

مروری بر روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی برای اصلاح سطح ایمپلنت‌های فلزی

فصلنامه
سرامیک ایران

لیلا فتح یونس نژاد^{۱*}، حامد نامدار اصل^۲، مهران اتحادی^۳
فاطمه روحانی^۳، میلاد حق^۳

^۱ استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بناب
^۲ کارشناسی مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بناب
^۳ دانشجوی کارشناسی مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بناب

چکیده: فلزات به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی مطلوب در ساخت ایمپلنت‌های تحت بار استفاده می‌شوند. اما ماهیت زیست خنثای فلزات سبب می‌شود که رشد استخوان در روی سطح ایمپلنت به خوبی انجام نگیرد. همچنین از آنجاییکه برای درمان شکستگی‌های استخوان نیاز به تثبیت ایمپلنت در موضع کاشت است، لذا لق شدن آن در نتیجه تشکیل فصل مشترک ضعیف با بافت‌های اطراف، منجر به عدم موفقیت در ایمپلنت‌گذاری می‌شود. خوردگی و خواص تریبولوژیکی ضعیف فلزات نیز کاهش عمر ایمپلنت و واکنش‌های التهابی را به دنبال دارد. امروزه برای دستیابی به مقبولیت بیشتر، اصلاح سطح ایمپلنت‌های فلزی توسط پوشش‌های زیست فعال، سخت و مقاوم به خوردگی مورد توجه است. یکی از روش‌های موفق در این زمینه، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) است که در آن از ولتاژهای بالا در حد چند صد ولت برای تشکیل پلاسمای رشد لایه اکسیدی متخلخل با چسبندگی مطلوب بر روی سطح فلزات سبک استفاده می‌شود. هدف از مقاله کنونی بررسی مکانیزم پوشش‌دهی و تاثیر پارامترهای مختلف نظیر ولتاژ، فرکانس، دانسیته جریان، مدت زمان PEO و ترکیب الکترولیت مورد استفاده بر روی ویژگی‌ها و خواص پوشش‌های حاصل توسط این روش است.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، ایمپلنت‌های فلزی، اصلاح سطح، پوشش‌دهی.



نویسنده مسئول:

دکتر لیلا فتح یونس

دانشگاه بناب

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۳۵ تا ۴۲

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۲/۳۱

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۴/۱۴

fathayunes.leila@gmail.com

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.1.2

۱- مقدمه

فلزات با دارا بودن خواص مکانیکی مطلوب در ساخت ایمپلنت‌های تحت بار استفاده می‌شوند. با این حال، به دلیل ماهیت زیست خنثی، پاسخ سیستم ایمنی بدن میزبان، احاطه کردن ایمپلنت‌های فلزی توسط بافت فیبری است [۱] که سبب لق شدن ایمپلنت در موضع کاشت می‌شود [۲]. همچنین ضریب اصطکاک بالا و مقاومت به سایش پایین فلزات، کاهش عمر ایمپلنت را به دنبال دارد [۳]. لذا برای رفع این مشکلات، اصلاح سطح ایمپلنت‌های فلزی ضروری است. تکنیک‌های رایج نظیر رسوب‌دهی فیزیکی و شیمیایی بخار برای فلزات نقطه ذوب پایین مناسب نمی‌باشند. ضخامت پایین، چسبندگی ضعیف پوشش و هزینه بالا از ایرادات دیگر این روش‌ها هستند [۴]. در میان روش‌های الکتروشیمیایی نیز، آندایزینگ به طور موفقیت‌آمیزی جهت حفاظت از فلزاتی نظیر Mg، Al، Ti، Zr، Nb، Hf و Ta استفاده می‌شود [۵]. از جمله معایب آندایزینگ، استفاده از الکترولیت‌های سمی و نرخ رسوب پایین است [۴]. از اینرو امروزه مطالعات بر روی ایجاد پوشش از الکترولیت‌های سازگار با محیط زیست توسط روش اکسیداسیون



الکترولیتی پلاسمایی (PEO)^۱ متمرکز شده است [۶]. در جدول ۱ بخشی از مطالعات انجام شده در ارتباط با اصلاح سطح ایمپلنت‌های فلزی با روش مذکور ارائه شده است.

جدول ۱- مروری بر مطالعات انجام شده در زمینه‌ی اعمال پوشش به روش PEO بر روی ایمپلنت‌های فلزی

پوشش	زیرلایه	خلاصه‌ی نتایج	سال	رفرنس
پوشش اکسیدی حاوی ZrO_2	تیتانیم	بهبود مقاومت به سایش	۲۰۲۱	[۷]
TiO_2/HA^2 / گرافن	آلیاژ Ti-6Al-4V	بهبود سختی، آب دوستی سطح و مینرالیزاسیون آپاتیت	۲۰۲۱	[۸]
TiO_2/HA	آلیاژ Ti-25Nb-25Ta	بهبود زیست‌فعالی	۲۰۲۰	[۹]
HA	تانتالیم	بهبود زیست‌فعالی	۲۰۱۹	[۱۰]
لایه اکسیدی آمورف و متخلخل	آلیاژ Ti-Nb-Zr-Ta	بهبود سختی، تافنس و پایداری الکتروشیمیایی	۲۰۱۹	[۱۱]
$TiO_2/Nb_2O_5/ZrO_2$	آلیاژ Ti-39Nb-6Zr	بهبود فعالیت سلول‌های استئوبلاست، مقاومت به خوردگی و سایش	۲۰۱۸	[۱۲]
آپاتیت / Nb_2O_5	نیوبیم	آب دوستی و بهبود زیست‌سازگاری	۲۰۱۷	[۱۳]
پوشش اکسیدی حاوی $CaHPO_4$ و Nb_6O ، Ti_6O	آلیاژ Ti-13Nb-13Zr	بهبود مقاومت به خوردگی	۲۰۱۷	[۱۴]
MgO	منیزیم	بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی	۲۰۱۶	[۱۵]
TiO_2	تیتانیم	بهبود مقاومت به خوردگی	۲۰۱۶	[۱۶]
باریم تیتانات	تیتانیم	بهبود مقاومت به خوردگی، افزایش ثابت دی الکتریک	۲۰۱۴	[۱۷]
ZrO_2	زیرکونیم	بهبود مقاومت به خوردگی و زیست‌فعالی	۲۰۱۳	[۱۸]
TiO_2	آلیاژ Ti-6Al-4V	بهبود مقاومت به سایش	۲۰۱۱	[۱۹]
TiO_2/ZrO_2	تیتانیم	بهبود تشکیل آپاتیت بر روی سطح	۲۰۱۰	[۲۰]

۲- روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO)

روش PEO برای ایجاد لایه محافظ و سخت بر روی فلزاتی استفاده می‌شود که تمایل به اکسید شدن دارند [۲۱]. مزایای این روش شامل تک مرحله‌ای و ساده بودن فرآیند و تجهیزات مورد نیاز، هزینه نسبتاً پایین، امکان پوشش‌دهی قطعات بزرگ، تشکیل فاز بلوری و دستیابی به مقاومت به سایش و خوردگی مطلوب است [۲۱ و ۲۲].

۱-۲- تغییرات ولتاژ بر حسب زمان در طول فرآیند PEO

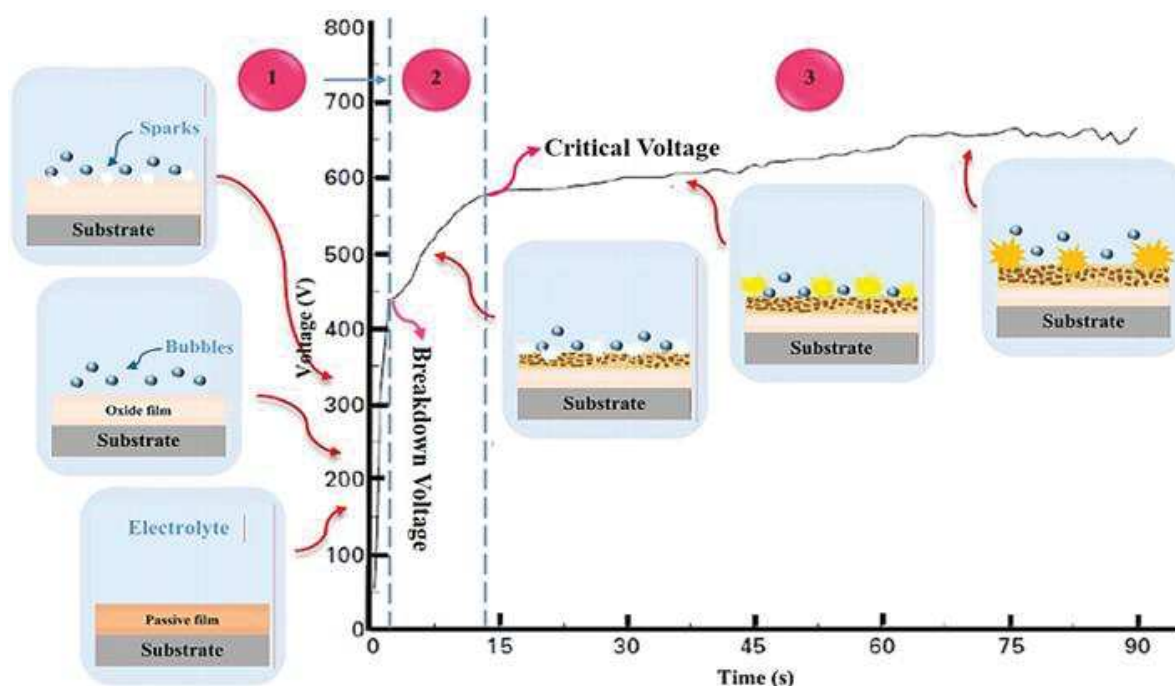
شکل ۱ نمودار تغییرات ولتاژ در طول فرآیند PEO را نشان می‌دهد. مرحله اول شامل تشکیل لایه پسیو همراه با افزایش سریع ولتاژ است. سپس بخش‌های ضعیف لایه اکسیدی در ولتاژهای بالاتر از ولتاژ شکست، دچار شکست دی الکتریک می‌شوند [۴، ۲۳]. در این مرحله، تعداد زیادی جرقه کوچک در نتیجه تخلیه الکتریکی تشکیل می‌شوند [۲۴]. مقدار ولتاژ شکست به هدایت الکترولیت [۲۳]، فرکانس [۲۵] دانسیته جریان اعمالی [۲۶] و جنس زیرلایه [۲۴] بستگی دارد. در مرحله سوم، ولتاژ به یک مقدار ثابت بحرانی می‌رسد و تعداد کمتری جرقه با شدت بیشتر بر روی سطح تشکیل می‌شوند [۲۷].

¹ Plasma Electrolytic Oxidation

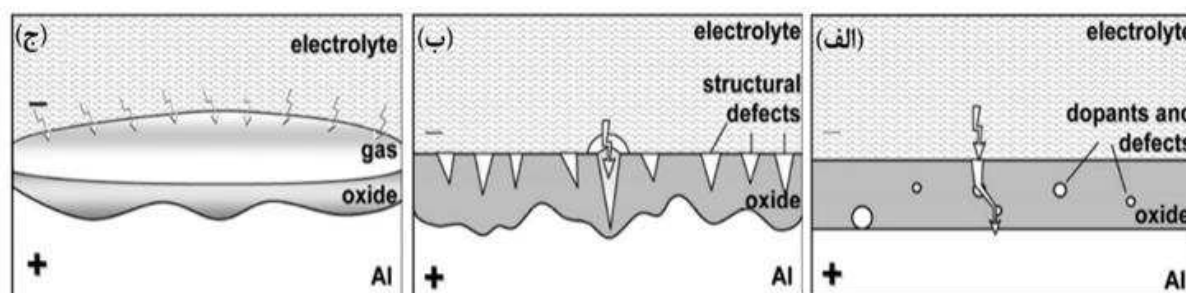
² Hydroxyapatite

۲-۲- مکانیزم‌های تخلیه‌های الکتریکی

مطابق شکل ۲، سه مدل برای تخلیه الکتریکی پیشنهاد شده است. در مدل اول، تخلیه به دلیل شکست موضعی لایه اکسیدی اتفاق می‌افتد. مدل دوم مربوط به تخلیه گاز در میکرو حفرات لایه اکسیدی است. مدل آخر به تخلیه درخشان تماسی^۳ معروف است. انتشار الکترون‌های آزاد به داخل محیط گازی تشکیل شده بر روی سطح زیرلایه در طول فرایند PEO، شرط شروع تخلیه در این مدل است [۲۳ و ۲۹].



شکل ۱- نمودار ولتاژ-زمان در طول فرایند PEO [۲۸].

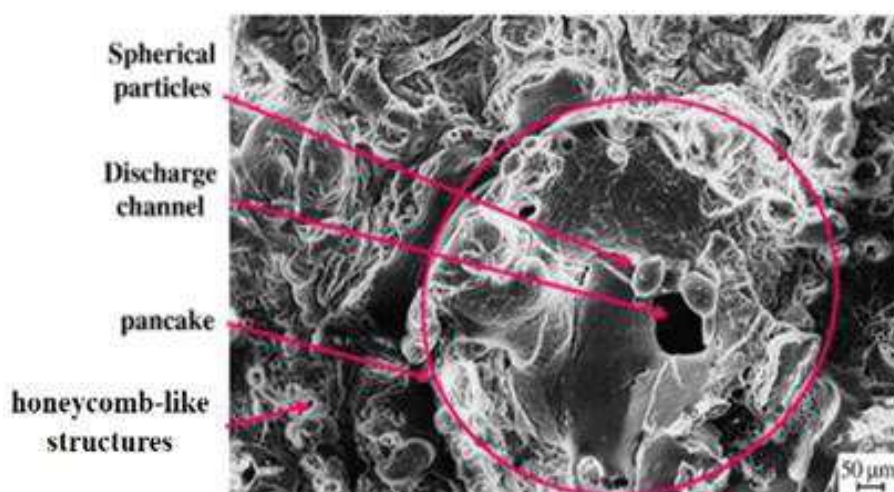


شکل ۲- تصویر مدل میکرو تخلیه‌ها (الف) شکست دی الکتریک (ب) تخلیه در حفره و (ج) تخلیه درخشان [۲۹].

۲-۳- انواع تخلیه‌های الکتریکی

سه نوع تخلیه الکتریکی A، B و C در روش PEO پیشنهاد شده است که نوع A و C، ضعیف‌تر از نوع B می‌باشند [۲۵]. میکرو تخلیه‌های نوع B به دلیل شکست دی الکتریک رخ می‌دهند. مورفولوژی شبیه دهانه آتشفشانی یا پنیک مانند (شکل ۳)، مشخصه این نوع تخلیه الکتریکی است. شدت بالای تخلیه نوع B سبب می‌شود که اندازه حفرات و کانال‌های تشکیل شده بزرگ‌تر و عمق نفوذ آن‌ها بیشتر باشد [۲۴].

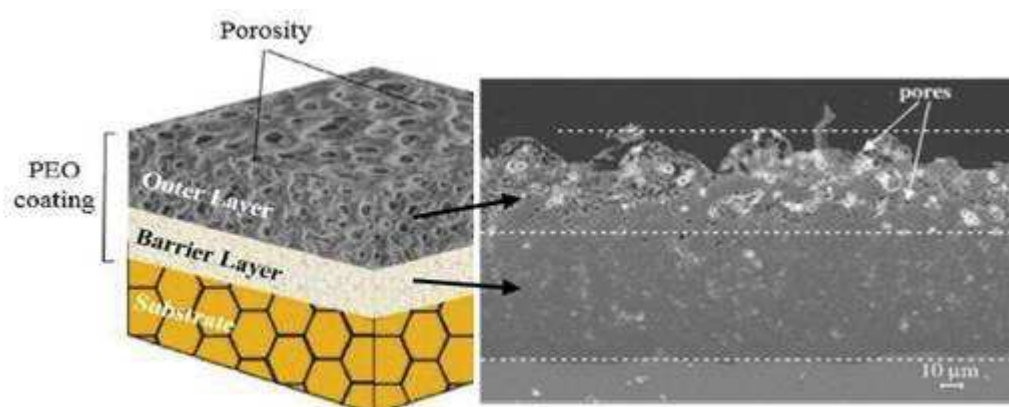
³ Contact Glow Discharge



شکل ۳- تصویر تهیه شده از سطح پوشش PEO [۲۶].

۲-۴- مکانیزم رشد ضخامت پوشش

پوشش به دست آمده از روش PEO مطابق شکل ۴ شامل لایه‌ی داخلی متراکم و لایه‌ی بیرونی متخلخل می‌باشد [۲۱]. لایه‌ی بیرونی در نتیجه ذوب اکسید و فوران مذاب از کانال‌های تخلیه و انجماد آن در روی سطح پوشش به محض تماس با الکترولیت سرد، حاصل می‌شود [۴]. دلیل دیگر برای متخلخل بودن پوشش، به دام افتادن حباب‌های گاز در حین انجماد مذاب است [۳۰ و ۳۱].



شکل ۴- تصویر لایه‌های مختلف پوشش حاصل از PEO [۲۷ و ۳۱].

همچنین ظاهر دنداندار فصل مشترک پوشش/زیرلایه به دلیل انحلال زیرلایه در مراحل اولیه پوشش‌دهی است که سبب بهبود چسبندگی می‌شود [۳۲]. تشکیل ترک‌ها در پوشش نیز در نتیجه‌ی تنش‌های حرارتی حاصل از ذوب و انجماد سریع لایه اکسیدی در کانال‌های تخلیه است [۳۰].

۳- تأثیر پارامترهای فرآیند PEO بر روی ویژگی‌های پوشش

۳-۱- ولتاژ

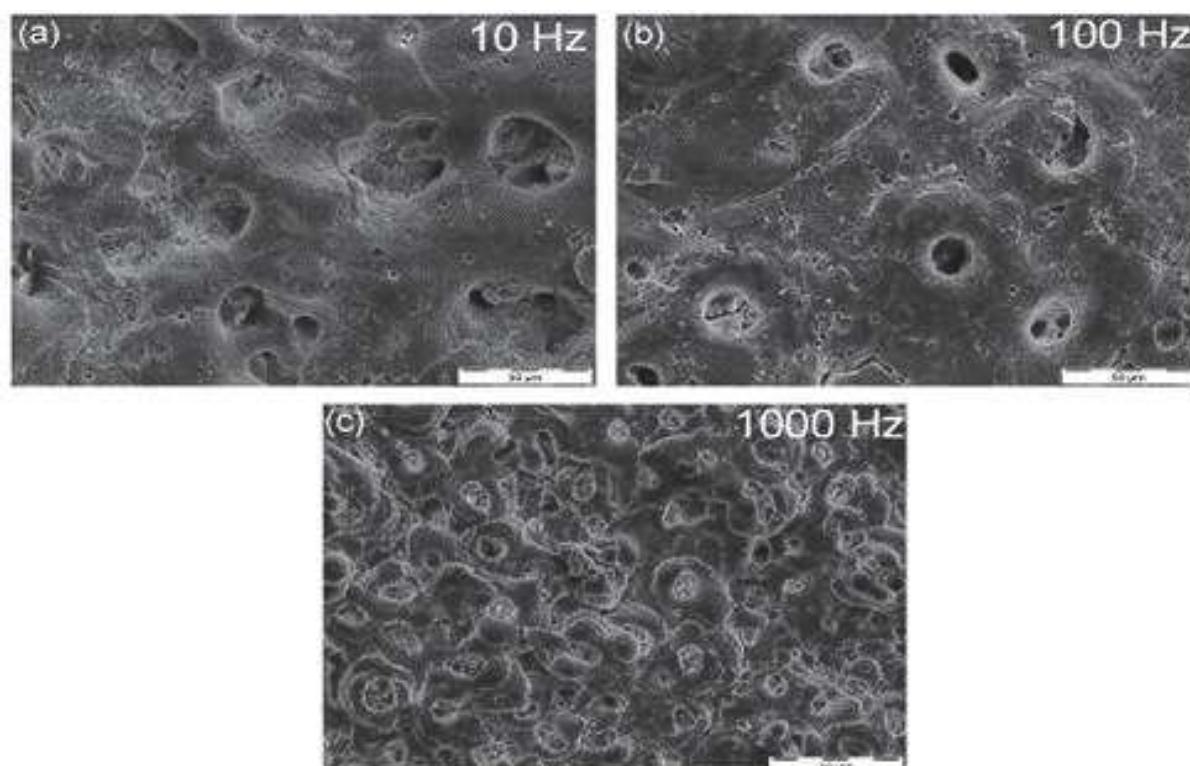
با افزایش ولتاژ، تعداد حفرات کاهش یافته، اما ابعاد آن‌ها بزرگتر می‌شود که به دلیل وقوع جرقه‌های شدیدتر است. عملکرد پوشش PEO تحت تأثیر تعداد و اندازه حفرات است [۲۱]. در این راستا، مطالعات نشان داده است که حفرات تأثیر منفی بر روی مقاومت به خوردگی دارند [۳۱].

۳-۲- فرکانس

کاهش فرکانس در فرآیند PEO سبب افزایش دما می‌شود که در نتیجه‌ی ورود انرژی پیوسته‌تر در مدت زمان بیشتر از منبع تغذیه به سطح الکتروود است [۳۳]. بنابراین در فرکانس‌های پایین، وقوع تخلیه‌های الکتریکی شدیدتر سبب افزایش زبری سطح و اندازه حفرات در پوشش می‌شود (شکل ۵) [۳۳ و ۳۴].

۳-۳- دانسیته جریان

دانسیته جریان اعمالی ترکیب فازی پوشش را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۲۳]. همچنین دانسیته جریان بر روی ریزساختار و خواص پوشش نظیر مقاومت به خوردگی [۲۶]، زیست‌فعالی [۳۵] و مقاومت به سایش [۲۳] تاثیر می‌گذارد. نتایج مطالعات شیانگ^۴ نشان داده که تحت دانسیته جریان‌های بالاتر به دلیل حصول ولتاژ پایانی بالاتر، ضخامت، اندازه حفرات و زبری پوشش حاصل افزایش می‌یابد [۲۶]. استفاده از جریان الکتریکی دو قطبی^۵ نیز سبب کاهش شدت تخلیه‌های نوع B شده و در نتیجه پوشش متراکم و سخت‌تری به دست می‌آید [۳۰ و ۳۲].

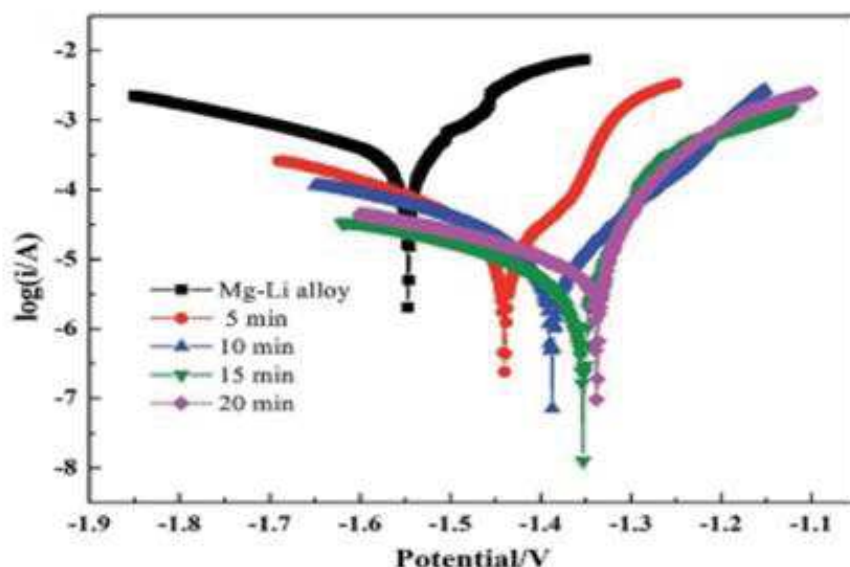


شکل ۵- تصاویر پوشش PEO در سه فرکانس مختلف، جریان 30 mA/cm^2 و زمان ۳۰ دقیقه [۳۴].

۳-۴- تاثیر مدت زمان پوشش‌دهی

با گذشت زمان، میکرو تخلیه‌های الکتریکی شدیدتری رخ می‌دهند که سبب افزایش ضخامت پوشش [۳۶]، اندازه حفرات و زبری سطح [۳۳ و ۳۶] می‌شود. نتایج آزمون خوردگی در شکل ۶ نشان می‌دهد که ضخامت بالای به دست آمده در زمان‌های طولانی‌تر پوشش‌دهی، افزایش مقاومت به خوردگی را به دنبال دارد [۳۳].

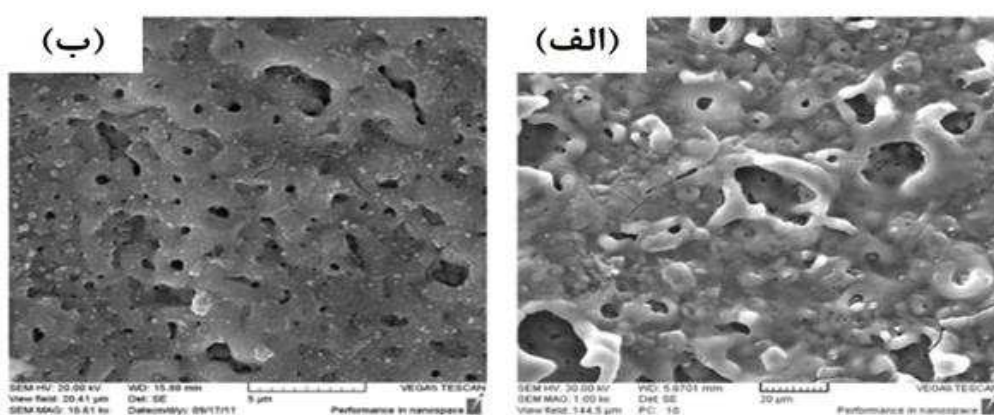
⁴ Xiang
⁵ Bipolar



شکل ۶- تاثیر مدت زمان فرآیند PEO بر روی مقاومت به خوردگی آلیاژ لیتم-منیزیم [۳۳].

۳-۵- تاثیر ترکیب الکتrolیت

الکتrolیت‌های مورد استفاده برای PEO معمولاً بر پایه KOH و NaOH همراه با افزودنی‌های فسفاتی یا سیلیکاتی هستند [۲۴]. در مقایسه با الکتrolیت فسفاتی، پوشش اعمالی از الکتrolیت سیلیکاتی چسبندگی بیشتری به زیرلایه دارد [۲۳]. مطالعات سیفوری^۶ و همکاران نشان داده که مطابق شکل ۷ پوشش اعمالی بر روی AZ31 تحت دانسیته جریان 480 mA/dm^2 از الکتrolیت های فسفاتی شامل حفرات بزرگتری نیز است که به دلیل حصول ولتاژ جرقه زنی و ولتاژ پایانی بالاتر است [۳۶]. همچنین مطابق بررسی‌های گان کو^۷ و همکاران، ولتاژ جرقه زنی با لگاریتم عکس رسانایی الکتrolیت ارتباط دارد. لذا با افزایش غلظت KOH، مقدار ولتاژ جرقه زنی در نتیجه افزایش رسانایی الکتrolیت، کاهش می‌یابد که بر روی مورفولوژی و خواص پوشش تاثیر می‌گذارد [۳۷].



شکل ۷- پوشش اعمالی از الکتrolیت (الف) فسفاتی و (ب) سیلیکاتی [۳۷].

۴- نتیجه‌گیری

فرآیند PEO روش مناسبی برای اصلاح سطح ایمپلنت‌های فلزی می‌باشد. در طول PEO، سطح فلزات سبک نظیر آلومینیوم، تیتانیوم، منیزیم، تانتالیم، زیرکونیوم و نیوبیم تبدیل به یک لایه اکسیدی زیست‌فعال، سخت و مقاوم در برابر سایش، با چسبندگی

⁶ Seyfoori

⁷ Gun Ko



مطلوب به زیرلایه می‌شود. شکست دی‌الکتریک و تخلیه الکتریکی بخش مهمی از روش PEO را شامل می‌شوند که امکان جرقه‌زنی و در نتیجه افزایش موضعی دما و ذوب را بر روی سطح فراهم می‌کنند. جرقه‌زنی منجر به رشد و زینترینگ پوشش متخلخل و ورود ترکیبات از الکترولیت به داخل آن می‌شود. مطالعات انجام شده نشان داده‌اند که پارامترهایی نظیر ولتاژ، دانسیته جریان، فرکانس، مدت زمان PEO و ترکیب الکترولیت می‌توانند ویژگی‌های پوشش از جمله مورفولوژی، ترکیب و ضخامت را تحت تاثیر قرار دهند. از آنجاییکه خواص مختلف پوشش وابسته به این ویژگی‌ها است، لذا کنترل پارامترهای فرآیند PEO و بهینه‌سازی آن‌ها حائز اهمیت است. در این راستا می‌توان با تغییر پارامترهای پوشش‌دهی، لایه متراکم‌تر و ضخیم‌تری با مقاومت به خوردگی و سایش بهتر بر روی سطح ایجاد کرد.

منابع

- [1] L. Fathyunes, J. Khalil-Allafi, S. O. R. Sheykholeslami, M. Moosavifar, "Biocompatibility assessment of graphene oxide-hydroxyapatite coating applied on TiO₂ nanotubes by ultrasound-assisted pulse electrodeposition", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 87, 2018, pp. 10-21.
- [2] X. Rao, C. L. Chu, Q. Sun, "Synthesis of porous Ce-doped titania coating containing CaTiO₃ by MAO and its apatite inducing ability", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 302, 2016, pp. 117-125.
- [3] G. Senthikumar, G. Saravanan Kaliaraj, P. Vignesh, R. Sudharshan Vishwak, T. Nivin Joy, J. Hemanand, "Hydroxyapatite-barium/strontium titanate composite coatings for better mechanical, corrosion and biological performance", *Materialstoday*, Vol. 44, 2021, pp. 3618-3621.
- [4] M. Kaseem, S. Fatimah, N. Nashrah, Y. Gun Ko, "Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance", *Progress in Materials Science*, Vol. 117, 2021, pp. 100735.
- [5] W. Lee, S.J. Park, "Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures", *Chemical Reviews*, Vol. 114, 2014, pp. 7487-556.
- [6] E. Parfenov, L. Parfenova, V. Mukaeva, R. Farrakhov, A. Stotskiy, A. Raab, K. Danilko, N. Rameshbabu, R. Valiev, "Biofunctionalization of PEO coatings on titanium implants with inorganic and organic substances", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 404, 2020, pp. 126486.
- [7] K. Zhou, F. Xie, X. Wu, Sh. Wang, "Fretting wear behavior of nano ZrO₂ doped plasma electrolytic oxidation composite coatings on TC21 titanium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 421, 2021, pp. 127429.
- [8] O. Yigit, B. Dikici, N. Ozdemir, E. Arslan, "Plasma electrolytic oxidation of Ti-6Al-4V alloys in nHA/GNS containing electrolytes for biomedical applications: The combined effect of the deposition frequency and GNS weight percentage", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 415, 2021, pp. 127139.
- [9] B. L. Pereira, G. Beilner, "Oxide coating containing apatite formed on Ti-25Nb-25Ta alloy treated by Two-Step Plasma Electrolytic Oxidation", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 382, 2020, pp. 125224.
- [10] R. F. Antonio, E. C. Rangel, B. A. Mas, "Growth of hydroxyapatite coatings on tantalum by plasma electrolytic oxidation in a single step", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 357, 2019, pp. 698-705.
- [11] J. M. Cordeiro, B. E. Nagay, "Functionalization of an experimental Ti-Nb-Zr-Ta alloy with a biomimetic coating produced by plasma electrolytic oxidation", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 770, 2019, pp. 1038-1048.
- [12] L. Chen, K. Wei, Y. Qu, T. Li, "Characterization of plasma electrolytic oxidation film on biomedical high niobium-containing β titanium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 352, 2018, pp. 295-301.
- [13] B. L. Pereira, C. M. Lepienski, I. Mazzaro, "Apatite grown in niobium by two-step plasma electrolytic oxidation", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 77, 2017, pp. 1235-1241.
- [14] صفری، م، زارع بیدکی، آ و دانش پژوه، "بررسی تاثیر زمان فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر رفتار خوردگی آلیاژ Ti-13Nb-13Zr در محلول رینگر هوازادایی شده"، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۲، تابستان ۹۶، ص ۱۴۷-۱۵۵.
- [15] L. White, Y. Koo, S. Neralla, J. Sankar, Y. Yun, "Enhanced mechanical properties and increased corrosion resistance of a biodegradable magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO)", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 208, 2016, pp. 39-46.
- [16] احمدنیا، س، اصغری، ع، قربانی، س، "بررسی پوشش‌های چندمرحله‌ای اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی تیتانیوم برای کاربردهای پزشکی"، علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۶، زمستان ۹۵، ص ۴۵-۵۸.
- [17] W. Y. Tsai, C. J. Yang, J. L. Zeng, F. H. Lu, "Synthesis and characterization of barium titanate films on Ti-coated Si substrates by plasma electrolytic oxidation", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 259, 2014, pp. 297-301.
- [18] M. Sandhyarani, N. Rameshbabu, K. Venkateswarlu, D. Sreekanth, Ch. Subrahmanyam "Surface morphology, corrosion resistance and in vitro bioactivity of P containing ZrO₂ films formed on Zr by plasma electrolytic oxidation", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 553, 2013, pp. 324-332.
- [19] M. Khorasanian, A. Dehghan, M. H. Shariat, M. E. Bahrololoom, S. Javadpour, "Microstructure and wear resistance of oxide coatings on Ti-6Al-4V produced by plasma electrolytic oxidation in an inexpensive



- electrolyte", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, 2011, pp. 1495-1502.
- [20] K. R. Shin, Y. G. Ko, D. H. Shin, "Influence of zirconia on biomimetic apatite formation in pure titanium coated via plasma electrolytic oxidation", *Materials Letters*, Vol. 64, 2010, pp. 2714-2717.
- [21] 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, 2020, pp. 20587-20607.
- [22] X. Rao, C. L. Chu, Q. Sun, "Synthesis of porous Ce-doped titania coating containing CaTiO_3 by MAO and its apatite inducing ability", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 302, 2016, pp. 117-125.
- [23] Gh. Barati Darband, M. Aliofkhaezrai, P. Hamghalam, N. Valizade, "Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications", *Journal of Magnesium and Alloys*, Vol. 5, 2017, pp. 74-132.
- [24] V. Dehnavi, W.J. Binns, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, B.L. Luan, "Growth behaviour of low-energy plasma electrolytic oxidation coatings on a magnesium alloy", *Journal of Magnesium and Alloys*, Vol. 6, 2018, pp. 229-237.
- [25] V. Dehnavi, B. L. Luan, D. W. Shoesmith, X. Yang Liu, S. Rohani, "Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 226, 2013, pp. 100-107.
- [26] N. Xiang, R. Song, J. Zhuang, R. Song, X. Lu, "Effects of current density on microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings formed on 6063 aluminum alloy", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 26, 2016, pp. 806-813.
- [27] F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwec, G. Henrion, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, J. Beauvir, "Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, 2007, pp. 8677-8682.
- [28] 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, pp. 100441.
- [29] A. L. Yerokhin, L. O. Snizhko, N. L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington and A. Matthews, "Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 36, 2003, pp. 2110-2120.
- [30] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, "Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, 2010, pp. 1659-1667.
- [31] R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, K. Babaei, "Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review", *Journal of Magnesium and Alloys*, Vol. 9, 2021, pp. 21-40.
- [32] R.O. Hussein, P. Zhang, D.O. Northwood and X. Nie, "Improving the Corrosion Resistance of Magnesium Alloy AJ62 by a Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coating Process", *Corrosion and Materials*, Vol. 36, 2011, pp. 38-49.
- [33] Z. Yao, Q. Xia, H. Wei, D. Li, Q. Sun and Z. Jiang, "Study on coating growth characteristics during the electrolytic oxidation of a magnesium-lithium alloy by optical emission spectroscopy analysis", *RSC Advances*, Vol. 5, 2015, pp. 68806-68814.
- [34] P. Bala Srinivasan, J. Liang, R.G. Balajee, C. Blawert, M. Stormer, W. Dietzel, "Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy", *Applied Surface Science*, Vol. 256, 2010, pp. 3928-3935.
- [35] K. R. Shin, Y. S. Kim, H. W. Yang, Y. G. Ko, D. H. Shin, "In vitro biological response to the oxide layer in pure titanium formed at different current densities by plasma electrolytic oxidation", *Applied Surface Science*, Vol. 314, 2014, pp. 221-227.
- [36] A. Seyfoori, Sh. Mirdamadi, A. Khavandi, Z. Seyed Rauf, "Biodegradation behavior of micro-arc oxidized AZ31 magnesium alloys formed in two different electrolytes", *Applied Surface Science*, Vol. 261, 2012, pp. 92-100.
- [37] Y. G. Ko, S. Namgung, D. H. Shin, "Correlation between KOH concentration and surface properties of AZ91 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, 2010, pp. 2525-2531.