

مطالعه رفتار خوردگی تیتانیوم خالص تجاری در محلول شبیه سازی شده بدن به روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

حسین علیزاده^۱، امیرحسین نوربخش نژاد^۲، احسان محمدی زهرانی^{۳*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
^۲ دستیار پژوهشی کارشناس ارشد، گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
^{۳*} استادیار، گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

*نویسنده مسئول: ehsanmohamadi@um.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۳۰

چکیده

در این پژوهش، رفتار خوردگی تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ به عنوان ماده زیستی پر کاربرد در ایمپلنت های فلزی، مورد ارزیابی قرار گرفت. ریز ساختار، ترکیب فازی و درصد بلورینگی نمونه به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ نوری (^۱OM) و پراش اشعه ایکس (^۲XRD) ارزیابی شدند. پتانسیل مدار باز (^۳OCP) و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (^۴EIS) در محلول شبیه سازی شده بدن (^۵SBF) با pH معادل 7.4 ± 0.5 و دمای ۳۷ درجه سانتی گراد مورد مطالعه قرار گرفت. در بررسی ریز ساختاری، دانه های آلفای هم محور با متوسط اندازه ۲۵/۷۳ میکرومتر و در نتایج XRD، فاز آلفای تیتانیوم با درصد بلورینگی ۷۵/۰۵ شناسایی شدند. بر اساس نتایج امپدانس الکتروشیمیایی پس از یک و سه روز غوطه وری، لایه اکسیدی از جنس دی اکسید تیتانیوم تشکیل شد. به منظور توضیح و شبیه سازی رفتار لایه اکسیدی در زمان های غوطه وری اشاره شده، مدار معادل الکتریکی با یک ثابت زمانی پیشنهاد شد. به دلیل ایجاد لایه آپاتیت پس از هفت روز غوطه وری، مدار معادل الکتریکی دارای دو ثابت زمانی استفاده شد. در زمان های غوطه وری بیش از هفت روز، در نتیجه ایجاد لایه متراکم تر و فشرده تر آپاتیت افزایش مقاومت به خوردگی مشاهده شد.

کلیدواژه: تیتانیوم خالص تجاری، محلول شبیه سازی شده بدن، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مدار معادل الکتریکی

^۱Optical Microscope

^۲X-Ray Diffraction

^۳Open Circuit Potential

^۴Electrochemical Impedance Spectroscopy

^۵Simulated Body Fluid

A Study on Corrosion Behavior of Cp-Ti in Simulated Body Fluid by Electrochemical Impedance Spectroscopy Technique

H. Alizadeh ¹, A. Noorbakhsh Nezhad ², E. Mohammadi Zahrani^{3*}

¹MSc Student, Department of Materials Science Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

²Research Assistant (MSc), Department of Materials Science Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

³Assistant Professor, Department of Materials Science Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

* Corresponding Author: ehsanmohamadi@um.ac.ir

Submission: 2024, 09, 11 Acceptance: 2024, 12, 20

Abstract

This research evaluated the corrosion behavior of commercially pure titanium grade 2 as a widely used biological material in metal implants. The microstructure of the studied sample was evaluated using optical microscopy (OM) and phase composition using X-ray diffraction (XRD). Corrosion evaluation in simulated body solution (SBF) with pH equal to 7.4 ± 0.05 and temperature of 37°C was studied by measuring open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) with electrical equivalent circuit modeling and EIS curve fitting. The results of the microstructure investigation showed co-axial alpha grains with an average size of 25.73 micrometers. Investigation of the phase composition showed an alpha titanium phase with a crystallinity percentage of 75.05. According to the EIS results, it was observed that after 1 and 3 days of immersion, only TiO_2 passive film will be present on the surface of the titanium substrate. The presence of passive film in immersion times of 1 and 3 days led to an equivalent electric circuit model with a time constant for simulating EIS data. From the immersion time of 7 days onwards, with an apatite layer on the titanium surface, a two-layer structure, including the passive and apatite layers, was formed and simulated with an equivalent electric circuit with two-time constants. After seven days, with the increase in immersion time, corrosion resistance was observed due to a denser and more compact apatite layer.

Keywords: Commercially pure titanium, Simulated Body Fluid, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Equivalent Electric Circ

۱- مقدمه

در سالیان اخیر با افزایش میانگین سنی جمعیت، رشد فرایندهای در میزان جراحی های ایمپلنت های استخوانی ایجاد شده است. افزایش تقاضا برای روش های جراحی استخوانی، نیاز به مواد زیستی را ایجاد کرده است [۱]. ماده زیستی به هر ماده طبیعی یا ساخته دست بشر گفته می شود که کل یا بخشی از یک ساختار زنده یا دستگاه زیست پزشکی را شامل می شود که یک عملکرد طبیعی را افزایش می دهد یا جایگزین می کند. ویژگی مشترک مواد زیستی این است که در تماس نزدیک با بافت زنده استفاده می شود [۲]. به عبارت دیگر، ماده زیستی هر ماده زیست سازگار طبیعی یا ساخته دست بشر است که برای جایگزینی یا کمک به بخشی از یک عضو یا بافت در تماس نزدیک با آن استفاده می شود [۳]. تقاضای فزاینده برای ایمپلنت های پزشکی، پیشرفت های سریعی را در مواد زیستی ایجاد کرده است. بنابراین، در سال های اخیر، مطالعات و تحقیقات در زمینه بیومواد به طور قابل توجهی افزایش یافته است [۴-۶]. ویژگی اصلی یک ماده زیستی زیست سازگاری آن است، به این معنی که نباید سمی یا سرطانزا باشد و از نظر شیمیایی با مایعات بدن واکنش نشان ندهد [۷ و ۸]. علاوه بر این، یک ماده زیستی باید از نظر مکانیکی بادوام، عمر خستگی طولانی و چگالی کافی داشته باشد. ایمپلنت ایده آل برای کاربردهای ارتوپدی دارای مدول الاستیک متناسب با مدول استخوان و مقاومت به خوردگی بالا است [۹-۱۱]. در حال حاضر مواد زیستی فلزی به دلیل خواص مکانیکی و ساختاری مشابه با بافت طبیعی استخوان، رایج ترین مواد زیستی مورد استفاده در ایمپلنت های پزشکی هستند. امروزه متداول ترین مواد زیستی فلزی، فولاد ضد زنگ، آلیاژهای کبالت - کروم و آلیاژهای تیتانیوم هستند [۱۲]. کاربرد گسترده این سه گروه از مواد زیستی فلزی ناشی از پایداری طولانی مدت و مقاومت به خوردگی معقول آنها در محیط های فیزیولوژیکی و خواص مکانیکی مطلوب است. در میان مواد زیستی فلزی، تیتانیوم و آلیاژهای آن بیشترین کاربرد را در صنایع زیست پزشکی دارند. تیتانیوم و آلیاژهای آن نوع اصلی مواد زیستی مورد استفاده در ایمپلنت های ارتوپدی و دندانپزشکی هستند؛

که عمدتاً به دلیل چگالی کم آنها (۴/۷ گرم بر سانتی متر مکعب)، نسبت استحکام به وزن بالا، مدول یانگ پایین و توانایی پیوند قوی آنها با استخوان است. تیتانیوم و آلیاژهای آن موادی بی اثر به لحاظ شیمیایی با اثرات سمی کم و مقاومت بالا در برابر خوردگی هستند که آنها را بسیار زیست سازگار می کند [۱۳ و ۱۴]. بی اثری شیمیایی و مقاومت به خوردگی آنها به دلیل تشکیل خود به خود یک لایه پسیو TiO_2 بر روی سطح تیتانیوم است؛ که در بسیاری از محیط ها از جمله مایعات بدن، بزاق و محلول های فیزیولوژیکی مصنوعی پایدار است و از بالک ماده در برابر حمله اکسیدان های موجود در محیط فیزیولوژیکی محافظت می نماید [۱۵-۱۳]. از میان آلیاژهای تیتانیوم، تیتانیوم خالص تجاری ($CP-Ti$) و $Ti-6Al-4V$ پرمصرف ترین آلیاژها هستند؛ که به طور گسترده در دستگاه های زیست پزشکی تجاری مورد استفاده قرار می گیرند. در این میان، اخیراً تیتانیوم خالص تجاری ($CP-Ti$) که عمدتاً در زمینه هایی استفاده می شود که نیاز به زیست سازگاری بهتر دارند، به ماده اولیه در کاربردهای زیست پزشکی تبدیل شده است. تیتانیوم خالص تجاری اغلب به عنوان ماده ایمپلنت برای جایگزینی استخوان یا بافت آسیب دیده، مانند ایمپلنت های دندانپزشکی، پیچ های استخوانی، ایمپلنت های لگن، زانو و شانه استفاده می شود [۱۸-۱۶]. تیتانیوم خالص تجاری ($CP-Ti$) به دلیل ویژگی های مکانیکی استثنایی، زیست فعالی و مقاومت در برابر خوردگی مطلوب، به عنوان زیست ماده ارجح برای کاربردهای مختلف ایمپلنت باربر شناخته شده اند [۱۹ و ۲۰]. همچنین تشکیل لایه پسیو دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) بر روی سطح تیتانیوم خالص تجاری، آن را به یک ماده زیست خنثی تبدیل می کند؛ که بیشتر به افزایش یکپارچگی استخوانی کمک می کند [۲۱]. تیتانیوم خالص تجاری ($CP-Ti$) به عنوان یک ماده ایمپلنت ارتوپدی طولانی مدت استفاده می شود. بنابراین مقاومت به خوردگی بالایی در ارگانیزم های زنده دارد که محیطی تهاجمی با غلظت های مختلف یون است. زیست سازگاری و مقاومت در برابر خوردگی ایمپلنت ها در کاربردهای

¹Commercially Pure Titanium

زیست پزشکی ضروری است. علی رغم مقاومت ذاتی تیتانیوم خالص تجاری در برابر خوردگی، خوردگی زیستی یک پدیده برجسته بوده است؛ که در ایمپلنت ها زمانی که در معرض یک محیط فیزیولوژیکی پویا در طول دوره های کاشت طولانی مدت قرار می گیرند، رخ می دهد. خوردگی ناشی از محیط فیزیولوژیکی باعث آزاد شدن یون های فلزی و تخریب مورفولوژی سطح ایمپلنت می شود که منجر به آسیب به بافت زنده و واکنش التهابی می شود. علاوه بر این، محصولات خوردگی باعث شکست خواص مکانیکی، سمیت سلولی و سمیت ژنتیکی (ژنوتوکسیک) ایمپلنت ها می شوند [۲۲]. خوردگی مواد فلزی ایمپلنت در یک محیط فیزیولوژیکی، ناشی از فرآیندهای الکتروشیمیایی است [۱۴ و ۲۳]. به این معنا که میکروسل های موضعی توزیع شده متشکل از آندها (محل هایی که در آن اکسیداسیون فلز اتفاق می افتد) و کاتدها (محل هایی که گونه های شیمیایی خاصی احیاء می شوند) تشکیل می شوند؛ زیرا ماده در تماس مستقیم با فاز مایع الکتrolیتی آبی است. نرخ خوردگی تحت تأثیر ناهمگنی های شیمیایی موضعی در مواد است که باعث ایجاد یک جفت گالوانیکی می شود [۱۵]. اگرچه گاهی اوقات ممکن است محل های کاتدی و آندی نزدیک به یکدیگر روی سطح فلز رخ دهند، اما این دو واکنش نمی توانند به طور همزمان در یک مکان رخ دهند. از آنجایی که این فرآیندها ماهیت الکتروشیمیایی دارند، می توان آنها را با استفاده از تکنیک های الکتروشیمیایی به بهترین نحو مطالعه کرد [۲۴-۲۶]. بررسی های الکتروشیمیایی مواد زیستی فلزی ایمپلنت در محیط های فیزیولوژیکی اطلاعات مهمی در مورد رفتار و عملکرد طولانی مدت این مواد در هنگام استفاده به عنوان ایمپلنت های پزشکی ارائه می دهد که از جمله آن می توان به مقاومت به خوردگی به عنوان پارامتری حیاتی در طول عمر ایمپلنت، پایداری فیلم اکسید سطحی، انتشار یون و زیست سازگاری اشاره کرد. این اطلاعات به پیش بینی طول عمر ایمپلنت، اطمینان از ایمنی و اثربخشی آن برای کاربردهای زیست پزشکی کمک می کنند. بررسی های الکتروشیمیایی مواد زیستی فلزی ایمپلنت، هر چه در بازه های زمانی طولانی تری صورت گیرد، اطلاعات فوق نزدیک تر به شرایط واقعی کارکرد

ایمپلنت در بدن خواهند بود و می توان با اطمینان بیشتری نتایج حاصل را مورد استفاده قرار داد؛ چرا که امروزه ایمپلنت های فلزی زیستی، ایمپلنت هایی دائمی هستند؛ که به مدت زمان بسیاری طولانی در بدن قرار خواهند گرفت و بدیهی است که هر چه بررسی های *in vitro* در بازه های زمانی طولانی تری انجام گیرد، نتایج بدست آمده نزدیک تر به شرایط *in vivo* و قابل اطمینان تر خواهد بود و می توان بر اساس نتایج بدست آمده، ایمپلنت هایی جدید با خواص بهبود یافته را طراحی کرد. بنابراین بررسی الکتروشیمیایی مواد فلزی ایمپلنت برای طراحی ایمپلنت هایی که بادوام، قابل اعتماد و سازگار با بدن انسان هستند، ضروری هستند. در این مطالعه به بررسی ریزساختار و مشخصات فازی تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ پرداخته شد. همچنین بررسی های الکتروشیمیایی تیتانیوم خالص تجاری با استفاده از آزمایش های پتانسیل مدار باز و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در مایع بدن شبیه سازی شده با دمای 37 ± 0.5 درجه سانتی گراد و PH برابر با 7.4 ± 0.5 در بازه های زمانی ۱، ۳، ۷، ۱۰، ۱۴، ۱۸، ۲۱، ۲۴ و ۲۸ روز مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه های تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ با ترکیب شیمیایی مطابق جدول ۱ که از طریق آزمون طیف سنجی نشری (کوانتومتری) با توجه به استاندارد RMRC-WI-560-114-04 و با استفاده از دستگاه مدل OXFORD صورت گرفت، تهیه شدند. نمونه ها به صورت استوانه ای شکل با قطر ۱۵ میلی متر و ضخامت ۲ میلی متر (شکل ۱) از یک ورق برش داده شدند. به منظور بررسی ریزساختاری تیتانیوم خالص تجاری، در ابتدا پرداخت سطحی نمونه ها با سنباده هایی از جنس کاربید سیلیسیم و با شماره های ۲۰۰، ۱۲۰۰، ۸۰۰، ۶۰۰، ۴۰۰ انجام و پس از آن، پرداخت نهایی از طریق دستگاه پولیش برای دستیابی سطحی آینه ای انجام شد.

پس از آماده سازی سطحی، حکاکی شیمیایی نمونه در محلول کروم (با ترکیب ۹۲ میلی لیتر آب، ۶ میلی لیتر اسید نیتریک و ۲ میلی لیتر هیدروفلوئوریک اسید) انجام شد. در نهایت نمونه

از تیتانیوم خالص تجاری در بزرگنمایی ۱۰۰ برابر، ریزساختار حاصل شامل دانه های آلفای هم محور با متوسط اندازه دانه در حدود ۲۵/۷۳ میکرومتر می باشد. همچنین شکل اب توزیع اندازه دانه های ریزساختار حاصل را نشان می دهد.

۳-۲- بررسی فازی

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس تیتانیوم خالص تجاری را نشان می دهد. بر اساس فازبندی الگوی پراش حاصل، ماده مرجع با کد ۰۰-۰۴۴-۱۲۹۴ شناسایی شد؛ که بیانگر فاز آلفای تیتانیوم با ساختار شش وجهی فشرده خواهد بود [۲۷]. در شکل ۲ صفحات کریستالی مربوط به پیک های الگوی پراش نشان داده شده است. همچنین درصد بلورینگی الگوی پراش حاصل برابر با ۷۵/۰۵ درصد اندازه گیری شد.

۳-۳- بررسی های الکتروشیمیایی

۳-۳-۱- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

رفتار خوردگی نمونه های تیتانیوم توسط آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. در پژوهش حاضر، ارزیابی خوردگی نمونه های تیتانیوم در محلول شبیه سازی شده بدن با دمای ۳۷ درجه سانتی گراد و در زمان های غوطه وری مختلف ۱، ۳، ۷، ۱۰، ۱۴، ۱۷، ۲۱ و ۲۸ روز انجام گرفت.

شکل ۳ نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی شامل مجموعه نمودارهای نایکوئیست و بد (Bode) و بد-فاز (Bode-phase) را نشان می دهد. بر طبق نتایج بد-فاز، پس از گذشت اولین روز غوطه وری، یک نیم دایره در فرکانس های پایین تا متوسط مشاهده شد؛ که تایید کننده تشکیل لایه اکسیدی روی سطح تیتانیوم خواهد بود. نیم دایره مشاهده شده در نمودار بد-فاز، با نیم دایره مشاهده شده در نمودار نایکوئیست در تطابق است؛ و نشان دهنده حضور یک ثابت زمانی در مدار معادل الکتریکی است.

با این حال پس از ۷ روز غوطه وری، رفتار متفاوتی در نمودارهای بد-فاز مشاهده شد. حضور یک نیم دایره جدید در فرکانس های بالاتر، وجود ثابت زمانی دوم را تایید می کند.

تحت تصویربرداری میکروسکوپ نوری قرار گرفت و تجزیه و تحلیل تصاویر از جمله بررسی توزیع و اندازه دانه ها نیز به کمک نرم افزار پردازش تصویر MIP انجام شد.

بررسی فازی تیتانیوم خالص تجاری با استفاده از دستگاه Panalytical، مدل X'Pert Pro MPD توسط تابش Cu K α فیلتر شده با نیکل ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) با اندازه گام ۰/۰۲۶ درجه در محدوده 2θ برابر با ۱۰ تا ۸۰ درجه انجام شد و نتایج فازبندی الگوی حاصل با استفاده از نرم افزار X'Pert High Score plus (نسخه ۳.۰.۰) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی الکتروشیمیایی نمونه ها، از دستگاه AC Gill, ACM Instrument, Cumbria, UK استفاده شد.

آزمایش ها در محلول شبیه سازی شده بدن با PH برابر با ۷/۴ $\pm$ ۰/۰۵ با ترکیبی شامل ۱۴۲ میلی مولار Na^+ ، ۵ میلی مولار K^+ ، ۱/۵ میلی مولار Mg^{2+} ، ۲/۵ میلی مولار Ca^{2+} ، ۱۴۷/۸ میلی مولار Cl^- ، ۴/۲ میلی مولار HCO_3^- ، ۱ میلی مولار HPO_4^{2-} و ۰/۵ میلی مولار SO_4^{2-} در دمای 37 ± 0.5 درجه سانتی گراد با مساحت ۴/۴۷۷ سانتی متر مربع از نمونه انجام شد. رفتار خوردگی کوتاه مدت و بلند مدت تیتانیوم خالص تجاری توسط آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در یک سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل الکترود کمکی از جنس ورق پلاتین، الکترود Ag/AgCl اشباع شده به عنوان الکترود مرجع و نمونه تیتانیوم خالص تجاری به عنوان الکترود کاری انجام شد. آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با حداقل دو تکرار در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز و با دامنه فرکانس ± 10 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز، بعد از مدت زمان ۳۰ دقیقه غوطه وری اولیه، انجام شد. نتایج طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از مدل سازی مدار معادل و برازش منحنی با استفاده از نرم افزار ZView مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

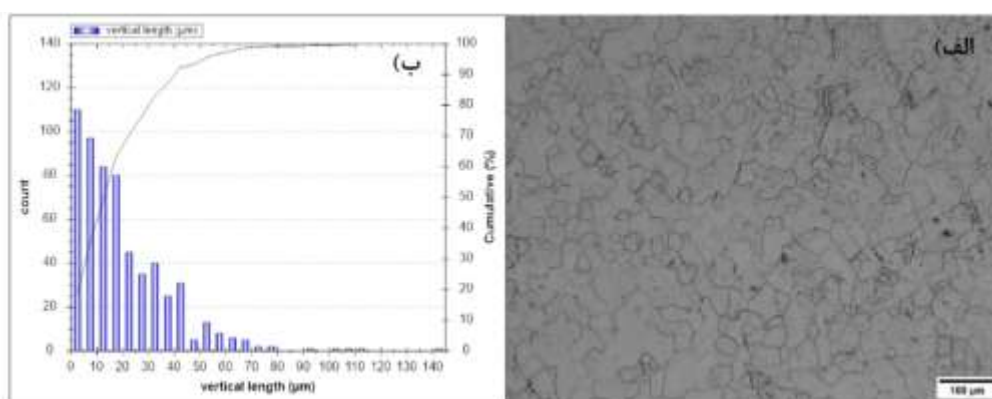
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریزساختاری

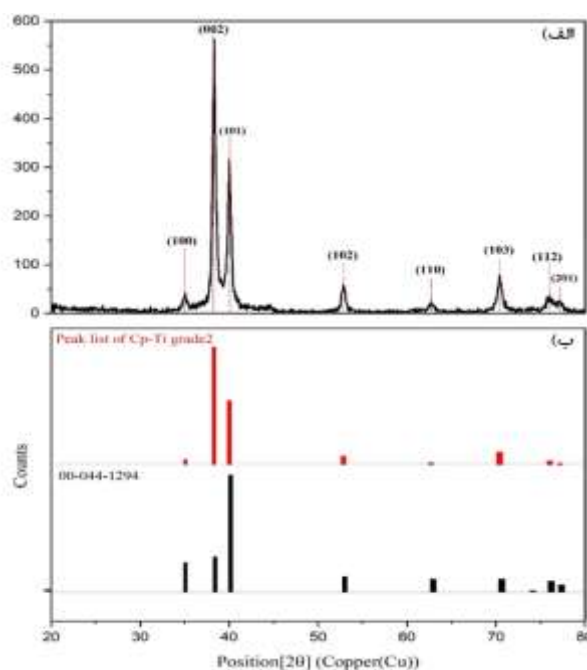
ریزساختار اولیه تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ در شکل ۱ الف نشان داده شده است. براساس میکروگراف نوری بدست آمده

جدول ۱. ترکیب شیمیایی تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲

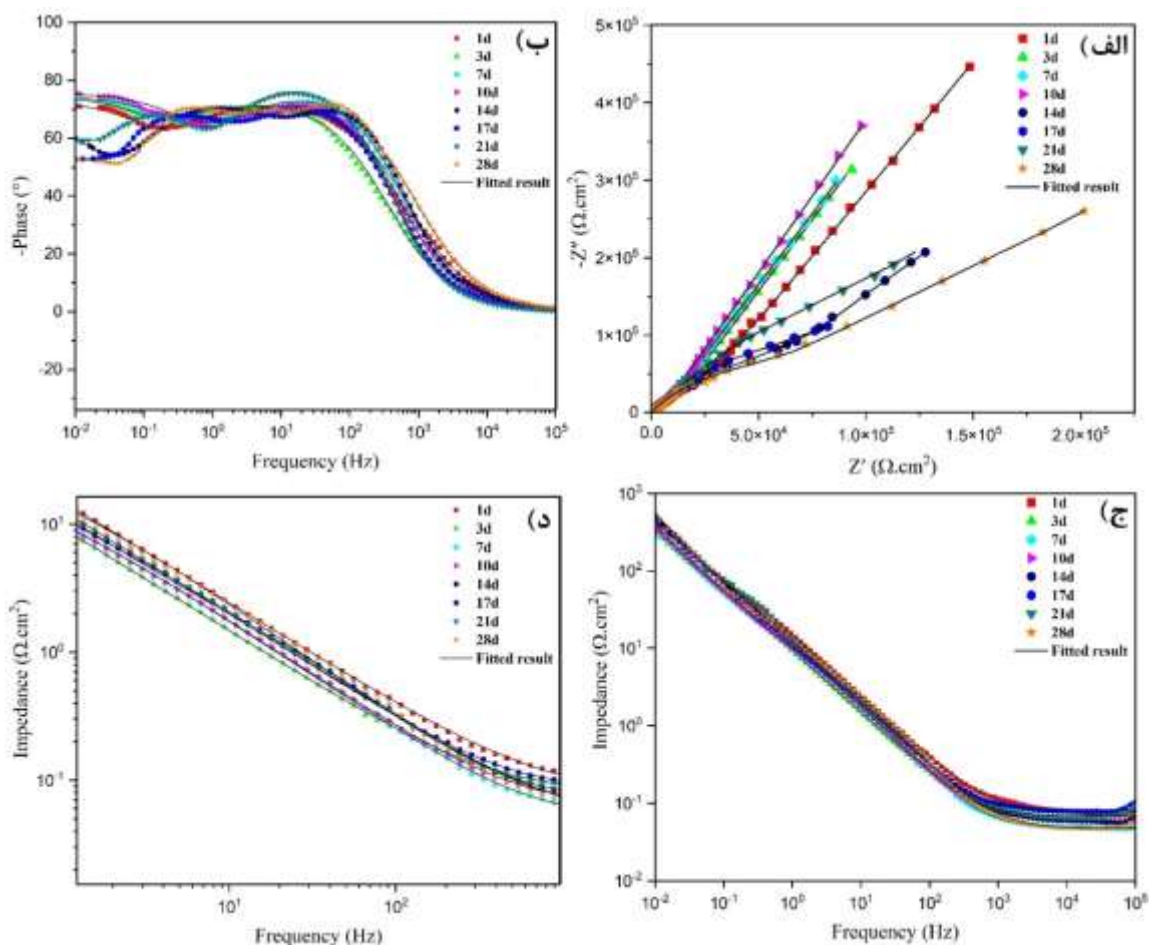
آلومینیوم	وانادیوم	کروم	آهن	منگنز	مولیبدن	نیویوم	قلع
۰,۰۰۸	<۰,۰۰۵	۰,۰۱	۰,۰۵	<۰,۰۰۴	<۰,۰۰۵	<۰,۰۰۵	<۰,۰۰۲
نیکل	سیلیسیم	زیر کونیم	پالادیوم	روتنیوم	کربن	تنگستن	تیتانیوم
<۰,۰۰۵	<۰,۰۰۲	<۰,۰۰۵	<۰,۰۰۵	<۰,۰۰۶	۰,۰۳	<۰,۰۱	پایه



شکل ۱. الف) ریزساختار تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ ب) توزیع اندازه دانه ریزساختار حاصل.



شکل ۲. الف) الگوی پراش اشعه ایکس تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ ب) مطابقت نتایج الگوی پراش نمونه مورد مطالعه با الگوی حاصل از فازبازی نرم افزاری.

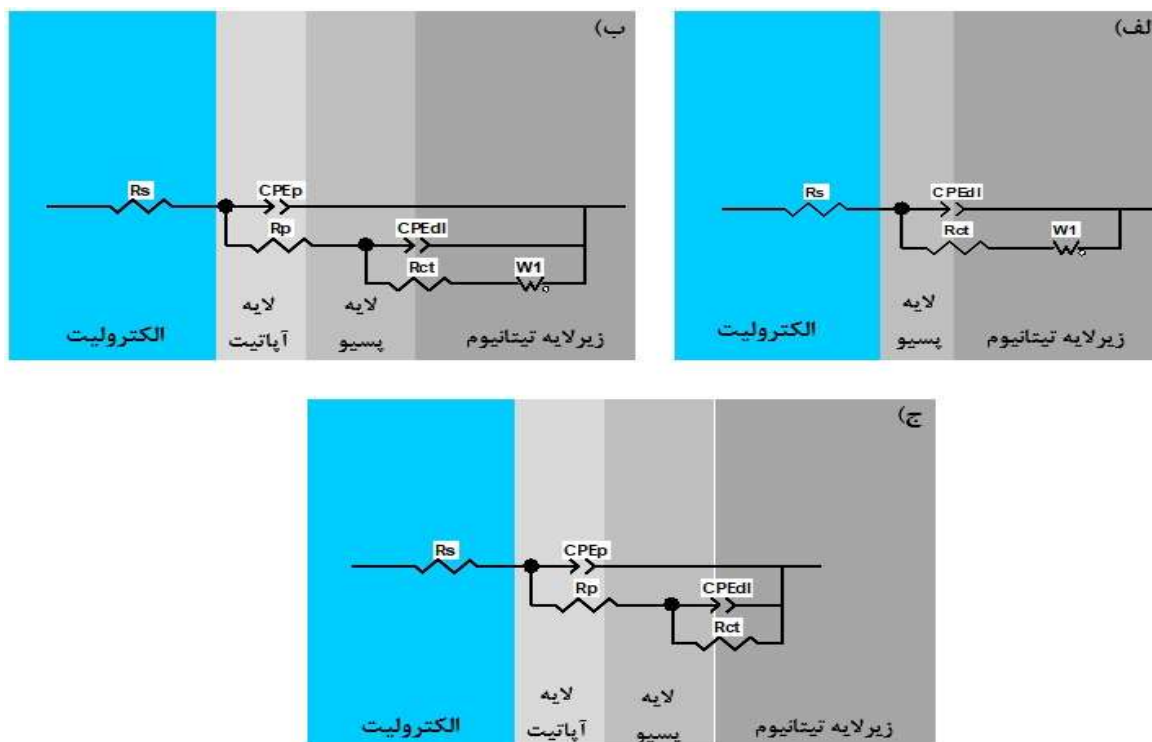


شکل ۳. طیف های امپدانس الکتروشیمیایی نمونه تیتانیوم خالص تجاری پس از غوطه وری در زمان های ۱، ۳، ۷، ۱۰، ۱۴، ۱۷، ۲۱ و ۲۸ روز در محلول شبیه سازی شده بدن با دمای ۳۷ درجه سانتی گراد ثبت شده است. الف) نمودارهای Nyquist (ب) زاویه فاز $|\theta|$ بر حسب فرکانس ج) نمودارهای Bode با بزرگی امپدانس کل $|Z|$ بر حسب فرکانس و د) نمودار Bode در دامنه فرکانس های بالا.

پس از گذشت زمان ۷ روز از غوطه وری نیز تایید دیگری بر تشکیل لایه آپاتیت بر سطح است. با افزایش زمان غوطه وری، مقدار امپدانس کل نیز افزایش یافته است که این موضوع را می توان ناشی از رسوب بیشتر آپاتیت بر سطح و افزایش ضخامت و فشردگی لایه آپاتیت دانست. آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، سینتیک سیستم های جنبشی الکتروشیمیایی که در بردارنده عناصر مختلفی از جمله مقاومت ها، خازن ها، راکتانس ها و اندوکتانس ها می باشند را مورد ارزیابی قرار می دهد.

در زمان های غوطه وری ۷، ۱۰، ۱۴، ۱۷، ۲۱ و ۲۸ روز، این دو ثابت زمانی در نمودارهای نایکوئست و نمودارهای Bode قابل تشخیص هستند. ایجاد نیم دایره جدید در نمودار بد-فاز را می توان به تشکیل یک لایه جدید بر روی لایه اکسیدی نسبت داد. این لایه جدید در اثر رسوب لایه ای از آپاتیت متشکل از کلسیم و فسفر ایجاد گردید [۲۸].

براساس نمودارهای Bode نیز می توان مشاهده نمود که در ابتدا امپدانس کل کاهش یافته و با گذشت زمان ۷ روز از غوطه وری، شروع به افزایش کرده است. شروع افزایش مقدار امپدانس کل



شکل ۴. مدارهای معادل برازش داده های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی: (الف) زمان های غوطه وری ۱ و ۳ روز، (ب) زمان های غوطه وری ۷، ۱۰، ۱۴ روز، و (ج) زمان های غوطه وری ۱۷، ۲۱ و ۲۸ روز.

تحلیل فیزیکی و تفسیر مدل های مدار الکتریکی معادل و پارامترهای الکتریکی مرتبط را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود، مدارهای معادل الکتریکی شامل عناصر مختلفی از جمله R_s (مقاومت محلول)، CPE_{dl} (عنصر فاز ثابت لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک لایه اکسیدی-زیر لایه)، R_{ct} (مقاومت انتقال بار لایه دوگانه الکتریکی)، CPE_p (عنصر فاز ثابت لایه آپاتیت تشکیل شده)، R_p (مقاومت لایه آپاتیت) و عنصر واربرگ کوتاه (W_s) می باشد. عنصر واربرگ کوتاه در زمان های غوطه وری ۱ تا ۱۴ روز مشاهده شد. از زمان ۱۷ روز به بعد، بر طبق داده های حاصل از برازش منحنی های امپدانس، حضور امپدانس واربرگ کوتاه یا واربرگ باز مشاهده نشد. عنصر امپدانس کوتاه واربرگ در مدل رندلز به صورت سری با مقاومت فصل مشترک نشان می دهد که فرآیند الکتروشیمیایی سطحی الکتروود تحت کنترل سینتیکی و نفوذ مخلوط است.

عملکرد امپدانس الکتروود مورد مطالعه عموماً با یک مدار معادل الکتریکی^۱ متشکل از مقاومت ها، خازن ها، اندوکتانس ها و سایر عناصر مدار خاص نشان داده می شود. ارزیابی کمی داده های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از طریق استفاده از مدارهای معادل الکتریکی صورت می گیرد، که عملکرد جنبشی فرآیند الکتروشیمیایی را بر حسب عناصر مدار الکتریکی توصیف می کند [۲۹]. بنابراین ارزیابی کمی داده های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیازمند مدل سازی مطلوب عناصر در یک مدار الکتریکی است که معادلی از رفتار الکتروود در محلول الکترولیت در نظر گرفته شود. پس از بررسی مدارهای معادل الکتریکی مختلف و ارزیابی دقت و میزان درصد انحراف و خطای پارامترها، بهترین مدل برازش با دقت بالای پارامترها و کمترین میزان درصد خطا مطابق شکل ۴ بدست آمد. شکل ۴ مدارهای معادل الکتریکی در زمان های غوطه وری مختلف به همراه تصاویر شماتیک برای

¹Equivalent Electrical Circuit (EEC)

در مقابل، مدل رندلز بدون امپدانس کوتاه واربرگ، کنترل جنبشی یا سینتیکی را نشان می دهد. رابطه (۱) معادله امپدانس واربرگ کوتاه را ارائه می دهد [۳۰].

$$Z_{ws} = R_{ws} \times \frac{\tanh[(j\omega T_{ws})^{n_{ws}}]}{(j\omega T_{ws})^{n_{ws}}} \quad \text{رابطه (۱)}$$

پارامترهای امپدانس واربرگ کوتاه محاسبه شده شامل R_{ws} ، n_{ws} و T_{ws} در جدول ۲ آورده شده اند. R_{ws} ضریب واربرگ دامنه کوتاه است [۳۰]. مطابق شکل ۴، مدار معادل الکتریکی مربوط به زمان های غوطه وری ۱ و ۳ روز، وجود یک ثابت زمانی به همراه عنصر واربرگ را نشان می دهد، که منطبق بر منحنی های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی است. مدارهای معادل الکتریکی زمان های غوطه وری ۷، ۱۰، ۱۴، ۱۷، ۲۱ و ۲۸ نیز، وجود دو ثابت زمانی را نشان می دهند که با منحنی های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مطابقت دارد. علی رغم مشابهت عناصر و حضور دو ثابت زمانی در مدارهای معادل الکتریکی زمان های غوطه وری ۷، ۱۰، ۱۴، ۱۷، ۲۱ و ۲۸ در مدار معادل روزهای غوطه وری ۱۷، ۲۱ و ۲۸ نسبت به مدار معادل سایر زمان های غوطه وری، تفاوت مشاهده می شود. این تفاوت مربوط به عدم حضور عنصر واربرگ کوتاه می باشد. عدم حضور عنصر واربرگ در زمان های غوطه وری پس از ۱۴ روز ناشی از تشکیل لایه ضخیم و پایدار بر سطح و تغییر مکانیزم خوردگی به حالت کنترل سینتیک واکنش های سطحی است که بر طبق نتایج برازش داده های منحنی های امپدانس نیز قابل مشاهده می باشد. بر همین اساس در زمان های غوطه وری ۱۷ روز به بعد پارامترهای R_p و R_{ct} مقادیر قابل توجهی را به خود اختصاص می دهند که نشان دهنده پایداری و ضخیم تر شدن لایه سطحی است. یک امپدانس نفوذ واربرگ کوتاه در فصل مشترک الکتروشیمیایی به دلیل انتقال جرم غیریکنواخت ظاهر می شود، که نشان دهنده نفوذ گونه های خورنده به عنوان مرحله کنترل سرعت واکنش است [۳۱ و ۳۲]. در جدول ۲، مقادیر کمی پارامترهای مدارهای معادل ارائه شده، محاسبه گردیده است.

باید توجه داشت که در منابع مختلف تاکنون تحلیل فیزیکی

منطقی برای پارامترهای محاسبه شده المان نفوذ واربرگ کوتاه که در جدول ۲ گزارش شده است ارائه نشده است و ماهیت فیزیکی این پارامترها همچنان مبهم باقی مانده است.

محاسبات عددی پارامترهای مدارهای معادل توسط نرم افزار Zview و بر اساس شبیه سازی پروفایل های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد. این پارامترها مستقل از فرکانس هستند و با عنصر فاز ثابت^۱ مطابقت دارند که از نظر آماری کیفیت برازش داده های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را بهتر از یک عنصر خازنی خالص (C) افزایش می دهند [۳۳]. زیرلایه تیتانیوم به عنوان خازن غیر ایده آل در طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی عمل می کند و نیاز به جایگزینی خازن خالص با عنصر فاز ثابت در مدار معادل الکتریکی است. این موضوع می تواند ناشی از توزیع غیریکنواخت ثابت های زمانی بر روی سطح الکترود کاری باشد. متغیر n یک کمیت بدون بعد است که مقادیری بین صفر و یک را به خود اختصاص می دهد و به درجه غیریکنواختی سطح وابسته است [۳۴]. بر طبق جدول ۲، پارامتر n در روزهای اولیه مقادیر بالاتری را نسبت به روزهای دیگر نشان می دهد. همچنین ظرفیت خازنی لایه دوگانه نیز در زمان های غوطه وری ۷ روز به بعد، مقادیر کمتری را نسبت به زمان های غوطه وری اولیه به خود اختصاص دادند. بر طبق جدول ۲، در زمان های غوطه وری ۱، ۳، ۷، ۱۰ و ۱۴ روز که عنصر واربرگ کوتاه در مدار معادل الکتریکی حضور دارد، مشاهده می شود که با افزایش زمان غوطه وری، ضریب واربرگ دامنه کوتاه افزایش می یابد که نشان دهنده افزایش مقدار کلی امپدانس واربرگ می باشد. مقادیر R_p و R_{ct} که به ترتیب بیانگر مقاومت انتقال بار و مقاومت لایه آپاتیت می باشند پس از ۷ روز غوطه وری روند افزایشی را نشان می دهند و با افزایش زمان غوطه وری نیز این روند افزایشی ادامه می یابد. موارد افزایش ضریب عنصر واربرگ کوتاه و افزایش مقادیر R_p و R_{ct} با افزایش زمان غوطه وری، نشان دهنده افزایش فشردگی و ضخامت لایه آپاتیت تشکیل شده بر سطح در طول زمان می باشد [۲۸].

¹Constant Phase Element

جدول ۲. نتایج محاسبه مقادیر پارامترهای مدار معادل الکتریکی از طریق برازش داده های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی توسط نرم افزار Zview

نمونه (روز)	R_s (Ω .cm ²)	CPE_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$ s ⁻ⁿ)	n_1	R_{ct} ($K\Omega$.cm ²)	CPE_p ($\mu F.cm^{-2}$ s ⁻ⁿ)	n_2	R_p ($K\Omega$.cm ²)	R_{ws} ($K\Omega cm^2$)	Tw_s (s)	n_{ws}
۱	۷۴٫۷۶	۱۶	۰٫۷۹	۴۴۹	-	-	-	۲٫۵	۰٫۰۱	۰٫۴۶۲
۳	۷۶٫۷۲	۲۴٫۹	۰٫۸۰	۳۲۱	-	-	-	۲٫۲	۰٫۰۱	۰٫۴۷
۷	۴۸٫۰۱	۱۰٫۴	۰٫۷۶	۳۴۳	۱۳٫۷	۰٫۸۷	۲	۱۶	۰٫۱	۰٫۴۹
۱۰	۶۰٫۱۹	۹٫۶۱	۰٫۸۱	۳۷۳	۱۲٫۸	۰٫۸۵	۲٫۳	۱۸	۰٫۱	۰٫۴۹
۱۴	۵۹٫۳۱	۱۱٫۳	۰٫۶۹	۴۳۷	۹٫۲۹	۰٫۹۰	۴	۲۳٫۵	۰٫۴	۰٫۴۳
۱۷	۸۱٫۳	۹٫۷۹	۰٫۶۶	۴۹۵	۱۱٫۷	۰٫۸۷	۶	-	-	-
۲۱	۶۸٫۵	۱۰٫۵	۰٫۷۱	۵۲۲	۱۰	۰٫۹۰	۱۲	-	-	-
۲۸	۴۵٫۳۵	۱۹٫۷	۰٫۷۹	۷۰۰	۱۷	۰٫۸۰	۱۸۵	-	-	-

۴- نتیجه گیری

- در مطالعه حاضر، ارزیابی رفتار خوردگی تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲، از طریق تکنیک طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام گرفت. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از اولین روز غوطه وری، تشکیل لایه اکسیدی محافظ بر روی سطح تیتانیوم را نشان داد. پس از گذشت زمان سه روز غوطه وری نیز تنها لایه اکسیدی روی سطح مشاهده شد که نمودارهای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به آن با استفاده از یک مدل مدار الکتریکی معادل با یک ثابت زمانی شبیه سازی شدند.
- پس از ۷ روز غوطه وری، افزایش مقاومت به خوردگی به شروع تشکیل لایه آپاتیت نسبت داده شد. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در زمان غوطه وری ۷ روز، ساختاری دولایه شامل لایه اکسید و لایه آپاتیت را نشان داد. با افزایش زمان غوطه وری، افزایش مقاومت به خوردگی در نتیجه افزایش ضخامت و فشردگی لایه آپاتیت تشکیل شده بر سطح مشاهده شد. ساختار دو لایه بر سطح تیتانیوم که با شروع شکل گیری لایه آپاتیت بر سطح ایجاد شد، با استفاده از یک مدل مدار الکتریکی معادل با دو ثابت زمانی برای زمان های غوطه وری ۷، ۱۰، ۱۴، ۱۷، ۲۱ و ۲۸ روز شبیه سازی شد. تفاوت مدل مدار الکتریکی معادل مربوط به زمان های غوطه وری ۷، ۱۰ و ۱۴ روز با مدل مدار الکتریکی معادل مربوط به زمان های غوطه وری ۱۷، ۲۱ و ۲۸ روز در حضور و عدم حضور عنصر امپدانس واربرگ کوتاه می باشد که ناشی از تفاوت نقش پدیده نفوذ در فصل مشترک الکتروشیمیایی است.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد (Grant No. FUM-2102).

مراجع

- [1] M. Singh, A. S. Gill, P. K. Deol, A. Agrawal, S. S. Sidh, Drug eluting titanium implants for localised drug delivery, *Journal of Materials Research* Vol. 37, 2022, pp. 2491-2511.
- [2] X. Wang, *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications in Biomedicine*; Lazinica, R., 1st Ed., 2013, 10.5772/53461.
- [3] R. Detsch, J. Will, J. Hum, J. A. Roether, A. R. Boccaccini, *Biomaterials*, Springer, 1st Ed., 2013.
- [4] C. Arnould, J. Denayer, M. Planckaert, J. Delhalle, Z. Mekhalif, The impact on the hydroxyapatite initiation, *Journal of colloid and interface science* Journal of colloid and interface science, Vol. 341, 2010, pp. 75-82.
- [5] R. B. Heimann, Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 233, 2013, pp. 27-38.
- [6] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review, *Progress in materials science*, Vol. 54, 2009, pp. 397-425.
- [7] S. Naahidi, M. Jafari, F. Edalat, K. Raymond, A. Khademhosseini, P. Chen, Biocompatibility of engineered nanoparticles for drug delivery, *Journal of controlled release*, Vol. 166, 2013, pp. 182-194.
- [8] A. Purnama, H. Hermawan, J. Couet and D. Mantovani, Assessing the biocompatibility of degradable metallic materials: state-of-the-art and focus on the potential of genetic regulation, *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, 2010, pp. 1800-1807.
- [9] V. K. Balla, S. Bodhak, S. Bose and A. Bandyopadhyay, Porous tantalum structures for bone implants: fabrication, mechanical and in vitro biological properties, *Acta biomaterialia*, Vol. 6, 2010, pp. 3349-3359.
- [10] S. Wu, X. Liu, K. W. Yeung, H. Guo, P. Li, T. Hu, C.Y. Chung, P.K. Chu, Surface nano-architectures and their effects on the mechanical properties and corrosion behavior of Ti-based orthopedic implants, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 233, 2013, pp. 13-26.
- [11] C. T. Kwok, P. Wong, F. Cheng, H. C. Man, Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition, *Applied surface science*, Vol. 255, 2009, pp. 6736-6744.
- [12] Y. Okazaki, E. Gotoh, Metal release from stainless steel, Co–Cr–Mo–Ni–Fe and Ni–Ti alloys in vascular implants, *Corrosion science*, Vol. 50, 2008, pp. 3429-3438.
- [13] J. Lu, Y. Zhang, W. Huo, W. Zhang, Y. Zhao, Y. Zhang, Electrochemical corrosion characteristics and biocompatibility of nanostructured titanium for implants, *Applied Surface Science*, Vol. 434, 2018, pp. 63-72.
- [14] N. Eliaz, Corrosion of metallic biomaterials: a review, *Materials*, Vol. 12, 2019, pp. 407.
- [15] A. Asserghine, D. Filotás, L. Nagy, R. M. Souto, G. Nagy, Do titanium biomaterials get immediately and entirely repassivated? A perspective, *npj Materials Degradation*, Vol. 6, 2022, pp. 57.
- [16] L. C. Zhang, H. Attar, Selective laser melting of titanium alloys and titanium matrix composites for biomedical applications: a review, *Advanced engineering materials*, Vol. 18, 2016, pp. 463-475.
- [17] L. C. Zhang, L. Y. Chen, A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect, *Advanced engineering materials*, Vol. 21, 2019, pp. 1801215.
- [18] F. A. Shah, M. Trobos, P. Thomsen. A. Palmquist, Commercially pure titanium (cp-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored implants—Is one truly better than the other?, *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 62, 2016, pp. 960-966.
- [19] B. Rikhari, S. P. Mani, N. Rajendran, Polypyrrole/graphene oxide composite coating on Ti implants: A promising material for biomedical applications, *Journal of Materials Science*, Vol. 55, 2020, pp. 5211-5229.
- [20] C. A. E. Claros, L. C. Campanelli, A. M. J. Junior, J.-C. Leprêtre, C. Bolfarini, V. Roche, Corrosion behaviour of biomedical β -titanium alloys with the surface-modified by chemical etching and electrochemical methods, *Corrosion Science*, Vol. 188, 2021, pp. 109544.
- [21] G. Wang, J. Li, K. Lv, W. Zhang, X. Ding, G. Yang, X. Liu, X. Jiang, Surface thermal oxidation on titanium implants to enhance osteogenic activity and in vivo osseointegration, *Scientific reports*, Vol. 6, 2016, pp. 31769.
- [22] V. Sansone, D. Pagani, M. Melato, The effects on bone cells of metal ions released from orthopaedic implants. A review, *Clinical Cases in Mineral and Bone Metabolism*, Vol. 10, 2013, pp. 34.
- [23] C. Jimenez-Marcos, J. C. Mirza-Rosca, M. S. Baltatu, P. Vizureanu, Experimental research on new developed titanium alloys for biomedical applications, *Bioengineering*, Vol. 9, 2022, pp. 686.
- [24] S. Karimi, A. Alfanzazi, Electrochemical corrosion behavior of orthopedic biomaterials in presence of human serum albumin, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 160, 2013, pp. C206, 10.1149/2.052306jes.
- [25] D. Mareci, G. Ungureanu, D. Aelenei, J. M. Rosca, Electrochemical characteristics of titanium based biomaterials in artificial saliva, *Materials and Corrosion*, Vol. 58, 2007, pp. 848-856.
- [26] P. Yin Yee Chin, Q. Cheok, A. Glowacz, W. Caesarendra, A review of in-vivo and in-vitro real-time corrosion monitoring systems of biodegradable metal implants, *Applied Sciences*, Vol. 10, 2020, pp. 3141.
- [27] A. Çelik, B. Atik, Y. Uzun, Y. B. Bozkurt, H. Kovacı, Wear and corrosion properties of CP-titanium coated with Chitin–Ceramic nanocomposites, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 303, 2023, pp. 127801.

- [28] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran, Surface modification of titanium by chemical and thermal methods –electrochemical impedance spectroscopic studies, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol. 46, 2011, pp. 585-591.
- [29] Z. Lukács, T. Kristóf, A generalized model of the equivalent circuits in the electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, Vol. 363, 2020, pp. 137199.
- [30] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, 1st Ed., 2014.
- [31] X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang, *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*, Springer, 1st Ed., 2010.
- [32] J. Huang, Y. Gao, J. Luo, S. Wang, C. Li, S. Chen, J. Zhang, Impedance response of porous electrodes: theoretical framework, physical models and applications, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 167, 2020, pp. 166503.
- [33] M. Rahmati, E. M. Zahrani, M. Atapour, A. N. Nezhad, A. Hakimizad, A. Alfantazi, In situ synthesis and electrochemical corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coating containing an osteoporosis drug on AZ31 magnesium alloy, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 315, 2024, pp. 128983.
- [34] M. H. Mosallanejad, S. Sanaei, M. Atapour, B. Niroumand, L. Iuliano, A. Saboori, Microstructure and corrosion properties of CP-Ti processed by laser powder bed fusion under similar energy densities, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, Vol. 35, 2022, pp 1453.