

# بررسی اثر ولتاژ اعمالی بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی پوشش‌های سرامیکی $ZrO_2-Al_2O_3$ رشد داده شده به روش اکسیداسیون جرقه میکرونی

ولی شعاعی راد، فرهاد گلستانی فرد و جعفر جوادپور

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

محمد رضا بیاتی

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه ایالتی کارولینای شمالی، آمریکا

( دریافت مقاله : ۹۰/۱۰/۳۰ - پذیرش مقاله : ۹۰/۱۲/۱۰ )

## چکیده

آلومینیوم بدلیل خواص منحصر به فردی نظیر استحکام ویژه بالا، دانسیته پایین و نیز فراوانی در پوسته زمین از مهم‌ترین مواد مهندسی بوده و دارای کاربردهای متنوعی شامل صنعت هوافضا، خودرو و ساختمان است. اما برخی عیوب ذاتی آن نظیر سختی پایین، مقاومت سایشی پایین و نیز مقاومت به خوردگی پایین، کاربرد وسیع و طولانی مدت آن را در صنعت محدود نموده است. راههای متعددی برای غلبه بر این عیوب پیشنهاد شده است که از این بین می‌توان به پوشش‌دهی قطعات آلومینیومی با پوشش‌های آلومینایی و آلومینا- زیرکونیایی اشاره کرد. در این تحقیق، پوشش‌های کامپوزیتی  $ZrO_2-Al_2O_3$  تحت شرایط مختلف بر روی فلز آلومینیوم با استفاده از روش *Micro Arc Oxidation* (MAO) رشد داده شد. این پوشش‌ها تحت جریان AC در الکترولیت حاوی نمک  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  سنتز شد. طبق نتایج XPS، XRD و EDX، پوشش‌ها بیشتر شامل فازهای  $\alpha-Al_2O_3$ ،  $\gamma-Al_2O_3$ ،  $ZrO_2$  مونوکلینیک و  $ZrO_2$  تراگونال بودند. با افزایش ولتاژ، درصد زیرکونیوم در پوشش افزایش پیدا می‌کرد. نتایج AFM دال بر تشکیل سطحی زبر بود بگونه‌ای که زبری سطح با افزایش ولتاژ بیشتر می‌شد. بررسی مورفولوژی پوشش‌ها با استفاده از SEM نشان داد که مورفولوژی به شدت به ولتاژ اعمالی بستگی دارد.

واژه های کلیدی: زیرکونیا، آلومینا، کامپوزیت، پوشش، *Micro Arc Oxidation*

## The effect of applied voltage on physical and chemical properties of $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramic coatings via micro arc oxidation

V. Shoaeei-Rad, F. Golestani-Fard and J. Javadpour

School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

M. R. Bayati

Department of Materials Science and Engineering, North Carolina State University

(Received 19 January 2012, accepted 28 February 2012)

### Abstract

Aluminum alloys are one of the most attractive materials due to their high specific strength, low density, and very abundance reserves in the earth's crust. Aerospace, automobile, building, and so on are some of the industrial fields where aluminum and its alloys are utilized. However, it has some disadvantages, namely softness, lower wear resistance and lower corrosion resistance, decreases the service life of machine components. An effective approach to defeat these above disadvantages is coating the aluminum components with alumina-based composites coatings. Among alumina-based composites coatings,  $Al_2O_3-ZrO_2$  system has demonstrated unique features. Micro Arc oxidation (MAO) technique was employed to grow zirconia-alumina porous layers. The layers were grown under alternative current in the electrolytes of  $ZrOCl_2$  salt. Considering XPS, XRD, and EDX results, the layers mainly consisted of  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ , monoclinic  $ZrO_2$ , tetragonal  $ZrO_2$ . Increasing the voltage resulted in higher zirconium concentration. AFM studies revealed that the surface roughness increased with voltage. Morphological evaluations, performed by SEM, showed that the microstructure of the layers strongly depended on the applied voltage.

**Keywords:** Zirconia, Alumina, Composite, Coating, Micro Arc Oxidation.

**E-mail of corresponding author:** rad@metaleng.iust.ac.ir

## مقدمه

سایش [۱۱ و ۱۰] و نیز سپرهای حرارتی [۱۳ و ۱۲] مطلوب است.

روش MAO روش نسبتاً جدید و موثر برای تولید پوشش‌های سرامیکی با ضخامت، سختی و چسبندگی بالا و خواص ضد سایش عالی بر روی آلیاژهای سبک بویژه آلومینیوم است [۱۱]. این روش، روش بسیار موثر و ساده برای رشد لایه‌های آلومینایی است [۱۴]. در این فرآیند، تخلیه الکترونی به سرعت و در عرض  $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  ثانیه در مجاورت آند گسترش پیدا می‌کند و دمای زیرلایه به  $423-373$  کلوین می‌رسد. در همان زمان، دما و فشار کانالهای تخلیه که توسط جرقه‌های الکتریکی ایجاد شده، به ترتیب به  $10^4-10^3$  کلوین و  $10^3-10^2$  مگاپاسکال می‌رسد که برای ایجاد پلاسما بین الکترولیت و زیرلایه کافی است. این واکنش‌ها منجر به ایجاد اکسیدهای دما بالای ذوب و انجماد یافته و ترکیبات کمپلکس در سطح زیر لایه که از عناصر زیرلایه و الکترولیت تشکیل شده است، می‌شود [۱۵].

روش MAO به عنوان یک فرآیند موثر با جنبه‌های مثبت بی نظیر ما را قادر به رشد لایه‌های کامپوزیتی با کیفیت مطلوب کرده است [۲۴-۱۶]. طبق گزارشهای موجود، اولین بار است که لایه‌های  $ZrO_2-Al_2O_3$  با روش MAO بر روی زیرلایه آلومینیوم ایجاد می‌شود اگر چه قبلاً با روشهای دیگر نیز سنتز شده است.

در این گزارش لایه‌های  $ZrO_2-Al_2O_3$  به روش MAO تحت جریان متناوب رشد داده شد و تاثیر ولتاژ اعمالی بر روی ساختار فازی، ترکیب شیمیایی، مورفولوژی و خواص سطحی لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، از ورق‌های آلومینیومی به ابعاد  $1\text{cm} \times 3\text{cm} \times 0.5\text{cm}$  به عنوان زیرلایه، استفاده شد که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آمده است. به منظور آماده سازی سطح زیرلایه‌ها و حذف آلاینده‌های سطحی، سطح زیرلایه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه، در محلول استون و با استفاده از دستگاه

آلیاژهای آلومینیوم بدلیل داشتن مقاومت ویژه بالا، دانسیته پایین، کارایی فیزیکی و شیمیایی نسبتاً خوب و نیز فراوانی در پوسته زمین یکی از جذاب‌ترین مواد مهندسی است و بعد از فولاد مهم‌ترین ماده مهندسی به حساب می‌آیند. از آلیاژهای آلومینیوم در صنایع هوافضا، اتومبیل، قطارهای سریع‌السیر و ... استفاده می‌شود [۲۱]. به هر حال ویژگیهایی مثل نرمی، مقاومت سایشی پایین و ضریب اصطکاک بالای آلومینیوم نباید فراموش شود [۳]. اگرچه آلیاژهای آلومینیوم دارای نسبت استحکام به وزن بالا و چکش‌خواری خوب هستند ولی در اغلب موارد، مقاومت خوردگی و سایشی کم آلیاژهای آلومینیوم در برابر هوا و آب عمر قطعات آلومینیومی استفاده شده در صنایع هوافضا و اتومبیل را کم می‌کند [۴]. بنابراین افزایش مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی آلیاژهای آلومینیوم برای بالا بردن عمر قطعات در محیط‌های مختلف از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. پوشش قطعات آلومینیومی با آلومینا می‌تواند خواص سطحی قطعات را بهبود بخشد. روش موثر و مفید برای افزایش هرچه بیشتر کارایی مکانیکی قطعات آلومینیومی، پوشش دادن آنها با مخلوطی از آلومینا و موادی مثل  $ZrO_2$ ،  $SiC$  و  $TiO_2$  است [۵ و ۶]. در بین کامپوزیتهای پایه آلومینا، کامپوزیت  $ZrO_2-Al_2O_3$  دارای ویژگیهای منحصر به فردی می‌باشد. زیرکونیا بدلیل داشتن خواصی مثل پایداری شیمیایی بالا، نقطه ذوب بالا، هدایت حرارتی پایین و مقاومت سایشی بالا یکی از مواد مورد علاقه در مهندسی مواد است. کاربرد زیرکونیا در قطعات موتور، ابزارهای برش، سپرهای حرارتی، پوشش‌های ضد سایش و ایمپلنت‌های پزشکی است. اضافه کردن فاز دوم به زیرکونیا روش بسیار موثر برای افزایش مقاومت سایشی و نیز سایر خواص مکانیکی مثل چقرمگی و سختی است [۷]. بنابراین ترکیبی از خواص مورد علاقه آلومینا و زیرکونیا برای بدست آوردن خواص منحصر به فرد با اضافه کردن آلومینا به زمینه زیرکونیا و بالعکس حاصل می‌شود [۸]. پوشش‌های کامپوزیتی  $ZrO_2-Al_2O_3$  بر روی فلزات جهت مقاومت در برابر خوردگی [۹] و

جدول ۱. ترکیب شیمیایی زیرلایه‌های آلومینیومی

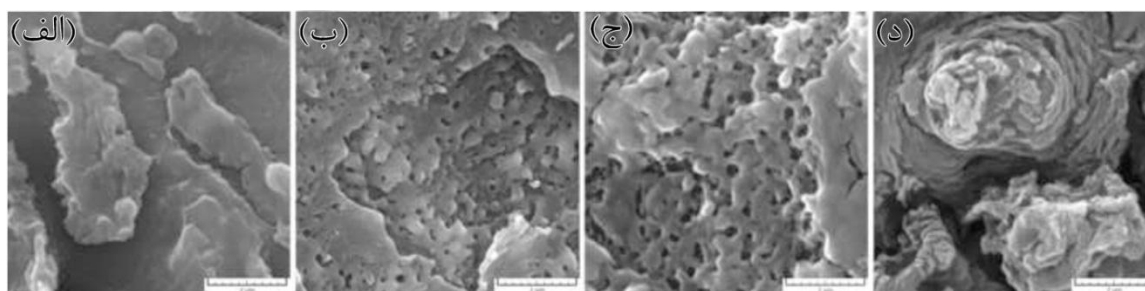
عنصر	Fe	Si	Mg	Cu	Ti	Cr	Zn	Ni	Li	Al
درصد وزنی	۰/۱۶	۰/۰۹	۰/۰۰۵	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	باقی‌مانده

نیامده است ولی با افزایش ولتاژ به ۱۰۰ و ۱۵۰ ولت در سطح لایه حفره ایجاد شده است. دلیل ایجاد حفره‌ها، تخلیه‌های الکترونی است که در ولتاژهای بالاتر از ولتاژ شکست لایه‌های گازی و اکسیدی اتفاق می‌افتد. هیچ جرقه‌ای در ولتاژهای پایین اتفاق نمی‌افتد، بنابراین هیچ حفره‌ای در لایه رشد داده شده تحت ولتاژ ۵۰ ولت ایجاد نشده است. ظاهر شدن جرقه‌های الکتریکی در سطح زیرلایه‌ها دلیل تشکیل حفره‌های زبر و خشن است که در کارهای قبلی مان به خوبی مشاهده شد [۲۵ و ۲۶]. اندازه حفره‌ها با افزایش ولتاژ، افزایش پیدا کرد زیرا تخلیه الکترونی در ولتاژهای بالا تشکیل می‌شود. در لایه سنتز شده در ۲۰۰ ولت هیچ حفره‌ای مشاهده نشد که مرفولوژی آن در شکل ۱۱ بیانگر این امر است. انتظار می‌رود که همراه با ایجاد جرقه‌های الکتریکی در این ولتاژ، مکانیزم دیگری نیز اتفاق بیافتد. مشخص شد که با افزایش ولتاژ، جریان در سل الکتروشیمیایی بیشتر می‌شود. لایه‌های رشد یافته بعلاوه حرارت ایجاد شده توسط جریان الکتریکی زینتر شده است. دمای موضعی نقاطی که در آنها تخلیه الکترونی اتفاق می‌افتد در حدود  $10^4 - 10^3$  کلوین است که برای ذوب لایه‌های رشد یافته کافی است. بدلیل پدیده ذوب و انجماد، حفره‌ها ناپدید شده است. به علاوه تعدادی میکروترک در لایه رشد یافته در ۱۵۰ و ۲۰۰ ولت مشاهده شد که از تنش‌های حرارتی ناشی شده است.

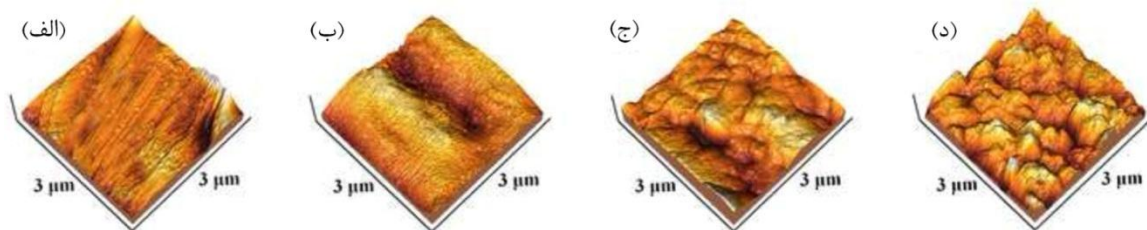
اولتراسونیک، تمیزکاری شد. منبع تغذیه استفاده شده در این تحقیق، قادر به تأمین جریان‌های متناوب، مستقیم و پالس مستقیم تا سقف ۲۰/۶۰۰ ولت/ آمپر است. همانطور که پیشتر نیز بیان شد، روش MAO یک فرآیند الکتروشیمیایی است. شماتیک سل استفاده شده در این تحقیق در کارهای قبلی مان توضیح داده شده است [۲۵]. از زیرلایه‌های آلومینیومی در یک قطب منبع جریان و برای حصول یک میدان الکتریکی یکنواخت بین دو قطب، از یک ظرف سیلندری شکل از جنس فولاد زنگ‌نزن نوع ۳۱۶ در قطب دیگر منبع جریان استفاده شد. لایه‌های ترکیبی  $ZrO_2-Al_2O_3$  با استفاده از سل الکتروشیمیایی فوق در الکترولیت حاوی نمک دی کلرید اکسید زیرکونیم ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) با غلظت ۵ گرم بر لیتر تحت جریان متناوب و ولتاژهای ۵۰ تا ۲۰۰ ولت رشد داده شدند. در ضمن دمای الکترولیت و زمان فرآیند برای تمامی نمونه‌ها یکسان و به ترتیب برابر ۷۰ درجه سانتی‌گراد و ۳ دقیقه در نظر گرفته شد.

#### نتایج و بحث

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی لایه‌های رشد داده شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود هیچ حفره‌ای در لایه رشد داده شده تحت ولتاژ ۵۰ ولت بوجود



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی لایه‌های رشد داده شده تحت ولتاژهای الف: ۵۰ ولت، ب: ۱۰۰ ولت، ج: ۱۵۰ ولت، د: ۲۰۰ ولت



شکل ۲. توپوگرافی ۳ بعدی سطح لایه‌های رشد داده شده تحت ولتاژهای الف: ۵۰ ولت، ب: ۱۰۰ ولت، ج: ۱۵۰ ولت، د: ۲۰۰ ولت

و مقداری فازهای جزئی تایید می‌شود. مشخصه بسیار مهم الگوهای پراش اشعه ایکس تشکیل زیرکونیای پایدار شده بدون استفاده از عامل پایدارساز مثل  $Y_2O_3$  است. دلیل این موضوع، شرایط شدید رشد در طول فرآیند MAO مثل دماهای بسیار بالا و میدان الکتریکی بسیار قوی است. البته آلومینا نیز می‌تواند به عنوان عامل پایدارساز عمل کند.

درصد وزنی زیرکونیوم در لایه‌ها با روش EDX اندازه‌گیری شد که در شکل ۴ نشان داده شده است. به طور واضح مشخص است که درصد وزنی زیرکونیوم با افزایش ولتاژ

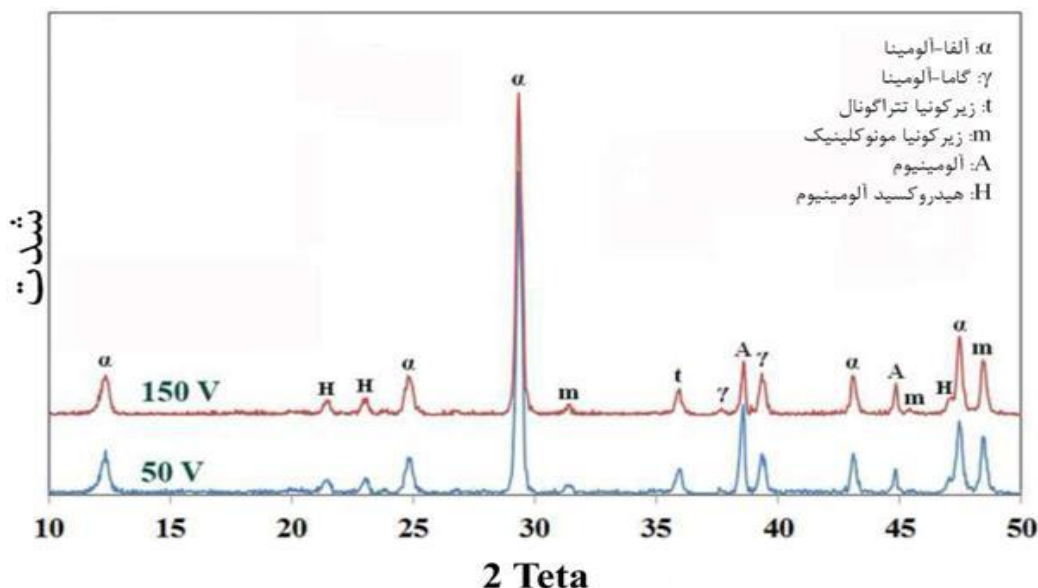
لایه رشد یافته بدلیل تخلیه الکترونی ذوب شده و به سرعت با ناپدید شدن جرقه در مجاورت الکترولیت منجمد می‌شود. این ذوب و انجماد سریع و متوالی دلیل تنش‌های حرارتی است.

در شکل ۲، توپوگرافی سطحی لایه‌های سنتز شده مشاهده می‌شود. طبق آنالیزهای آماری که در جدول ۲ آورده شده است، زبری سطح با افزایش ولتاژ اعمالی، افزایش پیدا کرد. تخلیه الکترونی که در سطح زیرلایه اتفاق می‌افتد منجر به ذوب و انجماد موضعی لایه رشد یافته در مجاورت الکترولیت می‌شود که قبلاً توضیح داده شد. این پدیده باعث زبر شدن سطح لایه‌ها شد. از آنجایی که تخلیه الکترونی در ولتاژهای بالا، قویتر است، ذوب و انجمادهای شدیدتری اتفاق می‌افتد و باعث افزایش زبری لایه‌ها می‌شود [۱۶-۲۰].

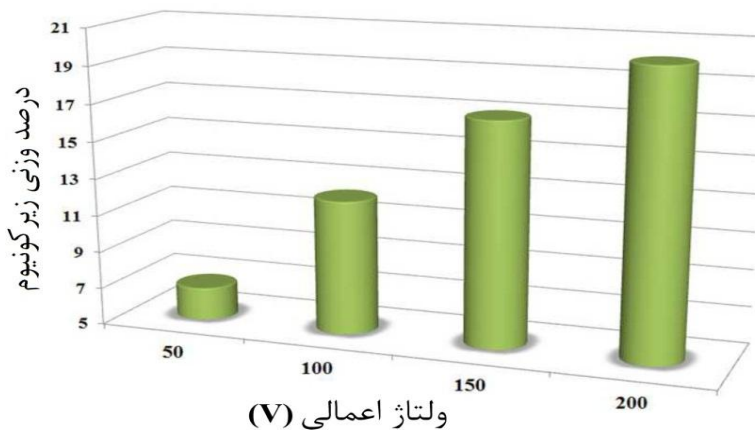
الگوهای پراش اشعه ایکس لایه‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. در این الگوها تشکیل آلومینا، زیرکونیا،

جدول ۲. زبری سطح لایه‌های رشد داده شده تحت ولتاژهای الف: ۵۰ ولت، ب: ۱۰۰ ولت، ج: ۱۵۰ ولت، د: ۲۰۰ ولت

ولتاژ اعمالی (ولت)	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰
زبری سطح (نانومتر)	۹/۸	۱۰/۵	۱۱/۶	۱۲/۱



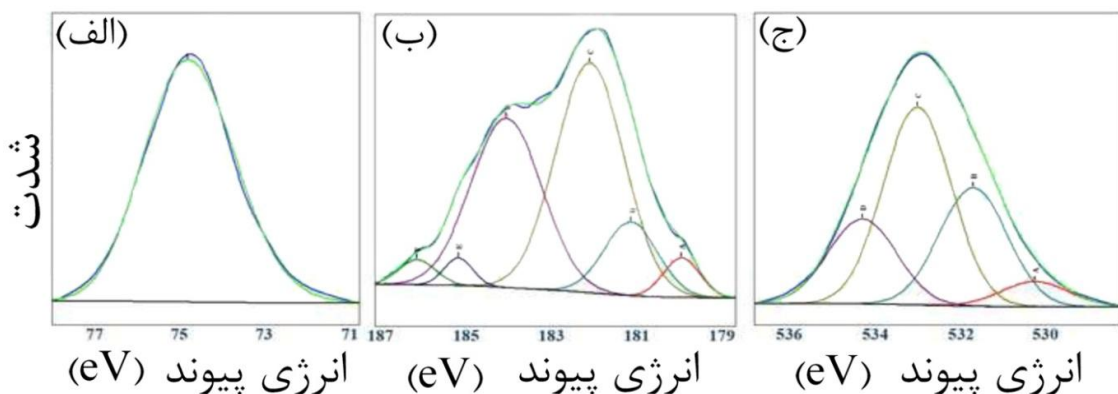
شکل ۳. الگوهای پراش اشعه ایکس لایه‌های رشد داده شده تحت ولتاژهای مختلف



شکل ۴. درصد وزنی زیرکونیوم لایه‌های رشد داده شده تحت ولتاژهای مختلف

الکترون-ولت قرار گرفته‌اند که وجود  $Zr^{2+}$  و تشکیل  $ZrO$  و نیز مقداری فازهای غیراستوکیومتری اکسیدزیرکونیوم ( $Zr_xO_y$ ) را آشکار می‌کند. تشکیل ترکیب  $ZrO_2$  با پیکهای C و D که به ترتیب، در انرژی‌های پیوندی  $182/4$  و  $184/3$  الکترون-ولت قرار دارند، تایید می‌شود. در نهایت پیکهای E و F با انرژی‌های پیوندی  $185/5$  و  $186/5$  الکترون-ولت نشان‌دهنده ترکیب  $ZrOCl_2$  هستند که به علت الکترولیت به دام افتاده در حفره‌های سطح است. پیک  $O(1s)$  در شکل ۵ نشان داده شده است که می‌تواند به ۴ پیک مجزا تبدیل شود که بیانگر ۴ انرژی پیوندی مختلف برای اکسیژن است. پیک A در انرژی پیوندی  $530/3$  الکترون-ولت مربوط به اکسیژن  $ZrO_2$  است. پیک B در انرژی پیوندی  $531/8$  الکترون-ولت مطابق با اکسیژن آلومینا است. بنابراین تشکیل لایه کامپوزیتی  $ZrO_2-Al_2O_3$  تایید می‌شود. پیک C در انرژی پیوندی  $533/1$

اعمالی بیشتر شده است. اعمال ولتاژهای بیشتر باعث تقویت میدان الکتریکی بین قطب‌های سل شده و بنابراین یونهای  $ZrO^{2+}$  بیشتری به سمت زیر لایه حرکت کرده و طی واکنشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی در سطح زیرلایه رسوب می‌کنند. لازم به ذکر است که کاتیونهای  $ZrO^{2+}$  از یونیزاسیون نمک کلرید اکسید زیرکونیوم در محلول آبی ایجاد شده است. به منظور مطالعه دقیق استوکیومتری و ترکیب شیمیایی سطح لایه رشد داده شده در ولتاژ ۱۵۰ ولت، از آنالیز XPS استفاده شد که نتایج آن در این بخش ارایه می‌شود. شکل ۵ الف نشان‌دهنده پیک  $Al(2p)$  در انرژی پیوندی  $74/8$  الکترون-ولت است که تایید کننده تشکیل  $Al_2O_3$  است. پیک  $Zr(3d)$  در شکل ۵ ب نشان داده شده است. این پیک به دو پیک  $Zr(3d_{3/2})$  و  $Zr(3d_{5/2})$  تبدیل می‌شود. پیکهای A و B به ترتیب، بر روی انرژی‌های پیوندی  $180/3$  و  $181/5$



شکل ۵. طیف‌های XPS لایه رشد داده شده در ۱۵۰ ولت. الف:  $Al(2p)$ ، ب:  $Zr(3d)$ ، ج:  $O(1s)$

۵. با افزایش ولتاژ اعمالی، میکروتکرک‌ها در سطح لایه‌ها مشاهده شد.

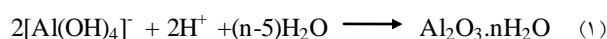
#### منابع

1. T. Wei, F. Yan and J. Tian, *Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy*, Journal of Alloys and Compounds, 389(2005)169-176.
2. X. Sun, Z. Jiang, S. Xin and Z. Yao, *Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing  $\alpha-Al_2O_3$  produced by microarc oxidation on Ti-6Al-4V alloy*, Thin Solid Films, 471(2005)194-199.
3. M. H. Zhu, Z. B. Cai, X. Z. Lin, P. D. Ren, J. Tan and Z. R. Zhou, *Fretting wear behaviour of ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on Al-Si alloy*, Wear, 263(2007)472-480.
4. J. Zhang and A. T. Alpas, *Transition between mild and severe wear in aluminium alloys*, Acta Materialia, 45(1997)513-528.
5. Q. Yu, C. Zhou, H. Zhang and F. Zhao, *Thermal stability of nanostructured 13 wt%  $Al_2O_3$ -8 wt%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  thermal barrier coatings*, Journal of the European Ceramic Society, 30(2010)889-897.
6. A. Limpichaipanit and R. I. Todd, *The relationship between microstructure, fracture and abrasive wear in  $Al_2O_3/SiC$  nanocomposites and microcomposites containing 5 and 10% SiC*, Journal of the European Ceramic Society, 29(2009)2841-2848.
7. B. Liang, G. Zhang, H. Liao, C. Coddet and C. Ding, *Friction and wear behavior of  $ZrO_2-Al_2O_3$  composite coatings deposited by air plasma spraying: Correlation with physical and mechanical properties*, Surface and Coatings Technology, 203(2009)3235-3242.
8. T. Sornakumar, R. Krishnamurthy and C. V. Gokularathnam, *Machining performance of phase transformation toughened alumina and partially stabilised zirconia composite cutting tools*, Journal of the European Ceramic Society, 12(1993)455-460.
9. X. Miao and B. Ben-Nissan, *Microstructure and properties of zirconia-alumina nano laminate sol-gel coatings*, Journal of Materials Science, 35(2000)497-502.

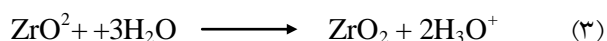
الکترون-ولت نشان‌دهنده گروه‌های  $OH^-$  در سطح است. پیک D در انرژی پیوندی  $543/3$  الکترون-ولت، وجود اکسیژن مولکولهای آب را آشکار می‌سازد. از آنجایی که لایه‌ها متخلخل بوده و در محلولهای آبی رشد داده شده‌اند، شاید آب در حفره‌ها به دام افتاده است.

بر اساس اصول الکتروشیمیایی و شیمیایی، مکانیزم تشکیل زیر برای لایه‌ها ارایه می‌شود. از آنجایی که نمونه‌ها تحت جریان متناوب ساخته شده‌اند، بنابراین تعدادی واکنشهای موازی تحت شرایط کاتدی و آندی در مجاورت زیرلایه بصورت زیر اتفاق می‌افتد:

در طی چرخه آندی، واکنشهای زیر برای تشکیل  $Al_2O_3$  در سطح زیرلایه آلومینیومی توسط فرآیندهای پلازما الکترولیتی در الکترولیت‌های اسیدی پیشنهاد شد [۲۷]:



در طی چرخه کاتدی، کاتیونهای  $ZrO^{2+}$  به علت وجود میدان الکتریکی بین آند و کاتد برای رسوب در سطح زیرلایه طبق واکنش زیر، به سمت زیرلایه حرکت می‌کنند:



#### نتیجه‌گیری

لایه‌های کامپوزیتی  $ZrO_2-Al_2O_3$  توسط فرآیند MAO بر روی زیرلایه آلومینیومی رشد داده شد و نتایج زیر حاصل شد:

۱. لایه‌ها شامل فازهای  $\alpha-Al_2O_3$ ،  $\gamma-Al_2O_3$ ،  $ZrO_2$  مونوکلینیک، تراگونال و فازهای جزئی دیگر بودند که درصد آنها با شرایط سنتز تغییر می‌کرد.

۲. زیرکونیای تراگونال بدون استفاده از پایدارساز تشکیل شد.

۳. درصد وزنی زیرکونیوم در لایه‌ها با افزایش ولتاژ، بیشتر شد.

۴. زبری سطح لایه‌ها با افزایش ولتاژ، بیشتر شد.

10. M. Ohki, T. C. Hwu and T. Mutoh, *Thermal cycle damage of wear - Resistant ceramic coatings*, Transactions of the Indian Institute of Metals, 53(2000)135-140.
11. F. Liu, J. L. Xu, D. Z. Yu, F. P. Wang and L. C. Zhao, *Effects of cathodic voltages on the structure and properties of ceramic coatings formed on NiTi alloy by micro-arc oxidation*, Materials Chemistry and Physics, 121(2010)172-177.
12. A. Nazeri and S. B. Qadri, *Alumina-stabilized zirconia coatings for high-temperature protection of turbine blades*, Surface and Coatings Technology, 86-87(1996)166-169.
13. X. J. Lu and P. Xiao, *Constrained sintering of YSZ/ $Al_2O_3$  composite coatings on metal substrates produced from electrophoretic deposition*, Journal of the European Ceramic Society, 27(2007)2613-2621.
14. J. Li, L. Wan and J. Feng, *Micro arc oxidation of S-containing  $TiO_2$  films by sulfur bearing electrolytes*, Journal of Materials Processing Technology, 209(2009)762-766.
15. X. Nie, E. I. Meletis, J. C. Jiang, A. Leyland, A.L. Yerokhin and A. Matthews, *Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of  $Al_2O_3$  coatings fabricated using plasma electrolysis*, Surface and Coatings Technology, 149(2002)245-251.
16. V. Shoaie-Rad, M. R. Bayati, H. R. Zargar, J. Javadpour and F. Golestani-Fard, *In situ growth of  $ZrO_2-Al_2O_3$  nano-crystalline ceramic coatings via micro arc oxidation of aluminum substrates*, Materials Research Bulletin, 47(2012)1494-1499.
17. M. R. Bayati, R. Molaei, A. Kajbafvala, H. R. Zargar and S. Zanganeh, *Characterization of  $Al_2O_3-TiO_2$  Nano Porous Solar Absorbers Derived via MAO/Sol-Gel Hybrid Process*, Surface and Coatings Technology, 205(2010)2483-2489.
18. M. R. Bayati, A. Z. Moshfegh, F. Golestani-Fard, *Synthesis of narrow band gap ( $V_2O_5$ ) $x-(TiO_2)1-x$  nano-structured layers via micro arc oxidation*, Applied Surface Science, 256(2010)2903-2909.
19. M. R. Bayati, A. Z. Moshfegh and F. Golestani-Fard, *In situ growth of vanadia-titanianano/micro-porous layers with enhanced photocatalytic performance by micro-arc oxidation*, Electrochimica Acta, 55(2010)3093-3102.
20. M. R. Bayati, H. R. Zargar, R. Molaei, F. Golestani-Fard, N. Zanganeh and A. Kajbafvala, *MAO-synthesized  $Al_2O_3$ -supported  $V_2O_5$  nano-porous catalysts: Growth, characterization, and photoactivity*, Applied Surface Science, 256(2010)3806-3811.
21. M. R. Bayati, H. R. Zargar, R. Molaei, F. Golestani-Fard, E. Kajbafvala and S. Zanganeh, *One step growth of  $WO_3$ -loaded  $Al_2O_3$  micro/nano-porous films by micro arc oxidation*, Colloids and Surfaces A, 355(2010)187-192.
22. M. R. Bayati, A.Z. Moshfegh, F. Golestani-Fard and R. Molaei, *( $WO_3$ ) $x-(TiO_2)1-x$  nano-structured porous catalysts grown by micro-arc oxidation method: Characterization and formation mechanism*, Materials Chemistry and Physics, 124(2010)203-207.
23. M. R. Bayati, A. Z. Moshfegh and F. Golestani-Fard, *Micro-arc oxidized S- $TiO_2$  nanoporous layers: Cationic or anionic doping?*, Materials Letters, 64(2010)2215-2218.
24. M. R. Bayati, A. Z. Moshfegh and F. Golestani-Fard, *On the photocatalytic activity of the sulfur doped titania nanoporous films derived via micro-arc oxidation*, Applied Catalysis A :General, 389(2010)60-67.
25. M. R. Bayati, F. Golestani-Fard and A. Z. Moshfegh, *The effect of growth parameters on photo-catalytic performance of the MAO-synthesized  $TiO_2$  nano-porous layers*, Materials Chemistry and Physics, 120(2010)582-589.
26. M. R. Bayati, F. Golestani-Fard and A. Z. Moshfegh, *How photocatalytic activity of the MAO-grown  $TiO_2$  nano/micro-porous films is influenced by growth parameters?*, Applied Surface Science, 256(2010)4253-4259.
27. L. O. Snizhko, A. L. Yerokhin, N. L. Gurevina, V. A. Patalakha and A. Matthews, *Excessive oxygen evolution during plasma electrolytic oxidation of aluminium*, Thin Solid Films 516(2007)460-464.