

مروری بر بهبود ویژگی‌های عملکردی پوشش‌های نانوساختار بر پایه فرایند اکسیداسیون

الکترولیتی پلاسما بر آلیاژهای آلومینیوم با استفاده از نانوذرات رنگدانه‌های اکسیدی

شادی گلستانی بخش، مهرناز قراگوزلو، سعیدرضا اله کرم

JSCW-2507-1248

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۰۴-۲۹

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴-۰۷-۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴-۰۷-۲۷

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ش. گلستانی بخش، م. قراگوزلو، س. اله کرم، "مروری بر بهبود ویژگی‌های عملکردی پوشش‌های نانوساختار بر پایه فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما بر آلیاژهای آلومینیوم با استفاده از نانوذرات رنگدانه‌های اکسیدی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2507-1248، 1404. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

مروری بر بهبود ویژگی‌های عملکردی پوشش‌های نانوساختار بر پایه فرایند اکسیداسیون

الکترولیتی پلاسما بر آلیاژهای آلومینیوم با استفاده از نانوذرات رنگدانه‌های اکسیدی

شادی گلستانی بخش^۱، مهرناز قراگزلو^{۲*}، سعیدرضا اله کرم^{۳*}

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

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

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

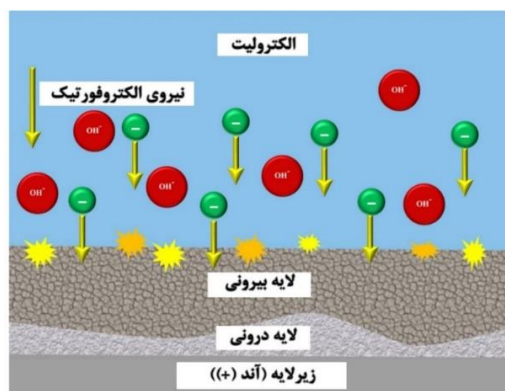
*Corresponding authors: gharagozlou@icrc.ac.ir, akaram@ut.ac.ir

چکیده

هدف از این مقاله مروری، بررسی کاربرد نانوذرات رنگدانه اکسیدی در پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما (PEO) برای بهبود مقاومت به خوردگی در آلیاژهای فلزی، به‌ویژه آلومینیوم 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.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما، آلیاژهای آلومینیوم، نانوذرات رنگدانه اکسیدی، خوردگی، اصلاح سطح.

چکیده تصویری



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^a, Mehrnaz Gharagozlou^{b*}, Saeed Reza Allahkaram^{a*}

^a School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

^b Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran.

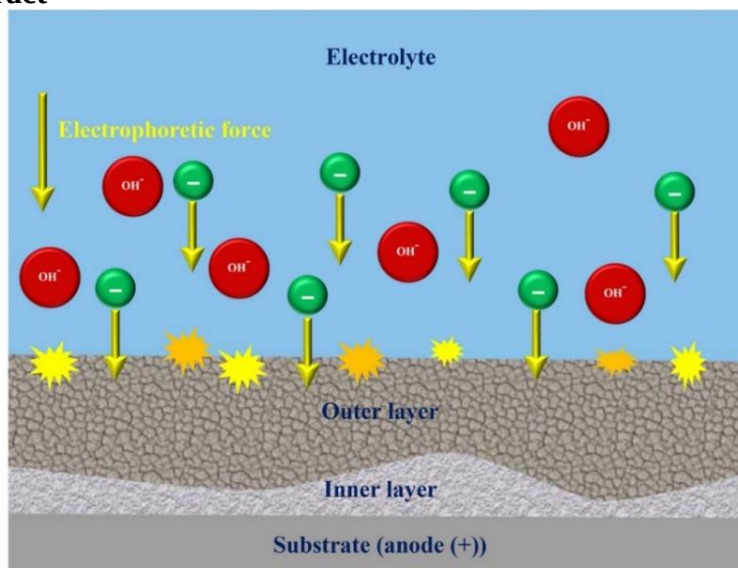
*Corresponding authors: gharagozlou@icrc.ac.ir, akaram@ut.ac.ir

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.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation, Aluminum alloys, Oxide pigment nanoparticles, Corrosion, Surface modification

Graphical abstract



۱- مقدمه

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی^۱ (PEO) که به آن اکسیداسیون میکرووقوسی^۲ (MAO) نیز گفته می‌شود، روشی نوین و کارآمد است که از پوشش‌دهی آندی معمولی مشتق شده و برای ایجاد پوشش‌های سرامیکی روی آلیاژهای منیزیم، آلومینیوم و تیتانیوم 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 فرآیند 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 آمورف 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 (۱، ۵).

با وجود این مزایا، پوشش‌های PEO محدودیت‌هایی نیز دارند؛ از جمله تخلخل بالا، ترکیب شیمیایی محدود و مصرف زیاد انرژی. 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 پارامترهای فرآیند و الکترولیت تعیین می‌شوند. در مورد پارامترهای فرآیند، تحقیقات مختلفی برای بهینه‌سازی شرایط الکتریکی، مانند مقدار ولتاژ/جریان اعمالی، فرکانس و چرخه کاری انجام شده است (۶-۸). پارامترهای الکتریکی اعمال شده بر ویژگی‌های فرآیند 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 پارامترهای 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 فرآیند PEO تأثیر می‌گذارد، زیرا می‌تواند خواص الکترولیت مانند PH، رسانایی و ویسکوزیته را تغییر دهد، که این تغییرات به نوبه خود بر ریخت‌شناسی و خواص پوشش تأثیرگذار خواهند بود (۱۲). عملکرد پوشش‌های نانوساختار بر پایه فرایند PEO بر زیرلایه‌های آلومینیومی را می‌توان با افزودن ذرات مختلفی بهبود بخشید. در میان این ذرات، برخی مانند نانوذرات رنگدانه‌ای TiO_2 (۱۹-۱۴)، CeO_2 (۲۰، ۲۱) و ZrO_2 (۲۰، ۲۲، ۲۳) دارای خواص نوری و رنگی بوده و می‌توانند در فرآیند، نقش مؤثری در تولید پوشش‌های نانوساختار ایفا کنند. سایر نانوذرات مانند Al_2O_3 (۱۴، ۱۸، 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

^۱Plasma electrolytic oxidation

^۲Micro-Arc Oxidation

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 پراثرژی 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 پارامترهای الکتریکی می‌تواند تا حدی خواص پوشش‌های PEO را بهبود دهد (۶-۸)، 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 (۲۰-۲۳)، درحالی‌که 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). بنابرین، 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 آلومینیوم 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- آلومینیوم و آلیاژهای آن

آلومینیوم، با عدد اتمی ۱۳، فلزی سبک‌وزن و سفید نقره‌ای است که با چگالی 2.7 g/cm^3 ، نقطه ذوب 600°C ، ساختار بلوری مکعبی وجوه مرکزدار (FCC) و مقاومت الکتریکی $2/65 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ در 20°C شناخته می‌شود (۳۰، ۳۱). آلومینیوم و آلیاژهای آن به دلیل استحکام ویژه بالا ($250\text{--}400 \text{ kN}\cdot\text{m/kg}$ برای آلیاژهای پرکاربرد)، چقرمگی مناسب ($40\text{--}25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)، چگالی کم (2.7 g/cm^3) در مقایسه با $7/8 \text{ g/cm}^3$ برای فولاد)، هدایت الکتریکی ($37\text{--}40 \text{ MS/m}$) 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 آلومینیوم، 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 آلومینیوم، کاربردهای آن را محدود کرده است (۳۶). بنابرین، تقویت سطوح آلومینیوم و آلیاژهای آن با استفاده از اصلاح سطح و عملیات سطحی، حیاتی است (۳۷). آلومینیوم 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 به شدت خورنده مناسب ساخته و هزینه‌های نگهداری را کاهش می‌دهد (۳۱، ۳۸). این فلز همچنین غیرمغناطیسی، غیرسمی و به شدت قابل بازیافت است که جذابیت صنعتی آن را بیشتر می‌کند (۳۹).

آلیاژهای آلومینیوم به طور کلی به دو دسته کارپذیر^۲ و ریختگی^۳ طبقه‌بندی می‌شوند. آلیاژهای کارپذیر که به صورت مکانیکی کار می‌شوند، با یک سیستم چهار رقمی (به عنوان مثال، سری ۱۰۰۰ برای آلومینیوم 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، درحالی‌که آلیاژهای ریختگی (مانند سری ۳۰۰۰) از یک طرح

^۱Face-Centered Cubic

^۲severely corrosive environments

^۳wrought alloys

^۴casting alloys

شماره‌گذاری متفاوت استفاده می‌کنند (۳۰، ۴۰). ورق‌ها و صفحات آلیاژ آلومینیوم 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 فرآیندهای ترمومکانیکی، امکان تنظیم خواص مکانیکی مانند استحکام کششی، شکل‌پذیری، مقاومت به خستگی و چقرمگی را فراهم می‌آورد (۳۰، ۳۸، ۴۰).

آلیاژهای آلومینیوم 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 آلومینیوم 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 آلومینیوم آن را به ماده‌ای انتخابی برای خطوط انتقال برق و مبدل‌های حرارتی تبدیل کرده است (۴۲).

در مقایسه با سایر فلزات، چگالی آلومینیوم حدود یک سوم فولاد ($7/8 \text{ g/cm}^3$) است و از منیزیم ($1/7 \text{ g/cm}^3$) بیشتر است که تعادلی بین وزن و عملکرد مکانیکی ارائه می‌دهد. درحالی‌که فولاد به طور کلی استحکام نهایی بالاتری را فراهم می‌کند، آلیاژهای آلومینیوم 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 آلومینیوم است. مقاومت به خوردگی آلومینیوم 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 آلومینیوم

رفتار خوردگی آلومینیوم و آلیاژهای آن به‌طور عمده تحت تأثیر تشکیل یک لایه اکسید آلومینیوم 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 ترک‌خوردگی ناشی از خوردگی تنش^۱ (SCC) و خوردگی خستگی^۲ گردد. آلیاژهای سری ۷۰۰۰ و ۲۰۰۰ به SCC حساس هستند و سازوکارهایی نظیر ترک‌خوردگی 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 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 آلومینیوم 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

^۱Stress Corrosion Cracking

^۲Corrosion Fatigue

صنایع بسته‌بندی و نوشیدنی برای افزایش دوام و جلوگیری از لکه‌گذاری مورد استفاده قرار می‌گیرند. این اقدامات کمک می‌کنند تا مقاومت آلومینیوم در برابر محیط‌های مهاجم، به‌ویژه محیط‌های مرطوب و حاوی کلرید، به طور قابل توجهی افزایش یابد (۴۳).

در کنار خوردگی، آلومینیوم به‌طور ذاتی مقاومت به سایش پایین‌تری نسبت به فولادها دارد، اما با استفاده از فرآیندهایی مانند نیتروژن‌دهی پلاسمایی^۱، پاشش حرارتی و آلیاژسازی سطحی می‌توان این ویژگی را بهبود بخشید. نیتروژن‌دهی پلاسمایی منجر به ایجاد لایه نیتريد آلومینیوم سخت با سختی بالا می‌شود، درحالی‌که روش‌هایی مانند جوشکاری قوسی^۲، روکش‌دهی قوس پلاسمایی^۳ (PTA) و آلیاژسازی به روش تخلیه الکتریکی^۴ (EDA) امکان ایجاد لایه‌های ضخیم و مقاوم به سایش را فراهم می‌آورند. همچنین، پوشش‌های روانکار جامد بر پایه پلیمرهای حاوی ذرات MoS₂، گرافیت یا PTFE^۵ نیز با کاهش اصطکاک و افزایش دوام در قطعات متحرک به‌ویژه در کاربردهای خودروبی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در مجموع، رفتار خوردگی و سایش آلومینیوم و آلیاژهای آن با بهره‌گیری از فناوری‌های سطحی قابل کنترل و بهینه‌سازی است (۴۳).

۳-۱- سازوکارهای خوردگی آلومینیوم و آلیاژهای آن

خوردگی آلومینیوم و آلیاژهای آن یک پدیده پیچیده است که به ترکیب شیمیایی آلیاژ، ریزساختار، شرایط محیطی و تنش‌های اعمال‌شده بستگی دارد. اگرچه وجود لایه اکسید طبیعی پایدار^۶ موجب مقاومت ذاتی بالای آلومینیوم 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).

۱. خوردگی یکنواخت^۷: در این نوع، سطح آلیاژ به‌طور همگن دچار انحلال می‌شود و کاهش ضخامت یکنواخت رخ می‌دهد. هرچند آلومینیوم به‌ندرت دچار خوردگی یکنواخت می‌شود، اما در محیط‌های قلیایی یا اسیدی قوی، تخریب لایه اکسیدی و انحلال یکنواخت آلومینیوم مشاهده می‌شود. این نوع خوردگی نسبتاً ساده بوده و اغلب با اندازه‌گیری نرخ کاهش وزن بررسی می‌شود (۴۴).

۲. خوردگی حفره‌ای^۸: یکی از رایج‌ترین سازوکارهای خوردگی در آلومینیوم 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

^۱Plasma Nitriding

^۲Arc Welding

^۳Plasma Transferred Arc Surfacing

^۴Electrical Discharge Alloying

^۵Polytetrafluoroethylene

^۶Passive oxide film

^۷Uniform Corrosion

^۸Pitting Corrosion

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^۱ یا مرزدانه‌هاست (۴۵).

۳. خوردگی بین‌دانه‌ای^۲: 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).

۴. خوردگی گالوانیکی^۳: زمانی رخ می‌دهد که آلومینیوم یا آلیاژهای آن در تماس با فلزات یا فازهای بین‌فلزی با پتانسیل

الکتروشیمیایی متفاوت قرار بگیرند. اختلاف پتانسیل بین زمینه آلومینیوم و فازهایی مانند Al_2Cu یا $MgZn_2$

باعث می‌شود که آلومینیوم به‌عنوان آند عمل کرده و سریع‌تر دچار خوردگی شود. این سازوکار به‌ویژه در آلیاژهای

دارای فازهای ثانویه فراوان بسیار مهم است (۴۵).

۵. ترک‌خوردگی ناشی از تنش^۴: 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 فرآیند SCC شامل مراحل جذب هیدروژن، تمرکز تنش در

مرزدانه‌ها و رشد ترک در طول زمان است (۴۶).

۶. خوردگی شکافی^۵: در نواحی محدود با دسترسی ضعیف به اکسیژن مانند اتصالات و شکاف‌ها رخ می‌دهد. در این

مکان‌ها، کاهش غلظت اکسیژن باعث ایجاد پیل غلظتی^۶ شده و محیط اسیدی و غنی از یون کلرید داخل شکاف

تشکیل می‌شود. این شرایط موجب رشد موضعی خوردگی می‌شود که شباهت زیادی به خوردگی حفره‌ای دارد ولی

محدود به نواحی بسته است (۴۷).

بنابراین، آلیاژهای آلومینیوم 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، درحالی‌که

آلیاژهای پر استحکام سری ۲۰۰۰ و ۷۰۰۰ بیشتر مستعد خوردگی بین‌دانه‌ای و ترک‌خوردگی تنش‌ی هستند. درک

دقیق این سازوکارها می‌تواند مبنایی برای طراحی پوشش‌های محافظ و استفاده از نانوذرات رنگدانه به‌عنوان

بازدارنده‌های خوردگی فراهم آورد (۴۴-۴۷).

^۱Intermetallic particles

^۲Intergranular Corrosion

^۳Galvanic Corrosion

^۴Stress Corrosion Cracking, SCC

^۵Crevice Corrosion

^۶Concentration cell

۳-۲- روش‌های اندازه‌گیری نرخ خوردگی

یکی از روش‌های سنتی و متداول برای تعیین نرخ خوردگی، اندازه‌گیری کاهش وزن فلز (روش گراویمتری)^۱ 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 پارامتری به نام چگالی جریان خوردگی به عنوان معیاری برای این منظور استفاده می‌شود. پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی مهم‌ترین پارامترها برای ارزیابی خوردگی هستند که از طریق اندازه‌گیری مقاومت پلاریزاسیون قابل محاسبه‌اند. دو روش الکتروشیمیایی شناخته‌شده، یعنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۲، 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 الکتrolیت‌ها به کار گرفته‌اند. این روش‌های نوین عبارتند از:

۱- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی موضعی^۳ (LEIS): روش، توسعه‌ای نوین از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی است و برای اندازه‌گیری فعالیت الکتروشیمیایی در نمونه‌های پوشش‌داده‌شده با 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 شده‌است 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).

۲- روش الکتروود ارتعاشی اسکن‌کننده^۴ (SVET): این روش از یک پروب ارتعاشی رسانا استفاده می‌کند که اختلاف پتانسیل بین پروب و زیرلایه را در یک الکتrolیت تعیین می‌کند. پروب SVET بر روی یک عملگر پیزوالکتریک نصب

^۱gravimetric determinations

^۲Electrochemical Impedance Spectroscopy

^۳Local Electrochemical Impedance Spectroscopy

^۴Scanning Vibrating Electrode Technique

شده و نوک پلاتین بسیار نازکی دارد که اختلاف پتانسیل را اندازه گیری می کند. جریان می تواند با اندازه گیری اختلاف پتانسیل، دامنه ارتعاش و مقاومت محلول تعیین شود. SVET اطلاعات مکانیزم واقعی در لحظه و نمایش داده های دوبعدی/سه بعدی با تصویر را ارائه می دهد. از معایب آن می توان به عدم مناسب بودن برای نمونه های با اشکال نامنظم و احتمال آسیب به زیرلایه در اثر ارتعاشات با دامنه بالا اشاره کرد. این روش برای مطالعه خوردگی گالوانیکی، حفره ای، شکافی، ترک خوردگی ناشی از تنش/خوردگی و خوردگی میکروبی بسیار کاربردی است (۴۸).

۳- روش الکتروانتخابی/یون اسکن کننده^۱ (SIET): این روش به صورت غیرتهاجمی عمل می کند و اندازه گیری های دقیق pH و وجود گونه های یونی خاص را در بالای سطح الکترولیت فراهم می آورد. پروب SIET شامل یک میکروالکتروود (میکروپیت شیشه ای یا پلاستیکی) برای تشخیص یون در نوک الکتروود و همچنین تشخیص تغییرات pH است. SIET می تواند با SVET ترکیب شود و راه آسانی برای اندازه گیری غلظت یون ها ارائه می دهد. 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 پوشش ها یا حفره ها و سینتیک فرآیندهای الکتروشیمیایی استفاده می شود (۴۸).

۴- سلول قطره ای اسکن کننده^۲ (SDC): SDC یک آزمایش سه الکتروودی سنتی است که با استفاده از یک سلول الکتروشیمیایی موضعی که بر روی سطح نمونه اسکن می شود، انجام می گیرد. یک پمپ جابجایی مثبت، الکترولیت را از یک مخزن گاز، پاک شده به سمت یک قطره واحد روی سطح زیرلایه (الکتروود کاری) هدایت می کند. این روش می تواند با اعمال بایاس ثابت (مانند پتانسیل یا جریان) برای ترسیم نقشه ی 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 روش های الکتروشیمیایی با یک راه اندازی ساده است. این روش جریان های بسیار کوچکی در حد پیکوآمپر را تشخیص می دهد و برای بررسی مناطق کوچک در نمونه های بزرگ مناسب است (۴۸).

۵- میکروسکوپ الکتروشیمیایی اسکن کننده^۳ (SECM): این روش قادر به تحلیل دقیق پتانسیل الکتریکی الکتروود کاری (زیرلایه) و اسکن واکنش های سطحی در مقیاس ماکروسکوپی است. SECM شامل یک عملگر پیزوالکتریک، یک بی پتانسیواستات و یک اولترا میکروالکتروود به عنوان پروب است. این روش چندین حالت عملکرد دارد و می تواند با سایر روش ها ترکیب شود. با این حال، گاهی اوقات به یک واسطه فعال ردوکس و همچنین به یک بی پتانسیواستات نیاز دارد. این روش برای بیوسنسورها، سینتیک واکنش ها و مطالعه غشاهای متخلخل کاربرد دارد (۴۸).

۶- کاوشگر کلون اسکن کننده^۴ (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 محیط های مختلف (مانند خلاء، هوای مرطوب، هوای آزاد

^۱Scanning Ion-selective Electrode Technique

^۲Scanning Droplet Cell

^۳Scanning Electrochemical Microscope

^۴Scanning Kelvin Probe

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 کالبراسیون پروب اشاره کرد. این روش برای اندازه‌گیری خوردگی زیر لایه‌های نازک، سطوح ناهموار یا نامنظم و تحقیقات پزشکی قانونی استفاده می‌شود (۴۸).

۷- روش نوین بدون تماس^۱ (NCT): این روش اندازه‌گیری مدرن، نیازی به تماس فیزیکی مستقیم بین پتانسیواستات و زیرلایه برای محاسبه مقاومت پلاریزاسیون 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 الکتروود گرافیتی اعمال می‌شود تا پاسخ اندازه‌گیری شود. دو الکتروود مرجع برای اندازه‌گیری تغییرات ولتاژ در هر دو طرف زیرلایه، قبل و بعد از اعمال جریان استفاده می‌شوند. این روش می‌تواند بازرسی بصری و تحلیل تجربی، آزمایش‌های فیزیکی و الکتروشیمیایی را ارائه دهد. از معایب آن می‌توان به کاهش غلظت الکترولیت اشاره کرد. این روش برای فولادهای تقویت‌شده کاربرد دارد (۴۸).

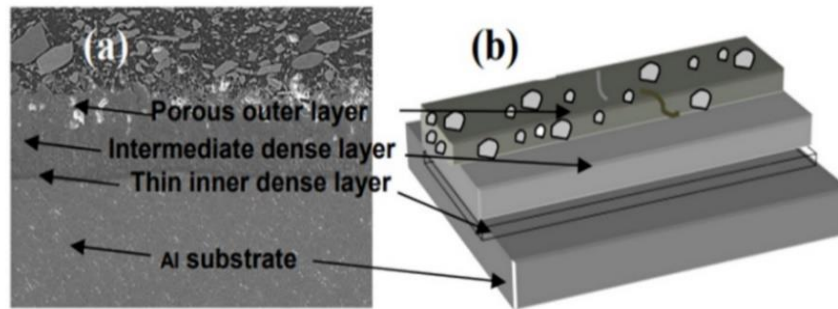
در مجموع، این روش‌ها با فراهم آوردن افق‌های جدید در فرآیند اندازه‌گیری خوردگی، اطلاعات ارزشمندی را ارائه می‌دهند. با این حال، پیچیدگی تفسیر داده‌ها، زمان لازم برای کالبراسیون و تنظیم نمونه می‌تواند برای محققان چالش‌برانگیز باشد (۴۸).

۴- اکسیداسیون 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 به عنوان لایه مانع، یک لایه میانی نسبتاً فشرده و یک لایه بیرونی متخلخل مشخص می‌شود که ضخامت آن‌ها وابسته به پارامترهای فرآیند است. در این میان، به نظر می‌رسد لایه‌های داخلی بیشترین نقش را در محافظت در برابر خوردگی ایفا می‌کنند. این لایه اکسیدی، مشابه با اکسیداسیون 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-سوپاپی 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، فرآیند خوردگی را کند می‌کند. در فرآیندهای 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 آلومینیوم، از جمله کل آلیاژهای آلومینیوم سری ۲۰۰۰، به دلیل گاف انرژی بالای آلومینا، این الزامات را برآورده می‌کنند (۴۹). در صورت استفاده از نانوذرات رنگدانه‌ای در الکترولیت، این ساختار چندلایه می‌تواند به عنوان یک پوشش رنگ سرامیکی نانو ساختار در نظر گرفته شود که افزون بر بهبود خواص حفاظتی، دارای ویژگی‌های نوری نیز خواهد بود (۵۰، ۵۱).

^۱Novel Contactless Technique

^۲valve-metals



شکل ۱: (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و (ب) طرحواره‌ای از یک پوشش PEO به‌دست‌آمده بر روی آلیاژ آلومینیوم (۴۹).

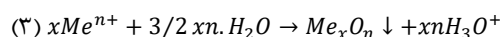
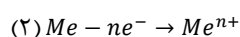
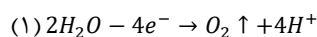
Figure 1: (a) A SEM micrograph and (b) a schematic of a PEO coating obtained on an aluminum alloy (49).

۵- سازوکار پوشش‌دهی به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلازما (PEO)

در فرایند PEO، تغییر حالت جریان بین جریان متناوب^۱ (AC)، جریان مستقیم^۲ (DC)، جریان تک قطبی^۳ و جریان دو قطبی^۴ می‌تواند منجر به اصلاحات سطحی کاملاً متفاوتی شود. پارامترهای اصلی نظیر چگالی جریان الکتریکی، شدت ولتاژ الکتریکی، نوسان پالس و چرخه‌کاری مثبت-منفی بر فرایند PEO و ویژگی‌های پوشش حاصل‌شده تأثیر می‌گذارند (۵۲). افزون بر این، این پارامترها همچنین ویژگی‌های فرایند PEO نظیر شکست ولتاژی ایجادشده، دوب و اکسیداسیون موضعی زیرلایه، سردسازی سریع^۵ و فرایندهای تبلور مجدد^۶ را تحت تأثیر قرار داده و در نتیجه، به‌طور 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 به‌کار گرفته می‌شود. با تکمیل شدن مدار الکتریکی، کاتد و آند از قوانین فارادی و اهم تبعیت می‌کنند. در اینجا، زیرلایه فلزی به‌عنوان الکترود کاری (آند) عمل می‌کند و یک الکترود متقابل (کاتد، که معمولاً از فولاد زنگ‌نزن یا گرافیت ساخته می‌شود) در کنار آن قرار دارد (۵۳).

هر دو الکترود در یک الکترولیت قلیایی ضعیف غوطه‌ور می‌شوند. سپس الکترودها برای آغاز فرایند پوشش‌دهی به منبع تغذیه الکتریکی خارجی متصل می‌شوند. در طول فرایند PEO، واکنش‌های الکتروشیمیایی تولید اکسیژن و اکسیداسیون فلز در آند رخ می‌دهند (معادلات (۱) و (۲)). در این فرایند، در اثر میدان الکتریکی قوی، در آند اکسیژن آزاد می‌شود و آنیون‌های اکسیژن به‌سمت 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 (معادله (۳)). به‌طور هم‌زمان، آزادسازی شدید گاز هیدروژن (معادله (۴)) و کاهش کاتیون‌ها نیز در سطح کاتد رخ می‌دهد (معادله (۵)). به‌دلیل 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 معادلات (۱) تا (۵) هستند (۱، ۵۴، ۵۵):



^۱Alternating Current

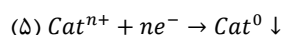
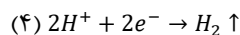
^۲Direct Current

^۳Unipolar Current

^۴Bipolar Current

^۵quenching

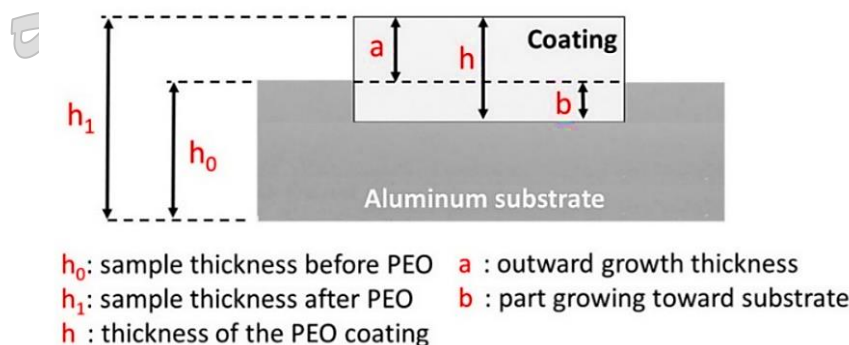
^۶recrystallization



در معادلات (۱) تا (۵)، M نشان‌دهنده ماده فلزی است که فرایند PEO روی آن انجام می‌شود، n تعداد الکترون‌های منتقل شده را نشان می‌دهد، e^- 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 (۳، ۵۸) انجام می‌شود. جنبه دوم مربوط به ویژگی‌های مختلف پوشش از جمله مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون (۵۹)، ویژگی‌های سایشی پوشش (۶۰)، اثربخشی فوتوکاتالیستی (۶۱)، زیست‌فعال بودن (۶۲) و مقاومت در برابر شوک حرارتی (۶۳) می‌باشد. تمامی این جنبه‌ها برای پوشش‌های ایجادشده حائز اهمیت هستند. سازوکارهای عمومی که در طول فرایند PEO اتفاق می‌افتد شامل موارد زیر هستند: (الف) تشکیل لایه اکسیدی در مرز میان فلز و الکتrolیت، (ب) افزایش اختلاف پتانسیل در دو سمت لایه اکسیدی دی‌الکتریک، (ج) شکست لایه اکسیدی دی‌الکتریک (۶۴).

در ابتدای فرایند اکسیداسیون، ضخامت لایه اکسیدی ابتدا به‌صورت 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، چرا که تخلیه‌های الکتریکی مقدار قابل توجهی گرما آزاد می‌کنند که در نتیجه موجب افزایش تبلور می‌شود. فرایند PEO تحت تأثیر پارامترهای مختلفی قرار دارد، از جمله: نوع ماده زیرلایه، اجزای تشکیل‌دهنده الکتrolیت، چگالی جریان، نوع جریان، ولتاژ، فرکانس، چرخه کاری، مواد افزودنی، ذرات واردشده، زمان پوشش‌دهی و دمای عملیاتی (۶۶). اگرچه این فرایند به‌طور گسترده برای موادی مانند آلومینیوم و آلیاژهای آن و همچنین منیزیم و آلیاژهای آن استفاده شده‌است، اما تمرکز پژوهش‌های اخیر در زمینه پوشش‌های PEO بیشتر به سمت فلزات دیگر مانند تیتانیوم، تانتالیوم، زیرکونیوم و نیوبیوم و تمام آلیاژهای مختلف آن‌ها معطوف شده‌است. افزون بر این، تحقیقات قابل توجهی نیز درباره اصلاح پوشش روی با استفاده از فرایند PEO گزارش شده‌است (۵۶).

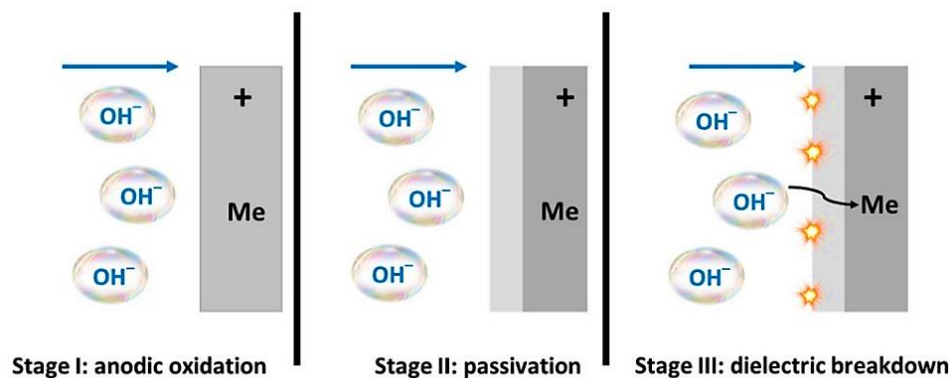


شکل ۲: نمودار طرح‌واره تشکیل پوشش PEO روی بستر آلومینیوم ۱۰۶۰ (۶۷).

Figure 2: A schematic diagram explaining PEO coating formation on a 1060 Al substrate (67).

پوشش‌های ایجادشده 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 به‌دلیل 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

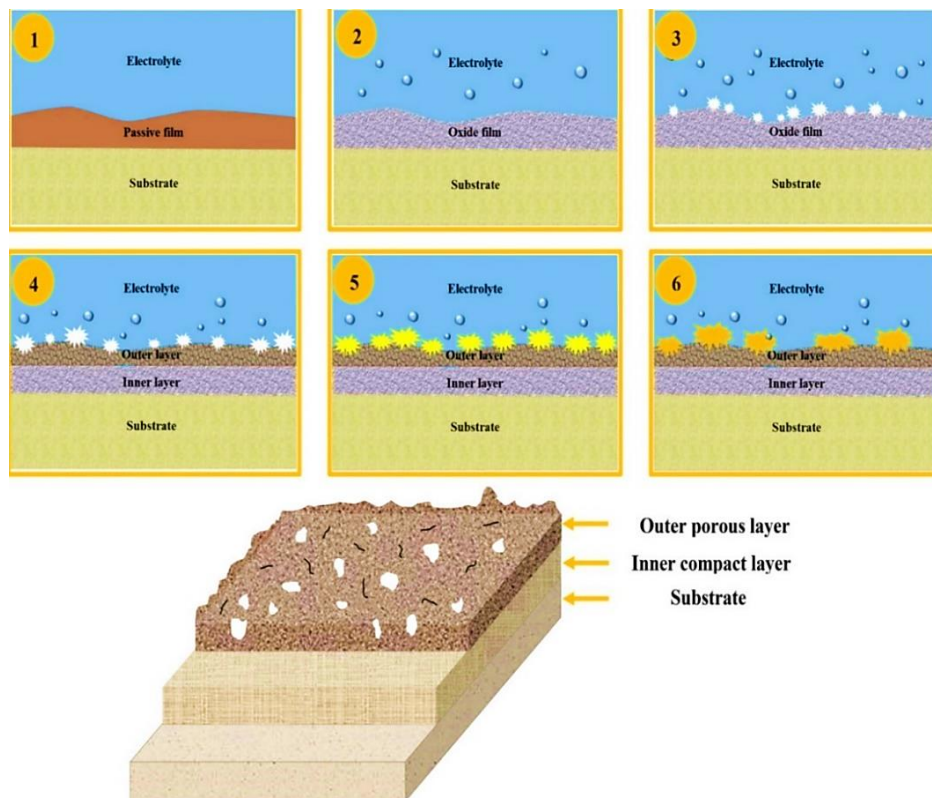
ضخامت لایه اکسیدی تولیدشده به دلیل رسانایی الکتریکی پایین لایه اکسید، کم است. لایه ایجادشده در فرایند پوشش‌دهی آندی سطح فلز را غیرفعال کرده و رشد بیشتر آن را محدود می‌سازد (شکل ۳: مراحل I-II). در مقابل، در فرایند PEO، ولتاژهای بالاتر باعث ایجاد جرقه‌های شدید ناشی از قوس‌های تخلیه‌ای می‌شوند که لایه اکسیدی را می‌شکنند (شکل ۳: مراحل I-III) (۵۶).



شکل ۳: نمودار طرح‌واره مراحل اولیه تشکیل لایه اکسیدی در فرآیند آندایزینگ و PEO (۶۴).

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

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



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

۶- خواص پوشش PEO ۶-۱- ساختار و ریخت‌شناسی

معمولاً پوشش‌های بدست آمده از این روش به دو لایه مجزا تقسیم می‌شوند: یک لایه متراکم داخلی و لایه متخلخل خارجی. 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 آلومینیوم، 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 کروی 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 TiO_2 و 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).

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 فرآیند، 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 TiO_2 به الکترولیت، موجب افزایش چسبندگی پوشش از طریق تعامل بهتر نانوذرات رنگدانه با زمینه پوشش و کاهش نقص‌های بین‌لایه‌ای شده‌است (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 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 درواقع لایه متراکم درونی بیشترین نقش را در افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های PEO ایفا می‌کند (۷۰). افزودن نانوذرات رنگدانه‌ای CeO_2 و ZrO_2 به عنوان تقویت‌کننده در پوشش‌های PEO، منجر به کاهش نرخ خوردگی و افزایش دوام لایه‌های پوشش‌های پوشرنگ سرامیکی نانوساختار شده‌است (۷۱).

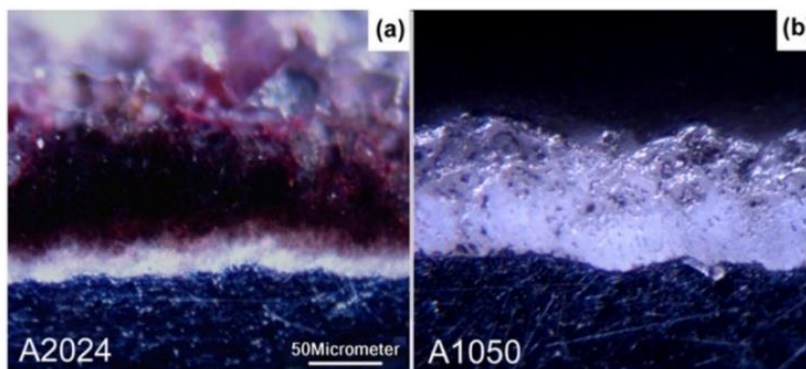
۷- عوامل موثر بر فرآیند PEO

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 فرآیند، نه تنها فلز زیرلایه بلکه عناصر آلیاژی آن، رسوبات و تقویت‌کننده‌های پراکنده در زمینه فلزی نیز در واکنش‌های 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٪ تا ۴/۵٪ مس، ۱/۳٪ تا ۱/۵٪ منیزیم و ۰/۵٪ تا ۰/۶٪ 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 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 (۷۳) (شکل ۵).



شکل ۵: ریزساختار مقطع یک پوشش PEO بر روی آلفا (آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ و ب) 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).

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 ۵ب) به دست آمده‌است (۷۵). با این حال، همه مطالعات در این مورد توافق ندارند: برای مثال، سیبر^۲ 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

^۱Phase Transition Temperature

^۲Sieber

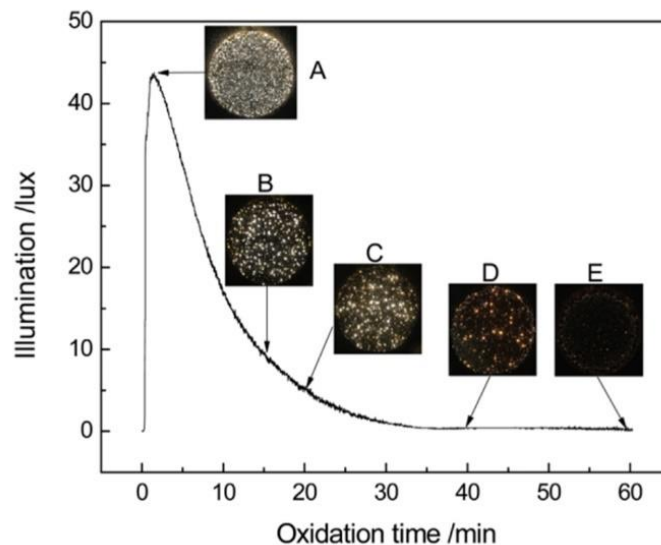
در طول فرآیند PEO، مقدار زیادی گرما توسط جرقه‌های پلاسما به داخل الکترولیت آزاد می‌شود؛ به گونه‌ای که تقریباً در تمام واحدهای عملیاتی، یک سیستم خنک‌کننده تعبیه شده‌است، اگرچه کنترل دقیق دمای حمام به دلیل گرادیان بزرگ ایجاد شده در آن، دشوار است. مقالات قبلی دماهای متفاوتی را برای حمام الکترولیتی، چه بالاتر و چه پایین‌تر از دمای اتاق، گزارش کرده‌اند، هرچند تأثیر دقیق آن بر فرآیند 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 فرآیند بر پوشش‌های PEO پیچیده‌تر است و بر پوشش حاصل، خواص آن و همچنین خود فرآیند تأثیر می‌گذارد. با مقایسه پوشش‌های PEO که بین ۱۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمده‌اند، چنگ^۱ و همکاران 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 خوردگی‌ای را نشان داد که دو مرتبه بزرگتر از پوشش‌های تولید شده در الکترولیت سرد بود (۷۶).

۷-۳- تأثیر ورودی الکتریکی

رژیم‌های الکتریکی در فرآیند PEO، عمدتاً بر اساس دو شیوه کنترلی اصلی، یعنی کنترل جریان ثابت یا کنترل ولتاژ ثابت، دسته‌بندی 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 فرآیند PEO ولتاژ ثابت، برعکس، لیو^۲ و همکاران (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. پارامتر 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).

^۱Cheng

^۲Liu



شکل ۶: شدت نوردهی در طول فرآیند PEO ولتاژ ثابت آلومینیوم ۲۰۲۴ (۷۷).
Figure 6: Illumination intensity during a potentiostatic PEO process of AA2024 (77).

۴-۷- 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 پوشرنگی شوند (۵۰). به‌طور کلی، محلول‌های PEO آلومینیوم قلیایی هستند (۷۲)، با pH حدود ۱۳ (۶۸)، اگرچه دلایل نیاز به چنین pH بالایی برای PEO هنوز به‌طور کامل روشن نشده‌است. pH الکترولیت معمولاً با افزودن NaOH یا KOH افزایش می‌یابد. هرچه pH بالاتر باشد، به دلیل افزایش انحلال‌آندی، نرخ رشد پایین‌تر خواهد بود. با این حال، با مقادیر بالاتر NaOH، زبری پوشش کمتر و میزان ترکیب عناصر الکترولیت بیشتر است. دولابی^۱ 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 موردنیاز 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 فرآیندهای صنعتی، اصلاح آن با افزودن اجزای مصرف شده است. با این حال، این عمل منجر به تجمع ناخالصی ها می شود (۷۹).

۱-۴-۷- تأثیر افزودنی های حل شده

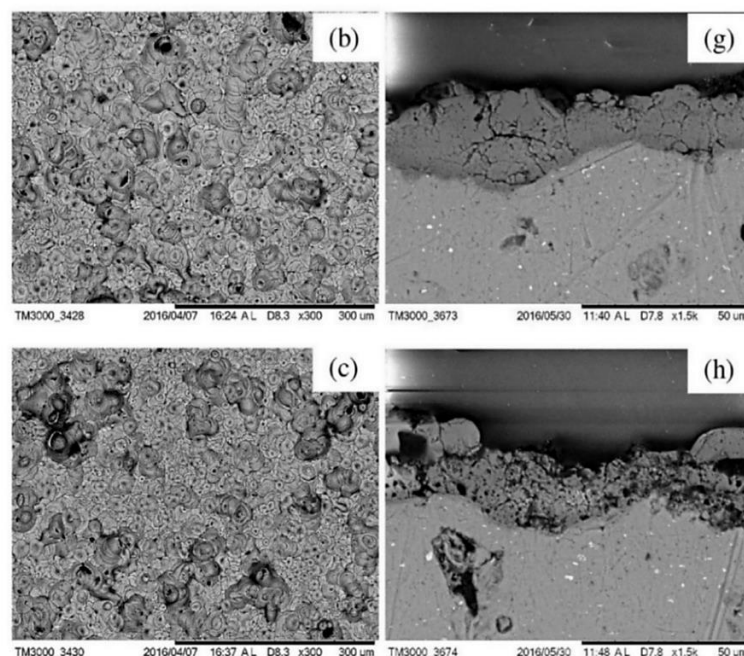
ترکیب الکترولیت نقش کلیدی در تعیین خواص نهایی پوشش PEO دارد و به طور خاص افزودنی های محلول در آن می توانند فرآیند و کیفیت پوشش را تحت تأثیر قرار دهند. یکی از رایج ترین افزودنی ها، سدیم سیلیکات (Na_2SiO_3) است که با کاهش ولتاژ جرقه زنی، باعث شروع سریع تر تخلیه های پلاسما می شود و رشد پوشش را تسریع می کند. این امر به افزایش ضخامت پوشش منجر شده، اما ممکن است به دلیل شکل گیری نواحی گره ای، ناهمگنی هایی نیز ایجاد کند. همچنین، در ولتاژ پایین تر، پلاسمای خنک تر شکل می گیرد که توانایی کمتری برای تبدیل گاما-آلومینا به آلفا-آلومینا دارد؛ فازی که برای بهبود سختی و مقاومت به خوردگی مطلوب تر است. از سوی دیگر، حضور سیلیکات ممکن است به تشکیل فازهای مولایت و SiO_2 منجر شود که به افزایش سفتی و مقاومت حرارتی کمک می کنند، هرچند سختی پوشش را کاهش می دهند. تأثیر میدان الکتریکی در جذب آنیون های SiO_3^{2-} به منافذ و تبدیل آن ها به ژل سیلیس ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) نیز در ساختار پوشش مؤثر است. بررسی ها نشان داده اند که غلظت های پایین تر سدیم سیلیکات (حدود ۱۰ گرم در لیتر) نسبت به غلظت های بالاتر، خواص ضد خوردگی بهتری ایجاد می کنند، زیرا از تشکیل فازهای متخلخل و ضعیف SiO_2 جلوگیری می شود. از این رو، بهینه سازی غلظت این افزودنی برای دستیابی به عملکرد مطلوب پوشش امری حیاتی است (۴۹).

در مقایسه با سیلیکات ها، افزودنی های فسفات مانند یون های PO_4^{3-} نیز عملکرد متفاوتی دارند. اگرچه این یون ها ولتاژ جرقه زنی بالاتری دارند و منجر به تشکیل پلاسماهای داغ تر و در نتیجه افزایش تشکیل آلفا-آلومینا می شوند، اما به دلیل فعالیت پایین تر در پلاسما، مقدار کمی از فسفر در پوشش نهایی مشاهده می شود. با این وجود، فسفر به صورت یکنواخت در ضخامت پوشش توزیع می شود و حضور آن می تواند خواص ضد خوردگی را بهبود دهد. مطالعات نشان داده اند 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 می یابد. علاوه بر این، افزودن گلیسرین با هدف افزایش ویسکوزیته الکترولیت باعث کاهش تلاطم و جوشش در سطح نمونه شده و به تشکیل پوشش های یکنواخت تر، متخلخل تر و مقاوم تر در برابر خوردگی و سایش کمک کرده است. 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 داده است. در همین راستا، گلیسرین نه تنها موجب اصلاح ساختار سطحی پوشش می شود، بلکه فرآیند را نیز پایدارتر و قابل کنترل تر می کند (۴۹).

علاوه بر آن، کاتیون های محلول در الکترولیت نیز تأثیر معناداری بر فرآیند PEO دارند. یون های تک بار مانند Na^+ و K^+ که معمولاً از ترکیباتی مانند NaOH یا Na_2SiO_3 به دست می آیند، هدایت الکترولیتی محلول را بهبود می بخشند 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 Na^+ و K^+ ، تشکیل آلومینای بلوری مشاهده نمی‌شود، در حالی که یون‌های Ca^{2+} ، با اینکه بیشتر در پوشش وارد می‌شوند، اثرات متفاوتی بر ریزساختار دارند. تفاوت در ریزساختار ناشی از یون‌های Na^+ و K^+ با وجود بار یکسان، نشان‌دهنده اهمیت نوع کاتیون در طراحی الکترولیت است (۴۹). شکل ۷، سطح و مقطع آلومینیوم خالص تجاری که در الکترولیت حاوی Na^+ و الکترولیت حاوی 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 این‌رو، برخی پژوهشگران پیشنهاد استفاده از روش‌های جایگزین مانند تزریق اکسیژن یا ازون را داده‌اند، گرچه این روش‌ها با افزایش تخلخل همراه هستند. 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 سایشی ایفا کند (۴۹).



شکل ۷: بزرگ‌نمایی SEM از سطح و مقطع آلومینیوم خالص تجاری پوشش‌ده شده با PEO در: (b و g) الکترولیت حاوی Na^+ ؛ (c و h) الکترولیت حاوی K^+ (۸۰).

Figure 7: SEM magnification of the surface and section of commercially pure aluminum PEO coated in: (b), (g) Na^+ containing electrolyte; (c), (h) K^+ containing electrolyte (80).

مقاله پذیرفته شده

افزودنی‌های پراکنده، مانند میکروذرات یا نانوذرات، مکرراً به عنوان اجزای الکترولیت در فرآیند PEO آلومینیوم 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 آلومینیوم 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 فرآیند PEO بر روی آلومینیوم و آلیاژهای آن، استفاده از نانوذرات رنگدانه‌ای باعث ایجاد تغییرات قابل‌توجهی 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 رنگدانه‌ای اکسیدی، نانوذرات رنگدانه TiO_2 است که با وارد شدن به ساختار آلومینایی پوشش نانوساختار، ریزحفره‌ها را کاهش داده و به تشکیل ساختاری یکنواخت‌تر و مقاوم‌تر کمک می‌کنند؛ افزون بر این، تشکیل فاز سخت $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ توسط نانوذرات رنگدانه TiO_2 منجر به افزایش سختی و پایداری پوشش نانوساختار می‌شود و شاهد افزایش چشم‌گیر مقاومت خوردگی خواهیم بود (۸۱). نانوذرات رنگدانه 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 CeO_2 اشاره کرد که در فرآیند 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 آلومینیوم ۷۰۷۵، ترکیب PEO-EPD با نانوذرات رنگدانه 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 Al_2O_3 به عنوان نانوذره رنگدانه‌ای سفید که در پوشش‌های 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 آلومینیومی را به‌طور قابل‌توجهی ارتقاء می‌دهد (۸۴). همچنین، نانوذرات رنگدانه Fe_2O_3 در پوشش‌های رنگی تزئینی، به عنوان رنگدانه قرمز وارد پوشش‌های نانوساختار بر پایه فرآیند 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 (Cr_2O_3) در پوشش‌های نانوساختار سبزرنگ PEO، که رنگدانه‌ای شناخته شده است، موجب افزایش سختی و مقاومت سایش شد و بهبود پایداری خوردگی را همراه داشت (۸۶). همچنین مطالعات اخیر

بر پوشش‌های نانوساختار بر پایه فرایند PEO بر آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵، حاوی نانوذرات رنگدانه 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 TiO_2 ، Fe_2O_3 و Cr_2O_3 بر سه محور توجیه می‌شود: (۱) نوری/رنگی: TiO_2 با ضریب شکست بالا به عنوان سفیدگر پایدار، Fe_2O_3 به عنوان رنگدانه قرمز و Cr_2O_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 (۵۱، ۸۶). (۲) ساختاری/مکانیکی: افزودن 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 Al_2TiO_5 و تقویت $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) سختی و دوام سایشی را بالا می‌برد؛ اثرات مشابه تقویت سختی و کاهش اصطکاک برای Cr_2O_3 نیز گزارش شده است (۸۸). (۳) الکتروشیمی/خوردگی: جای‌گذاری مؤثر Fe_2O_3 در پوشش‌های PEO آلیاژهای آلومینیوم (مثلاً آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱) باعث افت چگالی جریان خوردگی و بهبود رفتار پلاریزاسیون شده و Cr_2O_3 به موازات نقش رنگدانه‌ای، مقاومت خوردگی و پایداری تریبولوژیکی را بهبود می‌دهد؛ TiO_2 نیز با فشرده‌سازی ریزساختار، گذردهی الکترولیت را محدود کرده و مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد (۸۵، ۸۶). در قیاس با نانوذراتی مانند ZrO_2 و CeO_2 که عمدتاً برای پایداری فازهای سرامیکی و ارتقای خوردگی به کار می‌روند (و عموماً تنوع رنگی کمتری دارند)، انتخاب $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ امکان دستیابی هم‌زمان به کارکردهای نوری و تقویت مکانیکی 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 (۴۹، ۸۹).

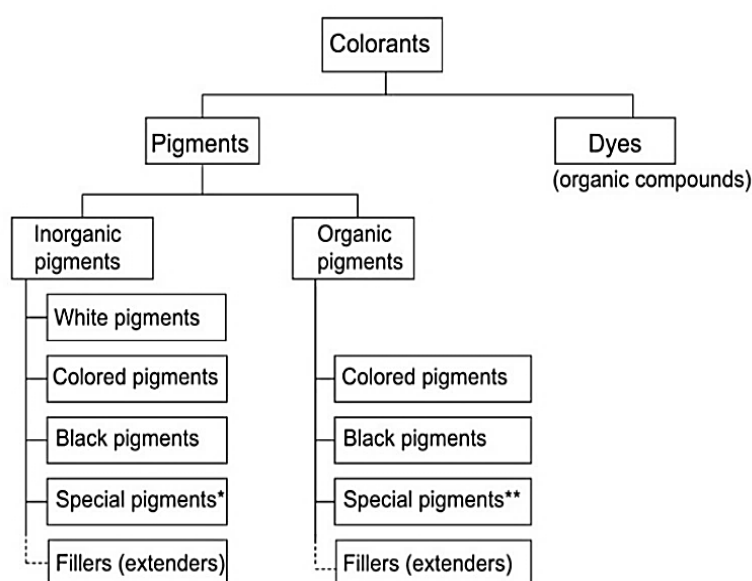
در مجموع، استفاده از نانوذرات رنگدانه‌ای نه تنها موجب رنگ‌دهی پوشش‌های نانوساختار سرامیکی بر پایه PEO می‌شود، بلکه نقش مهمی در بهینه‌سازی خواص مکانیکی، الکتروشیمیایی و نوری این پوشش‌ها ایفا می‌کند. انتخاب هدفمند این نانوذرات رنگدانه، امکان طراحی پوشش‌هایی با کارکردهای چندمنظوره از جمله مقاومت در برابر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

۸- انواع نانوذرات رنگدانه

رنگدانه‌ها را می‌توان بر اساس ترکیب شیمیایی یا ویژگی‌های نوری و فنی آن‌ها طبقه‌بندی کرد. تمایز اصلی، میان نانوذرات رنگدانه و آلی است. شکل ۸ طبقه‌بندی رنگدانه‌ها و مواد رنگ‌زا را در چارچوب دسته‌ی "مواد رنگ‌زا" نشان می‌دهد. این شکل

مقاله پذیرفته شده

بیان می‌کند که رنگ‌ها ذاتاً ترکیبات آلی هستند و رنگ سفید در میان رنگ‌ها وجود ندارد. پرکننده‌ها^۱ 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 بایندر^۲ها) کاهش یابد. پرکننده‌هایی که عمدتاً برای کاهش هزینه به‌کار می‌روند، به گسترش‌دهنده‌ها^۳ معروف‌اند. پرکننده‌ها نیز مانند رنگدانه‌ها در محیط به‌کار 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 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 ۸: طبقه‌بندی مواد رنگ‌زا (رنگدانه‌های جلوه‌ای، رنگدانه‌های شفاف، رنگدانه‌های لومینسانس، رنگدانه‌های عملکردی، رنگدانه‌های جلوه‌ای، رنگدانه‌های لومینسانس) (۹۰).

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

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. در میان رنگدانه‌های سفید، مهم‌ترین موارد عبارتند از: دی‌اکسید تیتان (به دو فاز روتیل و آناتاز)، سولفید روی (شامل لیتوپون‌ها) و اکسید روی. 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، واندات بیسموت، سولفید کادمیم) و قرمز (اکسید آهن(III)، سلنید کادمیم، مولیبدات سرب، سولفید سرب(III)، اکسونیتريد کلسیم-لانتانوم، اکسونیتريد لانتانوم-تانتالوم) گسترده می‌شوند.

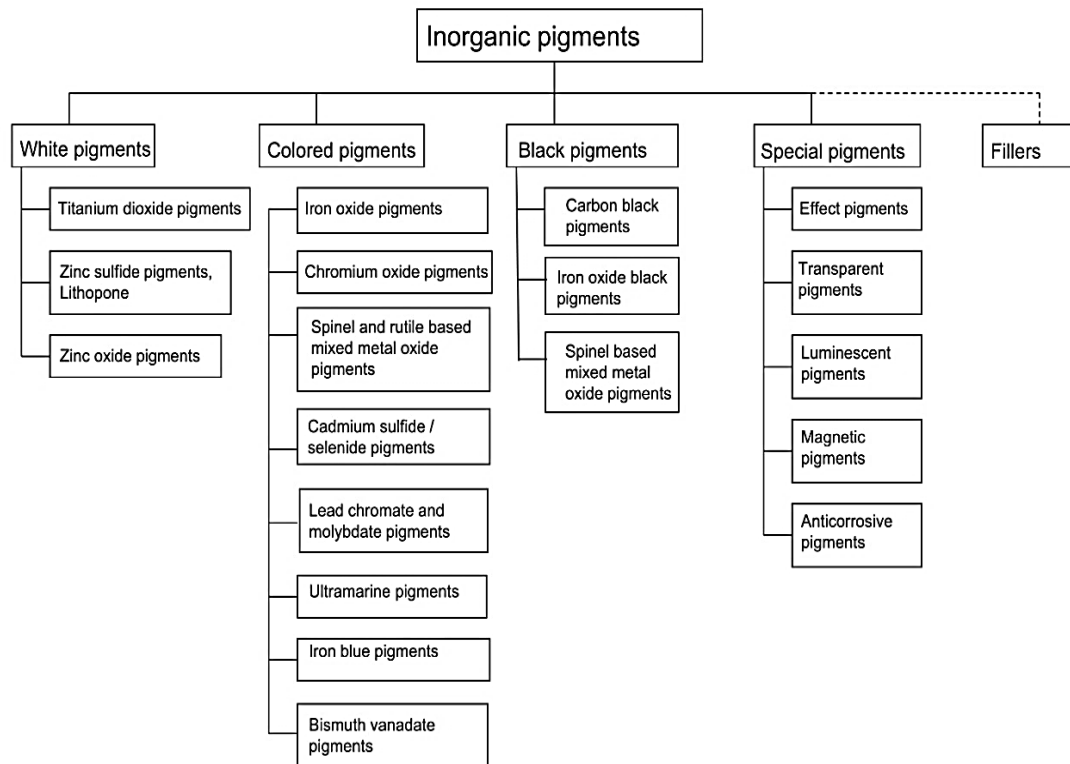
^۱Fillers

^۲binder

^۳Extenders

مقاله پذیرفته شده

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).



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

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

برای رسیدن به یک سایه‌ی خاص می‌توان از یک رنگدانه منفرد یا ترکیبی از دو یا چند رنگدانه استفاده کرد. رنگدانه‌های ویژه به دسته‌هایی همچون رنگدانه‌های درخشنده که شامل زیرگروه‌های رنگدانه‌های با جلوه ویژه^۱ (رنگدانه‌های مرواریدی و تداخلی) و رنگدانه‌های با جلوه فلزی^۲ هستند، تقسیم می‌شوند. همچنین رنگدانه‌های شفاف، رنگدانه‌های لومینسانس^۳ (با دو زیرگروه رنگدانه‌های فلورسانس^۴ و رنگدانه‌های فسفرسانس^۵) و رنگدانه‌های عملکردی^۶ در این گروه جای می‌گیرند. رفتار نوری رنگدانه‌های جلوه‌ای^۷ بر پایه بازتاب جهت‌دار نور مرئی از ذرات فلزی دوبعدی و هم‌راستا یا ذرات شفاف با ضریب شکست بالا (رنگدانه‌های مرواریدی^۸) و همچنین بر اساس پدیده تداخل (رنگدانه‌های تداخلی^۹) استوار است. رنگدانه‌های شفاف با ذرات بسیار ریز

^۱Special effect pigments

^۲Metal effect pigments

^۳Luminescent pigments

^۴Fluorescent pigments

^۵Phosphorescent pigments

^۶Functional Pigments

^۷Effect pigments

^۸Pearlescent pigments

^۹Interference pigments

(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 به صورت نور با طول موج بلندتر نشان می‌دهند. این فرآیند 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 پیگمنتوم^۱ قابل برداشت نیست. این مواد ممکن است خواصی چون مغناطیسی، ضد خوردگی، رسانایی الکتریکی، بازتاب مادون قرمز^۲ (IR)، جذب فرابنفش^۳ (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 به عنوان 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، به طور پیوسته ادامه یافت. بسیاری از کارخانه‌های شیمیایی تازه تأسیس در این دوره به تولید صنعتی نانوذرات رنگدانه و آلی و همچنین سنتز فنی رنگ‌ها اختصاص یافتند. این فرایندها علاوه بر گسترش دامنه رنگ‌ها، 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 معرفی شد؛ از جمله اکسید کروم سبز، زرد کادمیم، سفید روی، آبی اولترامارین، قرمز اکسید آهن و برنزه‌های فلزی (مس/روی). در قرن بیستم نیز رنگدانه‌های سنتزی دیگری نظیر دی‌اکسید تیتان، قرمز کادمیم، زرد اکسید آهن، سیاه اکسید آهن، واندات بیسموت و همچنین رنگدانه‌های جلوه‌ای بر پایه میکا به بازار عرضه شدند. هم‌زمان، نخستین رنگدانه‌های آلی سنتزی نیز به طور چشمگیری توسعه یافتند. سیستم‌های کاربردی رنگدانه‌ها نیز به مرور گسترش یافتند. پوشش‌های خودرویی 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

^۱pigmentum

^۲Infrared Reflective

^۳Ultraviolet Absorbing

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).

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

Table 1: Representative modern inorganic pigments (90).

Color, effect	Representatives
White	Titanium dioxide (TiO_2 / rutile and anatase), zinc oxide (ZnO), zinc sulfide (ZnS), lithopone ($\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$)
Black	Carbon black, iron oxide black (Fe_3O_4), spinel black (CuCr_2O_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 (PbCrO_4), cadmium yellow (CdS), bismuth yellow (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 (Cr_2O_3), chromium oxide hydrate green (CrOOH), cobalt green (Co_2TiO_4)
Blue	Cobalt blue (CoAl_2O_4), ultramarine blue ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaSn})$), iron blue ^a ($[\text{K}[\text{FeIII}\text{FeII}(\text{CN})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}]$)
Brown	Mixtures of different iron oxides
Special color effects	Pearlescent pigments, interference pigments, metal effect pigments

بازار جهانی رنگدانه در سال ۲۰۲۰ به حجمی معادل ۱۲ میلیون تن رسید. این بازار عمدتاً تحت سلطه تیتانیوم دی اکسید (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).

۷-۲- روش‌های سنتز نانوذرات رنگدانه

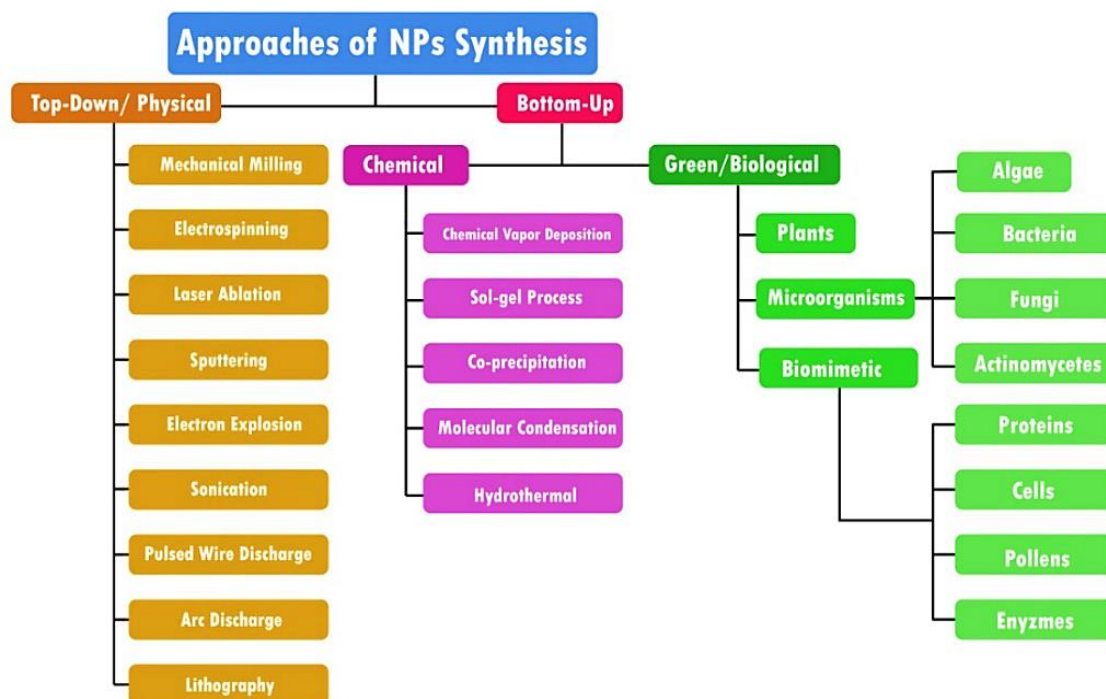
روش‌های سنتز نانوذرات به‌طور کلی در دو دسته اصلی بالا به پایین^۱ و پایین به بالا^۲ تقسیم‌بندی می‌شوند. در روش بالا به پایین، مواد توده‌ای^۳ با استفاده از فرآیندهای فیزیکی و مکانیکی خرد شده و به ابعاد نانومتری می‌رسند، در حالی‌که در روش پایین به بالا، نانوذرات از طریق تجمع کنترل‌شده‌ی اتم‌ها یا یون‌ها در محیط واکنش تشکیل می‌شوند. شکل ۱۰ خلاصه‌ای از این

^۱Top-down

^۲Bottom-up

^۳Bulk materials

دو روش و زیرشاخه‌های آن را نشان می‌دهد. در دسته روش‌های بالا به پایین، فرآیندهای فیزیکی مختلفی برای کاهش اندازه ذرات وجود دارد. از جمله، آسیاب مکانیکی^۱ 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^۲ به عنوان روشی برای تولید نانوالیاف کاربرد دارد و می‌تواند در سنتز رنگدانه‌های فیبری استفاده شود. لیزر ابلیشن^۳ یکی دیگر از این روش‌هاست که با تابش پرتو لیزر بر قدرت سطح ماده تبخیر می‌شود و نانوذرات آزاد می‌شوند. اسپاترینگ^۴ 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، فرآیندهایی مانند انفجار الکترونی^۵، سونیکیشن^۶ و تخلیه قوس^۷ نیز در این دسته جای دارند و به‌ویژه در تولید نانوذرات فلزی و کربنی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۹۱).



شکل ۱۰: روشهای سنتز نانوذرات (۹۱).

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

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^۸ جایگاه ویژه‌ای دارد. در این روش یون‌های فلزی در محلول با عامل رسوب‌دهنده ترکیب

^۱Mechanical milling

^۲Electrospinning

^۳Laser ablation

^۴Sputtering

^۵Electron explosion

^۶Sonication

^۷Arc discharge

^۸Chemical precipitation

شده و ترکیبات نامحلول اولیه تشکیل می‌دهند که پس از فیلتراسیون و عملیات حرارتی به نانوذرات اکسیدی پایدار مانند ZrO_2 ، Fe_2O_3 ، TiO_2 تبدیل می‌شوند. این روش ساده، کم‌هزینه و پرکاربرد است. روش سل-ژل نیز از دیگر روش‌های مهم است که در آن پیش‌ماده‌های آلی-فلزی در یک محیط مایع هیدرولیز شده و شبکه‌ای ژل‌مانند تشکیل می‌دهند. پس از خشک‌کردن و کلسیناسیون، 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 نیز مشابه رسوب‌دهی است اما در آن چندین یون فلزی به‌طور هم‌زمان رسوب داده می‌شوند و در نتیجه نانوذرات چندجزئی یا دوپ‌شده تولید می‌شوند. همچنین، روش هیدروترمال^۳ 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 ZrO_2 و CeO_2 بسیار پرکاربرد است. علاوه بر این، رسوب‌دهی فاز بخار شیمیایی^۴ 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^۵ است که با استفاده از عصاره‌های گیاهی، ریزسازوارها^۶ یا فرایندهای زیست‌تقلیدی^۷ 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 نانو ساختارهای 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 نانو ساختار با کارایی بالا را فراهم می‌کنند. به‌طور خاص، در پوشش‌های PEO استفاده از نانوذرات رنگدانه Fe_2O_3 ، TiO_2 و Cr_2O_3 که با روش‌های پایین 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

^۱Sol-gel process

^۲Co-precipitation

^۳Hydrothermal method

^۴Chemical Vapor Deposition, CVD

^۵Green synthesis

^۶Microorganism

^۷Biomimetic

مقاله پذیرفته شده

پس از سنتز نانوذرات رنگدانه معدنی، گام کلیدی برای تأیید کیفیت و قابلیت استفاده از آن‌ها، مرحله‌ی شناسایی^۱ است. این مرحله تعیین‌کننده‌ی ارتباط بین روش سنتز، ریزساختار و عملکرد نهایی نانوذرات رنگدانه در پوشش‌های عملکردی نظیر اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما است.

یکی از ابزارهای اساسی در این حوزه پراش پرتو ایکس^۲ (XRD) است. XRD امکان شناسایی فازهای بلوری و تعیین اندازه بلورک‌ها^۳ را فراهم می‌کند. برای مثال، در رنگدانه 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 مورفولوژی یا شکل ذرات است. میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری^۵ (TEM) به‌طور گسترده برای مطالعه ریخت‌شناسی و ابعاد نانوساختارها استفاده می‌شوند. SEM تصویری کلی از سطح نانوذرات رنگدانه ارائه می‌دهد و اطلاعاتی درباره تخلخل، زبری و یکنواختی پوشش فراهم می‌کند. TEM 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 مادون قرمز^۶ (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^۷ روشی مکمل برای بررسی تغییرات فازی و ساختاری محسوب می‌شود و به‌ویژه برای تشخیص فازهای مختلف اکسیدهای فلزی مانند Fe_2O_3 و Cr_2O_3 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^۸ 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_2 (سفید)، Fe_2O_3 (قرمز) و Cr_2O_3 (سبز)، داده‌های UV-Vis بسیار حیاتی است، زیرا شدت و پایداری رنگ با ویژگی‌های طیفی آن‌ها همبستگی مستقیم دارد (۹۱).

^۱Characterization

^۲X-ray diffraction

^۳Crystallite size

^۴Scanning Electron Microscopy

^۵Transmission Electron Microscopy

^۶Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^۷Raman spectroscopy

^۸UV-Vis spectroscopy

علاوه بر این، اندازه‌گیری پتانسیل زتا^۱ 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 فرآیند PEO اثر منفی بگذارد. مقادیر بالاتر مطلق پتانسیل زتا نشان‌دهنده‌ی بار سطحی بیشتر و در نتیجه دافعه الکترواستاتیکی قوی‌تر میان ذرات است که مانع از کلوخه‌شدن می‌شود. این ویژگی برای طراحی الکترولیت‌های پایدار حاوی رنگدانه‌های نانومتری حیاتی است (۹۱).

۹- ذرات مورد استفاده در پوشش‌های PEO: ویژگی‌ها و الزامات

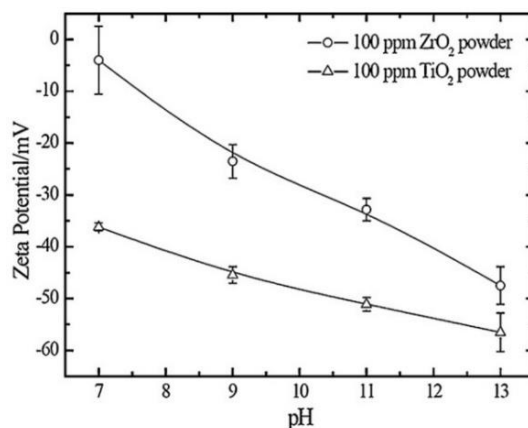
در اکثریت قریب به اتفاق مطالعات، ذرات به طور مستقیم به شکل پودر یا سل به الکترولیت اضافه می‌شوند، زیرا این روش انعطاف‌پذیرتر بوده و جایگزین‌های بیشتری نسبت به ذرات حاصل از زیرلایه، مانند تقویت ذرات در کامپوزیت‌های زمینه فلزی، ارائه می‌دهد. علاوه بر این، تشکیل ذرات درجا می‌تواند به طور عمده‌ی یا در صورت تجاوز از حد حلالیت ترکیبات خاص در طول فرآیند 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 پایداری بیشتری دارند که منجر به جلوگیری از کلوخه‌شدن^۲ و ته‌نشینی در الکترولیت PEO می‌شود. یک پتانسیل زتا بالا (مقدار مطلق) در فرآیند الکتروفوریتیک^۳ (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).

^۱Zeta potential

^۲Agglomeration

^۳Electrophoretic Deposition



شکل ۱۱: پتانسیل زتای پودرهای ZrO₂ و TiO₂ در سطوح pH مختلف (۹۴).

Figure 11: Zeta potentials of ZrO₂ and TiO₂ powders at different pH levels (94).

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. 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، MnO₂ 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: 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
MoS ₂	Solid lubricant
Clay minerals	Absorption capacities and filler material
ZrO ₂ (monoclinic, tetragonal, and cubic)	High chemical stability
SiO ₂	High heat and chemical resistance
TiO ₂	High chemical stability and heat resistance
Si ₃ N ₄	High hardness and wear resistance
Al ₂ O ₃	High hardness and insulator
CeO ₂ /Ce ₂ O ₃	High chemical stability, superconductors and sensors
SiC	High mechanical strength and chemical inertness
Graphite	Solid lubricant
Calcium phosphates	Natural bone component
Fe/Fe ₂ O ₃	Ferromagnetic material
Co	Ferromagnetic material
Cu	Antibacterial activity
Ni/NiO, MnO ₂ /Mn ₂ O ₃	Catalytic activity

جدول ۲، مروری جامع بر ذرات مختلف مورد استفاده در فرآیند PEO ارائه می‌دهد که بر اساس گزارش‌های منتشرشده، هر ذره بسته به ترکیب شیمیایی و خواص ذاتی خود می‌تواند نقش متفاوتی در بهبود پوشش‌های PEO ایفا کند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ذراتی مانند SiC، TiO_2 و Al_2O_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 CeO_2 و 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 فرآیند PEO

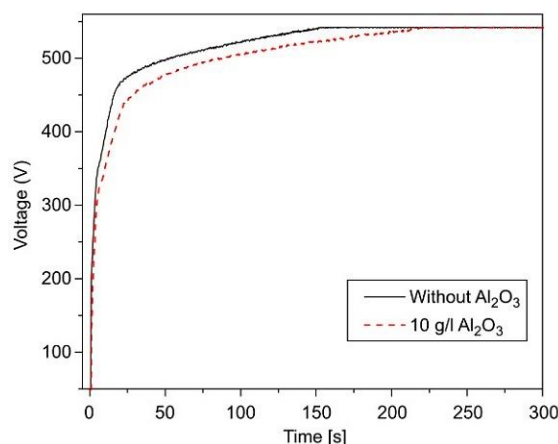
به‌طور کلی، افزودن اجزای جدید به الکترولیت می‌تواند بر پاسخ الکتریکی فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلازما تأثیر بگذارد. نشان داده شده‌است که افزودن ذرات می‌تواند شیب ولتاژ را در طول عملیات PEO کاهش دهد (۹۲، ۹۶). لی^۱ و همکاران (۹۷) گزارش کردند که شیب ولتاژ در حضور نانوذرات رنگدانه Al_2O_3 به تأخیر افتاده‌است (شکل ۱۲). لیم^۲ و همکاران (۹۸) اظهار داشتند که افزودن نانوذرات رنگدانه CeO_2 به الکترولیت، ولتاژ نهایی پوشش‌دهی نانوساختار بر پایه فرآیند PEO را کاهش داده‌است. با این حال، نتایج متناقضی در مورد پاسخ ولتاژ و ولتاژ نهایی توسط سایر محققان یافت شده‌است (۹۹). وانگ^۳ و همکاران (۱۰۰) دریافتند که افزودن نانوذرات رنگدانه Al_2O_3 باعث می‌شود پوشش‌های نانوساختار بر پایه فرآیند PEO سریع‌تر رشد کرده و به ولتاژ نهایی بالاتری برسند. اندازه نانوذرات رنگدانه بر فرآیند 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 شده‌است که افزودن نانوذرات رنگدانه تأثیر قابل توجهی بر فرآیند 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 پارامترهای الکتریکی مختلف مورد استفاده در طول فرآیند 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^۴ به الکترولیت تأثیر بیشتری بر پاسخ الکتریکی فرآیند 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

^۱Lee

^۲Lim

^۳Wang

غلظت ژل در الکترولیت افزایش می‌یابد (۱۰۳، ۱۰۴). 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).



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

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

به‌طور خلاصه، می‌توان بیان کرد که تأثیر افزودن نانوذرات رنگدانه به الکترولیت از طریق مسیر ژل، تأثیرات بیشتری بر پاسخ الکتریکی فرآیند PEO نسبت به افزودن پودرها دارد. این امر با تغییر ترکیب، هدایت الکتریکی و ویسکوزیته الکترولیت توسط افزودنی‌های آلی مرتبط است که نقش مهمی در پاسخ الکتریکی فرآیند 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 پارامترهای الکتریکی اعمال شده در طول عملیات PEO بستگی دارد، به طوری که تصویر واضحی وجود ندارد (۱۲).

۱۱- جذب و سازوکارهای اختلاط نانوذرات رنگدانه افزوده شده 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 (۱۰۶، ۱۰۷). 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 الکتروفوریتیک (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 الکترود رسوب می‌کنند (۱۱۰). علاوه بر پتانسیل زتا، عوامل دیگری مانند اندازه، نقطه ذوب و میزان آگلومراسیون ذرات می‌توانند بر اختلاط ذرات تأثیر بگذارند (۱۱۱). سطح مواد مورد استفاده در محلول‌های فرآیندهای PEO معمولاً شامل گروه‌های OH^- است. این گروه‌های OH^- می‌توانند به یک آنیون اکسیدی با بار منفی و یک

پروتون تقسیم شوند که منجر به پتانسیل زتای منفی می شود (۱۱۲). بنابراین، با فرایندهای PEO، پتانسیل زتای منفی ذرات و حرکت الکتروفورتیک آن‌ها به سمت آند (الکترو مثبت) تحویل ذرات را در فصل مشترک آند-الکترو لیت تأیید می کند (۱۱۳).

حفره‌های روی سطح پوشش به عنوان مسیرهای جذب برای ورود ذرات به داخل پوشش در نظر گرفته شدند، زیرا حفره‌ها معمولاً پس از عملیات PEO با ذرات پر می‌شوند (۱۱۴). سیفوری^۱ و همکاران (۱۱۵) تأیید کردند که تجمع نانوذرات در نزدیکی و داخل حفره‌ها بیشتر از سایر نواحی بود. آرابال^۲ و همکاران (۱۱۶) فرض کردند که ذرات از طریق مسیرهای اتصال کوتاه در لایه بیرونی به فصل مشترک بین لایه داخلی و بیرونی منتقل می‌شوند. ماتیکینا^۳ و همکاران (۱۱۷) برای پوشش‌های سه لایه بر روی آلومینیوم، انتقال جرم محدود نانوذرات رنگدانه زیرکونیا به سمت داخل، تا عمق ۵۰٪ 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^۴ و همکاران (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^۵ و همکاران (۱۱۴)، رسوب‌دهی الکتروفورتیک و اختلاط مکانیکی عوامل اصلی منجر به اختلاط ذرات در پوشش‌های روی آلیاژ منیزیم بودند. همچنین مشخص شد که رسوب‌دهی الکتروفورتیک نقش مهمی در اختلاط ذرات هیدروکسی آپاتیت در پوشش‌های PEO بر تیتانیوم ایفا می‌کند (۱۱۹). لو^۶ و همکاران (۱۰۱) پیشنهاد کرده‌اند که دو مرحله، جذب و اختلاط، برای انتقال ذرات از الکترو لیت به داخل پوشش وجود دارد. جذب ذرات با بار منفی قبل از پتانسیل شکست می‌تواند به عنوان یک فرآیند 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 فرآیند جذب تأثیر دارد (۱۰۱). یئونگ^۷ و همکاران (۱۲۱) پیشنهاد کردند که نانوذرات هیدروکسی آپاتیت^۸ (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 شده است (۶۹).

^۱Seyfoori

^۲Arrabal

^۳Matykina

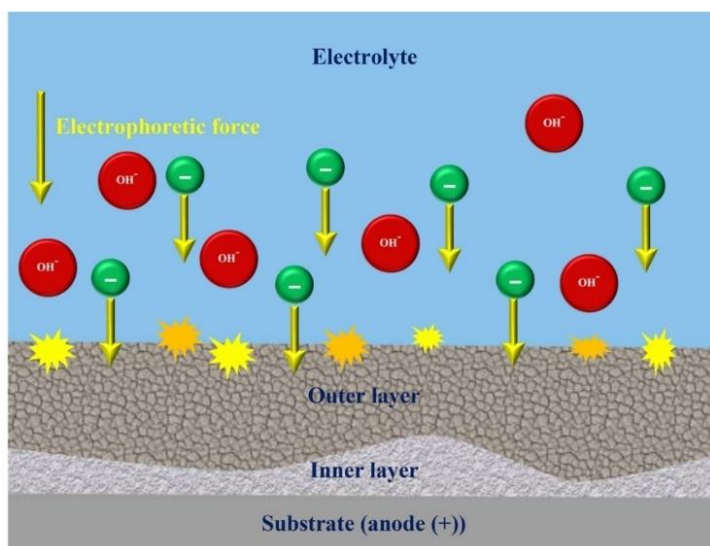
^۴Necula

^۵Lee

^۶Lu

^۷Yeung

^۸Hydroxy apatite



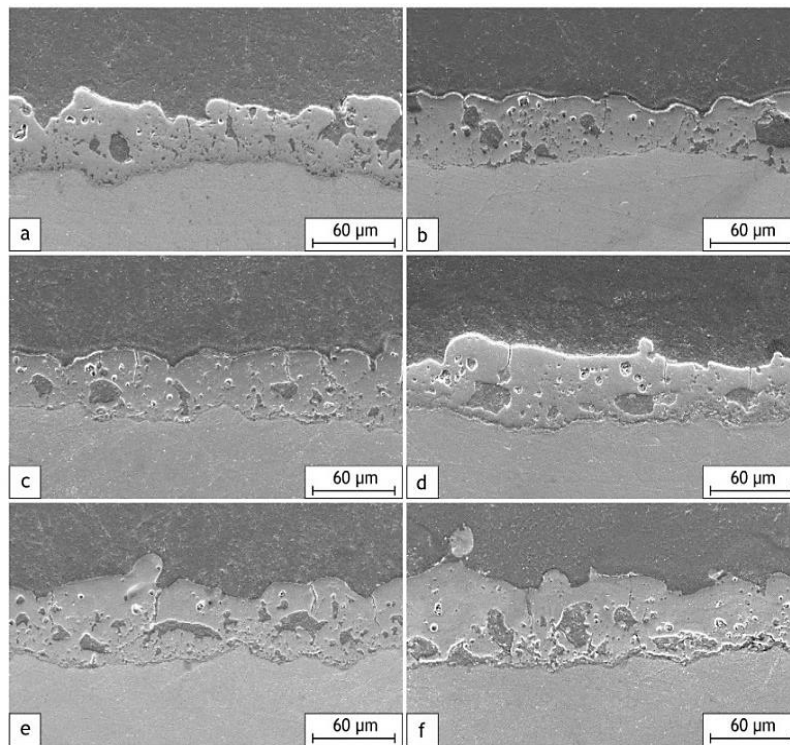
شکل ۱۳: سازوکار جذب و اختلاط ذرات در فرآیندهای PEO (۶۹).

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

ذرات می‌توانند بسته به بستر، پارامترهای الکتریکی اعمال شده، ترکیب الکترولیت و خواص ذرات (اندازه، دمای ذوب و پایداری شیمیایی)، اختلاط فعال یا غیرفعال در پوشش داشته باشند. تغییر پارامترهای 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 شده‌است (۱۲۲). 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 مشتالیا^۱ و همکاران 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 آمورف 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 الکتروفوریتی 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. نتایج مطالعه نشان دادند که سختی پوشش پس از افزودن نانوذرات TiO_2 حدود ۲۵ درصد افزایش یافته و چگالی جریان خوردگی تقریباً $2/5$ برابر کاهش یافته است. علاوه بر این، عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش نیز بهبود یافته است که این موضوع بیانگر آن است که ادغام واکنشی TiO_2 در ساختار پوشش، هم‌زمان ویژگی‌های حفاظتی و عملکرد نوری را ارتقا داده‌است (۱۲۶).



شکل ۱۴: تصاویر SEM از مقاطع عرضی پوشش‌ها: T0 (a), T5 (b), T10 (c), T15 (d), T20 (e), T25 (f) (۱۲۶).
Figure 14: SEM images of cross-sections of coatings: T0 (a), T5 (b), T10 (c), T15 (d), T20 (e), and T25 (f) (126).

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

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

۱۲-۱ نانوذرات رنگدانه اکسیدی بر آلومینیوم و آلیاژهای آن

نانوذرات رنگدانه اکسیدی می‌توانند به‌صورت واکنشی یا خنثی در پوشش‌های نانوساختار بر پایه فرایند PEO بر روی زیرلایه‌های پایه آلومینیوم وارد شوند. گزارش شده است که نانوذرات رنگدانه Al_2O_3 و TiO_2 می‌توانند به‌صورت واکنشی در پوشش‌های نانوساختار بر پایه فرایند PEO وارد شوند (۳۵، ۱۲۵)، درحالی‌که در برخی موارد نیز ورود غیرفعال نانوذرات رنگدانه TiO_2 گزارش شده‌است (۱۷، ۱۲۷). نانوذرات رنگدانه‌ای که به‌صورت واکنشی وارد می‌شوند (Al_2O_3 و TiO_2)، منجر

به تشکیل مولایت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)، Al_2TiO_5 ، Ti_2O_3 و TiO به ترتیب، شدند. علاوه بر این، پوشش‌های ایجاد شده در الکترولیت حاوی نانوذرات رنگدانه Al_2O_3 افزایش نسبی فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در ناحیه بیرونی پوشش 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 (۱۰۲، ۱۲۸).

تأثیرات متفاوتی بر ریخت‌شناسی نانوپوشش‌ها برای نمونه‌هایی که ذرات اکسیدی به صورت واکنشی وارد شده‌اند مشاهده شده‌است که این امر به نوع و منبع نانوذرات رنگدانه مورد استفاده در فرآیند PEO نسبت داده می‌شود (۳۵، ۱۲۵). اگر نانوذرات رنگدانه تیتانیا به صورت سل افزوده شود، سطح پوشش نانوساختار زبرتر می‌شود و حفرات بزرگ‌تری ظاهر می‌شوند و با افزایش غلظت سل نانوذرات رنگدانه تیتانیا در الکترولیت، ضخامت پوشش نانوساختار بر پایه PEO افزایش می‌یابد (۳۵). گزارش شده‌است که نانوذرات رنگدانه Al_2O_3 که به صورت واکنشی وارد می‌شوند، تأثیر قابل توجهی بر ضخامت و زبری نانوپوشش ندارند و پوشش‌های نانوساختار تخلخل کمتری را نشان می‌دهند. ورود غیرفعال نانوذرات رنگدانه می‌تواند باعث کاهش تخلخل پوشش نانوساختار (۱۷، ۱۲۷) و افزایش ضخامت پوشش نانوساختار شود (۱۰۲، ۱۲۷). طبق یافته‌های متیکینا^۱ و همکاران (۱۰۲) توزیع نانوذرات رنگدانه ZrO_2 به صورت غیرفعال وارد شده در شرایط جریان مستقیم و متناوب، متفاوت بود. نانوذرات رنگدانه زیرکونیا در سطح پوشش نانوساختار و در نواحی دارای نقص قرار گرفت و نواحی غنی از نانوذرات رنگدانه زیرکونیا با ریخت‌شناسی سلولی مشاهده شد که نشان می‌دهد ذوب پوشش نانوساختار در شرایط DC اتفاق افتاده‌است (۱۲۸). انتقال جرم محدود نانوذرات رنگدانه زیرکونیا، تا عمق ۵۰٪ از لایه میانی، برای نانوپوشش‌هایی که با جریان AC تولید شده‌اند گزارش شده‌است (۱۱۷).

۱۲-۲- ذرات غیراکسیدی و فلزی بر آلومینیوم و آلیاژهای آن

به‌طور کلی، ذرات غیراکسیدی نظیر SiC، گرافیت، نانولوله‌های کربنی (CNTs) و آهن (Fe)، قادر به ورود غیرفعال به پوشش‌های PEO بر روی آلومینیوم و آلیاژهای آن هستند (۹۶، ۱۲۹، ۱۳۰). 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 (۱۰۹، ۱۲۹). علاوه بر این، ورود واکنشی ذرات گرافیتی به پوشش‌های PEO بر روی آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ توسط ما^۲ و همکاران گزارش شده است (۱۳۱). نتایج XRD نشان داد که پوشش‌ها از مخلوطی از فازهای $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

^۱Matykina

^۲Ma

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

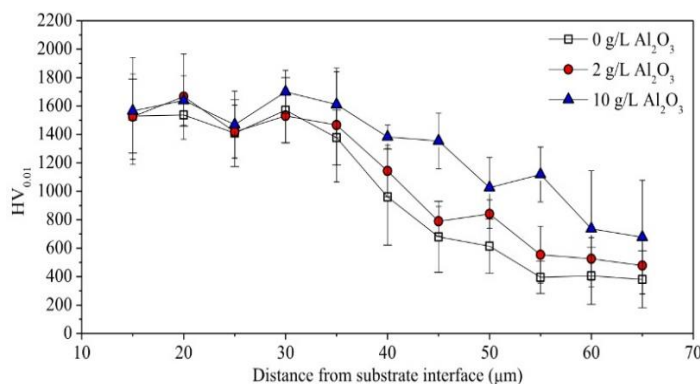
۱۳- تأثیر افزودن نانوذرات رنگدانه بر خواص پوشش

تقاضای جامعه فناورانه نوین برای مواد ساختاری سبک (منیزیم، آلومینیوم 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 موردنیاز 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)، ضدباکتریایی (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) (۱۲).

۱۳-۱- خواص مکانیکی و تریبولوژیکی آلومینیوم و آلیاژهای آن، همراه با نانوذرات رنگدانه

افزودن ذرات به پوشش‌های PEO می‌تواند باعث تشکیل فاز $Al_2O_3-\alpha$ یا متراکم شدن پوشش شود که در نتیجه منجر به بهبود خواص تریبولوژیکی آلومینیوم 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 $Al_2O_3-\alpha$ افزایش داد. عملکرد سایشی پوشش رنگ نانو ساختار تولید شده در الکترولیت با افزودن ۱۰ گرم بر لیتر ذره، حتی بهتر از پوشش کروم سخت متداول بود. افزودن نانوذرات رنگدانه (Fe و TiO_2 ، ZrO_2) تشکیل لایه‌ای ضخیم‌تر (۳۵) یا متراکم‌تر (۱۳۲، ۱۳۳) را تسهیل می‌کند که همچنین می‌تواند سختی بالاتری را برای پوشش‌های نانو ساختار بر پایه PEO فراهم آورد. افزودن نانوذرات رنگدانه ZrO_2 سختی پوشش‌های نانو ساختار بر پایه PEO را بر روی آلیاژ آلومینیوم ADC12 از ۵۰۰HV به ۸۰۰HV افزایش داد که این امر به نانو پوشش‌های فشرده‌تر و یکنواخت‌تر پس از ترکیب بی‌اثر نانوذرات رنگدانه ZrO_2 نسبت داده شد (۱۳۳). پوشش‌های حاوی نانوذرات رنگدانه ZrO_2 رفتار تریبولوژیکی 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 آلومینیوم 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 ۵N نشان دادند. در مقابل، ضریب اصطکاک پوشش‌های بدون افزودن ذره ۰/۶ بود (۱۳۱).



شکل ۱۵: نمودارهای سختی پوشش‌های PEO با و بدون ذرات $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (۱۲۵).

Figure 15: Hardness profiles of PEO coatings with and without $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles (125).

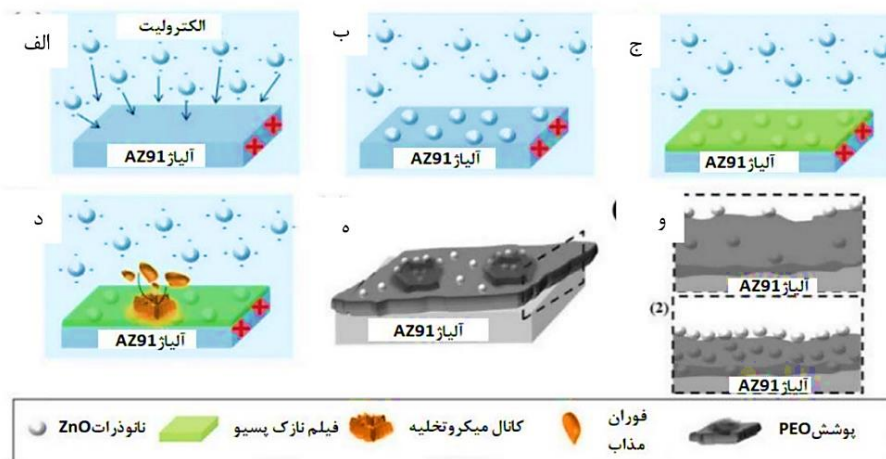
۱۳-۲- سازوکار جلوگیری از خوردگی با استفاده از نانوذرات رنگدانه

افزودن نانوذرات به الکترولیت PEO یک استراتژی مؤثر برای بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های آلومینیومی 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 آبریزی 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. به طور 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).

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 داده‌است که افزودن نانوذرات رنگدانه ZnO به الکترولیت، به طور چشمگیری بر ریز ساختار و خواص خوردگی پوشش‌های PEO بر روی آلیاژهای منیزیم تأثیر می‌گذارد. این نانوذرات با توانایی بهبود خواص سطحی، در فرآیندهای PEO موجب افزایش مقاومت به خوردگی می‌شوند. شکل ۱۶ شماتیکی از مکانیزم رشد پوشش بر روی آلیاژ AZ91 منیزیم در حضور نانوذرات رنگدانه اکسید روی را نشان می‌دهد. در این مکانیزم، نانوذرات رنگدانه ZnO که بار منفی دارند، به سطح زیرلایه جذب می‌شوند (الف)، سپس در فیلم اکسیدی تشکیل شده به دام می‌افتند (ب و ج). در حین تخلیه‌های میکروجرقه، مواد مذاب اکسیدی در کانال‌های تخلیه حرکت کرده و نانوذرات ZnO نیز به صورت الکتروفوریتیک جذب می‌شوند و بخشی از آن‌ها در نزدیکی کانال تخلیه مذاب شده و در ساختار پوشش جاسازی

مقاله پذیرفته شده

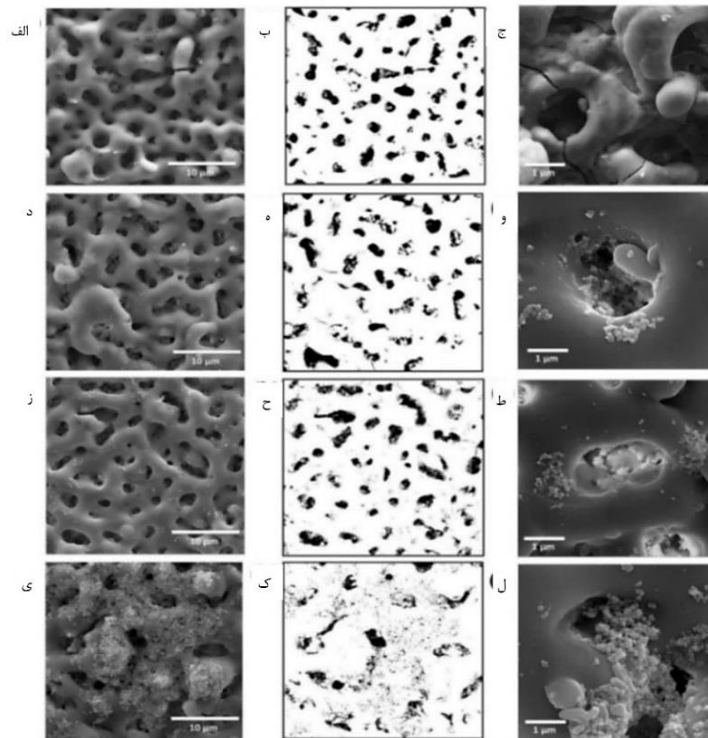
می‌شوند. تکرار این فرآیند منجر به کاهش تخلخل و افزایش فشردگی پوشش می‌شود. این افزایش فشردگی نه تنها موجب بهبود خواص مکانیکی پوشش بلکه باعث مقاومت بیشتر در برابر خوردگی نیز می‌گردد (۷۰).



شکل ۱۶: سازوکار رشد پوشش روی آلیاژ AZ91. الف) نانوذرات اکسید روی با بار منفی که به سطح جاذب می‌شوند، ب) رسوب نانوذرات، ج) تشکیل لایه محافظ نازک، د) تشکیل کانال میکرو تخلیه و فوران مذاب، ه) تشکیل پوشش PEO و (و) طرح‌واره پوشش PEO (نمای مقطعی) در غلظت‌های کم و زیاد نانوذرات (۷۰).

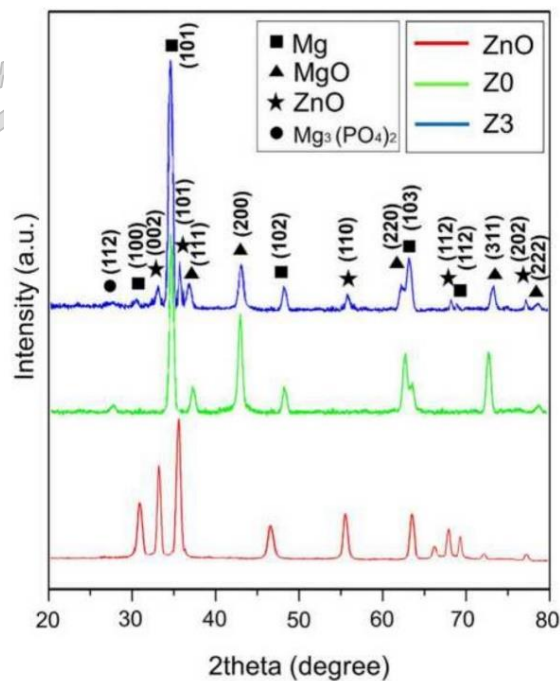
Figure 16: Mechanism of coating growth on AZ91 alloy. a) negatively charged zinc oxide nanoparticles attracted to the substrate surface, b) deposition of nanoparticles, c) formation of a thin protective layer, d) formation of micro-discharge channels and molten bursts, e) formation of a PEO coating,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

شکل ۱۷ تصاویر FE-SEM 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 پوشش را به همراه دارند. شکل ۱۸ الگوهای XRD مربوط به پوشش‌های PEO با غلظت‌های مختلف نانوذرات رنگدانه ZnO را نشان می‌دهد. حضور پیک‌های مربوط به ZnO در الگوهای XRD، نشان‌دهنده گنجاندن موفقیت‌آمیز این نانوذرات رنگدانه در ساختار پوشش است. همچنین، با افزایش غلظت ZnO، شدت پیک‌های 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).



شکل ۱۷: تصاویر FE-SEM ریخت‌سطحی و تصاویر آنالیز باینری برای نمونه‌های الف-ج) بدون ذرات، د-و) ۱/۵٪، ز-ط) ۳٪ و ی-ل) ۴/۵٪ از ZnO (۷۰).

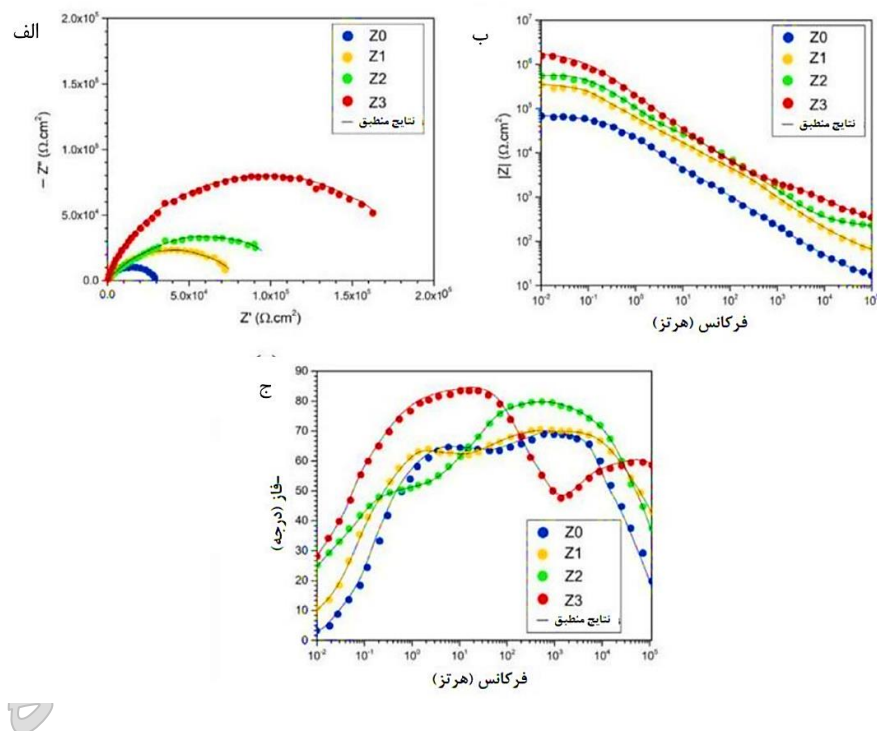
Figure 17: FESEM surface morphology and binary analyzed images for Samples without nanoparticles (a-c), 5/1% (d-f), 3% (g-i) and 5/4% (j-l) (70).



شکل ۱۸: الگوی XRD نانوذرات رنگدانه ZnO نمونه‌های Z0 و Z3 (۷۰).

Figure 18: XRD patterns of ZnO NPs, Samples Z0 and Z3 (70).

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_{corr}) 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).



شکل ۱۹: نمودارهای الف) نایکویست ب و ج) Bode نمونه‌های پوشش داده شده (۷۰).

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

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 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 زیرکونیوم 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 آلومینیوم به منظور ارتقاء خواص مکانیکی پوشش‌ها به کار می‌روند. نانوذرات رنگدانه با افزایش فشردگی پوشش و مسدود کردن منافذ از طریق

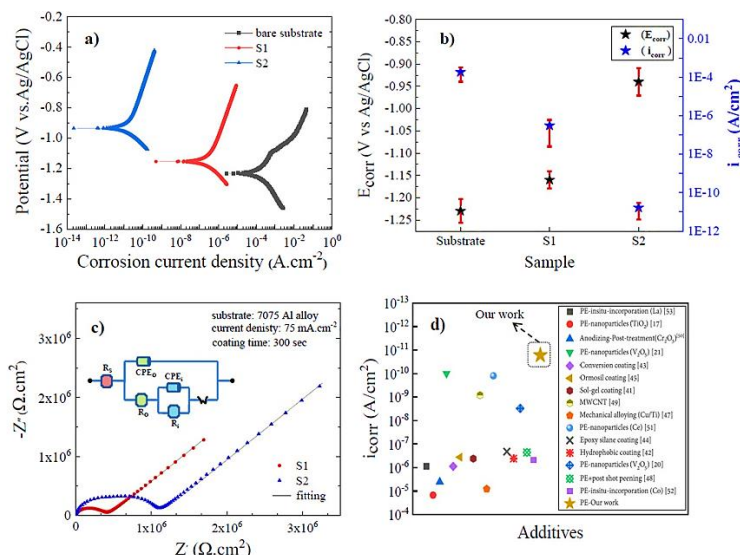
تشکیل فازهایی مانند مولیت یا ژل سیلیس، مقاومت در برابر شوک حرارتی را نیز بهبود می‌بخشند. این ذرات همچنین به دلیل ایفای نقش روانکار در طول فرآیند سایش، به طور قابل توجهی سختی و مقاومت به سایش پوشش‌های PEO را افزایش می‌دهند. به‌طور مشابه، نانوذرات رنگدانه نیز با پر کردن منافذ فیلم و کاهش نرخ سایش، به افزایش سختی و مقاومت به سایش پوشش کمک می‌کنند. لازم به ذکر است که پوشش‌های حاوی علاوه بر بهبود مقاومت به خوردگی، خواص کاتالیز 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 فرآیندهای پیشرفته‌ای مانند اکسیداسیون الکترولیتی پلازما، 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.

۱- مزایا نانوذرات رنگدانه:

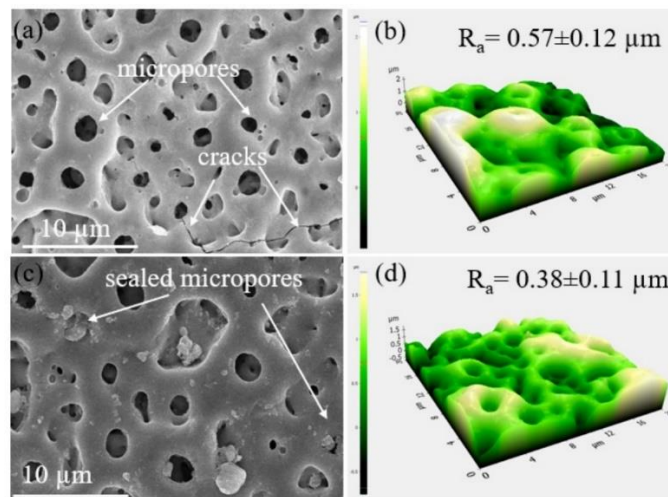
یکی از برجسته‌ترین مزایای نانوذرات رنگدانه در جلوگیری از خوردگی، افزایش قابل توجه مقاومت به خوردگی و پایداری الکتروشیمیایی است. تحقیقات نشان داده‌اند که گنجاندن اکسیدهای فلزی رنگدانه مانند V_2O_5 ، Fe_2O_3 و TiO_2 در لایه‌های پوشش، منجر به بهبود چشمگیری در عملکرد ضدخوردگی می‌شود (۱۳۴). این بهبود به‌صورت کاهش چگالی جریان خوردگی، افزایش پتانسیل خوردگی و بالا رفتن مقاومت پلاریزاسیون مشاهده می‌شود (۱۳۵). به‌عنوان مثال، در مطالعه‌ای که بر روی پوشش‌های حاوی V_2O_5 انجام شد، نمونه S_2 که با روش واکنش‌زای درجا تهیه شده بود، مقاومت پلاریزاسیون را تا سه برابر نسبت به نمونه‌ای که V_2O_5 در آن به‌صورت مستقیم اضافه شده بود، افزایش داد. به همین ترتیب، نمونه S_2 حاوی Fe_2O_3 ، مقدار مقاومت پلاریزاسیون را به $9/24 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ رساند که نشان‌دهنده مقاومت خوردگی عالی در مقایسه با نمونه بدون Fe_2O_3 بود (۸۵). این نانوذرات رنگدانه همچنین به افزایش مقاومت انتقال بار و امپدانس کمک می‌کنند. نمودارهای نایکویست (شکل ج ۲۰)، قطر نیمه‌دایره‌های بزرگ‌تری را برای نمونه‌های حاوی نانوذرات رنگدانه نشان می‌دهند که به معنای امپدانس الکتروشیمیایی بالاتر و مقاومت بیشتر در برابر محیط‌های خورنده است. این امر به دلیل ایجاد یک لایه عایق قوی‌تر است که انتقال یون‌ها و بارهای خورنده به بستر فلزی را دشوار می‌سازد. به‌عنوان مثال، نمونه S_2 با V_2O_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 پلاریزاسیون پتانسیودینامیک زیرلایه بدون پوشش، نمونه‌های S1 و S2 که از -0.25 تا $+0.40$ V ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ اسکن 1 میلی‌ولت بر ثانیه اسکن شده‌اند. (b) مقادیر مربوط به E_{corr} و i_{corr} (c) نمودارهای نایکوئیست 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. (d) تحلیل مقایسه‌ای مقادیر i_{corr} کار حاضر با سایر روش‌ها، افزودنی‌ها و نانوذرات مختلف (۱۳۴).

Figure 20: Fig. 6. (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_{corr} and i_{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_{corr} values of the present work with other methods, additives and different nanoparticles (134).

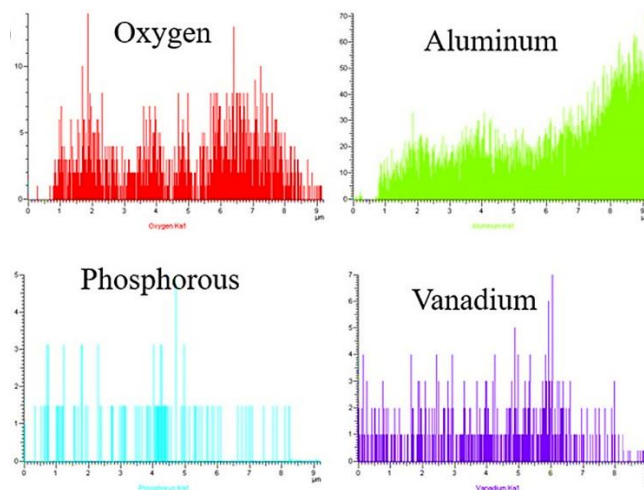
یکی دیگر از مزایای کلیدی، کاهش تخلخل و اندازه ریزمنافذ در پوشش‌ها است. افزودن نمک‌های فلزی مانند نیترات آهن ($Fe(NO_3)_3$) به الکترولیت در فرآیند PEO می‌تواند به‌طور قابل توجهی تخلخل (از تقریباً $0.11/0.4$ به $0.08/0.56$) و اندازه متوسط ریزمنافذ (از تقریباً 0.84 میکرومتر به 0.74 میکرومتر) را کاهش دهد و سطحی صاف‌تر و متراکم‌تر ایجاد کند (همانطور که در شکل ۲۱ نشان داده شده‌است) (۸۵). نانوذرات کلئیدی TiO_2 نیز در غلظت‌های بالاتر منجر به کاهش ریزمنافذ سطحی می‌شوند. این کاهش تخلخل، مسیر نفوذ عوامل خورنده را طولانی‌تر و دشوارتر می‌کند. تولید فازهای سرامیکی پایدارتر از دیگر مزایای مهم است. نانوذرات رنگدانه مانند Fe_2O_3 و V_2O_5 ، تشکیل درصد بالاتری از فاز آلفا-آلومینا ($\alpha-Al_2O_3$) را ترویج می‌کنند که از نظر ترمودینامیکی پایدارتر از فاز گاما-آلومینا ($\gamma-Al_2O_3$) است. فاز $\alpha-Al_2O_3$ به دلیل ساختار متراکم خود، به مقاومت به خوردگی بهتر کمک شایانی می‌کند. نانوذرات رنگدانه TiO_2 همچنین با دوپینگ فازهای آلومینا، تبدیل $\gamma-Al_2O_3$ به $\alpha-Al_2O_3$ را تسهیل می‌کنند که علاوه بر افزایش مقاومت به خوردگی، خواص تریبولوژیکی (مانند سختی) را نیز بهبود می‌بخشد (۱۳۶).



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 (الف، ب) S1 و (ج، د) S2 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^۱ 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).



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).

۲- معایب نانوذرات رنگدانه:

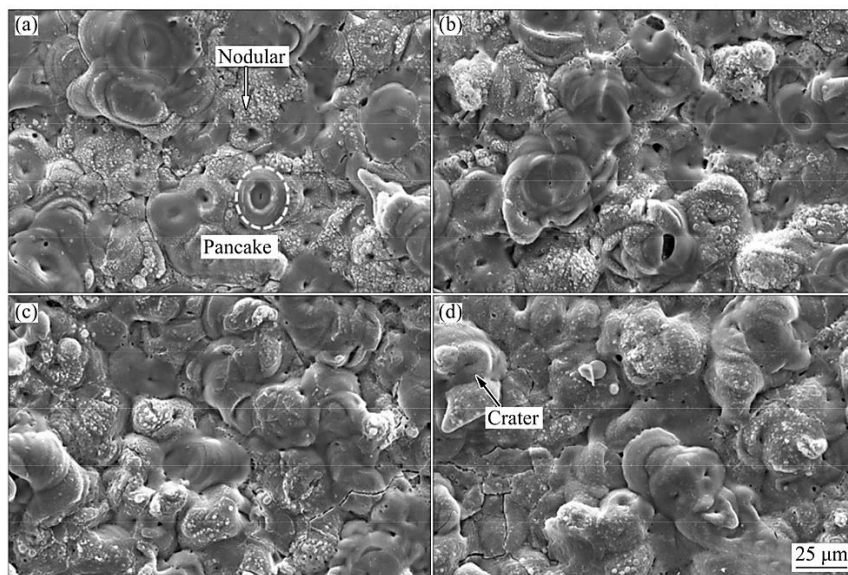
با وجود مزایای متعدد، نانوذرات رنگدانه در کاربردهای ضد خوردگی چالش‌هایی نیز به همراه دارند. اصلی‌ترین محدودیت به ماهیت متخلخل ذاتی پوشش‌های PEO بازمی‌گردد. این پوشش‌ها، ذاتاً دارای ساختاری متخلخل هستند که می‌تواند محافظت‌کنندگی آن‌ها را محدود کند. حتی با گنجاندن رنگدانه‌ها، این تخلخل به‌طور کامل از بین نمی‌رود. برای مثال، پوشش S2 حاوی نانوذرات رنگدانه V_2O_5 که مقاومت به خوردگی بالاتری داشت، اندازه منافذ کمی بزرگتر (0.30 ± 1.48 میکرومتر) نسبت به S1 (0.25 ± 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. خنک شدن سریع در حین فرآیند نیز می‌تواند باعث ایجاد تنش حرارتی و ترک‌های ریز شود (۱۳۵). در برخی موارد، ممکن است مبادلات (بین خواص رخ دهد. به‌عنوان مثال، بهبود مقاومت به خوردگی می‌تواند به قیمت کاهش فعالیت کاتالیستی باشد. پوشش‌های V_2O_5 ، نمونه S2، که مقاومت به خوردگی بالاتری داشتند، فعالیت کاتالیستی کمتری (۶۸/۳٪ در مقایسه با ۸۳/۵٪ برای S1) برای تجزیه رنگ‌های آلی نشان دادند.

این امر تا حدی به دلیل وجود فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در S2 است که به دلیل ساختار متراکم خود، جذب پذیری مولکول ها را کاهش می دهد (۱۳۴).

کاهش ضخامت پوشش در برخی موارد نیز می تواند یک چالش باشد. در غلظت های بالاتر نانوذرات رنگدانه TiO_2 (مانند ۳ و ۵ گرم در لیتر پتاسیم تیتانیل اگزالات) ضخامت کلی پوشش پس از ۶۰ دقیقه ممکن است کاهش یابد (از ۳۵ به ۲۹ میکرومتر). این پدیده به این دلیل رخ می دهد که لایه بیرونی فشرده تر، شدت و فراوانی ریز تخلیه ها را محدود می کند و در نتیجه، میزان آلومینیوم مذاب آزاد شده و رشد لایه بیرونی کمتر می شود. ناپایداری الکترولیت در غلظت های بسیار بالای نانوذرات رنگدانه نیز گزارش شده است. برای مثال، الکترولیت حاوی ۵ گرم در لیتر پتاسیم تیتانیل اگزالات ناپایدار بود و رسوبات خاکستری در ته ظرف در طول فرآیند پوشش دهی ظاهر می شد. این نشان دهنده لزوم بهینه سازی غلظت نانوذرات رنگدانه برای جلوگیری از مشکلات تولیدی است (۱۳۶).

تأثیر بر هدایت الکتریکی یک نکته مهم، به ویژه در مورد نیتريد شدن نانوذرات رنگدانه TiO_2 ، است. ورود نیتروژن به شبکه نانوذرات رنگدانه TiO_2 می تواند آن را از یک ماده عایق به یک نیمه رسانا با هدایت الکتریکی بالاتر تبدیل کند. این افزایش هدایت، واکنش پذیری (انتقال الکترون و تبادل بار) را در سطح پوشش افزایش داده و منجر به افزایش نرخ خوردگی نسبت به نانوذرات رنگدانه TiO_2 خالص می شود. به همین دلیل، پوشش دوگانه $\text{Ti/TiO}_2\text{-N}$ مقاومت خوردگی بینابینی بین Ti/TiO_2 و Ti/TiN از خود نشان داد (۱۳۵). در نهایت، دشواری در شناسایی دقیق فازها با روش هایی مانند XRD می تواند یک محدودیت تحلیلی باشد. در برخی موارد، مانند Fe_2O_3 ، به دلیل ذوب شدن در دماهای بالای فرآیند PEO و کاهش تبلور، شناسایی دقیق ترکیبات آهن با استفاده از XRD دشوار است (۸۵). همچنین، افزایش ریز منافذ سطحی در غلظت های پایین رنگدانه ها، به جای کاهش، ممکن است مشاهده شود. به عنوان مثال، همانطور که در شکل ۲۳ نیز مشخص است، در پوشش های P1 (۱ گرم در لیتر پتاسیم تیتانیل اگزالات)، اندازه منافذ سطحی افزایش یافت. این شکل، مورفولوژی سطح پوشش PEO نمونه P1 را به نمایش می گذارد که با استفاده از الکترولیتی حاوی ۱ گرم بر لیتر پتاسیم تیتانیل اگزالات تهیه شده است. این پوشش دارای مورفولوژی معمول پن کیک به همراه گره های ریز چسبیده به آن ها است. اما نکته قابل توجه در این شکل، افزایش اندازه ریز منافذ سطحی در مقایسه با نمونه ای است که بدون پتاسیم تیتانیل اگزالات پوشش داده شده است. این افزایش تخلخل، با وجود گنجاندن ۱/۳ درصد اتمی تیتانیوم در پوشش P1، نشان دهنده 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 شده است (۱۳۶).



شکل ۲۳: تصاویر مورفولوژی سطحی از پوشش‌های PEO تهیه شده در غلظت‌های مختلف پتاسیم تیتانیل اگزالات: (الف) P0؛ (ب) P1؛ (ج) P3؛ (د) P5(136).

Figure 23: Surface morphology images of PEO coatings prepared at different PTO concentrations: (a) P0; (b) P1; (c) P3; (d) P5 (136).

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.

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 به عنوان افزودنی در فرآیندهای مختلف پوشش‌دهی مانند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما، به یکی از راهکارهای مؤثر در جلوگیری از خوردگی تبدیل شده است. پژوهش‌های اخیر نشان داده‌اند که نانوذرات رنگدانه مانند MoS_2 ، Fe_2O_3 ، ZnO ، TiO_2 ، V_2O_5 می‌توانند به طور 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 به طور چشمگیری بهبود می‌دهند. در این بخش، مطابق با جدول ۳، نتایج پژوهش‌های اخیر که تأثیر این رنگدانه‌ها در بهبود عملکرد ضد خوردگی را بررسی کرده‌اند، مورد تحلیل و مقایسه قرار می‌گیرد تا سازوکارهای مختلف و مزایا و معایب استفاده از آن‌ها روشن شود.

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

Reference	Corrosion results	Disadvantages	Benefits	Coating method	Substrate	Pigment nanoparticles
(۱۳۴)	polarization resistance and reducing corrosion current density	The need for the right concentration of V_2O_5	Improved corrosion resistance and electrochemical stability	PEO	Aluminum alloy ۷۰۷۵	V_2O_5
(۱۳۵)	Higher corrosion resistance in Ti / TiO_2	Porous coating and some problems in using nitriding gas	Increased hardness and wear resistance	and PEO gas nitriding	Titanium	TiO_2
(۸۵)	and porosity increased $Al_2O_3 - \alpha$	Need to adjust $Fe(NO_3)_3$ concentration	Improved anti-corrosion performance	PEO	Aluminum alloy ۶۰۶۱	Fe_2O_3
(۱۳۶)	polarization resistance and reducing corrosion current density	High concentration porosity reduction	Increased hardness and corrosion resistance	PEO	Aluminum alloy ۷۰۷۵	TiO_2
(۷۰)	Increased resistance to corrosion and wear	The need for optimal concentration ZnO	Reduces porosity and increases corrosion resistance	PEO	Magnesium alloy	ZnO
(۱۳۷)	polarization resistance	Need for precise control MoS_2 of concentration	Increased resistance to corrosion and wear	PEO	Aluminum alloy ۱۰۵۰	MoS_2

در تحقیقاتی که بر روی استفاده از نانوذرات رنگدانه V_2O_5 در فرآیند PEO بر روی آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ انجام شده، نتایج نشان داده‌اند که این نانوذرات رنگدانه به‌طور مؤثری باعث افزایش مقاومت خوردگی و پایداری الکتروشیمیایی می‌شود. نتایج آزمایش‌ها در این تحقیق، به‌ویژه افزایش مقاومت پلاریزاسیون و کاهش چگالی جریان خوردگی را نشان دادند. این بهبود عملکرد ضد خوردگی به دلیل پر کردن منافذ سطحی و افزایش فازهای مقاوم ($\alpha-Al_2O_3$) در پوشش بود که به‌طور مستقیم منجر به کاهش نفوذ یون‌های خورنده و افزایش مقاومت به خوردگی شد. همچنین، V_2O_5 به‌عنوان یک نانوذره رنگدانه معدنی، با تشکیل فاز $\alpha-Al_2O_3$ باعث افزایش سختی و مقاومت به خوردگی در محیط‌های خورنده می‌شود. این نتایج با پژوهش سیکدار^۱ و همکاران^(۱۳۴) و رهبری فرد^۲ و همکاران^(۷۰) هم‌راستا است که بر اهمیت نانوذرات رنگدانه V_2O_5 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_2 در فرآیند PEO پرداخته است، نشان داد که نانوذرات رنگدانه TiO_2 نه تنها مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشد بلکه سختی و کاهش ضریب اصطکاک را نیز افزایش

می‌دهد. نانوذرات رنگدانه TiO_2 با تسهیل تشکیل فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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_2 نشان دادند، که این امر به دلیل افزایش مقاومت به خوردگی و مقاومت در برابر تخریب الکتروشیمیایی است. این نتایج نیز با پژوهش گامبا^۱ و همکاران (۸۵) هم‌راستا است که نشان می‌دهد نانوذرات رنگدانه TiO_2 می‌تواند به‌عنوان یک نانوذره رنگدانه معدنی با خواص ضد خوردگی عالی عمل کند.

پژوهش دیگری که به بررسی استفاده از نانوذرات رنگدانه Fe_2O_3 در پوشش‌های PEO پرداخته است، نشان داد که افزودن نانوذرات رنگدانه Fe_2O_3 به الکترولیت، تخلخل پوشش‌ها را کاهش داده و باعث بهبود ساختار پوشش‌ها می‌شود. این بهبود ساختاری منجر به افزایش فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و کاهش واکنش‌های خوردگی در سطح آلیاژ می‌شود. نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که پوشش‌های حاوی نانوذرات رنگدانه Fe_2O_3 به‌طور قابل توجهی دارای مقاومت به خوردگی بالاتری هستند (۸۵). این یافته‌ها با مطالعات رهبری فرد و همکاران (۷۰) که به اثر مثبت نانوذرات رنگدانه Fe_2O_3 در پوشش‌های مقاوم به خوردگی اشاره دارند، هم‌راستا است.

در تحقیق دیگری که به ترکیب نانوذرات رنگدانه TiO_2 در فرآیند PEO پرداخته است، مشاهده شد که TiO_2 باعث کاهش تخلخل و افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. همچنین، نانوذرات رنگدانه TiO_2 با تسهیل تشکیل فازهای $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ باعث بهبود مقاومت به خوردگی در محیط‌های خورنده می‌شوند. آزمایش‌های الکتروشیمیایی و EIS نشان دادند که پوشش‌های حاوی نانوذرات رنگدانه TiO_2 عملکرد بهتری در مقایسه با نمونه‌های بدون نانوذرات رنگدانه TiO_2 دارند، که این به دلیل افزایش ضخامت پوشش و فشردگی بیشتر است. این نتایج به‌طور مستقیم با پژوهش سیکدار و همکاران (۱۳۴) و رهبری فرد و همکاران (۷۰) هم‌راستا است که تأثیر نانوذرات رنگدانه TiO_2 در کاهش تخلخل و بهبود مقاومت به خوردگی را تایید می‌کنند.

همان‌طور که در بررسی تأثیر نانوذرات رنگدانه اکسیدی مختلف مانند V_2O_5 ، TiO_2 و Fe_2O_3 مشاهده شد، افزودن این نانوذرات رنگدانه به الکترولیت PEO به‌طور قابل توجهی منجر به بهبود خواص پوشش‌ها می‌گردد. در همین راستا، پژوهش‌های انجام‌شده توسط ما نویسندگان در گذشته نیز بر اهمیت استفاده از نانوذرات رنگدانه اکسید روی (ZnO) در پوشش‌های PEO تأکید دارد (۷۰). یافته‌های ما حاکی از آن است که ZnO ، به عنوان یک نانوذره رنگدانه معدنی با خواص ضد میکروبی، به‌طور مؤثری مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشد. این بررسی‌ها نشان داد که افزودن نانوذرات رنگدانه 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 ما نویسندگان و تحقیقات پیشین، می‌توان

نتیجه گرفت که استفاده از نانوذرات اکسیدی مختلف مانند نانوذرات رنگدانه ZnO و Fe_2O_3 ، TiO_2 ، V_2O_5 یک راهکار مؤثر برای دستیابی به پوشش‌هایی با ویژگی‌های عملکردی بالاتر است.

۱۵- چالش‌ها و محدودیت‌های استفاده از نانوذرات رنگدانه در پوشش‌های PEO

فرآیند 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 فرآیند PEO می‌تواند مشکل‌ساز باشد. وارد کردن رنگدانه‌ها قادر است هدایت الکتریکی الکترولیت را تغییر داده و بر رفتار تخلیه پلاسما در طول فرآیند PEO تأثیر بگذارد، که این امر منجر به ضخامت و خواص ناهمگون پوشش می‌شود، زیرا رنگدانه‌ها ممکن است در سازوکارهای تخلیه پلاسما 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 فرآیند 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 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 فرآیند 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 فرآیند 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

نشان داده شده است که نانوذرات رنگدانه می‌توانند مقاومت به خوردگی پوشش‌های PEO بر روی آلیاژهای آلومینیوم را به طور قابل توجهی افزایش دهند. وارد کردن نانوذرات رنگدانه مانند دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) و نانوذرات رنگدانه اکسید روی (ZnO)، خواص بازدارندگی لایه اکسیدی تشکیل شده در طول فرآیند 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 نانوذرات رنگدانه می‌تواند منجر به کاهش قابل توجهی در نرخ خوردگی، به ویژه 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 کرده و فرآیندهای 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 فرمولاسیون 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 فرآیندهای 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 فرآیند 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 شده‌است. به عنوان مثال، وارد کردن نانوذرات به زمینه پوشش PEO برای بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی بررسی شده‌است. 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).

صنایع هوافضا و خودروسازی از ذی‌نفعان مهم پیشرفت‌ها در پوشش‌های PEO حاوی نانوذرات رنگدانه هستند. آلیاژهای آلومینیوم به دلیل وزن سبک و استحکام بالا به طور گسترده در این بخش‌ها استفاده می‌شوند. با این حال، حساسیت آن‌ها به خوردگی، کاربردهای آن‌ها را در محیط‌های سخت محدود می‌کند. وارد کردن نانوذرات رنگدانه به پوشش‌های PEO می‌تواند طول عمر و قابلیت اطمینان قطعات در معرض شرایط خورنده، 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 آلومینیوم 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 فرآیند و ارتقاء چشمگیر خواص عملکردی و زیبایی‌شناختی پوشش‌های پوشش‌دهنده حاصل است. نانوذراتی نظیر TiO_2 ، Fe_2O_3 ، ZnO ، V_2O_5 ، MoS_2 و ZrO_2 و 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 احتمال تشکیل ریزترک‌ها در پوشش، ناپایداری رنگ یا تغییرات شیمیایی نانوذرات در دماهای بالای فرآیند 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 فرآیند 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 فرآیند PEO متمرکز است. با پیشرفت در طراحی مواد پیشرفته و فرآیندهای سنتز پایدارتر، می‌توان به پوشش‌های چندمنظوره با عملکرد بالا دست یافت که نه تنها نیازهای زیبایی‌شناختی را برآورده می‌سازند، بلکه خواص حفاظتی و مکانیکی 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 منافع توسط نویسندگان گزارش نشده‌است.

۱۸- مراجع

1. Yerokhin A, Nie X, Leyland A, Matthews A, Dowey S. 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)
2. 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>
3. 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>
4. 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>
5. 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>
6. 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>
7. 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>
8. 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>
9. Lv G, Gu W, Chen H, Feng W, Khosa 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>
10. 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>
11. 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>
12. 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>
13. Tang M, Li W, Liu H, Zhu L. Preparation Al₂O₃/ZrO₂ composite coating in an alkaline phosphate electrolyte containing K₂ZrF₆ on aluminum alloy by microarc oxidation. *Appl Surf Sci.* 2012;258(15):5869-75. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.119>
14. 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>
15. Li Z, Di S. Microstructure and properties of MAO composite coatings containing nanorutile TiO₂ particles. *Surf Rev Lett.* 2017;24(03):1750115. <https://doi.org/10.1142/S0218625X17501157>
16. Kaseem M, Ko YG. Electrochemical response of Al₂O₃-MoO₃-TiO₂ 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 Al₂O₃/TiO₂ 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 TiO₂ 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. Arunnellaippan T, Ashfaq M, Krishna LR, Rameshbabu N. Fabrication of corrosion-resistant Al₂O₃-CeO₂ 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 CeO₂ Nanopowder Pigment, *J ReKayasa Kim Lingkung.* 2023;18(1):29-36. <https://doi.org/10.23955/rkl.v18i1.27647>
22. Arunnellaippan 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 ZrO₂ 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 Al₂O₃ 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 α -Al₂O₃ 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, Wanhil R. Aluminium alloys for aerospace applications. *Aerosp Mater Mater Technol.* 2017;29-52. 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 Na₂WO₄ on Growth Process and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coatings on 2A12 Aluminum Alloys in CH₃COONa 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 Na₂SiO₃ 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 K₂TiF₆ 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](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 TiO₂ 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 TiO₂ 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, Aliofkhaizraei 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 Al₂O₃ 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 ZrO₂ 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. CeO₂ and CeO₂: 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 Fe₂O₃/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 Cr₂O₃ 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 TiO₂ 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, Duszczyk 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 ZrO₂. *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 Al₂O₃ 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 CeO₂-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 Al₂O₃ 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 SiO₂ 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, Hakimzadeh 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. Hakimzadeh A, Raeissi K, Golozar MA, Lu X, Blawert C, Zheludkevich ML. Influence of cathodic duty cycle on the properties of tungsten containing Al₂O₃/TiO₂ PEO nano-composite 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 VxOy-Al₂O₃ 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 ZrO₂-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, Aliofkhazraei 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, Duszczek J. An electron microscopical study on the growth of TiO₂-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 TiO₂ 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, Glushankova 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 -Al₂O₃ particles. *Surf Coat Technol.* 2015;269:64-73. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.019>
126. Mashataly DV, Imshinetskiy IM, Nadaraia KV, Gnedenkov AS, Suchkov SN, Opra DP, et al. Effect of TiO₂ 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 TiO₂ 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 ZrO₂ 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, Baniselman MJ, Ko YG. Advantage of an in-situ reactive incorporation over direct particles incorporation of V₂O₅ 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 TiO₂/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, Hakimizad A, Santamaria M. Incorporation mechanism of colloidal TiO₂ 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 Al₂O₃/MoS₂ 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. *Coatings.* 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 Ni²⁺ 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, Ormellesse 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>