

بررسی مورفولوژی و خواص خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی تشکیل شده در الکترولیت حاوی پنی سیلین بر روی تیتانیم

حسین شریفی^۱، محمود علی اف خضرائی^{۲*}، الیاس عرفانی فر^۱، علی رضا صبور روح اقدم^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت مواد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۲ استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۳ دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

* نویسنده مسئول: khazraei@modares.ac.ir, maliofkh@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۷/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۱۹

چکیده

پوشش نانوکامپوزیتی بر روی تیتانیم خالص تجاری با استفاده از فرآیند اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی (PEO) در سوسپانسیون حاوی سدیم فسفات و نانوپودر آلومینا به همراه بازدارنده دوستدار محیط زیست پنی سیلین ایجاد شد. این فرآیند توسط جریان مستقیم و در حالت دانسته جریان ثابت انجام شد. اثر غلظت پنی سیلین در الکترولیت بر نحوه رشد پوشش، جذب نانوذرات آلومینا، مورفولوژی و رفتار خوردگی پوشش توسط آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکلی بررسی شد. نتایج نشان داد ولتاژ جرقه زنی در حضور پنی سیلین تا ۸ درصد افزایش می یابد. درصد تخلخل سطح پوشش با افزایش غلظت پنی سیلین ۴۰ درصد افزایش می یابد. همچنین ضخامت پوشش به هنگام استفاده پنی سیلین در الکترولیت تقریباً نصف می شود. غلظت gr/Lit ۱/۵ پنی سیلین به عنوان غلظت بهینه افزودنی منجر به بهبود رفتار خوردگی پوشش در مقایسه با نمونه بدون افزودنی می شود.

کلمات کلیدی: تیتانیم، خوردگی، اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی، نانوکامپوزیت، پنی سیلین،

Microstructure and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation nanocomposite coatings on Titanium formed in electrolyte containing penicillin

H. Sharifi ¹, M. Aliofkhazraei ^{2*}, E. Erfani ², A. Sabour Rouhaghdam ³

¹ M.Sc. Student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

³ Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

* Corresponding Author: khazraei@modares.ac.ir, maliofkh@gmail.com

Submission: 2015, 10, 07 Acceptance: 2016, 01, 09

Abstract

Nanocomposite coating was applied on commercial pure titanium using plasma electrolytic oxidation (PEO) process in suspension containing sodium phosphate and alumina nanopowder with environmentally friendly penicillin G benzathine inhibitor. This process was conducted by direct current and at constant current density. Effect of penicillin concentration on coating growth, absorption of alumina nanoparticles (suspended in the electrolyte), morphology, corrosion behavior of coating by energy dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy and cyclic potentiodynamic polarization test was investigated. The results revealed that breakdown voltage in the presence of penicillin is increased up to 8%. The percentage of porosity in coating surface increased to 40% with increasing concentrations of penicillin. Thickness of coating in electrolytic containing penicillin has been halved. Concentration of 1.5 gr/Lit penicillin as an optimum concentration leads to improve the corrosion behavior of these samples relative to treated samples with no additives.

Keywords: Titanium, Corrosion, Plasma Electrolytic Oxidation, Nanocomposite, Penicillin;

۱- مقدمه

اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی (Plasma Electrolytic Oxidation) به عنوان یک فرآیند اصلاح سازی سطح نسبتاً جدید منجر به ایجاد لایه اکسیدی سرامیکی بر روی سطوح فلزات سبک می شود. پوشش سرامیکی TiO_2 ایجاد شده بر روی تیتانیم در اثر فرآیند PEO دارای ساختاری متخلخل و یکنواخت به همراه استحکام چسبندگی خوب با زیرلایه می باشد [۱-۴]. پارامترهای فرآیند پوشش دهی که می توان به کمک آنها خواص پوشش را تنظیم نمود عمده شامل اثر الکترولیت و پارامترهای الکتریکی فرآیند PEO می شوند. از بین این پارامترها اثر الکترولیت و افزودنی های آن در فرآیند PEO به دلیل نقش اجزاء آن در فرآیند جرقه زنی و همچنین وارد کردن برخی عناصر به درون پوشش و متأثر ساختن خواص آن از اهمیت بسیاری برخوردار می باشد [۵-۱۰].

مطالعاتی که اخیراً بر روی محلول الکترولیت فرآیند PEO صورت گرفته بیشتر در زمینه اثر افزودنی الکترولیت (Electrolyte additive) PEO می باشد. به عنوان مثال نتایج تحقیق ژائو (X. Zhao) و همکاران نشان می دهد، افزودن نیترا ت لانتانیم به الکترولیت PEO بر روی تیتانیم منجر به ایجاد پوشش با زیست سازگاری مناسب خواهد شد [۱۱]. بیاتی (M. R. Bayati) و همکاران اثبات کردند که حضور سدیم وانادات در الکترولیت PEO بر روی تیتانیم می تواند منجر به افزایش آبدوستی پوشش گردد [۱۲]. همچنین طبق تحقیق سو (H. D. Su) و همکاران، افزودن نیترا ت آهن به الکترولیت PEO بر روی تیتانیم فعالیت فوتوکاتالستی اکسید تیتانیم ایجاد شده را افزایش می دهد [۱۳]. با توجه به استفاده از بازدارنده های خوردگی به عنوان افزودنی الکترولیت در سایر روش های پوشش دهی تبدیلی (Conversion coating) [۱۴ و ۱۵]، به تازه گی استفاده از آنها در پوشش دهی PEO مورد توجه قرار گرفته است. آلبینکا و همکارانش [۱۶ و ۱۷]، اثر بازدارنده های خوردگی را بر فرآیند PEO روی آلیاژ آلومینیم مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیقات آنها نشان می دهد، حضور بازدارنده های خوردگی منجر به افزایش آبگریزی (Hydrophobization) پوشش شده است.

استفاده از بازدارنده داروئی پنی سیلین به دلیل ماهیت غیر سمی، در دسترس و ارزان قیمت بودن آن (که با توجه به کاربرد آن در زمینه پزشکی و داندانپزشکی استفاده از مواد غیرسمی در پوشش دهی آن حائز اهمیت می باشد) می تواند مورد توجه قرار گیرد. پنی سیلین جی بنزاتین جزء خانواده ی داروئی آنتی بیوتیک های بتالاکتام به عنوان درمان عفونت های حاد دارای

ساختار شیمیایی $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ و وزن مولکولی ۳۳۴ gr/mol می باشد [۱۹]. به عنوان نمونه در تحقیق ادی (N.O. Eddy) و همکاران، اثر پنی سیلین به عنوان یک بازدارنده خوردگی بر روی چدن بررسی شده است. بر اساس این نتایج پنی سیلین به عنوان یک بازدارنده خوردگی، منجر به کاهش خوردگی چدن در محیط اسیدی می شود [۲۰]. از آنجایی که یکی از مزایای اصلی فرآیند پوشش دهی PEO در مقایسه با سایر روش های پوشش دهی تبدیلی همچون آندایزینگ دوستدار محیط زیست بودن آن می باشد [۱۸]، لذا به نظر می رسد برای بهبود خواص خوردگی و سایش پوشش های PEO بر روی تیتانیم می توان از مواد غیر سمی همچون بازدارنده های داروئی به عنوان افزودنی الکترولیت استفاده نمود.

هدف از این تحقیق بررسی اثر بازدارنده داروئی پنی سیلین به عنوان افزودنی الکترولیت بر نحوه جذب نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ از سوسپانسیون، ساختار شیمیایی، مورفولوژی و مقاومت خوردگی پوشش اکسیدی حاصل از فرآیند اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی بر تیتانیم خالص تجاری (Commercially Pure Titanium) (CP-Ti) می باشد. نحوه رشد پوشش و اثر پنی سیلین بر آن در الکترولیت بر پایه سدیم فسفات (به دلیل غیر سمی بودن برای بدن انسان [۲۱]) مورد بررسی قرار گرفت. آزمون های خوردگی در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF (Simulated Body Fluid) در دمای 37°C بر روی پوشش ها انجام شد.

۲- روش آزمایش

۲-۱- فرآیند پوشش دهی اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی

ورق تیتانیم خالص تجاری (ASTM-Grade 2) در ابعاد $1\text{mm} \times 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ به عنوان زیرلایه انتخاب گردید. پیش از فرآیند پوشش دهی، نمونه ها تا $Ra < 1\text{ }\mu\text{m}$ سباده زنی شده و سپس به کمک حمام التراسونیک در استون تمیزکاری و در نهایت توسط آب دیونیزه، شسته و توسط هوای گرم خشک شد. فرآیند PEO به وسیله منبع تغذیه DC با توان ۲۰ KW در دانسیته جریان ثابت 20 mA/cm^2 و به مدت ۱۲ min در یک سوسپانسیون انجام شد. در این فرآیند زیرلایه در نقش آند در داخل یک سل به همراه کاتد آبگرد از جنس فولاد زنگ نزن قرار گرفت. با توجه به اینکه اثر افزودنی پنی سیلین در این مقاله مدنظر است سعی شده است تا از ساده ترین الکترولیت (تک جزئی) ممکن استفاده شود. سوسپانسیون فرآیند PEO حاوی ۸ gr/Lit سدیم فسفات ۱۲ آبه به همراه ۲۵ gr/Lit نانوپودر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و افزودنی پنی سیلین در

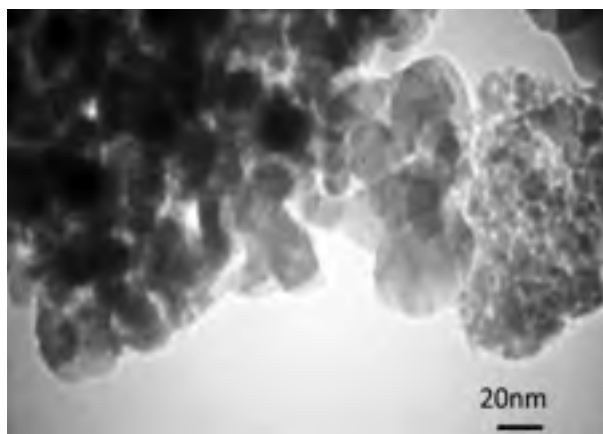
(EDS)(Energy Dispersion X-ray Spectroscopy) ارزیابی شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscope) (FESEM; SIGMA/VP, Zeiss) مورفولوژی سطح و سطح مقطع پوشش اکسیدی مورد بررسی قرار گرفت. مقاومت به خوردگی پوشش بعد از ۳۰۰۰ ثانیه غوطه‌وری در دمای $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$ و در محلول رینگر (0.3 g/l NaCl , 0.3 g/l KCl , $0.33 \text{ g/l CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8.6) (جهت رسیدن به پتانسیل مدار باز (OCP)) با استفاده از آزمون پلاریزاسیون سیکلی (Cyclic polarisation) با نرخ اسکن 1 mV/sec از پتانسیل (mV vs. OCP) -300 تا (mV vs. OCP) 3000 و برگشت به (mV vs. OCP) -300 توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات (Potentiostat/Galvanostat) EG&G مدل 273A اندازه گیری شد [۲۳]. الکتروود مرجع و الکتروود کمکی مورد استفاده به ترتیب الکتروود استاندارد کالومل (SCE) و پلاتین بود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نمودار ولتاژ-زمان

شکل (۲) نمودار ولتاژ-زمان فرآیند PEO حین جرقه زنی در دانسیته جریان ثابت برای نمونه پوشش دهی شده در سوسپانسیون آلومینا به همراه غلظت های مختلف پنی سیلین را نشان می دهد. منحنی تغییرات ولتاژ حین جرقه زنی تقریباً به دو ناحیه تقسیم می شود. در ابتدا ولتاژ جرقه زنی برای هر چهار غلظت پنی سیلین تقریباً از 295 V شروع می شود و پس از گذشت زمان جرقه زنی تقریباً به یک ولتاژ نهایی مشابهی می رسند. از طرفی با توجه به این که دانسیته جریان جرقه زنی ثابت می باشد، افزایش ولتاژ جرقه زنی در طی فرآیند نشان دهنده افزایش مقاومت سیستم می باشد. با فرض این که مقاومت الکترولیت حین جرقه زنی ثابت باشد می توان مقاومت سیستم را معادل مقاومت پوشش در نظر گرفت. بنابراین تغییرات می تواند بیانگر این موضوع باشد که حضور نانوپودر آلومینا به همراه افزودنی در ابتدا باعث افزایش مقاوت پوشش با یک شیب

آب دیونیزه می باشد. نانوپودر استفاده شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM/jeol-2010) بررسی گردید که ساختار آن در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- تصویر TEM نانوذرات آلومینا.

میانگین اندازه ذرات آلومینا 22 nm می باشد. آزمون های ابتدایی جهت به دست آوردن محدوده غلظت پنی سیلین انجام شد و مشخص گردید در غلظت های بیشتر از $4/5 \text{ gr/Lit}$ جرقه ها به سرعت به حالت تخریبی خود می رسیدند [۲۲]، و پوشش دهی به درستی انجام نمی شد، لذا بیشینه غلظت $4/5 \text{ gr/Lit}$ انتخاب گردید. به منظور بررسی اثر افزودنی، پنی سیلین در غلظت های صفر، $1/5$ ، $3/5$ و $4/5 \text{ gr/Lit}$ استفاده گردید (جدول ۱). دمای الکترولیت در حین پوشش دهی به کمک همزدن الکترولیت و سیستم کاتد آبگرد $25 \pm 5^\circ\text{C}$ نگه داشته شد. پس از اتمام فرآیند پوشش دهی، نمونه ها با آب دیونیزه شسته و سپس به وسیله هوای گرم خشک شدند.

۲-۲- مشخصه یابی پوشش اکسیدی

به منظور بررسی تغییرات ولتاژ در حین جرقه زنی از دستگاه آوومتر (APPA 505) استفاده شد. تغییر وزن نمونه ها قبل و بعد از پوشش دهی با ترازو (AND, GR-202, precision $\pm 50 \mu\text{g}$) اندازه گیری گردید. نحوه توزیع عناصر موجود در سطح و سطح مقطع پوشش با استفاده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

جدول ۱- الکترولیت و پارامترهای فرآیند پوشش دهی PEO

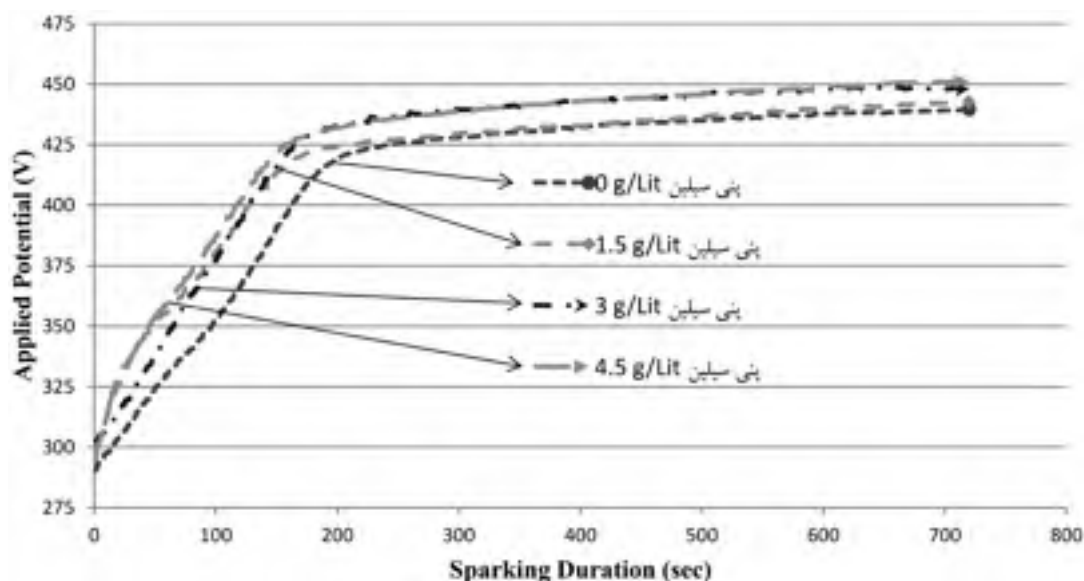
دمای الکترولیت ($^\circ\text{C}$)	مدت زمان جرقه زنی (min)	دانسیته جریان mA/cm^2	الکترولیت PEO		
			پنی سیلین (gr/Lit)	نانوپودر آلومینا (gr/Lit)	سدیم فسفات (gr/Lit)
25 ± 5	۱۲	۲۰	صفر	۲۵	۸
25 ± 5	۱۲	۲۰	۱.۵	۲۵	۸
25 ± 5	۱۲	۲۰	۳	۲۵	۸
25 ± 5	۱۲	۲۰	۴.۵	۲۵	۸

۳-۲- مورفولوژی و ترکیب پوشش

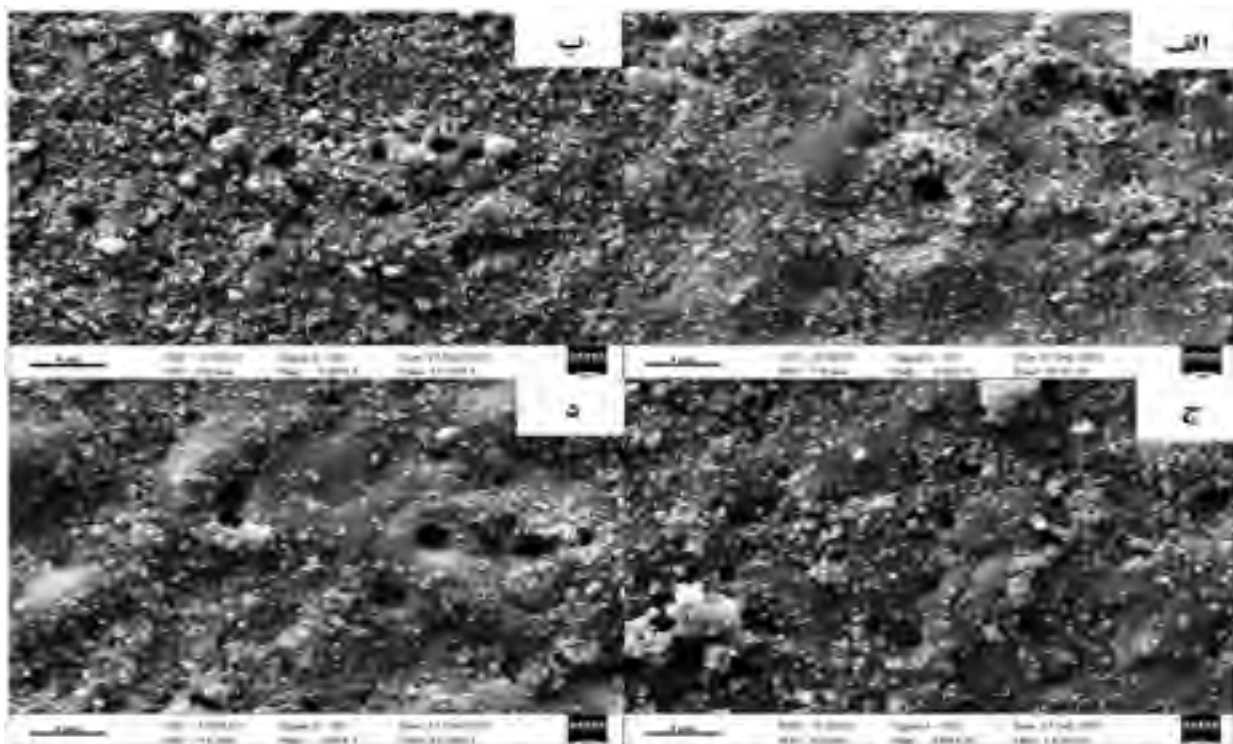
۳-۲-۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون آلومینا به همراه غلظت های مختلف پنی سیلین را نشان می دهد.

تند خواهد شد و پس از حدود ۲۰۰ ثانیه به یک حالت اشباع خواهد رسید و در ادامه با یک شیب بسیار کمی افزایش می یابد [۲۴ و ۲۵]. این به بدین معناست که حضور نانوپودر آلومینا در الکترولیت بر مقاومت پوشش تأثیر بسزایی دارد. از طرفی حضور افزودنی پنی سیلین ولتاژ جرقه زنی را در ۸ درصد افزایش می دهد که نشان از افزایش مقاومت پوشش دارد.



شکل ۲- نمودار ولتاژ- زمان فرآیند PEO حین جرقه زنی در دانسیته جریان ثابت 20 mA/cm^2 به مدت 12 min روی نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوپودر آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین (الف) صفر، (ب) ۰.۵، (ج) ۳ و (د) 5 g/Lit .

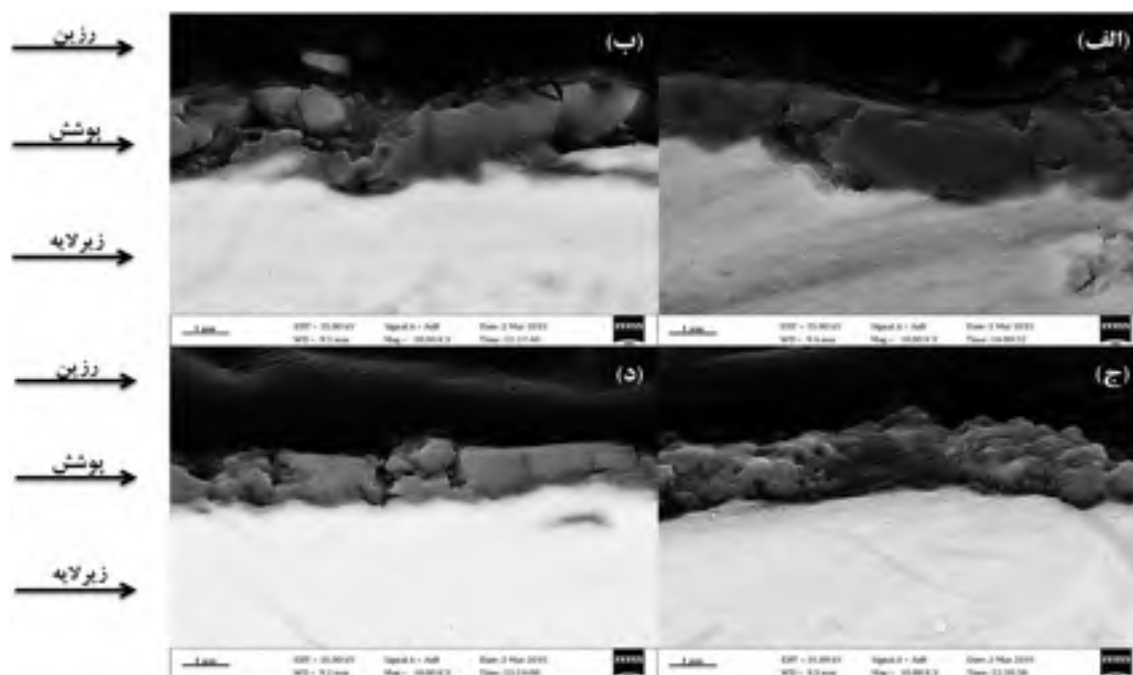
ضخامت پوشش در غلظت ۴/۵ gr/Lit پنی سیلین (نمونه (د)) در مقایسه با نمونه بدون افزونی (نمونه (الف)) کاهش محسوسی می یابد. نتایج حاصل از اندازه گیری درصد تغییرات وزن، تغییرات ضخامت، میانگین قطر حفرات و درصد تخلخل سطحی نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین در جدول (۲) ذکر شده است.

تغییرات وزن در اثر فرآیند PEO برای تمامی نمونه ها مثبت می باشد. با توجه به این که حین پوشش دهی از یک طرف انحلال زیر لایه رخ می دهد وزن کاهش می یابد و از طرف دیگر پوشش بر روی زیر لایه می نشیند وزن افزایش می یابد. برآیند این دو وزن نهایی را مشخص می کند [۲۲]. بنابراین برای این نمونه ها وزن پوشش تشکیل شده در مقایسه با زیر لایه حل شده بیشتر بوده است. با توجه به مقادیر به محاسبه شده در جدول (۲) افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون آلومینا تأثیر حائز اهمیتی در افزایش وزن پوشش ندارد. ضخامت

با توجه به تصاویر به صورت تخمینی می توان گفت پوشش ها همگی دارای ساختاری میکرو متخلخل می باشد ولی افزایش غلظت پنی سیلین در الکترولیت منجر به افزایش درصد تخلخل سطحی می شود. همچنین قطر حفرات سطحی با افزایش غلظت پنی سیلین از ۱/۵ gr/Lit در نمونه (ب) به غلظت ۴/۵ gr/Lit در نمونه (د) تا حدودی بزرگ تر می شود. به علاوه، جذب نانوذرات از الکترولیت و پخش آنها به صورت یکنواخت بر روی سطح پوشش به صورت تخمینی می تواند بیانگر جذب زیاد نانوذرات بر روی سطح باشد [۲۶ و ۲۷].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون آلومینا به همراه غلظت های مختلف پنی سیلین در شکل (۴) نشان داده شده است.

همان طور که در تصاویر مشخص است با افزایش غلظت پنی سیلین در الکترولیت ضخامت پوشش ها کاهش می یابد به طوری که



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین (الف) صفر، (ب) ۱.۵، (ج) ۳ و (د) ۴.۵ gr/Lit.

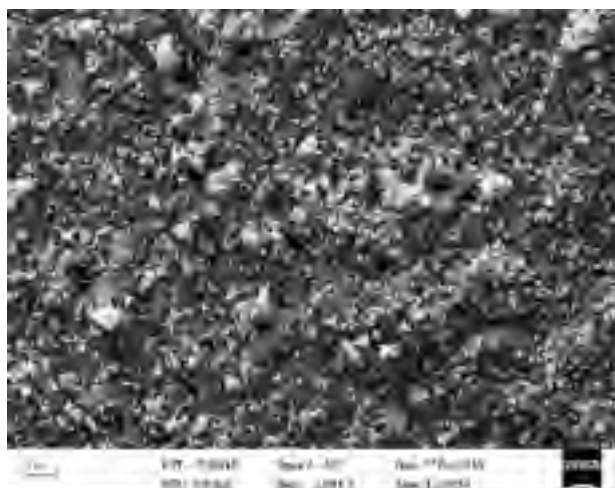
جدول ۲- درصد تغییرات وزن، ضخامت و درصد تخلخل سطحی نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین

غلظت پنی سیلین g/Lit	تغییرات وزن		ضخامت (μm)	درصد تخلخل سطح	میانگین قطر حفرات (μm)
	m_1 (gr)	m_2 (gr)			
صفر	۷.۱۲۳۱	۷.۱۳۸۹	۲.۳	۳.۰	۱.۴
۱.۵	۷.۰۰۷۳	۷.۰۲۴۶	۲.۲	۳.۶	۱.۲
۳	۷.۰۵۶۳	۷.۰۷۱۰	۱.۶	۴.۸	۱.۵
۴.۵	۶.۹۳۰۰	۶.۹۴۶۰	۱.۳	۴.۳	۱.۵

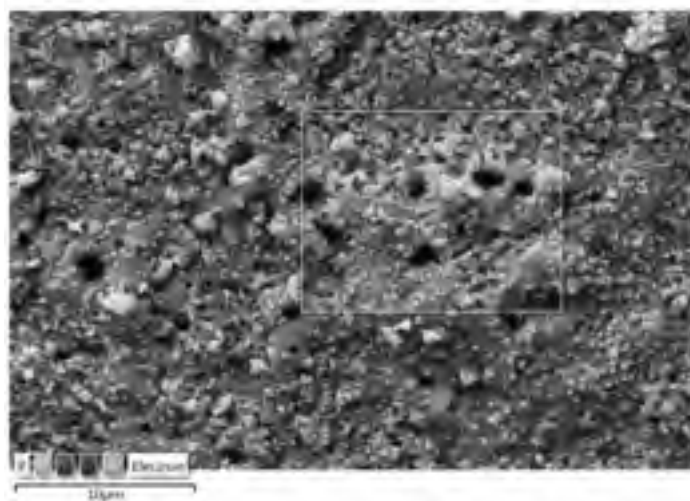
آلومینا و غلظت صفر، ۱/۵ و ۳ gr/Lit و ۴/۵ پنی سیلین در جدول (۳) مشاهده می شود.

جدول ۳- نتایج طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس سطح پوشش های ایجاد شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین

غلظت پنی سیلین g/Lit	عنصر (wt.%)			
	P	O	Al	Ti
صفر	۲۹.۵	۲۹.۲۴	۳۱.۳۲	۳۹.۴۹
۱/۵	۶.۷	۲۴.۱	۳۰.۰	۳۹.۲
۳	۵.۶	۲۱.۰	۲۷.۷	۴۵.۹
۴.۵	۳.۲	۲۷.۶	۲۷.۸	۴۱.۴



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پردازش شده سطح پوشش نمونه حاوی ۱/۵ gr/Lit (شکل ۳ ب) توسط نرم افزار آنالیز تصویر JMicroVision



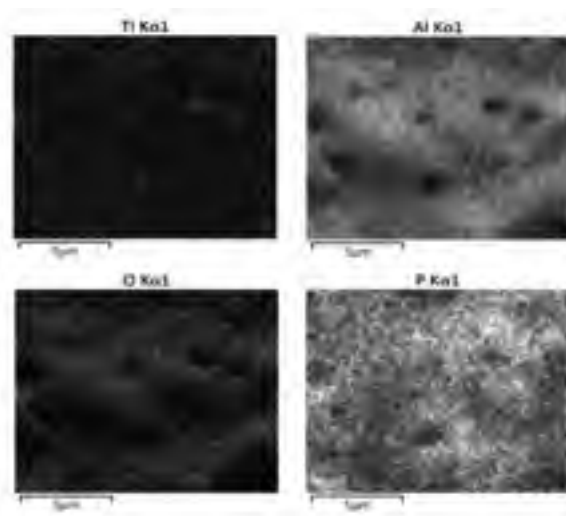
پوشش با افزایش غلظت پنی سیلین تقریباً نصف می شود. این درحالی است که وزن پوشش با افزایش غلظت پنی سیلین تغییر چندانی نداشته، بنابراین می توان گفت که حضور افزودنی و افزایش غلظت آن با توجه به افزایش ضخامت پوشش در عین عدم تغییر محسوس وزن پوشش به صورت تخمینی منجر به متراکم شدن پوشش می گردد. درصد تخلخل سطح پوشش ها و میانگین قطر حفرات به کمک نرم افزار آنالیز تصویر JMicroVision v1.27 محاسبه گردید. در این روش درصد تخلخل سطح پوشش از طریق نسبت نقاط سیاه رنگ (حفرات) موجود در تصاویر میکروسکوپی به نقاط روشن (سطح پوشش) موجود در آن محاسبه می شود. شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پردازش شده سطح پوشش مربوط به نمونه حاوی ۱/۵ gr/Lit (شکل ۳ ب) توسط این نرم افزار می باشد.

بر اساس نتایج محاسبه شده به کمک نرم افزار آنالیز تصویر درصد تخلخل سطحی پوشش با افزایش غلظت افزودنی در سوسپانسیون تا حدود ۴۰ درصد افزایش می یابد. همچنین میانگین قطر حفرات با افزایش غلظت پنی سیلین از ۱/۵ به ۴/۵ g/Lit تا ۲۵ درصد افزایش می یابد. نتایج حاصل از محاسبات با موارد مشاهده شده در تصاویر میکروسکوپی تطابق دارد.

۲-۳- آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس

نقشه توزیع عنصر بر روی سطح نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون نانوذرات آلومینا و حاوی ۱/۵ gr/Lit پنی سیلین در شکل (۶) نشان داده شده است.

با توجه به این که در این تحقیق بررسی روند جذب نانوذرات در حضور افزودنی پنی سیلین مورد توجه بود توزیع عناصر بر روی سطح پوشش های حاوی نانوپودر بررسی شد [۲۷]. نتایج به دست آمده از آنالیز توزیع عنصری پوشش های ایجاد شده در سوسپانسیون حاوی

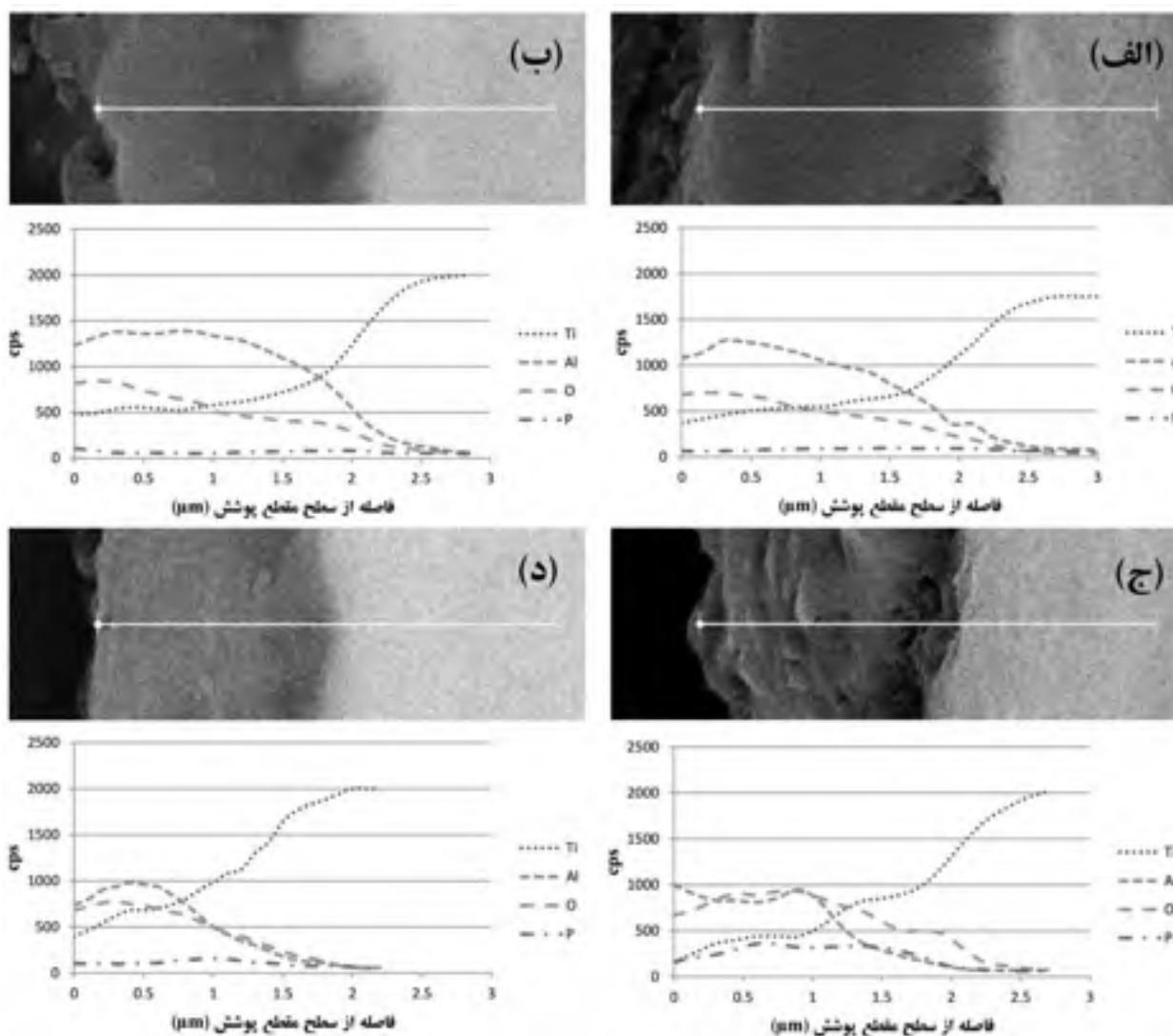


شکل ۶- نقشه توزیع عنصر سطح نمونه پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و ۱/۵ gr/Lit پنی سیلین.

پوشش دهی شده در سوسپانسیون نانوذرات آلومینا و حاوی غلظت های مختلف پنی سیلین را نشان می دهد. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز توزیع عنصر خطی سطح مقطع نمونه های پوشش دهی شده فسفر، تغییرات قابل توجهی در راستای ضخامت پوشش ندارد در حالی که سایر عناصر به خصوص آلومینیم و تیتانیم تغییراتی زیادی را دارند. عامل اثرگذار اصلی در اینجا وجود نانوذرات آلومینا می باشد که از سطح پوشش به سمت فصل مشترک پوشش و زیرلایه کاهش یافته است. با این حال روند کاهش نانوذرات آلومینا در راستای ضخامت پوشش با توجه به غلظت افزودنی پنی سیلین متفاوت می باشد. در مورد نمونه های (الف) و (ب) مقدار آلومینیم موجود در پوشش تا عمق زیادی از آن ثابت بوده و سپس در نزدیکی فصل مشترک

در محل حفرات تیتانیم بیشتری مشاهده می شود که دلیل این همان طور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع پوشش دیده می شود می تواند ضخامت کمتر این پوشش ها باشد، در نتیجه تیتانیم مشاهده شده مربوط به زیرلایه تیتانیم می باشد. از طرفی حضور عنصر آلومینیم بر روی سطح نشانگر نانوذرات آلومینا بوده و از توزیع یکنواختی بر روی سطح برخوردار می باشد. همچنین با افزایش غلظت پنی سیلین در الکترولیت جذب نانوذرات تغییر چندانی نمی یابد. با این حال میزان جذب نانوذره در هر سه غلظت بیش از ۲۰ درصد وزنی می باشد که در مقایسه با سایر روش های پوشش دهی قابل توجه می باشد [۲۸-۳۰].

به منظور بررسی روند توزیع عناصر در راستای ضخامت پوشش توزیع عنصری خطی سطح مقطع نمونه ها بدست آمد. شکل (۷) تصاویر آنالیز توزیع عنصری خطی سطح مقطع نمونه های



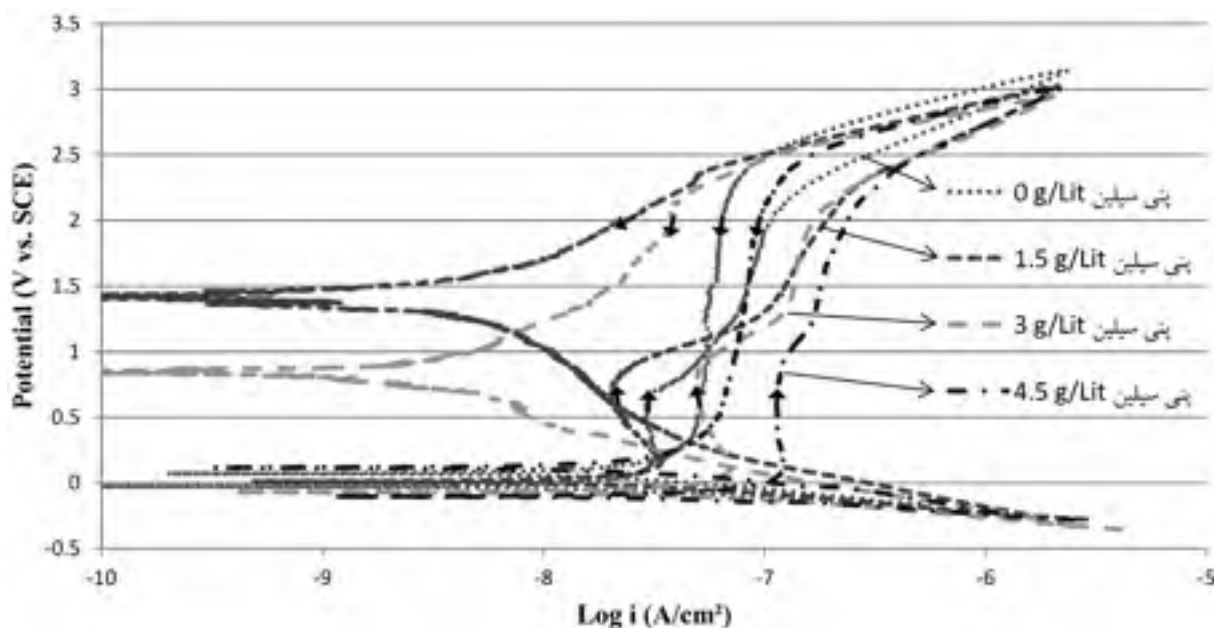
شکل ۷- توزیع عنصر خطی سطح مقطع نمونه های پوشش دهی شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین (الف) صفر، (ب) ۱/۵، (ج) ۳ و (د) ۵ g/Lit.

کاهش یافته ولی با افزایش غلظت افزودنی به $4/5 \text{ gr/Lit}$ مقدار آلومینیم در پوشش تا عمق کمی از آن ثابت بوده و سپس کاهش یافته و عاری از آلومینیم شده است که این بیانگر تجمع نانوذرات بر روی سطح خارجی پوشش با افزایش غلظت افزودنی می باشد. بنابراین افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون برخلاف آنچه که بر روی سطح پوشش مشاهده شد منجر به تغییر روند توزیع نانوذرات در راستای ضخامت پوشش می گردد. به عبارت دیگر با افزایش غلظت افزودنی عمده نانوذرات بر روی سطح خارجی پوشش جذب می شوند و عمق پوشش تهی از نانوذرات می گردد. در مورد تیتانیم در هر سه نمونه مقدار آن در داخل پوشش روند ثابتی را داشته و با رسیدن به فصل مشترک مقدار آن افزایش یافته است.

آلومینا با غلظت های مختلف پنی سیلین را نشان می دهد. نتایج به دست آمده از این منحنی ها در جدول (۴) گزارش شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که پتانسیل خوردگی (E_{corr}) به عنوان معیاری از تمایل ترمودینامیکی به خوردگی پوشش در حضور $1/5 \text{ gr/Lit}$ پنی سیلین در سوسپانسیون در مقایسه با نمونه بدون افزودنی افزایش می یابد که این به معنای پایداری شیمیایی بیشتر و تمایل به خوردگی کمتر می باشد [۳۳]. افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون منجر به کاهش پتانسیل خوردگی می گردد. دانسته جریان خوردگی به کمک برون یابی تافلی و از برخورد خطوط مماس بر ناحیه خطی شاخه کاتد و آند به دست آمد. حضور پنی سیلین تا حدودی باعث افزایش دانسته جریان خوردگی (i_{corr}) می شود. به کمک برون یابی تافلی خطوط کاتد و آند مقادیر شیب کاتدی و آندی محاسبه شد و با قرار دادن آنها در رابطه استرن گری مقاومت پلاریزاسیون (R_p) به دست آمد. افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون سبب کاهش نسبی مقاومت پلاریزاسیون می گردد [۳۴]. دانسته جریان ناحیه پسو به کمک مماس بر شاخه آندی منحنی رفت در ناحیه ای

۳-۳- مقاومت به خوردگی

به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش ها و مقاومت به حفره دار شدن آنها درون محلول رینگر از آزمون پلاریزاسیون سیکی استفاده شد [۳۱ و ۳۲]. شکل (۸) منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکی نمونه های PEO شده در سوسپانسیون حاوی نانوپودر



شکل ۸- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکی نمونه های PEO شده در سوسپانسیون حاوی نانوپودر آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین.

جدول ۴- نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکی نمونه های PEO شده در سوسپانسیون حاوی نانوذرات آلومینا و غلظت های مختلف پنی سیلین

R_p (MΩ cm ²)	E_p (mV vs. SCE)	E_{rp} (mV vs. SCE)	$i_{\text{passivation zone}}$ (nA/cm ²)	i_{corr} (nA/cm ²)	E_{corr} (mV vs. SCE)	غلظت پنی سیلین gr/Lit
۲.۴۳	۶۹۵	۷۱	۲۹.۷	۹.۰	-۳۰	صفر
۲.۳۰	۸۰۰	۱۴۲۵	۲۰.۳	۱۲.۱	۱۷	۱.۵
۱.۲۱	۸۷۵	۸۳۶	۴۸.۴	۲۰.۳	-۷۰	۳
۰.۷۰	۷۶۰	۱۲۴	۱۱۴	۲۶.۷	-۱۰۴	۴.۵

چپ ایجاد می گردد. این نوع از منحنی های پلاریزاسیون نشان دهنده مقاومت به حفره دار شدن پوشش سطحی می باشد. این از ویژگی اکثر آلیاژهای تیتانیم درون این محلول ها می باشد [۴۱ و ۴۲].

نتیجه گیری

پوشش نانوکامپوزیتی به وسیله اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی بر روی تیتانیم خالص تجاری با موفقیت اعمال شد و تأثیر اضافه کردن پنی سیلین به الکترولیت پایه فسفات بر نحوه رشد، مورفولوژی و مقاومت به خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. حضور افزودنی پنی سیلین ولتاژ جرقه زنی را در ۸ درصد افزایش می دهد که نشان از افزایش مقاومت پوشش دارد. افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون آلومینا تأثیر حائز اهمیتی در افزایش وزن پوشش ندارد در حالی که ضخامت پوشش با افزایش غلظت پنی سیلین تقریباً نصف می شود و درصد تخلخل سطحی پوشش تا حدود ۴۰ درصد افزایش می یابد. نتایج آزمون پلاریزاسیون سیکلی نیز نشان داد که حضور ۱/۵ gr/Lit پنی سیلین سبب کاهش دانسیته جریان خوردگی ناحیه پسیو به میزان ۳۰ درصد و افزایش پتانسیل پسیو شدن مجدد بیش از ۱/۳ ولت در مقایسه با نمونه بدون افزودنی می شود، در حالی که با افزایش غلظت افزودنی دانسیته جریان خوردگی ناحیه پسیو افزایش و پتانسیل پسیو شدن مجدد کاهش می یابد.

که با افزایش پتانسیل جریان خوردگی تغییر محسوسی ندارد اندازه گیری شد. به این محدود از شاخه آندی در منحنی رفت ناحیه پسیو گفته می شود. حضور ۱/۵ gr/Lit پنی سیلین در سوسپانسیون سبب کاهش دانسیته جریان ناحیه پسیو ($i_{\text{passivation zone}}$) می شود، در حالی که با افزایش غلظت افزودنی دانسیته جریان ناحیه پسیو افزایش می یابد. دلیل این می تواند افزایش درصد تخلخل سطحی پوشش و کاهش ضخامت آن به دنبال با افزایش غلظت افزودنی باشد [۳۵-۳۷]. با افزایش پتانسیل اعمالی در ناحیه پسیو دانسته نهایتاً در یک پتانسیل مشخص جریان به طور ناگهانی افزایش می یابد. شکست لایه پسیو دلیل این افزایش ناگهانی می باشد. E_p بیانگر مقادیر مربوط به پتانسیل پسیو شدن مجدد در حلقه برگشت منحنی پلاریزاسیون می باشد. با توجه به مقادیر ذکر شده در جدول حضور ۱/۵ gr/Lit پنی سیلین در سوسپانسیون رسیدن به این پتانسیل را در مقایسه با نمونه با غلظت صفر gr/Lit به شدت افزایش می دهد. در عین حال افزایش غلظت پنی سیلین در سوسپانسیون سبب کاهش مقادیر E_p می شود. E_p برابر با پتانسیلی است که در آن شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون به یکباره دچار شکست می شود [۳۸]. استفاده از پنی سیلین در سوسپانسیون سبب افزایش نسبی مقادیر E_p در مقایسه با نمونه بدون افزودنی می گردد و این می تواند بیانگر افزایش مقاومت به حفره دار شدن پوشش PEO در حضور افزودنی پنی سیلین باشد [۳۹ و ۴۰]. همچنین تمامی نمونه ها دارای منحنی پلاریزاسیون با هیستریزس منفی می باشند به این معنا که در منحنی برگشت با کاهش پتانسیل دانسیته جریان در شاخه آندی به سمت مقادیر کمتر می رود و شاخه آندی برگشت در سمت

مراجع

- [1] A. L. Yerokhin, et al., Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy, Surface and Coatings Technology, Vol. 130, 2000, Pp. 195-206.
- [2] A. L. Yerokhin, et al., Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation, Applied Surface Science, Vol. 200, 2002, Pp. 172-184.
- [3] T. H. Teh, et al., Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium, Corrosion Science, Vol. 45, 2003, Pp. 2757-2758.
- [4] Y. Zhongping, et al., Growth characteristics of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings on Ti-6Al-4V alloy, Applied Surface Science, Vol. 254, 2008, Pp. 4084-4091.
- [5] W. Sui-Dan, et al., Physicochemical properties and in vitro cytocompatibility of modified titanium surfaces prepared via micro-arc oxidation with different calcium concentrations, Applied Surface Science, Vol. 329, 2015, Pp. 347-355.
- [6] X. L. Zhang, et al., Electrochemical study of growth behaviour of plasma electrolytic oxidation coating on Ti6Al4V: Effects of the additive, Corrosion Science, Vol. 52, 2010, Pp. 3465-3473.
- [7] Sh. Lingling, et al., Effect of additives on structure and corrosion resistance of ceramic coatings on Mg-

- Li alloy by micro-arc oxidation, *Current Applied Physics*, , Vol. 10, 2010, Pp. 719-723.
- [8] B. Allen, et al., Effect of electrolyte additives on anti-corrosion ability of micro-arc oxide coatings formed on magnesium alloy AZ91D, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, 2009, Pp. 1956-1963.
- [9] Y. Wang, et al., Effects of additives on properties of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation on AZ91D Mg alloy, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 30, 2014, Pp. 984-990.
- [10] K. Venkateswarlu, et al., Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti, *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, Pp. 6853-6863.
- [11] X. Zhao, et al., Effects of La on microstructures and biocompatibility of pure Ti micro-arc oxidation coatings, *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals*, Vol. 20, 2010, Pp. 2394-2400.
- [12] M. R. Bayati, et al., Enhancing photoinduced hydrophilicity of micro arc oxidized TiO₂ nanostructured porous layers by V-doping, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 373, 2011, Pp. 51-60.
- [13] H. D. Su, et al., Effects of photocatalytic activity of iron doped on TiO₂ films using microarc oxidation, *Advanced Materials Research*, Vol. 826, 2013, Pp. 183-186.
- [14] I. K. Yu, et al., Corrosion inhibitors in conversion coatings. II, *Protection of Metals*, Vol. 36, 2000, Pp. 128-134.
- [15] I. K. Yu, et al., Chromate-free conversion coatings on 1370 aluminum alloy, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 48, 2012, Pp. 784-789.
- [16] S. V. Oleinik, et al., Modification of Plasma Electrolytic Coatings on Aluminum Alloys with Corrosion Inhibitors, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 49, 2013, Pp. 885-890.
- [17] S. V. Oleinik, et al., Corrosion Inhibitors in PEO-Coatings on Aluminum Alloys, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 50, 2014, Pp. 893-897.
- [18] D. O. Northwood, et al., Environmentally friendly surface treatment of light alloy materials for automotive applications, *18th International Corrosion Congress*, Vol. 2, 2011.
- [19] J. Kirschbaum, Penicillin G, potassium (potassium benzylpenicillin), *Profiles of drug substances, excipients, and related methodology*, Vol. 15, 1986, Pp. 427-507.
- [20] N.O. Eddy, et al., Inhibition of the corrosion of mild steel in H₂SO₄ by penicillin G, *Scientific Research and Essays*, Vol. 4, 2009, Pp. 33-38.
- [21] K. R. Shin, et al., Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, 2011, Pp. 478-481.
- [22] A. L. Yerokhin, et al., Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, 1999, Pp. 73-93.
- [23] M. Shokouhfar, et al., Preparation of ceramic coating on Ti substrate by Plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance, *Applied Surface Science*, Vol. 257, 2011, Pp. 2617-2624.
- [24] R. O. Hussein, et al., An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing, *Electrochimica Acta*, Vol. 112, 2013, Pp. 111-119.
- [25] E. Matykina, et al., Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2007, Pp. 1987-1994.
- [26] M. Aliofkhazraei, et al., Wear and coating removal mechanism of alumina/titania nanocomposite layer

- fabricated by plasma electrolysis, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, 2011, Pp. 57-62.
- [27] S. Sarbishei, et al., Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension, *Vacuum*, Vol. 108, 2014, Pp. 12-19.
- [28] C. T. J. Low, et al., Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, Pp. 371-383.
- [29] K. H. Hou, et al., Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/Al₂O₃ composite coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 257, 2011, Pp. 6340-6346.
- [30] S. Yari, et al., Deposition and characterization of nanocrystalline and amorphous Ni-W coatings with embedded alumina nanoparticles, *Ceramics International*, Vol. 39, 2013, Pp. 7759-7766.
- [31] I. Gurrappa, Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications, *Materials Characterization*, Vol. 51, 2003, Pp. 131-139.
- [32] M. Aziz-Kerrzo, et al., Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials, *Biomaterials*, Vol. 22, 2001, Pp. 1531-1539.
- [33] M. R. Garsivaz jazi, et al., Evaluation of corrosion and tribocorrosion of plasma electrolytic oxidation treated Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 244, 2014, Pp. 29-36.
- [34] M. Fazel, et al., A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated by micro-arc oxidation process, *Applied Surface Science*, Vol. 324, 2015, Pp. 751-756.
- [35] S. Cheng, et al., Mechanical and corrosion resistance of hydrophilic sphene/titania composite coatings on titanium and deposition and release of cefazolin sodium/chitosan films, *Applied Surface Science*, Vol. 257, 2011, Pp. 2657-2664.
- [36] F. Y. Teng, et al., The structures, electrochemical and cell performance of titania films formed on titanium by micro-arc oxidation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 45, 2014, Pp. 1331-1337.
- [37] A. Ghasemi, et al., The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, 2010, Pp. 1469-1478.
- [38] D. Dzhurinskiy, et al., Characterization and corrosion evaluation of TiO₂:n-HA coatings on titanium alloy formed by plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 269, 2015, Pp. 258-265.
- [39] L. Zhao, et al., Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications, *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, Pp. 2228-2234.
- [40] Y.J. Zhang, et al., Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution, *Corrosion Science*, Vol. 47, 2005, Pp. 2816-2831.
- [41] E. Matykina, et al., Stability of plasma electrolytic oxidation coating on titanium in artificial saliva, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 24, 2013, Pp. 37-51.
- [42] D.C. Silverman, *Proceedings of the corrosion/98*, NACE International, San Diego, USA, 1998, p. 299-445.