

مطالعه ارتباط بین مقاومت به خوردگی با میزان زبری و قابلیت ترشوندگی سطح پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیم خالص به کمک طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی

مریم مولایی^۱، آرش فتاح‌الحسینی^{۲*}

^۱دکتری، ^۲استاد، گروه آموزشی مواد، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران
* نویسنده مسئول: arash.fattah@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۳۰

چکیده

هدف از انجام پژوهش حاضر، بررسی اثر ۷ متغیر فرایند پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) شامل غلظت نمک‌های استات کلسیم و هیدروکسید پتاسیم الکترولیت، فرکانس، چگالی جریان، چرخه کاری، مدت زمان پوشش‌دهی و فاصله بین آند و کاتد بر مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها و یافتن ارتباط بین مقاومت به خوردگی با میزان زبری و قابلیت ترشوندگی سطح پوشش‌ها روی تیتانیم خالص با استفاده از روش طراحی آزمایش‌های تاگوچی است. به این منظور، میزان زبری سطح پوشش‌ها به کمک یک پروفیل‌سنج سطحی و قابلیت ترشوندگی آن‌ها با سنجش زاویه تماس سطح آن‌ها با قطره آب ارزیابی شد. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها نیز با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پس از ۷۲ ساعت تماس نمونه‌ها با محلول فیزیولوژیکی رینگر بررسی شد. ساختار سطح و ترکیب شیمیایی پوشش بهینه به ترتیب توسط یک میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی رامان مطالعه شد. نتایج نشان داد که چرخه کاری و فرکانس به ترتیب موثرترین و کم‌اهمیت‌ترین متغیرها بر مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها بودند. هم‌چنین، شرایط بهینه جهت تشکیل پوششی با کم‌ترین مقدار چگالی جریان خوردگی (۰/۰۰۱۸ میکروآمپر بر سانتی‌مترمربع) شامل غلظت نمک‌های استات کلسیم و هیدروکسید پتاسیم الکترولیت به ترتیب ۷/۵ و ۳ گرم بر لیتر، فرکانس ۲۰۰۰ هرتز، چگالی جریان ۵ آمپر بر دسی‌مترمربع، چرخه کاری ۵۰ درصد، مدت زمان پوشش‌دهی ۱۵ دقیقه و فاصله بین آند و کاتد ۳ سانتی‌متر بود. به‌طور کلی، مقاومت به خوردگی پوشش‌ها با افزایش میزان زبری و قابلیت ترشوندگی سطح آن‌ها کاهش یافت.

کلیدواژه: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، خوردگی، تیتانیم، طراحی آزمایش‌ها، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

Studying the Correlation Between Corrosion Resistance with Surface Roughness and Wettability of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Pure Titanium Using design of Experiments by Taguchi Method

M. Molaei¹, A. Fattah-alhosseini^{2*}

¹Ph.D, ²Professor, Department of Materials Engineering, Bu-ali Sina University, Hamedan, Iran

* Corresponding Author: arash.fattah@gmail.com

Submission: 2022 , 12 , 1 Acceptance: 2023 , 02 , 19

Abstract

The aim of this research is to investigate the effect of 7 variables of the plasma electrolytic oxidation (PEO) coating process, including the concentration of calcium acetate and potassium hydroxide salts of the electrolyte, frequency, current density, duty cycle, treatment time, and the distance between the anode and cathode on the corrosion current density of the coatings and studying the correlation between the corrosion resistance with the surface roughness and wettability of the coatings on pure titanium using the Taguchi design of experiments method. The surface roughness of the coatings was evaluated with the help of a surface profilometer and their wettability was assessed by measuring the contact angle of their surface with a drop of water. The corrosion resistance of the coatings was investigated using the potentiodynamic polarization test after 72 hours exposure of the samples to Ringer's physiological solution. The surface structure and chemical composition of the optimal coating were studied by a scanning electron microscope and X-ray diffractometer, respectively. The results showed that duty cycle and frequency were the most effective and the least important variables on the corrosion current density of coatings, respectively. Also, the optimal conditions for forming a coating with the lowest corrosion current density ($0.0018 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), included the concentration of 7.5 and 3 g/l of calcium acetate and potassium hydroxide salts in the electrolyte, respectively, frequency of 2000 Hz, current density of $5 \text{ A}/\text{dm}^2$, duty cycle of 50%, treatment time of 15 minutes, and the distance between anode and cathode of 3 cm. In general, the corrosion resistance of the coatings decreased with the increase in their surface roughness and wettability.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation, corrosion, titanium, design of experiments, potentiodynamic polarization.

۱- مقدمه

تیتانیم و آلیاژهای آن به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فردی هم چون نسبت استحکام به وزن بالا، چگالی بسیار پایین، پایداری شیمیایی مناسب، استحکام خستگی و چقرمگی بالا، مقاومت بالا در برابر خوردگی و زیست سازگاری بالا، به طور گسترده‌ای در ساخت کاشتنی‌های ارتوپدی و دندان‌ی استفاده می‌شوند [۱-۳]. تیتانیم فلزی واکنش‌پذیر است و در هنگام قرارگیری در معرض هوا و یا رطوبت، یک لایه اکسیدی با ضخامتی در حدود ۲ تا ۵ نانومتر و چسبندگی عالی روی سطح آن تشکیل می‌شود. این لایه که عمدتاً از TiO_2 تشکیل شده است، به دلیل پایداری شیمیایی بالا علاوه بر حفاظت از تیتانیم در برابر خوردگی، میزان زیست سازگاری آن را نیز افزایش می‌دهد. با این حال، تخریب و یا آسیب لایه اکسید سطحی تیتانیم در اثر پدیده‌های مخرب خوردگی و سایش به دلیل ضخامت پایین آن، یک مشکل جدی و خطرآفرین در استفاده‌های بالینی از تیتانیم و آلیاژهای آن است. وقوع خوردگی و سایش در کاشتنی‌های تیتانیومی می‌تواند منجر به رهایش یون‌هایی هم چون Ti^{4+} و انتشار آن‌ها به دیگر نقاط بدن و در نتیجه بروز التهاب، حساسیت و مسمومیت در بیماران شود. این مسئله در رابطه با استفاده از آلیاژهایی هم چون Ti-6Al-4V که حاوی عناصر سمی و مضر Al و V هستند، مشکل‌آفرین تر نیز خواهد بود. علاوه بر این، خوردگی می‌تواند منجر به کاهش عمر خستگی عضو کاشتنی و در نتیجه شکست آن شود [۴-۹].

بنابراین، لازم است تا با اصلاح ساختار و ترکیب شیمیایی سطح کاشتنی‌های تیتانیومی به کمک روش‌های پوشش‌دهی مختلف همانند پاشش پلاسما، رسوب فیزیکی بخار، رسوب شیمیایی بخار، سل - ژل^۴ و یا اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما^۵ (PEO)، مقاومت آن‌ها را در برابر خوردگی افزایش داد

[۷-۹]. در این بین، فرایند پوشش‌دهی PEO، روشی کارآمد، سازگار با محیط‌زیست، سریع و مقرون به صرفه جهت اصلاح سطح و در نتیجه بهبود خواص الکتروشیمیایی، مکانیکی، تریبولوژیکی و بیولوژیکی تیتانیم و آلیاژهای آن از طریق تشکیل پوشش‌های اکسیدی سرامیکی دارای یک لایه خارجی متخلخل و زبر و یک لایه داخلی متراکم با چسبندگی عالی به سطح زیرلایه است [۱۰-۱۲]. فرایند پوشش‌دهی PEO شامل اکسیداسیون الکتروشیمیایی آندی-پلاسمایی یک سطح فلزی (آند) غوطه‌ور درون یک الکترولیت قلیایی از طریق اعمال پتانسیل الکتریکی بین آند و یک کاتد خنثی است. در فرایند پوشش‌دهی PEO، ظهور ریزتخلیه‌های پلاسما با طول عمر در حدود 10^{-5} تا 10^{-4} ثانیه در نزدیکی سطح آند در ولتاژهای اعمالی بالاتر از ولتاژ شکست دی‌الکتریک لایه اکسیدی، عامل اصلی تشکیل پوشش‌ها می‌باشد [۱۳].

در فرایند پوشش‌دهی PEO، عوامل ورودی داخلی و خارجی متعددی هم چون ترکیب شیمیایی زیرلایه و الکترولیت، pH و هدایت الکتریکی الکترولیت، فرکانس، ولتاژ، نوع و چگالی جریان، چرخه کاری، مدت زمان پوشش‌دهی و فاصله بین آند و کاتد در تعیین ویژگی‌های ساختاری، ترکیب شیمیایی و خواص پوشش‌ها نقش دارند [۱۴، ۱۵]. از این رو، لازم است تا با بهینه‌سازی سطح هریک از متغیرهای موثر در فرایند، ویژگی‌ها و عملکرد پوشش‌ها را براساس نوع کاربرد آن‌ها کنترل و بهینه نمود. به این منظور، استفاده از روش طراحی آزمایش‌های^۷ تاگوچی^۸، راهکاری ساده، کارآمد و مبتنی بر یک رویکرد آماری و کنترل‌شده جهت تعیین سطوح بهینه متغیرها در فرایند پوشش‌دهی PEO است که با طراحی هدفمند دنباله‌ای از آزمایش‌ها و تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها علاوه بر صرفه‌جویی

1 - Plasma spraying

2 - Physical Vapor Deposition (PVD)

3 - Chemical Vapor Deposition (CVD)

3 - Sol-gel

5 - Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)

6 - Microdischarges

7 - Design of Experiments (DOE)

8 - Taguchi

در هزینه و زمان انجام آزمایش‌ها، میزان خطا در انجام آزمایش‌ها را نیز کاهش می‌دهد [۱۸-۱۶]. در طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی، با نادیده گرفتن تغییرات ناشی از عوامل غیرقابل کنترل و با طراحی خاصی از آرایه‌های متعامدمی توان سطح همه متغیرهای ورودی (عوامل قابل کنترل) موثر در یک فرایند را بهینه نمود. منظور از متعامد، ارزیابی مستقل هر متغیر از دیگر متغیرها است؛ به طوری که اثر هر متغیر تحت تاثیر متغیرهای دیگر و در تداخل با آن‌ها قرار نمی‌گیرد. در روش تاگوچی، تجزیه و تحلیل داده‌ها به دو طریق امکان‌پذیر است. در روش اول، با محاسبه میانگین داده‌های آزمایشگاهی حاصل از تنها یک بار انجام آزمایش‌ها، سطح بهینه هر متغیر و همچنین، ترکیب سطوح بهینه متغیرها با استفاده از جدول‌ها و نمودارهای پاسخ تعیین می‌شود. در روش دوم که تاگوچی استفاده از آن را در صورت تکرار چندباره آزمایش‌ها پیشنهاد می‌دهد، با استفاده از نسبت سیگنال به نویز^۱ انحراف‌های ممکن بین داده‌های آزمایشگاهی مشاهده شده و مقدار مطلوب آن‌ها به کمک یک تابع ضرر^۳ مدل‌سازی می‌شود. نسبت سیگنال به نویز بیان‌گر نسبت میانگین داده‌ها (مقدار مطلوب) به میزان انحراف استاندارد^۴ از میانگین (مقدار نامطلوب) است [۱۹-۲۲].

رفتار الکتروشیمیایی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های PEO به عواملی هم‌چون ترکیب شیمیایی، عیوب ساختاری، میزان زبری و قابلیت ترشوندگی سطح، ضخامت و تراکم آن‌ها بستگی دارد. این عوامل، متاثر از ویژگی‌های تخلیه‌های الکتریکی ایجاد شده طی فرایند و آن‌ها نیز وابسته به متغیرهای فرایند است [۲۵-۲۳]. بنابراین، با توجه به اهمیت نقش بهینه‌سازی سطح متغیرهای فرایند پوشش‌دهی PEO در تشکیل پوشش‌هایی با حداکثر مقاومت به خوردگی، هدف از پژوهش حاضر، ضمن بررسی اثر ۷ متغیر فرایند شامل غلظت نمک‌های استات کلسیم و هیدروکسید پتاسیم الکترولیت، فرکانس، چگالی جریان، چرخه کاری، مدت زمان پوشش‌دهی و فاصله

بین آند و کاتد بر پاسخ خروجی مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها، یافتن ارتباط بین چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها با میزان زبری و قابلیت ترشوندگی سطح آن‌ها با یکدیگر است. به این ترتیب، ابتدا سطح متغیرها جهت تشکیل پوششی با کم‌ترین مقدار چگالی جریان خوردگی در تماس با محلول رینگر به کمک طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی بهینه‌سازی شد. سپس، میزان زبری و زاویه تماس سطح پوشش‌ها اندازه‌گیری و ارتباط آن‌ها با مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها بررسی شد.

۲ - مواد و روش تحقیق

در پژوهش حاضر، از قطعات تیتانیوم خالص (گرید ۲) مربع شکل با ابعاد ۲۰ در ۲۰ میلی‌متر مربع و ضخامت ۱ میلی‌متر به عنوان زیرلایه در فرایند پوشش‌دهی PEO استفاده شد. قبل از شروع فرایند پوشش‌دهی، ابتدا سطح، لبه‌ها و گوشه‌های هر قطعه تیتانیوم با کاغذهای سنباده کاربید سیلیسیم با شماره‌های ۳۲۰ تا ۱۰۰۰ پرداخت شد. سپس، قطعه پرداخت شده با آب مقطر شست‌وشو داده و در نهایت با جریان هوای سرد خشک شد. فرایند پوشش‌دهی PEO به وسیله منبع تغذیه (IPS) PM700/7 PRC تحت اعمال جریان مستقیم پالسی ثابت و درون محفظه‌ای از جنس فولاد زنگ‌نزن حاوی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر الکترولیت شامل نمک‌های استات کلسیم و هیدروکسید پتاسیم انجام شد. از نمونه زیرلایه تیتانیوم خالص و دیواره محفظه فولادی نیز به ترتیب به عنوان آند و کاتد (قطب‌های مثبت و منفی منبع تغذیه) استفاده شد. طی فرایند، جهت همگن‌سازی اجزای موجود در الکترولیت از یک هم‌زن مغناطیسی و به منظور حفظ دمای آن در محدوده ۳۰ تا ۳۵ درجه سلسیوس از آب‌گرد خنک‌کننده تعبیه شده در اطراف محفظه کمک گرفته شد.

به منظور بهینه‌سازی سطح ۷ متغیر ورودی فرایند پوشش‌دهی PEO شامل غلظت نمک‌های استات کلسیم و هیدروکسید پتاسیم الکترولیت، فرکانس، چگالی جریان، چرخه کاری،

1 - Orthogonal arrays

2 - Signal to Noise ratio (S/N)

3 - Loss function

4 - Standard deviation

یک سرنگ استریل روی سطح نمونه انداخته شد. سپس، با گذشت مدت زمان ۶۰ ثانیه از افتادن قطره روی سطح نمونه، تصویر قطره توسط رایانه متصل به زاویه‌سنج ثبت شد. پس از آن، زاویه تماس بین قطره و سطح نمونه به کمک تصاویر ثبت‌شده و با استفاده از نرم‌افزار IC Measure (نسخه ۲۰۰۶، ۲۰۰۶) اندازه‌گیری شد.

رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های PEO به کمک یک دستگاه پتانسیواستات^۱ (Autolab μ ، III/FRA2، ساخت کشور هلند) و به وسیله آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه پس از ۷۲ ساعت تماس نمونه‌ها با محلول فیزیولوژیکی رینگر ارزیابی شد. به این منظور، از سل‌های سه‌الکترودی شامل الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره اشباع‌شده با محلول کلرید پتاسیم ۳ مولار، الکتروود کمکی پلاتین میله‌ای و نمونه مورد آزمایش با سطح تماس ۰/۹۵ سانتی‌متر مربع به‌عنوان الکتروود کار استفاده شد. مقدار چگالی جریان خوردگی نمونه‌ها نیز به روش برون‌یابی تافل^۲ به دست آمد.

مدت زمان پوشش‌دهی و فاصله بین آند و کاتد، از روش طراحی آزمایش‌های تاگوچی و نرم‌افزار آماری Minitab (نسخه ۱۹، ۲۰۲۰، ۱) کمک گرفته شد. سطوح انتخابی هر متغیر و برنامه ۱۸ آزمایش طراحی‌شده آرایه متعامد انتخابی (۲^{۱۳}) L_{۱۸} به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ گزارش شده است. ساختار سطح پوشش PEO بهینه به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (JEOL، JSM-840، ساخت کشور ژاپن) و ترکیب شیمیایی آن به وسیله طیف‌سنجی رامان (Teksan، TakRam N1-541، ساخت کشور ایران) بررسی شد. میانگین زبری متوسط سطح پوشش‌های PEO توسط پروفیل‌سنج سطحی (PCE، RT2200، ساخت کشور آلمان) محاسبه شد. قابلیت ترشوندگی سطح پوشش‌های PEO با استفاده از آب مقطر و به روش افتادن قطره روی سطح نمونه و سپس اندازه‌گیری زاویه تماس بین قطره و سطح نمونه ارزیابی شد. به این منظور، در هر آزمایش یک قطره با حجم ۲ میکرولیتر از آب مقطر به دقت و به آرامی از فاصله ۲ سانتی‌متر با سوزن

جدول ۱ - متغیرهای فرایند پوشش‌دهی PEO همراه با مقادیر متناظر انتخابی برای سطوح مختلف آن‌ها

متغیر	سطح انتخابی		
	۱	۲	۳
غلظت نمک استات کلسیم الکتروولیت (گرم بر لیتر)	۵	۷/۵	۱۰
غلظت نمک هیدروکسید پتاسیم الکتروولیت (گرم بر لیتر)	۱	۲	۳
فرکانس (هرتز)	۱۰۰۰	۲۰۰۰	-
چگالی جریان (آمپر بر دسی‌متر مربع)	۵	۸	۱۰
چرخه کاری (درصد)	۱۰	۳۰	۵۰
مدت زمان پوشش‌دهی (دقیقه)	۵	۱۰	۱۵
فاصله بین آند و کاتد (سانتی‌متر)	۳	۶	۹

1 - Potentiostat

2 - Tafel extrapolation

جدول ۲ - برنامه ۱۸ آزمایش طراحی شده آرایه متعامد $L_{18}(2^1 3^6)$

شماره آزمایش	غلظت نمک استات کلسیم الکترولیت (گرم بر لیتر)	غلظت نمک هیدروکسید پتاسیم الکترولیت (گرم بر لیتر)	فرکانس (هرتز)	چگالی جریان (آمپر بر دسی مترمربع)	چرخه کاری (درصد)	مدت زمان پوشش‌دهی (دقیقه)	فاصله بین آند و کاتد (سانتی‌متر)
۱	۵	۱	۱۰۰۰	۵	۱۰	۵	۳
۲	۷/۵	۲	۱۰۰۰	۸	۳۰	۵	۶
۳	۱۰	۳	۱۰۰۰	۱۰	۵۰	۵	۹
۴	۷/۵	۳	۱۰۰۰	۵	۱۰	۱۰	۶
۵	۱۰	۱	۱۰۰۰	۸	۳۰	۱۰	۹
۶	۵	۲	۱۰۰۰	۱۰	۵۰	۱۰	۳
۷	۱۰	۲	۱۰۰۰	۵	۳۰	۱۵	۳
۸	۵	۳	۱۰۰۰	۸	۵۰	۱۵	۶
۹	۷/۵	۱	۱۰۰۰	۱۰	۱۰	۱۵	۹
۱۰	۷/۵	۲	۲۰۰۰	۵	۵۰	۵	۹
۱۱	۱۰	۳	۲۰۰۰	۸	۱۰	۵	۳
۱۲	۵	۱	۲۰۰۰	۱۰	۳۰	۵	۶
۱۳	۵	۳	۲۰۰۰	۵	۳۰	۱۰	۹
۱۴	۷/۵	۱	۲۰۰۰	۸	۵۰	۱۰	۳
۱۵	۱۰	۲	۲۰۰۰	۱۰	۱۰	۱۰	۶
۱۶	۱۰	۱	۲۰۰۰	۵	۵۰	۱۵	۶
۱۷	۵	۲	۲۰۰۰	۸	۱۰	۱۵	۹
۱۸	۷/۵	۳	۲۰۰۰	۱۰	۳۰	۱۵	۳

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر متغیرهای فرایند پوشش‌دهی PEO بر مقاومت به خوردگی پوشش‌ها: نتایج آزمایش‌های آرایه متعامد

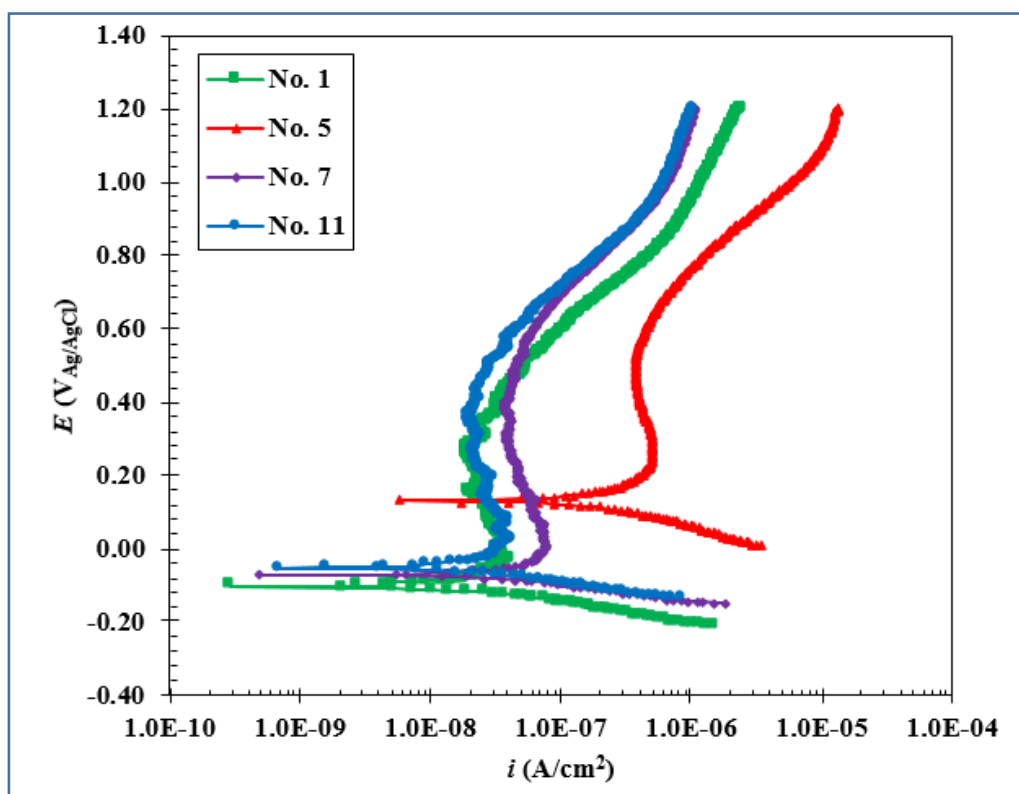
منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و مقدار چگالی جریان خوردگی مربوط به پوشش‌های PEO حاصل از آزمایش‌های طراحی شده آرایه متعامد $L_{18}(2^1 3^6)$ پس از ۷۲ ساعت تماس آن‌ها با محلول رینگر به ترتیب در شکل ۱ و جدول ۳ گزارش شده است. نتایج نشان داد که مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها در محدوده ۰/۰۰۲۶ تا ۰/۰۵۰۳ میکروآمپر بر

سانتی مترمربع بود. مطابق با شکل ۱، شاخه کاتدی منحنی همه نمونه‌ها تقریباً مشابه و نشان‌دهنده واکنش کاتدی تکاملی اکسیژن بود. در محدوده پتانسیل اعمالی در شاخه آندی منحنی‌ها، ۳ ناحیه مجزای (۱) فعال، (۲) روئین و (۳) روئین گذرا مشاهده شد. ابتدا در ناحیه فعال، چگالی جریان با اعمال پتانسیل آندی به سرعت افزایش یافت و سپس در طول منطقه روئین تقریباً ثابت باقی ماند. در ناحیه روئین، واکنش‌های الکتروشیمیایی انحلال به وسیله تشکیل و رشد یک لایه روئین روی سطح نمونه‌ها مهار می‌شود [۲۶]. پس از ناحیه روئین،

چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها انجامید. افزایش سطح غلظت نمک هیدروکسید پتاسیم الکترولیت از ۱ تا ۳ (۱ تا ۳ گرم بر لیتر) و فرکانس از ۱ تا ۲ (۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ هرتز) باعث کاهش مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها شد. در مقابل، با افزایش چگالی جریان اعمالی در فرایند از سطح ۱ تا ۳ (۵ تا ۱۰ آمپر بر دسی مترمربع) مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها افزایش یافت. با افزایش سطح چرخه کاری، مدت زمان پوشش‌دهی و فاصله بین آند و کاتد از ۱ تا ۲ (به ترتیب ۱۰ تا ۳۰ درصد، ۵ تا ۱۰ دقیقه و ۳ تا ۶ سانتی‌متر) و سپس ۲ تا ۳ (به ترتیب ۳۰ تا ۵۰ درصد، ۱۰ تا ۱۵ دقیقه و ۶ تا ۹ سانتی‌متر)، مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها به ترتیب افزایش و کاهش یافت. تغییرات مشاهده‌شده در مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها با تغییر سطح هریک از متغیرهای فرایند، به احتمال زیاد ناشی از تغییر اندازه و تعداد حفرات، ضخامت، میزان زبری، قابلیت ترشوندگی و یا ترکیب شیمیایی آن‌ها بوده است.

نمونه‌ها احتمالاً به دلیل شکست لایه رویین تشکیل‌شده روی سطح آن‌ها و یا واکنش‌های اکسیداسیون آب [۲۶]، وارد منطقه رویین گذرا شدند. در این منطقه، چگالی جریان با شیب جزئی افزایش یافت.

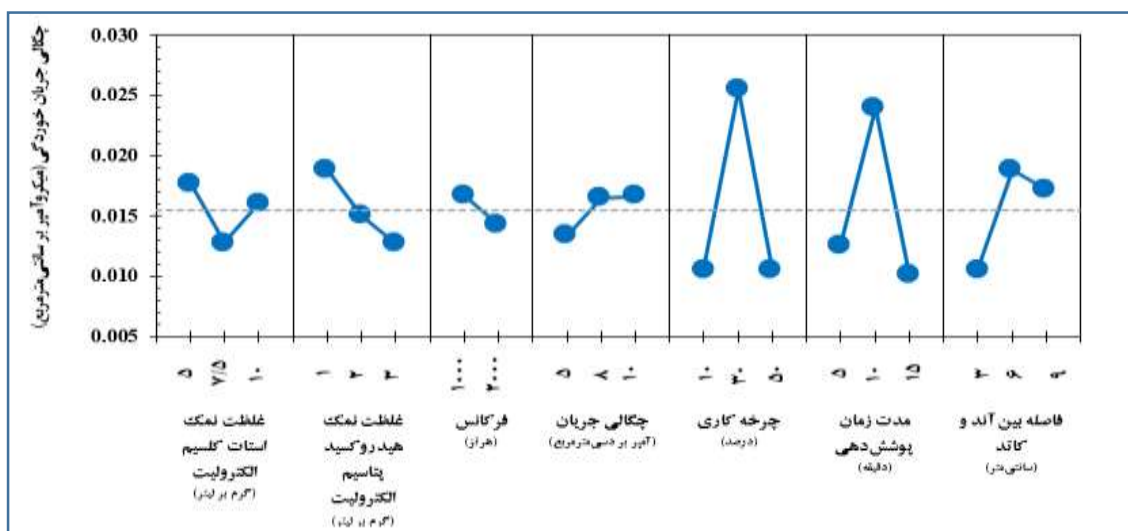
نمودارهای میزان تغییرات چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها با تغییر سطح هریک از متغیرهای فرایند پوشش‌دهی PEO در شکل ۲ و داده‌های حاصل از آزمایش‌های آرایه متعامد در جدول ۴ ارائه شده است. با توجه به نتایج، مشاهده شد که موثرترین و کم‌اهمیت‌ترین متغیرها بر مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها به ترتیب چرخه کاری و فرکانس اعمالی در فرایند بود. در حالی که افزایش غلظت نمک استات کلسیم الکترولیت از سطح ۱ تا ۲ (۵ تا ۷/۵ گرم بر لیتر) منجر به کاهش مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها شد، افزایش بیش‌تر آن از سطح ۲ تا ۳ (۷/۵ تا ۱۰ گرم بر لیتر) به افزایش مقدار



شکل ۱ - منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به تعدادی از پوشش‌های PEO حاصل از آزمایش‌های آرایه متعامد (۳۶) L₁₈ پس از ۲۲ ساعت تماس با محلول رینگر.

جدول ۳ - مقادیر چگالی جریان خوردگی ۱۸ پوشش PEO حاصل از آزمایش‌های آرایه متعامد (۳۶ ۲۱) L₁₈

شماره آزمایش	چگالی جریان خوردگی (میکروآمپر بر سانتی متر مربع)
۱	۰/۰۰۴۳
۲	۰/۰۱۹۶
۳	۰/۰۰۵۷
۴	۰/۰۲۴۱
۵	۰/۰۵۰۳
۶	۰/۰۲۴۴
۷	۰/۰۱۰۸
۸	۰/۰۰۷۲
۹	۰/۰۰۴۵
۱۰	۰/۰۰۷۷
۱۱	۰/۰۰۲۶
۱۲	۰/۰۳۵۶
۱۳	۰/۰۲۲۵
۱۴	۰/۰۰۶۹
۱۵	۰/۰۱۵۳
۱۶	۰/۰۱۱۵
۱۷	۰/۰۱۲۶
۱۸	۰/۰۱۴۲



شکل ۲ - میزان تغییرات چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها با تغییر سطح هریک از متغیرهای فرایند پوشش دهی PEO.

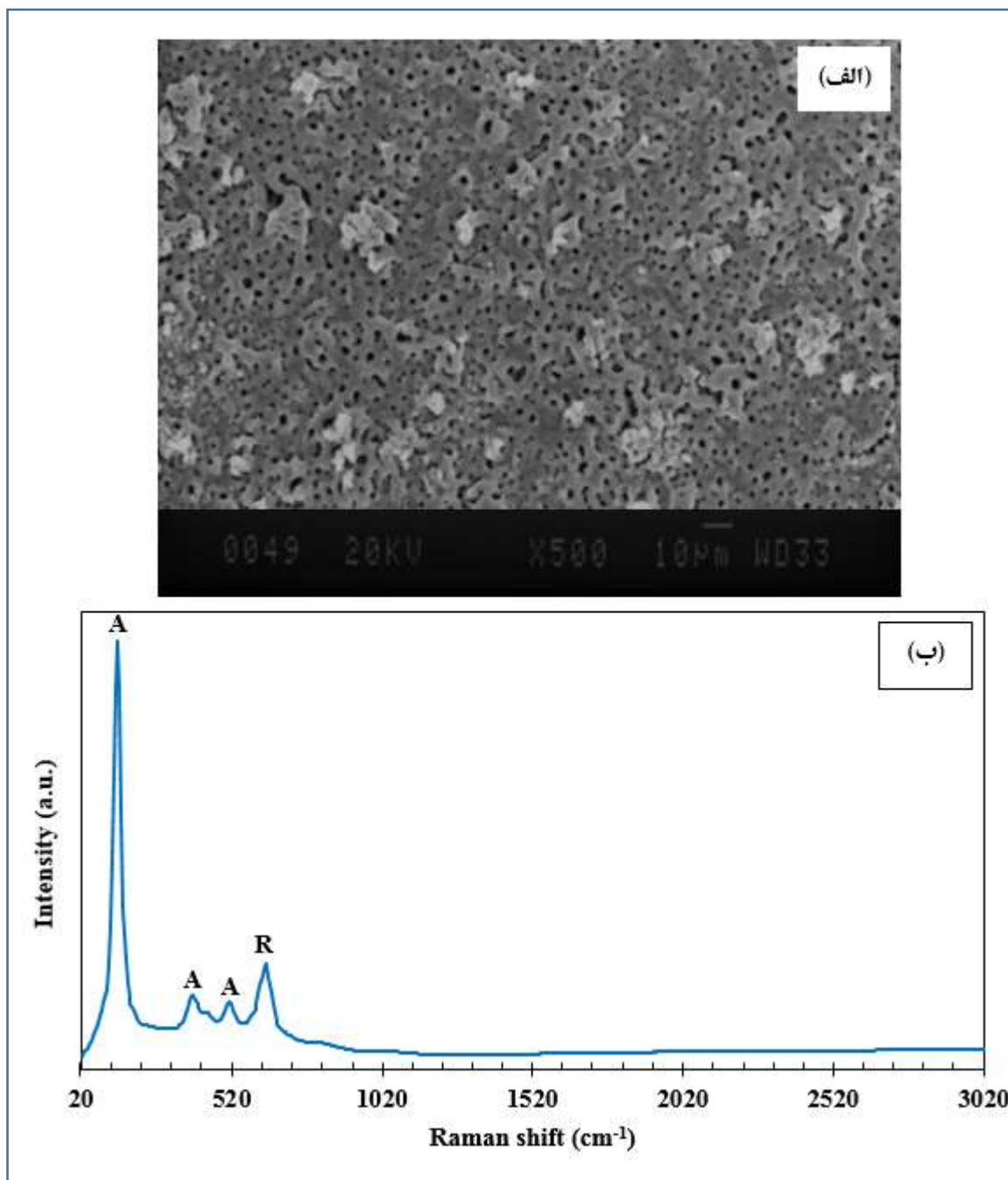
جدول ۴ - داده‌های حاصل از آزمایش‌های آرایه متعامد

متغیرها							پاسخ خروجی	
فاصله بین آند و کاتد	مدت زمان پوشش دهی	چرخه کاری	چگالی جریان	فرکانس	غلظت نمک هیدروکسید پتاسیم الکتrolیت	غلظت نمک استات کلسیم الکتrolیت		
۰/۰۱۰۵	۰/۰۱۲۵	۰/۰۱۰۵	۰/۰۱۳۴	۰/۰۱۶۷	۰/۰۱۸۸	۰/۰۱۷۷	سطح ۱	چگالی جریان خوردگی (میکروآمپر بر سانتی مترمربع)
۰/۰۱۸۸	۰/۰۲۳۹	۰/۰۲۵۵	۰/۰۱۶۵	۰/۰۱۴۳	۰/۰۱۵۰	۰/۰۱۲۸	سطح ۲	
۰/۰۱۷۲	۰/۰۱۰۱	۰/۰۱۰۵	۰/۰۱۶۶	-	۰/۰۱۲۷	۰/۰۱۶۰	سطح ۳	
۰/۰۰۸۳	۰/۰۱۳۷	۰/۰۱۴۹	۰/۰۰۳۱	۰/۰۰۲۴	۰/۰۰۶۱	۰/۰۰۴۹	دلتا	
۳	۲	۱	۶	۷	۴	۵	رتبه	
• دلتا اختلاف بین حداقل و حداکثر مقادیر چگالی جریان خوردگی پوشش ها در سطوح هر متغیر است.								

توسط جرقه‌ها و سپس خروج محصولات گازی به وسیله اکسیدهای مذاب از درون کانال‌های تخلیه می‌شود. طی این اتفاق، انجماد سریع اکسیدهای مذاب خروجی از کانال‌های تخلیه توسط الکترولیت با دمای پایین مجاور آن‌ها باعث تشکیل حفرات روی سطح پوشش‌ها می‌شود [۳].

مطابق با شکل ۳ (ب)، مشخص شد که پوشش بهینه از فازهای بلوری روتیل و آناتاز تشکیل شده بود. طی فرایند پوشش‌دهی PEO، دما و فشار موضعی بالا درون کانال‌های تخلیه با یونیزه کردن گونه‌های موجود در الکترولیت و هم‌زمان انحلال زیرلایه باعث برانگیختگی برهمکنش‌های ترموشیمیایی پلاسما بین اجزای زیرلایه و الکترولیت و ورود یون‌های آن‌ها به درون پوشش‌ها می‌شود [۲۸-۳۰]. در هنگام استفاده از زیرلایه‌های تیتانیومی، آنیون‌های OH^- موجود در الکترولیت به سمت آند مهاجرت کرده و با کاتیون‌های فلزی Ti^{4+} ناشی از انحلال زیرلایه در کانال‌های تخلیه واکنش می‌دهند. در نهایت، این واکنش‌ها باعث تشکیل فازهای بلوری روتیل و آناتاز در پوشش‌ها می‌شود [۳۱].

به‌طور کلی، هرچه مقدار چگالی جریان خوردگی یک نمونه کم‌تر باشد، فعالیت شیمیایی یون‌ها و سینتیک واکنش‌های خوردگی و بنابراین، نرخ خوردگی آن کم‌تر است [۲۷]. از این‌رو، شرایط بهینه جهت تشکیل پوششی با کم‌ترین مقدار چگالی جریان خوردگی و در نتیجه، بیش‌ترین مقاومت به خوردگی شامل غلظت نمک‌های استات کلسیم و هیدروکسید پتاسیم الکترولیت ۷/۵ و ۳ گرم بر لیتر، فرکانس ۲۰۰ هرتز، چگالی جریان ۵ آمپر بر دسی‌متر مربع، چرخه کاری ۵۰ درصد، مدت زمان پوشش‌دهی ۱۵ دقیقه و فاصله بین آند و کاتد ۳ سانتی‌متر بود. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و طیف رامان مربوط به پوشش بهینه در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳ (الف)، مشاهده شد که سطح پوشش بهینه دارای یک ساختار متخلخل شامل حفرات متعددی در شکل‌ها و اندازه‌های متفاوت بود. طی فرایند پوشش‌دهی PEO، افزایش دما (در حدود 10^3 تا 10^4 کلوین) و فشار (در حدود 10^2 تا 10^3 مگاپاسکال) درون کانال‌های تخلیه سبب ذوب موضعی مواد



شکل ۳ - (الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و (ب) طیف رامان (R: روتیل و A: آناکاز) مربوط به پوشش PEO بهینه.

۳-۲- اندازه‌گیری میزان زبری و قابلیت ترشوندگی

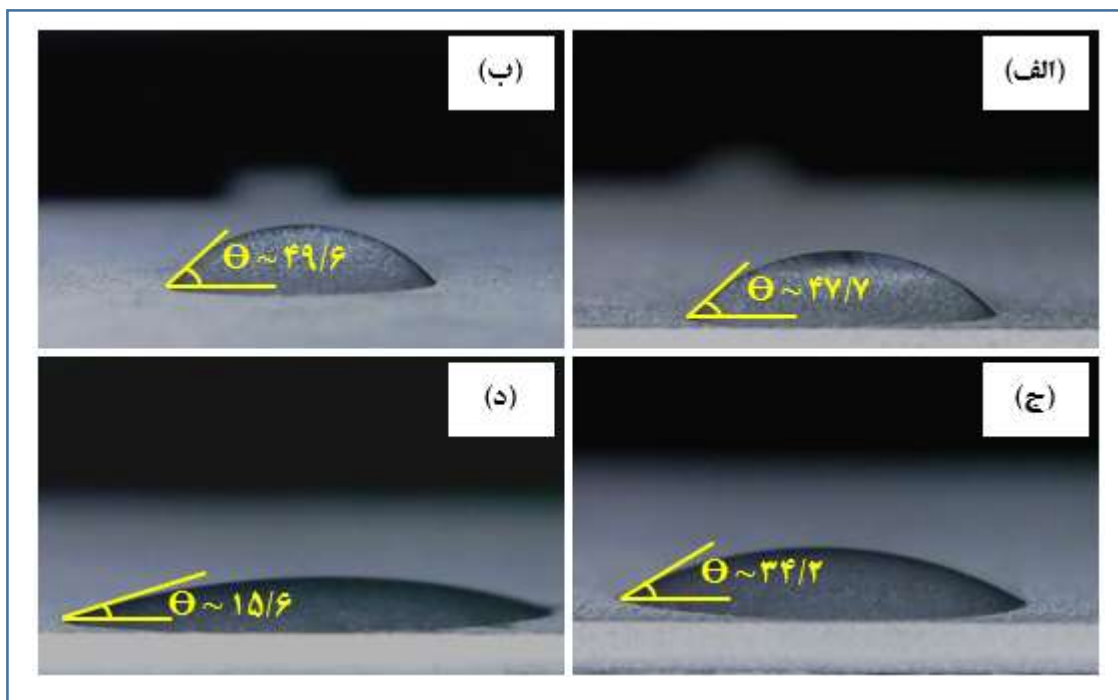
سطح پوشش‌ها

مقادیر زبری متوسط و زاویه تماس سطح مربوط به ۱۸ پوشش PEO حاصل از آزمایش‌های طراحی شده آرایه متعامد (۳۶ ۲۱) L_{18} در جدول ۵ گزارش شده است. نتایج نشان داد که میزان زبری متوسط سطح پوشش‌ها در محدوده ۰/۲۷ تا ۱/۴۹ میکرومتر و زاویه تماس آن‌ها با قطره آب نیز در محدوده ۱۲/۵

تا ۴۹/۶ درجه بود. تفاوت در میزان زبری سطح پوشش‌ها ناشی از ساختار متفاوت آن‌ها و قابلیت ترشوندگی متفاوت آن‌ها نیز به دلیل وجود اختلاف در میزان زبری و ترکیب شیمیایی آن‌ها بود. هم‌چنین، سطح همه پوشش‌ها به دلیل داشتن زاویه تماس کم‌تر از ۹۰ درجه، آب‌دوست بود. تصاویر مربوط به آزمون ارزیابی قابلیت ترشوندگی همراه با زاویه تماس سطح تعدادی از پوشش‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است.

جدول ۵- میزان زبری متوسط و زاویه تماس سطح ۱۸ پوشش PEO حاصل از آزمایش‌های آرایه متعامد (۳۶ ۲۱) L_{18}

شماره آزمایش	زبری متوسط سطح (میکرومتر)	زاویه تماس سطح (درجه)
۱	۰/۳۱	۲۸/۹
۲	۰/۳۸	۳۴/۸
۳	۰/۴۳	۴۷/۷
۴	۰/۴۰	۲۸/۶
۵	۱/۴۹	۱۹/۰
۶	۰/۳۵	۴۹/۶
۷	۰/۳۷	۳۲/۹
۸	۰/۳۸	۳۴/۲
۹	۰/۳۱	۲۳/۵
۱۰	۰/۷۳	۱۴/۶
۱۱	۰/۲۷	۳۶/۹
۱۲	۰/۳۷	۲۹/۱
۱۳	۰/۳۸	۲۸/۵
۱۴	۰/۴۵	۲۸/۴
۱۵	۰/۲۹	۲۷/۰
۱۶	۰/۵۱	۱۵/۶
۱۷	۰/۳۰	۱۴/۳
۱۸	۰/۶۲	۱۲/۵

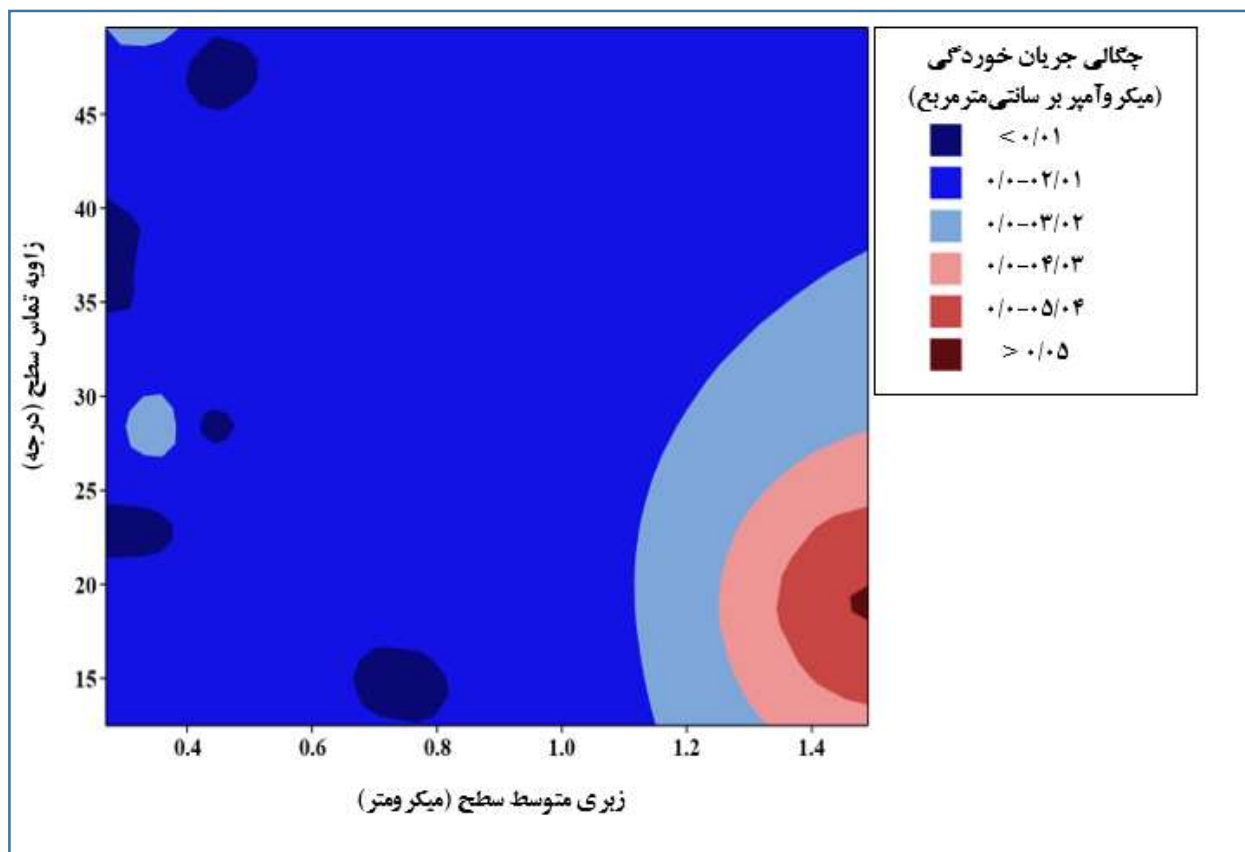


شکل ۴ - تصاویر حاصل از آزمون ارزیابی قابلیت ترشوندگی همراه با زاویه تماس سطح پوشش‌های PEO حاصل از آزمایش‌های شماره (الف) ۳، (ب) ۶، (ج) ۸ و (د) ۱۶ آرایه متعامد (۳۶ ۳۱) L₁₈.

به‌طور کلی، قابلیت ترشوندگی یک سطح جامد به ساختار، میزان زبری، ترکیب شیمیایی و بار الکتریکی آن بستگی دارد. بنابراین، ساختار متخلخل و زبر غنی از گروه‌های قطبی OH⁻ (ناشی از حضور فازهای بلوری روتیل و آناتاز) سطح پوشش‌های PEO باعث افزایش خاصیت آب‌دوستی آن‌ها می‌شود [۳۳، ۳۲]. وجود تخلخل در سطح پوشش‌های PEO به دلیل اثر موینگی باعث جذب آب در حفرات پوشش‌ها و در نتیجه پخش راحت‌تر قطرات آب روی سطح آن‌ها می‌شود. علاوه‌براین، گروه‌های قطبی OH⁻ نیز باعث افزایش قطبیت سطح، بالارفتن انرژی سطحی و ایجاد پیوندهای قوی با مولکول‌های آب در پوشش‌ها می‌شوند [۳۴، ۳۵].

۳ - ۳ - بررسی ارتباط بین مقاومت به خوردگی با میزان زبری و قابلیت ترشوندگی سطح پوشش‌ها

نمودار گرافیکی ارتباط بین مقدار چگالی جریان خوردگی با میزان زبری و زاویه تماس سطح پوشش‌های PEO در شکل ۵ نشان داده شده است. به‌طور کلی، با افزایش میزان زبری و قابلیت ترشوندگی (کاهش زاویه تماس) سطح پوشش‌ها، مقدار چگالی جریان خوردگی آن‌ها افزایش و در نتیجه مقاومت به خوردگی آن‌ها کاهش یافت. گزارش شده است که افزایش میزان زبری سطح پوشش‌ها باعث افزایش سطح تماس و در نتیجه افزایش واکنش‌های الکتروشیمیایی آن‌ها با محیط خورنده و بنابراین، کاهش مقاومت به خوردگی آن‌ها می‌شود [۳۶]. هم‌چنین، سطوحی با قابلیت ترشوندگی کم‌تر (دارای انرژی سطحی کم‌تر)، تمایل کم‌تری به واکنش‌های الکتروشیمیایی با محیط خورنده و در نتیجه مقاومت به خوردگی بیش‌تری نشان می‌دهند [۳۷].



شکل ۵ - نمودار گرافیکی ارتباط بین مقدار چگالی جریان خوردگی با میزان زبری و قابلیت ترشوندگی سطح پوشش‌های PEO حاصل از آزمایش‌های آرایه متعامد (L_{18} ۳۶).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به بررسی اثر متغیرهای فرایند پوشش‌دهی PEO شامل غلظت نمک‌های استات کلسیم و هیدروکسید پتاسیم الکترولیت، فرکانس، چگالی جریان، چرخه کاری، مدت زمان پوشش‌دهی و فاصله بین آند و کاتد بر مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها پس از ۷۲ ساعت تماس آن‌ها با محلول رینگر و مطالعه ارتباط بین مقاومت به خوردگی با میزان زبری و قابلیت ترشوندگی سطح پوشش‌ها با استفاده از طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی روی زیرلایه تیتانیوم خالص پرداخته و نتایج زیر حاصل شد:

- چرخه کاری و فرکانس به ترتیب موثرترین و کم‌اهمیت‌ترین متغیرها بر مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها بودند.
- شرایط بهینه جهت تشکیل پوششی با کم‌ترین مقدار چگالی جریان خوردگی شامل غلظت نمک‌های استات کلسیم و هیدروکسید پتاسیم الکترولیت به ترتیب ۷/۵ و ۳ گرم بر لیتر، فرکانس ۲۰۰۰ هرتز، چگالی جریان ۵ آمپر بر دسی مترمربع، چرخه کاری ۵۰ درصد، مدت زمان پوشش‌دهی ۱۵ دقیقه و فاصله بین آند و کاتد ۳ سانتی‌متر بود. تحت این شرایط، پوششی با ساختار متخلخل، حاوی فازهای بلوری روتیل و آناتاز و چگالی جریان خوردگی 0.0018 میکروآمپر بر سانتی‌مترمربع به دست آمد.
- به‌طور کلی، افزایش میزان زبری و قابلیت ترشوندگی سطح پوشش‌ها منجر به افزایش مقدار چگالی جریان خوردگی و کاهش مقاومت به خوردگی آن‌ها شد.

مراجع

- [1] M. Ahmed, Y. Qi, L. Zhang, Y. Yang, A. Abas, J. Liang, B. Cao, Influence of Cu^{2+} ions on the corrosion resistance of AZ31 Magnesium alloy with microarc oxidation, *Materials*, Vol. 13, No. 11, 2020, p. 2647.
- [2] D. V. Mashtalyar, K. V. Nadaraia, A.S. Gnedenkov, I.M. Imshinetskiy, M.A. Piatkova, A.I. Pleshkova, E.A. Belov, V.S. Filonina, S.N. Suchkov, S.L. Sinebryukhov, S. V. Gnedenkov, Bioactive coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation: Composition and properties, *Materials*, Vol. 13, No. 18, 2020, p. 4121.
- [3] A. Fattah-alhosseini, M. Molaei, N. Attarzadeh, K. Babaei, F. Attarzadeh, On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: A review, *Ceramics International*, Vol. 46, No. 13, 2020, Pp. 20587-20607.
- [4] J.E. Torrento, C.R. Grandini, T.S.P. Sousa, L.A. Rocha, T.M. Gonçalves, L. Sottovia, E.C. Rangel, N.C. Cruz, D.R.N. Correa, Bulk and surface design of MAO-treated Ti-15Zr-15Mo-Ag alloys for potential use as biofunctional implants, *Materials Letters*, Vol. 269, 2020, p. 127661.
- [5] S.A. Alves, R. Bayón, V.S. de Viteri, M.P. Garcia, A. Igartua, M.H. Fernandes, L.A. Rocha, Tribocorrosion behavior of calcium- and phosphorous-enriched titanium oxide films and study of osteoblast interactions for dental implants, *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, Vol. 1, 2015, Pp. 1-21.
- [6] M. Molaei, A. Fattah-Alhosseini, M.K. Keshavarz, Influence of different sodium-based additives on corrosion resistance of PEO coatings on pure Ti, *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 7, No. 2, 2019, Pp. 247-255.
- [7] G. Mortazavi, J. Jiang, E.I. Meletis, Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium, *Applied Surface Science*, Vol. 488, 2019, Pp. 370-382.
- [8] L. Ren, T. Wang, Z. Chen, Y. Li, L. Qian, Self-lubricating PEO-PTFE composite coating on titanium, *Metals*, Vol. 9, No. 2, 2019, p. 170.
- [9] A. Fattah-Alhosseini, M.K. Keshavarz, M. Molaei, S.O. Gashti, Plasma electrolytic oxidation (PEO) process on commercially pure Ti surface: Effects of electrolyte on the microstructure and corrosion behavior of coatings, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 49, 2018, Pp. 4966-4979.
- [10] I. da S.V. Marques, N.C. da Cruz, R. Landers, J.C.-C. Yuan, M.F. Mesquita, C. Sukotjo, M.T. Mathew, V.A.R. Barão, Incorporation of Ca, P, and Si on bioactive coatings produced by plasma electrolytic oxidation: The role of electrolyte concentration and treatment duration, *Biointerphases*, Vol. 10, No. 4, 2015, p. 041002.
- [11] A. Fattah-alhosseini, K. Babaei, M. Molaei, Plasma electrolytic oxidation (PEO) treatment of zinc and its alloys: A review, *Surfaces and Interfaces*, Vol. 18, 2020, p. 100441.
- [12] A. Krzakala, K. Sluzalska, M. Widziolek, J. Szade, A. Winiarski, G. Dercz, A. Kazek, G. Tylko, J. Michalska, A. Iwaniak, A.M. Osyczka, W. Simka, Formation of bioactive coatings on a Ti-6Al-7Nb alloy by plasma electrolytic oxidation, *Electrochimica Acta*, Vol. 104, 2013, Pp. 407-424.
- [13] M. Fazel, H.R. Salimijazi, M. Shamanian, Improvement of corrosion and tribocorrosion behavior of pure titanium by subzero anodic spark oxidation, *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 10, No. 17, 2018, Pp. 15281-15287.
- [14] X. Lu, M. Mohedano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K.U. Kainer, M.L. Zheludkevich, Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 307, 2016, Pp. 1165-1182.
- [15] J. Michalska, M. Sowa, M. Piotrowska, M. Widziolek, G. Tylko, G. Dercz, R.P. Socha, A.M. Osyczka, W. Simka, Incorporation of Ca ions into anodic oxide coatings on the Ti-13Nb-13Zr alloy by plasma electrolytic oxidation, *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 104, 2019, p. 109957.
- [16] S.S. Mahapatra, A. Patnaik, Optimization of wire electrical discharge machining (WEDM) process parameters using Taguchi method, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 34, 2007, Pp. 911-925.
- [17] S.J. Lee, L.H.T. Do, J.L. Lee, H.C. Peng, Process design of micro-arc oxidation coatings based on magnesium lithium alloy and their characteristics, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 12, 2017, Pp. 11256-11270.
- [18] W.H. Yang, Y.S. Tarn, Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method, *Journal of materials processing technology*, Vol. 84, No. 1-3, 1998, Pp. 122-129.
- [19] S. Srinivasan, S. Thirumurugaveerakumar, N. Nagarajan, N. Mohammed Raffiq, K. Ganesh Babu, A review of optimization techniques in machining of composite materials, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 47, 2021, Pp. 6811-6814.
- [20] K.S. Prasad, C.S. Rao, D.N. Rao, Application of design of experiments to plasma arc welding process: A review, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, Vol. 34, 2012, Pp. 75-81.

- [21] Y. Ma, H. Hu, D. Northwood, X. Nie, Optimization of the electrolytic plasma oxidation processes for corrosion protection of magnesium alloy AM50 using the Taguchi method, *Journal of materials processing technology*, Vol. 182, No. 1-3, 2007, Pp. 58-64.
- [22] Z. Shahri, S.R. Allahkaram, R. Soltani, H. Jafari, Optimization of plasma electrolyte oxidation process parameters for corrosion resistance of Mg alloy, *Journal of Magnesium and Alloys*, Vol. 8, No. 2, 2020, Pp. 431-440.
- [23] H. Sharifi, M. Aliofkhazraei, G.B. Darband, A.S. Rouhaghdam, Characterization of PEO nanocomposite coatings on titanium formed in electrolyte containing atenolol, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 304, 2016, Pp. 438-449.
- [24] Y. Lv, T. Zhang, X. Zhang, S. Fu, L. Yang, Z. Dong, Y. Ma, E. Zhang, The synergistic effect of Ag and ZnO on the microstructure, corrosion resistance and in vitro biological performance of titania coating, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 426, 2021, p. 127798.
- [25] G. Xu, X. Shen, Fabrication of SiO₂ nanoparticles incorporated coating onto titanium substrates by the micro arc oxidation to improve the wear resistance, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 364, 2019, Pp. 180-186.
- [26] H. Fakhr Nabavi, M. Aliofkhazraei, Morphology, composition and electrochemical properties of bioactive-TiO₂/HA on CP-Ti and Ti6Al4V substrates fabricated by alkali treatment of hybrid plasma electrolytic oxidation process (estimation of porosity from EIS results), *Surface and Coatings Technology*, Vol. 375, 2019, Pp. 266-291.
- [27] S. Wang, Y. Wang, Y. Zou, Y. Wu, G. Chen, J. Ouyang, D. Jia, Y. Zhou, A self-adjusting PTFE/TiO₂ hydrophobic double-layer coating for corrosion resistance and electrical insulation, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 402, 2020, p. 126116.
- [28] M. Babaei, C. Dehghanian, P. Taheri, M. Babaei, Effect of duty cycle and electrolyte additive on photocatalytic performance of TiO₂-ZrO₂ composite layers prepared on CP Ti by micro arc oxidation method, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 307, 2016, Pp. 554-564.
- [29] M. Mohedano, R. Guzman, R. Arrabal, J.L. López Lacomba, E. Matykina, Bioactive plasma electrolytic oxidation coatings - The role of the composition, microstructure, and electrochemical stability, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Vol. 101, No. 8, 2013, Pp. 1524-1537.
- [30] N. Attarzadeh, C. V. Ramana, Plasma electrolytic oxidation ceramic coatings on zirconium (Zr) and Zr-alloys: Part-II: Properties and applications, *Coatings*, Vol. 11, No. 6, 2021, p. 620.
- [31] G.W. Lin, J.S. Chen, W. Tseng, F.H. Lu, Formation of anatase TiO₂ coatings by plasma electrolytic oxidation for photocatalytic applications, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 357, 2019, Pp. 28-35.
- [32] S.P. Kim, M. Kaseem, H.C. Choe, Plasma electrolytic oxidation of Ti-25Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 395, 2020, p. 125916.
- [33] R. Gabor, M. Doubkova, S. Gorosova, K. Malanik, M. Vandrovцова, L. Cvrcek, K. Drobikova, K. Mamulova Kutlakova, L. Bacakova, Preparation of highly wettable coatings on Ti-6Al-4V ELI alloy for traumatological implants using micro-arc oxidation in an alkaline electrolyte, *Scientific Reports*, Vol. 10, No. 1, 2020, Pp. 1-16.
- [34] A. Santos-Coquillat, E. Martínez-Campos, M. Mohedano, R. Martínez-Corriá, V. Ramos, R. Arrabal, E. Matykina, In vitro and in vivo evaluation of PEO-modified titanium for bone implant applications, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 347, 2018, Pp. 358-368.
- [35] S.L. Aktug, S. Durdu, S. Aktas, E. Yalcin, M. Usta, Characterization and investigation of in vitro properties of antibacterial copper deposited on bioactive ZrO₂ coatings on zirconium, *Thin Solid Films*, Vol. 681, 2019, Pp. 69-77.
- [36] I.J. Hwang, H.C. Choe, Effects of Zn and Si ions on the corrosion behaviors of PEO-treated Ti-6Al-4V alloy, *Applied Surface Science*, Vol. 477, 2019, Pp. 79-90.
- [37] E. dos S. Monteiro, F. Moura de Souza Soares, L.F. Nunes, A.I. Carvalho Santana, R. Sérgio de Biasi, C.N. Elias, Comparison of the wettability and corrosion resistance of two biomedical Ti alloys free of toxic elements with those of the commercial ASTM F136 (Ti-6Al-4V) alloy, *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 9, No. 6, 2020, Pp. 16329-16338.

