

## A Review on the Enhancement of Functional Properties of Nanostructured Coatings on Aluminum Alloys via Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Using Oxide Pigment Nanoparticles

Shadi Golestanibakhsh<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: 11155-4563, 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: 20-07-2025

Accepted: 19-10-2025

Available online: 15-06-2026

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/jscw.2025.167602.1248

### Keywords:

Plasma electrolytic oxidation

Aluminum alloys

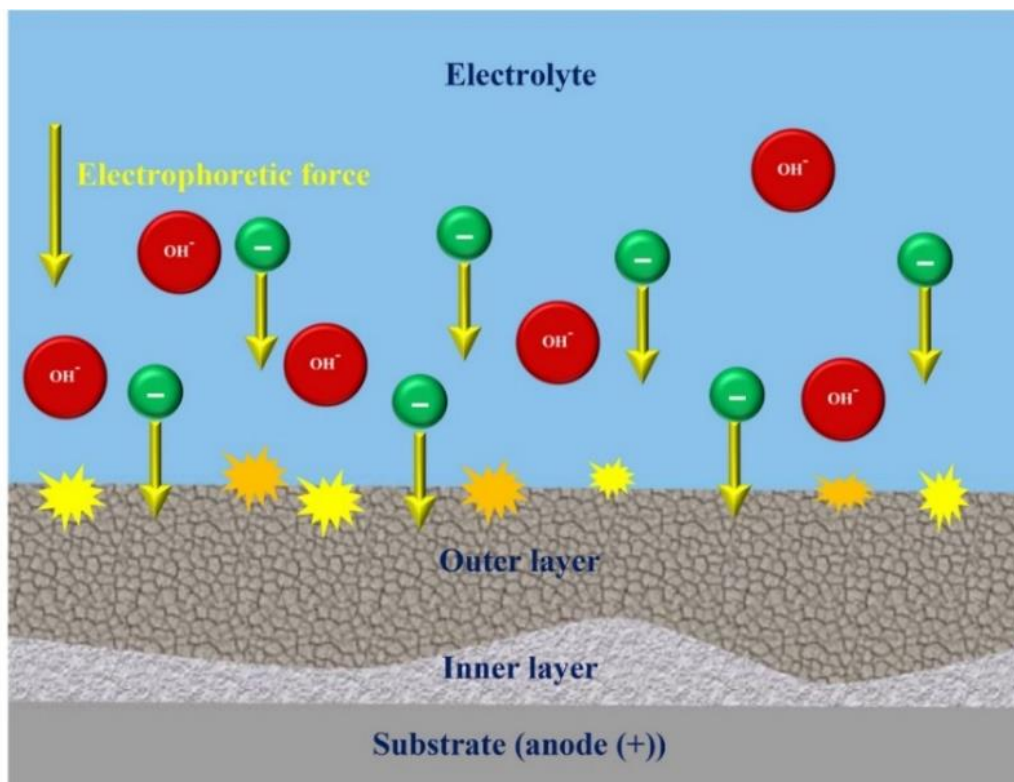
Oxide pigment nanoparticles

Corrosion

Surface modification

### ABSTRACT

The aim of this review article is to examine the application of oxide nanoparticle pigments in plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings for improving corrosion resistance in metallic alloys, especially aluminum and its alloys. This article investigates the effects of various oxide nanoparticle pigments, including  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ , and  $MoS_2$ , which have been introduced as additives in PEO electrolytes. The results of conducted studies show that the addition of these nanoparticle pigments to PEO electrolytes leads to a reduction in coating porosity, an increase in hardness, and an improvement in both corrosion and wear resistance. Specifically, oxide nanoparticle pigments such as  $V_2O_5$  and  $TiO_2$  significantly enhance corrosion resistance and electrochemical stability by promoting the formation of resistant phases like  $\alpha-Al_2O_3$  in the coatings. Additionally,  $ZnO$  and  $Fe_2O_3$ , by reducing porosity and increasing coating density, show positive effects on wear resistance and corrosion resistance in corrosive environments. This article also discusses the challenges and limitations of using oxide nanoparticle pigments in the PEO process.



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 بهبود ویژگی‌های عملکردی پوشش‌رنگ‌های نانوساختار بر پایه فرایند اکسایش الکترولیتی پلازما بر آلیاژهای آلومینیم با استفاده از نانوذرات رنگدانه‌های اکسیدی

شادی گلستانی‌بخش<sup>۱</sup>، مهرانز قراگوزلو<sup>۲\*</sup>، سعیدرضا اله‌کرم<sup>۳\*\*</sup>

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

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

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

### چکیده

هدف از این مقاله مروری، بررسی کاربرد نانوذرات رنگدانه اکسیدی در پوشش‌های اکسایش الکترولیتی پلازما (PEO) برای بهبود مقاومت به خوردگی در آلیاژهای فلزی، به‌ویژه آلومینیم و آلیاژهای آن است. در این مقاله، تأثیر نانوذرات رنگدانه مختلف از جمله  $V_2O_5$ ،  $TiO_2$ ،  $ZnO$ ،  $Fe_2O_3$  و  $MoS_2$  که به عنوان افزودنی به الکترولیت‌های PEO معرفی شده‌اند، بررسی می‌شود. نتایج پژوهش‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که افزودن این نانوذرات رنگدانه به الکترولیت‌های PEO موجب کاهش تخلخل پوشش‌ها، افزایش سختی و بهبود مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش می‌شود. به‌طور خاص، نانوذرات رنگدانه مانند  $V_2O_5$  و  $TiO_2$  با افزایش فازهای مقاوم مانند  $\alpha-Al_2O_3$  در پوشش‌ها، مقاومت به خوردگی و پایداری الکتروشیمیایی را به‌طور چشم‌گیری بهبود می‌دهند. علاوه بر این،  $ZnO$  و  $Fe_2O_3$  با کاهش تخلخل و افزایش فشردگی پوشش، تأثیرات مثبتی در مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی در محیط‌های خورنده نشان می‌دهند. این مقاله همچنین به بررسی چالش‌ها و محدودیت‌ها در استفاده از نانوذرات رنگدانه اکسیدی در فرایند PEO می‌پردازد.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۲۷

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۵/۰۳/۲۶

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۲۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۲۲۳-۲۳۸۳

DOI: 10.30509/jscw.2025.167602.1248

### واژه‌های کلیدی:

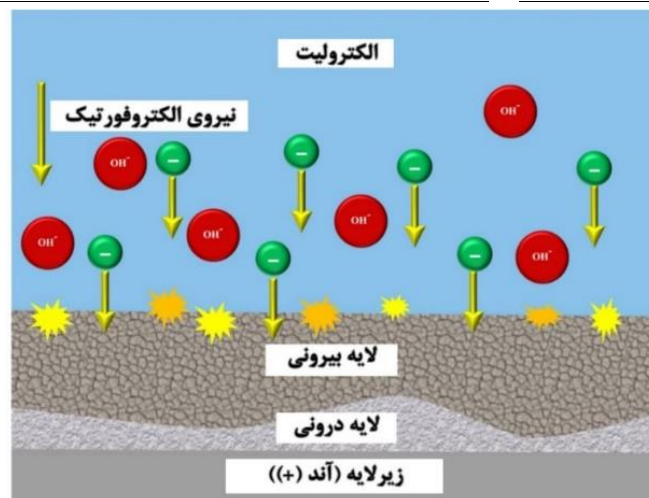
اکسایش الکترولیتی پلازما

آلیاژهای آلومینیم

نانوذرات رنگدانه اکسیدی

خوردگی

اصلاح سطح



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

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



## ۱- مقدمه

اکسایش الکترولیتی پلاسمایی<sup>۱</sup> (PEO) که به آن اکسایش میکروکوسی<sup>۲</sup> (MAO) نیز گفته می‌شود، روشی نوین و کارآمد است که از پوشش‌دهی آندی معمولی مشتق شده و برای ایجاد پوشش‌های سرامیکی روی آلیاژهای منیزیم، آلومینیم و تیتانیم به کار می‌رود. مزایای اصلی آن شامل افزایش مقاومت به سایش و خوردگی همراه با ویژگی‌های دیگر مانند زیست‌سازگاری بهبود یافته، زیست‌تخریب‌پذیری، پایداری حرارتی و خواص دی‌الکتریک است (۱-۴). در این فرایند معمولاً از الکترولیت‌های قلیایی سازگار با محیط‌زیست استفاده می‌شود. پوشش‌ها تحت ولتاژ بالا و بر اثر تخلیه‌های کوتاه‌مدت در مرز فلز و الکترولیت شکل می‌گیرند. این تخلیه‌ها باعث تبدیل سطح فلز به لایه‌ای اکسیدی می‌شوند. فلزات یا آلیاژها معمولاً در الکترولیت‌های حاوی سیلیکات، فسفات، فلوراید یا آلومینات تحت عملیات قرار می‌گیرند که منجر به پوشش‌هایی حاوی فازهای بی‌شکل و یا بلوری ناشی از هر دو بستر و ترکیبات الکترولیت می‌شود. سازوکارهای تشکیل پوشش‌های PEO به دلیل دخالت واکنش‌های الکتروشیمیایی، حرارتی و شیمی پلاسمایی پیچیده هستند (۵، ۱).

با وجود این مزایا، پوشش‌های PEO محدودیت‌هایی از جمله تخلخل بالا، ترکیب شیمیایی محدود و مصرف زیاد انرژی نیز دارند. این عوامل مانع دستیابی به خواص پیشرفته‌ای مانند دوام طولانی یا کارکرد چندمنظوره می‌شوند. به طور کلی، خواص پوشش‌های PEO به ریزساختار و ترکیب آن‌ها بستگی دارد که عمدتاً توسط عوامل فرایند و الکترولیت تعیین می‌شوند. در مورد عوامل فرایند، تحقیقات مختلفی برای بهینه‌سازی شرایط الکتریکی، مانند مقدار ولتاژ/جریان اعمالی، بسامد و چرخه‌کاری انجام شده است (۶-۸). عوامل الکتریکی اعمال شده بر ویژگی‌های فرایند PEO، از جمله ولتاژ شکست و رویدادهای تخلیه، هم از نظر شدت و هم از نظر چگالی تخلیه، تأثیر می‌گذارند که اثرات قابل توجهی بر ریزساختار و خواص پوشش دارند. با این حال، اجتناب از تخلخل بالا برای پوشش‌های PEO، به ویژه برای آلیاژهای منیزیم، بعید است و همچنین خواص پوشش به دلیل تأثیر محدود عوامل الکتریکی بر ترکیب پوشش، محدود می‌شوند. اصلاح ترکیب الکترولیت یک راه مؤثر دیگر برای بهینه‌سازی ریزساختار و ترکیب به منظور بهبود خواص پوشش است (۹-۱۱).

در سال‌های اخیر تمرکز بسیاری از پژوهش‌ها بر افزودن ذرات به الکترولیت بوده است. این ذرات می‌توانند درجا در ساختار پوشش ادغام شوند یا با پرکردن منافذ، تخلخل را کاهش دهند و حتی قابلیت‌های جدیدی به پوشش بدهند (۱۲). ترکیب محلول PEO نقش کلیدی دارد و می‌توان آن را متناسب با نوع زیرلایه تنظیم کرد (۱۳). افزودن ذرات به الکترولیت بر فرایند PEO تأثیر می‌گذارد، زیرا می‌تواند خواص الکترولیت مانند PH، رسانایی و گرانیوی را تغییر دهد، که این تغییرات به نوبه خود بر

ریخت‌شناسی و خواص پوشش تأثیرگذار خواهند بود (۱۲). عملکرد پوشش‌های نانو ساختار بر پایه فرایند PEO بر زیرلایه‌های آلومینیومی را می‌توان با افزودن ذرات مختلفی بهبود بخشید. در میان این ذرات، برخی مانند نانوذرات رنگدانه‌های  $TiO_2$  (۱۴-۱۹)،  $CeO_2$  (۲۰، ۲۱) و  $ZrO_2$  (۲۲، ۲۳) دارای خواص نوری و رنگی بوده و می‌توانند در فرایند، نقش مؤثری در تولید پوشش‌های نانو ساختار ایفا کنند. سایر نانوذرات مانند  $Al_2O_3$  (۲۴-۲۷)،  $SiO_2$  (۲۷)،  $SiC$  (۱۴)،  $Si_3N_4$  (۲۸) و  $h-BN$  (۱۴) فاقد خواص رنگدانه‌ای هستند و بیشتر به منظور افزایش سختی، مقاومت به سایش و بهبود خواص مکانیکی استفاده می‌شوند. ذرات وارد شده می‌توانند از نظر شیمیایی مشابه یا متفاوت از زمینه پوشش باشند و در هر دو حالت، آن‌ها قادرند ویژگی‌های مکانیکی یا فیزیکی پوشش را بهبود دهند (۲۹). اگر ذرات بدون واکنش در پوشش باقی بمانند، این فرایند ادغام خنثی نامیده می‌شود. در این حالت اندازه و شکل ذرات تغییر چندانی نمی‌کند و به راحتی در لایه پوشش قابل شناسایی هستند، حتی اگر واکنش‌های سطحی جزئی رخ دهد. در مقابل، در ادغام واکنشی، ذرات تحت تأثیر تخلیه‌های پراثری PEO ذوب شده و با اجزای الکترولیت یا زمینه پوشش واکنش می‌دهند. این فرایند پیچیده به عواملی مانند نوع بستر، اندازه و نقطه ذوب ذرات، غلظت، پتانسیل زتا، ترکیب الکترولیت و انرژی تخلیه‌ها بستگی دارد (۱۲). با توجه به مطالعات پیشین، نشان داده‌اند که بهینه‌سازی عوامل الکتریکی می‌تواند تا حدی خواص پوشش‌های PEO را بهبود دهد (۸-۶)، اما مشکل تخلخل بالا و محدودیت ترکیب شیمیایی همچنان باقی مانده است. از سوی دیگر، افزودن نانوذراتی مانند  $ZrO_2$  و  $CeO_2$  به الکترولیت عمدتاً بر بهبود مقاومت به خوردگی متمرکز بوده است (۲۳-۲۰). در حالی که اثرات هم‌زمان نوری و تریبولوژیکی کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین برخی پژوهش‌ها به بررسی نانوذرات  $TiO_2$  پرداخته‌اند، اما روش آن‌ها غالباً بر خاصیت فوتوکاتالیستی متمرکز بوده و تحلیل جامع خواص مکانیکی/خوردگی در کنار ویژگی‌های نوری محدود گزارش شده است (۱۴-۱۹). بنابراین، خلأ پژوهشی مشخصی وجود دارد که نیازمند بررسی نظام‌مند تأثیر نانوذرات رنگدانه‌ای متنوع (مانند  $TiO_2$ ،  $Fe_2O_3$  و  $Cr_2O_3$ ) بر ریزساختار و عملکرد چندمنظوره پوشش‌های PEO بر روی آلیاژهای آلومینیم است. پژوهش حاضر درصدد است این خلأ را پوشش دهد و با ارائه مرور انتقادی منابع پیشین، چارچوبی برای طراحی پوشش‌های چندمنظوره ارائه کند.

## ۲- آلومینیم و آلیاژهای آن

آلومینیم، با عدد اتمی ۱۳، فلزی سبک‌وزن و سفید نقره‌ای است که با چگالی  $2.7 \text{ g/cm}^3$ ، نقطه ذوب  $600^\circ\text{C}$ ، ساختار بلوری مکعبی وجوه

<sup>2</sup> Micro-arc oxidation<sup>1</sup> Plasma electrolytic oxidation

آلیاژهای آلومینیم در بخش خودروسازی برای پانل‌های بدنه، اجزای موتور و چرخ‌ها ضروری هستند و به سبک‌سازی خودرو و بهبود بهره‌وری سوخت کمک می‌کنند. در هوافضا، آلیاژهای با استحکام بالا مانند سری‌های ۲۰۰۰، سری ۷۰۰۰ و Al-Li به دلیل نسبت‌های استحکام به وزن برتر و مقاومت به خستگی در بدنه هواپیما، بدنه اصلی و ساختارهای بال استفاده می‌شوند (۳۰، ۳۸، ۴۰). صنعت ساخت‌وساز از آلومینیم برای قاب پنجره‌ها، سقف و عناصر سازه‌ای بهره می‌برد که از مقاومت به خوردگی و سهولت ساخت آن سود می‌برد (۴۱). علاوه بر این، رسانایی بالای آلومینیم آن را به ماده‌ای انتخابی برای خطوط انتقال برق و مبدل‌های حرارتی تبدیل کرده است (۴۲). در مقایسه با سایر فلزات، چگالی آلومینیم حدود یک سوم فولاد ( $2.7 \text{ g/cm}^3$ ) است و از منیزیم ( $1.7 \text{ g/cm}^3$ ) بیشتر است که تعادلی بین وزن و عملکرد مکانیکی ارائه می‌دهد. در حالی که فولاد به طور کلی استحکام نهایی بالاتری را فراهم می‌کند، آلیاژهای آلومینیم می‌توانند نسبت‌های استحکام به وزن بالایی را، به‌ویژه پس از آلیاژسازی و عملیات حرارتی به دست آورند. آلیاژهای منیزیم سبک‌تر هستند اما مقاومت به خوردگی کمتری دارند و پردازش آن‌ها چالش برانگیزتر از آلومینیم است. مقاومت به خوردگی آلومینیم نسبت به فولاد (که به پوشش‌های محافظ نیاز دارد) و منیزیم برتر است، که آن را برای کاربردهای در معرض عوامل محیطی ترجیح می‌دهد. رسانایی الکتریکی و حرارتی آن نیز از فولاد و منیزیم بالاتر است و دامنه کاربرد آن را بیشتر گسترش می‌دهد (۳۰، ۳۸، ۴۱، ۴۲).

### ۳- مروری بر رفتار خوردگی و سایشی آلیاژهای آلومینیم

رفتار خوردگی آلومینیم و آلیاژهای آن به‌طور عمده تحت تأثیر تشکیل یک لایه اکسید آلومینیم نازک و پایدار بر سطح فلز است که به عنوان سد محافظ عمل می‌کند. با این حال، در شرایط خاص محیطی یا با توجه به ترکیب آلیاژی، این لایه ممکن است تخریب شود و منجر به پدیده‌هایی مانند ترک خوردگی ناشی از خوردگی تنشی<sup>۵</sup> (SCC) و خوردگی خستگی<sup>۶</sup> گردد. آلیاژهای سری ۷۰۰۰ و ۲۰۰۰ به SCC حساس هستند و سازوکارهایی نظیر ترک خوردگی ناشی از هیدروژن و انحلال آندی مرزخانه‌ها در این آلیاژها شناسایی شده‌اند. عواملی همچون وجود کلرید، رطوبت بالا، تنش‌های پسماند و ریزساختار نقش مهمی در تسریع این نوع خوردگی دارند. در زمینه خوردگی خستگی نیز، محیط‌های خورنده مانند محلول NaCl و آماده‌سازی سطح (نظیر اسیدشویی و پوشش‌دهی آندی) می‌توانند مقاومت به خستگی را کاهش یا افزایش دهند. برای مقابله با این مشکلات، روش‌های

مرکزدار<sup>۱</sup> (FCC) و مقاومت الکتریکی  $2.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  در  $20^\circ\text{C}$  شناخته می‌شود (۳۰، ۳۱). آلومینیم و آلیاژهای آن به دلیل استحکام ویژه بالا ( $250 \text{ kN}\cdot\text{m/kg}$ ) چقرمگی مناسب برای آلیاژهای پرکاربرد، چقرمگی مناسب ( $240 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) چگالی کم ( $2.7 \text{ g/cm}^3$ ) در مقایسه با  $7.8 \text{ g/cm}^3$  برای فولاد، هدایت الکتریکی ( $37\text{MS/m}$  -  $40$ ) و هدایت حرارتی مناسب ( $235 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ )، همراه با شکل‌پذیری آسان و قابلیت بازیافت، در صنایع هوانوردی، کشتی‌رانی، هوافضا و خودروسازی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند (۳۲-۳۴). با این حال، سختی پایین آلومینیم، کاربرد آن را در زمینه‌هایی که نیاز به ظرفیت تحمل بار سطحی بالا دارند، محدود می‌کند (۳۵). علاوه بر این، مقاومت به سایش و خوردگی نسبتاً ضعیف آلومینیم، کاربردهای آن را محدود کرده است (۳۶). بنابراین، تقویت سطوح آلومینیم و آلیاژهای آن با استفاده از اصلاح سطح و عملیات سطحی، حیاتی است (۳۷). آلومینیم رسانایی حرارتی و الکتریکی عالی از خود نشان می‌دهد که در میان فلزات متداول تنها مس از آن بهتر است و لایه اکسیدی طبیعی آن مقاومت به خوردگی فوق‌العاده‌ای به آن می‌بخشد که آن را برای استفاده در محیط‌های به‌شدت خورنده<sup>۲</sup> مناسب ساخته و هزینه‌های نگهداری را کاهش می‌دهد (۳۸، ۳۱). این فلز همچنین غیرمغناطیسی، غیرسمی و به شدت قابل بازیافت است که جذابیت صنعتی آن را بیشتر می‌کند (۳۹). آلیاژهای آلومینیم به طور کلی به دو دسته کارپذیر<sup>۳</sup> و ریختگی<sup>۴</sup> طبقه‌بندی می‌شوند. آلیاژهای کارپذیر که به صورت مکانیکی کار می‌شوند، با یک سیستم چهار رقمی (به عنوان مثال، سری ۱۰۰۰ برای آلومینیم خالص، سری ۲۰۰۰ برای Al-Cu، سری ۵۰۰۰ برای Al-Mg، سری ۶۰۰۰ برای Al-Mg-Si و سری ۷۰۰۰ برای Al-Zn-Mg) نام‌گذاری می‌شوند، در حالی که آلیاژهای ریختگی (مانند سری ۳۰۰۰) از یک طرح شماره‌گذاری متفاوت استفاده می‌کنند (۳۰، ۴۰). ورق‌ها و صفحات آلیاژ آلومینیم کارپذیر معمولاً بر اساس استاندارد ASTM B209 مشخص می‌شوند (۳۸). عناصر آلیاژی کلیدی شامل مس (استحکام و سختی را افزایش می‌دهد اما می‌تواند مقاومت به خوردگی را کاهش دهد)، منیزیم (استحکام و جوش‌پذیری را بهبود می‌بخشد)، سیلیسیم (قابلیت ریخته‌گری را افزایش می‌دهد)، روی (استحکام را به خصوص در سری ۷۰۰۰ تقویت می‌کند) و لیتیوم (چگالی را کاهش و سختی را افزایش می‌دهد که برای کاربردهای هوافضا مهم است) می‌باشند. افزودن این عناصر، همراه با عملیات حرارتی و فرایندهای ترمومکانیکی، امکان تنظیم خواص مکانیکی مانند استحکام کششی، شکل‌پذیری، مقاومت به خستگی و چقرمگی را فراهم می‌آورد (۳۰، ۳۸، ۴۰).

<sup>4</sup> Casting alloys

<sup>5</sup> Stress corrosion cracking

<sup>6</sup> Corrosion fatigue

<sup>1</sup> Face-Centered Cubic

<sup>2</sup> Severely corrosive environments

<sup>3</sup> Wrought alloys

- خوردگی یکنواخت<sup>۷</sup>: در این نوع، سطح آلیاژ به‌طور همگن دچار انحلال می‌شود و کاهش ضخامت یکنواخت رخ می‌دهد. هرچند آلومینیم به‌ندرت دچار خوردگی یکنواخت می‌شود، اما در محیط‌های قلیایی یا اسیدی قوی، تخریب لایه اکسیدی و انحلال یکنواخت آلومینیم مشاهده می‌شود. این نوع خوردگی نسبتاً ساده بوده و اغلب با اندازه‌گیری نرخ کاهش وزن بررسی می‌شود (۴۴).
  - خوردگی حفره‌ای<sup>۸</sup>: یکی از رایج‌ترین سازوکارهای خوردگی در آلومینیم است که در محیط‌های حاوی یون کلرید رخ می‌دهد. در این حالت، نقص‌های موضعی در لایه اکسید باعث آغاز انحلال موضعی شده و به ایجاد حفرات عمیق منجر می‌شود. این حفرات می‌توانند رشد کنند و موجب تضعیف شدید مکانیکی شوند. بررسی‌های میکروسکوپی نشان داده‌اند که شروع حفره‌ها اغلب در نواحی دارای ذرات بین‌فلزی<sup>۹</sup> یا مرزدانه‌هاست (۴۵).
  - خوردگی بین‌دانه‌ای<sup>۱۰</sup>: این نوع خوردگی در مرزدانه‌ها اتفاق می‌افتد و به جدایش انتخابی عناصر آلیاژی در مرزها مربوط است. در آلیاژهای سری ۲۰۰۰ (Al-Cu) و سری ۷۰۰۰ (Al-Zn-Mg)، حضور رسوبات آندی در مرزدانه‌ها موجب ایجاد پیل‌های گالوانیکی موضعی می‌شود که مسیر خوردگی را در امتداد مرزها گسترش می‌دهد. این نوع خوردگی خطرناک است، زیرا می‌تواند بدون تغییر ظاهری شدید، موجب افت مقاومت مکانیکی شود (۴۴).
  - خوردگی گالوانیکی<sup>۱۱</sup>: زمانی رخ می‌دهد که آلومینیم یا آلیاژهای آن در تماس با فلزات یا فازهای بین‌فلزی با پتانسیل الکتروشیمیایی متفاوت قرار بگیرند. اختلاف پتانسیل بین زمینه آلومینیم و فازهایی مانند  $Al_2Cu$  یا  $MgZn_2$  باعث می‌شود که آلومینیم به‌عنوان آند عمل کرده و سریع‌تر دچار خوردگی شود. این سازوکار به‌ویژه در آلیاژهای دارای فازهای ثانویه فراوان بسیار مهم است (۴۵).
  - ترک خوردگی ناشی از تنش<sup>۱۲</sup>: در این سازوکار، حضور هم‌زمان تنش مکانیکی و محیط خورنده منجر به ایجاد ترک‌های بین‌دانه‌ای یا درون‌دانه‌ای می‌شود. آلیاژهای پرکاربرد مانند سری ۷۰۰۰ به‌ویژه مستعد SCC در محیط‌های حاوی یون کلرید هستند. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که فرایند SCC شامل مراحل جذب هیدروژن، تمرکز تنش در مرزدانه‌ها و رشد ترک در طول زمان است (۴۶).
  - خوردگی شکافی<sup>۱۳</sup>: در نواحی محدود با دسترسی ضعیف به اکسیژن مانند اتصالات و شکاف‌ها رخ می‌دهد. در این مکان‌ها، کاهش غلظت اکسیژن باعث ایجاد پیل غلظتی<sup>۱۴</sup> شده و محیط اسیدی و غنی از یون کلرید داخل شکاف تشکیل می‌شود. این شرایط موجب رشد
- گوناگونی به‌منظور افزایش مقاومت به خوردگی توسعه یافته‌اند. پوشش‌دهی آندی با تشکیل لایه‌های ضخیم‌تر و متخلخل‌تر اکسیدی، پوشش‌های تبدیلی شیمیایی نظیر فسفات کروم، فسفات زیرکونیوم و فسفات تیتانیوم و آبکاری فلزاتی مانند نیکل و کروم می‌توانند عملکرد حفاظتی سطح آلومینیم را بهبود بخشند. همچنین عملیات‌هایی مانند پلیسه‌گیری و آب‌بندی بعد از پوشش‌دهی آندی، در بهبود ظاهر و افزایش مقاومت سطح نقش مؤثری دارند. پوشش‌های تبدیلی به‌ویژه در صنایع بسته‌بندی و نوشیدنی برای افزایش دوام و جلوگیری از لکه‌گذاری مورد استفاده قرار می‌گیرند. این اقدامات کمک می‌کنند تا مقاومت آلومینیم در برابر محیط‌های مهاجم، به‌ویژه محیط‌های مرطوب و حاوی کلرید، به‌طور قابل توجهی افزایش یابد (۴۳).
- در کنار خوردگی، آلومینیم به‌طور ذاتی مقاومت به سایش پایین‌تری نسبت به فولادها دارد، اما با استفاده از فرایندهایی مانند نیتروژن‌دهی پلاسمایی<sup>۱</sup>، پاشش حرارتی و آلیاژسازی سطحی می‌توان این ویژگی را بهبود بخشید. نیتروژن‌دهی پلاسمایی منجر به ایجاد لایه نیتريد آلومینیم سخت با سختی بالا می‌شود، درحالی‌که روش‌هایی مانند جوشکاری قوسی<sup>۲</sup>، روکش‌دهی قوس پلاسمایی<sup>۳</sup> (PTA) و آلیاژسازی به روش تخلیه الکتریکی<sup>۴</sup> (EDA) امکان ایجاد لایه‌های ضخیم و مقاوم به سایش را فراهم می‌آورند. همچنین، پوشش‌های روانکار جامد بر پایه پلیمرهای حاوی ذرات  $MoS_2$ ، گرافیت یا  $PTFE$ <sup>۵</sup> نیز با کاهش اصطکاک و افزایش دوام در قطعات متحرک به‌ویژه در کاربردهای خودروبی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در مجموع، رفتار خوردگی و سایش آلومینیم و آلیاژهای آن با بهره‌گیری از فناوری‌های سطحی قابل کنترل و بهینه‌سازی است (۴۳).

### ۳-۱- سازوکارهای خوردگی آلومینیم و آلیاژهای آن

خوردگی آلومینیم و آلیاژهای آن یک پدیده پیچیده است که به ترکیب شیمیایی آلیاژ، ریزساختار، شرایط محیطی و تنش‌های اعمال شده بستگی دارد. اگرچه وجود لایه اکسید طبیعی پایدار<sup>۶</sup> موجب مقاومت ذاتی بالای آلومینیم در بسیاری از محیط‌ها می‌شود، اما این لایه در شرایط خاص مانند حضور یون کلرید، تغییرات pH یا تنش‌های مکانیکی دچار تخریب شده و انواع مختلفی از سازوکارهای خوردگی فعال می‌شوند. در ادامه مهم‌ترین این سازوکارها مرور می‌شوند (۴۴، ۴۵).

<sup>8</sup> Pitting corrosion

<sup>9</sup> Intermetallic particles

<sup>10</sup> Intergranular corrosion

<sup>11</sup> Galvanic corrosion

<sup>12</sup> Stress corrosion cracking, SCC

<sup>13</sup> Crevice corrosion

<sup>14</sup> Concentration cell

<sup>1</sup> Plasma nitriding

<sup>2</sup> Arc welding

<sup>3</sup> Plasma transferred arc surfacing

<sup>4</sup> Electrical discharge alloying

<sup>5</sup> Polytetrafluoroethylene

<sup>6</sup> Passive oxide film

<sup>7</sup> Uniform corrosion

فعالیت کم، بسیار مناسب است. در این روش، یک ولتاژ خارجی اعمال می‌شود و یک پروب طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی موضعی متحرک، اختلاف پتانسیل موضعی را اندازه‌گیری می‌کند. پروب LEIS از دو میکروپروب (میکروالکتروود مرجع) تشکیل شده است که به صورت سه‌بعدی قابل کنترل هستند. LEIS، امپدانس موضعی را فراهم می‌کند که از طریق هیچ روش دیگری قابل دستیابی نیست و به‌ویژه برای زیرلایه‌های عایق و سازوکارهای خودترمیم‌شونده مفید است. با این حال، این روش می‌تواند القای ناخواسته در مدار ایجاد کرده و سرعت اندازه‌گیری آن پایین است (۴۸).

- روش الکتروود ارتعاشی اسکن‌کننده<sup>۵</sup> (SVET): این روش از یک پروب ارتعاشی رسانا استفاده می‌کند که اختلاف پتانسیل بین پروب و زیرلایه را در یک الکتروولت تعیین می‌کند. پروب SVET بر روی یک عملگر پیزوالکتریک نصب شده و نوک پلاتین بسیار نازکی دارد که اختلاف پتانسیل را اندازه‌گیری می‌کند. جریان می‌تواند با اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل، دامنه ارتعاش و مقاومت محلول تعیین شود. SVET اطلاعات سازوکار واقعی در لحظه و نمایش داده‌های دوبعدی / سه‌بعدی با تصویر را ارائه می‌دهد. از معایب آن می‌توان به عدم مناسب بودن برای نمونه‌های با اشکال نامنظم و احتمال آسیب به زیرلایه در اثر ارتعاشات با دامنه بالا اشاره کرد. این روش برای مطالعه خوردگی گالوانیکی، حفره‌ای، شکافی، ترک خوردگی ناشی از تنش/خوردگی و خوردگی میکروبی بسیار کاربردی است (۴۸).

- روش الکتروود انتخابی/یون اسکن‌کننده<sup>۶</sup> (SIET): این روش به صورت غیرتهاجمی عمل می‌کند و اندازه‌گیری‌های دقیق pH و وجود گونه‌های یونی خاص را در بالای سطح الکتروولت فراهم می‌آورد. پروب SIET شامل یک میکروالکتروود (میکروپیت شیشه‌ای یا پلاستیکی) برای تشخیص یون در نوک الکتروود و همچنین تشخیص تغییرات pH است. SIET می‌تواند با SVET ترکیب شود و راه آسانی برای اندازه‌گیری غلظت یون‌ها ارائه می‌دهد. با این حال، مشکلاتی مانند آلودگی و آسیب به الکتروود انتخابی/یون و همچنین شکنندگی نوک آن وجود دارد. این روش برای تشخیص عیوب در پوشش‌ها یا حفره‌ها و سینتیک فرایندهای الکتروشیمیایی استفاده می‌شود (۴۸).

- سلول قطره‌ای اسکن‌کننده<sup>۷</sup> (SDC): SDC یک آزمایش سه‌الکتروودی سنتی است که با استفاده از یک سلول الکتروشیمیایی موضعی که بر روی سطح نمونه اسکن می‌شود، انجام می‌گیرد. یک پمپ جابجایی مثبت، الکتروولت را از یک مخزن گاز، پاک شده به سمت یک قطره واحد روی سطح زیرلایه (الکتروود کاری) هدایت

موضعی خوردگی می‌شود که شباهت زیادی به خوردگی حفره‌ای دارد ولی محدود به نواحی بسته است (۴۷).

- بنابراین، آلیاژهای آلومینیم بسته به ترکیب شیمیایی، ریزساختار و شرایط محیطی، می‌توانند سازوکارهای خوردگی متنوعی را تجربه کنند. خوردگی حفره‌ای و گالوانیکی رایج‌ترین پدیده‌ها در محیط‌های کلریدی هستند، در حالی که آلیاژهای پر استحکام سری ۲۰۰۰ و ۷۰۰۰ بیشتر مستعد خوردگی بین‌دانه‌ای و ترک خوردگی تنشی هستند. درک دقیق این سازوکارها می‌تواند مبنایی برای طراحی پوشش‌های محافظ و استفاده از نانوذرات رنگدانه به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی فراهم آورد (۴۷-۴۴).

### ۳-۲- روش‌های اندازه‌گیری نرخ خوردگی

یکی از روش‌های سنتی و متداول برای تعیین نرخ خوردگی، اندازه‌گیری کاهش وزن فلز (روش گراویمتری<sup>۱</sup>) است. این روش به صورت آزمایشگاهی، میانگین نرخ خوردگی را در طول یک دوره زمانی مشخص ارائه می‌دهد. بعدها، با توسعه نظریه الکتروشیمیایی شامل سینتیک خوردگی با پتانسیل مختلط، امکان بررسی دقیق‌تر پدیده خوردگی فراهم شد. در روش‌های الکتروشیمیایی، نیازی به اندازه‌گیری دستی نرخ خوردگی نیست و عاملی به نام چگالی جریان خوردگی به عنوان معیاری برای این منظور استفاده می‌شود. پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی مهم‌ترین عوامل برای ارزیابی خوردگی هستند که از طریق اندازه‌گیری مقاومت قطبش<sup>۲</sup> قابل محاسبه‌اند. دو روش الکتروشیمیایی شناخته‌شده، یعنی قطبش پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۳</sup>، سال‌هاست که در آزمایشگاه‌های حفاظت از خوردگی به کار می‌روند. با این حال، این روش‌ها تنها داده‌های میانگین را ارائه می‌دهند و اطلاعات کافی برای تحلیل دقیق پدیده خوردگی در مناطق موضعی سطح را فراهم نمی‌کنند. همین محدودیت‌ها دانشمندان را به سمت توسعه روش‌های نوین با وضوح مکانی بالا سوق داد (۴۸).

### ۳-۳- روش‌های نوین الکتروشیمیایی اندازه‌گیری خوردگی

مهندسان و پژوهشگران حوزه خوردگی اخیراً طیف وسیعی از روش‌های الکتروشیمیایی را برای شناخت عمیق‌تر واکنش‌های بین زیرلایه فلزی و الکتروولت‌ها به کار گرفته‌اند. این روش‌های نوین عبارتند از:

- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی موضعی<sup>۴</sup> (LEIS): این روش، توسعه‌ای نوین از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی است و برای اندازه‌گیری فعالیت الکتروشیمیایی در نمونه‌های پوشش‌داده‌شده با

<sup>۵</sup> Scanning Vibrating Electrode Technique

<sup>۶</sup> Scanning Ion-selective Electrode Technique

<sup>۷</sup> Scanning Droplet Cell

<sup>۱</sup> Gravimetric determinations

<sup>۲</sup> Polarization

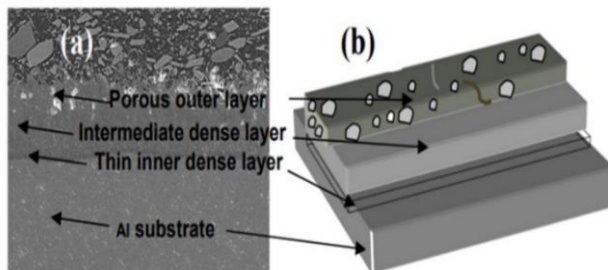
<sup>۳</sup> Electrochemical Impedance Spectroscopy

<sup>۴</sup> Local Electrochemical Impedance Spectroscopy

ارائه دهد. از معایب آن می‌توان به کاهش غلظت الکترولیت اشاره کرد. این روش برای فولادهای تقویت‌شده کاربرد دارد (۴۸). در مجموع، این روش‌ها با فراهم آوردن افق‌های جدید در فرایند اندازه‌گیری خوردگی، اطلاعات ارزشمندی را ارائه می‌دهند. با این حال، پیچیدگی تفسیر داده‌ها، زمان لازم برای کالیبره کردن و تنظیم نمونه می‌تواند برای محققان چالش‌برانگیز باشد (۴۸).

#### ۴- اکسایش الکترولیتی پلازما (PEO)

یک پوشش PEO دارای ساختاری پیچیده است که منجر به مقاومت بالای سایشی و خوردگی می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، این پوشش با یک لایه داخلی نانومتری بدون عیب به‌عنوان لایه مانع، یک لایه میانی نسبتاً فشرده و یک لایه بیرونی متخلخل مشخص می‌شود که ضخامت آن‌ها وابسته به عوامل فرایند است. در این میان، به‌نظر می‌رسد لایه‌های داخلی بیشترین نقش را در محافظت در برابر خوردگی ایفا می‌کنند. این لایه اکسیدی، مشابه با اکسایش آندی سنتی فلزات، از طریق واکنش میان فلز آند و اکسیژن محلول در الکترولیت تشکیل می‌شود که منجر به ایجاد لایه‌ای غیرفعال و نامحلول بر سطح فلز می‌گردد. به‌طور عمومی پذیرفته شده است که این پدیده تنها در فلزات موسوم به شیر-سوپای رخ می‌دهد؛ فلزاتی که اکسید آن‌ها دارای رسانایی الکترونی پایین و رسانایی یونی بالاتری است. این لایه دارای مقاومت الکتریکی قابل توجهی است که در نتیجه آن، فرایند خوردگی را کند می‌کند. در فرایندهای PEO، نیاز است که اشتعال پلازما رخ دهد تا فلز در محدوده‌ای وسیع از پتانسیل در الکترولیت انتخاب‌شده رفتار غیرفعال از خود نشان دهد. بیشتر آلیاژهای آلومینیم، از جمله کل آلیاژهای آلومینیم سری ۲۰۰۰، به دلیل گاف انرژی بالای آلومینا، این الزامات را برآورده می‌کنند (۴۹).



شکل ۱: (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و (b) طرح‌واره‌ای از یک پوشش PEO به‌دست‌آمده بر روی آلیاژ آلومینیم (۴۹).

Figure 1: (a) A SEM micrograph, and (b) a schematic of a PEO coating obtained on an aluminum alloy (49).

می‌کند. این روش می‌تواند با اعمال بایاس ثابت (مانند پتانسیل یا جریان) برای ترسیم نقشه داده یا با اعمال سیگنال الکتروشیمیایی ثابت یا دینامیکی (مانند منحنی تافل یا EIS) عمل کند. SDC حداقل تماس الکترولیت با سطح را فراهم کرده و قادر به اجرای تمامی روش‌های الکتروشیمیایی با یک راه‌اندازی ساده است. این روش جریان‌های بسیار کوچکی در حد پیکوآمپر را تشخیص می‌دهد و برای بررسی مناطق کوچک در نمونه‌های بزرگ مناسب است (۴۸).

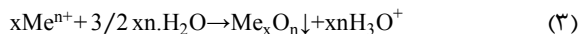
- میکروسکوپ الکتروشیمیایی اسکن‌کننده<sup>۱</sup> (SECM): این روش قادر به تحلیل دقیق پتانسیل الکتریکی الکتروکود کاری (زیرلایه) و اسکن واکنش‌های سطحی در مقیاس ماکروسکوپی است. SECM شامل یک عملگر پیزوالکتریک، یک بی‌پتانسیواستات و یک اولترا میکروالکتروکود به‌عنوان پروب است. این روش چندین حالت عملکرد دارد و می‌تواند با سایر روش‌ها ترکیب شود. با این حال، گاهی اوقات به یک واسطه فعال اکسایش- کاهش و همچنین به یک بی‌پتانسیواستات نیاز دارد. این روش برای سنسورهای زیستی، سینتیک واکنش‌ها و مطالعه غشاهای متخلخل کاربرد دارد (۴۸).
- کاوشگر کلون اسکن‌کننده<sup>۲</sup> SKP (SKP): یک روش غیرمخرب و بدون تماس است که به مسیر رسانا بین پروب کلون و زیرلایه نیاز ندارد. این روش، تفاوت تابع کار را در محیط‌های مختلف (مانند خلا، هوای مرطوب، هوای آزاد یا با استفاده از قطره‌ای از الکترولیت) با یک روش خازنی غیرمخرب اندازه‌گیری می‌کند. در این روش، پروب فلزی (معمولاً از تنگستن) مرتعش شده و جریان تولید شده توسط پتانسیل خارجی سرکوب می‌شود. SKP به الکترولیت نیاز ندارد و آزمایش‌های آن کوتاه است. با کمک اندازه‌گیری ارتفاع خازنی، سطح ناهموار نیز قابل بررسی است. از معایب آن می‌توان به وضوح پایین و نیاز به کالیبره کردن پروب اشاره کرد. این روش برای اندازه‌گیری خوردگی زیر لایه‌های نازک، سطوح ناهموار یا نامنظم و تحقیقات پزشکی قانونی استفاده می‌شود (۴۸).
- روش نوین بدون تماس<sup>۳</sup> (NCT): این روش اندازه‌گیری مدرن، نیازی به تماس فیزیکی مستقیم بین پتانسیواستات و زیرلایه برای محاسبه مقاومت قطبش ندارد. در این روش، زیرلایه به صورت الکتریکی به گالوانواستات متصل نیست و به صورت عمودی و موازی با الکترودهای مرجع و کمکی قرار می‌گیرد. جریان توسط دو الکتروکود گرافیتی اعمال می‌شود تا پاسخ اندازه‌گیری شود. دو الکتروکود مرجع برای اندازه‌گیری تغییرات ولتاژ در هر دو طرف زیرلایه، قبل و بعد از اعمال جریان استفاده می‌شوند. این روش می‌تواند بازرسی دیداری و تحلیل تجربی، آزمایش‌های فیزیکی و الکتروشیمیایی را

<sup>3</sup> Novel Contactless Technique

<sup>4</sup> valve-metals

<sup>1</sup> Scanning Electrochemical Microscope

<sup>2</sup> Scanning Kelvin Probe



در معادلات ۱-۵، M نشان‌دهنده ماده فلزی است که فرایند PEO روی آن انجام می‌شود، n تعداد الکترون‌های منتقل شده را نشان می‌دهد، e<sup>-</sup> الکترون و Cat کاتیون است (۵۶).

پژوهش‌های کنونی در زمینه PEO عمدتاً بر دو جنبه متمرکز هستند. در جنبه نخست، پژوهش‌هایی برای درک بهتر اصول بنیادی فرایند PEO، مانند واکنش‌های تخلیه الکتریکی، آزادسازی گاز (۵۷) و گسیل صوتی (۵۸، ۳) انجام می‌شود. جنبه دوم مربوط به ویژگی‌های مختلف پوشش از جمله مقاومت در برابر خوردگی و اکسایش (۵۹)، ویژگی‌های سایشی پوشش (۶۰)، اثر بخشی کاتالیزوری نوری (۶۱)، زیست‌فعال بودن (۶۲) و مقاومت در برابر شوک حرارتی (۶۳) می‌باشد. تمامی این جنبه‌ها برای پوشش‌های ایجاد شده حائز اهمیت هستند. سازوکارهای عمومی که در طول فرایند PEO اتفاق می‌افتند شامل موارد زیر هستند:

(الف) تشکیل لایه اکسیدی در مرز میان فلز و الکترولیت

(ب) افزایش اختلاف پتانسیل در دو سمت لایه اکسیدی دی‌الکتریک (ج) شکست لایه اکسیدی دی‌الکتریک (۶۴).

در ابتدای فرایند اکسایش، ضخامت لایه اکسیدی ابتدا به صورت خارجی افزایش می‌یابد و سپس ضخامت آن از سمت داخلی افزایش می‌یابد (۶۵). این فرایند در شکل ۲ نشان داده شده است. لایه اکسیدی حاصل اغلب منجر به ساختاری سخت‌تر و بلوری‌تر می‌شود، زیرا که تخلیه‌های الکتریکی مقدار قابل توجهی گرما آزاد می‌کنند که در نتیجه موجب افزایش تبلور می‌شود. فرایند PEO تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله نوع ماده زیرلایه، اجزای تشکیل‌دهنده الکترولیت، چگالی جریان، نوع جریان، ولتاژ، فرکانس، چرخه کاری، مواد افزودنی، ذرات وارد شده، زمان پوشش‌دهی و دمای عملیاتی قرار دارد (۶۶). اگرچه این فرایند به طور گسترده برای موادی مانند آلومینیم و آلیاژهای آن و همچنین منیزیم و آلیاژهای آن استفاده شده است، اما تمرکز پژوهش‌های اخیر در زمینه پوشش‌های PEO بیشتر به سمت فلزات دیگر مانند تیتانیوم، تانتالیم، زیرکونیم و نیوبیم و تمام آلیاژهای مختلف آن‌ها معطوف شده است. افزون بر این، تحقیقات قابل توجهی نیز درباره اصلاح پوشش روی با استفاده از فرایند PEO گزارش شده است (۵۶).

در صورت استفاده از نانوذرات رنگدانه‌ای در الکترولیت، این ساختار چندلایه می‌تواند به عنوان یک پوشش‌های نانو ساختار در نظر گرفته شود که افزون بر بهبود خواص حفاظتی، دارای ویژگی‌های نوری نیز خواهد بود (۵۱، ۵۰).

## ۵- سازوکار پوشش‌دهی به روش اکسایش

### الکترولیتی پلازما (PEO)

در فرایند PEO، تغییر حالت جریان بین جریان متناوب<sup>۱</sup> (AC)، جریان مستقیم<sup>۲</sup> (DC)، جریان تک قطبی<sup>۳</sup> و جریان دو قطبی<sup>۴</sup> می‌تواند منجر به اصلاحات سطحی کاملاً متفاوتی شود. عوامل اصلی نظیر چگالی جریان الکتریکی، شدت ولتاژ الکتریکی، نوسان پالس و چرخه کاری مثبت-منفی بر فرایند PEO و ویژگی‌های پوشش حاصل شده تأثیر می‌گذارند (۵۲). افزون بر این، این عوامل همچنین ویژگی‌های فرایند PEO نظیر شکست ولتاژی ایجاد شده، ذوب و اکسایش موضعی زیرلایه، سردسازی سریع<sup>۵</sup> و فرایندهای تبلور مجدد<sup>۶</sup> را تحت تأثیر قرار داده و در نتیجه، به طور چشم‌گیری بر ریزساختار و خواص پوشش تأثیر می‌گذارند. در فرایند PEO، بازه وسیعی از ولتاژها (از ۹۵ ولت تا ۷۵۰ ولت) همراه با منبع تغذیه AC یا DC بین کاتد و آند به کار گرفته می‌شود. با تکمیل شدن مدار الکتریکی، کاتد و آند از قوانین فارادی و اهم تبعیت می‌کنند. در اینجا، زیرلایه فلزی به عنوان الکتروود کاری (آند) عمل می‌کند و یک الکتروود متقابل (کاتد، که معمولاً از فولاد زنگ‌نزن یا گرافیت ساخته می‌شود) در کنار آن قرار دارد (۵۳).

هر دو الکتروود در یک الکترولیت قلیایی ضعیف غوطه‌ور می‌شوند. سپس الکتروودها برای آغاز فرایند پوشش‌دهی به منبع تغذیه الکتریکی خارجی متصل می‌شوند. در طول فرایند PEO، واکنش‌های الکتروشیمیایی تولید اکسیژن و اکسایش فلز در آند رخ می‌دهند (واکنش‌های ۱ و ۲). در این فرایند، در اثر میدان الکتریکی قوی، در آند اکسیژن آزاد می‌شود و آنیون‌های اکسیژن به سمت آند حرکت می‌کنند و با سطح فلز واکنش داده و اکسید فلزی را تشکیل می‌دهند. بسته به نوع زیرلایه، ترکیب الکترولیت و فعالیت شیمیایی، این امر می‌تواند منجر به انحلال سطحی یا تشکیل یک فیلم اکسیدی آندی شود (واکنش ۳). به طور هم‌زمان، آزادسازی شدید گاز هیدروژن (واکنش ۴) و کاهش کاتیون‌ها نیز در سطح کاتد رخ می‌دهد (واکنش ۵). به دلیل آزادسازی گاز و واکنش‌های تخلیه‌ای، پوشش حاصل می‌تواند متخلخل‌تر از فیلم اکسیدی حاصل از فرایند پوشش‌دهی آندی سخت باشد.

معادلات عمومی دخیل در فرایند PEO به شرح زیر شامل واکنش‌های ۱-۵ هستند (۵۵، ۵۴، ۱).

<sup>۴</sup> Bipolar Current

<sup>۵</sup> Quenching

<sup>۶</sup> Recrystallization

<sup>۱</sup> Alternating Current

<sup>۲</sup> Direct Current

<sup>۳</sup> Unipolar Current

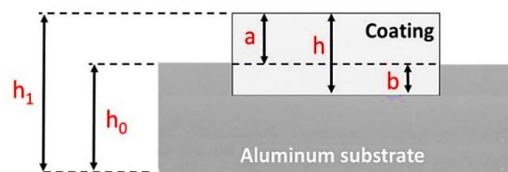
محافظت کنند، چرا که حفره‌های ایجاد شده بر اثر تخلیه‌ها می‌توانند در اثر دمای بالای موضعی با اکسیدهای مذاب ترمیم شوند (۴۷). در شکل ۴، سازوکار رشد پوشش‌های PEO به صورت طرح‌واره نمایش داده شده است (۶۹).

## ۶- خواص پوشش PEO

### ۶-۱- ساختار و ریخت‌شناسی

معمولا پوشش‌های به‌دست آمده از این روش به دو لایه مجزا متراکم داخلی و متخلخل خارجی تقسیم می‌شوند. در بعضی موارد یک ناحیه نازک داخلی نیز به عنوان لایه سوم در نظر گرفته می‌شود که اغلب غنی از فازهای کمپلکس عناصر آلیاژی است. در حین پیشرفت‌های اولیه در زمینه پوشش‌های PEO روی سطح آلومینیم، به این دلیل که میزان تخلخل آن‌ها در مقایسه با حفرات موجود در سطوح پوشش‌دهی آندی شده به میزان محسوسی کمتر بوده و به صورت ظاهری میزان تخلخل کمتر از ۱۰ درصد از حجم پوشش بوده، تمایل چندانی برای بررسی آن‌ها وجود نداشت.

به هر حال اکثر تئوری‌ها و سازوکارهای موجود برای رشد پوشش PEO مرتبط با اندازه و هندسه این حفرات است. پوشش‌های PEO رشد یافته بر سطح منیزیم و تیتانیوم دارای میزان خلل و فرج بیشتری هستند و بنابراین با جزئیات بیشتری مورد تحقیق قرار گرفته‌اند. حفرات مشاهده شده در پوشش PEO ایجاد شده روی منیزیم به حباب‌های گاز کرومی یا دم افتاده (دنباله‌دار) در پوشش نسبت داده شده‌اند، البته گفته شده است که اکثر این حفرات مسدود هستند و به فلز زیرلایه متصل نیستند (۷۰). در پژوهش‌های اخیر، استفاده از نانوذرات رنگدانه‌ای مانند  $\text{TiO}_2$  و  $\text{CeO}_2$  در الکترولیت، نه تنها موجب بهبود خواص ساختاری پوشش شده، بلکه سبب ایجاد پوشش‌های اکسیدی نانوساختار (پوشش رنگ در صورت داشتن خاصیت رنگی) با کنترل بهتر روی ریخت‌شناسی سطح و یکنواختی پوشش‌های چندلایه نیز گردیده است (۵۰).

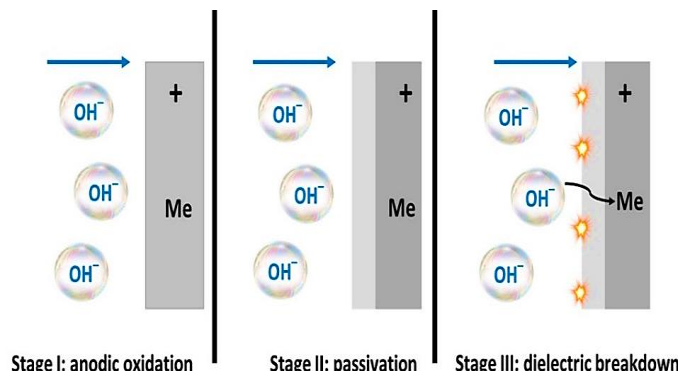


$h_0$ : sample thickness before PEO     $a$ : outward growth thickness  
 $h_1$ : sample thickness after PEO     $b$ : part growing toward substrate  
 $h$ : thickness of the PEO coating

شکل ۲: نمودار طرح‌واره تشکیل پوشش PEO روی بستر آلومینیم ۱۰۶۰ (۶۷).  
**Figure 2:** A schematic diagram explaining PEO coating formation on a 1060 Al substrate (67).

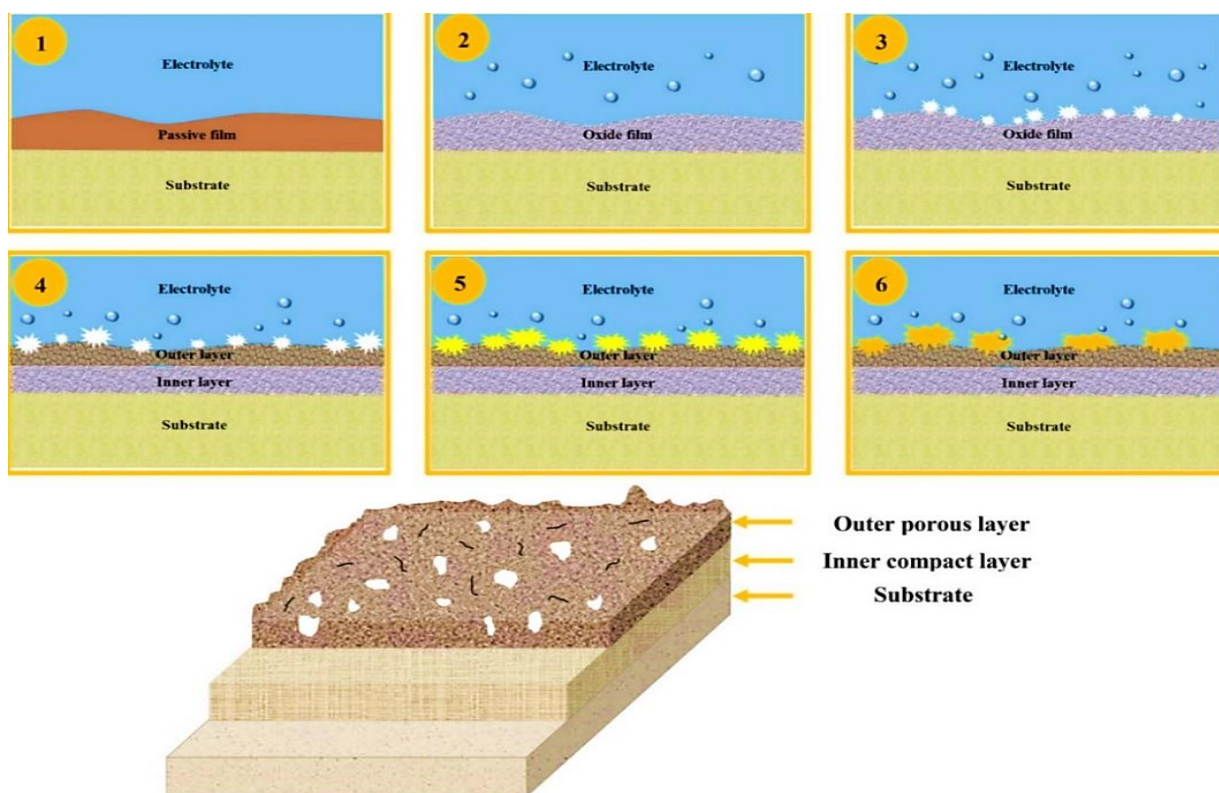
پوشش‌های ایجاد شده با استفاده از PEO دارای تخلخل بالایی هستند، اما در عین حال نسبت به پوشش‌های آندی شده، مقاومت سایشی بیشتری دارند (۶۸). شکست دی‌الکتریک در ناحیه‌ای میان یک لایه نازک اکسیدی و در کف یک حفره عمیق در پوشش اتفاق می‌افتد. در فرایند PEO، ولتاژ بالا و جریان AC منجر به ایجاد جرقه‌های شدید می‌شوند که به دلیل تخلیه‌های میکرو-قوسی است و منجر به تشکیل لایه‌های اکسیدی شکسته می‌شود. تفاوت‌های قابل توجهی میان ویژگی‌های فرایند PEO و فرایند پوشش‌دهی آندی وجود دارد. لایه‌ای که توسط پوشش‌دهی آندی تشکیل می‌شود دارای شکلی نسبتاً یکنواخت است و ضخامت لایه اکسیدی تولید شده به دلیل رسانایی الکتریکی پایین لایه اکسید، کم است. لایه ایجاد شده در فرایند پوشش‌دهی آندی سطح فلز را غیرفعال کرده و رشد بیشتر آن را محدود می‌سازد (شکل ۳: مراحل I-II). در مقابل، در فرایند PEO، ولتاژهای بالاتر باعث ایجاد جرقه‌های شدید ناشی از قوس‌های تخلیه‌ای می‌شوند که لایه اکسیدی را می‌شکنند (شکل ۳: مراحل I-III) (۵۶).

در شبکه‌های تخلیه، دما و فشار بالا ایجاد می‌شود و فرایندهای پیچیده دگرگونی فازی به وجود می‌آیند که منجر به تشکیل یک لایه فشرده، ضخیم و سخت می‌شوند که دارای مقاومت سایشی و خوردگی است. اگرچه لایه‌های PEO نسبت به پوشش‌های آندی شده تخلخل بیشتری دارند، اما می‌توانند به‌طور مؤثری از فلز پایه در برابر خوردگی



شکل ۳: طرح‌واره مراحل اولیه تشکیل لایه اکسیدی در فرایند آندس و PEO (۶۴).

**Figure 3:** A schematic diagram explaining primary stages of an oxide layer generation in anodizing and PEO process (64).



شکل ۴: طرح‌واره سازوکار رشد پوشش‌های PEO (۶۹).  
**Figure 4:** The growth mechanism schematic of the PEO coatings (69).

خوردگی آن افزایش یافته است. هرچند لایه PEO تشکیل شده، ظاهری متخلخل دارد و نفوذ الکترولیت درون پوشش به راحتی صورت می‌گیرد ولی به دلیل ایجاد یک لایه متراکم داخلی مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها بالا می‌باشد و در واقع لایه متراکم درونی بیشترین نقش را در افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های PEO ایفا می‌کند (۷۰). افزودن نانوذرات رنگدانه‌های  $\text{CeO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  به عنوان تقویت‌کننده در پوشش‌های PEO، منجر به کاهش نرخ خوردگی و افزایش دوام لایه‌های پوشش‌های نانو ساختار شده است (۷۱).

#### ۷- عوامل موثر بر فرایند PEO

ویژگی‌های پوشش ایجاد شده در این روش به عواملی چون طبیعت فلز زیرلایه و عناصر آلیاژی، به نوع منبع قدرت، چگالی به کار رفته در آن، نوع و مقدار یون‌های موجود در الکترولیت حین پوشش‌دهی جریان اعمالی و زمان پوشش‌دهی بستگی دارد. در ادامه به بررسی اثر مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار روی پوشش‌دهی پرداخته می‌شود (۶۵).

##### ۷-۱- تأثیر عناصر آلیاژی

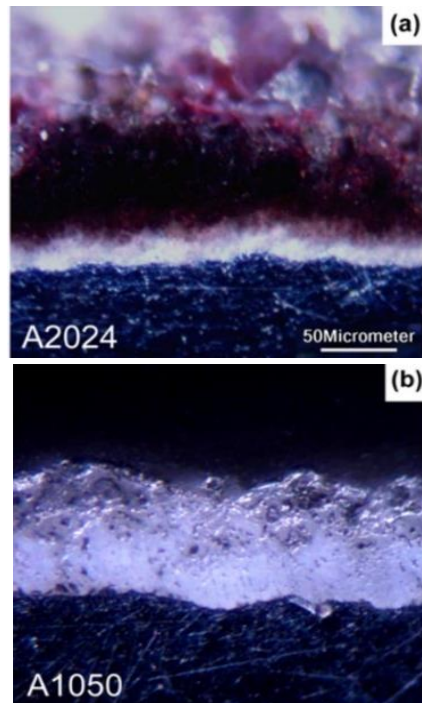
ماهیت زیرلایه تأثیر زیادی بر لایه اکسیدی PEO دارد. در طول فرایند، نه تنها فلز زیرلایه بلکه عناصر آلیاژی آن، رسوبات و تقویت‌کننده‌های پراکنده در زمینه فلزی نیز در واکنش‌های

#### ۶-۲- چسبندگی

این پوشش‌ها چسبندگی عالی از خود نشان می‌دهند. این چسبندگی به شدت به مقدار ضخامت پوشش وابسته است. اکثر گزارش‌ها حاکی از این است که با افزایش ضخامت پوشش، چسبندگی نیز افزایش می‌یابد و پوشش‌های بسیار نازک دارای چسبندگی مناسب نیستند. البته به نظر می‌رسد که میزان ضخامت بهینه برای به دست آمدن بیشترین میزان چسبندگی وجود دارد. علت اصلی این چسبندگی بالا، شکست چقرمه‌ای است که در نواحی ریزدانه مرز پوشش/زیرلایه رخ می‌دهد. وجود دمای موضعی بالا در مجاورت فصل مشترک پوشش-زیرلایه در حین انجام فرایند، منجر به درهم آمیختن و پیوند درون نفوذی قابل توجهی شده که ممکن است در چسبندگی پوشش نقش داشته باشد (۷۰). همچنین، مطالعاتی گزارش داده‌اند که افزودن نانوذرات رنگدانه‌ای مانند  $\text{TiO}_2$  به الکترولیت، موجب افزایش چسبندگی پوشش از طریق تعامل بهتر نانوذرات رنگدانه با زمینه پوشش و کاهش نقص‌های بین‌لایه‌ای شده است (۵۱).

#### ۶-۳- مقاومت در برابر خوردگی

یکی از مهم‌ترین دلایل استفاده از پوشش‌های PEO بر روی فلزات از جمله آلیاژهای منیزیم، افزایش مقاومت به خوردگی آن‌ها می‌باشد. به عنوان مثال بعد از پوشش‌دهی PEO بر روی منیزیم خالص مقاومت به



شکل ۵: ریزساختار مقطع یک پوشش PEO بر روی (a) آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ و (b) آلیاژ آلومینیوم ۱۰۵۰، که تشکیل یک لایه تیره و غنی از اکسید مس را در آلیاژ ۲۰۲۴ نشان می‌دهد (۷۳).

**Figure 5:** Micrograph of a section of a PEO coating on (a) AA2024, and (b) AA1050, showing the formation of a dark, copper oxide-rich layer, in alloy 2024 (73).

مقالات قبلی دماهای متفاوتی را برای حمام الکترولیتی، بالاتر و پایین‌تر از دمای اتاق، گزارش کرده‌اند، هرچند تأثیر دقیق آن بر فرایند هنوز به طور کامل باید روشن شود. در واقع، اگر در پوشش‌دهی آندی سنتی برای دستیابی به کیفیت پوشش خوب دماهای پایین مورد نیاز باشند، تأثیر دمای فرایند بر پوشش‌های PEO پیچیده‌تر است و بر پوشش حاصل، خواص آن و همچنین خود فرایند تأثیر می‌گذارد. با مقایسه پوشش‌های PEO که بین ۱۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمده‌اند، چنگ<sup>۳</sup> و همکارانش دریافتند که حمام‌های داغ باعث کاهش پتانسیل شکست می‌شوند و در نتیجه یک پوشش نهایی ضخیم‌تر و همگن‌تر ایجاد می‌کنند، هرچند از نظر محتوای آلفا-آلومینا نسبت به پوشش‌های تولید شده در دمای پایین‌تر از دمای اتاق، ضعیف‌تر هستند. با وجود این، پوشش با دمای بالا نرخ خوردگی را نشان داد که دو مرتبه بزرگتر از پوشش‌های تولید شده در الکترولیت سرد بود (۷۶).

### ۷-۳- تأثیر ورودی الکتریکی

رژیم‌های الکتریکی در فرایند PEO، عمدتاً بر اساس دو شیوه کنترلی اصلی، یعنی کنترل جریان ثابت یا کنترل ولتاژ ثابت، دسته‌بندی

الکتروشیمیایی شرکت می‌کنند (۷۲). با این حال، همه آن‌ها وارد پوشش نمی‌شوند، زیرا آثاری از عناصر حل‌شونده در الکترولیت نیز یافت شده‌است. آن‌هایی که وارد پوشش می‌شوند می‌توانند اکسیدهای مخلوط یا ناخالصی‌ها را تشکیل دهند. آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ یک آلیاژ آلومینیوم-مس-منیزیم است که حاوی ۴/۳-۴/۵ درصد مس، ۱/۳-۱/۵ درصد منیزیم و ۰/۵-۰/۶ درصد منگنز است. مس و منیزیم در میان عناصر آلیاژی مضر برای PEO گزارش شده‌اند (۶۸)، زیرا مانند روی، مانع از تبدیل گاما-آلومینا به آلفا-آلومینای پایدارتر می‌شوند (۷۲). مقایسه بین آلیاژهای آلومینیوم ۲۰۲۴، آلیاژهای آلومینیوم ۶۰۸۲ (آلومینیوم-سیلیسیوم-منیزیم) و آلیاژهای آلومینیوم ۷۰۷۵ (آلومینیوم-روی-منیزیم) نشان می‌دهد که کمترین میزان آلفا-آلومینا در آلیاژ آخر وجود دارد. منیزیم مؤثرترین عنصر در افزایش دمای گذار<sup>۱</sup> فاز گاما به آلفا به نظر می‌رسد. در عوض، مس ناخالصی‌های تیره از اکسیدهای مس و هیدروکسیدها را در قسمت داخلی پوشش تشکیل می‌دهد که با افزایش ضخامت پوشش به یک لایه تیره واحد، بازآرایی می‌شود (شکل ۵) (۷۳).

همچنین تأثیری از عناصر آلیاژی بر ضخامت پوشش وجود دارد که پس از همان فرایند PEO، منجر به تشکیل اکسید ضخیم‌تری بر روی آلیاژهای آلومینیوم-روی-منیزیم (مانند ۷۰۵۰ یا ۷۰۷۵) نسبت به آلیاژهای آلومینیوم-مس-منیزیم (مانند آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ یا آلیاژ آلومینیوم ۲۲۱۴) یا آلیاژهای آلومینیوم-سیلیسیوم-منیزیم (آلیاژ آلومینیوم ۶۰۸۲) می‌شود (۷۴). به طور کلی، به نظر می‌رسد بهترین نتایج PEO بر روی آلیاژهای آلومینیوم با کمترین میزان آلیاژ، مانند آلیاژ آلومینیوم ۱۰۵۰ (شکل (b) ۵) به دست آمده‌است (۷۵). با این حال، همه مطالعات در این مورد توافق ندارند: برای مثال، سیبر<sup>۲</sup> و همکاران، دشواری‌هایی را در پوشش‌دهی PEO آلومینیوم تجاری خالص گزارش کردند. همان الکترولیتی که برای پوشش‌دهی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴، آلیاژ آلومینیوم ۶۰۸۲ و آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ استفاده شد، برای اکسید تشکیل شده بر روی آلومینیوم خالص بیش از حد تهاجمی بود، بنابراین نیاز به کاهش محتوای قلیایی داشت (۷۴).

### ۷-۲- تأثیر دمای الکترولیت

در طول فرایند PEO، مقدار زیادی گرما توسط جرقه‌های پلاسما به داخل الکترولیت آزاد می‌شود؛ به گونه‌ای که تقریباً در تمام واحدهای عملیاتی، یک سیستم خنک‌کننده تعبیه شده‌است، اگرچه کنترل دقیق دمای حمام به دلیل گرادیان بزرگ ایجاد شده در آن، دشوار است.

<sup>3</sup> Cheng

<sup>1</sup> Phase Transition Temperature

<sup>2</sup> Sieber

pH الکترولیت معمولا با افزودن NaOH یا KOH افزایش می‌یابد. هرچه pH بالاتر باشد، به دلیل افزایش انحلال آندی، نرخ رشد پایین‌تر خواهد بود. با این حال، با مقادیر بالاتر NaOH، زبری پوشش کم‌تر و میزان ترکیب عناصر الکترولیت بیشتر است. دولابی<sup>۲</sup> و همکاران ۱۰ گرم بر لیتر را به عنوان حداکثر غلظت NaOH در الکترولیت پیشنهاد کرده‌اند، زیرا پوشش‌های تولید شده در محلول‌های قلیایی‌تر، لایه داخلی پوشش آسیب‌دیده‌ای از خود نشان می‌دهند که نمی‌تواند محافظت مناسبی در برابر خوردگی ارائه دهد (۷۸).

هدایت الکتریکی بین ۵ تا ۱۰۰ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر برای کاهش افت ولتاژ در الکترولیت مورد نیاز است تا ولتاژ بیشتری برای ایجاد میدان در سراسر اکسید باقی بماند و باعث شکست دی‌الکتریک شود. این امر به‌ویژه از آن جهت حائز اهمیت است که شکست در کف منافذ پوشش رخ می‌دهد، که به دلیل باریک و بلند بودن، افت اهمی زیادی ایجاد می‌کنند. در نهایت، کهنگی الکترولیت نیز یک پارامتر مهم است، زیرا در طول PEO ممکن است آلوده شود یا برخی از عناصر آن کاهش یابند (۶۸). یک روش معمول برای مقابله با کاهش الکترولیت در فرایندهای صنعتی، اصلاح آن با افزودن اجزای مصرف شده‌است. با این حال، این عمل منجر به تجمع ناخالصی‌ها می‌شود (۷۹).

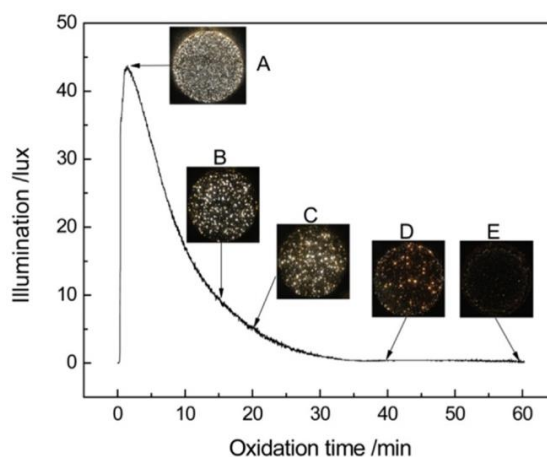
#### ۷-۴-۱- تأثیر افزودنی‌های حل‌شده

ترکیب الکترولیت نقش کلیدی در تعیین خواص نهایی پوشش PEO دارد و به‌طور خاص افزودنی‌های محلول در آن می‌توانند فرایند و کیفیت پوشش را تحت تأثیر قرار دهند. یکی از رایج‌ترین افزودنی‌ها، سدیم سیلیکات ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) است که با کاهش ولتاژ جرقه‌زنی، باعث شروع سریع‌تر تخلیه‌های پلاسما می‌شود و رشد پوشش را تسریع می‌کند. این امر به افزایش ضخامت پوشش منجر شده، اما ممکن است به دلیل شکل‌گیری نواحی گره‌ای، ناهمگنی‌هایی نیز ایجاد کند. همچنین، در ولتاژ پایین‌تر، پلاسماي خنک‌تر شکل می‌گیرد که توانایی کمتری برای تبدیل گاما-آلومینا به آلفا-آلومینا دارد؛ فازی که برای بهبود سختی و مقاومت به خوردگی مطلوب‌تر است. از سوی دیگر، حضور سیلیکات ممکن است به تشکیل فازهای مولایت و  $\text{SiO}_2$  منجر شود که به افزایش سفتی و مقاومت حرارتی کمک می‌کنند، هرچند سختی پوشش را کاهش می‌دهند. تأثیر میدان الکتریکی در جذب آنیون‌های  $\text{SiO}_3^{2-}$  به منافذ و تبدیل آن‌ها به ژل سیلیس ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) نیز در ساختار پوشش مؤثر است. بررسی‌ها نشان داده‌اند که غلظت‌های پایین‌تر سدیم سیلیکات (حدود ۱۰ گرم در لیتر) نسبت به غلظت‌های بالاتر، خواص ضد خوردگی بهتری ایجاد می‌کنند، زیرا از تشکیل فازهای متخلخل و ضعیف  $\text{SiO}_2$  جلوگیری می‌شود. از

می‌شوند. در حالت جریان ثابت، درحالی‌که چگالی جریان ثابت نگه داشته می‌شود، پتانسیلی که باید توسط منبع تغذیه اعمال شود، به دلیل ضخیم شدن پوشش که پتانسیل شکست را افزایش می‌دهد، در طول زمان بالا می‌رود. به همین دلیل، تخلیه‌ها از نظر اندازه بزرگ‌تر، از نظر شدت قوی‌تر و مخرب‌تر می‌شوند (۷۷). در طول فرایند PEO ولتاژ ثابت، برعکس، لیو<sup>۱</sup> و همکارانش (۷۷) گزارش می‌دهند که وقتی پتانسیل برای مدت طولانی ثابت نگه داشته می‌شود، شدت و انرژی جرقه‌ها کاهش یافته و تخلیه‌های پلاسما ملایم‌تر می‌شوند. این را می‌توان به صورت کیفی تنها با نگاه کردن به منحنی شدت انتشار نور گزارش شده در شکل ۶ درک کرد. عامل کنترلی (جریان یا پتانسیل) سپس می‌تواند در حالت‌های مختلف (مستقیم، متناوب، پالسی) و با میزان مختلف اعمال شود (۷۲). این ممکن است بر ضخامت و ریخت‌شناسی پوشش، ساختار، سختی و تخلخل تأثیر بگذارد (۵۶).

#### ۷-۴-۲- تأثیر ترکیب الکترولیت

ترکیب الکترولیت نقش عمده‌ای در تعیین خواص پوشش PEO ایفا می‌کند. اجزای الکترولیت ممکن است در واکنش‌های پلاسمایی شرکت کنند یا نکنند، که این موضوع تعیین‌کننده میزان ترکیب آن‌ها در پوشش است. علاوه بر این، الکترولیت ممکن است حاوی افزودنی‌های حل‌شده یا پراکنده، مانند میکروذرات یا نانوذرات رنگدانه‌ای باشد که می‌توانند در ساختار پوشش وارد شوند و در صورت دارا بودن خواص نوری یا رنگی، موجب تولید پوشش‌هایی با قابلیت عملکردی نوری یا پوشش‌رنگی شوند (۵۰). به‌طور کلی، محلول‌های PEO آلومینیم قلیایی با pH حدود ۱۳ هستند (۶۸، ۷۲)، اگرچه دلایل نیاز به چنین pH بالایی برای PEO هنوز به طور کامل روشن نشده است.

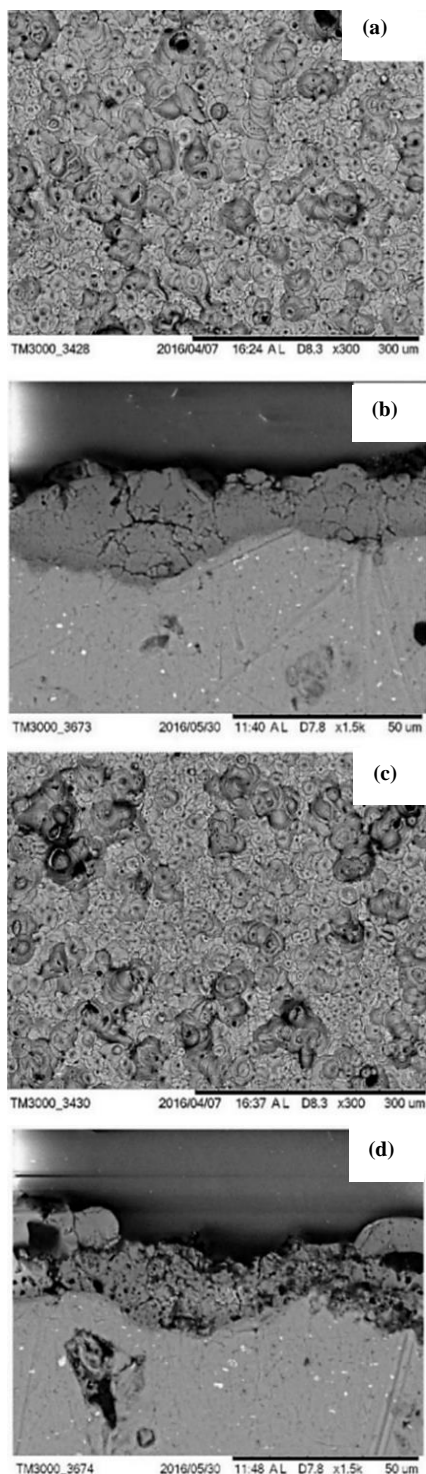


شکل ۶: شدت نوردهی در طول فرایند PEO ولتاژ ثابت آلیاژ آلومینیم (۷۷) ۲۰۲۴.

Figure 6: Illumination intensity during a potentiostatic PEO process of AA2024 (77).

<sup>2</sup> Doolabi

<sup>1</sup> Liu



شکل ۷: بزرگ‌نمایی SEM از سطح و مقطع آلومینیم خالص تجاری پوشش‌داده‌شده با PEO در (a)، (b) الکترولیت حاوی  $\text{Na}^+$ ؛ (c) و (d) الکترولیت حاوی  $\text{K}^+$  (۸۰).

**Figure 7:** SEM magnification of the surface and section of commercially pure aluminum PEO coated in (a), (b)  $\text{Na}^+$  containing electrolyte; (c), and (d)  $\text{K}^+$  containing electrolyte (80).

این رو، بهینه‌سازی غلظت این افزودنی برای دستیابی به عملکرد مطلوب پوشش امری حیاتی است (۴۹).

در مقایسه با سیلیکات‌ها، افزودنی‌های فسفات مانند یون‌های  $\text{PO}_4^{3-}$  نیز عملکرد متفاوتی دارند. اگرچه این یون‌ها ولتاژ جرقه‌زنی بالاتری دارند و منجر به تشکیل پلاسمای داغ‌تر و در نتیجه افزایش تشکیل آلفا-آلومینا می‌شوند، اما به دلیل فعالیت پایین‌تر در پلاσμα، مقدار کمی از فسفر در پوشش نهایی مشاهده می‌شود. با این وجود، فسفر به صورت یکنواخت در ضخامت پوشش توزیع می‌شود و حضور آن می‌تواند خواص ضدخوردگی را بهبود دهد. مطالعات نشان داده‌اند که در غلظت ۱۰ گرم در لیتر از  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، اندازه منافذ در پوشش کاهش یافته و مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. علاوه بر این، افزودن گلیسرین با هدف افزایش گرانیوی الکترولیت باعث کاهش تلاطم و جوشش در سطح نمونه شده و به تشکیل پوشش‌های یکنواخت‌تر، متخلخل‌تر و مقاوم‌تر در برابر خوردگی و سایش کمک کرده‌است. این بهبود سطحی ناشی از کاهش پاشش الکترولیت در اثر کنترل بهتر شرایط حرارتی در نزدیکی سطح نمونه بوده و کیفیت پوشش را به شکل قابل توجهی بهبود داده‌است. در همین راستا، گلیسرین نه تنها موجب اصلاح ساختار سطحی پوشش می‌شود، بلکه فرایند را نیز پایدارتر و قابل کنترل‌تر می‌کند (۴۹).

علاوه بر آن، کاتیون‌های محلول در الکترولیت نیز تأثیر معناداری بر فرایند PEO دارند. یون‌های تک‌بار مانند  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  که معمولاً از ترکیباتی مانند  $\text{NaOH}$  یا  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  به دست می‌آیند، هدایت الکترولیتی محلول را بهبود می‌بخشند و تأثیر مستقیمی بر ساختار نهایی پوشش دارند. این کاتیون‌ها اگرچه به میزان اندکی در پوشش وارد می‌شوند، اما نقش مهمی در شکل‌گیری فازهای بلوری ایفا می‌کنند. برای مثال، در غیاب یون‌های  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$ ، تشکیل آلومینای بلوری مشاهده نمی‌شود، در حالی که یون‌های  $\text{Ca}^{2+}$ ، با اینکه بیشتر در پوشش وارد می‌شوند، اثرات متفاوتی بر ریزساختار دارند. تفاوت در ریزساختار ناشی از یون‌های  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  با وجود بار یکسان، نشان‌دهنده اهمیت نوع کاتیون در طراحی الکترولیت است (۴۹). شکل ۷، سطح و مقطع آلومینیم خالص تجاری که در الکترولیت حاوی  $\text{Na}^+$  و الکترولیت حاوی  $\text{K}^+$  قرار گرفته‌است را نشان می‌دهد (۸۰).

همچنین، هیدروژن پراکسید به عنوان یک اکسیدکننده، با فراهم‌سازی اکسیژن بیشتر در نواحی تخلیه، می‌تواند سرعت رشد پوشش را افزایش دهد و نسبت آلفا-آلومینا به گاما-آلومینا را بهبود بخشد. اگرچه غلظت بهینه آن حدود ۵ گرم در لیتر گزارش شده و افزایش ضخامت و کاهش اندازه منافذ را به دنبال دارد، اما مصرف سریع آن یک نقطه ضعف مهم محسوب می‌شود. از این رو، برخی پژوهشگران پیشنهاد استفاده از روش‌های جایگزین مانند تزریق اکسیژن یا ازون را داده‌اند، گرچه این روش‌ها با افزایش تخلخل همراه هستند.

نانوساختار بر پایه PEO استفاده می‌شود، با افزایش تشکیل فاز  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  و کاهش تخلخل، سختی سطح و پایداری حرارتی پوشش آلومینیمی را به طور قابل توجهی ارتقاء می‌دهد (۸۴). همچنین، نانوذرات رنگدانه  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در پوشش‌های رنگی تزئینی، به عنوان رنگدانه قرمز وارد پوشش‌های نانوساختار بر پایه فرایند PEO شده و با پر کردن خلل و فرج، ساختار متراکم‌تری ایجاد می‌کند که منجر به افزایش مقاومت خوردگی آلیاژ ۶۰۶۱ شده است (۸۵).

علاوه بر آن، نانوذرات رنگدانه اکسید کروم ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) در پوشش‌های نانوساختار سبزرنگ PEO، که رنگدانه‌ای شناخته شده است، موجب افزایش سختی و مقاومت ساییش شد و بهبود پایداری خوردگی را همراه داشت (۸۶). همچنین مطالعات اخیر بر پوشش‌های نانوساختار بر پایه فرایند PEO بر آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵، حاوی نانوذرات رنگدانه  $\text{CuO}$  نشان داده‌اند که این پوشش‌های نانوساختار علاوه بر جذابیت رنگی مشکی و ایجاد ساختار پرفشار، دارای ویژگی ضدباکتریایی و مقاومتی قابل توجه در برابر خوردگی هستند (۸۷).

در این مطالعه، گزینش نانوذرات رنگدانه اکسیدی  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  بر سه محور توجیه می‌شود: (۱) نوری رنگی:  $\text{TiO}_2$  با ضریب شکست بالا به عنوان سفیدگر پایدار،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به عنوان رنگدانه قرمز و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  به عنوان رنگدانه سبز، امکان توسعه پوشش‌های PEO با کارکرد تزئینی/عملکردی را می‌دهند؛ گزارش‌های اخیر نیز کاربرد ذرات رنگ‌زا و حتی فسفرهای نوری در PEO را برای ایجاد عملکردهای نوری نشان داده‌اند (۸۶، ۵۱). (۲) ساختاری/مکانیکی: افزودن  $\text{TiO}_2$  به الکترولیت، ریزتخلخل را کاهش داده، لایه بیرونی را متراکم و لایه درونی را ضخیم‌تر می‌کند و با تسهیل تشکیل فازهای سخت (مانند  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  و تقویت- $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) سختی و دوام ساییشی را بالا می‌برد؛ اثرات مشابه تقویت سختی و کاهش اصطکاک برای  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  نیز گزارش شده است (۸۸). (۳) الکتروشیمی/خوردگی: جای گذاری مؤثر  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در پوشش‌های PEO آلیاژهای آلومینیم (مثلاً آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱) باعث افت چگالی جریان خوردگی و بهبود رفتار قطبش شده و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  به موازات نقش رنگدانه‌ای، مقاومت خوردگی و پایداری تریبولوژیکی را بهبود می‌دهد؛  $\text{TiO}_2$  نیز با فشرده‌سازی ریزساختار، گزیده‌ی الکترولیت را محدود کرده و مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد (۸۶، ۸۵). در قیاس با نانوذراتی مانند  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{CeO}_2$  که عمدتاً برای پایداری سازی فازهای سرامیکی و ارتقای خوردگی به کار می‌روند (و عموماً تنوع رنگی کمتری دارند)، انتخاب  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  /  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$  مکانیسمی-خوردگی را فراهم می‌سازد. افزون بر این، مقالات مروری‌های جدید نشان می‌دهند که اندازه و نقطه ذوب ذره بر شیوه ادغام (واکنشی/غیرفعال) و نهایتاً ریزساختار و کارایی پوشش اثرگذار است؛ بنابراین انتخاب این سه نانوذره با کنترل اندازه/ریخت‌شناسی می‌تواند مسیر بهینه‌سازی چندهدفه PEO را هموار کند (۸۹، ۴۹).

به طور کلی، انتخاب و کنترل دقیق نوع و غلظت افزودنی‌های محلول، ابزاری کلیدی برای تنظیم ساختار، ترکیب فازی و خواص عملکردی پوشش‌های PEO به شمار می‌رود و می‌تواند نقش مهمی در بهبود خواص ضد خوردگی و ساییشی ایفا کند (۴۹).

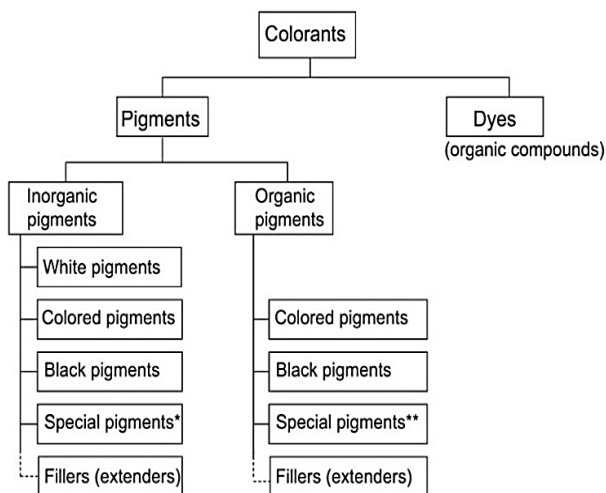
#### ۷-۴-۲- تاثیر افزودنی‌های پراکنده

افزودنی‌های پراکنده، مانند میکروذرات یا نانوذرات، مکرراً به عنوان اجزای الکترولیت در فرایند PEO آلومینیم برای اهداف مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. بسته به نوع ذرات مورد استفاده، با مشارکت گونه‌های شیمیایی آن در واکنش‌های ناشی از پلاسما، ادغام می‌تواند مکانیکی یا شیمیایی باشد (۶۸). در حالت اول، بیشتر آن‌ها در لایه بیرونی پوشش قرار می‌گیرند و به کاهش تعداد و اندازه منافذ کمک می‌کنند، که منجر به بهبود مقاومت به خوردگی، چسبندگی و سختی پوشش می‌شود. همچنین، حضور آن‌ها ممکن است رفتار فیزیکوشیمیایی خود پوشش را تغییر دهد. به عنوان مثال، نانوذرات رنگدانه آلومینا و نانوذرات رنگدانه زیرکونیا که در طول PEO آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵ گنجانده می‌شوند، قادر به آب‌گریز کردن پوشش نانوساختار هستند. ذراتی با ساختار لایه‌ای دوبعدی توانایی بیشتری در مسدود کردن منافذ پوشش دارند (۵۶).

در فرایند PEO بر روی آلومینیم و آلیاژهای آن، استفاده از نانوذرات رنگدانه‌ای باعث ایجاد تغییرات قابل توجهی در خواص ساختاری، مکانیکی، خوردگی و زیبایی پوشش‌های اکسیدی نانوساختار می‌شود که در حضور رنگدانه‌ها به عنوان پوشش‌های نانوساختار نیز شناخته می‌شوند. یکی از رایج‌ترین این نانوذرات رنگدانه‌ی اکسیدی، نانوذرات رنگدانه  $\text{TiO}_2$  است که با وارد شدن به ساختار آلومینایی پوشش نانوساختار، ریزحفره‌ها را کاهش داده و به تشکیل ساختاری یکنواخت‌تر و مقاوم‌تر کمک می‌کند؛ افزون بر این، تشکیل فاز سخت  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  توسط نانوذرات رنگدانه  $\text{TiO}_2$  منجر به افزایش سختی و پایداری پوشش نانوساختار می‌شود و شاهد افزایش چشم‌گیر مقاومت خوردگی خواهیم بود (۸۱). نانوذرات رنگدانه  $\text{ZrO}_2$  نیز به دلیل رنگ سفید خاص و بازتاب نوری بالا، در ایجاد پوشش‌های سفیدرنگ سرامیکی کاربرد دارند و با پر کردن خلل و فرج، ساختار متراکم‌تری را به وجود می‌آورند که مقاومت به خوردگی را تا ۱۲ برابر نسبت به نمونه بدون پوشش افزایش می‌دهد (۸۲).

از دیگر نانوذرات رنگدانه‌ای مؤثر در این زمینه می‌توان به نانوذرات رنگدانه  $\text{CeO}_2$  اشاره کرد که در فرایند نانوپوشش ایجاد شده توسط پوشش‌دهی PEO، با پر کردن میکروحفرات و ایجاد ساختاری همگن باعث افزایش چسبندگی و عملکرد حفاظتی پوشش می‌شود؛ در یکی از مطالعات روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵، ترکیب PEO-EPD با نانوذرات رنگدانه  $\text{CeO}_2$  منجر به بهبود چشم‌گیر مقاومت به خوردگی شد (۲۰). این نانوذره همچنین به عنوان رنگدانه زرد تا نارنجی نیز شناخته می‌شود و از این جهت در کاربردهای زیبایی‌شناسانه نیز مفید است (۸۳). از سوی دیگر، نانوذرات رنگدانه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به عنوان نانوذره رنگدانه‌ای سفید که در پوشش‌های

رنگدانه‌ها از نظر ضریب شکست وجود ندارد، اما به‌طور کلی پذیرفته شده است که این شاخص برای پرکننده‌ها کمتر از ۱/۷ و برای رنگدانه‌ها بیشتر از این مقدار است (۹۰). شکل ۹ طبقه‌بندی دقیق نانوذرات رنگدانه را نشان می‌دهد. رنگدانه‌های سفید، رنگی و سیاه وجود دارند و همچنین گروهی از رنگدانه‌ها با خواص ویژه معرفی می‌شوند.



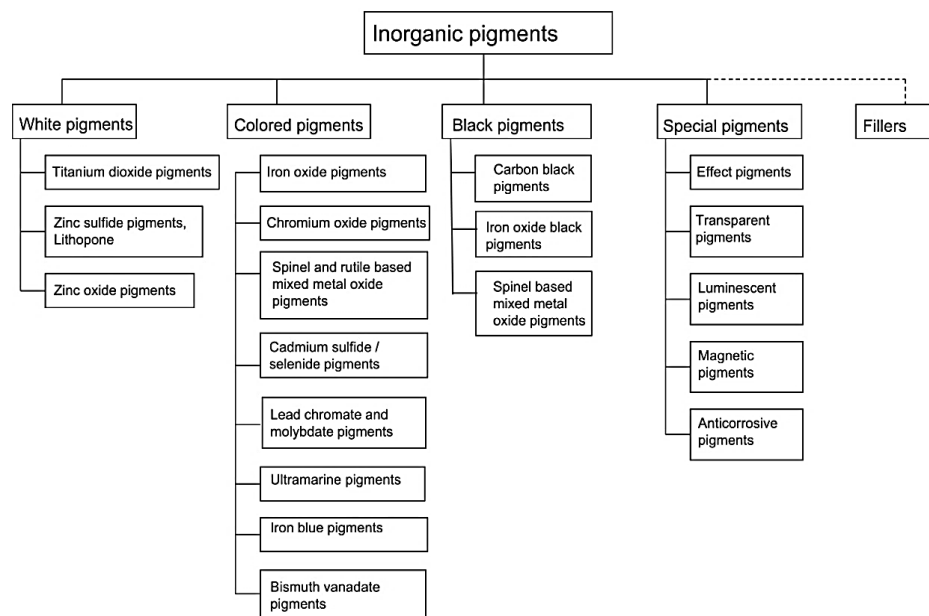
شکل ۸: طبقه‌بندی مواد رنگزا (رنگدانه‌های جلوه‌ای، رنگدانه‌های شفاف، رنگدانه‌های لومینسانس، رنگدانه‌های عملکردی و رنگدانه‌های لومینسانس) (۹۰).

Figure 8: Classification of colorants (effect pigments, transparent pigments, luminescent pigments, functional pigments, and luminescent pigments) (90).

در مجموع، استفاده از نانوذرات رنگدانه‌ای نه تنها موجب رنگ‌دهی پوشش‌نگ‌های نانوساختار سرامیکی بر پایه PEO می‌شود، بلکه نقش مهمی در بهینه‌سازی خواص مکانیکی، الکتروشیمیایی و نوری این پوشش‌ها ایفا می‌کند. انتخاب هدفمند این نانوذرات رنگدانه، امکان طراحی پوشش‌هایی با کارکردهای چندمنظوره از جمله مقاومت در برابر خوردگی، سایش، حرارت و خواص ضدباکتریایی را فراهم می‌آورد که در کاربردهای صنعتی، پزشکی و تزئینی آلومینیم و آلیاژهای آن بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

### ۸- انواع نانوذرات رنگدانه

مواد رنگزا را می‌توان بر اساس ترکیب شیمیایی یا ویژگی‌های نوری و فنی آن‌ها طبقه‌بندی کرد. تمایز اصلی، میان نانوذرات رنگدانه و رنگزای آلی است. شکل ۸ طبقه‌بندی رنگدانه‌ها و رنگزا را در چارچوب دسته مواد رنگزا نشان می‌دهد. این شکل بیان می‌کند که رنگ‌ها ذاتاً ترکیبات آلی هستند و رنگ سفید در میان رنگ‌ها وجود ندارد. پرکننده‌ها به‌عنوان موادی که ارتباط نزدیکی با رنگدانه‌ها دارند، نیز در شکل ۸ آورده شده‌اند. مشابه رنگدانه‌ها، پرکننده‌ها موادی جامد هستند که به محیط کاربردی افزوده می‌شوند تا خواص سیستم را بهبود بخشند یا میزان مصرف اجزای گران‌قیمت‌تر (مانند پیوندها<sup>۱</sup>) کاهش یابد. پرکننده‌هایی که عمدتاً برای کاهش هزینه به کار می‌روند، به گسترش‌دهنده‌ها<sup>۳</sup> معروف‌اند. پرکننده‌ها نیز مانند رنگدانه‌ها در محیط به کار رفته نامحلول هستند و می‌توانند خواصی همچون چگالی، تخلخل و نفوذپذیری به گاز و آب را در پوشش‌ها و سایر سیستم‌های کاربردی بهبود دهند. مرز مشخصی میان پرکننده‌ها و



شکل ۹: طبقه‌بندی نانوذرات رنگدانه مهم در صنعت (۹۰).

Figure 9: Classification of industrially important inorganic pigments (90).

<sup>3</sup> Extenders

<sup>1</sup> Fillers

<sup>2</sup> Binder

برداشت نیست. این مواد ممکن است خواصی چون مغناطیسی، ضد خوردگی، رسانایی الکتریکی، بازتاب مادون قرمز<sup>11</sup> (IR)، جذب فرابنفش<sup>12</sup> (UV) و سایر ویژگی‌های فیزیکی را نشان دهند. برخی از رنگدانه‌های شفاف و لومینسانس نیز می‌توانند در دسته رنگدانه‌های عملکردی جای گیرند. دلیل طبقه‌بندی این مواد به‌عنوان رنگدانه، شباهت‌های ریخت‌شناسی و کاربردی آن‌ها با سایر رنگدانه‌ها است (۹۰).

#### ۸-۱- نانوذرات رنگدانه مدرن: وضعیت کنونی و تحولات جدید

در قرن نوزدهم، روند توسعه سنتز نانوذرات رنگدانه جدید که از قرن پیش آغاز شده بود، به‌طور پیوسته ادامه یافت. بسیاری از کارخانه‌های شیمیایی تازه تأسیس در این دوره به تولید صنعتی نانوذرات رنگدانه و رنگزای آلی و همچنین سنتز فنی مواد رنگزا اختصاص یافتند. این فرایندها علاوه بر گسترش دامنه مواد رنگزا، امکان دسترسی ساده و اقتصادی به مواد رنگزای بهبود یافته با کیفیت تکرارپذیر را فراهم آوردند. در این دوره، طیف وسیعی از نانوذرات رنگدانه نوین؛ از جمله اکسید کروم سبز، زرد کادمیم، سفید روی، آبی اولترامارین، قرمز اکسید آهن و برنزهای فلزی (مس/روی) معرفی شد. در قرن بیستم نیز رنگدانه‌های سنتزی دیگری نظیر دی‌اکسید تیتانیوم، قرمز کادمیم، زرد اکسید آهن، سیاه اکسید آهن، وانادات بیسموت و همچنین رنگدانه‌های جلوه‌ای بر پایه میکا به بازار عرضه شدند. هم‌زمان، نخستین رنگدانه‌های آلی سنتزی نیز به‌طور چشم‌گیری توسعه یافتند. سیستم‌های کاربردی رنگدانه‌ها نیز به‌مرور گسترش یافتند. پوشش‌های خودروبی و صنعتی، پلیمرها، جوهرهای چاپ مدرن، لوازم آرایشی و مصالح ساختمانی از مهم‌ترین محرک‌های توسعه محصولات رنگزا در قرن بیستم و بیست‌ویکم بوده‌اند. امروزه طیف گسترده‌ای از نانوذرات رنگدانه مدرن متناسب با کاربردهای مختلف در دسترس است که در جدول ۱ نشان داده شده است (۹۰).

کنترل کیفیت در این فرایندها نقشی حیاتی دارد و تضمین می‌کند که مصرف‌کنندگان بتوانند بارها و بارها رنگدانه‌هایی با کیفیت مشابه از نظر رنگ و ویژگی‌های فیزیکی دریافت کنند. ارتباط مستمر میان تولیدکنندگان و مصرف‌کنندگان در صنایع مختلف از جمله پوشش‌ها، رنگ‌ها، جوهرهای چاپ، پلیمرها و لوازم آرایشی باعث می‌شود الزامات فنی همواره به‌روز شوند. در حال حاضر، رنگدانه‌های طبیعی صرفاً در تولید اکسید آهن برای مصالح ساختمانی نقش محدودی دارند (۹۰).

در میان رنگدانه‌های سفید، مهم‌ترین موارد شامل دی‌اکسید تیتانیوم (به دو فاز روتایل و آناتاز)، سولفید روی (شامل لیتوپون‌ها) و اکسید روی می‌باشند. رنگدانه‌های رنگی بیشترین تنوع را دارند و از آبی (اکسیدهای فلزی کمپلکس، آبی اولترامارین، آبی پروس) تا سبز (اکسید کروم (III)، اکسیدهای فلزی کمپلکس)، زرد (هیدروکسید اکسید آهن (III)، اکسیدهای فلزی کمپلکس، کرومات سرب، وانادات بیسموت، سولفید کادمیم) و قرمز (اکسید آهن (III)، سلنید کادمیم، مولیبدات سرب، سولفید سریم (III)، اکسونیتريد کلسیم-لانتانم، اکسونیتريد لانتانم-تانتالم) گسترده می‌شوند. مهم‌ترین رنگدانه سیاه، کربن بلک است. با استفاده از این طیف گسترده از رنگدانه‌های سفید، رنگی و سیاه، تقریباً تمام سایه‌های رنگی و بی‌رنگ (سفید، سیاه و خاکستری) قابل دستیابی هستند (۹۰).

برای رسیدن به یک سایه خاص می‌توان از یک رنگدانه منفرد یا ترکیبی از دو یا چند رنگدانه استفاده کرد. رنگدانه‌های ویژه به دسته‌هایی همچون رنگدانه‌های درخشانده که شامل زیرگروه‌های رنگدانه‌های با جلوه ویژه<sup>1</sup> (رنگدانه‌های مرواریدی و تداخلی) و رنگدانه‌های با جلوه فلزی<sup>2</sup> هستند، تقسیم می‌شوند. همچنین رنگدانه‌های شفاف، رنگدانه‌های لومینسانس<sup>3</sup> (با دو زیرگروه رنگدانه‌های فلورسانس<sup>4</sup> و رنگدانه‌های فسفرسانس<sup>5</sup>) و رنگدانه‌های عملکردی<sup>6</sup> در این گروه جای می‌گیرند. رفتار نوری رنگدانه‌های جلوه‌ای<sup>7</sup> بر پایه بازتاب جهت‌دار نور مرئی از ذرات فلزی دوبعدی و هم‌راستا یا ذرات شفاف با ضریب شکست بالا (رنگدانه‌های مرواریدی<sup>8</sup>) و همچنین بر اساس پدیده تداخل (رنگدانه‌های تداخلی<sup>9</sup>) استوار است. رنگدانه‌های شفاف با ذرات بسیار ریز (کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر) و سطح ویژه بالا شناخته می‌شوند. اغلب رنگدانه‌های صنعتی ذراتی کوچک‌تر از ۳۰ نانومتر دارند که در دسته نانومواد قرار می‌گیرند.

استفاده از این رنگدانه‌ها باعث ایجاد ظاهر شفاف در سیستم‌های کاربردی می‌شود. رنگدانه‌های لومینسانس (مواد لومینسانس، لومینوفرها و فسفرها) اثرات نوری خود را از طریق توانایی جذب تابش و انتشار آن به‌صورت نور با طول موج بلندتر نشان می‌دهند. این فرایند می‌تواند با تأخیر زمانی (فسفرسانس) یا بدون تأخیر (فلورسانس) انجام شود. انتشار نور اغلب در ناحیه مرئی طیف رخ می‌دهد و برای فعال‌سازی این مواد نیاز به منبع انرژی خارجی است. اهمیت رنگدانه‌های عملکردی ناشی از رنگ آن‌ها نیست، بلکه به دلیل ویژگی‌های فیزیکی مختلفی است که از مفهوم اصلی پیگمنت<sup>10</sup> قابل

<sup>7</sup> Effect pigments

<sup>8</sup> Pearlescent pigments

<sup>9</sup> Interference pigments

<sup>10</sup> Pigmentum

<sup>11</sup> Infrared Reflective

<sup>12</sup> Ultraviolet Absorbing

<sup>1</sup> Special effect pigments

<sup>2</sup> Metal effect pigments

<sup>3</sup> Luminescent pigments

<sup>4</sup> Fluorescent pigments

<sup>5</sup> Phosphorescent pigments

<sup>6</sup> Functional Pigments

جدول ۱: نمونه‌های شاخص نانوذرات رنگدانه مدرن (۹۰).

Table 1: Representative modern inorganic pigments (90).

| Color, effect         | Representatives  |
|-----------------------|--|
| White                 | Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ / rutile and anatase), zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), zinc sulfide ( $\text{ZnS}$ ), lithopone ( $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$ )  |
| Black                 | Carbon black, iron oxide black ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), spinel black ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )   |
| Yellow                | Iron oxide yellow ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), chromium titanium yellow ( $(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$ ), nickel titanium yellow ( $(\text{Ti,Ni,Sb})\text{O}_2$ ), lead yellow ( $\text{PbCrO}_4$ ), cadmium yellow ( $\text{CdS}$ ), bismuth yellow ( $\text{BiVO}_4$ ) |
| Red                   | Iron oxide red ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), molybdate red ( $\text{Pb}(\text{Cr,S,Mo})\text{O}_4$ ), cadmium red ( $\text{Cd}(\text{S,Se})$ )   |
| Green                 | Chromium oxide green ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), chromium oxide hydrate green ( $\text{CrOOH}$ ), cobalt green ( $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ )  |
| Blue                  | Cobalt blue ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), ultramarine blue ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaSn})$ ), iron blue <sup>a</sup> ( $[\text{K}[\text{FeIII}\text{FeII}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ )                                   |
| Brown                 | Mixtures of different iron oxides  |
| Special color effects | Pearlescent pigments, interference pigments, metal effect pigments   |

سنتز رنگدانه‌های فیبری استفاده شود. کند و سوز لیزر<sup>۶</sup> نیز یکی دیگر از این روش‌هاست که با تابش پرتو لیزر پر قدرت سطح ماده تبخیر می‌شود و نانوذرات آزاد می‌شوند. کندوپاش<sup>۷</sup> نیز در حضور گاز خنثی انجام می‌شود که طی آن یون‌ها سطح هدف فلزی را بمباران کرده و منجر به تشکیل نانوذرات می‌شود. علاوه بر این روش‌ها، فرایندهایی مانند انفجار الکتریکی<sup>۸</sup>، امواج فراصوت<sup>۹</sup> و تخلیه قوس<sup>۱۰</sup> نیز در این دسته جای دارند و به‌ویژه در تولید نانوذرات فلزی و کربنی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۹۱).

روش‌های پایین به بالا نسبت به بالا به پایین تنوع بیشتری دارند و برای سنتز نانوذرات رنگدانه‌ای بسیار مناسب‌تر هستند. در میان این روش‌ها، رسوب‌دهی شیمیایی<sup>۱۱</sup> جایگاه ویژه‌ای دارد. در این روش یون‌های فلزی در محلول با عامل رسوب‌دهنده ترکیب شده و ترکیبات نامحلول اولیه تشکیل می‌دهند که پس از صافش و عملیات حرارتی به نانوذرات اکسیدی پایدار مانند  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  یا  $\text{ZrO}_2$  تبدیل می‌شوند. این روش ساده، کم‌هزینه و پرکاربرد است. روش سل-ژل<sup>۱۲</sup> نیز از دیگر روش‌های مهم است که در آن پیش‌ماده‌های آلی-فلزی در یک محیط مایع هیدرولیز شده و شبکه‌ای ژل مانند تشکیل می‌دهند. پس از خشک کردن و تکلیس، نانوذرات بلوری با یکنواختی بالا حاصل می‌شوند. این روش به دلیل کنترل دقیق بر ترکیب و اندازه ذرات برای سنتز نانوذرات رنگدانه بسیار مؤثر است (۹۱). روش رسوب‌گذاری مشترک<sup>۱۳</sup> نیز مشابه رسوب‌دهی است اما در آن چندین یون فلزی به‌طور هم‌زمان رسوب داده می‌شوند و در نتیجه نانوذرات چندجزئی یا دوپ شده تولید می‌شوند.

بازار جهانی رنگدانه در سال ۲۰۲۰ به حجمی معادل ۱۲ میلیون تن رسید. این بازار عمدتاً تحت سلطه دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) است که حدود ۶۰ درصد کل تولید جهانی رنگدانه‌ها را تشکیل می‌دهد. پس از آن، رنگدانه‌های اکسید آهن و کربن بلک به ترتیب در جایگاه دوم و سوم قرار دارند. در مجموع، بیش از ۹۰ درصد رنگزاهای مصرفی جهان معدنی هستند. با این حال، رنگدانه‌های آلی نیز با وجود تولید سالانه کمتر از ۱ میلیون تن، به دلیل گستره وسیع کاربردها همچنان جایگاه مهمی در صنایع مختلف دارند (۹۰).

#### ۸-۲- روش‌های سنتز نانوذرات رنگدانه

روش‌های سنتز نانوذرات به‌طور کلی در دو دسته اصلی بالا به پایین<sup>۱</sup> و پایین به بالا<sup>۲</sup> تقسیم‌بندی می‌شوند. در روش بالا به پایین، مواد توده‌ای<sup>۳</sup> با استفاده از فرایندهای فیزیکی و مکانیکی خرد شده و به ابعاد نانومتری می‌رسند، در حالی که در روش پایین به بالا، نانوذرات از طریق تجمع کنترل شده اتم‌ها یا یون‌ها در محیط واکنش تشکیل می‌شوند. شکل ۱۰ خلاصه‌ای از این دو روش و زیرشاخه‌های آن را نشان می‌دهد. در دسته روش‌های بالا به پایین، فرایندهای فیزیکی مختلفی برای کاهش اندازه ذرات وجود دارد. از جمله، آسیاب مکانیکی<sup>۴</sup> یکی از متداول‌ترین روش‌هاست که طی آن ذرات با انرژی مکانیکی شدید خرد می‌شوند. این روش به دلیل سادگی و مقیاس‌پذیری صنعتی مزایای زیادی دارد، اما کنترل دقیق اندازه و یکنواختی ذرات در آن دشوار است. علاوه بر این، الکتروریسی<sup>۵</sup> به‌عنوان روشی برای تولید نانوالیاف کاربرد دارد و می‌تواند در

<sup>8</sup> Electron explosion

<sup>9</sup> Sonication

<sup>10</sup> Arc discharge

<sup>11</sup> Chemical precipitation

<sup>12</sup> Sol-gel process

<sup>13</sup> Co-precipitation

<sup>1</sup> Top-down

<sup>2</sup> Bottom-up

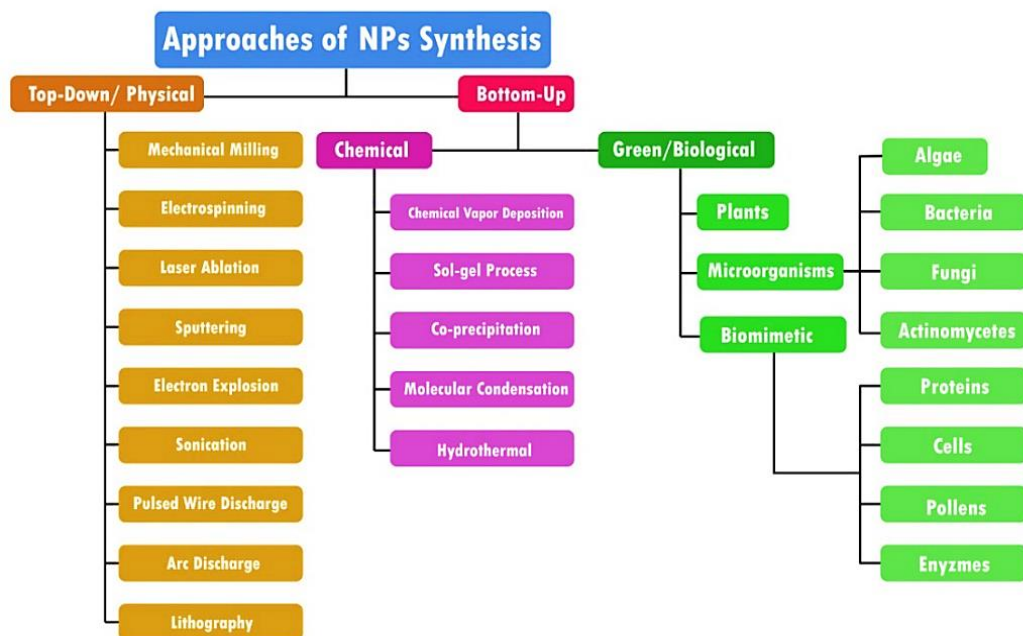
<sup>3</sup> Bulk materials

<sup>4</sup> Mechanical milling

<sup>5</sup> Electrospinning

<sup>6</sup> Laser ablation

<sup>7</sup> Sputtering



شکل ۱۰: روش‌های سنتز نانوذرات (۹۱).

Figure 10: Approaches of synthesis of nanoparticles (91).

به بالا سنتز شده‌اند، موجب بهبود تراکم پوشش، کاهش تخلخل و افزایش مقاومت به خوردگی و سایش خواهد شد.

### ۸-۳- روش‌های شناسایی نانوذرات رنگدانه

پس از سنتز نانوذرات رنگدانه معدنی، گام کلیدی برای تأیید کیفیت و قابلیت استفاده از آن‌ها، مرحله شناسایی<sup>۶</sup> است. این مرحله تعیین‌کننده ارتباط بین روش سنتز، ریزساختار و عملکرد نهایی نانوذرات رنگدانه در پوشش‌های عملکردی نظیر اکسایش الکترولیتی پلازما است.

یکی از ابزارهای اساسی در این حوزه پراش پرتو ایکس<sup>۷</sup> (XRD) است. XRD امکان شناسایی فازهای بلوری و تعیین اندازه بلورکها<sup>۸</sup> را فراهم می‌کند. برای مثال، در رنگدانه  $\text{TiO}_2$ ، این روش می‌تواند تمایز میان فازهای آناتاز و روتایل را مشخص سازد که نسبت این دو فاز مستقیماً بر شدت رنگ و پایداری نوری اثر می‌گذارد. مزیت اصلی XRD دقت بالا در شناسایی فازهاست، اما محدودیت آن ناتوانی در بررسی ریخت یا شکل ذرات است. میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۹</sup> (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۱۰</sup> (TEM) به‌طور گسترده برای مطالعه ریخت‌شناسی و ابعاد نانوساختارها استفاده می‌شوند. SEM تصویری کلی از سطح نانوذرات رنگدانه ارائه می‌دهد و اطلاعاتی درباره

همچنین، روش هیدروترمال<sup>۱</sup> با استفاده از اتوکلاو و شرایط دما و فشار بالا، امکان تولید نانوذرات با ریخت‌شناسی و بلورینگی قابل تنظیم را فراهم می‌کند. این روش برای سنتز رنگدانه‌های پایدار مانند  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{CeO}_2$  بسیار پرکاربرد است. علاوه بر این، رسوبدهی فاز بخار شیمیایی<sup>۲</sup> نیز روشی است که در آن پیش‌ماده‌های فرار در تماس با سطح داغ تجزیه شده و نانوذرات تشکیل می‌دهند. یکی از روش‌های نوین و پایدار در سال‌های اخیر، سنتز سبز<sup>۳</sup> است که با استفاده از عصاره‌های گیاهی، ریزسازوارها<sup>۴</sup> یا فرایندهای زیست‌تقلیدی<sup>۵</sup> انجام می‌شود. این روش علاوه بر تولید نانوذرات، سازگاری بالایی با محیط‌زیست دارد و روشی پایدار برای آینده محسوب می‌شود (۹۱).

بنابراین، روش‌های بالا به پایین بیشتر برای تولید نانوساختارهای فلزی یا کربنی کاربرد دارند، اما برای تولید نانوذرات رنگدانه‌ای که در پوشش‌های اکسیدی مانند PEO استفاده می‌شوند، روش‌های پایین به بالا مناسب‌ترند. این دسته روش‌ها مانند سل-ژل، رسوبدهی و هیدروترمال به دلیل کنترل بهتر بر اندازه ذرات، یکنواختی، فاز بلوری و خواص رنگی، امکان دستیابی به پوشش‌های نانوساختار با کارایی بالا را فراهم می‌کنند. به‌طور خاص، در پوشش‌های PEO استفاده از نانوذرات رنگدانه  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  که با روش‌های پایین

<sup>6</sup> Characterization

<sup>7</sup> X-ray diffraction

<sup>8</sup> Crystallite size

<sup>9</sup> Scanning Electron Microscopy

<sup>10</sup> Transmission Electron Microscopy

<sup>1</sup> Hydrothermal method

<sup>2</sup> Chemical Vapor Deposition, CVD

<sup>3</sup> Green synthesis

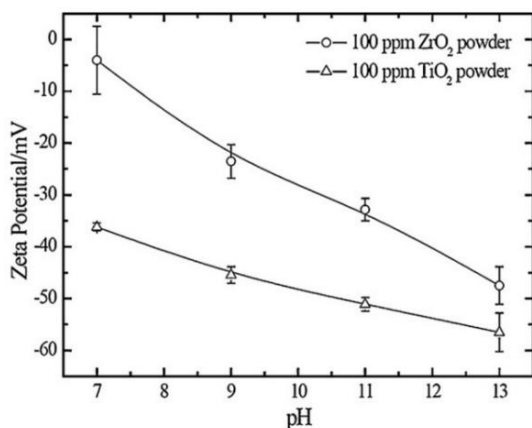
<sup>4</sup> Microorganism

<sup>5</sup> Biomimetic

تشکیل ذرات درجا می‌تواند به طور عمدی یا در صورت تجاوز از حد حلالیت ترکیبات خاص در طول فرایند PEO در الکترولیت رخ دهد. چنین سیستم‌هایی را نیز می‌توان الکترولیت‌های حاوی ذرات در نظر گرفت. چالش اصلی، دستیابی به پراکندگی یکنواخت ذرات در الکترولیت PEO است.

پتانسیل زتا برای ارزیابی بار سطحی ذرات و پایداری پراکندگی آن‌ها در یک محلول مشخص استفاده می‌شود (۹۲). بزرگی پتانسیل زتا نشان‌دهنده میزان دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات مجاور در محلول است. ذرات با مقدار مطلق پتانسیل زتا بالاتر پایدارتر هستند که منجر به جلوگیری از کلوخه شدن<sup>۵</sup> و ته‌نشینی در الکترولیت PEO می‌شود. یک پتانسیل زتا بالا (مقدار مطلق) در فرایند الکتروکوجی<sup>۶</sup> (EPD) مطلوب است، زیرا این امر سرعت حرکت ذرات را تحت یک میدان الکتریکی مشخص افزایش می‌دهد (۹۳). مشخص شد که بیشتر ذرات بار منفی دارند و پتانسیل زتا منفی را در الکترولیت‌های قلیایی رایج نشان می‌دهند. پتانسیل زتا منفی می‌تواند به ترکیب ذرات کمک کند، زیرا زیرلایه و پوشش روی آن در طول DC یا پالس‌های مثبت تحت شرایط AC به عنوان آند عمل می‌کنند. به ویژه، مقدار مطلق پتانسیل زتا با مقدار pH الکترولیت PEO افزایش می‌یابد (شکل ۱۱) (۹۴).

خواص ذرات (مانند اندازه و چگالی) نیز پایداری آن‌ها را در الکترولیت تعیین می‌کند. به عنوان مثال، به احتمال زیاد محدودیتی در اندازه ذرات وجود دارد، زیرا اکثر مطالعات از ذراتی با اندازه کمتر از ۱۰ میکرومتر استفاده کرده‌اند.



شکل ۱۱: پتانسیل زتای پودرهای ZrO<sub>2</sub> و TiO<sub>2</sub> در سطوح pH مختلف (۹۴).

Figure 11: Zeta potentials of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> powders at different pH levels (94).

تخلخل، زبری و یکنواختی پوشش فراهم می‌کند. TEM در مقیاس بالاتر چند نانومتر قادر است، ابعاد دقیق نانوذرات و نحوه پراکندگی آن‌ها را نشان دهد. مزیت TEM نسبت به SEM وضوح بالاتر و امکان مشاهده شبکه بلوری داخلی است، هرچند آماده‌سازی نمونه در TEM پیچیده‌تر و پرهزینه‌تر است (۹۱).

طیف‌سنجی فروسرخ<sup>۱</sup> (FTIR) ابزاری کلیدی برای بررسی گروه‌های عاملی سطحی و پیوندهای شیمیایی است. FTIR می‌تواند وجود گروه‌های هیدروکسیل، پیوندهای فلز-اکسیژن یا ناخالصی‌های آلی در رنگدانه‌ها را مشخص کند. این اطلاعات مکمل داده‌های XRD است، زیرا تغییرات ساختاری و شیمیایی سطح که ممکن است در پراش پرتو ایکس قابل مشاهده نباشند، در FTIR آشکار می‌شوند. در کنار آن، طیف‌سنجی رامان<sup>۲</sup> روشی مکمل برای بررسی تغییرات فازی و ساختاری محسوب می‌شود و به‌ویژه برای تشخیص فازهای مختلف اکسیدهای فلزی مانند Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> کاربرد دارد. مزیت FTIR و رامان قابلیت تشخیص تغییرات ظریف در ساختار شیمیایی است، اما محدودیت آن‌ها حساسیت کمتر نسبت به اطلاعات ریخت‌شناسی است. از نظر بررسی خواص نوری، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی<sup>۳</sup> نقش برجسته‌ای دارد. این روش امکان ارزیابی شدت جذب نوری، تعیین رنگ ظاهری و محاسبه گاف انرژی را فراهم می‌سازد. برای رنگدانه‌هایی که کاربرد تزئینی و هم‌زمان عملکردی دارند، مانند TiO<sub>2</sub> (سفید)، Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (قرمز) و Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (سبز)، داده‌های UV-Vis بسیار حیاتی است، زیرا شدت و پایداری رنگ با ویژگی‌های طیفی آن‌ها همبستگی مستقیم دارد (۹۱).

علاوه بر این، اندازه‌گیری پتانسیل زتا<sup>۴</sup> شاخصی مهم برای ارزیابی پایداری پراکندگی نانوذرات در محیط‌های آبی یا الکترولیت است. پایداری کلوئیدی اهمیت زیادی دارد زیرا تجمع ذرات می‌تواند بر کیفیت پوشش نهایی در فرایند PEO اثر منفی بگذارد. مقادیر بالاتر مطلق پتانسیل زتا نشان‌دهنده بار سطحی بیشتر و در نتیجه دافعه الکترواستاتیکی قوی‌تر میان ذرات است که مانع از کلوخه شدن می‌شود. این ویژگی برای طراحی الکترولیت‌های پایدار حاوی رنگدانه‌های نانومتری حیاتی است (۹۱).

## ۹- ذرات مورد استفاده در پوشش‌های PEO:

### ویژگی‌ها و الزامات

در اکثریت قریب به اتفاق مطالعات، ذرات به طور مستقیم به شکل پودر یا سل به الکترولیت اضافه می‌شوند، زیرا این روش انعطاف‌پذیرتر بوده و جایگزین‌های بیشتری نسبت به ذرات حاصل از زیرلایه، مانند تقویت ذرات در کامپوزیت‌های زمینه فلزی، ارائه می‌دهد. علاوه بر این،

<sup>4</sup> Zeta potential

<sup>5</sup> Agglomeration

<sup>6</sup> Electrophoretic Deposition

<sup>1</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy

<sup>2</sup> Raman spectroscopy

<sup>3</sup> UV-Vis spectroscopy

به ترکیب شیمیایی و خواص ذاتی خود می‌تواند نقش متفاوتی در بهبود پوشش‌های PEO ایفا کند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ذراتی مانند SiC،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به دلیل سختی بالا و پایداری حرارتی، عمدتاً برای افزایش مقاومت سایشی و سختی پوشش‌ها به کار می‌روند؛ درحالی‌که ذراتی همچون Ag و Cu به دلیل خواص ضدباکتریایی و HA و فسفات‌های کلسیم به منظور ارتقای زیست‌سازگاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، برخی از ذرات مانند  $\text{CeO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  نه تنها به پایداری شیمیایی و مقاومت خوردگی کمک می‌کنند، بلکه می‌توانند در تثبیت فازهای سرامیکی نیز مؤثر باشند. بنابراین جدول حاضر، نقش مکملی برای بحث متنی بخش ذرات مورد استفاده در پوشش‌های PEO داشته و نشان می‌دهد که انتخاب هدفمند ذرات می‌تواند مسیر بهینه‌سازی خواص مکانیکی، الکتروشیمیایی و عملکردی پوشش‌ها را فراهم آورد.

#### ۱۰- تأثیر افزودن نانوذرات رنگدانه بر پاسخ الکتریکی فرایند PEO

به‌طور کلی، افزودن اجزای جدید به الکترولیت می‌تواند بر پاسخ الکتریکی فرایند اکسایش الکترولیتی پلازما تأثیر بگذارد.

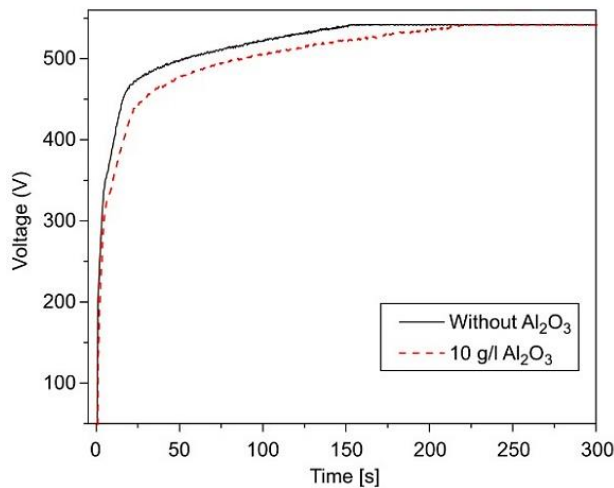
در نتیجه، نیروهای خارجی معمولاً برای جلوگیری از ته‌نشینی و کلوخه‌شدن ذرات، مانند همزن مکانیکی، حباب‌سازی گاز، پمپاژ الکترولیت و همزن اولتراسونیک، به کار می‌روند. در برخی موارد، سورفکتانت‌ها برای بهبود پایداری پراکندگی ذرات، مانند PTFE،  $\text{MnO}_2$  و NiO استفاده می‌شوند (۹۵). روش دیگر، استفاده از سوسپانسیون‌های سل تشکیل‌شده درجا در طول آماده‌سازی الکترولیت است. با این حال، حلال‌های آلی (مانند اتانول) یا کمپلکس‌کننده‌های خاص اغلب برای سنتز چنین سل‌هایی استفاده می‌شوند (۳۵). آن‌ها اغلب به عنوان افزودنی‌های ناخواسته در الکترولیت عمل می‌کنند و ممکن است تأثیر نامطلوبی بر پوشش‌های PEO داشته باشند. جدول ۲ خلاصه‌ای از ذرات مختلفی را که به الکترولیت PEO معرفی شده‌اند، با هدف بهبود خواص (عملکرد خوردگی و سایش) و ارائه قابلیت‌های جدید (زیست‌سازگاری، ضدباکتری، فرومغناطیس و فعالیت‌های کاتالیزوری) برای پوشش‌های PEO، ارائه می‌دهد. بنابراین طیف گسترده‌ای از ذرات و کاربردهای ممکن در دسترس است (۱۲).

جدول ۲، مروری جامع بر ذرات مختلف مورد استفاده در فرایند PEO ارائه می‌دهد که بر اساس گزارش‌های منتشرشده، هر ذره بسته

جدول ۱: ذرات به کار رفته در فرایند PEO (۱۲).

Table 2: Particles applied in PEO processing (12).

| Particles   | Properties and field of applications                              |
|---|---|
| Polytetrafluoroethylene (PTFE)                                | Lower friction coefficient, chemical inertness and hydrophobicity |
| Ag  | Antibacterial activity  |
| Hydroxyapatite (HA)   | Osteogenesis and biomaterial                                      |
| $\text{MoS}_2$  | Solid lubricant   |
| Clay minerals   | Absorption capacities and filler material                         |
| $\text{ZrO}_2$ (monoclinic, tetragonal, and cubic)            | High chemical stability   |
| $\text{SiO}_2$  | High heat and chemical resistance                                 |
| $\text{TiO}_2$  | High chemical stability and heat resistance                       |
| $\text{Si}_3\text{N}_4$                                       | High hardness and wear resistance                                 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                                       | High hardness and insulator                                       |
| $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$                          | High chemical stability, superconductors and sensors              |
| SiC   | High mechanical strength and chemical inertness                   |
| Graphite  | Solid lubricant   |
| Calcium phosphates  | Natural bone component  |
| $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$                             | Ferromagnetic material  |
| Co  | Ferromagnetic material  |
| Cu  | Antibacterial activity  |
| $\text{Ni}/\text{NiO}$ , $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ | Catalytic activity  |



شکل ۱۲: تغییر ولتاژ با زمان عملیات PEO (۹۷).

Figure 12: Variation of voltage with PEO treatment time (97).

## ۱۱- جذب و سازوکارهای اختلاط نانوذرات رنگدانه

### افزوده‌شده به الکترولیت‌ها

پتانسیل زتا یک عامل اصلی است که مشخصه رفتار باردار شدن در فصل مشترک جامد/ مایع است و پایداری پراکندگی کلوئیدی را تعیین می‌کند (۱۰۷، ۱۰۶). مقادیر مطلق پتانسیل زتا، قدرت برهم‌کنش بین ذرات کلوئیدی را نشان می‌دهند و درجه نیروهای دافعه بین ذرات در یک سوسپانسیون را مشخص می‌کنند (۱۰۸). رسوب‌دهی الکتروکوچی (EPD) یک روش بسیار شناخته شده است که در آن پوشش‌ها از طریق مهاجرت ذرات باردار معلق در یک محیط مایع بر روی یک بستر رسانا با بار مخالف، با استفاده از یک میدان الکتریکی جریان مستقیم (DC) تولید می‌شوند (۱۰۹). در این سازوکار، ذرات باردار موجود در یک سوسپانسیون، تحت اثر میدان الکتریکی، بر یک الکتروود رسوب می‌کنند (۱۱۰). علاوه بر پتانسیل زتا، عوامل دیگری مانند اندازه، نقطه ذوب و میزان کلوخه‌شدن ذرات می‌توانند بر اختلاط ذرات تأثیر بگذارند (۱۱۱). سطح مواد مورد استفاده در محلول‌های فرایند‌های PEO معمولاً شامل گروه‌های OH<sup>-</sup> است. این گروه‌های OH<sup>-</sup> می‌توانند به یک آنیون اکسیدی با بار منفی و یک پروتون تقسیم شوند که منجر به پتانسیل زتای منفی می‌شود (۱۱۲). بنابراین، با فرایند‌های PEO، پتانسیل زتای منفی ذرات و حرکت الکتروکوچ آن‌ها به سمت آند (الکتروود مثبت) تحویل ذرات را در فصل مشترک آند-الکترولیت تأیید می‌کند (۱۱۳).

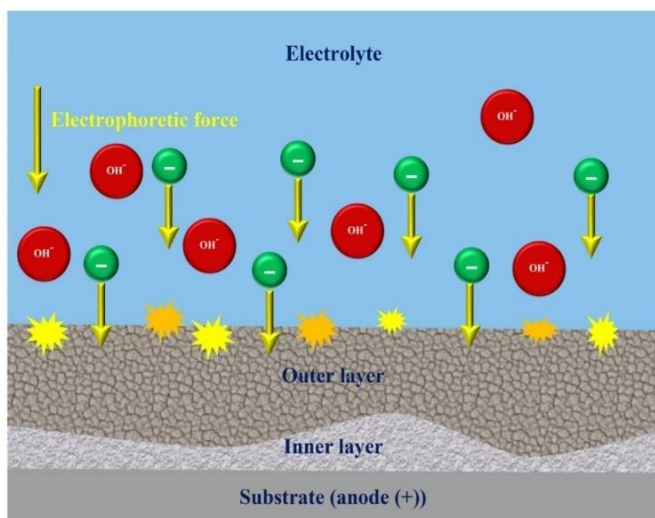
حفره‌های روی سطح پوشش به عنوان مسیرهای جذب برای ورود ذرات به داخل پوشش در نظر گرفته شدند، زیرا حفره‌ها معمولاً پس از

شکل ۱۲ نشان می‌دهد که افزودن ذرات می‌تواند شیب ولتاژ را در طول عملیات PEO کاهش دهد (۹۲، ۹۶). لی<sup>۱</sup> و همکارانش (۹۷) گزارش کردند که شیب ولتاژ در حضور نانوذرات رنگدانه Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به تأخیر افتاده است. لی<sup>۲</sup> و همکارانش (۹۸) اظهار داشتند که افزودن نانوذرات رنگدانه CeO<sub>2</sub> به الکترولیت، ولتاژ نهایی پوشش‌نگ نانوساختار بر پایه فرایند PEO را کاهش داده است. با این حال، نتایج متناقضی در مورد پاسخ ولتاژ و ولتاژ نهایی توسط سایر محققان یافت شده است (۹۹). وانگ<sup>۳</sup> و همکارانش (۱۰۰) دریافتند که افزودن نانوذرات رنگدانه Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> باعث می‌شود پوشش‌نگ‌های نانوساختار بر پایه فرایند PEO سریع‌تر رشد کرده و به ولتاژ نهایی بالاتری برسند. اندازه نانوذرات رنگدانه بر فرایند PEO تأثیر می‌گذارد. نانوذرات رنگدانه می‌توانند انتقال سریع‌تر پاسخ جریان/ ولتاژ را در طول عملیات PEO در مقایسه با ذرات میکرومتری تسهیل کنند (۱۰۱). همچنین گزارش شده است که افزودن نانوذرات رنگدانه تأثیر قابل توجهی بر فرایند PEO ندارد (۹۴). افزودن نانوذرات رنگدانه زیرکونیا تنها تأثیر جزئی بر نرخ رشد پوشش و پاسخ ولتاژ در طول عملیات PEO داشت (۱۰۲). این ناهماهنگی احتمالاً به دلیل منابع تغذیه و عوامل الکتریکی مختلف مورد استفاده در طول فرایند PEO است، زیرا pH و هدایت الکترولیتی پس از افزودن نانوذرات رنگدانه به طور قابل توجهی تغییر نمی‌کند. با این حال، افزودن نانوذرات رنگدانه به شکل الکل-ژل<sup>۴</sup> به الکترولیت تأثیر بیشتری بر پاسخ الکتریکی فرایند PEO دارد. این احتمالاً ناشی از حلال اصلی الکل-ژل، اتانول است که هدایت الکتریکی الکترولیت را کاهش می‌دهد. مشخص شد که پتانسیل شکست، ولتاژ نهایی و نرخ رشد لایه به طور قابل توجهی با غلظت ژل در الکترولیت افزایش می‌یابد (۱۰۴، ۱۰۳). با این حال، همچنین گزارش شده است که افزودن چنین ژلی به الکترولیت می‌تواند رشد پوشش را به تأخیر بیندازد. ولتاژ شکست و ولتاژ نهایی هنگام افزودن ژل آلومینا به الکترولیت بسیار کمتر بود (۱۰۵).

به‌طور خلاصه، می‌توان بیان کرد که تأثیر افزودن نانوذرات رنگدانه به الکترولیت از طریق مسیر ژل، تأثیرات بیشتری بر پاسخ الکتریکی فرایند PEO نسبت به افزودن پودرها دارد. این امر با تغییر ترکیب، هدایت الکتریکی و گرانی الکترولیت توسط افزودنی‌های آلی مرتبط است که نقش مهمی در پاسخ الکتریکی فرایند PEO ایفا می‌کند. جدای از آن، این تأثیر تا حد زیادی به الکترولیت پایه، زیرلایه، خواص نانوذرات رنگدانه (نوع و اندازه)، منبع تغذیه و همچنین عوامل الکتریکی اعمال‌شده در طول عملیات PEO بستگی دارد، به طوری که تصویر واضحی وجود ندارد (۱۲).

<sup>3</sup> Wang  
<sup>4</sup> alco-sol

<sup>1</sup> Lee  
<sup>2</sup> Lim



شکل ۱۳: سازوکار جذب و اختلاط ذرات در فرایندهای PEO (۶۹).

**Figure 13:** The absorption and incorporation mechanism of particles in PEO processes (69).

ذرات با اندازه کوچک‌تر (۱۰۱، ۱۲۰) یا نقطه ذوب پایین‌تر (۹۴، ۱۲۳) آسان‌تر دچار اختلاط فعال می‌شوند. ذرات با نقطه ذوب پایین نیز می‌توانند در صورت داشتن پایداری شیمیایی نسبتاً بالا، اختلاط غیرفعال در پوشش داشته باشند (۱۲۴). در برخی موارد، تفجوشی حالت جامد می‌تواند رخ دهد که منجر به هم‌جوشی مرزهای ذرات با ماده اکسیدی اطراف می‌شود (۱۲۵). برای نانوذرات رنگدانه دیگر، به عنوان مثال نانوذرات رنگدانه  $ZrO_2$ ، تبدیل فاز در صورت داشتن اصلاحات شبکه‌ای متفاوت در دماهای مختلف مشاهده شد (۱۰۲).

در پژوهش مشتالیار<sup>۹</sup> و همکارانش نانوذرات  $TiO_2$  به‌عنوان افزودنی در الکترولیت PEO مورد استفاده قرار گرفتند تا سازوکار اثرگذاری آن‌ها بر پوشش روشن شود. شکل ۱۴ (تصویر SEM) ارائه شده در این مطالعه، به‌ویژه مقاطع عرضی پوشش، نشان دادند که ذرات  $TiO_2$  به‌طور واضح در شبکه لایه اکسیدی جاسازی شده‌اند. این شکل یک روند افزایشی در ضخامت پوشش‌ها را با افزایش غلظت نانوذرات در الکترولیت نشان می‌دهد. این افزایش ضخامت و همچنین ناهمگونی بیشتر پوشش‌ها در نمونه‌های با غلظت بالای نانوذرات، خود نشانه‌ای از جاسازی نانوذرات در ساختار پوشش است. نتایج XRD نیز تبدیل فازهای بی‌شکل به روتایل پس از فرایند PEO را اثبات کردند که این امر دلیلی قوی بر وقوع واکنش‌های حرارتی و ادغام ذرات محسوب می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب جذب الکتروکوچی و تبلور سریع حرارتی، عامل اصلی به‌دام‌افتادن ذرات در لایه اکسیدی و تغییر فاز آن‌ها بوده و در نهایت موجب بهبود خواص مکانیکی و نوری پوشش شده‌است.

عملیات PEO با ذرات پر می‌شوند (۱۱۴). سیفوری<sup>۱</sup> و همکارانش (۱۱۵) تأیید کردند که تجمع نانوذرات در نزدیکی و داخل حفره‌ها بیشتر از سایر نواحی بود. آرابال<sup>۲</sup> و همکارانش (۱۱۶) فرض کردند که ذرات از طریق مسیرهای اتصال کوتاه در لایه بیرونی به فصل مشترک بین لایه داخلی و بیرونی منتقل می‌شوند. ماتیکینا<sup>۳</sup> و همکارانش (۱۱۷) برای پوشش‌های سه لایه بر روی آلومینیم، انتقال جرم محدود نانوذرات رنگدانه زیرکونیا به سمت داخل، تا عمق ۵۰ درصد از لایه میانی، را به دلیل ظهور جرقه‌زنی نرم مشاهده کردند. جذب ذرات تحت رژیم جرقه‌زنی نرم با کاهش ولتاژ تحت تأثیر قرار گرفته و تضعیف شد. نکولا<sup>۴</sup> و همکارانش (۱۱۸) پیشنهاد کردند که سازوکار اختلاط نانوذرات رنگدانه نقره به داخل پوشش نتیجه سه مرحله اصلی است: تحویل نانوذرات رنگدانه به محل‌های رشد پوشش، به دام افتادن نانوذرات رنگدانه در محل‌های رشد پوشش و حفظ نانوذرات رنگدانه جاسازی شده در طول رشد لایه.

بر اساس لی<sup>۵</sup> و همکارانش (۱۱۴)، رسوبدهی الکتروکوچی و اختلاط مکانیکی عوامل اصلی منجر به اختلاط ذرات در پوشش‌های روی آلیاژ منیزیم بودند. همچنین مشخص شد که رسوبدهی الکتروکوچی نقش مهمی در اختلاط ذرات هیدروکسی آپاتیت در پوشش‌های PEO بر تیتانیم ایفا می‌کند (۱۱۹). لو<sup>۶</sup> و همکارانش (۱۰۱) پیشنهاد کرده‌اند که دو مرحله، جذب و اختلاط، برای انتقال ذرات از الکترولیت به داخل پوشش وجود دارد. جذب ذرات با بار منفی قبل از پتانسیل شکست می‌تواند به عنوان یک فرایند رسوبدهی-جذب سطحی در نواحی با انحلال آندی تقویت‌شده و رسوب‌گذاری مجدد قوی محصولات تبدیلی در نظر گرفته شود (۱۰۱، ۱۲۰). گزارش شد که اندازه ذرات بر فرایند جذب تأثیر دارد (۱۰۱). یئونگ<sup>۷</sup> و همکارانش (۱۲۱) پیشنهاد کردند که نانوذرات هیدروکسی آپاتیت<sup>۸</sup> (HA) فراوان‌تر بودند و در مقایسه با ذرات با اندازه میکرو، عمیق‌تر در پوشش نفوذ کردند، زیرا نفوذ ذرات با اندازه بزرگ از طریق حفره‌های روی سطح پوشش دشوار بود. طرح‌واره سازوکار جذب و اختلاط ذرات در پوشش PEO در شکل ۱۳ نشان داده شده‌است (۶۹).

ذرات می‌توانند بسته به بستر، عوامل الکتریکی اعمال‌شده، ترکیب الکترولیت و خواص ذرات (اندازه، دمای ذوب و پایداری شیمیایی)، اختلاط فعال یا غیرفعال در پوشش داشته باشند. تغییر عوامل الکتریکی می‌تواند بر حالت اختلاط تأثیر بگذارد (۱۱۶) که عمدتاً به تغییر انرژی تخلیه‌ها مربوط می‌شود. اختلاط غیرفعال و فعال برای نانوذرات رنگدانه  $ZrO_2$  هنگام استفاده از شرایط الکتریکی یکسان اما الکترولیت‌های مختلف مشاهده شده است (۱۲۲).

<sup>6</sup> Lu

<sup>7</sup> Yeung

<sup>8</sup> Hydroxy apatite

<sup>9</sup> Mashtalyar

<sup>1</sup> Seyfoori

<sup>2</sup> Arrabal

<sup>3</sup> Matykina

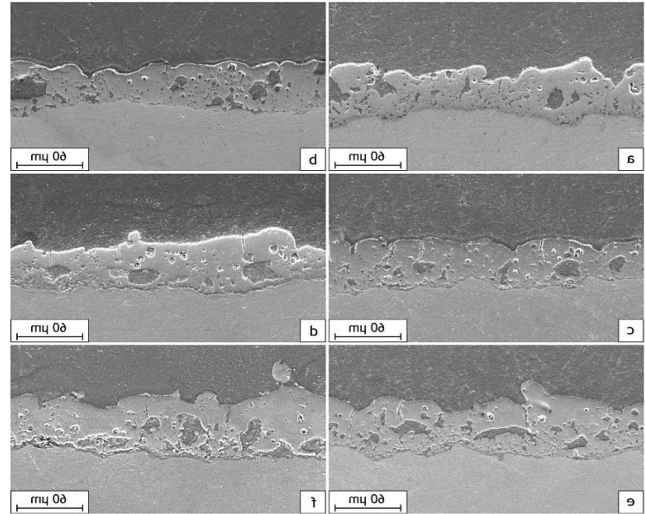
<sup>4</sup> Necula

<sup>5</sup> Lee

$\text{TiO}_2$  و  $\text{TiO}$  به ترتیب، شدند. علاوه بر این، پوشش‌های ایجاد شده در الکترولیت حاوی نانوذرات رنگدانه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  افزایش نسبی فاز- $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  در ناحیه بیرونی پوشش‌نگ نانوساختار را نشان دادند (۱۲۵). نانوذرات رنگدانه زیرکونیای مونوکلینیک نیز اغلب بدون تشکیل ترکیبات جدید، به فازهای تتراگونال یا ارتورومبیک در دماهای بالاتر تبدیل می‌شوند (۱۲۸، ۱۰۲).

تأثیرات متفاوتی بر ریخت‌شناسی نانوپوشش‌نگ‌ها برای نمونه‌هایی که ذرات اکسیدی به صورت واکنشی وارد شده‌اند مشاهده شده است که این امر به نوع و منبع نانوذرات رنگدانه مورد استفاده در فرایند PEO نسبت داده می‌شود (۱۲۵، ۳۵). اگر نانوذرات رنگدانه تیتانیا به صورت سل افزوده شود، سطح پوشش‌نگ نانوساختار زبرتر می‌شود و حفرات بزرگ‌تری ظاهر می‌شوند و با افزایش غلظت سل نانوذرات رنگدانه تیتانیا در الکترولیت، ضخامت پوشش‌نگ نانوساختار بر پایه PEO افزایش می‌یابد (۳۵). گزارش شده‌است که نانوذرات رنگدانه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  که به صورت واکنشی وارد می‌شوند، تأثیر قابل توجهی بر ضخامت و زبری نانوپوشش‌نگ ندارند و پوشش‌نگ‌های نانوساختار تخلخل کمتری را نشان می‌دهند. ورود غیرفعال نانوذرات رنگدانه می‌تواند باعث کاهش تخلخل پوشش‌نگ نانوساختار (۱۲۷، ۱۷) و افزایش ضخامت پوشش‌نگ نانوساختار شود (۱۲۷، ۱۰۲). طبق یافته‌های متیکینا<sup>۱</sup> و همکارانش (۱۰۲) توزیع نانوذرات رنگدانه  $\text{ZrO}_2$  به صورت غیرفعال وارد شده در شرایط جریان مستقیم و متناوب، متفاوت بود. نانوذرات رنگدانه زیرکونیا در سطح پوشش‌نگ نانوساختار و در نواحی دارای نقص قرار گرفت و نواحی غنی از نانوذرات رنگدانه زیرکونیا با ریخت‌شناسی سلولی مشاهده شد که نشان می‌دهد ذوب پوشش‌نگ نانوساختار در شرایط DC اتفاق افتاده است (۱۲۸). انتقال جرم محدود نانوذرات رنگدانه زیرکونیا، تا عمق ۵۰ درصد از لایه میانی، برای نانوپوشش‌نگ‌هایی که با جریان AC تولید شده‌اند گزارش شده‌است (۱۱۷).

**۱۲-۲- ذرات غیراکسیدی و فلزی بر آلومینیم و آلیاژهای آن**  
به طور کلی، ذرات غیراکسیدی نظیر SiC، گرافیت، نانولوله‌های کربنی (CNTs) و آهن (Fe)، قادر به ورود غیرفعال به پوشش‌های PEO بر روی آلومینیم و آلیاژهای آن هستند (۱۳۰، ۱۲۹، ۹۶). مشخص شد که نانولوله‌های کربنی وارد شده به صورت غیرفعال باعث افزایش تشکیل فاز  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  در پوشش شده و منجر به سطحی زبرتر با کاهش ضخامت پوشش می‌شوند (۱۳۰). گرافیت نیز می‌تواند زبری سطح کمتر و ضخامت پوشش مشابهی را در صورتی که ترکیب پوشش در حضور ذرات تغییر نکند، نشان دهد (۱۲۹، ۱۰۹). علاوه بر این، ورود واکنشی ذرات گرافیتی به پوشش‌های PEO بر روی آلیاژ آلومینیم (۶۰۶۱ توسط ما<sup>۲</sup> و همکارانش گزارش شده است (۱۳۱)). نتایج XRD



شکل ۱۴: تصاویر SEM از مقاطع عرضی پوشش‌ها (a) T0، (b) T5، (c) T10، (d) T15، (e) T20، (f) T25 (۱۲۶).

Figure 14: SEM images of cross-sections of coatings: T0 (a), T5 (b), T10 (c), T15 (d), T20 (e), and T25 (f) (126).

نتایج مطالعه نشان دادند که سختی پوشش پس از افزودن نانوذرات  $\text{TiO}_2$  حدود ۲۵ درصد افزایش یافته و چگالی جریان خوردگی تقریباً ۲/۵ برابر کاهش یافته است. علاوه بر این، عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش نیز بهبود یافته است که این موضوع بیانگر آن است که ادغام واکنشی  $\text{TiO}_2$  در ساختار پوشش، هم‌زمان ویژگی‌های حفاظتی و عملکرد نوری را ارتقا داده‌است (۱۲۶).

## ۱۲- تأثیر افزودن نانوذرات رنگدانه بر ترکیب، ریزساختار و ریخت‌شناسی پوشش

ترکیب الکترولیت PEO یک عامل کلیدی در تعیین ترکیب، ریزساختار و ریخت‌شناسی پوشش‌نگ‌های نانوساختار بر پایه PEO است. بنابراین، افزودن نانوذرات رنگدانه به الکترولیت، پوشش‌ها را از جمله ترکیب فازی، ویژگی حفره‌ها، ضخامت و فشردگی لایه تغییر خواهد داد (۱۲).

**۱۲-۱- نانوذرات رنگدانه اکسیدی بر آلومینیم و آلیاژهای آن**  
نانوذرات رنگدانه اکسیدی می‌توانند به صورت واکنشی یا خنثی در پوشش‌نگ‌های نانوساختار بر پایه فرایند PEO بر روی زیرلایه‌های پایه آلومینیم وارد شوند. گزارش شده است که نانوذرات رنگدانه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$  می‌توانند به صورت واکنشی در پوشش‌نگ‌های نانوساختار بر پایه فرایند PEO وارد شوند (۱۲۵، ۳۵)، درحالی‌که در برخی موارد نیز ورود غیرفعال نانوذرات رنگدانه  $\text{TiO}_2$  گزارش شده است (۱۲۷، ۱۷). نانوذرات رنگدانه‌ای که به صورت واکنشی وارد می‌شوند ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$ )، منجر به تشکیل مولایت ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )،  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ،

<sup>2</sup> Ma

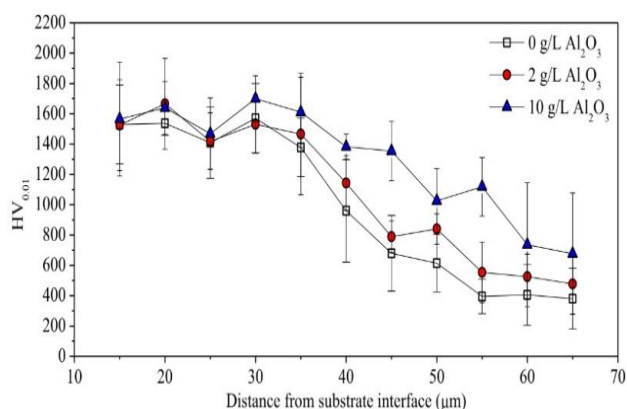
<sup>1</sup> Matykina

رنگدانه  $ZrO_2$  رفتار اصطکاکی و سایشی بهبود یافته با پایداری بیشتر و ضریب اصطکاک پایین‌تر (کاهش یافته از حدود ۰/۶ به ۰/۲) را نشان دادند. ذراتی با خواص روان‌کاری (گرافیت و نانولوله‌های کربنی) به الکترولیت برای تولید پوشش‌های PEO بر روی آلومینیم و آلیاژهای آن معرفی شدند. پوشش‌های PEO با ذرات گرافیتی که تا حدی به صورت واکنشی ترکیب شده بودند، ضریب اصطکاک نسبتاً پایینی (۰/۱۲) را هنگام لغزش بر روی یک ساچمه کاربرد تنگستن-کبالت تحت بار ۵ N نشان دادند. در مقابل، ضریب اصطکاک پوشش‌های بدون افزودن ذره ۰/۶ بود (۱۳۱).

### ۱۳-۲- سازوکار جلوگیری از خوردگی با استفاده از نانوذرات رنگدانه

افزودن نانوذرات به الکترولیت PEO یک راهبرد مؤثر برای بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های آلومینیمی است. نانوذرات می‌توانند به صورت مکانیکی یا شیمیایی در پوشش‌ها گنجانده شوند. در حالت مکانیکی، این ذرات عمدتاً در لایه بیرونی پوشش قرار گرفته و باعث کاهش تخلخل‌ها، افزایش سختی و بهبود مقاومت به خوردگی می‌شوند، مانند نانوذرات PTFE یا نانوذرات رنگدانه آلومینا و زیرکونیا که مقاومت شیمیایی و آب‌گریزی را افزایش می‌دهند.

در حالت گنجاندن واکنشی، نانوذرات در واکنش‌های پلاسما شرکت کرده و فازهای جدیدی تشکیل می‌دهند که خواص ضد میکروبی یا دیگر ویژگی‌ها را به سطح اضافه می‌کنند. به‌طور کلی، نانوذرات با پر کردن تخلخل‌ها و ایجاد لایه‌های مقاوم‌تر، مسیر نفوذ یون‌های خورنده را پیچیده‌تر کرده و شروع خوردگی را به تأخیر می‌اندازند (۴۹).



شکل ۱۵: نمودارهای سختی پوشش‌های PEO با و بدون ذرات  $\alpha-Al_2O_3$  (۱۲۵).

Figure 15: Hardness profiles of PEO coatings with and without  $\alpha-Al_2O_3$  particles (125).

نشان داد که پوشش‌ها از مخلوطی از فازهای  $\alpha-Al_2O_3$ ، گرافیت،  $Al_4C_3$ ،  $Al_2OC$  و  $Al_4O_4C$ ، علاوه بر فازهای  $\alpha-Al_2O_3$ ،  $\gamma-Al_2O_3$ ، سیلیکا و فازهای آلومینوسیلیکاتی تشکیل شده‌اند. ورود این ذرات گرافیتی تأثیری بر ضخامت پوشش نداشت (۱۲).

### ۱۳- تأثیر افزودن نانوذرات رنگدانه بر خواص پوشش

تقاضای جامعه فناورانه نوین برای مواد ساختاری سبک (منیزیم، آلومینیم و تیتانیوم) بر ترکیبی از مقاومت به خوردگی خوب با مقاومت به سایش و سطوح کاربردی تأکید دارد. کاربردها می‌توانند از اجزای سازه‌ای و حمل‌ونقل تا مهندسی زیستی متغیر باشند. صرف‌نظر از کاربرد نهایی، سطوح بهبودیافته و سفارشی‌شده برای افزایش عمر مفید و کاهش هزینه‌های بلندمدت مورد نیاز هستند. فازهای اضافی، لایه ضخیم‌تر یا متراکم‌تر می‌توانند برای تنظیم بهتر و یا خواص جدید برای پوشش‌های PEO استفاده شوند. برای مثال، عملکرد خوردگی بهتر (نانوذرات رنگدانه  $ZrO_2$ ، نانوذرات رنگدانه  $TiO_2$  و نانوذرات رنگدانه  $CeO_2$ )، سختی بالاتر (نانوذرات رنگدانه  $Al_2O_3$  و  $SiC$ )، روان‌کاری ( $MoS_2$ ،  $PTFE$  و گرافیت)، زیست‌فعالیت و زیست‌سازگاری ( $HA$  و فسفات‌های کلسیم)، خواص فرومغناطیسی ( $Co$  و نانوذرات رنگدانه  $Fe/Fe_2O_3$ )، ضدباکتری (نانوذرات رنگدانه  $Ag$  و  $Cu$ ) و فعالیت‌های کاتالیزوری (نانوذرات رنگدانه  $TiO_2$ ، نانوذرات رنگدانه  $ZrO_2$ ، نانوذرات رنگدانه  $Fe_2O_3$ ، نانوذرات رنگدانه  $Ni/NiO$  و نانوذرات رنگدانه  $MnO_2/Mn_2O_3$ ) ایجاد می‌شود (۱۲).

### ۱۳-۱- خواص مکانیکی و اصطکاکی و سایشی آلومینیم و آلیاژهای آن، همراه با نانوذرات رنگدانه

افزودن ذرات به پوشش‌های PEO می‌تواند باعث تشکیل فاز  $\alpha-Al_2O_3$  یا متراکم شدن پوشش شود که در نتیجه منجر به بهبود خواص اصطکاکی و سایشی آلومینیم و آلیاژهای آن می‌گردد. سختی پوشش را می‌توان از طریق افزودن ذرات با سختی بالا افزایش داد (۱۲۵). شکل ۱۵ نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات رنگدانه آلومینا سختی لایه داخلی را تغییر نداد، اما سختی لایه بیرونی را به دلیل افزایش نسبت تشکیل فاز  $\alpha-Al_2O_3$  افزایش داد. عملکرد سایشی پوشش نانوساختار تولیدشده در الکترولیت با افزودن ۱۰ گرم بر لیتر ذره، حتی بهتر از پوشش کروم سخت متداول بود. افزودن نانوذرات رنگدانه  $TiO_2$ ،  $ZrO_2$  و  $Fe$  تشکیل لایه‌های ضخیم‌تر (۳۵) یا متراکم‌تر (۱۳۲، ۱۳۳) را تسهیل می‌کند که همچنین می‌تواند سختی بالاتری را برای پوشش‌های نانوساختار بر پایه PEO فراهم آورد. افزودن نانوذرات رنگدانه  $ZrO_2$  سختی پوشش‌های نانوساختار بر پایه PEO را بر روی آلیاژ آلومینیم ADC12 از ۵۰۰ HV به ۸۰۰ HV افزایش داد که این امر به نانوپوشش فشرده‌تر و یکنواخت‌تر پس از ترکیب بی‌اثر نانوذرات رنگدانه  $ZrO_2$  نسبت داده شد (۱۳۳). پوشش‌های حاوی نانوذرات

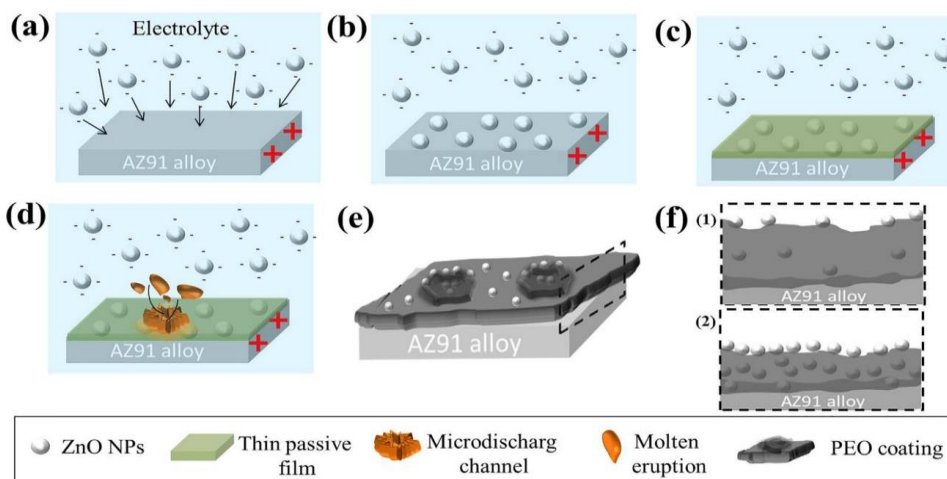
پوشش را به همراه دارند. شکل ۱۸ الگوهای XRD مربوط به پوشش‌های PEO با غلظت‌های مختلف نانوذرات رنگدانه ZnO را نشان می‌دهد. حضور قله‌های مربوط به ZnO در الگوهای XRD، نشان‌دهنده گنجاندن موفقیت‌آمیز این نانوذرات رنگدانه در ساختار پوشش است. همچنین، با افزایش غلظت ZnO، شدت قله‌های مربوط به فازهای MgO و  $Mg_3(PO_4)_2$  کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده تاثیر نانوذرات رنگدانه ZnO بر روی پیشرفت واکنش‌های تشکیل فازهای اکسیدی در الکترولیت و سطح آلیاژ است. این تغییرات ساختاری به‌طور مستقیم بر بهبود پایداری پوشش و مقاومت آن در برابر خوردگی تأثیر می‌گذارد (۷۰).

از نظر مقاومت به خوردگی، پوشش‌های حاوی نانوذرات رنگدانه ZnO رفتار خوردگی بهتری از خود نشان می‌دهند. شکل ۱۹ نمودارهای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش‌های PEO حاوی نانوذرات رنگدانه ZnO را نشان می‌دهد. نمودارهای نایکویست حلقه‌های ظرفیتی بزرگ‌تری را برای پوشش‌های حاوی ZnO نشان می‌دهند که حاکی از مقاومت به خوردگی بالاتر است. افزایش غلظت نانوذرات رنگدانه ZnO منجر به کاهش چگالی جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) و افزایش پتانسیل خوردگی ( $E_{cor}$ ) می‌شود که به دلیل پر شدن تخلخل‌ها و ایجاد یک لایه محافظ متراکم‌تر است.

این ویژگی‌ها نشان‌دهنده بهبود قابل توجه در عملکرد ضد خوردگی پوشش‌های PEO با افزودن نانوذرات رنگدانه ZnO می‌باشد (۷۰). مطالعات انجام‌شده بر روی افزودن نانوذرات مختلف به الکترولیت PEO برای پوشش‌دهی آلیاژهای منیزیم، نقش آن‌ها را در بهبود چشمگیر خواص پوشش‌ها آشکار ساخته است.

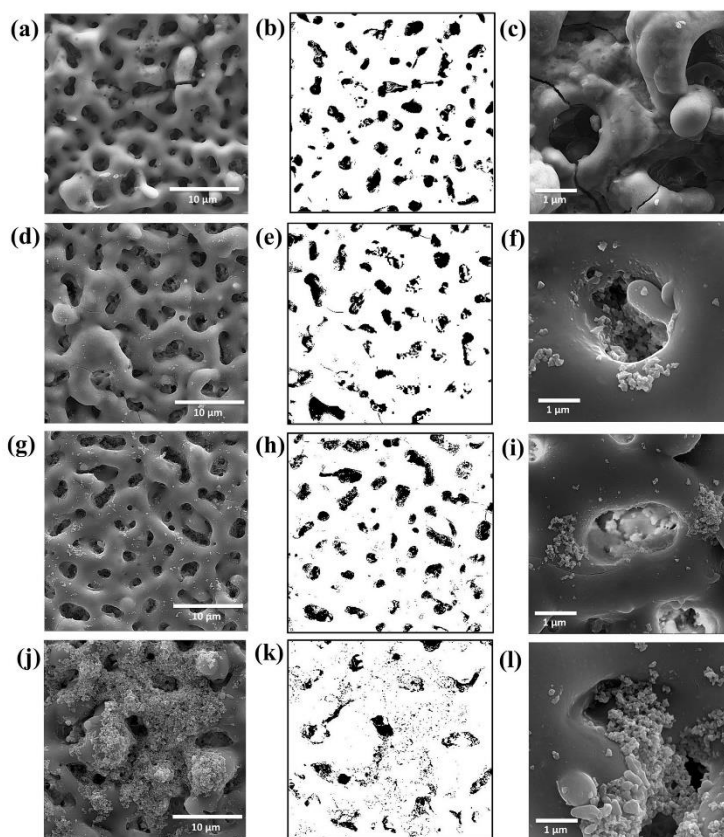
نانوذرات رنگدانه اکسید روی (ZnO) به عنوان یکی از مهم‌ترین رنگدانه‌های سفید، علاوه بر ایجاد شفافیت و مقاومت رنگ، خواص محافظت در برابر خوردگی را نیز بهبود می‌بخشند. تحقیقات نشان داده است که افزودن نانوذرات رنگدانه ZnO به الکترولیت، به طور چشمگیری بر ریزساختار و خواص خوردگی پوشش‌های PEO بر روی آلیاژهای منیزیم تأثیر می‌گذارد. این نانوذرات با توانایی بهبود خواص سطحی، در فرایندهای PEO موجب افزایش مقاومت به خوردگی می‌شوند. شکل ۱۶ شمایی از سازوکار رشد پوشش بر روی آلیاژ AZ91 منیزیم در حضور نانوذرات رنگدانه اکسید روی را نشان می‌دهد. در این سازوکار، نانوذرات رنگدانه ZnO که بار منفی دارند، به سطح زیرلایه جذب می‌شوند (الف)، سپس در فیلم اکسیدی تشکیل‌شده به دام می‌افتند (ب و ج). در حین تخلیه‌های میکروجرقه، مواد مذاب اکسیدی در کانال‌های تخلیه حرکت کرده و نانوذرات ZnO نیز به صورت الکتروکوچی جذب می‌شوند و بخشی از آن‌ها در نزدیکی کانال تخلیه مذاب شده و در ساختار پوشش جاسازی می‌شوند. تکرار این فرایند منجر به کاهش تخلخل و افزایش فشردگی پوشش می‌شود. این افزایش فشردگی نه تنها موجب بهبود خواص مکانیکی پوشش بلکه باعث مقاومت بیشتر در برابر خوردگی نیز می‌گردد (۷۰).

شکل ۱۷ تصاویر FE-SEM از ریزساختار سطحی پوشش‌های PEO بر روی آلیاژ AM50 در غلظت‌های مختلف نانوذرات رنگدانه ZnO را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت نانوذرات رنگدانه ZnO، تخلخل‌های سطح پوشش کاهش یافته و ساختار متراکم‌تری حاصل می‌شود. این کاهش تخلخل به دلیل پر شدن حفره‌ها و کاهش انرژی تخلیه پلاسما در حضور نانوذرات رنگدانه ZnO است. در واقع، این نانوذرات رنگدانه با پر کردن فضاهای خالی، بهبود خواص مکانیکی و شیمیایی

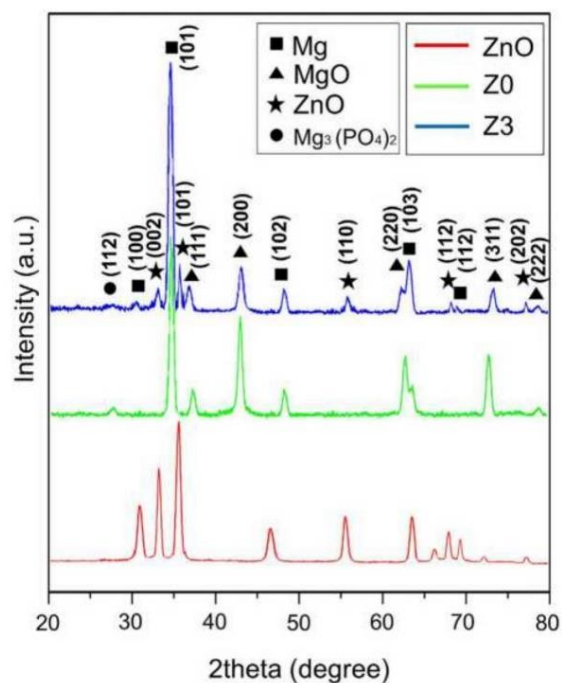


**شکل ۱۶:** سازوکار رشد پوشش روی آلیاژ AZ91. (a) نانوذرات اکسید روی با بار منفی که به سطح جاذب می‌شوند، (b) رسوب نانوذرات، (c) تشکیل لایه محافظ نازک، (d) تشکیل کانال میکرو تخلیه و فوران مذاب، (e) تشکیل پوشش PEO و (f) طرح‌واره پوشش PEO (نمای مقطعی) در غلظت‌های کم و زیاد نانوذرات (۷۰).

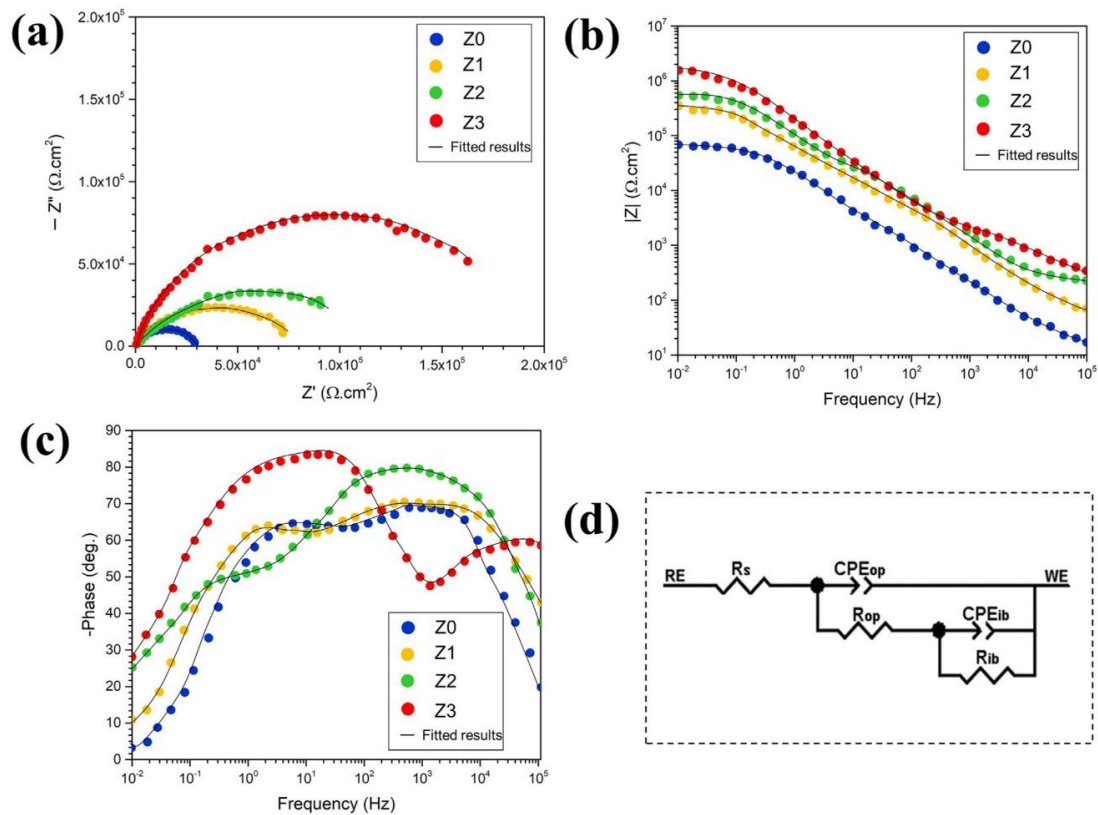
**Figure 16:** Mechanism of coating growth on AZ91 alloy, (a) negatively charged zinc oxide nanoparticles attracted to the substrate surface, (b) deposition of nanoparticles, (c) formation of a thin protective layer, (d) formation of micro-discharge channels and molten bursts, (e) formation of a PEO coating, and (f) schematic of the PEO coating (cross-sectional view) at low and high nanoparticle concentrations (70).



شکل ۱۷: تصاویر FE-SEM ریخت‌سطحی و تصاویر آزمون دوسطحی برای نمونه‌های بدون ذرات، ۱/۵ درصد، ۳ درصد و ۵/۴ درصد از ZnO (۷۰).  
**Figure 17:** FESEM surface morphology and binary analyzed images for Samples without nanoparticles (a-c), 1.5% (d-f), 3% (g-i), and 5.4% (j-l) (70).



شکل ۱۸: الگوی XRD نانوذرات رنگدانه ZnO نمونه‌های Z0 و Z3 (۷۰).  
**Figure 18:** XRD patterns of ZnO NPs, Samples Z0 and Z3 (70).



شکل ۱۶: نمودارهای (a) نایکویست و (b, c) Bode نمونه‌های پوشش داده شده (۷۰).

Figure 19: (a) Nyquist, and (b, c) Bode plots of the coated samples (70).

به افزایش سختی و مقاومت به سایش پوشش کمک می‌کند. لازم به ذکر است که پوشش‌های حاوی علاوه بر بهبود مقاومت به خوردگی، خواص کاتالیزوری نوری نیز از خود نشان می‌دهند (۴۹).

### ۱۳-۳- مزایا و معایب نانوذرات رنگدانه در جلوگیری از خوردگی

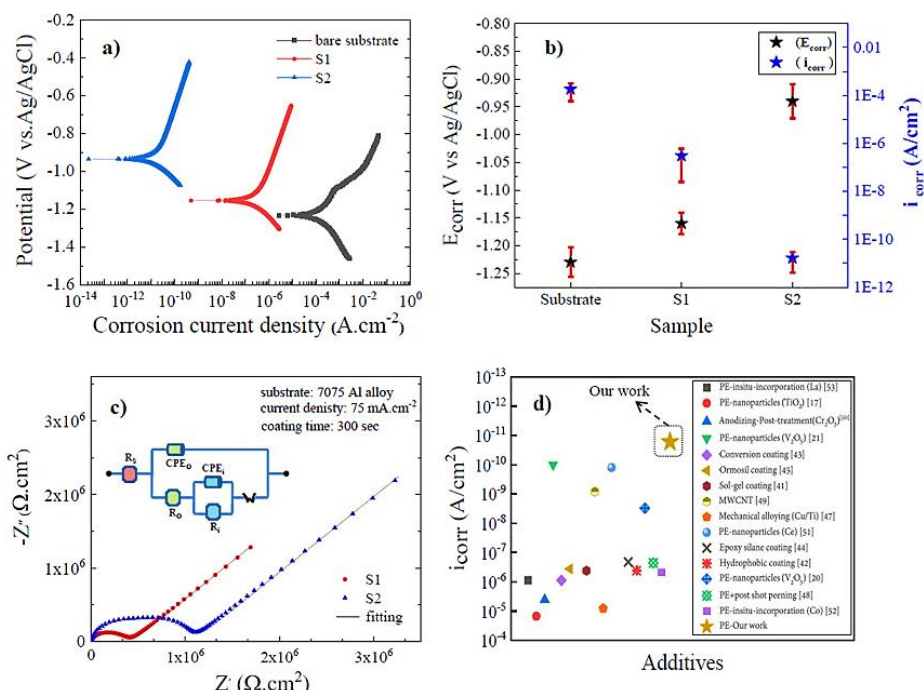
نانوذرات رنگدانه در زمینه جلوگیری از خوردگی، به ویژه در پوشش‌های تولید شده با فرایندهای پیشرفته‌ای مانند اکسایش الکترولیتی پلاسما، مزایا و معایب قابل توجهی را از خود نشان می‌دهند. این ترکیبات، به دلیل ماهیت شیمیایی و ساختار خود، می‌توانند به طور مؤثری خواص سطحی فلزات را بهبود بخشیده و مقاومت آن‌ها را در برابر محیط‌های خورنده افزایش دهند. با این حال، استفاده از آن‌ها خالی از چالش نیست و درک دقیق این جنبه‌ها برای بهینه‌سازی عملکرد پوشش‌ها ضروری است.

یکی از برجسته‌ترین مزایای نانوذرات رنگدانه در جلوگیری از خوردگی، افزایش قابل توجه مقاومت به خوردگی و پایداری الکتروشیمیایی است. تحقیقات نشان داده‌اند که گنجاندن اکسیدهای فلزی رنگدانه مانند  $V_2O_5$ ،  $Fe_2O_3$  و  $TiO_2$  در لایه‌های پوشش، منجر به بهبود چشمگیری در عملکرد ضد خوردگی می‌شود (۱۳۴). این بهبود به صورت کاهش چگالی جریان خوردگی، افزایش پتانسیل خوردگی و بالا رفتن

نانوذرات رنگدانه اکسید سریم در غلظت‌های پایین با پر کردن ترک‌ها و منافذ، موجب کاهش تخلخل و افزایش فشردگی پوشش می‌شوند، هرچند غلظت‌های بالاتر می‌توانند ساختار را نامنظم کرده و حفره‌های بیشتری ایجاد کنند. این نانوذرات رنگدانه به ویژه در بهبود مقاومت به خوردگی کوتاه‌مدت مؤثرند. به همین ترتیب، افزودن نانوذرات رنگدانه دی‌اکسید تیتانیوم به الکترولیت PEO منجر به تشکیل پوشش‌های متراکم‌تر با ریزحفره‌های یکنواخت و کوچک‌تر می‌شود و با ایجاد یک اثر حرارتی متمرکز، مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد. نانوذرات رنگدانه دی‌اکسید زیرکونیم نیز با کاهش تخلخل، به تولید پوشش‌های کامپوزیتی با سختی و مقاومت به سایش بالاتر کمک می‌کنند که در نهایت محافظت بهتری در برابر خوردگی فراهم می‌آورند. علاوه بر این، نانوذرات رنگدانه اکسید سیلیسیم و اکسید آلومینیم به منظور ارتقا خواص مکانیکی پوشش‌ها به کار می‌روند. نانوذرات رنگدانه با افزایش فشردگی پوشش و مسدود کردن منافذ از طریق تشکیل فازهایی مانند مولیت یا ژل سیلیس، مقاومت در برابر شوک حرارتی را نیز بهبود می‌بخشند. این ذرات همچنین به دلیل ایفای نقش روانکار در طول فرایند سایش، به طور قابل توجهی سختی و مقاومت به سایش پوشش‌های PEO را افزایش می‌دهند. به‌طور مشابه، نانوذرات رنگدانه نیز با پر کردن منافذ فیلم و کاهش نرخ سایش،

یکی دیگر از مزایای کلیدی، کاهش تخلخل و اندازه ریزمنافذ در پوشش‌ها است. افزودن نمک‌های فلزی مانند نیترات آهن ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) به الکترولیت در فرایند PEO می‌تواند به‌طور قابل توجهی تخلخل (از تقریباً  $11/04$  به  $8/56$  درصد) و اندازه متوسط ریزمنافذ (از تقریباً  $0/84$  میکرومتر به  $0/74$  میکرومتر) را کاهش دهد و سطحی صاف‌تر و متراکم‌تر ایجاد کند (همان‌طور که در شکل ۲۱ نشان داده شده‌است) (۸۵). نانوذرات کلونیدی  $\text{TiO}_2$  نیز در غلظت‌های بالاتر منجر به کاهش ریزمنافذ سطحی می‌شوند. این کاهش تخلخل، مسیر نفوذ عوامل خوردنده را طولانی‌تر و دشوارتر می‌کند. تولید فازهای سرامیکی پایدارتر از دیگر مزایای مهم است. نانوذرات رنگدانه مانند  $\text{V}_2\text{O}_5$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، تشکیل درصد بالاتری از فاز آلفا-آلومینا ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) را ترویج می‌کنند که از نظر ترمودینامیکی پایدارتر از فاز گاما-آلومینا ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) است. فاز  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  به دلیل ساختار متراکم خود، به مقاومت به خوردگی بهتر کمک شایانی می‌کند. نانوذرات رنگدانه  $\text{TiO}_2$  همچنین با دوپ کردن فازهای آلومینا، تبدیل  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  به  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  را تسهیل می‌کنند که علاوه بر افزایش مقاومت به خوردگی، خواص اصطکاکی و سایشی (مانند سختی) را نیز بهبود می‌بخشد (۱۳۶).

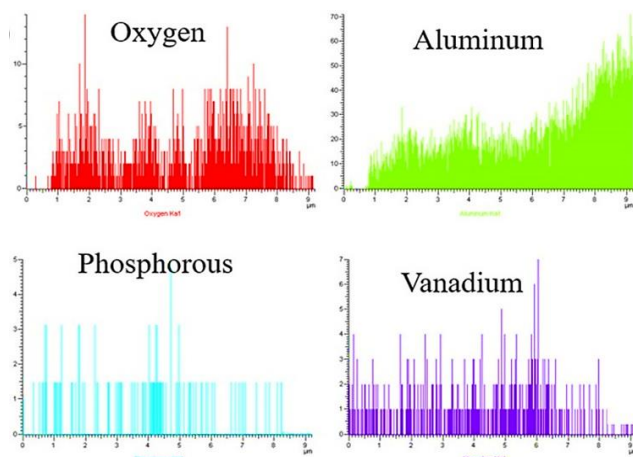
مقاومت قطبش مشاهده می‌شود (۱۳۵). به‌عنوان مثال، در مطالعه‌ای که بر روی پوشش‌های حاوی  $\text{V}_2\text{O}_5$  انجام شد، نمونه S2 که با روش واکنش‌زای درجا تهیه شده بود، مقاومت قطبش را تا سه برابر نسبت به نمونه‌ای که  $\text{V}_2\text{O}_5$  در آن به‌صورت مستقیم اضافه شده بود، افزایش داد. به همین ترتیب، نمونه S2 حاوی  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، مقدار مقاومت قطبش را به  $9/24 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  رساند که نشان‌دهنده مقاومت خوردگی عالی در مقایسه با نمونه بدون  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  بود (۸۵). این نانوذرات رنگدانه همچنین به افزایش مقاومت انتقال بار و امپدانس کمک می‌کنند. نمودارهای نایکویست (شکل (c) ۲۰) قطر نیم‌دایره‌های بزرگ‌تری را برای نمونه‌های حاوی نانوذرات رنگدانه نشان می‌دهند که به معنای امپدانس الکتروشیمیایی بالاتر و مقاومت بیشتر در برابر محیط‌های خوردنده است. این امر به دلیل ایجاد یک لایه عایق قوی‌تر است که انتقال یون‌ها و بارهای خوردنده به بستر فلزی را دشوار می‌سازد. به‌عنوان مثال، نمونه S2 با  $\text{V}_2\text{O}_5$ ، مقاومت لایه‌های بیرونی و داخلی بالاتری از خود نشان داد که حاکی از کاهش نرخ انتقال بار و پایداری بیشتر است (۱۳۴).



شکل ۲۰: (a) منحنی‌های قطبش پتانسیودینامیک زیرلایه بدون پوشش، نمونه‌های S1 و S2 که از  $-0/25$  تا  $+0/40$  ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ اسکن ۱ میلی‌ولت بر ثانیه اسکن شده‌اند، (b) مقادیر مربوط به  $E_{\text{corr}}$  و  $i_{\text{corr}}$  (c) نمودارهای نایکویست برای پوشش‌های PE نمونه‌های S1 و S2 به همراه مدل مدار معادل که به صورت یک قاب کوچک برای برازش نتایج EIS نمایش داده شده‌است و (d) تحلیل مقایسه‌ای مقادیر  $i_{\text{corr}}$  کار حاضر با سایر روش‌ها، افزودنی‌ها و نانوذرات مختلف (۱۳۴).

**Figure 20:** (a) Potentiodynamic polarization curves of bare substrate, S1 and S2 samples scanned from  $-0.25$  to  $+0.40$  V with respect to the open circuit potential at a scan rate of  $1$  mV/s. (b) the corresponding values of  $E_{\text{corr}}$  and  $i_{\text{corr}}$ . (c) Nyquist plots for PE coatings of S1 and S2 sample with an equivalent circuit model shown as an inset used for fitting the EIS results. (d) Comparative analysis of the  $i_{\text{corr}}$  values of the present work with other methods, additives and different nanoparticles (134).

<sup>1</sup> In-situ reactive incorporation

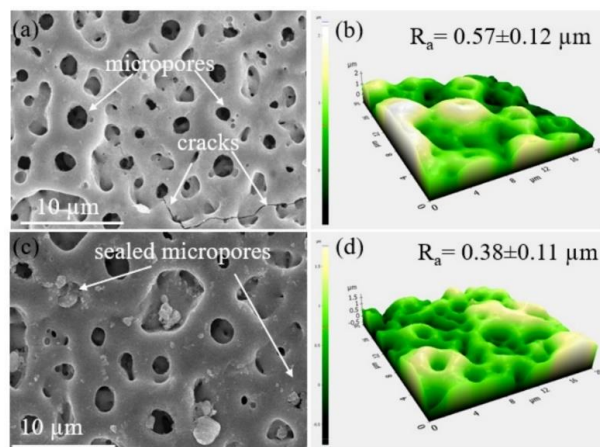


شکل ۲۲: (الف) اسکن خطی EDS برای عناصر Al, O, P, و V از سطح مقطع نمونه S2 (۱۳۴).

Figure 22: (a) EDS Line scan are shown for Al, O, P, and V of the cross-sectional of the S2 sample (134).

حتی با گنجاندن رنگدانه‌ها، این تخلخل به‌طور کامل از بین نمی‌رود. برای مثال، پوشش S2 حاوی نانوذرات رنگدانه  $V_2O_5$  که مقاومت به خوردگی بالاتری داشت، اندازه منافذ کمی بزرگتر ( $1/48 \pm 0/30$  میکرومتر) نسبت به S1 ( $0/25 \pm 0/86$  میکرومتر) از خود نشان داد، اگرچه درصد تخلخل تقریباً یکسان بود (۱۳۴). لایه بیرونی پوشش‌های  $TiO_2$  نیز ممکن است متخلخل باشد و شامل حفره‌های ریز و ترک‌هایی باشد که می‌تواند راهی برای نفوذ محلول خورنده به بستر فلزی ایجاد کند (۱۳۵).

یکی دیگر از معایب، تشکیل ترک‌های سطحی است. پوشش‌های سرامیکی تولید شده با روش PEO، از جمله پوشش‌های حاوی نانوذرات رنگدانه  $TiO_2$ ، ممکن است به دلیل تنش‌های داخلی، انقباض مذاب ناشی از تخلیه‌های الکتریکی و تفاوت فاز بین لایه‌های داخلی و بیرونی، دچار ترک‌های سطحی شوند. خنک‌شدن سریع در حین فرایند نیز می‌تواند باعث ایجاد تنش حرارتی و ترک‌های ریز شود (۱۳۵). در برخی موارد، ممکن است مبادلات<sup>۱</sup> بین خواص رخ دهد. به‌عنوان مثال، بهبود مقاومت به خوردگی می‌تواند به قیمت کاهش فعالیت کاتالیزوری باشد. پوشش‌های  $V_2O_5$ ، نمونه S2، که مقاومت به خوردگی بالاتری داشتند، فعالیت کاتالیزوری کندتر و با کارایی کمتری (۶۸/۳ درصد در مقایسه با ۸۲/۵ درصد برای S1) برای تجزیه رنگ‌های آلی نشان دادند. این امر تا حدی به دلیل وجود فاز  $\alpha-Al_2O_3$  در S2 است که به دلیل ساختار متراکم خود، جذب‌پذیری مولکول‌ها را کاهش می‌دهد (۱۳۴). کاهش ضخامت پوشش در برخی موارد نیز می‌تواند یک چالش باشد. در غلظت‌های بالاتر نانوذرات رنگدانه  $TiO_2$  (مانند ۳ و ۵ گرم در لیتر پتاسیم تیتانیل اگزالات<sup>۲</sup>) ضخامت کلی پوشش پس از ۶۰



شکل ۲۱: تحلیل SEM و AFM مربوط به آن بر روی سطح نمونه‌های S1 و S2. تصاویر، وجود ریزحفره‌ها و ترک‌ها را بر روی نمونه‌های S1 (a, b) و S2 (c, d) نشان دادند (۸۵).

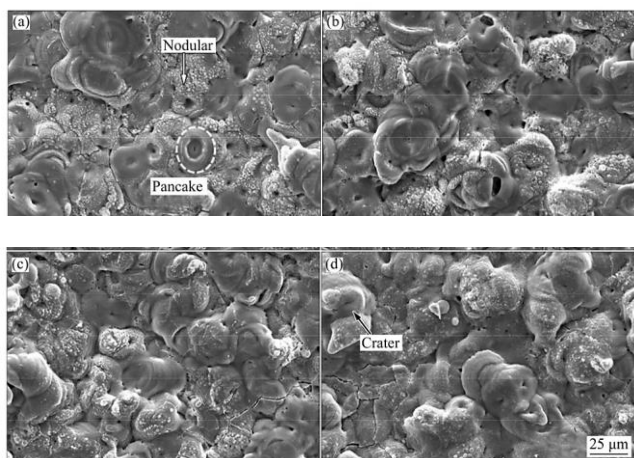
Figure 21: SEM and corresponding AFM analysis on the surface of the S1 and S2 samples. The images showed the presence of micropores and cracks on the (a,b) S1 and (c,d) S2 samples (85).

نانوذرات رنگدانه می‌توانند به افزایش ضخامت و فشردگی لایه‌های پوشش کمک کنند. در پوشش‌های حاوی  $V_2O_5$  که از طریق روش واکنش‌زای درجا تهیه می‌شوند، پوشش‌های ضخیم‌تر و فشرده‌تر مشاهده می‌شوند که به کاهش چگالی جریان خوردگی کمک می‌کند (۱۳۴). همچنین، غلظت‌های بالاتر نانوذرات رنگدانه  $TiO_2$  منجر به تشکیل لایه‌های داخلی پیوسته و ضخیم‌تر و فشردگی بیشتر هم در لایه‌های داخلی و هم در لایه‌های خارجی پوشش می‌شوند (۱۳۶). علاوه بر این، گنجاندن  $TiO_2$  می‌تواند سختی و مقاومت به سایش را به شدت افزایش دهد. لایه‌های روتایل  $TiO_2$  به دلیل سختی بالا، مقاومت به سایش را بهبود می‌بخشند. همچنین، این پوشش‌ها ضریب اصطکاک پایینی (حدود ۰/۲) از خود نشان می‌دهند (۱۳۵). در مورد  $V_2O_5$ ، نانوذرات رنگدانه می‌توانند به ظاهر زیبایی‌شناختی نیز کمک کنند، زیرا منجر به ایجاد پوشش‌هایی با رنگ‌های تیره مانند سبز تیره یا مشکی می‌شوند. یکی از روش‌های نوین برای بهبود عملکرد، استفاده از روش‌های خاص گنجاندن است. روش ترکیب واکنش‌زای درجا برای  $V_2O_5$  منجر به توزیع یکنواخت‌تر و کارآمدتر (با ذرات ریزتر و واکنش‌پذیرتر)  $V_2O_5$  در سراسر پوشش می‌شود (همان‌طور که در شکل ۲۲ نشان داده شده است) (۱۳۴).

با وجود مزایای متعدد، نانوذرات رنگدانه در کاربردهای ضد خوردگی چالش‌هایی نیز به همراه دارند. اصلی‌ترین محدودیت به ماهیت متخلخل ذاتی پوشش‌های PEO بازمی‌گردد. این پوشش‌ها، ذاتاً دارای ساختاری متخلخل هستند که می‌تواند محافظت‌کنندگی آن‌ها را محدود کند.

<sup>2</sup> Potassium Titanyl Oxalate

<sup>1</sup> trade-offs



شکل ۲۳: تصاویر ریخت‌شناسی سطحی از پوشش‌های PEO تهیه‌شده در غلظت‌های مختلف پتاسیم تیتانیل اگزالات P0(a)، P1(b)، P3(c) و P5(d).  
**Figure 23:** Surface morphology images of PEO coatings prepared at different PTO concentrations (a) P0, (b) P1, (c) P3, and (d) P5 (136).

#### ۱۴- نتایج و تحلیل پژوهش‌های اخیر در کاربرد

##### نانوذرات رنگدانه در جلوگیری از خوردگی

با توجه به پیشرفت‌های چشمگیر در تکنولوژی پوشش‌دهی، استفاده از نانوذرات رنگدانه به‌عنوان افزودنی در فرایندهای مختلف پوشش‌دهی مانند اکسایش الکترولیتی پلاسما، به یکی از راهکارهای مؤثر در جلوگیری از خوردگی تبدیل شده‌است. پژوهش‌های اخیر نشان داده‌اند که نانوذرات رنگدانه مانند  $V_2O_5$ ،  $TiO_2$ ،  $ZnO$ ،  $Fe_2O_3$  و  $MoS_2$  می‌توانند به‌طور مؤثری به بهبود خواص الکتروشیمیایی پوشش‌های تولیدشده کمک کنند. این رنگدانه‌ها علاوه بر کاهش تخلخل و افزایش فشردگی پوشش‌ها، با تقویت ساختارهای سرامیکی پایدار و محافظت در برابر نفوذ یون‌های خورنده، مقاومت به خوردگی را به‌طور چشمگیری بهبود می‌دهند. در این بخش، مطابق با جدول ۳، نتایج پژوهش‌های اخیر که تأثیر این رنگدانه‌ها در بهبود عملکرد ضدخوردگی را بررسی کرده‌اند، مورد تحلیل و مقایسه قرار می‌گیرد تا سازوکارهای مختلف و مزایا و معایب استفاده از آن‌ها روشن شود.

در تحقیقاتی که بر روی استفاده از نانوذرات رنگدانه  $V_2O_5$  در فرایند PEO بر روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵ انجام شده، نتایج نشان داده‌اند که این نانوذرات رنگدانه به‌طور مؤثری باعث افزایش مقاومت خوردگی و پایداری الکتروشیمیایی می‌شود.

دقیقه ممکن است کاهش یابد (از ۳۵ به ۲۹ میکرومتر). این پدیده به این دلیل رخ می‌دهد که لایه بیرونی فشرده‌تر، شدت و فراوانی ریزتخلیه‌ها را محدود می‌کند و در نتیجه، میزان آلومینیم مذاب آزاد شده و رشد لایه بیرونی کمتر می‌شود. ناپایداری الکترولیت در غلظت‌های بسیار بالای نانوذرات رنگدانه نیز گزارش شده‌است. برای مثال، الکترولیت حاوی ۵ گرم در لیتر پتاسیم تیتانیل اگزالات ناپایدار بود و رسوبات خاکستری در ته ظرف در طول فرایند پوشش‌دهی ظاهر می‌شد. این نشان‌دهنده لزوم بهینه‌سازی غلظت نانوذرات رنگدانه برای جلوگیری از مشکلات تولیدی است (۱۳۶).

تأثیر بر هدایت الکتریکی یک نکته مهم، به ویژه در مورد نیتريدشدن نانوذرات رنگدانه  $TiO_2$ ، است. ورود نیتروژن به شبکه نانوذرات رنگدانه  $TiO_2$  می‌تواند آن را از یک ماده عایق به یک نیمه‌رسانا با هدایت الکتریکی بالاتر تبدیل کند. این افزایش هدایت واکنش‌پذیری (انتقال الکترون و تبادل بار) را در سطح پوشش افزایش داده و منجر به افزایش نرخ خوردگی نسبت به نانوذرات رنگدانه  $TiO_2$  خالص می‌شود. به همین دلیل، پوشش دوگانه  $Ti/TiN$  و  $Ti/TiO_2$  -N مقاومت خوردگی بینابینی بین  $Ti/TiN$  و  $Ti/TiO_2$  از خود نشان داد (۱۳۵). در نهایت، دشواری در شناسایی دقیق فازها با روش‌هایی مانند XRD می‌تواند یک محدودیت تحلیلی باشد. در برخی موارد، مانند  $Fe_2O_3$ ، به دلیل ذوب شدن در دماهای بالای فرایند PEO و کاهش تبلور، شناسایی دقیق ترکیبات آهن با استفاده از XRD دشوار است (۸۵). همچنین، افزایش ریزمنافذ سطحی در غلظت‌های پایین رنگدانه‌ها، به جای کاهش، ممکن است مشاهده شود. به‌عنوان مثال، همان‌طور که در شکل (b) نیز مشخص است، در پوشش‌های P1 (۱ گرم در لیتر پتاسیم تیتانیل اگزالات)، اندازه منافذ سطحی افزایش یافت. این شکل، ریخت سطح پوشش PEO نمونه P1 را به نمایش می‌گذارد که با استفاده از الکترولیتی حاوی ۱ گرم بر لیتر پتاسیم تیتانیل اگزالات تهیه شده است. این پوشش دارای شکل معمول پن‌کیک به همراه گره‌های ریز چسبیده به آن‌ها است. اما نکته قابل توجه در این شکل، افزایش اندازه ریزمنافذ سطحی در مقایسه با نمونه‌ای است که بدون پتاسیم تیتانیل اگزالات پوشش داده شده‌است. این افزایش تخلخل، با وجود گنجاندن ۱/۳ درصد اتمی تیتانیم در پوشش P1، نشان‌دهنده عملکرد ضعیف آن در جلوگیری از خوردگی موضعی است، به طوری که مقاومت به خوردگی بسیار پایین و احتمال وقوع خوردگی در پتانسیل مدار باز برای این نمونه گزارش شده‌است (۱۳۶).

در نهایت، درک کامل و دقیق از مزایا و معایب نانوذرات رنگدانه، به همراه بهینه‌سازی دقیق نوع رنگدانه، روش گنجاندن و غلظت آن برای دستیابی به بهترین عملکرد در پوشش‌های مقاوم به خوردگی، از اهمیت بالایی برخوردار است.

جدول ۳: مقایسه نتایج مقالات در زمینه کاربرد نانوذرات رنگدانه در جلوگیری از خوردگی.

Table 3: Comparison of results from articles on the application of inorganic pigments in corrosion prevention.

| Pigment nanoparticles          | Substrate          | Coating method        | Benefits  | Disadvantages   | Corrosion results  | Reference |
|--------------------------------|--------------------|-----------------------|---|---|--|-----------|
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | Aluminum ۷۰۷۵alloy | PEO                   | Improved corrosion resistance and electrochemical stability | The need for the right concentration of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | polarization resistance and reducing corrosion current density | (134)     |
| TiO <sub>2</sub>               | Titanium           | PEO gas and nitriding | Increased hardness and wear resistance                      | Porous coating and some problems in using nitriding gas               | Higher corrosion resistance in Ti / TiO <sub>2</sub>           | (135)     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Aluminum ۶۰۶۱alloy | PEO                   | -Improved anti corrosion performance                        | Need to adjust Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> concentration        | porosity and increased Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - α      | (85)      |
| TiO <sub>2</sub>               | Aluminum ۷۰۷۵alloy | PEO                   | Increased hardness and corrosion resistance                 | High concentration porosity reduction                                 | polarization resistance and reducing corrosion current density | (136)     |
| ZnO                            | Magnesium alloy    | PEO                   | Reduces porosity and increases corrosion resistance         | The need for optimal concentration ZnO                                | Increased resistance to corrosion and wear                     | (70)      |
| MoS <sub>2</sub>               | Aluminum ۱۰۵۰alloy | PEO                   | Increased resistance to corrosion and wear                  | Need for precise control of MoS <sub>2</sub> concentration            | ization polar resistance                                       | (137)     |

مقاومت به خوردگی و مقاومت در برابر تخریب الکتروشیمیایی است. این نتایج نیز با پژوهش گامبا<sup>۳</sup> و همکارانش (۸۵) هم‌راستا است که نشان می‌دهد نانوذرات رنگدانه TiO<sub>2</sub> می‌تواند به‌عنوان یک نانوذره رنگدانه معدنی با خواص ضد خوردگی عالی عمل کند.

پژوهش دیگری که به بررسی استفاده از نانوذرات رنگدانه Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در پوشش‌های PEO پرداخته است، نشان داد که افزودن نانوذرات رنگدانه Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به الکترولیت، تخلخل پوشش‌ها را کاهش داده و باعث بهبود ساختار پوشش‌ها می‌شود. این بهبود ساختاری منجر به افزایش فاز α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و کاهش واکنش‌های خوردگی در سطح آلیاژ می‌شود. نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که پوشش‌های حاوی نانوذرات رنگدانه Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به‌طور قابل توجهی دارای مقاومت به خوردگی بالاتری هستند (۸۵). این یافته‌ها با مطالعات رهبری فرد و همکارانش (۷۰) که به اثر مثبت نانوذرات رنگدانه Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در پوشش‌های مقاوم به خوردگی اشاره دارند، هم‌راستا است.

در تحقیق دیگری که به ترکیب نانوذرات رنگدانه TiO<sub>2</sub> در فرایند PEO پرداخته است، مشاهده شد که TiO<sub>2</sub> باعث کاهش تخلخل و افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. همچنین، نانوذرات رنگدانه TiO<sub>2</sub> با تسهیل تشکیل فازهای α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> باعث بهبود مقاومت به خوردگی در محیط‌های خوردنده می‌شوند. آزمایش‌های الکتروشیمیایی

نتایج آزمایش‌ها در این تحقیق، به‌ویژه افزایش مقاومت قطبش و کاهش چگالی جریان خوردگی را نشان دادند. این بهبود عملکرد ضد خوردگی به دلیل پر کردن منافذ سطحی و افزایش فازهای مقاوم (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) در پوشش بود که به‌طور مستقیم منجر به کاهش نفوذ یون‌های خوردنده و افزایش مقاومت به خوردگی شد. همچنین، V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> به‌عنوان یک نانوذره رنگدانه معدنی، با تشکیل فاز-α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> باعث افزایش سختی و مقاومت به خوردگی در محیط‌های خوردنده می‌شود. این نتایج با پژوهش سیکدار<sup>۱</sup> و همکارانش (۱۳۴) و رهبری فرد<sup>۲</sup> و همکارانش (۷۰) هم‌راستا است که بر اهمیت نانوذرات رنگدانه V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و نانوذرات رنگدانه آلومینا در بهبود عملکرد مقاوم به خوردگی تأکید دارند.

در مقایسه با این تحقیق، نتایج مقاله دیگری که به تأثیر نانوذرات رنگدانه TiO<sub>2</sub> در فرایند PEO پرداخته است، نشان داد که نانوذرات رنگدانه TiO<sub>2</sub> نه تنها مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشد بلکه سختی و کاهش ضریب اصطکاک را نیز افزایش می‌دهد. نانوذرات رنگدانه TiO<sub>2</sub> با تسهیل تشکیل فاز α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در پوشش‌ها باعث بهبود عملکرد الکتروشیمیایی می‌شوند. این پوشش‌ها در آزمایش‌های EIS به‌طور قابل توجهی عملکرد بهتری در مقایسه با نمونه‌های بدون نانوذرات رنگدانه TiO<sub>2</sub> نشان دادند، که این امر به دلیل افزایش

<sup>3</sup> Gamba

<sup>1</sup> Sikdar

<sup>2</sup> Rahbari fard

خواص نوری خود شوند. این مسئله به ویژه در کاربردهایی که حفظ رنگ در آن‌ها اهمیت حیاتی دارد، مانند پوشش‌های تزئینی، یک چالش اساسی است (۱۳۸).

استفاده از برخی نانوذرات رنگدانه نگرانی‌های زیست‌محیطی و بهداشتی را به همراه دارد. فلزات سنگین مانند سرب و کادمیوم، که گاهی در رنگدانه‌ها استفاده می‌شوند، می‌توانند خطرات جدی برای سلامتی و محیط زیست ایجاد کنند. از این رو، فشارهای نظارتی برای محدود کردن استفاده از چنین موادی در حال افزایش است، که می‌تواند انواع نانوذرات رنگدانه قابل استفاده در پوشش‌های PEO را محدود کند. این محدودیت، توسعه جایگزین‌های ایمن‌تر را ضروری می‌سازد که ممکن است همیشه همان ویژگی‌های عملکردی را ارائه ندهند (۱۳۹).

علاوه بر این، افزودن نانوذرات رنگدانه می‌تواند پیچیدگی و هزینه فرایند پوشش‌دهی PEO را افزایش دهد. نیاز به کنترل دقیق پراکندگی رنگدانه، اندازه ذرات و غلظت می‌تواند مراحل فرمولاسیون و فرآوری را پیچیده‌تر کند (۱۴۰). در همین حال، درحالی‌که نانوذرات رنگدانه طیف وسیعی از رنگ‌ها را ارائه می‌دهند، پالت رنگی آن‌ها اغلب در مقایسه با رنگدانه‌های آلی محدودتر است. این محدودیت می‌تواند گزینه‌های طراحی را برای کاربردهایی که به تطابق رنگ خاص یا جلوه‌های ویژه نیاز دارند، محدود کند (۱۴۱). از دیگر مسائل مهم، پایداری حرارتی است؛ نانوذرات رنگدانه باید پایداری حرارتی لازم برای مقاومت در برابر شرایط فرایند PEO و حین سرویس‌دهی را داشته باشند، زیرا برخی از آن‌ها ممکن است در دماهای بالا تخریب شوند یا خواصشان تغییر کند، که این امر می‌تواند عملکرد پوشش را به خطر اندازد (۱۴۲). در نهایت، تولید نانوذرات رنگدانه می‌تواند اثرات زیست‌محیطی قابل توجهی داشته باشد؛ از جمله تخریب منابع و آلودگی (۱۴۳)، که با توجه به اهمیت روزافزون پایداری در صنعت، ردپای زیست‌محیطی تولید رنگدانه به طور فزاینده‌ای مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۱۶- چشم انداز کاربرد نانوذرات رنگدانه، در

### جلوگیری از خوردگی در پوشش‌های PEO

نانوذرات رنگدانه می‌توانند مقاومت به خوردگی پوشش‌های PEO بر روی آلیاژهای آلومینیم را به طور قابل توجهی افزایش دهند. وارد کردن نانوذرات رنگدانه مانند دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) و نانوذرات رنگدانه اکسید روی ( $\text{ZnO}$ )، خواص بازدارندگی لایه اکسیدی تشکیل شده در طول فرایند PEO را بهبود می‌بخشد. این رنگدانه‌ها به ایجاد یک پوشش متراکم‌تر و یکنواخت‌تر کمک می‌کنند که به طور مؤثر نفوذ عوامل خوردنده را کاهش می‌دهد (۴۹). تحقیقات نشان می‌دهند که افزودن

و EIS نشان دادند که پوشش‌های حاوی نانوذرات رنگدانه  $\text{TiO}_2$  عملکرد بهتری در مقایسه با نمونه‌های بدون نانوذرات رنگدانه  $\text{TiO}_2$  دارند، که این به دلیل افزایش ضخامت پوشش و فشردگی بیشتر است. این نتایج به طور مستقیم با پژوهش سیکدار و همکارانش (۱۳۴) و رهبری فرد و همکارانش (۷۰) هم‌راستا است که تأثیر نانوذرات رنگدانه  $\text{TiO}_2$  در کاهش تخلخل و بهبود مقاومت به خوردگی را تایید می‌کنند. همان‌طور که در بررسی تأثیر نانوذرات رنگدانه اکسیدی مختلف مانند  $\text{V}_2\text{O}_5$ ،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  مشاهده شد، افزودن این نانوذرات رنگدانه به الکترولیت PEO به طور قابل توجهی منجر به بهبود خواص پوشش‌ها می‌گردد. در همین راستا، پژوهش‌های انجام شده توسط نویسندگان در گذشته نیز بر اهمیت استفاده از نانوذرات رنگدانه اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) در پوشش‌های PEO تأکید دارد (۷۰). یافته‌ها حاکی از آن است که  $\text{ZnO}$  به عنوان یک نانوذره رنگدانه معدنی با خواص ضد میکروبی، به طور مؤثری مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشد. این بررسی‌ها نشان داد که افزودن نانوذرات رنگدانه  $\text{ZnO}$  به الکترولیت نه تنها باعث کاهش تخلخل می‌شود، بلکه مقاومت به خوردگی را نیز به شدت افزایش می‌دهد و مقاومت پوشش‌ها در محیط‌های کلریدی به طرز قابل توجهی بهبود می‌یابد. بنابراین، بر اساس نتایج پژوهش‌های نویسندگان و تحقیقات پیشین، می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از نانوذرات اکسیدی مختلف مانند نانوذرات رنگدانه  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{V}_2\text{O}_5$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZnO}$  یک راهکار مؤثر برای دستیابی به پوشش‌هایی با ویژگی‌های عملکردی بالاتر است.

## ۱۵- چالش‌ها و محدودیت‌های استفاده از نانوذرات

### رنگدانه در پوشش‌های PEO

فرایند PEO یک روش الکتروشیمیایی برای تشکیل پوشش‌های اکسیدی سرامیکی بر روی فلزات است که عمدتاً برای افزایش مقاومت آن‌ها در برابر سایش و خوردگی به کار می‌رود. در حالی که نانوذرات رنگدانه می‌توانند خواص ظاهری و عملکردی این پوشش‌ها را بهبود بخشند، سازگاری آن‌ها با فرایند PEO می‌تواند مشکل‌ساز باشد. وارد کردن رنگدانه‌ها قادر است هدایت الکتریکی الکترولیت را تغییر داده و بر رفتار تخلیه پلازما در طول فرایند PEO تأثیر بگذارد، که این امر منجر به ضخامت و خواص ناهمگون پوشش می‌شود، زیرا رنگدانه‌ها ممکن است در سازوکارهای تخلیه پلازما که برای تشکیل یکنواخت پوشش ضروری هستند، اختلال ایجاد کنند (۵۶). همچنین، اگرچه نانوذرات رنگدانه به دلیل پایداری رنگی عالی خود شناخته می‌شوند، اما در شرایط سخت فرایند PEO، از جمله دماهای بالا و محیط‌های واکنشی، ممکن است دستخوش تغییرات شیمیایی شوند که منجر به محو شدن یا تغییر رنگ آن‌ها می‌گردد. برای مثال، برخی از اکسیدهای فلزی می‌توانند با الکترولیت یا زیرلایه واکنش داده و باعث تغییر در

صنایع هوافضا و خودروسازی از ذی‌نفعان مهم پیشرفت‌ها در پوشش‌های PEO حاوی نانوذرات رنگدانه هستند. آلیاژهای آلومینیم به دلیل وزن سبک و استحکام بالا به طور گسترده در این بخش‌ها استفاده می‌شوند. با این حال، حساسیت آن‌ها به خوردگی، کاربردشان را در محیط‌های سخت محدود می‌کند. وارد کردن نانوذرات رنگدانه به پوشش‌های PEO می‌تواند طول عمر و قابلیت اطمینان قطعات در معرض شرایط خوردنده، مانند آنچه در کاربردهای دریایی یا صنعتی یافت می‌شود، را افزایش دهد. توانایی تنظیم خواص پوشش‌های PEO از طریق افزودن رنگدانه‌ها، آن‌ها را برای کاربردهای حیاتی که عملکرد و ایمنی در آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است، بسیار ارزشمند می‌سازد (۱۴۸).

در نهایت، چشم‌انداز استفاده از نانوذرات رنگدانه در پیشگیری از خوردگی در پوشش‌های PEO بر روی آلومینیم و آلیاژهای آن، با پیشرفت‌های علم مواد و تأکید فزاینده بر پایداری، امیدوارکننده است. درحالی‌که چالش‌هایی در زمینه سازگاری و بهینه‌سازی باقی است، مزایای بالقوه مقاومت به خوردگی افزایش یافته و ایمنی زیست‌محیطی، نانوذرات رنگدانه را به گزینه‌ای جذاب برای کاربردهای آینده پوشش‌های PEO تبدیل می‌کند. ادامه تحقیقات و نوآوری در این زمینه برای توسعه پوشش‌های با عملکرد بالا که نیازهای صنایع مختلف را برآورده سازند، ضروری خواهد بود.

## ۱۷- نتیجه‌گیری

پژوهش‌های اخیر به وضوح نشان داده‌اند که افزودن نانوذرات به الکترولیت PEO، به‌ویژه نانوذرات رنگدانه، یک راهکار قدرتمند برای غلبه بر محدودیت‌های این فرایند و ارتقا چشمگیر خواص عملکردی و زیبایی‌شناختی پوشش‌های پوشش‌نگ حاصل است. نانوذراتی نظیر  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{V}_2\text{O}_5$ ،  $\text{MoS}_2$ ،  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{CeO}_2$  با پر کردن منافذ، افزایش فشردگی لایه‌ها و تسریع تشکیل فازهای سرامیکی پایدار، به‌طور مؤثری مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشند. این نانوذرات همچنین با تشکیل فازهای سخت‌تر، سختی و مقاومت به سایش پوشش را افزایش می‌دهند. مهم‌تر آنکه، استفاده از نانوذرات رنگدانه امکان تولید پوشش‌های PEO با رنگ‌های متنوع و ویژگی‌های نوری خاص را فراهم می‌کند که برای کاربردهای تزئینی و هوشمند بسیار حائز اهمیت است. این نتایج گواه آن است که نانوذرات رنگدانه می‌توانند پوشش‌های چندمنظوره با قابلیت‌های دفاعی و زیبایی‌شناختی بی‌نظیری را ارائه دهند.

با وجود این پیشرفت‌های قابل توجه، کاربرد نانوذرات رنگدانه در پوشش‌های PEO همچنان با چالش‌ها و محدودیت‌هایی همراه است که نیازمند تحقیقات بیشتر است. مسائلی نظیر تخلخل باقی‌مانده و

نانوذرات رنگدانه می‌تواند منجر به کاهش قابل توجهی در نرخ خوردگی، به‌ویژه در محیط‌های خوردنده مانند محلول‌های نمکی شود (۱۴۴). سازوکارهایی که از طریق آن‌ها نانوذرات رنگدانه مقاومت به خوردگی را در پوشش‌های PEO افزایش می‌دهند، چندوجهی هستند. نانوذرات رنگدانه می‌توانند به عنوان موانع فیزیکی عمل کرده و از ورود رطوبت و یون‌های خوردنده به پوشش جلوگیری کنند. علاوه بر این، برخی از نانوذرات رنگدانه دارای خواص بازدارندگی از خوردگی ذاتی هستند. به عنوان مثال، استفاده از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs) برای توانایی آن‌ها در آزاد کردن یون‌های فلزی که می‌توانند سطح را غیرفعال<sup>۱</sup> کرده و فرایندهای خوردگی را مهار کنند، بررسی شده است. این عملکرد دوگانه نانوذرات رنگدانه، هم به عنوان یک سد و هم به عنوان منبع بازدارنده‌های خوردگی، آن‌ها را در فرمول‌بندی پوشش‌های PEO بسیار ارزشمند می‌سازد (۱۴۵).

تأکید زیاد بر پایداری در فناوری‌های پوشش‌دهی، منجر به بررسی نانوذرات رنگدانه دوست‌دار محیط زیست شده است. نانوذرات رنگدانه سنتی اغلب حاوی فلزات سنگین هستند که خطرات زیست‌محیطی و بهداشتی ایجاد می‌کنند. پیشرفت‌های اخیر منجر به توسعه جایگزین‌های پایدار، مانند رنگدانه‌های مبتنی بر خاک رس طبیعی، شده است که بازدارندگی مؤثر از خوردگی را بدون خطرات زیست‌محیطی مرتبط فراهم می‌کنند. استفاده از چنین مواد پایداری با تلاش‌های جهانی برای کاهش تأثیرات زیست‌محیطی فرایندهای صنعتی همسو است و آن‌ها را به گزینه‌های جذابی برای پوشش‌های PEO تبدیل می‌کند (۱۴۰).

با وجود چشم‌انداز امیدوارکننده نانوذرات رنگدانه در پوشش‌های PEO، چندین چالش همچنان باقی است. یکی از مسائل مهم، سازگاری رنگدانه‌ها با فرایند PEO است، زیرا وارد کردن آن‌ها می‌تواند هدایت الکتریکی الکترولیت را تغییر دهد و به طور بالقوه بر یکنواختی و کیفیت پوشش تأثیر بگذارد. علاوه بر این، دستیابی به خواص ظاهری مطلوب در عین حفظ یکپارچگی مکانیکی و مقاومت به خوردگی، می‌تواند یک تعادل ظریف باشد. بهینه‌سازی غلظت و پراکندگی رنگدانه در زمینه پوشش برای غلبه بر این چالش‌ها حیاتی است (۱۴۶). نوآوری‌های اخیر در زمینه نانوذرات رنگدانه برای پوشش‌های PEO، بر افزایش عملکرد آن‌ها از طریق طراحی مواد پیشرفته متمرکز شده است. به عنوان مثال، وارد کردن نانوذرات به زمینه پوشش PEO برای بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی بررسی شده است. علاوه بر این، توسعه سیستم‌های هیبریدی آلی-معدنی ممکن است پوشش‌هایی با ویژگی‌های عملکردی برتر ایجاد کند که محدودیت‌های نانوذرات رنگدانه سنتی را برطرف سازد (۱۴۷).

<sup>1</sup> passivate

بی‌نظیری را برای کاربردهای حیاتی در صنایع گوناگون ارائه خواهند داد. بنابراین، این پژوهش به‌وضوح نشان می‌دهد که نانوذرات رنگدانه یک مسیر امیدوارکننده برای توسعه نسل جدیدی از پوشش‌های حفاظتی و کاربردی بر روی آلیاژهای آلومینیوم هستند، مشروط بر آنکه تحقیقات هدفمند برای حل چالش‌های موجود ادامه یابد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت پژوهشگاه رنگ و دانشگاه تهران تشکر و قدردانی می‌نمایند.

### تعارض منافع

در این مقاله هیچ گونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده‌است.

احتمال تشکیل ریزترک‌ها در پوشش، ناپایداری رنگ یا تغییرات شیمیایی نانوذرات در دماهای بالای فرایند و نگرانی‌های زیست‌محیطی از جمله این چالش‌ها هستند. همچنین، در برخی موارد ممکن است موازنه‌ای بین خواص رخ دهد، به‌طوری‌که بهبود یک ویژگی به قیمت کاهش ویژگی دیگر تمام شود. برای رفع این چالش‌ها، کنترل دقیق و بهینه‌سازی پارامترهای فرایند PEO، انتخاب هوشمندانه نوع، اندازه و غلظت نانوذرات و همچنین توسعه نانوذرات زیست‌سازگار و دوستدار محیط‌زیست از اهمیت بالایی برخوردار است.

چشم‌انداز آینده پژوهش در این زمینه بر درک عمیق‌تر سازوکارهای جذب و اختلاط ذرات در ساختار پوشش و تأثیر آن‌ها بر پاسخ الکتریکی فرایند PEO متمرکز است. با پیشرفت در طراحی مواد پیشرفته و فرایندهای سنتز پایدارتر، می‌توان به پوشش‌های چندمنظوره با عملکرد بالا دست یافت که نه تنها نیازهای زیبایی‌شناختی را برآورده می‌سازند، بلکه خواص حفاظتی و مکانیکی

### ۱۸- مراجع

- Yerokhin A, Nie X, Leyland A, Matthews A, Dowe J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf Coat Technol.* 1999;122(2-3):73-93. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7).
- Curran J, Clyne T. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surf Coat Technol.* 2005;199(2-3):168-76. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.11.045>.
- Arrabal R, Matykina E, Hashimoto T, Skeldon P, Thompson G. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys. *Surf Coat Technol.* 2009;203(16):2207-20. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.011>.
- Song Y, Dong K, Shan D, Han E-H. Investigation of a novel self-sealing pore micro-arc oxidation film on AM60 magnesium alloy. *J Magnes Alloys.* 2013;1(1):82-7. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2013.04.002>
- Hussein R, Northwood D, Nie X. The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys. *Surf Coat Technol.* 2013;237:357-68. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.042>.
- Barchiche C-E, Rocca E, Juers C, Hazan J, Steinmetz J. Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods. *Electrochim Acta.* 2007;53(2):417-25. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.037>.
- Aliasghari S, Skeldon P, Thompson G. Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings. *Appl Surf Sci.* 2014;316:463-76. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.200>.
- Dehnavi V, Luan BL, Liu XY, Shoesmith DW, Rohani S. Correlation between plasma electrolytic oxidation treatment stages and coating microstructure on aluminum under unipolar pulsed DC mode. *Surf Coat Technol.* 2015;269:91-9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.044>.
- Lv G, Gu W, Chen H, Feng W, Khosla ML, Li L, et al. Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte. *Appl Surf Sci.* 2006;253(5):2947-52. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.06.035>.
- Ghasemi A, Raja V, Blawert C, Dietzel W, Kainer K. The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings. *Surf Coat Technol.* 2010;204(9-10):1469-78. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.078>.
- Shokouhfar M, Dehghanian C, Montazeri M, Baradaran A. 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):2416-23. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.067>.
- Lu X, Mohedano M, Blawert C, Matykina E, Arrabal R, Kainer KU, et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions—A review. *Surf Coat Technol.* 2016;307:1165-82. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.055>.
- Tang M, Li W, Liu H, Zhu L. Preparation Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composite coating in an alkaline phosphate electrolyte containing K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> on aluminum alloy by microarc oxidation. *Appl Surf Sci.* 2012;258(15):5869-75. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.119>.
- Li Z, Di S. The microstructure and wear resistance of microarc oxidation composite coatings containing nano-hexagonal boron nitride (HBN) particles. *J Mater Eng Perform.* 2017;26:1551-61. <https://doi.org/10.1007/s11665-017-2574-1>.
- Li Z, Di S. Microstructure and properties of MAO composite coatings containing nanorutile TiO<sub>2</sub> particles. *Surf Rev Lett.* 2017;24(03):1750115. <https://doi.org/10.1142/S0218625X17501157>.
- Kaseem M, Ko YG. Electrochemical response of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

- MoO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> oxide films formed on 6061 Al alloy by plasma electrolytic oxidation. *J Electrochem Soc.* 2016; 163(9):C587. <https://doi.org/10.1149/2.0951609jes>
17. Bahramian A, Raeissi K, Hakimizad A. An investigation of the characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> PEO nanocomposite coating. *Appl Surf Sci.* 2015;351:13-26. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.104>.
  18. Jiang H, Cheng F, Fang D. Influence of TiO<sub>2</sub> additives on cavitation erosion resistance of Al-Mg alloy Micro-Arc oxidation coating. *Coatings.* 2019;9(8):521. <https://doi.org/10.3390/coatings9080521>.
  19. Pfaff G. Titanium dioxide pigments. *Phys Sci Rev.* 2021;6(11):679-96. <https://doi.org/10.1515/psr-2020-0177>
  20. Arunnellaiappan T, Ashfaq M, Krishna LR, Rameshbabu N. Fabrication of corrosion-resistant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> composite coating on AA7075 via plasma electrolytic oxidation coupled with electrophoretic deposition. *Ceram Int.* 2016;42(5):5897-905. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.144>
  21. Nurhasanah I, Astuti Y, Triadiyaksa P. Precipitation Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanopowder Pigment. *J Rekayasa Kim Lingkung.* 2023;18(1):29-36. <https://doi.org/10.23955/rkl.v18i1.27647>.
  22. Arunnellaiappan T, Arun S, Hariprasad S, Gowtham S, Ravisankar B, Rama Krishna L, et al. Fabrication of corrosion resistant hydrophobic ceramic nanocomposite coatings on PEO treated AA7075. *Ceram Int.* 2018;44(1):874-84. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.006>.
  23. Dziubak C. Colour modifiers of zirconium-vanadium pigments on a ZrO<sub>2</sub> basis. *Mater Sci-Poland.* 2012;30(4):398-405. <https://doi.org/10.2478/s13536-012-0040-1>.
  24. Erfanifar E, Aliofkhaezrai M, Nabavi HF, Sharifi H, Rouhaghdam AS. Growth kinetics and morphology of plasma electrolytic oxidation coating on aluminum. *Mater Chem Phys.* 2017;185:162-75. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.019>.
  25. Vakili-Azghandi M, Fattah-Alhosseini A. Effects of duty cycle, current frequency, and current density on corrosion behavior of the plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 Al alloy in artificial seawater. *Metall Mater Trans A.* 2017;48:4681-92. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4234-3>.
  26. Vakili-Azghandi M, Fattah-alhosseini A, Keshavarz MK. Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particles on corrosion performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on 6061 aluminum alloy. *J Mater Eng Perform.* 2016;25:5302-13. <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2378-8>.
  27. Ghafaripoor M, Raeissi K, Santamaria M, Hakimizad A. The corrosion and tribocorrosion resistance of PEO composite coatings containing  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on 7075 Al alloy. *Surf Coat Technol.* 2018;349:470-9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.019>.
  28. Farhadi S, Aliofkhaezrai M, Barati Darband G, Abolhasani A, Sabour Rouhaghdam A. Wettability and corrosion behavior of chemically modified plasma electrolytic oxidation nanocomposite coating. *J Mater Eng Perform.* 2017;26:4797-806. <https://doi.org/10.1007/s11665-017-2936-8>.
  29. O'Hara M, Troughton S, Francis R, Clyne T. The incorporation of particles suspended in the electrolyte into plasma electrolytic oxidation coatings on Ti and Al substrates. *Surf Coat Technol.* 2020;385:125354. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125354>.
  30. Rambabu P, Eswara Prasad N, Kutumbarao V, Wanhill R. Aluminium alloys for aerospace applications. *Aerosp Mater Mater Technol.* 2017;29-52. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-2134-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-10-2134-3_2).
  31. Davis JR. Aluminum and aluminum alloys: ASM international; 1993.
  32. Lin Z, Yu H, He S, Wang D, Chen C. Effect of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> on Growth Process and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coatings on 2A12 Aluminum Alloys in CH<sub>3</sub>COONa Electrolyte. *J Mater Eng Perform.* 2016;25:297-303. <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1830-5>.
  33. Du C, Zhao H, Dai Z, Tian Z, Wang J, Wang Z. The preparation and properties of black coating by micro arc oxidation on 2A12 aluminum alloy. *Mater Lett.* 2019;236:723-6. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.036>.
  34. Fattah-Alhosseini A, Vakili-Azghandi M, Keshavarz MK. Influence of concentrations of KOH and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> electrolytes on the electrochemical behavior of ceramic coatings on 6061 Al alloy processed by plasma electrolytic oxidation. *Acta Metall Sin-Engl Lett.* 2016;29:274-81. <https://doi.org/10.1007/s40195-016-0386-1>.
  35. Tang M, Li W, Liu H, Zhu L. Influence of titania sol in the electrolyte on characteristics of the microarc oxidation coating formed on 2A70 aluminum alloy. *Surf Coat Technol.* 2011;205(17-18):4135-40. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.007>.
  36. Wang R-q, Wu Y-k, Wu G-r, Chen D, He D-l, Li D, et al. An investigation about the evolution of microstructure and composition difference between two interfaces of plasma electrolytic oxidation coatings on Al. *J Alloys Compd.* 2018;753:272-81. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.233>.
  37. Tang M, Li W, Liu H, Zhu L. Influence of K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> in electrolyte on characteristics of the microarc oxidation coating on aluminum alloy. *Curr Appl Phys.* 2012;12(5):1259-65. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.03.003>.
  38. Li SS, Yue X, Li QY, Peng HL, Dong BX, Liu TS, et al. Development and applications of aluminum alloys for aerospace industry. *J Mater Res Technol.* 2023;27:944-83. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.274>
  39. Stojanovic B, Bukvic M, Epler I. Application of aluminum and aluminum alloys in engineering. 2018.
  40. Abd El-Hameed AM, Abdel-Aziz Y. Aluminium alloys in space applications: a short report. *J Adv Res Appl Sci Eng Technol.* 2021;22(1):1-7. <https://doi.org/10.37934/araset.22.1.17>.
  41. Georgantzia E, Gkantou M, Kamaris GS. Aluminium alloys as structural material: A review of research. *Eng Struct.* 2021;227:111372. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2020.111372>.
  42. Zhang A, Li Y. Thermal conductivity of aluminum alloys—a review. *Materials.* 2023;16(8):2972. <https://doi.org/10.3390/ma16082972>
  43. Totten GE, MacKenzie DS. Handbook of Aluminum: Volume 2: Alloy production and materials manufacturing: CRC press; 2003.
  44. ZHANG B-b, BEHNAMIAN Y. Review of micro-scale and atomic-scale corrosion mechanisms of second phases in aluminum alloys. *Trans Nonferrous Met Soc China.* 2021;31(11):3205-27. <https://doi.org/10.1016/S1003->

- 6326(21)65729-9.
45. Ikeuba AI, Njoku CN, Ekerenam OO, Njoku DI, Udoh II, Daniel EF, et al. A review of the electrochemical and galvanic corrosion behavior of important intermetallic compounds in the context of aluminum alloys. *RSC Adv.* 2024;14(43):31921-53. <https://doi.org/10.1039/D4RA05879A>
  46. Yang Y, Wu Y, Jin S, Wang D, Zhang S, Zha M. A Brief Review on Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys: Mechanisms, Prevention, and Future Perspectives. *J Alloys Compd.* 2025;182430. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.182430>.
  47. Avramenko T, Michel S, Kollender J, Burda I, Hans U, Affolter C. Review on Environmentally Assisted Static and Fatigue Cracking of Al-Mg-Si-(Cu) Alloys. *Metals.* 2024;14(6):621. <https://doi.org/10.3390/met14060621>.
  48. Shozib IA, Ahmad A, Abdul-Rani AM, Beheshti M, Aliyu AAA. A review on the corrosion resistance of electroless Ni-P based composite coatings and electrochemical corrosion testing methods. *Corros Rev.* 2022;40(1):1-37. <https://doi.org/10.1515/correv-2021-0047>.
  49. Gamba M, Cristoforetti A, Fedel M, Ceriani F, Ormellese M, Brenna A. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on aluminum alloy 2024: A review of mechanisms, processes, and corrosion resistance enhancement. *Appl Surf Sci Adv.* 2025;26:100707. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2025.100707>.
  50. Pezzato L, Colusso E, Cerchier P, Settimi AG, Brunelli K. Production and characterization of photocatalytic PEO coatings containing TiO<sub>2</sub> powders recovered from wastes. *Coatings.* 2023;13(2):411. <https://doi.org/10.3390/coatings13020411>.
  51. Kostelac L, Pezzato L, Colusso E, Natile MM, Brunelli K, Dabalà M. Black PEO coatings on titanium and titanium alloys produced at low current densities. *Appl Sci.* 2023;13(22):12280. <https://doi.org/10.3390/app132212280>.
  52. Martin J, Melhem A, Shchedrina I, Duchanoy T, Nomine A, Henrion G, et al. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surf Coat Technol.* 2013;221:70-6. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.029>.
  53. Gao Y. Investigation of plasma electrolytic oxidation of commercially pure magnesium for biomedical applications: University of Sheffield; 2014.
  54. Parfenov E, Yerokhin A, Nevyantseva R, Gorbakov M, Liang C-J, Matthews A. Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling. *Surf Coat Technol.* 2015;269:2-22. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.003>
  55. Li G, Wang Y, Qiao L, Zhao R, Zhang S, Zhang R, et al. Preparation and formation mechanism of copper incorporated micro-arc oxidation coatings developed on Ti-6Al-4V alloys. *Surf Coat Technol.* 2019;375:74-85. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.008>
  56. Sikdar S, Menezes PV, Maccione R, Jacob T, Menezes PL. Plasma electrolytic oxidation (PEO) process—processing, properties, and applications. *Nanomaterials.* 2021; 11(6):1375. <https://doi.org/10.3390/nano11061375>
  57. Snizhko L, Yerokhin A, Gurevina N, Patalakha V, Matthews A. Excessive oxygen evolution during plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Thin Solid Films.* 2007;516(2-4):460-4. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.085>
  58. Boinet M, Verdier S, Maximovitch S, Dalard F. Plasma electrolytic oxidation of AM60 magnesium alloy: Monitoring by acoustic emission technique. *Electrochemical properties of coatings. Surf Coat Technol.* 2005;199(2-3):141-9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.139>.
  59. Gu X, Li N, Zhou W, Zheng Y, Zhao X, Cai Q, et al. Corrosion resistance and surface biocompatibility of a microarc oxidation coating on a Mg–Ca alloy. *Acta Biomater.* 2011;7(4):1880-9. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.11.034>.
  60. Zhang X, Zhao Z, Wu F, Wang Y, Wu J. Corrosion and wear resistance of AZ91D magnesium alloy with and without microarc oxidation coating in Hank's solution. *J Mater Sci.* 2007;42:8523-8. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1780-x>.
  61. Yao Z, Jia F, Tian S, Li C, Jiang Z, Bai X. Microporous Ni-doped TiO<sub>2</sub> film photocatalyst by plasma electrolytic oxidation. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2010;2(9):2617-22. <https://doi.org/10.1021/am100441s>.
  62. Huang P, Xu K-W, Han Y. Preparation and apatite layer formation of plasma electrolytic oxidation film on titanium for biomedical application. *Mater Lett.* 2005;59(2-3):185-9. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.09.013>.
  63. Xu Y, Yao Z, Jia F, Wang Y, Jiang Z, Bu H. Preparation of PEO ceramic coating on Ti alloy and its high temperature oxidation resistance. *Curr Appl Phys.* 2010;10(2):698-702. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.08.019>.
  64. Lugovskoy A, Zinigrad M. Plasma electrolytic oxidation of valve metals. *Mater Sci-Advanced Topics.* 2013;1:85-102.
  65. Darband GB, Aliofkhaezai M, Hamghalam P, Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *J Magnes Alloys.* 2017;5(1):74-132. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2016.11.003>.
  66. Li Q, Liang J, Wang Q. Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight. *Modern surface engineering treatments.* 2013:75.
  67. Wang S, Liu X, Yin X, Du N. Influence of electrolyte components on the microstructure and growth mechanism of plasma electrolytic oxidation coatings on 1060 aluminum alloy. *Surf Coat Technol.* 2020;381:125214. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125214>.
  68. Clyne TW, Troughton SC. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *Int Mater Rev.* 2019;64(3):127-62. <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492>.
  69. Babaei K, Fattah-Alhosseini A, Molaei M. The effects of carbon-based additives on corrosion and wear properties of Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Aluminum and its alloys: A review. *Surf Interfaces.* 2020;21:100677. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2020.100677>.
  70. Rahbari Fard N, Gharagozlou M, Allahkaram SR. A Review on improving corrosion wear resistance properties of magnesium alloys using nanoparticles of zinc oxide pigment by plasma electrolytic oxidation method. *J Stud Color World.* 2021;11(3):73-93. <https://doi.org/10.30509/jscw.2021.1002575>
  71. Arun S, Arunnellaiappan T, Rameshbabu N. Fabrication of the nanoparticle incorporated PEO coating on commercially pure zirconium and its corrosion resistance. *Surf Coat Technol.* 2016;305:264-73. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.008>
  72. Simchen F, Sieber M, Kopp A, Lampke T. Introduction to plasma electrolytic oxidation—An overview of the process

- and applications. *Coatings*. 2020;10(7):628. <https://doi.org/10.3390/coatings10070628>.
73. Rogov AB, Yerokhin A, Matthews A. The role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of aluminum: Phenomenological concepts of the "soft sparking" mode. *Langmuir*. 2017;33(41):11059-69. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02354>.
  74. Sieber M, Simchen F, Morgenstern R, Scharf I, Lampke T. Plasma electrolytic oxidation of high-strength aluminium alloys—substrate effect on wear and corrosion performance. *Metals*. 2018;8(5):356. <https://doi.org/10.3390/met8050356>.
  75. Oh Y-J, Mun J-I, Kim J-H. Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis. *Surf Coat Technol*. 2009;204(1-2):141-8. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.07.007>
  76. Cheng Y, Shi X, Lv Y, Zhang X. Effect of electrolyte temperature on plasma electrolytic oxidation of pure aluminum. *Metals*. 2024;14(6):615. <https://doi.org/10.3390/met14060615>.
  77. Liu R, Wu J, Xue W, Qu Y, Yang C, Wang B, et al. Discharge behaviors during plasma electrolytic oxidation on aluminum alloy. *Mater Chem Phys*. 2014;148(1-2):284-92. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.048>.
  78. Doolabi DS, Ehteshamzadeh M, Mirhosseini S. Effect of NaOH on the structure and corrosion performance of alumina and silica PEO coatings on aluminum. *J Mater Eng Perform*. 2012;21:2195-202. <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0141-3>.
  79. Wen L, Wang Y, Jin Y, Liu B, Zhou Y, Sun D. Microarc oxidation of 2024 Al alloy using spraying polar and its influence on microstructure and corrosion behavior. *Surf Coat Technol*. 2013;228:92-9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.014>.
  80. Rogov A, Shayapov V. The role of cathodic current in PEO of aluminum: Influence of cationic electrolyte composition on the transient current-voltage curves and the discharges optical emission spectra. *Appl Surf Sci*. 2017;394:323-32. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.099>.
  81. Letyagin NV, Akopyan TK, Sokorev AA, Sviridova TA, Cherkasov SO, Mansurov YN. The characterization of coatings formed on as-cast Al, Al-Si, and Al-ca aluminum substrates by plasma electrolytic oxidation. *Metals*. 2023;13(9):1509. <https://doi.org/10.3390/met13091509>
  82. Liang J, Peng Z, Li R, Wang B. Preparation of white ZrO<sub>2</sub> coating with low solar absorptance on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation. *Ceram Int*. 2023;49(17):29133-40. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.143>.
  83. Gonzaga LA, Santana VT, Bernardi MIB, Hrubý J, Neugebauer P, Mesquita A. CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>: Pr nanocrystalline powders prepared by the polymeric precursor method: Yellow and red pigments with tunable color. *J Am Ceram Soc*. 2020;103(11):6280-8. <https://doi.org/10.1111/jace.17359>.
  84. Ghorbanian B, Tajally M, Khoie SMM, Tavakoli H. Optimization of allotropic and hardness of aluminum oxide coating by PEO. *arXiv preprint arXiv:200507471*. 2020.
  85. Kaseem M, Fattah-alhosseini A. Corrosion behavior of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/alumina layer produced by plasma electrolytic oxidation of 6061 Al alloy. *Metals*. 2023;13(3):495. <https://doi.org/10.3390/met13030495>.
  86. Wang X, Ju P, Lu X, Chen Y, Wang F. Influence of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on corrosion, mechanical and thermal control properties of green PEO coatings on Mg alloy. *Ceram Int*. 2022;48(3):3615-27. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.161>.
  87. Lv P, Xu X, Zhou W, Dong Q, Guan L, Li Z, et al. Enhancement of antimicrobial properties of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum alloy surfaces with CuO nanoparticles. *Ceram Int*. 2024;50(24):55449-60. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.282>.
  88. Chen WH, Huang S-Y, Chu Y-R, Yang S-H, Cheng I-C, Jian S-Y, et al. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the corrosion resistance, wear, and antibacterial properties of microarc oxidation coatings applied on AZ31 magnesium alloy. *Surf Coat Technol*. 2024;476:130238. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130238>.
  89. McCarroll AG, Menezes PL. Modern Innovations and Applications in Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum, Magnesium, and Titanium. *Coatings*. 2025;15(5). <https://doi.org/10.3390/coatings15050599>.
  90. Pfaff G. The world of inorganic pigments. *ChemTexts*. 2022;8(3):15. <https://doi.org/10.1007/s40828-022-00163-4>
  91. Altammar KA. A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges. *Front Microbiol*. 2023;14:1155622. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1155622>.
  92. Necula B, Fratila-Apachitei L, Berkani A, Apachitei I, Duszczyc J. Enrichment of anodic MgO layers with Ag nanoparticles for biomedical applications. *J Mater Sci: Mater Med*. 2009;20:339-45. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3588-x>.
  93. Hanaor D, Michelazzi M, Leonelli C, Sorrell CC. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO<sub>2</sub>. *J Eur Ceram Soc*. 2012;32(1):235-44. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.015>.
  94. Lee KM, Lee BU, Yoon SI, Lee ES, Yoo B, Shin DH. Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles. *Electrochim Acta*. 2012;67:6-11. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.005>.
  95. Vasilyeva M, Rudnev V, Korotenko I, Nedozorov P. Producing and studying oxide coatings containing manganese and nickel compounds on titanium from electrolyte suspensions. *Prot Met Phys Chem Surf*. 2012;48:106-15. <https://doi.org/10.1134/S2070205111060209>.
  96. Lee KM, Ko YG, Shin DH. Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into the oxide layer on a 7075 Al alloy coated by plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties. *Curr Appl Phys*. 2011;11(4):S55-S9. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.03.041>.
  97. Li X, Luan BL. Discovery of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles incorporation mechanism in plasma electrolytic oxidation of AM60B magnesium alloy. *Mater Lett*. 2012;86:88-91. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.021>
  98. Lim TS, Ryu HS, Hong S-H. Electrochemical corrosion properties of CeO<sub>2</sub>-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation. *Corros Sci*. 2012;62:104-11. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.002>
  99. Li W, Tang M, Zhu L, Liu H. Formation of microarc oxidation coatings on magnesium alloy with photocatalytic performance. *Appl Surf Sci*. 2012;258(24):10017-21.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.066>.
100. Wang Y, Wei D, Yu J, Di S. Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-additive on performance of micro-arc oxidation coatings formed on AZ91D Mg alloy. *J Mater Sci Technol*. 2014;30(10):984-90. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.03.007>.
  101. Lu X, Blawert C, Huang Y, Ovri H, Zheludkevich ML, Kainer KU. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO<sub>2</sub> particles. *Electrochim Acta*. 2016;187:20-33. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.033>.
  102. Matykina E, Arrabal R, Skeldon P, Thompson G. Incorporation of zirconia nanoparticles into coatings formed on aluminium by AC plasma electrolytic oxidation. *J Appl Electrochem*. 2008;38:1375-83. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9579-2>.
  103. Weiping L, Liqun Z, Yihong L. Electrochemical oxidation characteristic of AZ91D magnesium alloy under the action of silica sol. *Surf Coat Technol*. 2006;201(3-4):1085-92. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.024>.
  104. Li W, Zhu L, Liu H. Preparation of hydrophobic anodic film on AZ91D magnesium alloy in silicate solution containing silica sol. *Surf Coat Technol*. 2006;201(6):2573-7. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.062>.
  105. Laleh M, Rouhaghdam AS, Shahrabi T, Shangi A. Effect of alumina sol addition to micro-arc oxidation electrolyte on the properties of MAO coatings formed on magnesium alloy AZ91D. *J Alloys Compd*. 2010;496(1-2):548-52. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.138>
  106. Wei K, Chen L, Qu Y, Zhang Y, Jin X, Xue W, et al. Zeta potential of microarc oxidation film on zirconium alloy in different aqueous solutions. *Corros Sci*. 2018;143:129-35. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.023>
  107. Shahzamani S, Ashrafi A, Toroghinejad MR, Dehnavi V, Hakimzad A. The use of low duty cycle pulsed-unipolar current mode for producing Alumina/ZnO nanocomposite coatings via plasma electrolytic oxidation process. *Mater Res Express*. 2019;6(7):076555. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab130c>
  108. Rojaee R, Fathi M, Raeissi K. Electrophoretic deposition of nanostructured hydroxyapatite coating on AZ91 magnesium alloy implants with different surface treatments. *Appl Surf Sci*. 2013;285:664-73. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.108>.
  109. Kim YS, Yang HW, Shin KR, Ko YG, Shin DH. Heat dissipation properties of oxide layers formed on 7075 Al alloy via plasma electrolytic oxidation. *Surf Coat Technol*. 2015;269:114-8. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.019>.
  110. Mohammadsadegh A, Gharagozlou M, Allahkaram SR. A Review on Improving the Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel by Coating with Nanoparticles of Chitosan/Gelatin Using Electrophoretic Deposition Method. *J Stud Color World*. 2023;12(4):327-41. <https://doi.org/10.30509/jscw.2023.1002894>.
  111. Fattah-alhosseini A, Molaei M, Attarzadeh N, Babaei K, Attarzadeh F. On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: A review. *Ceram Int*. 2020;46(13):20587-607. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.149>.
  112. Hakimzad A, Raeissi K, Golozar MA, Lu X, Blawert C, Zheludkevich ML. Influence of cathodic duty cycle on the properties of tungsten containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> PEO nanocomposite coatings. *Surf Coat Technol*. 2018;340:210-21. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.050>
  113. Kwon J, Fatimah S, Baek S, Kim Y, Yang H, Ko Y. Electrochemical response of V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite layer with dark-green color achieved by plasma electrolytic oxidation. *J Alloys Compd*. 2020;827:154367. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154367>.
  114. Lee KM, Shin KR, Namgung S, Yoo B, Shin DH. Electrochemical response of ZrO<sub>2</sub>-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation. *Surf Coat Technol*. 2011;205(13-14):3779-84. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.048>.
  115. Seyfoori A, Mirdamadi S, Seyedraoufi Z, Khavandi A, Aliofkhaezai M. Synthesis of biphasic calcium phosphate containing nanostructured films by micro arc oxidation on magnesium alloy. *Mater Chem Phys*. 2013;142(1):87-94. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.06.037>.
  116. Arrabal R, Matykina E, Viejo F, Skeldon P, Thompson G, Merino M. AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles. *Appl Surf Sci*. 2008;254(21):6937-42. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.084>.
  117. Matykina E, Arrabal R, Skeldon P, Thompson G. Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Electrochim Acta*. 2009;54(27):6767-78. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.086>.
  118. Necula B, Apachitei I, Tichelaar F, Fratila-Apachitei L, Duszczak J. An electron microscopical study on the growth of TiO<sub>2</sub>-Ag antibacterial coatings on Ti6Al7Nb biomedical alloy. *Acta Biomater*. 2011;7(6):2751-7. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.02.037>.
  119. Kim D-Y, Kim M, Kim H-E, Koh Y-H, Kim H-W, Jang J-H. Formation of hydroxyapatite within porous TiO<sub>2</sub> layer by micro-arc oxidation coupled with electrophoretic deposition. *Acta Biomater*. 2009;5(6):2196-205. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.01.046>.
  120. Lu X, Blawert C, Zheludkevich ML, Kainer KU. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition. *Corros Sci*. 2015;101:201-7. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.09.019>.
  121. Yeung W, Sukhorukova I, Shtansky D, Levashov E, Zhitnyak I, Gloushankova N, et al. Characteristics and in vitro response of thin hydroxyapatite-titania films produced by plasma electrolytic oxidation of Ti alloys in electrolytes with particle additions. *RSC Adv*. 2016;6(15):12688-98. <https://doi.org/10.1039/C5RA25068K>.
  122. Arrabal R, Matykina E, Skeldon P, Thompson G. Incorporation of zirconia particles into coatings formed on magnesium by plasma electrolytic oxidation. *J Mater Sci*. 2008;43:1532-8. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2390-3>.
  123. Blawert C, Sah SP, Liang J, Huang Y, Höche D. Role of sintering and clay particle additions on coating formation during PEO processing of AM50 magnesium alloy. *Surf Coat Technol*. 2012;213:48-58. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.013>.
  124. Guo J, Wang L, Wang S, Liang J, Xue Q, Yan F. Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy. *J Mater Sci*. 2009;44(8):1998-2006. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3286-1>.
  125. Arrabal R, Mohedano M, Matykina E, Pardo A, Mingo B, Merino M. Characterization and wear behaviour of PEO coatings on 6082-T6 aluminium alloy with incorporated α-

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *Surf Coat Technol.* 2015;269:64-73. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.019>.
126. Mashtalyar DV, Imshinetskiy IM, Nadaraia KV, Gnedenkov AS, Suchkov SN, Opra DP, et al. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy. *J Magnes Alloys.* 2023;11(2):735-52. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.07.007>.
127. Wang P, Li J, Guo Y, Wang J, Yang Z, Liang M. The formation mechanism of the composited ceramic coating with thermal protection feature on an Al12Si piston alloy via a modified PEO process. *J Alloys Compd.* 2016;682:357-65. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.299>.
128. Matykina E, Arrabal R, Monfort F, Skeldon P, Thompson G. Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions. *Appl Surf Sci.* 2008;255(5):2830-9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.019>.
129. Jin F, Chu PK, Tong H, Zhao J. Improvement of surface porosity and properties of alumina films by incorporation of Fe micrograins in micro-arc oxidation. *Appl Surf Sci.* 2006;253(2):863-8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.031>.
130. Yürektürk Y, Muhaffel F, Baydoğan M. Characterization of micro arc oxidized 6082 aluminum alloy in an electrolyte containing carbon nanotubes. *Surf Coat Technol.* 2015;269:83-90. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.019>.
131. Ma K-J, Al Bosta MM, Wu W-T. Preparation of self-lubricating composite coatings through a micro-arc plasma oxidation with graphite in electrolyte solution. *Surf Coat Technol.* 2014;259:318-24. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.049>.
132. Li H-x, Song R-g, Ji Z-g. Effects of nano-additive TiO<sub>2</sub> on performance of micro-arc oxidation coatings formed on 6063 aluminum alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China.* 2013;23(2):406-11. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62478-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62478-0).
133. Hu C-J, Hsieh M-H. Preparation of ceramic coatings on an Al-Si alloy by the incorporation of ZrO<sub>2</sub> particles in microarc oxidation. *Surf Coat Technol.* 2014;258:275-83. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.062>.
134. Kaseem M, Hussain T, Rehman ZU, Banisalman MJ, Ko YG. Advantage of an in-situ reactive incorporation over direct particles incorporation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for a competitive plasma electrolysis coating. *Surf Coat Technol.* 2020;399:126200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126200>.
135. Bakhtiari-Zamani H, Saebnoori E, Bakhsheshi-Rad HR, Berto F. Corrosion and wear behavior of TiO<sub>2</sub>/TiN duplex coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation and gas nitriding. *Materials.* 2022;15(23):8300. <https://doi.org/10.3390/ma15238300>.
136. Hashemzadeh M, Raeissi K, Ashrafizadeh F, Hakimzad A, Santamaria M. Incorporation mechanism of colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their effect on properties of coatings grown on 7075 Al alloy from silicate-based solution using plasma electrolytic oxidation. *Trans Nonferrous Met Soc China.* 2021;31(12):3659-76. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65751-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65751-2).
137. Ghorbanian B, Tajally M, Khoie SMM, Tavakoli H. Formation mechanism of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> nanocomposite coating by plasma electrolytic oxidation (PEO). *Plasma Sci Technol.* 2020;22(6):065503. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/ab7415>.
138. Otgonbayar Z, Kim J, Sa M, Lee HS, Noh J, Yoon CM. Designing LiDAR- Detectable Dark- Tone Materials with High Near- Infrared Reflectivity for Autonomous Driving: A Comprehensive Review. *Adv Funct Mater.* 2025;35(1):2414876. <https://doi.org/10.1002/adfm.202414876>.
139. Kaseem M, Dikici B. Optimization of surface properties of plasma electrolytic oxidation coating by organic additives: a review. *Coat.* 2021;11(4):374. <https://doi.org/10.3390/coatings11040374>.
140. Fernández-López P, Alves SA, San-Jose JT, Gutierrez-Berasategui E, Bayón R. Plasma electrolytic oxidation (PEO) as a promising technology for the development of high-performance coatings on cast Al-Si alloys: a review. *Coatings.* 2024;14(2):217. <https://doi.org/10.3390/coatings14020217>.
141. Wei J, Wu Y, Sun K, Li P, Fang Q, Zhang Y. Rational Design of Near-Infrared Reflective Pigments by Adjusting the Ni<sup>2+</sup> Coordination Environment. *Inorg Chem.* 2025;64(10):5241-51. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c00412>.
142. Khan S, Ullah I, Rahman MU, Khan H, Shah AB, Althomali RH, et al. Inorganic-polymer composite electrolytes: basics, fabrications, challenges and future perspectives. *Rev Inorg Chem.* 2024;44(3):347-75. <https://doi.org/10.1515/revic-2023-0025>.
143. Shen J, Song Z, Qian X. possible trends of renewable organic fillers and pigments derived from natural resources for sustainable development of papermaking industry. *BioResources.* 2010;5(1). <https://doi.org/10.15376/biores.5.1.shen>
144. Berardi A, Gamba M, Paterlini L, Ceriani F, Ormellese M. Potentiostatic Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) of Aluminum Alloy AA6082: Effect of Electrical Input on Coating Microstructure and Corrosion Resistance. *Coatings.* 2025;15(6):653. <https://doi.org/10.3390/coatings15060653>.
145. Yang C, Chen P, Wu W, Sheng L, Zheng Y, Chu PK. A review of corrosion-resistant PEO coating on Mg alloy. *Coatings.* 2024;14(4):451. <https://doi.org/10.3390/coatings14040451>.
146. Dzhurinskiy DV, Dautov SS, Shornikov PG, Akhatov IS. Surface modification of aluminum 6061-O alloy by plasma electrolytic oxidation to improve corrosion resistance properties. *Coatings.* 2020;11(1):4. <https://doi.org/10.3390/coatings11010004>.
147. Pezzato L, Dabalà M, Brunelli K. Microstructure and corrosion properties of PEO coatings produced on AM-aluminum alloys. *Key Eng Mater.* 2019;813:298-303. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.813.298>.
148. Silva ERR, Vieira MdOL, Mota RP, Lucas RR. Analysis of PEO coating on AA2024 alloy after immersion in saline solution. *Braz J Dev.* 2025;11(3):e78578. <https://doi.org/10.34117/bjdv11n3-061>.

#### How to cite this article:

Golestanibakhsh Sh, Gharagozlou M, Allahkaram SR. A Review on the enhancement of functional properties of nanostructured coatings on aluminum alloys via plasma electrolytic oxidation (peo) using oxide pigment nanoparticles. *J Stud Color World.* 2025;16(1):99-137. <https://doi.org.10.30509/jscw.2025.167602.1248> [ In Persian].