

بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص در محیط شبیه ساز بدن

مسعود رکنیان^۱، آرش فتاح الحسینی^{۲*}، سیدامید گشتی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

^۲ دانشیار، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

^۳ دکتری، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

* نویسنده مسئول: a.fattah@basu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۱/۱۴

چکیده

پوشش دهی به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روشی نسبتاً جدیدی برای افزایش مقاومت به خوردگی فلزاتی مانند تیتانیم، آلومینیم، منیزیم و زیرکونیم می باشد. در این مقاله به بررسی اثر افزودن هیدروکسید سدیم بر ریزساختار و مقاومت به خوردگی پوشش ایجاد شده توسط الکترولیت فسفاتی روی زیرلایه تیتانیم خالص به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی پرداخته می شود. به منظور بررسی رفتار خوردگی، نمونه ها در محلول رینگر قرار داده شدند و آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفتند. ریزساختار، فازهای موجود در پوشش و آنالیز شیمیایی آن به ترتیب با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، الگوی پراش پرتو ایکس و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس بررسی شدند. نتایج حاصل از آزمون خوردگی نشان داد که افزودن هیدروکسید سدیم به الکترولیت پوشش دهی سبب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش خواهد شد. افزودن هیدروکسید سدیم باعث کاهش ولتاژ شکست دی الکتریک و جذب بیشتر فسفر می شود. همچنین با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد که حضور هیدروکسید سدیم باعث اصلاح ساختار پوشش، کاهش حفرات سطحی و رشد پوشش می شود.

کلمات کلیدی: تیتانیم، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، هیدروکسید سدیم، خوردگی، ریزساختار؛

Investigation the Corrosion Behavior of Ceramic Coating Formed by Plasma Electrolytic Oxidation Method on Pure Titanium Substrate in the Simulated Body Environment

M. Roknian ¹, A. Fattah-alhosseini ^{2*}, S. O. Gashti ³

¹ M.Sc. Student, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

² Associate Professor, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

³ Ph.D., Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

* Corresponding Author: a.fattah@basu.ac.ir

Submission: 2016, 12, 22 Acceptance: 2017, 04, 03

Abstract

Plasma electrolytic oxidation is a relatively recent coating technique that is used to enhance the corrosion resistance of metals such as titanium, aluminum, magnesium and zirconium. In this paper, the effects of adding sodium hydroxide to phosphate electrolyte on the microstructure and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coating of pure titanium have been evaluated. To analysis the corrosion behavior, samples were subjected to the Ringer's solution and potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopic analysis were performed. The microstructural, phase and chemical analysis of the coating were carried out using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) respectively. The results of the corrosion test showed that the addition of sodium hydroxide to the coating electrolyte enhances the corrosion resistance of the coating. Addition of sodium hydroxide to the electrolyte decreases the break down voltage of the dielectric and increases the absorption of the phosphorous. Moreover, SEM images revealed that the presence of sodium hydroxide modifies the structure of the coating, decreases the surface voids and enhances the growth of the coating.

Keywords: Titanium; Plasma electrolytic oxidation; Sodium hydroxide; Corrosion; Microstructure;

۱- مقدمه

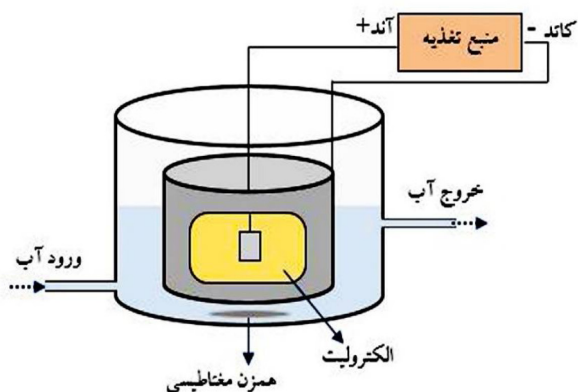
مواد مورد استفاده برای کاربردهای پزشکی مانند ایمپلنت‌ها باید دارای خواص ویژه‌ای از جمله قابلیت زیست سازگاری، مقاومت به خوردگی بالا در محیط بدن، خواص مکانیکی و مقاومت به سایش بالایی را دارا باشند [۴-۱]. تیتانیم و آلیاژهای آن به علت دارا بودن خواص مکانیکی، الکتروشیمیایی و زیست سازگاری مناسب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. به همین منظور این فلز دارای کاربردهای متفاوتی از جمله صنایع هوافضا، صنایع دریایی و از همه مهم‌تر کاربردهای زیستی می‌باشد [۸-۵]. روش‌های متفاوتی برای پوشش‌دهی ارائه شده که از جمله می‌توان به پاشش پلاسمایی [۹]، اکسیداسیون آندی [۱۰]، سل ژل [۱۱]، رسوب دهی از فاز بخار [۱۲] و ... اشاره نمود. پوشش‌دهی به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی^۱ روش نسبتاً جدیدی بوده که با نام‌های دیگری مانند میکرو قوس الکتریکی^۲ و رسوب جرقه آندی نیز شناخته می‌شود. این روش به علت داشتن ویژگی‌هایی مانند سادگی فرآیند، پیوستگی خوب با زیرلایه، سازگاری با محیط زیست، تشکیل مستقیم فازهای کریستالی و تجهیزات ارزان قیمت یکی از روش‌های مورد توجه محققان می‌باشد [۱۳، ۱۴].

فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی مانند آندایزینگ معمولی شروع می‌شود و در انتها با جرقه زنی به پایان می‌رسد. این روش در مقایسه با آندایزینگ دارای ضخامت پوشش‌هایی بین ۱۰ تا ۱۰۰ میکرون می‌باشد. پوشش حاصل دارای ساختار دولایه‌ای بوده که لایه خارجی کاربرد زیستی و لایه داخلی جهت افزایش مقاومت به خوردگی کاربرد دارد [۱۵]. در این روش مانند رسوب دهی شیمیایی و آندایزینگ از اعمال پتانسیل بین دو الکترود استفاده می‌شود. این فرآیند به وسیله پلاریزاسیون آندی فلزات و آلیاژها در داخل یک محلول آبی انجام می‌شود و زمانی که ولتاژ الکترولیت از میزان ولتاژ شکست فراتر رود، یک سری جرقه بر روی سطح زیرلایه به وجود می‌آید و منجر به یونیزه شدن و پدیده تخلیه میکرو قوس می‌شود. در نهایت پوشش سرامیکی ایجاد شده ترکیبی از اکسید فلز زیرلایه و اکسید عناصر موجود در الکترولیت می‌باشد. از جمله ویژگی‌های دیگر این روش که آن را نسبت به سایر روش‌ها متمایز می‌کند می‌توان به چسبندگی بالا، سختی زیاد، مقاومت به سایش و خوردگی مناسب اشاره نمود [۱۳، ۱۶]. بر طبق این فرآیند عوامل زیادی بر نحوه تشکیل پوشش تاثیر گذار هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به غلظت و ترکیب شیمیایی الکترولیت، ولتاژ اعمالی، فرکانس، سیکل کاری و نوع جریان اعمالی اشاره کرد [۲۰-۱۷]. ترکیب شیمیایی الکترولیت یکی از مهمترین عوامل تاثیر گذار در تشکیل پوشش،

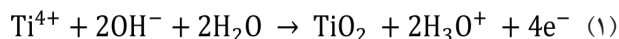
ریز ساختار، ضخامت و کیفیت پوشش می‌باشد [۲۰]. به علاوه اضافه کردن افزودنی‌های متفاوت به الکترولیت پوشش تاثیرات متفاوتی را بر پوشش، مانند تغییر ولتاژ شکست دی الکتریک و ولتاژ نهایی ایجاد می‌کند [۲۱]. هدف از این تحقیق، بررسی اثر هیدروکسید سدیم بر ریز ساختار و مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی زیرلایه تیتانیمی در الکترولیت فسفاتی می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

جهت انجام فرآیند پوشش‌دهی از فلز تیتانیم خالص تجاری نوع α استفاده شد. سپس نمونه‌ها به شکل مکعب مستطیل در ابعاد ۲ mm × ۲۰ mm × ۲۰ mm توسط دستگاه برش سیم بریده شدند. قبل از انجام فرآیند پوشش‌دهی، نمونه‌ها توسط سمباده‌هایی از جنس کاربید سیلیسیم با شماره‌های ۶۰ تا ۲۰۰۰ پرداخت شدند و برای تمیز کردن آن‌ها از هر گونه آلودگی سطحی، با آب مقطر به خوبی شست و شو شده و با فشار هوا خشک شدند. مطابق شکل ۱ در این فرآیند جهت پوشش‌دهی از دستگاه اعمال پتانسیل (IPS) PM700/7 PRC و از یک چرخه آب سرد برای نگه داشتن دمای الکترولیت در حدود ۳۰ درجه سانتی گراد استفاده شد. نمونه تیتانیمی و ظرف سیلندری شکل که از جنس فولاد زنگ‌نزن می‌باشد به ترتیب آند و کاتد فرآیند قرار داده شدند. به منظور پوشش‌دهی از الکترولیت پایه فسفاتی حاوی نمک فسفات سدیم ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) استفاده شد و جهت بررسی اثر افزودنی، از نمک هیدروکسید سدیم (NaOH) استفاده شد. جزییات مربوط به ترکیب شیمیایی الکترولیت‌های مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است. زمان، چگالی و نوع جریان پوشش‌دهی برای تمامی نمونه‌ها به ترتیب ۷ دقیقه، 15 A/dm^2 و DC خطی در نظر گرفته شد.



شکل ۱- شماتیک فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی.



از جمله عوامل تاثیر گذار در تشکیل پوشش های سرامیکی توسط فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی مشخصه های ولتاژ همانند ولتاژهای شکست (V_b)، بحرانی و نهایی می باشد [۲۳]. برای درک بهتر ارتباط بین رسانایی الکترولیت و ولتاژ شکست می توان به معادله زیر اشاره نمود [۲۴]:

$$V_b = a_B + b_B \log(1/k) \quad (۲)$$

a_B و b_B مقادیر ثابت و k رسانایی الکترولیت بوده که واحد آن میلی ثانیه بر سانتی متر می باشد. بر طبق این معادله با افزایش غلظت محلول، رسانایی افزایش یافته و ولتاژ شکست کم می شود که بیان گر یک رابطه معکوس بین این دو متغیر است. بر طبق این اصل با توجه به شکل ۲ ولتاژ شکست برای نمونه ۱ در حدود ۳۳۰ ولت و برای نمونه ۲ به مقدار ۲۸۷ ولت می رسد. با رسیدن ولتاژ به پتانسیل شکست، اولین جرقه ها خورده می شود. لبه ها و گوشه های نمونه به علت تمرکز بار الکتریکی مناطق مستعدتری برای شروع جرقه های اولیه می باشد. در ادامه فرآیند، کاهش شدید شیب منحنی و ایجاد جرقه های زیاد روی سطح نمونه مشاهده می شوند. تفاوت در ولتاژ شکست بین نمونه های پوشش داده شده به دلیل تفاوت در میزان رسانایی الکترولیت ها می باشد [۲۱]. بر این اساس در شکل ۲ نمونه ای که دارای هیدروکسید سدیم است زودتر به ولتاژ شکست رسیده و در نهایت فرآیند با تشکیل پوشش سرامیکی به پایان می رسد.

به منظور فازبندی پوشش سرامیکی ایجاد شده روی سطح نمونه ها از تفرق پراش پرتو ایکس استفاده شد. عمده فازهای تشکیل دهنده پوشش، فازهای روتیل و آناتاز هستند که فاز روتیل از لحاظ شرایط ترمودینامیکی در تمامی دماها پایدار بوده ولی فاز آناتاز به صورت شبه پایدار است [۲۱]. تشکیل آناتاز نسبت به روتیل به راحتی انجام می شود، به همین دلیل در ابتدای فرآیند آناتاز تشکیل می شود. با شکستن پیوندهای بین اتمی در آناتاز، استحاله تبدیل آناتاز به روتیل انجام می شود که در واقع نشان می دهد که این استحاله به زمان وابسته است [۲۵]. این در حالی است که حرارت ناشی از افزایش دمای پلازما منجر به انجام این تغییر فاز می شود. شکل ۳ نتایج حاصل از آزمایش پراش پرتو ایکس بر روی نمونه های ۱ و ۲ را نشان می دهد. تعدادی از پیک ها مربوط به تیتانیم است که دلیل آن نفوذ پرتو ایکس به داخل پوشش و رسیدن به زیرلایه تیتانیم می باشد. فاز آناتاز در ابتدای فرآیند به وجود آمده و با سرد شدن اکسید تیتانیم در اثر تماس با الکترولیت خنک به فاز روتیل تبدیل می شود. بر این اساس همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود تعدادی از پیک ها مربوط به آناتاز و تعدادی مربوط به روتیل می باشند. همچنین وجود هیدروکسید سدیم باعث رشد پوشش در نمونه ۲ شده و پیک های بیشتری نسبت به نمونه ۱ ایجاد شده است.

جهت بررسی و مقایسه رفتار خوردگی نمونه های پوشش داده شده با زیرلایه، آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول رینگر با ترکیب (۰/۸۶ گرم کلرید سدیم، ۰/۳۰ گرم کلرید پتاسیم و ۰/۳۳ گرم کلرید کلسیم دی هیدرات) مورد استفاده قرار گرفتند. این آزمون های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیو استات میکرو اتولب به روش سه الکترودی که در آن از سیم نقره در محلول اشباع شده کلرید نقره (Ag/AgCl)، میله پلاتینی و نمونه های آزمایش به ترتیب به عنوان الکترودهای مرجع، کمکی و کاری استفاده شد. پیش از انجام آزمایش، نمونه های مورد نظر به مدت یک ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز به منظور رسیدن به حالت پایدار در محلول رینگر قرار داده شدند. سپس با اعمال پتانسیل به اندازه ۲۵۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ روبش ۲ میلی ولت بر ثانیه روی آنها انجام گرفت. آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز و در دامنه ± 10 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز اعمال شد. برای تحلیل و بررسی نتایج طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی از نرم افزار NOVA 1.7 استفاده شد. به منظور بررسی ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی (JEOL JSM-840A) و همچنین از پراش پرتو ایکس توسط پراش دهنده APD 2000 جهت تعیین فازها در زاویه پراش ۲۰-۱۰۰ درجه استفاده شده است. برای اندازه گیری هر چه دقیق تر اندازه ضخامت پوشش از نرم افزار Digimizer استفاده شد. اندازه گیری ضخامت از قسمت های مختلف پوشش انجام شد و میانگین اندازه ضخامت به دست آمد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی الکترولیت های مورد استفاده در فرآیند پوشش دهی

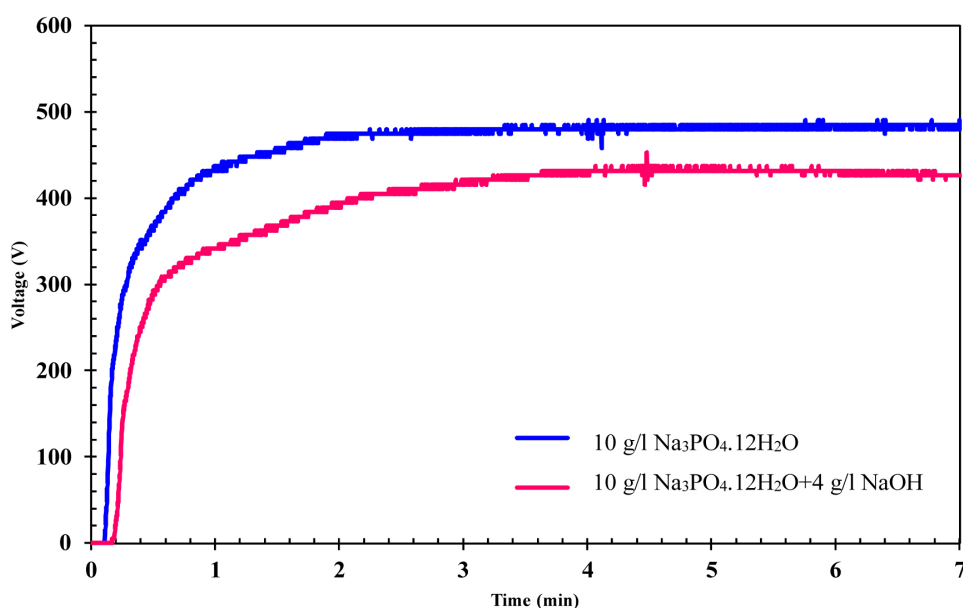
نمونه	الکترولیت (g/l)	
	NaOH	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O
۱	۰	۱۰
۲	۴	۱۰

۳- نتایج و بحث

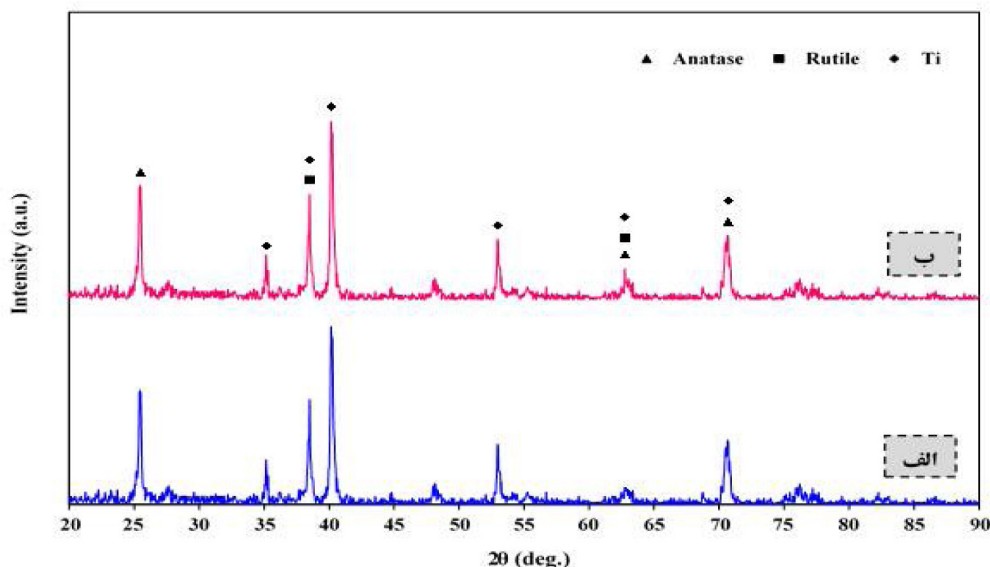
در شکل ۲ منحنی ولتاژ - زمان پوشش های تشکیل شده بر روی زیرلایه تیتانیم در دو الکترولیت مختلف که در حین انجام فرآیند به ثبت رسیده، آورده شده است. بر این اساس رفتار متفاوتی برای جرقه ها و رشد پوشش می توان مشاهده کرد. در ابتدای فرآیند حباب های ریز اطراف نمونه، تولید شدید گاز و افزایش ناگهانی ولتاژ به صورت خطی مشاهده می شوند. همین عامل باعث تشکیل یک لایه نازک و عایق در سطح مشترک آند و الکترولیت می شود که از معادله زیر پیروی می کند [۲۲]:

این اتفاق ناشی از افزایش رسانایی و کاهش ولتاژ شکست می‌باشد. نتایج طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نشان می‌دهد که پوشش ها اساساً از تیتانیم و فسفر تشکیل شده‌اند. در جهت بهبود خاصیت زیست فعالی پوشش‌های ایجاد شده توسط فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی حضور فسفر نقش مهمی را ایفا می‌کند [۲۷]. حضور فسفر در پوشش به دو عامل رسانایی و ولتاژ فرآیند بستگی دارد [۲۸]. همانطور که در نمودارهای شکل ۴ (ج و د-۱) مشاهده می‌شود کسر غلظتی تیتانیم در حفرات بیشتر از سطح پوشش است که نشان دهنده خروج تیتانیم در حفرات می‌باشد. همچنین حضور

شکل ۴ نشان دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه‌ها در الکترولیت‌های متفاوت است. شکل ۴ (الف) مربوط به پوشش ایجاد شده توسط الکترولیت فسفاتی بدون افزودنی است که میزان تخلخل‌های سطحی آن زیاد و ناهمگن است. از جمله مهم ترین عواملی که در مورفولوژی پوشش تاثیر گذار است ترکیب شیمیایی الکترولیت پوشش می‌باشد [۲۶]. همان‌طور که در شکل ۴ (ب) مشاهده می‌شود حضور نمک هیدروکسید سدیم باعث اصلاح ساختار، کاهش اندازه تخلخل‌ها، افزایش فشردگی پوشش و در نهایت ایجاد سطحی یکنواخت‌تر خواهد شد. در واقع



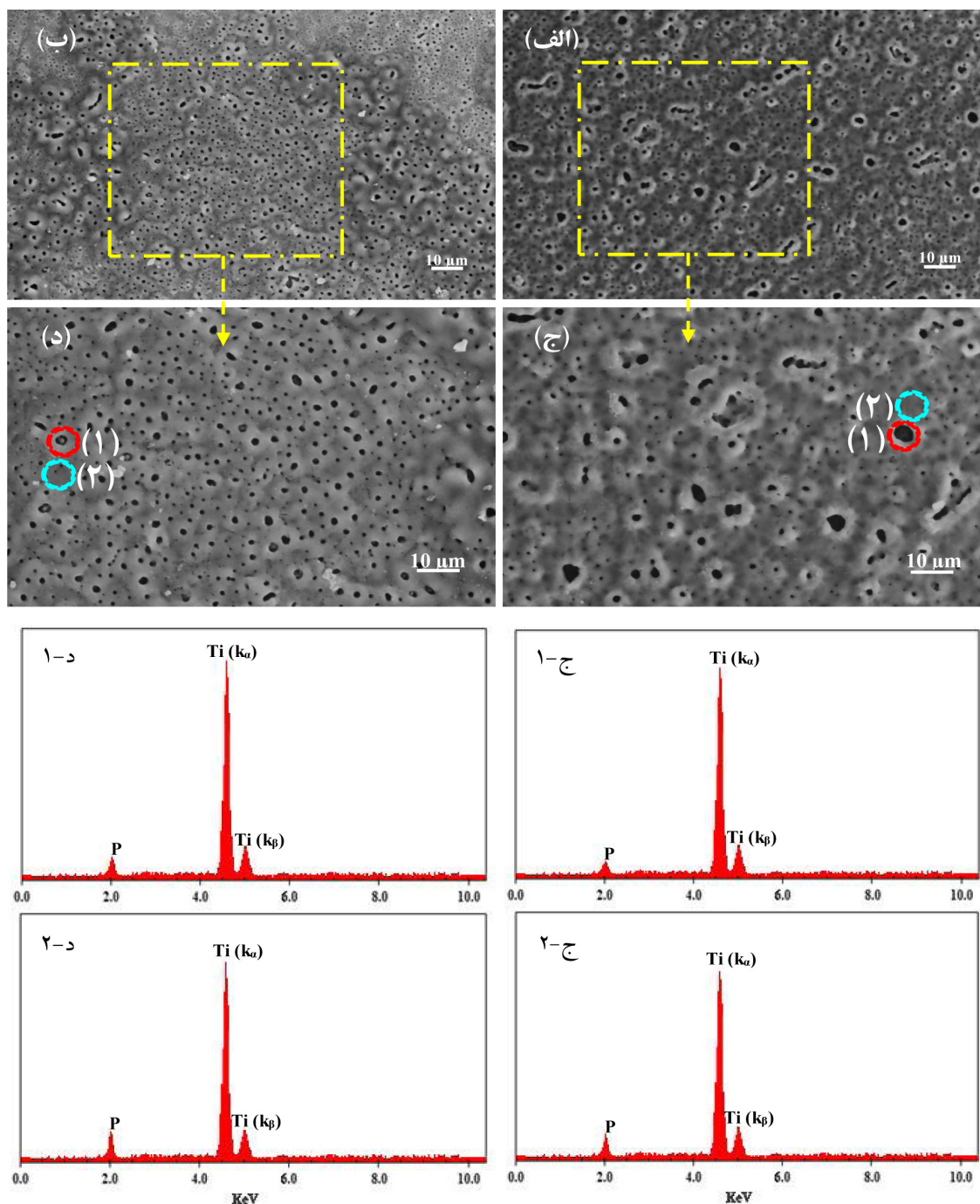
شکل ۲- منحنی ولتاژ - زمان برای نمونه‌های پوشش ۱ و ۲.



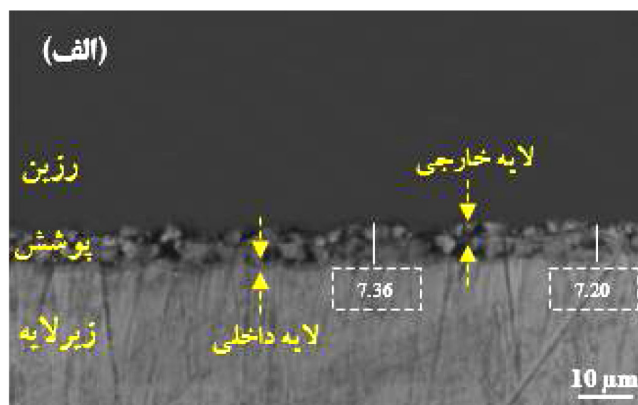
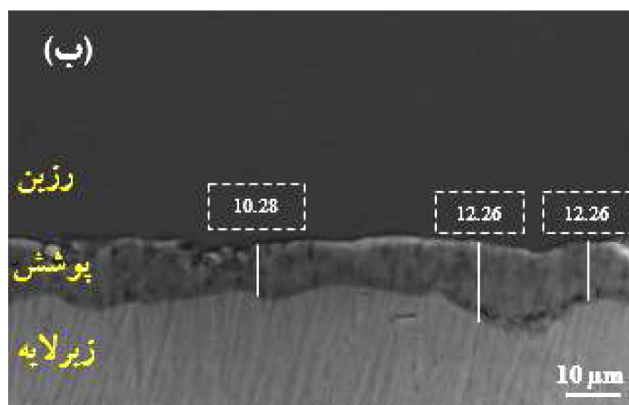
شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس (الف) نمونه ۱ (ب) نمونه ۲.

سدیم به الکترولیت فسفاتی منجر به رشد پوشش و افزایش ضخامت آن شده است. این امر به آن دلیل است که در الکترولیت میزان رسانایی زیاد شده و جرقه‌های بیشتری به وجود می‌آید و در نتیجه مواد بیشتری به روی سطح راه پیدا کرده و باعث رشد و ضخیم‌تر شدن پوشش شده است. میانگین اندازه ضخامت برای نمونه ۱ و ۲ به ترتیب در حدود ۷/۱ و ۱۱/۲ میکرون بدست آمد.

فسفر در سطح بیشتر از حفرات بوده است. با اضافه شدن هیدروکسید سدیم میزان رسانایی بیشتر شده و میزان جرقه‌های سطحی بیشتر می‌شود همین عامل باعث حضور بیشتر تیتانیم در حفرات و پوشش و همچنین جذب بیشتر فسفر می‌شود. این نکته با مقایسه پیک‌های نمودارهای (ج و د-۱) و (ج و د-۲) مشهود است. با توجه به شکل ۵ می‌توان مشاهده نمود که اضافه شدن هیدروکسید



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش نمونه ۱ در الکترولیت فسفاتی (الف و ج) و نمونه ۲ در الکترولیت فسفاتی حاوی نمک هیدروکسید سدیم (ب و د) در بزرگنمایی‌های ۵۰۰ و ۱۰۰۰ برابر به همراه نمودارهای طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برجستگی‌ها و حفرات سطح نمونه ۱ (ج و ۱ا) و سطح نمونه ۲ (د و ۲ا).

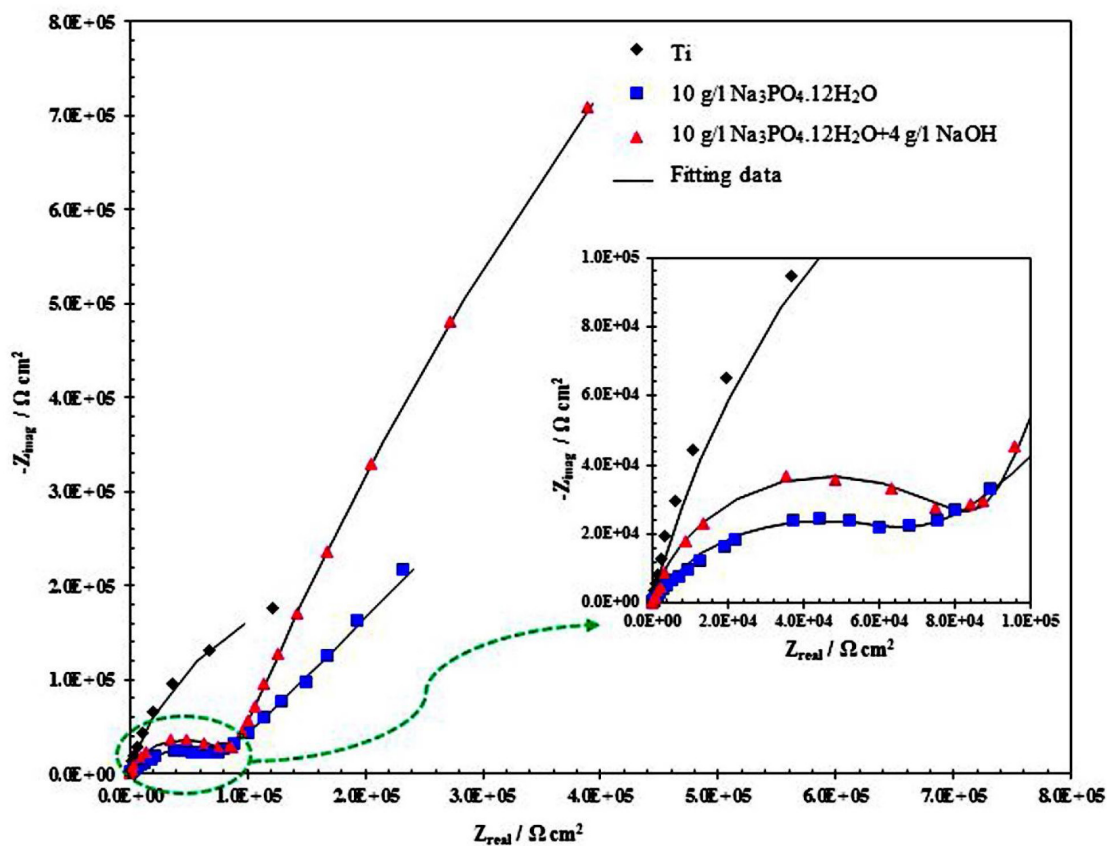


شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مقاطع عرضی نمونه های پوشش داده شده در الکترولیت های (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲.

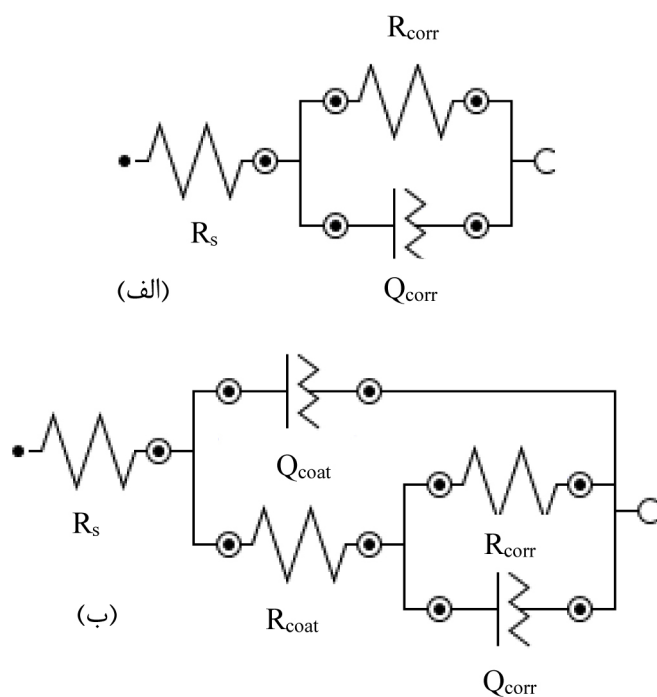
با اضافه شدن هیدروکسید سدیم به الکترولیت در پوشش نمونه ۲ مشاهده می شود که قطر هر دو نیم حلقه افزایش می یابد. این امر نشان از افزایش مقاومت به خوردگی لایه متخلخل خارجی و لایه فشرده داخلی در اثر رشد پوشش و کاهش تخلخل ها دارد.

در شکل ۷ مدارهای معادل نمونه های پوشش داده شده و بدون پوشش آورده شده اند. شکل ۷-الف مدار معادل پیشنهادی برای نمونه بدون پوشش است که در آن تنها یک نیم حلقه لهیده خازنی در تمامی فرکانس ها در مواجهه با محلول رینگر مشاهده شد. در این مدار R_s مقاومت جبران ناپذیر محلول، R_{corr} مقاومت به خوردگی یا مقاومت پلاریزاسیون لایه روئین و Q_{corr} عنصر فاز ثابت مرتبط به رفتار خازنی است. از سوی دیگر در شکل ۷-ب مدار معادل پیشنهادی مربوط به نمونه های پوشش داده شده مشاهده می شود که به دلیل بروز دو نیم حلقه لهیده در منحنی نایکوئیست آن ها، دارای دو عنصر فاز ثابت خازنی در مدار پیشنهادی می باشند. در این مدار R_s مقاومت جبران ناپذیر محلول، R_{coat} و Q_{coat} مقاومت لایه متخلخل خارجی و عنصر فاز ثابت خازنی مربوط به آن و R_{corr} و Q_{corr} مقاومت لایه فشرده داخلی و عنصر فاز ثابت خازنی این لایه هستند. با توجه به شکل های ۶ و ۷ انطباق مناسبی بین منحنی های نایکوئیست و مدار معادل های پیشنهادی مشاهده می شود. در جدول ۲ مقادیر R_{corr} استخراج شده از انطباق مدار معادل پیشنهادی با منحنی های نایکوئیست در شکل ۶ مربوط به هر سه نمونه ارائه شده اند. همان طور که مشاهده می شود با اعمال پوشش روی زیر لایه تیتانیومی، مقاومت به خوردگی نسبت به نمونه بدون پوشش بیش از ۸ برابر افزایش یافته است که این روند با افزودن هیدروکسید سدیم به الکترولیت باز هم روند صعودی دارد و نمونه ۲ بیشترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان می دهد. مقاومت به خوردگی نمونه ۲ نسبت به زیر لایه حدود ۱۵ برابر و نسبت به نمونه ۱ حدود ۱/۸ برابر افزایش نشان می دهد.

عوامل زیادی وجود دارد که مقاومت به خوردگی پوشش های تولید شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی به آنها بستگی دارد. از میان این موارد می توان به پیش عملیات انجام شده بر روی زیر لایه، دما، ولتاژ اعمالی، چگالی جریان، زمان انجام فرآیند، ترکیب شیمیایی الکترولیت و همچنین محیط خورنده اشاره نمود [۱۳]. پوشش های به دست آمده در فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی به طور قابل توجهی می توانند باعث بهبود مقاومت به خوردگی زیر لایه شوند [۲۶]. شکل ۶ منحنی های نایکوئیست حاصل از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را برای نمونه های پوشش دار و زیر لایه تیتانیومی نشان می دهد. این نمودارها پس از یک ساعت غوطه وری نمونه ها در محلول رینگر به منظور پایداری آن ها و سپس اعمال آزمون طیف سنجی به دست آمده اند. نمودار نایکوئیست برای زیر لایه تیتانیومی شامل یک نیم حلقه لهیده خازنی در تمامی فرکانس های اعمالی است که نشان دهنده تشکیل یک لایه اکسیدی روئین روی سطح فلز می باشد. اما نمودار نایکوئیست نمونه های پوشش داده شده در الکترولیت های فسفاتی بدون افزودنی و حاوی آن شامل دو نیم حلقه لهیده می باشند. نیم حلقه کوچک تر که در فرکانس های بالا ظاهر می شود مربوط به مقاومت به خوردگی لایه خارجی متخلخل است که به دلیل وجود همین تخلخل و مقاومت کم لایه خارجی، این نیم حلقه خیلی کوچک خواهد بود. اما نیم حلقه بزرگ تر که مربوط به لایه داخلی فشرده ایجاد شده بین لایه متخلخل و زیر لایه تیتانیومی است و در فرکانس های پایین ظاهر می شود، نشان از مقاومت به خوردگی خوب این لایه نسبت به لایه خارجی و همچنین نسبت به لایه روئین تشکیل شده روی سطح فلز دارد. [۲۹-۳۱]. دو لایه ذکر شده، در تصاویر مقطع عرضی پوشش ها در شکل ۵ مشهود هستند. لایه متخلخل دارای مقاومت کمتری نسبت به لایه فشرده داخلی می باشد که علت تشکیل آن هم به موجب حضور جرقه ها در طی فرآیند پوشش دهی می باشد.



شکل ۶- منحنی‌های نایکوئست نمونه بدون پوشش و پوشش داده شده ۱ و ۲ در غلظت‌های متفاوت از هیدروکسید سدیم.

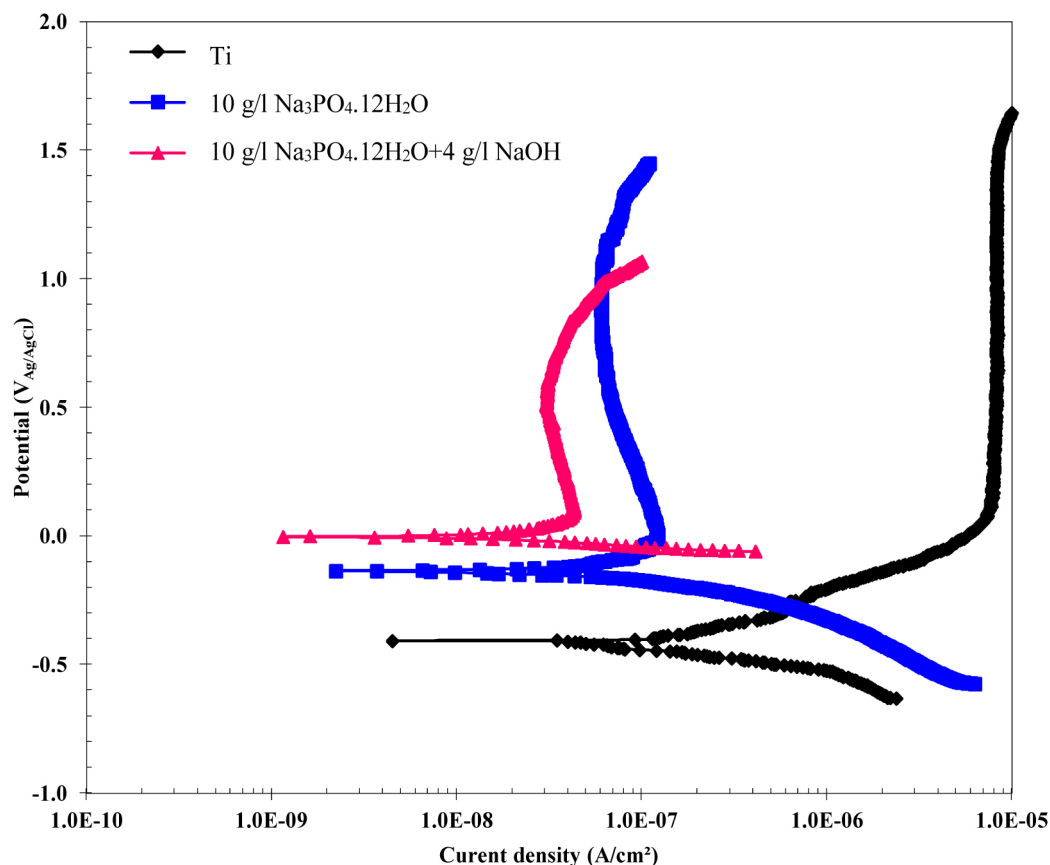


شکل ۷- مدار معادل پیشنهادی برای الف) نمونه بدون پوشش و ب) نمونه‌های پوشش داده شده.

میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه ۲ دارای ریزساختار اصلاح یافته تری نسبت به نمونه ۱ می باشد و به همین دلیل مقاومت به خوردگی بهتری را از خود نشان می دهد.

اطلاعات استخراج شده از منحنی های پلاریزاسیون شامل چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) در جدول ۲ نشان داده شده اند. همان طور که مشاهده می شود، پتانسیل خوردگی نمونه بدون پوشش خیلی منفی تر از نمونه های پوشش داده شده است (-407 میلی ولت)، که این مقدار با اعمال پوشش مثبت تر شده و در نمونه ۲ به -3 میلی ولت می رسد که 404 میلی ولت افزایش نشان می دهد. از سوی دیگر، چگالی جریان خوردگی زیرلایه در اثر فرآیند پوشش دهی در هر دو نمونه شدیداً کاهش می یابد. چگالی جریان خوردگی نمونه ۱ نسبت به زیرلایه حدود 63% درصد کاهش نشان می دهد و چگالی جریان خوردگی نمونه ۲ نسبت به زیرلایه حدود 88% درصد کاهش و نسبت به نمونه ۱ حدود 67% درصد کاهش می یابد. این روند کاملاً در تطابق با افزایش مقاومت به خوردگی نمونه ها نیز می باشد که پیش تر توضیح داده شد.

شکل ۸ منحنی های پلاریزاسیون نمونه های پوشش داده شده و بدون پوشش را در محلول رینگر نشان می دهد. بهبود رفتار منحنی پلاریزاسیون همراه با انتقال آن به سمت پتانسیل های مثبت تر و چگالی جریان های کمتر می باشد [۳۲]. همواره سینتیک واکنش های اکسیداسیون یا احیا توسط قسمتی از فرآیند کنترل می شود که کمترین سرعت را دارد، پوشش ایجاد شده با مختل کردن انتقال الکترون بر روی سطح مانع از انجام واکنش های الکتروشیمیایی شده و به نوعی از تخریب زیرلایه تیتانیمی جلوگیری می کند. با توجه به شکل ۸ مشاهده می شود که با اعمال پوشش و همچنین با افزودن هیدروکسید سدیم به الکترولیت، منحنی های پلاریزاسیون به سمت پتانسیل های مثبت تر و چگالی جریان های کمتر حرکت نموده اند. با توجه به نتایج استخراج شده از منحنی های نایکویست، نمونه های ۱ و ۲ نسبت به زیرلایه تیتانیمی مقاومت به خوردگی بهتری را نشان دادند که اثباتی بر تشکیل پوشش هایی مناسب روی زیرلایه می باشد. این امر در منحنی های پلاریزاسیون نیز به وضوح دیده می شود و چگالی جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش شدیداً کاهش می یابد. با توجه به تصاویر



شکل ۸- منحنی پلاریزاسیون نمونه های بدون پوشش و پوشش دار ۱ و ۲ شده در غلظت های مختلف هیدروکسید سدیم.

جدول ۲ - پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه های پوشش داده شده و بدون پوشش در غلظت های مختلف هیدروکسید سدیم

نمونه	$i_{\text{corr}} (10^{-8} \text{ A cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} (\text{mV})$	$R_{\text{corr}} (\text{M}\Omega \text{ cm}^2)$
بدون پوشش	۲۶/۱۱	-۴۰۷	۰/۵۶
۱	۹/۴۹	-۱۳۴	۴/۶
۲	۳/۱۵	-۳	۸/۴

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش های ایجاد شده روی زیر لایه تیتانیمی در محیط شبیه ساز بدن (رینگر) پرداخته شده و همچنین اثر افزودن هیدروکسید سدیم به الکترولیت فسفاتی نیز بررسی شده است. نتایج حاصل از این پژوهش عبارتند از:

- (۱) آنالیز پراش پرتو ایکس حاکی از تشکیل ترکیبات سرامیکی اکسیدی مانند فازهای روتیل و آناتاز در پوشش های ایجاد شده، است.
- (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح و مقاطع عرضی نمونه ها نشان دادند که حضور هیدروکسید سدیم در الکترولیت فسفاتی سبب افزایش جرقه ها، کاهش اندازه تخلخل، افزایش یکنواختی، رشد پوشش و افزایش ضخامت آن شده است.
- (۳) نمودارهای طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از برجستگی ها و حفرات موجود در سطح پوشش نشان دادند که حضور هیدروکسید سدیم در الکترولیت فسفاتی سبب جذب بیشتر فسفر و تیتانیم در سطح می شود.
- (۴) با ایجاد پوشش توسط الکترولیت فسفاتی روی زیر لایه تیتانیمی، مقاومت به خوردگی آن ۸ برابر افزایش یافت و از مقدار $0.56 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ به $4.6 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ رسید. این مقدار با افزودن هیدروکسید سدیم به الکترولیت باز هم افزایش یافته و به $8.4 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ رسید.
- (۵) چگالی جریان خوردگی زیر لایه تیتانیمی با اعمال پوشش شدیداً کاهش یافته (حدود ۶۳ درصد) و این کاهش با افزودن هیدروکسید سدیم بیشتر شده و در نهایت چگالی جریان خوردگی به $10^{-10} \times 3/15 \text{ A cm}^{-2}$ می رسد که نسبت به زیر لایه ۸۸ درصد کاهش نشان می دهد.

تشکر و قدر دانی

نویسندگان از دانشگاه بوعلی سینا همدان که امکانات لازم را جهت انجام پروژه فراهم نموده، قدردانی می نمایند.

مراجع

- [1] S.R. Paital, N.B. Dahotre, Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies, Materials Science and Engineering R, Vol. 66, 2009, Pp. 1-70.
- [2] R.B. Heimann, Structure, Properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 233, 2013, Pp. 27-38.
- [3] D.U. Tulyaganov, M.E. Makhkamov, A. Urazbaev, A. Goel, J.M.F. Ferreira, Synthesis, Processing and characterization of a bioactive glass composition for bone regeneration, Ceramics International, Vol. 39, 2013, Pp. 2519-2526.
- [4] N. Li, Y. Zheng, Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review, Journal of Materials Science & Technology, Vol. 29, 2013, Pp. 489-502.
- [5] A.L. Yerokhin, X. Niea, A. Leyland, A. Matthews, Characterization of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy, Surface and Coatings Technology, vol. 130, 2000, Pp. 195-206.
- [6] Y. Wanga, B. Jiang, T. Lei, L. Guo, Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse, Materials Letters, Vol. 58, 2004, Pp. 1907-1911.

- [7] C. Fei, Z. Hai, C. Chen, X. Yangjian, Study on the tribological performance of ceramic coatings on titanium alloy surfaces obtained through microarc oxidation, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 64, 2009, Pp. 264-267.
- [8] P. Huang, F. Wang, K. Xu, Yong Han, Mechanical properties of titania prepared by plasma electrolytic oxidation at different voltages, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2007, Pp. 5168-5171.
- [9] V. Şerban, R.A. Roşu, A.I. Bucur, D.R. Pascu, Deposition of titanium nitride layers by electric arc reactive plasma spraying method, *Applied Surface Science*, Vol. 265, 2013, Pp. 245-249.
- [10] S. Kim, S. Lee, S. Kwak, C. Kim, K. Kim, Nano porous anodic oxidation titanium enhances cell proliferation and differentiation of immortalized mouse embryonic cells, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 228, 2013, Pp. S37-S40.
- [11] Y. Harada, S. Kumai, Effect of ceramics coating using sol-gel processing on corrosion resistance and age hardening of AZ80 magnesium alloy substrate, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 228, 2013, Pp. 59-67.
- [12] K. Lukaszewicz, A. Czyzniewski, W. Kwasny, M. Pancielejko, Structure and mechanical properties of PVD coatings deposited onto the X40CrMoV5-1 hot work tool steel substrate, *Vacuum*, Vol. 86, 2012, Pp. 1186-1194.
- [13] F.C. Walsh, C.T.J. Low, R.J.K. Wood, K.T. Stevens, J. Archer, A.R. Poeton, A. Ryder, Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys, *Transactions of the IMF*, Vol. 87, 2009.
- [14] Z. Yao, j. Fangzhou, T. Shujun, L. ChunXiang, J. Zhaohua, B. Xuefeng, Microporous Ni-Doped TiO₂ film photocatalyst by plasma electrolytic oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 2, 2010, Pp. 2617-2622.
- [15] L. H. Li, Y. M. Kong, H. W. Kim, Y. W. Kim, H. E. Kim, S. J. Heo, J. Y. Ko, Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation, *Biomaterials*, Vol. 25, 2004, Pp. 2867-2875.
- [16] H. Dong, *Surface engineering of light alloys*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2010.
- [17] Z. Yao, P. Su, Q. Shen, P. Ju, C. Wu, Y. Zhai, Z. Jiang, Preparation of thermal control coatings on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation in K2ZrF6 solution, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 269, 2015, Pp. 273-278.
- [18] M.R. Garsivaz jazi, M.A. Golozar, K. Raeissi, M. Fazel, Evaluation of corrosion and tribocorrosion of plasma electrolytic oxidation treated Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 244, 2014, Pp. 29-36.
- [19] D. Veys-Renaux, Z. A. El Haj, E. Rocca, Corrosion resistance in artificial saliva of titanium anodized by plasma electrolytic oxidation in Na₃PO₄, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 285, 2016, Pp. 214-219.
- [20] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, A. Baradaran, Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance, *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, Pp. 2416-2423.

- [21] S. Hariprasad, M. Ashfaq, T. Arunnellaiappan, Manu Harilal, N. Rameshbabu, Role of electrolyte additives on in-vitro corrosion behavior of DC plasma electrolytic oxidation coatings formed on Cp-Ti, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 292, 2016, Pp. 20-29.
- [22] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, A. C. Bose, V. Muthupandi, S. Subramanian, Fabrication and characterization of micro-arc oxidized fluoride containing titania films on Cp Ti, *Ceramics International*, Vol. 39, 2013, Pp. 801-812.
- [23] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, M. Sandhyarani, A. C. Bose, V. Muthupandi, S. Subramanian. Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti, *Electrochimica Acta*, Vol. 105, 2013, Pp. 468-480.
- [24] S. Ikonopisov, Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films, *Electrochimica Acta*, Vol. 22, 1977, Pp. 1077-1082.
- [25] D.A. H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials Science*, Vol. 46, 2011, Pp. 855-874.
- [26] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, 1999, Pp. 73-93.
- [27] R.H.U. Khan, A.L. Yerokhin, X. Li, H. Dong, A. Matthews, Influence of current density and electrolyte concentration on DC PEO titania coatings, *Surface Engineering*, Vol. 30, 2014, Pp. 102-108.
- [28] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, M. Sandhyarani, A.C. Bose, V. Muthupandi, S. Subramanian, Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti, *Electrochimica Acta*, Vol. 105, 2013, Pp. 468-480.
- [29] S. Sarbishei, M. A. F. Sani, M. R. Mohammadi, Effects of alumina nanoparticles concentration on microstructure and corrosion behavior of coatings formed on titanium substrate via PEO process, *Ceramics International*, Vol. 42, 2016, Pp. 8789-8797.
- [30] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, A. Baradaran, 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.
- [31] C.E. Barchiche, E. Rocca and J. Hazan, Corrosion behaviour of Sn-containing oxide layer on AZ91D alloy formed by plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, 2008, Pp. 4145-4152.
- [32] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, Characterization of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 130, 2000, Pp. 195-206.