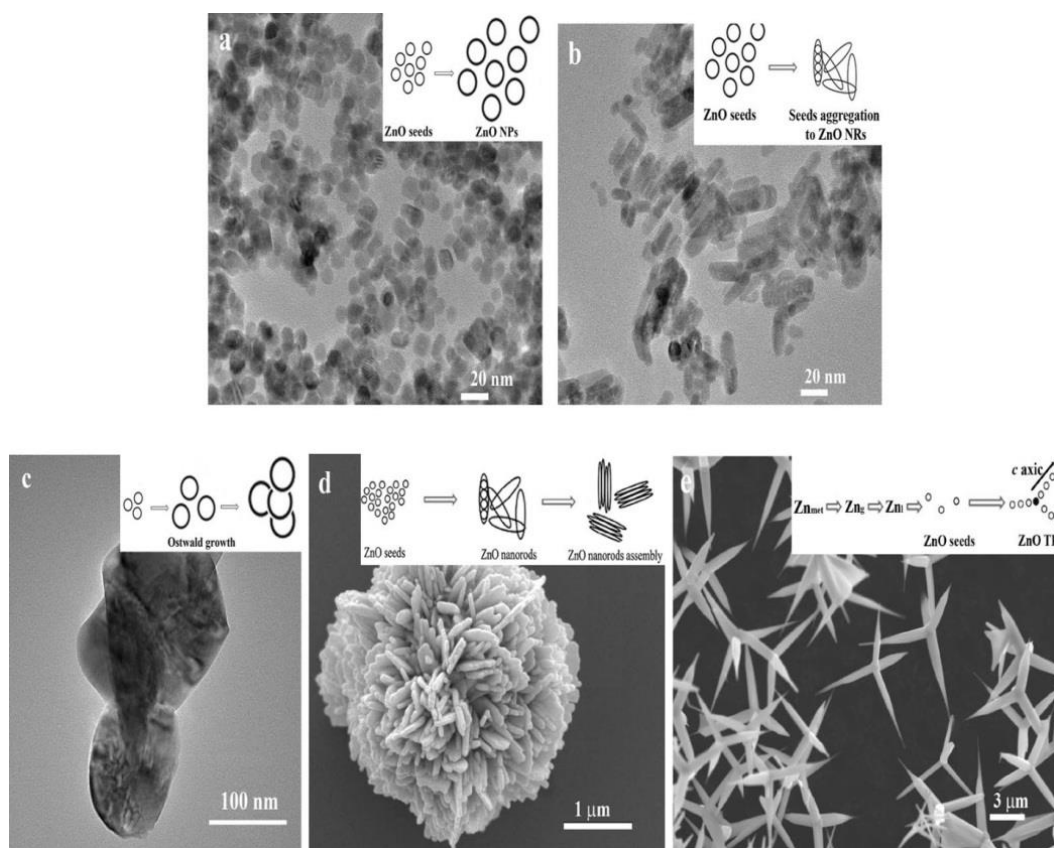
### ۹-۳- اتصال مستقیم نانوذرات اکسید روی و سلول باکتری از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیکی

فرآیند بالقوه دیگری برای توضیح فعالیت ضدباکتری اکسید روی همان برهم‌کنش مستقیم بین نانوذرات اکسید روی و غشاء باکتری‌ها از طریق نیروی الکترواستاتیک است. بارهای مخالف مطابق شکل ۶ می‌توانند سبب القای یک نیروی الکترواستاتیک قوی شود، که یک پیوند فیزیکی برای اکسید روی برای محاصره سلول باکتری ایجاد می‌کند. در نتیجه، سلول آسیب دیده و کل باکتری از طریق آپوپتوز می‌میرد. این ذرات به آرامی می‌توانند از طریق حفرات به مکان‌های

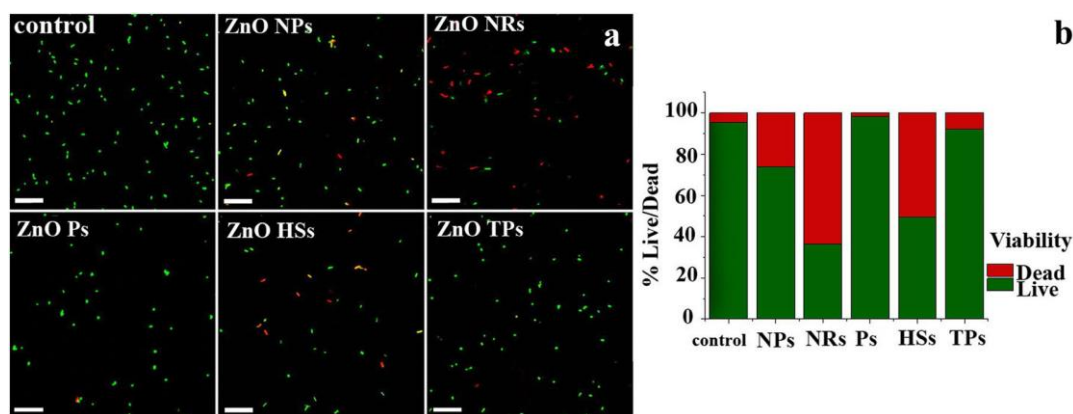


شکل ۶: طرح واره‌ای از فرآیندهای تعریف شده حول فعالیت ضدباکتریایی اکسید روی (۲۶).

Figure 6: Schematic of the processes defined around the antibacterial activity of zinc oxide (26).



شکل ۷: تصاویر SEM و TEM نانو و میکروذرات اکسیدروی: (a) نانوذرات، (b) نانومیله، (c) ذرات، (d) ساختار هایپراکیکال<sup>۱</sup>، (e) چهارپایا<sup>۲</sup> (۲۸).  
Figure 7: SEM and TEM images of zinc oxide nano and microparticles: (a) nanoparticles, (b) nanorods, (c) particles, (d) hierarchical structure (e) quadrupeds (28).



شکل ۸: سنجش زنده‌مانی باکتری: (a) تصاویر CLMS<sup>۳</sup> از باکتری E. coli پس از ۲ ساعت انکوباسیون با نانوذرات و میکروذرات اکسید روی و در ریخت‌های مجزا در غلظت ۵۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر. نوار مقیاس: ۲۰ میکرومتر (b) درصد نسبی سلول‌های زنده و مرده در نمونه‌ای که در معرض محلول‌های اکسید روی و نمونه شاهد به صورت کمی که از پنج تصویر میکروسکوپی به‌طور تصادفی انتخاب شده است (۲۸).

Figure 8: Bacterial viability measurement: a) CLMS<sup>3</sup> images of E. coli bacteria after 2 hours of incubation with zinc oxide nanoparticles and microparticles in separate forms at a concentration of 500 μg/ml. Scale bar: 20 μm  
b) The relative percentage of live and dead cells in the sample exposed to zinc oxide solutions and the control sample in a quantitative form that is randomly selected from five microscopic images (29).

<sup>1</sup> Hierarchical

<sup>2</sup> Tetrapode

<sup>3</sup> Confocal Laser Scanning microscopy

ضدباکتری و همچنین افزایش سطح موثر در این ابعاد کاملاً قابل توجیه و معقول است.

## ۱۱- سازوکار عملکرد ضدخوردگی نانوذرات اکسیدروی

سیکدر<sup>۳</sup> و همکارانش (۳۶) دریافتند که ادغام نانوذرات ZnO در الکترولیت باعث کاهش ضخامت پوشش، زبری سطح و تخلخل پوشش‌ها به دلیل ضعیف شدن قوس‌های تخلیه میکرو و انسداد منافذ توسط نانوذرات ZnO شد. علاوه بر این، وجود نانوذرات اکسید روی در ساختار پوشش، چگالی را افزایش داد که در نتیجه مقاومت پوشش افزایش یافت. همچنین مشاهده شد نمونه‌ای که یک لایه کامل از  $Ca_3(PO_4)_2$  روی کل پوشش ارائه می‌کند حاوی منافذ کمتری است. تولید این لایه کمترین اتلاف جرم نمونه و همچنین تولید گاز هیدروژن را ایجاد کرد. این ویژگی نشان‌دهنده افزایش فعالیت زیستی پوشش نسبت به سایر پوشش‌ها است (۳۶).

همانطور که در شکل ۱۰ دیده می‌شود حضور نانوذرات اکسیدروی (بطور کلی هرگونه ماده سرامیکی که در الکترولیت وجود داشته باشد) سبب ایجاد یک ساختار چگال‌تر که دارای تخلخل کمتری است می‌شود.

بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که نانومیله و ساختار هایپراکیکال با تعداد سلول‌های مرده بالای ۵۰ درصد بیشترین تأثیر را در مورد باکتری E. coli داشتند. همانطور که پس از اندازه‌گیری‌های چگالی نوری مشخص شد، که کمترین اثربخشی را ذرات و چهارپایه‌های اکسیدروی دارند.

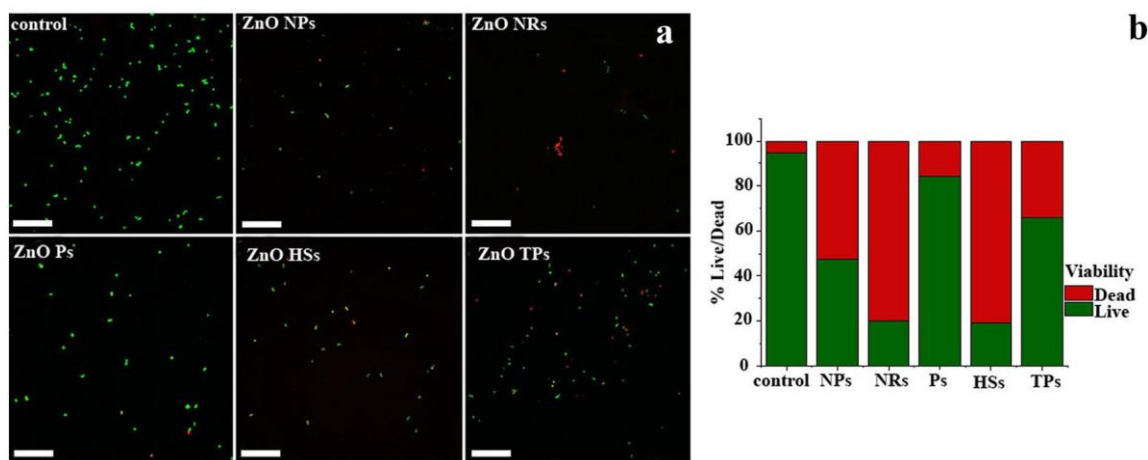
برای سویه<sup>۱</sup> S. Aureus (شکل ۹) مواد اکسید روی اثر ضدباکتری قوی‌تری نسبت به E. coli از خود نشان دادند. تعداد سلول‌های باکتری به طور قابل توجهی در مقایسه با شاهد آغشته نشده به اکسیدروی کاهش یافت. علاوه بر این، پس از آغشته شدن نانوذرات اکسید روی، در باکتری‌های قبلی تعداد سلول‌های مرده به سلول‌های زنده حدود ۵۰:۵۰ بود، در حالی که برای نانومیله، درصد سلول‌های زنده به حدود ۲۰ درصد کاهش یافت. همچنین، چهارپایه‌های اکسیدروی زنده ماندن سلول‌ها را کاهش داد، اما در این مورد به نظر می‌رسد تعداد کلی سلول‌های زنده بیشتر باشد. همان‌طور که در مورد E. coli، ذرات اکسیدروی ضعیف‌ترین فعالیت ضدباکتری را نشان می‌دهند، نتایج به دست آمده برای تجزیه و تحلیل زیست‌پذیری با اندازه‌گیری‌های چگالی نوری سازگار و قابل مقایسه بود. همان‌طور که قبلاً ذکر شد اثر ضدباکتری می‌تواند مربوط به نسبت سطح به حجم ویژه مواد اکسید روی باشد که با اعظم<sup>۲</sup> و همکارانش (۳۰) مطابقت دارد. این امر نشان داد که اندازه کوچک‌تر نانوذرات اکسید روی فعالیت ضدباکتری بیشتری نسبت به ذرات در مقیاس میکرو از خود بروز می‌دهد (۲۹).

این نتیجه که عملکرد ضدباکتری ذرات اکسیدروی در ابعاد نانو نسبت به میکرو به مراتب بهتر است با توجه به سازوکارهای عملکرد

<sup>1</sup> Staphylococcus Aureus

<sup>2</sup> Azam

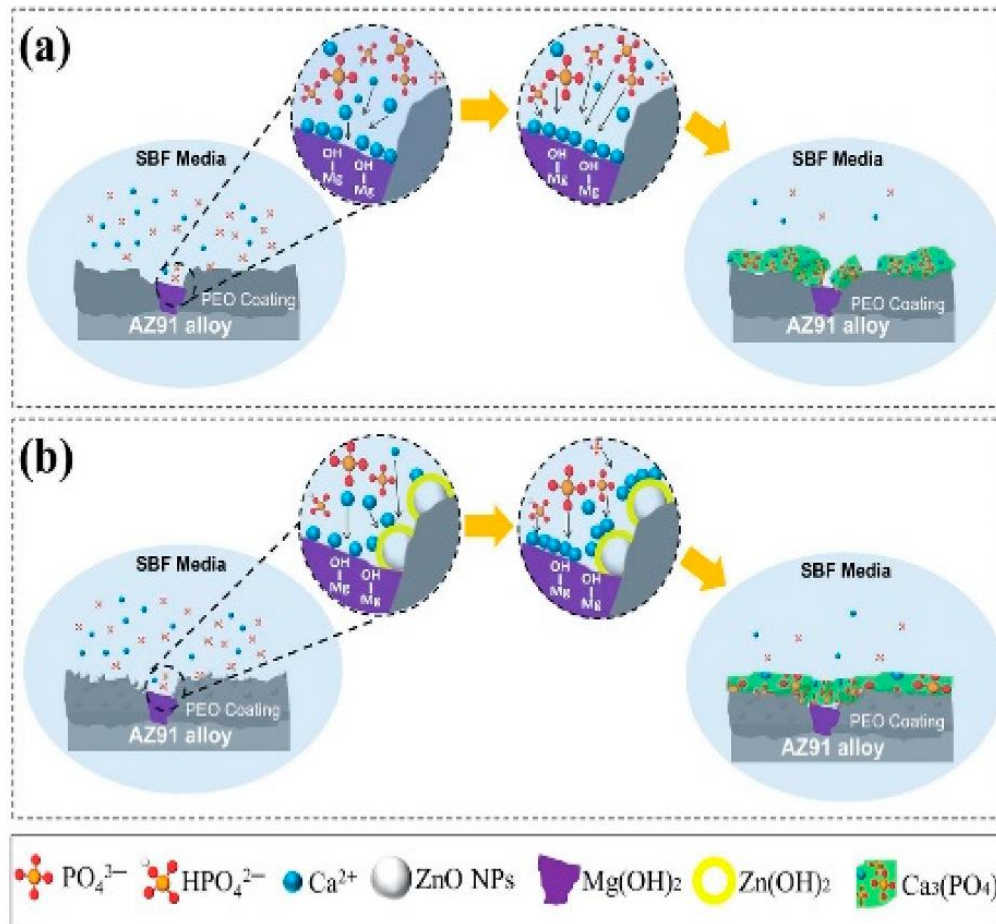
<sup>3</sup> Sikdar



شکل ۹: سنجش زنده‌مانی باکتری: (a) تصاویر CLSM از باکتری S. Aureus پس از ۲ ساعت انکوباسیون با نانوذرات اکسید روی و میکرو در ریخت‌شناسی مجزا در غلظت ۵۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر. نوار مقیاس: ۱۰ میکرومتر. (b) درصد نسبی سلول‌های زنده و مرده در نمونه در معرض محلول‌های اکسید روی و نمونه شاهد از پنج تصویر میکروسکوپی که به‌طور تصادفی انتخاب شده‌اند (۲۹).

**Figure 9:** Bacterial viability measurement: a) CLSM images of S. Aureus bacteria after 2 hours of incubation with zinc oxide nanoparticles and micro in separate morphology at a concentration of 500 µg/ml. Scale bar: 10 µm.

b) Relative percentage of live and dead cells in the sample exposed to the solutions Zinc oxide and control sample from five microscopic images that they are randomly selected (29).



شکل ۱۰: تصویری از تشکیل لایه  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  روی پوشش PEO پس از غوطه ور شدن در محلول SBF که در آن (a) بدون نانوذرات ZnO و (b) با ترکیب نانوذرات ZnO است (۳۶).

Figure 11: Illustration of the  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  layer formation on the PEO coating after being immersed in an SBF solution where (a) is without ZnO nanoparticles and (b) is with the incorporation of ZnO nanoparticles (36).

همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، رفتار الکتروشیمیایی یکسانی برای هر چهار پوشش دیده می‌شود. منحنی PDP همه پوشش‌ها به پتانسیل نجیب‌تر و همچنین چگالی جریان خوردگی کمتر تغییر می‌کند، که نشان دهنده بهبود رفتار خوردگی پوشش‌ها در مقایسه با آلیاژ AZ31B Mg به صورت عریان است. برخی از داده‌های الکتروشیمیایی مانند پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی از منحنی‌های PDP به دست آمده و در جدول ۲ آمده است (۳۲). رابطه اشترن-گری<sup>۲</sup> (۳۲) می‌تواند برای محاسبه مقدار مقاومت قطبش استفاده شود:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (9)$$

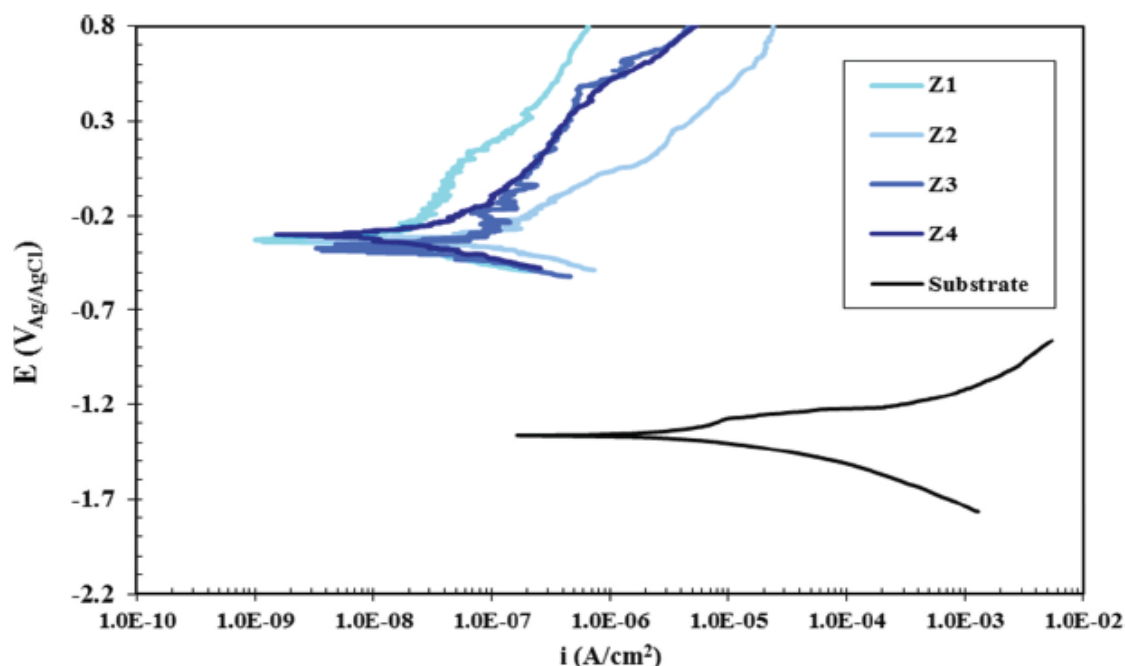
این امر یک سد فیزیک حائل بین محلول خورنده و ماده ایجاد می‌کند و سبب کمتر شدن نرخ خوردگی می‌شود. بطور کلی این امر یکی از رایج‌ترین سازوکارهای مقابله با خوردگی می‌باشد (۳۶).

## ۱۲- تاثیر نانوذرات اکسیدروی بر خوردگی پوشش

سیفی و همکارانش (۲۸) اندازه‌گیری PDP<sup>۱</sup> را به منظور پی بردن به اثر ناشی از غلظت نانوذرات اکسید روی بر رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی تولید شده با روش PEO انجام دادند. در شکل ۱۱ نمودار اندازه‌گیری PDP نشان داده شده است. غلظت‌های زیر برای این بررسی مورد استفاده قرار گرفت؛ ۱:Z1 گرم در لیتر، ۲:Z2 گرم در لیتر، ۳:Z3 گرم در لیتر و ۴:Z4 گرم در لیتر.

<sup>2</sup> Stern-Geary

<sup>1</sup> Potentiodynamic Polarization



شکل ۱۱: منحنی‌های PDP برای زیرلایه‌ها و نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف اکسیدروی (۳۲).  
**Figure 11:** PDP curves for substrates and coated samples in different concentrations of zinc oxide (32).

جدول ۲: استخراج داده‌های الکتروشیمیایی از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بسترها و پوشش‌های تولید شده در غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید روی (۳۲).

**Table 2:** Extraction of electrochemical data from the potentiodynamic polarization curve of substrates and coatings produced in different concentrations of zinc oxide nanoparticles (32).

Sample	$E_{corr}$ ( $V_{Ag/AgCl}$ )	$I_{corr}$ ( $nA/cm^2$ )	$a\beta$ ( $mV/dec$ )	$\beta_c$ ( $mV/dec$ )	$R_p$ ( $M\Omega \cdot cm^2$ )	P (%)
Substrate	-1.215	26500	98.37	79.30	0.0037	-
Z1	-0.331	8.20	136.6	237.98	3.59	0.10
Z2	-0.327	25.42	84.77	74.78	0.67	0.59
Z3	-0.378	19.71	103.00	155.66	1.26	0.29
Z4	-0.303	10.32	118.07	108.77	2.97	0.12

چن و همکارانش<sup>۱</sup> (۳۴) اثر زمان اکسیدشدن بر رفتار خوردگی اکسیدشدن میکرو قوس تولید آلیاژهای منیزیم AZ31 در مایع بدن شبیه‌سازی کرده‌اند.

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، مشخص شد که نمونه Z1 دارای کمترین چگالی جریان خوردگی  $1/2 nA/cm^2$  و در نتیجه دارای بالاترین مقاومت به خوردگی  $3/59 M\Omega \cdot cm^2$  و نمونه Z2 دارای بالاترین چگالی جریان خوردگی است. یعنی  $25/49 nA/cm^2$  و در نتیجه دارای کمترین مقاومت در برابر خوردگی  $0/67 M\Omega \cdot cm^2$  است.

تخلخل یکی از مهم‌ترین عیوب پوشش‌ها است که نقش مهمی در مقاومت به خوردگی پوشش‌ها دارد، زیرا الکترولیت خورنده

$\beta_a$  و  $\beta_c$  به ترتیب شیب شاخه‌های آندی و کاتدی و مقاومت قطبش  $R_p$  نامیده می‌شوند. درصد تخلخل در پوشش P را می‌توان از طریق جایگزینی داده‌هایی که از نمودار PDP در رابطه ۱۰ به دست آمد به دست آورد:

$$P = \left( \frac{R_{ps}}{R_p} \right) \times 10 - (\Delta E_{corr} / \beta_a) \times 100 \quad (10)$$

$R_p$  و  $R_{ps}$  مقاومت به خوردگی زیرلایه و پوشش را نشان می‌دهند،  $\beta_a$  شیب شاخه آندی زیرلایه و  $\Delta E_{corr}$  تفاوت پتانسیل خوردگی بین بستر و پوشش را نشان می‌دهد.

پس از آن به عملکرد ضدباکتری و همچنین ضدخوردگی نانوذرات اکسیدروی پرداخته شد و نتایج آنالیز خوردگی مذکور در مقاله که طبق روابط و داده‌های بدست آمده نشان داده شد، مطابق انتظار بیان کرد که نانوذرات اکسید روی با کاهش میزان تخلخل در پوشش مقاومت خوردگی آن را بالا می‌برند.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان اثر از حمایت‌های دانشگاه تهران و پژوهشگاه رنگ کمال تشکر و قدردانی را می‌نمایند.

### تعارض منافع

در این مقاله هیچ گونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

می‌تواند از طریق این تخلخل‌ها به داخل پوشش نفوذ کرده و در نهایت با تخریب پوشش به زیرلایه برسد. همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه Z1 دارای کمترین درصد تخلخل و در نتیجه بهترین رفتار خوردگی است (۳۲).

### ۱۳- نتیجه‌گیری

در این مقاله مروری سعی بر آن شد که در ابتدا مروری بر خود زیر لایه منیزیمی، کاربردهای آن و رفتار خوردگی آن شود. سپس مروری بر فرآیند پوشش‌دهی یعنی اکسیدشدن پلاسمای الکتروشیمیایی انجام شد و سازوکار انجام این فرآیند مورد بررسی قرار گرفت.

سپس به مهم‌ترین عامل تاثیرگذار بر خواص پوشش حاصل از فرآیند یعنی ترکیب الکترولیتی که در فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرد به ویژه نانوذرات رنگدانه اکسیدروی، پرداخته شد. در این میان به رفتار کاتالیزور نوری این نانوذرات و سپس نظریه‌هایی که در مورد سازوکار فعالیت ضدباکتری اکسیدروی مطرح شده است، پرداخته شد.

### ۱۴- مراجع

- Fattah-Alhoseini A, Molaiee M, Babiee K. Influence of Electrolyte Composition and Voltage on the Microstructure and Growth Mechanism of Plasma. *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2020;12(4):517-535. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125214>.
- Moosbrugger C. Introduction to Magnesium Alloys. In *Engineering Properties of Magnesium Alloys*. Detroit: ASM International; 2017.
- Armani A. Development of corrosion resistant coatings using natural biopolymer and pollen.[M.S thesis]. [Stockholm]: KTH Royal Institute of Technology ; 2020.
- Li CY., Fan XL., Cui LY., R.C. Zeng. Effects of Hydroxide and Silicate ions on the Plasma Electrolytic Oxidation of AZ31 Mg Alloy. *Cor Sci.* 2020; 47(4):. 147-154. <https://doi.org/10.22059/jufgnsm.2022.01.01>.
- Molaiee M, Babiee K, Fattah-Alhoseini. Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes. *JOM.* 2020; 9(4). <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.11.016>.
- Sundararajan L, Rama K . Aqueous Corrosion Behavior of Micro Arc Oxidation (MAO)-Coated Magnesium Alloys. Springer *JOM.* 2014;66:1045-1060. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-0952-9>.
- Xiaopeng L, Carsten B, Yuanding H, Henry O, Mikhail L. Zheludkevich, Karl Ulrich Kainer. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO<sub>2</sub> particles. *Electrochimica Acta.* 2016;187:20-33. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.033>.
- van Doremalen N, Bushmaker T, Morris DH. Aerosol and surface stability of SARS-CoV-2 as compared with SARSCoV-19. *N Engl J Med.* 2020;382:1564-1567. <https://doi.org/10.1056/NEJMc2004973>.
- Veerachandra K, Yen-Con H. Using Photocatalyst Metal Oxides as Antimicrobial Surface Coatings to Ensure Food Safety—Opportunities and Challenges. *J. Food Saf.* 2017; 16(4): 617-631. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12267>.
- Khan VP. ZnO-based antimicrobial coatings for biomedical applications. *Bioprocess Biosyst Eng.* 2022; 45: 1421-1445. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12267>.
- Aboorvakani R., S. John K, Vethanathan DY, and Madhu K. U. nfluence of Znconcentration on zinc oxide nanoparticles and their anti-corrosion property. *J Alloys Comp.* 2020;843. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155078>.
- Maldhure AS, Aswar AK. Preparation of Zinc Oxide Nanomaterial using Unsymmetrical. *J Chem.* 2018;7(2). <https://doi.org/10.3390/nano13111795>.
- Babayevska N, Lucja P, Iatsunsky I, Grzegorz N, Marcin J, Janiszewska E. ZnO size and shape effect on antibacterial activity and cytotoxicity profile. *Sci Rep.* 2022; 12(1): 8148. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-12134-3>.
- Chaharmahali R, Fattah-alhosseini A, Babaei K. Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): a review. *J. Magnes. Alloy.* 2021;9(1): 21-40. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.jma.2020.07.004>.
- Mashtalyar DV, Imshinetsky IM, Sinebryukhov SL. Formation and properties of composite nanostructured PEO-coatings on metals and alloys. In *International Conference on Modern Trends in Manufacturing*

<sup>1</sup> Chen

- Technologies and Equipment; 2017 ; Sevostopol , Russia Federation.
16. Barati Darband Gh, Aliofkhaezai M, Hamghalam P , Valizade N. Plasmaelectrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism. *J Magnes* .2017;5(1): 74-132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004> .
  17. Gu Y, Bandopadhyay S, Chen C. Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid. *J Alloys Compd*. 2012;543:109–117. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.130> .
  18. Hadeer Mohammed S, Ali Taleb B, Hazim Yahya AG. Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles via Thermal Decomposition for Zn(II) SchiffBase Complex. *Indon J Chem*. 2022; 22(5): 11396-1406. <https://doi.org/10.22146/ijc.74753> .
  19. Iran Sh, Sheikshoae M, Ramezanpour S. Synthesis and Characterization of Nano Sized ZnO and CdO. *Chem Meth* . 2018;2(2):103-113. <https://doi.org/10.22034/chemm.2018.60129>.
  20. KavitaK, Chhabra V, and Prasad N. Antibacterial activities of zincoxide nanoparticles: a mini review. *J Phys : Conference Series*. 2022; 2267(1): 012049. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2267/1/012049> .
  21. Leśniak-Ziółkowska K, Kazek-Kęsik A, Rokosz K. Electrochemical modification of the Ti-15Mo alloy surface in solutions containing ZnO and Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> particles. *Mater Sci Eng*. 2020;111098. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111098> .
  22. Mahmoud Walaa H, Omar MM, Sayed N, Gehad GM. Synthesis, characterization, spectroscopic and theoretical studies of transition metalcomplexes of new nano Schiff base derived from L-histidine and 2-acetylferrocene andevaluation of biological and anticancer activities. *Appl Organomet Chem* . 2018;32(7):4386. <https://doi.org/10.1002/aoc.4386>
  23. Marzoli F, Bortolami A, Pezzuto A. A systematic review of human coronaviruses survival on environmental surfaces. *Sci Tot Env*. 2021;778:146191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146191>
  24. Roknian M, Fattah-alhosseini A, Gashti SO, Keshavarz M K. Study of the effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on pure titanium substrate: microstructural analysis, antibacterial effect cor- rosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution. *J. Alloys Compd*. 2018;740:330–345. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.12.366> .
  25. Vakili-Azghi M, Fattah-alhosseini A, Keshavarz M K. Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particles on corrosion performance of plasma elec- trolytic oxidation coatings formed on 6061 aluminum alloy. *J. Mater. Eng. Perform*. 2016;25:5302–5313. <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2405-9> .
  26. Puspasari V, Ridhova A, Hermawan A, Ikhlasul Amal M, Mansoob Khan M. ZnO-based antimicrobial coatings for biomedicalapplications. *Bioproc and biosys eng*. 2022; 45(9): 1421-1445.
  27. Hussein RO, Nie X, Northwood DO, Yerokhin A , Matthews A. Spectroscopicstudy of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolyticoxidation (PEO) process. *J Phys D: App Phys*. 2010; 43. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/10/105203>
  28. Seyfi M, Fattah-alhosseini A, Pajohi-Alamoti M , Nikoomanzari E. Effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on AZ31B Mgalloy. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2021; 9(3): 1114-1127. <https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1940728> .
  29. Rehman ZU, Hun Shin S, Hussain I, Heun Koo B. Structure corrosion properties of the two-step PEO coatings formed on AZ91D Mg alloy in K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>-based electrolyte solution. *Surf. Coat. Technol*. 2016; 307: 84-490. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.030> .
  30. Yong KL, Kangsoo L, Taeho J. Study on microarc oxidation of AZ31Bmagnesium alloy in alkaline metal silicate solution. *Electrochem Communi*. 2008; 10(11): 1716-1719. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.08.048>
  31. Xianghua S, Jianhong L , Xijiang Y , Jianping J , Jing W. The effect ofpulse frequency on the electrochemical properties of micro arc oxidation coatingsformed on magnesium alloy. *J Mag*. 2013; 1(4): p. 318-322. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2013.12.003> .
  32. Doremalen N, Bushmaker T, Morris DH. Aerosol and surface stability of SARS-CoV-2 as compared with SARSCoV-19". *N Engl J Med*. 2020; 382: 1564–1567. <https://doi.org/10.1056/NEJMc2004973>.
  33. Ullrich, Sina S., Penelope CE Fitzgerald, Iris Nkamba, Robert E. Steinert, MichaelHorowitz, and Christine Feinle-Bisset. Intragastric lysine lowers the circulating glucoseand insulin responses to a mixed-nutrient drink without slowing gastr.
  34. Stern M, Geary L. Electrochemical polarization: I. A theoretical analysisof the shape of polarization curves. *J electrochem soci*. 1957; 104(1): 56. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2428496>.
  35. Sharma R, Firoz A, Sharma AK., Dutta V, Dhawan SK. Role of zincoxide and carbonaceous nanomaterials in non-fullerene-based polymer bulkheterojunction solar cells for improved cost-to-performance ratio. *J Mat Chem* . 2015; 3(44): 22227-22238. <https://doi.org/10.1039/C5TA06802A>.
  36. Sikdar S, Pramod VM, Raven M, Timo J, Pradeep LM. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications. *Nanomat* . 2021 May; 11(6). <https://doi.org/10.3390/nano11061375> .

#### How to cite this article:

Hasankhani TGh, Gharagozlou M, Allahkaram SR, A Review on Providing Nanocoating Based on Nanoparticles of Zinc Oxide on magnesium alloy AZ31B by Plasma Electrolytic Oxidation Methode and its Corrosion and Antibacterial Properties. *J Stud color world*. 2023;13(4):421-436. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.13.4.6.4> [In Persian].