

اثر پوشش‌های نانوکامپوزیتی تیتانیا - نانولوله‌های هالوئیت بر رفتار خوردگی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L در محلول رینگر

مرتضی فرخی راد^۱، مهرداد محمدعلیپور^۲، تقی شهرابی فراهانی^{۳*}

^۱ استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز
^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه خوردگی، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
^۳ استاد گروه خوردگی، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

* نویسنده مسئول: tshahrabi34@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۲/۰۵

چکیده

پوشش‌های نانوکامپوزیتی تیتانیا - نانولوله‌های هالوئیت (HNTs) با استفاده از روش رسوب نشانی الکتروفرور تیک (EPD) روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L رسوب داده شدند. از سوسپانسیون‌های دوجزئی ذرات تیتانیا و HNTs (غلظت کل ذرات ۱۰ g/l و نسبت‌های مختلف تیتانیا: HNTs) در اتانول حاوی ۰/۵ g/l پلی اتیلن ایمین (PEI) به عنوان پخش کننده برای EPD استفاده شد. در ۶۰V و زمان‌های ۱۰ و ۶۰S با استفاده از سل دو الکترودی اجرا شد. پوشش‌ها در کوره خلأ و در دمای ۷۰۰°C به مدت ۱ ساعت سینتر شدند. آنالیزهای ریزساختاری، نقشه برداری عنصری و EDX بر روی نمونه‌ها با استفاده از SEM انجام شد. مشاهده شد که HNTs باعث تقویت ریزساختار پوشش و جلوگیری از ترک خوردن پوشش‌های رسوب داده شده از سوسپانسیون‌های حاوی HNTs > ۲۵ wt% می‌شوند. مقاومت به خوردگی زیرلایه‌های پوشش داده شده در ۱۰ و ۶۰S از سوسپانسیون‌های با نسبت‌های وزنی تیتانیا: HNTs مختلف با استفاده از روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی در محلول رینگر و دمای ۳۷°C اندازه‌گیری شد. در پوشش‌های رسوب داده شده در ۶۰S با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون دانسیته جریان خوردگی به علت جلوگیری از ترک خوردن پوشش کاهش یافت (از حدود ۱۲ μA/cm² تا حدود ۵ μA/cm²). ولی در نمونه‌های پوشش داده شده در ۱۰S با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون، دانسیته جریان خوردگی به علت کاهش دانسیته فشردگی و ضخامت پوشش افزایش یافت (از حدود ۲ μA/cm² تا حدود ۶ μA/cm²).

کلمات کلیدی: پوشش؛ نانوکامپوزیت تیتانیا/نانولوله‌های هالوئیت (HNTs)؛ رسوب نشانی الکتروفرور تیک (EPD)؛ فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L

The Effect of Titania-Halloysite Nanotubes Nanocomposite Coatings on the Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel Substrate in Ringer Solution

M. Farrokhi-Rad¹, M. Mohammadalipour², T. Shahrabi³ *

¹ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Azarbaijan Shahid Madani, Tabriz, Iran

² Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

³ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

* Corresponding Author: tshahrabi34@modares.ac.ir

Submission: 2018, 01, 16 Acceptance: 2018, 04, 25

Abstract

Titania-halloysite nanotubes (HNTs) nanocomposite coatings were electrophoretically deposited on the 316L stainless steel substrate. Two-component suspensions of titania and HNTs particles (different ratios of titania : HNTs wt% and constant particles concentration of 10g/l) in ethanol with 0.5g/l of polyethyleneimine (PEI) as the dispersant were used for electrophoretic deposition (EPD) experiments. EPD was performed at 60V for 10 and 60s using a two-electrode cell. Coatings were sintered in vacuum furnace and at 700°C for 1h. Microstructural, element mapping and EDX analysis were performed on the coatings using a SEM. It was found that HNTs reinforce the microstructure of coatings and prevent from the cracking of coatings deposited from the suspensions with HNTs>25wt%. The corrosion rate of substrate coated at 10 and 60s using the suspensions with different ratios of titania: HNTs was measured by electrochemical polarization technique in Ringer solution and at 37°C. The corrosion rate of substrates coated for 60s decreased as the HNTs content increased in the suspension due to the crack-free microstructure of prepared coatings. However, the corrosion rate of substrates coated at 10s increased as the HNTs content increased in the suspensions due to the less packing density and thickness of prepared coatings.

Keywords: Corrosion; Coating; Titania-halloysite nanotubes (HNTs) nanocomposite; Electrophoretic deposition (EPD); 316L stainless steel;

۱ - مقدمه

لایه‌های نانوساختار تیتانیا به طور گسترده‌ای به عنوان پوشش‌های خود تمیز شوندگی [۱ و ۲]، ضد باکتری [۳-۵] و ضد قارچ [۶]، فتوکاتالیست [۷-۹]، زیست سازگار [۱۰ و ۱۱]، تصفیه آب و هوا [۱۲-۱۴] و غیره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تیتانیا دارای خاصیت ضدباکتری بوده و از زیست سازگاری بالایی برخوردار می‌باشد بطوریکه می‌توان از آن در پوشش‌دهی کاشتنی‌های فلزی استفاده کرد. سطوح فلزی در کل دارای زیست فعالیت پایینی می‌باشند بنابراین پوشش دهی آنها با مواد زیست فعال باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای فعالیت زیستی کاشتنی‌های فلزی می‌شود. از سوی دیگر، پوشش دهی فلزات با پوشش‌های با مقاومت به خوردگی بالا می‌تواند از خوردگی آنها در محلول بیولوژیک بدن جلوگیری کند [۱۵]. خوردگی کاشتنی‌های فلزی منجر به آزاد شدن یون‌های فلزی به داخل بدن می‌شود که می‌تواند باعث عفونت گردد [۱۶]. همچنین عفونت باکتریایی نیز می‌تواند منجر به پس زدن کاشتنی در مراحل اولیه کاشت آن در بدن شود که با توجه به خاصیت ضد باکتریایی تیتانیا می‌توان با پوشش‌دهی کاشتنی با آن تا حدودی از عفونت باکتریایی جلوگیری کرد [۱۷]. روش‌های مختلفی برای پوشش‌دهی تیتانیا روی زیرلایه‌های فلزی مورد استفاده قرار گرفته است مانند سل - ژل [۱۸ و ۱۹]، پاشش حرارتی و پلاسما [۲۰-۲۳]، اکسیداسیون الکترولیت پلاسما [۲۴]، رسوب نشانی فیزیکی [۲۵] و شیمیایی [۲۶]، بخار، ریخته‌گری نواری [۲۷] و غیره. رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک (EPD) روش دیگری است که بطور گسترده‌ای برای پوشش دادن زیرلایه‌های فلزی با سرامیک‌ها بخصوص تیتانیا مورد استفاده قرار گرفته است [۲۸]. EPD یک فرایند کلونیدی دو مرحله‌ای است: در مرحله اول ذرات باردار پخش شده در یک حلال مناسب تحت تأثیر میدان الکتریکی اعمالی به سمت الکترود با بار مخالف حرکت می‌کنند؛ در مرحله دوم، ذرات روی الکترود رسوب کرده و لایه به نسبت متراکمی را روی آن ایجاد می‌کنند. EPD دارای مزایای زیادی از جمله سادگی، نیاز به تجهیزات ارزان، سرعت بالا، قابلیت ایجاد پوشش یکنواخت روی زیرلایه‌های با اشکال پیچیده و مهمتر از همه قابلیت کنترل ضخامت و ریزساختار پوشش با کنترل پارامترهای فرایند مانند ولتاژ و زمان می‌باشد [۲۸]. نانولوله‌های هالوئیت (HNTs) نانورس‌های طبیعی با مورفولوژی لوله‌ای و فرمول شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ (که n برای حالت آبدار برابر ۲ و برای حالت بدون آب برابر صفر می‌باشد) می‌باشند [۲۹-۳۱]. HNTs زیست سازگار بوده و دارای استحکام بالایی می‌باشند بطوریکه می‌توان از آنها به عنوان فاز تقویت کننده برای افزایش استحکام استفاده نمود [۳۲-۳۷].

تیتانیا - HNTs با استفاده از روش EPD روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L ایجاد شدند. ریزساختار و ترکیب پوشش‌های ایجاد شده از سوسپانسیون‌های با نسبت‌های وزنی مختلف تیتانیا: HNTs با استفاده از SEM بررسی شدند. در نهایت اثر پوشش‌ها بر روی مقاومت به خوردگی زیرلایه در محلول رینگر و دمای $37^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت.

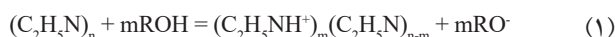
۲ - روش تحقیق

سوسپانسیون‌های (۱۰g/l) تک جزئی تیتانیا (Notrino) و نانولوله‌های هالوئیت (HNTs)، خریداری شده از شرکت Sigma-Aldrich) در اتانول حاوی غلظت‌های مختلف پلی اتیلن ایمین (PEI)، خریداری شده از شرکت Across Organic با وزن مولکولی ۶۰۰۰۰ (تهیه شدند. برای تهیه سوسپانسیون‌ها ابتدا PEI در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱g/l در اتانول با همزدن مغناطیسی حل شده و سپس پودر تیتانیا و HNTs با غلظت ۱۰g/l به آنها افزوده شد. هدایت الکتریکی اتانول برحسب غلظت PEI بدون و با ۱۰g/l ذرات تیتانیا و HNTs با هدایت سنج اندازه‌گیری شد. از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و آنالیز حرارتی TG/DTA به ترتیب برای بررسی جذب PEI بصورت کیفی و کمی روی ذرات در سوسپانسیون استفاده شد. برای تهیه نمونه پودری برای آنالیزهای FTIR و TG/DTA سوسپانسیون‌های تیتانیا و HNTs حاوی ۱g/l PEI با استفاده از سانتریفیوژ در دور ۶۰۰۰rpm به مدت ۵ دقیقه تحت عملیات قرار گرفتند. سپس پودرهای ته‌نشین شده در کف فالدکون‌ها، ۳ مرتبه با آب مقطر شسته شده و در نهایت در دمای $80^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. پتانسیل زتای ذرات تیتانیا و HNTs در اتانول برحسب غلظت PEI اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا، سوسپانسیون‌ها باید تا غلظت‌های کمتر از ۰/۱ g/l رقیق شوند. به منظور رقیق‌سازی، سوسپانسیون‌ها سانتریفیوژ شده (دور ۶۰۰۰RPM و مدت زمان ۱۰ دقیقه) و سپس بخش‌های زلال ایجاد شده جدا شده و چند قطره از سوسپانسیون‌های غلیظ اولیه بدان‌ها اضافه شد. نتایج نشان داد که غلظت بهینه PEI در سوسپانسیون‌های تک جزئی ۱۰g/l تیتانیا و HNTs در اتانول برابر ۰/۵ g/l می‌باشد بنابراین برای تهیه سوسپانسیون‌های دو جزئی نیز از همین غلظت استفاده شد. سوسپانسیون‌های دو جزئی با غلظت کل ذرات ۱۰g/l و درصد‌های وزنی مختلف تیتانیا (۲۵، ۵۰ و ۷۵٪ وزنی) تهیه شدند. سوسپانسیون‌های تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی همزده شده و پس از آن به مدت ۱۰ دقیقه با امواج فراصوتی همگن شدند. برای رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک (EPD) از یک سل دو الکترودی استفاده شد. زیرلایه‌هایی از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L به عنوان الکترود مقابل و کاری (زیرلایه) در سل EPD استفاده

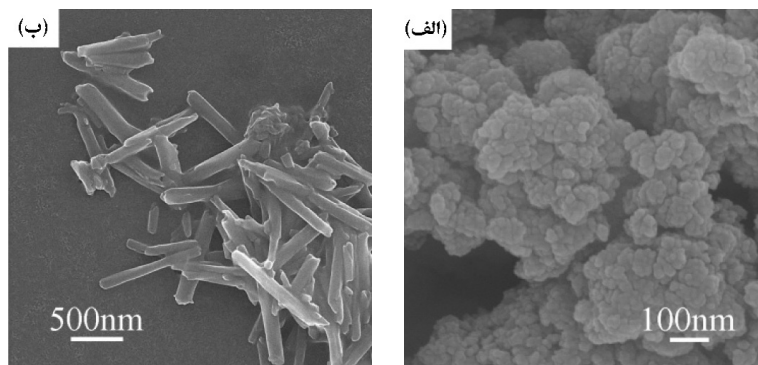
۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصاویر SEM پودرهای تیتانیا و HNTs استفاده شده در این تحقیق را نشان می‌دهند. همانطوریکه مشاهده می‌شود پودر تیتانیا متشکل از ذرات نانومتری با ابعاد در محدوده ۱۰-۳۰nm می‌باشد که به یکدیگر چسبیده و اگلومره‌های درشتی را تشکیل داده‌اند. از سوی دیگر ذرات HNT، دارای قطر ۷۰-۳۰nm و طول ۱-۳ μm می‌باشند که در توافق با اطلاعات ارائه شده توسط شرکت سازنده می‌باشد.

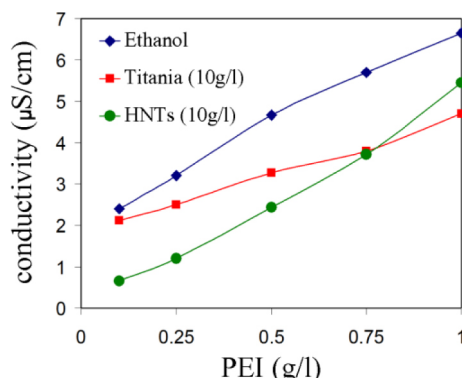
نتایج حاصل از اندازه‌گیری هدایت الکتریکی اتانول برحسب غلظت PEI بدون و با ۱۰g/l ذرات تیتانیا و HNTs (سوسپانسیون‌های تک جزئی) در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطوریکه مشاهده می‌شود هدایت الکتریکی اتانول و سوسپانسیون‌ها با افزایش PEI به آن بطور پیوسته افزایش می‌یابد. همچنین در غلظت ثابت PEI، هدایت الکتریکی با افزایش ۱۰g/l پودر تیتانیا یا HNTs به اتانول کاهش می‌یابد. PEI با ترکیب شیمیایی $(C_2H_5N)_n$ به علت جفت الکترون تنهای اتم‌های نیتروژن دارای خاصیت قلیایی می‌باشد بنابراین با افزودن PEI به اتانول واکنش زیر بین مولکول‌های اتانول (ROH) و PEI رخ می‌دهد:



شدند. ابعاد الکترودها ۱mm×۱۰mm×۲۰mm بود که تنها ۱۰mm×۱۰mm از آنها در معرض پوشش‌دهی قرار گرفت و بقیه سطح آنها با چسب پلیمری عایق‌سازی شد. پوشش‌دهی در زمان‌های ۱۰ و ۶۰ ثانیه و در ۶۰V انجام شد. پوشش‌ها در هوا و دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و سپس در کوره‌ی خلأ (فشار ۳۳۰mTorr) و در دمای ۷۰۰°C به مدت ۱ ساعت سینتر شدند. آنالیز ریزساختاری، نقشه‌برداری عنصری و EDX از پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. اثر پوشش‌های تک‌جزئی و کامپوزیتی تیتانیا/HNTs با ترکیب‌های مختلف در کاهش نرخ خوردگی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L در محلول رینگر و دمای ۳۷°C با استفاده از روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی (Autolab, 84367 302N) اندازه‌گیری شد. از یک سل الکترودی برای آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. زیرلایه پوشش داده شده به عنوان الکتروود کاری، الکتروود کالومل به عنوان الکتروود مرجع و توری پلاتین به عنوان الکتروود کمکی مورد استفاده قرار گرفتند. نرخ روبش پتانسیل در تمامی آزمون‌های خوردگی برابر ۱mV/s و محدوده اسکن ± 250 mV نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) بود.



شکل ۱- تصاویر SEM از پودر (a) تیتانیا و (b) HNTs



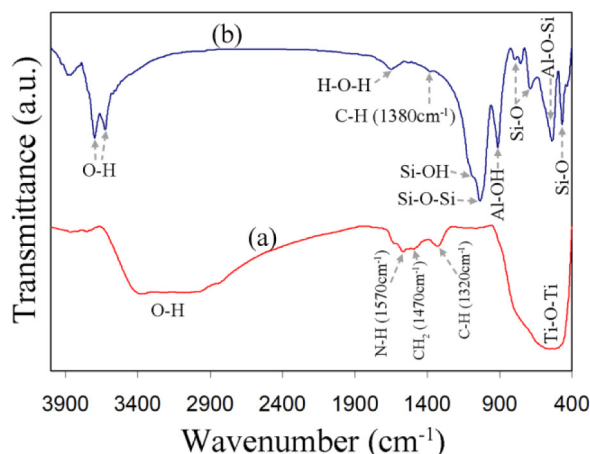
شکل ۲- هدایت الکتریکی اتانول برحسب غلظت PEI بدون و با ۱۰g/l ذرات تیتانیا و HNTs

همانطوریکه مشاهده می‌شود در طیف مربوط به پودر تیتانیا سه پیک در موقعیت‌های ۱۳۲۰، ۱۴۷۰ و 1157 cm^{-1} وجود دارند که به ترتیب مربوط به پیوندهای C-H، CH_۲ و NH مولکول‌های PEI یا یون‌های $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}^+)_m(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_{n-m}$ می‌باشند و جذب آنها را در سطح ذرات تیتانیا ثابت می‌کند. از سوی دیگر، پیک‌های موجود در عدد موج 1380 cm^{-1} مربوط به پیوند C-H مولکول‌های PEI یا یون‌های $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}^+)_m(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_{n-m}$ بوده و جذب آنها در سطح ذرات هالوژزیت را ثابت می‌کند [۳۸].

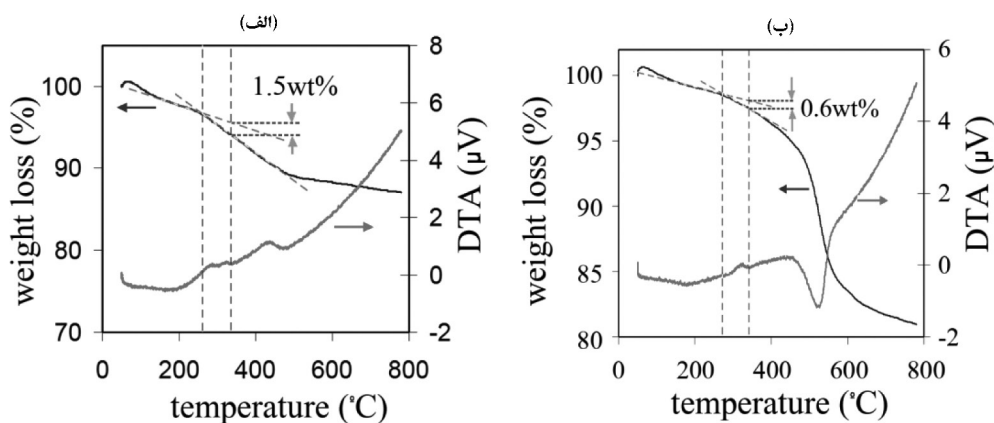
نتایج حاصل از آنالیز TG/DTA برای پودرهای استخراج شده از سوسپانسیون‌های تک جزئی تیتانیا و HNTs (۱۰g/l) حاوی ۱g/l PEI در شکل ۴ نشان داده شده است. کاهش وزن و پیک گرمای موجود در منحنی‌های به ترتیب TG و DTA پودرهای تیتانیا و هالوژزیت در محدوده دمایی $250-350^\circ\text{C}$ مربوط به سوختن PEI جذب شده در سطح ذرات می‌باشد. نتایج TG نشان می‌دهد که مقدار PEI جذب شده در سطح ذرات تیتانیا و HNTs در سوسپانسیون‌های حاوی ۱g/l PEI به ترتیب برابر ۱/۵ و ۰/۶ درصد وزنی می‌باشد.

که در این واکنش m تعداد اتم‌های نیتروژن در یک مولکول PEI می‌باشد که توانسته‌اند از مولکول‌های اتانول پروتون بگیرند. در نتیجه این واکنش یون‌های RO⁻ و $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_{n-m}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}^+)_m$ ایجاد می‌شوند که منجر به افزایش هدایت الکتریکی اتانول و سوسپانسیون‌های اتانولی تیتانیا و HNTs با افزایش غلظت PEI در آنها می‌گردد. با افزایش پودر تیتانیا و HNTs به اتانول حاوی PEI، یون‌های $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}^+)_m(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_{n-m}$ که در اثر واکنش ۱ بوجود آمده‌اند در سطح ذرات جذب می‌شوند (همانطوریکه نتایج آنالیز FTIR و TG/DTA نشان می‌دهند) که منجر به کاهش هدایت الکتریکی می‌شود چون قابلیت حرکت (موبیلیته) یون‌های آزاد $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}^+)_m(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_{n-m}$ بیشتر از ذراتی می‌باشد که این یون‌ها در سطح آنها جذب شده‌اند.

نتایج آزمون FTIR از پودر تیتانیا و HNTs جدا شده از سوسپانسیون‌های تک جزئی آنها (۱۰g/l) در اتانول و حاوی ۱g/l PEI در شکل ۳ نشان داده شده است. پیوندهای مربوط به هر پیک نیز در طیف‌ها مشخص شده‌اند.



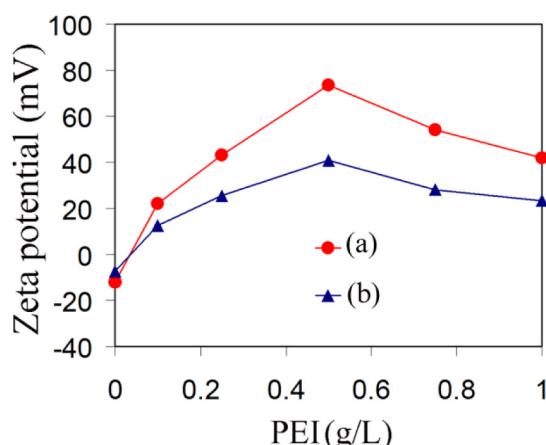
شکل ۳ - طیف‌های FTIR از پودرهای (a) تیتانیا و (b) HNTs جدا شده از سوسپانسیون اتانولی حاوی ۱g/l PEI



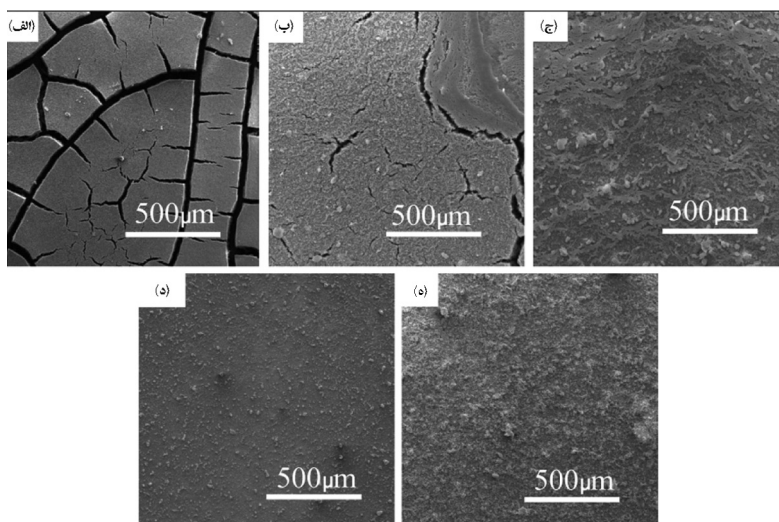
شکل ۴ - نمودار TG/DTA برای پودرهای (a) تیتانیا و (b) HNTs جدا شده از سوسپانسیون اتانولی حاوی ۱g/l PEI

شکل ۵ نتایج حاصل از اندازه‌گیری پتانسیل زتای ذرات تیتانیا و HNTs در اتانول حاوی غلظت‌های مختلف PEI را نشان می‌دهد. همانطوریکه مشاهده می‌شود پتانسیل زتای ذرات با افزایش PEI به سوسپانسیون‌ها تا غلظت ۰/۵ g/l به یک مقدار بیشینه افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر PEI کاهش می‌یابد. زمانیکه PEI به سوسپانسیون‌ها افزوده می‌شود یون‌های $(C_4H_8NH^+)_m(C_4H_8N)_{n-m}$ که در اثر واکنش ۱ ایجاد شده‌اند در سطح ذرات جذب شده و منجر به افزایش بار مثبت سطحی و در نتیجه پتانسیل زتای آنها می‌شود. می‌توان گفت که در غلظت ۰/۵ g/l PEI سطح ذرات از یون‌های $(C_4H_8NH^+)_m(C_4H_8N)_{n-m}$ اشباع می‌گردد بطوریکه افزایش بیشتر PEI صرفاً منجر به افزایش غلظت یونی سوسپانسیون و در نتیجه کاهش ضخامت لایه دوگانه و پتانسیل زتای ذرات می‌گردد. بنابراین غلظت بهینه PEI در سوسپانسیون‌های تک جزئی

(۱۰ g/l) تیتانیا و HNTs برابر ۰/۵ g/l می‌باشد. در نتیجه برای سوسپانسیون‌های دو جزئی حاوی ۱۰ g/l ذرات (تیتانیا + HNTs) نیز از همین غلظت استفاده شد. علاوه بر مکانیزم الکترواستاتیک، PEI به علت وزن مولکولی بالا و در نتیجه زنجیره مولکولی طویل از طریق مکانیسم ممانعت فضایی (استریک) نیز پایداری کلئیدی ذرات را در سوسپانسیون افزایش می‌دهد. هم ذرات تیتانیا و هم HNTs در سوسپانسیون اتانولی حاوی ۰/۵ g/l PEI دارای بار مثبت شدند در نتیجه رسوب الکتروفوریتیک از نوع کاتدی بود و زیرلایه در سل EPD به قطب منفی (کاتد) متصل شد. شکل ۶ ریزساختار پوشش‌های سینتر شده را که در ۶۰V و زمان ۶۰s از سوسپانسیون‌های با مقادیر مختلف نسبت تیتانیا به HNTs رسوب داده شده‌اند را نشان می‌دهد. همانطوریکه مشاهده می‌شود پوشش‌های رسوب داده شده از سوسپانسیون‌های



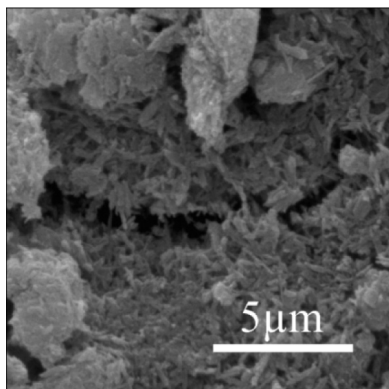
شکل ۵ - پتانسیل زتای ذرات (a) تیتانیا و (b) HNTs در سوسپانسیون اتانولی آنها (۱۰ g/l) برحسب غلظت PEI



شکل ۶ - تصاویر SEM از پوشش‌های سینتر شده که در ۶۰V و زمان ۶۰s از سوسپانسیون‌های حاوی (a)، (b) ۲۵، (c) ۵۰، (d) ۷۵ و (e) ۱۰۰ درصد وزنی HNTs رسوب داده شده‌اند

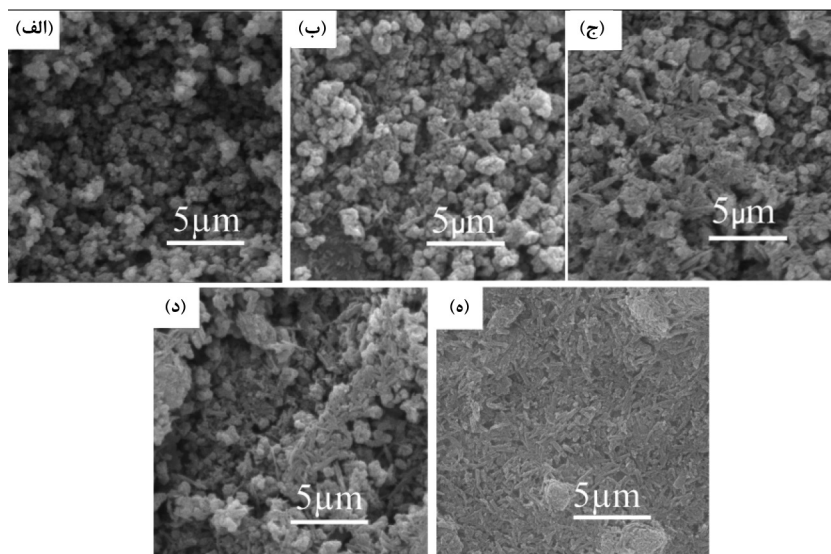
زمان رسوب‌نشانی ۶۰S فاقد هرگونه ترکی بود در ۶ دقیقه ترکدار شد. در شکل ۷ جزئیات ترک ریزی که در این پوشش ایجاد شده نشان داده شده است. همانطوریکه مشاهده می‌شود ذرات HNTs به خوبی در هم تنیده شده اند که منجر به تقویت ساختار پوشش می‌گردد. همچنین مشاهده می‌شود که تعدادی از ذرات HNTs در امتداد ترک پل زده‌اند که ایجاد و گسترش آن را مشکل‌تر می‌سازد. در پژوهش‌های مختلفی تقویت ریزساختار و جلوگیری از ترک خوردن با استفاده از مکانیسم پل‌زنی توسط HNTs گزارش شده است [۳۹-۴۱].

شکل ۸ ریزساختار پوشش‌های سینتر شده که در ۶۰V و ۱۰S از سوسپانسیون‌های با درصدهای وزنی مختلف تیتانیا و ۰/۵g/l رسوب داده شده‌اند را نشان می‌دهد. ده است [۳۹-۴۱].



شکل ۷ - تصویر SEM از ترک ایجاد شده در پوشش سینتر شده که در ۶۰V و ۶ دقیقه از سوسپانسیون حاوی ۱۰۰٪ وزنی HNTs (تک جزئی)، ۱۰g/l و ۰/۵g/l PEI رسوب داده شده است

حاوی ۰ (تک جزئی تیتانیا) و ۲۵٪ وزنی HNTs دارای ترک می‌باشند. ولی هیچگونه ترکی در پوشش‌های رسوب داده شده از سوسپانسیون‌های حاوی ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰٪ وزنی HNTs مشاهده نمی‌شود. ترک‌ها می‌توانند در طول خشک شدن پوشش‌ها که همراه با کاهش حجم و انقباض آنها است رخ دهد. هنگام سینتر پوشش‌ها در دمای بالا نیز خارج شدن PEI جذب شده در سطح ذرات می‌تواند منجر به انقباض و ترک خوردن آنها شود. با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون مقدار آن در پوشش رسوب داده شده نیز افزایش می‌یابد؛ پس می‌توان گفت که با افزایش درصد وزنی HNTs در پوشش مقاومت آن در برابر ترک خوردن افزایش می‌یابد. در واقع ذرات HNT با مورفولوژی لوله ای و نسبت طول به قطر بالا (۱۰۰ - ۳۰ برابر) باعث تقویت ریزساختار پوشش‌ها می‌شوند که هرچه مقدار این ذرات در پوشش بیشتر باشد میزان تقویت حاصل شده نیز بیشتر خواهد بود. ذرات HNTs می‌توانند ایجاد و رشد ترک را با مکانیسم پل‌زنی کاهش دهند یا بکلی از آن جلوگیری کنند. برای نشان دادن مکانیسم پل‌زنی پوشش تک جزئی HNTs از سوسپانسیون ۱۰g/l ذرات HNTs و حاوی ۰/۵g/l PEI در ۶۰V و ۶ زمان رسوب داده شد. با افزایش زمان پوشش دهی ضخامت پوشش حاصله افزایش می‌یابد. باید توجه کرد که ضخامت بالاتر پوشش منجر به انقباض بیشتر آن در هنگام خشک شدن می‌شود زیرا حجم بیشتری از الکل از آن تبخیر می‌شود. در نتیجه تنش‌های مکانیکی بالاتری به پوشش‌های ضخیم‌تر در حین خشک شدن وارد می‌شود که منجر به ترک خوردن بیشتر آنها می‌شود. پس پوشش تک جزئی HNTs که در



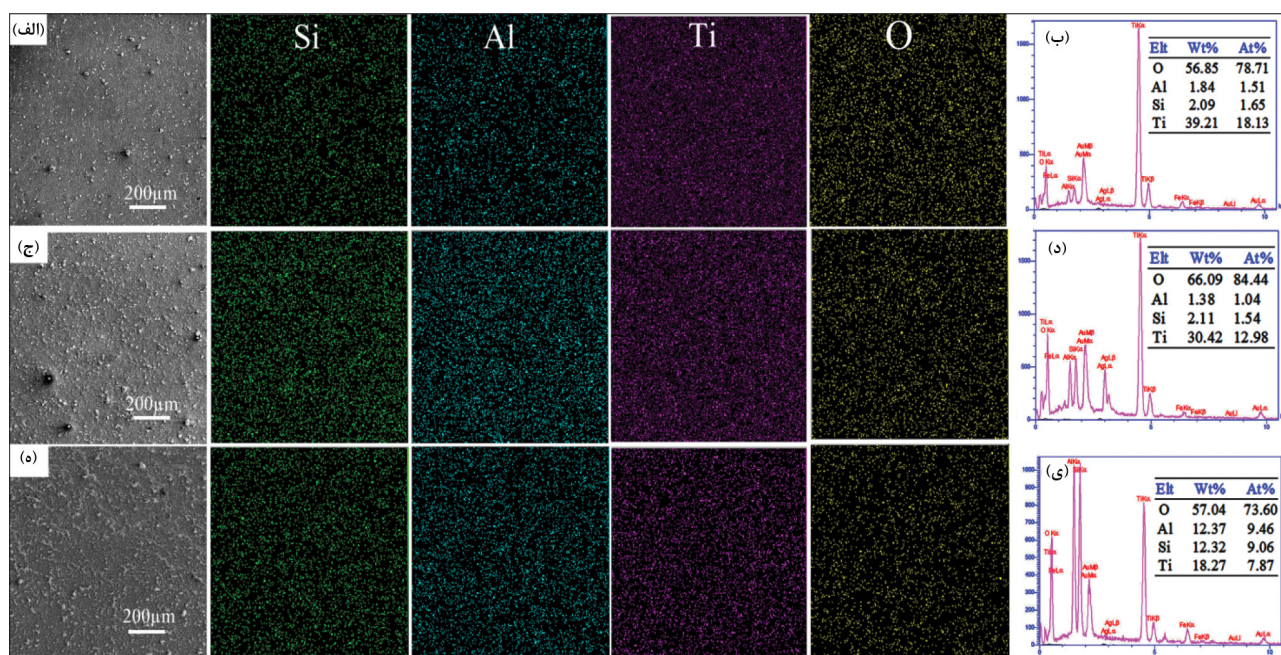
شکل ۸ - تصاویر SEM پوشش‌های سینتر شده که در ۶۰V و ۱۰S از سوسپانسیون‌های حاوی (a) ۰، (b) ۲۵، (c) ۵۰، (d) ۷۵ و (e) ۱۰۰ درصد وزنی HNTs رسوب داده شده‌اند

افزایش و Ti کاهش می‌یابد که نشان دهنده افزایش درصد وزنی HNTs در پوشش می‌باشد. شکل ۱۰ میزان درصد وزنی تیتانیا در پوشش (بدست آمده از نتایج آنالیز EDX ارائه شده در شکل ۹) را برحسب میزان آن در سوسپانسیون ارائه می‌دهد. همانطوریکه مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی تیتانیا (یا HNTs) در سوسپانسیون میزان تیتانیا (یا HNTs) در پوشش رسوب داده شده از آن نیز افزایش می‌یابد.

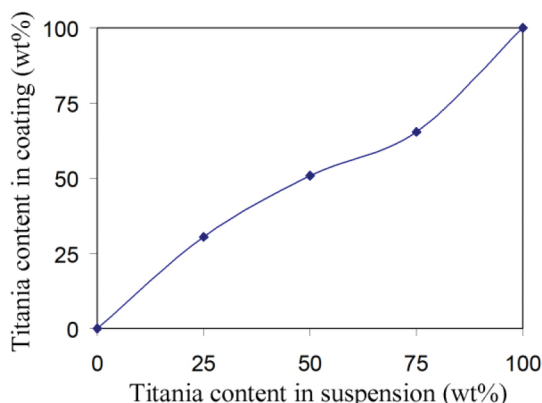
در شکل ۱۱ تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش‌های رسوب داده شده در ۶۰V و ۱۰s از سوسپانسیون‌های مختلف نشان داده شده است. همانطوریکه مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون، ضخامت پوشش نیز کاهش می‌یابد که بیانگر کاهش سرعت رسوب‌نشانی است. همانطوریکه نتایج پتانسیل زتا نیز نشان می‌دهد (شکل ۵)، پتانسیل زتای ذرات تیتانیا

به علت زمان رسوب نشانی کمتر و در نتیجه ضخامت کمتر، پوشش‌های رسوب داده شده در ۱۰s از تمامی سوسپانسیون‌ها، دارای ساختار عاری از ترک بودند. همانطوری که مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون، تعداد ذرات HNTs با مورفولوژی لوله ای در ریزساختار پوشش نیز افزایش می‌یابد. ذرات تیتانیا و HNTs بصورت یکنواخت در ریزساختار پوشش‌های کامپوزیتی پخش شده‌اند.

شکل ۹ توزیع عناصر موجود در تیتانیا (تیتانیوم Ti و اکسیژن O) و HNTs (آلومینیوم Al، سیلیسیم Si و اکسیژن O) و طیف EDX را در پوشش‌های کامپوزیتی رسوب داده شده در ۶۰V و ۱۰s از سوسپانسیون‌های با درصدهای وزنی مختلف HNTs را نشان می‌دهد. همانطوریکه مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون میزان عناصر Al و Si در پوشش



شکل ۹ - تصاویر نقشه برداری عنصری (c و e) و EDX (b و f) برای پوشش‌های سینتر شده که در ۶۰V و ۱۰s از سوسپانسیون‌های حاوی (a, b, c) ۲۵، (d, e) ۵۰ و (f, e) ۷۵ درصد وزنی HNTs رسوب داده شده‌اند

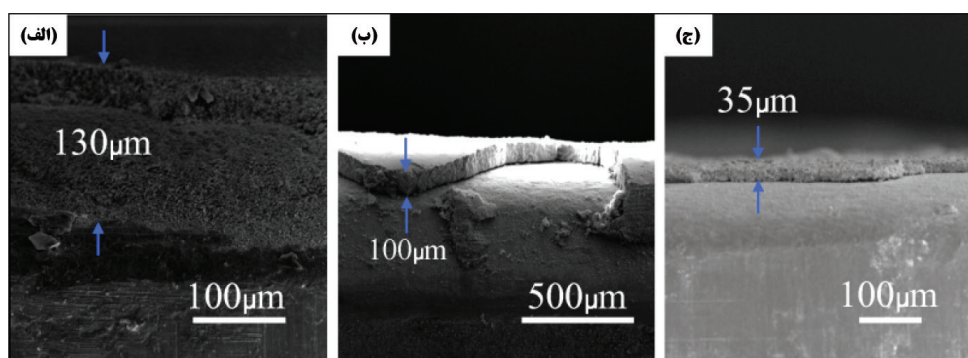


شکل ۱۰ - درصد وزنی تیتانیا در پوشش برحسب درصد وزنی آن در سوسپانسیون برای پوشش‌های رسوب داده شده در ۶۰V و مدت زمان ۱۰s

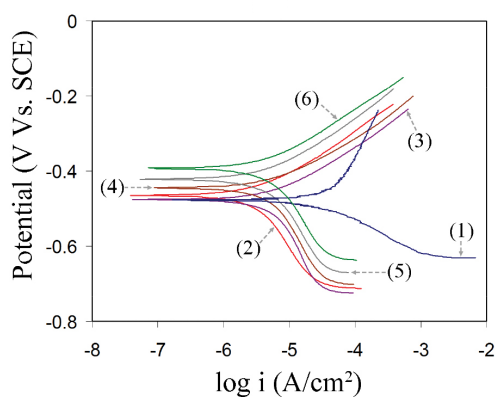
برای پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) با استفاده از آنالیز تافل در جدول ۱ گزارش شده‌اند. شکل ۱۳ نتایج بدست آمده برای جریان‌های خوردگی نمونه‌های مختلف که از روش آنالیز تافل بدست آمده‌اند را نشان می‌دهد. دانسیته جریان خوردگی زیرلایه بدون پوشش در محلول رینگر و دمای 37°C برابر $43 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ بود. با توجه به نتایج گزارش شده در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود که پوشش دهی زیرلایه با پوشش‌های تک جزئی و کامپوزیتی HNTs/تیتانیا منجر به کاهش قابل ملاحظه‌ی جریان خوردگی و در نتیجه نرخ خوردگی می‌شود.

بیشتر از ذرات HNTs می‌باشد که منجر به تحرک الکتروفروریتیکی بالاتر ذرات تیتانیا در مقایسه با ذرات HNTs می‌شود (تحرک ذرات با پتانسیل زتای آنها نسبت مستقیم دارد) بطوریکه با افزایش درصد وزنی ذرات HNTs در سوسپانسیون سرعت فرایند کاهش می‌یابد.

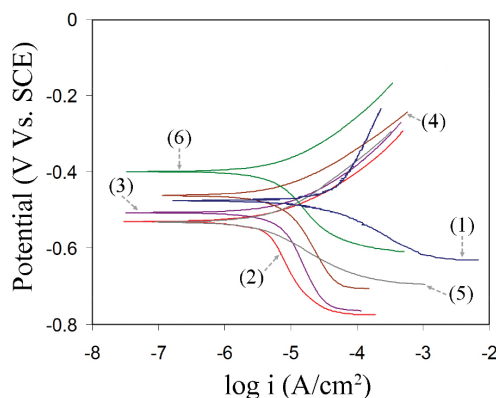
منحنی‌های پلاریزاسیون زیرلایه بدون پوشش و زیرلایه‌های پوشش داده شده از سوسپانسیون‌های با نسبت‌های وزنی مختلف تیتانیا: HNTs در 60°V و زمان‌های ۱۰ و 60s در محلول رینگر و دمای 37°C در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتایج حاصل



شکل ۱۱ - تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش‌های رسوب داده شده در 60°V و زمان ۱۰s از سوسپانسیون‌های (a) ۰، (b) ۲۵ و (c) ۱۰۰ درصد وزنی HNTs



(الف)

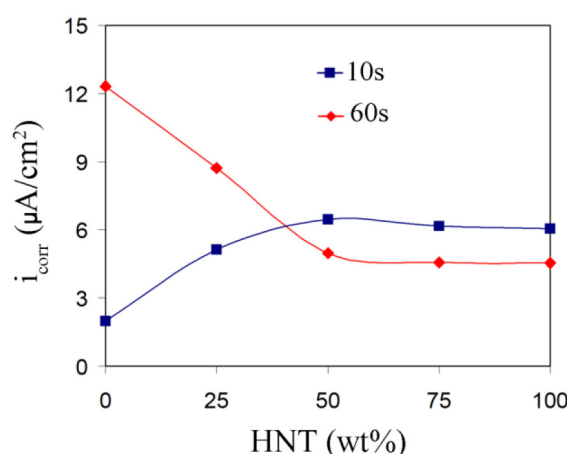


(ب)

شکل ۱۲ - منحنی‌های پلاریزاسیون برای (۱) زیرلایه بدون پوشش و زیرلایه‌های پوشش داده شده در 60°V و زمان‌های (a) ۱۰s و (b) 60s از سوسپانسیون‌های حاوی (۲) ۰، (۳) ۲۵، (۴) ۵۰، (۵) ۷۵ و (۶) ۱۰۰ درصد وزنی HNTs در محلول رینگر و دمای 37°C

جدول ۱ - نتایج بدست آمده برای پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی با استفاده از آنالیز تافل روی منحنی‌های پلاریزاسیون شکل ۱۲

غلظت HNTs در سوسپانسیون (wt%)	۱۰s		۶۰s	
	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{cor} (mV)
۰	۱/۹۹	-۴۶۴	۱۲/۳	-۵۳۱
۲۵	۵/۱۳	-۴۲۱	۸/۷	-۵۳۵
۵۰	۶/۴۵	-۴۴۵	۴/۹۶	-۴۶۳
۷۵	۶/۱۶	-۴۷۶	۴/۵۷	-۵۰۸
۱۰۰	۶/۰۶	-۳۹۱	۴/۵۳	-۴۰۰



شکل ۱۳ - دانسیته جریان‌های خوردگی برای زیرلایه‌های پوشش داده شده در ۶۰V و زمان‌های ۱۰ و ۶۰s از سوسپانسیون‌های حاوی درصد‌های مختلف HNTs در محلول رینگر و دمای ۳۷°C

افزایش دانسیته جریان خوردگی برای آنها می‌شود. از سوی دیگر فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L به خوردگی موضعی حساس می‌باشد و شکاف ایجاد شده توسط ترک‌ها مکان مناسبی برای ایجاد شرایط ساکن (مرده) می‌باشند که لازمه‌ی خوردگی موضعی است. بنابراین خوردگی موضعی شدیدی در داخل ترک‌ها رخ می‌دهد که باعث بالا بودن دانسیته جریان خوردگی برای نمونه‌های با پوشش ترک‌دار می‌شود. پوشش‌های رسوب داده شده از سوسپانسیون‌های حاوی $HNTs \geq 50$ به علت مقدار بالای HNTs در ریزساختار و در نتیجه تقویت و استحکام بخشی حاصله متحمل ترک خوردن نمی‌شوند. بنابراین این پوشش‌ها با وجود ضخامت کمتر نسبت به پوشش‌های ترک‌دار (همانطوریکه قبلاً نیز گفته شد سرعت ایجاد پوشش و در نتیجه ضخامت آن با افزایش غلظت HNTs در سوسپانسیون کاهش می‌یابد) بصورت سد محکمی در مقابل رسیدن محلول خورنده به سطح زیرلایه عمل کرده و باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی می‌شوند. مقادیر تقریباً یکسان دانسیته جریان خوردگی

روند جالبی که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود این است که در نمونه‌های پوشش داده شده در ۱۰s دانسیته جریان خوردگی (نرخ خوردگی) با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون افزایش یافته و در درصد‌های وزنی بالای HNTs (≥ 50) به یک مقدار تقریباً ثابت می‌رسد. حال آنکه در نمونه‌های پوشش داده شده در ۶۰s وضعیت برعکس است و با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون دانسیته جریان خوردگی کاهش یافته و در درصد‌های وزنی بالای HNTs (≥ 50) به یک مقدار تقریباً ثابت می‌رسد. همانطوریکه قبلاً نیز اشاره شد، پوشش‌های رسوب داده شده در مدت زمان ۶۰s از سوسپانسیون‌های حاوی ۰ و ۲۵ درصد وزنی HNTs دارای ترک‌هایی در ریزساختار خود می‌باشند (شکل ۶) هرچند که اندازه و تعداد این ترک‌ها در پوشش تهیه شده از سوسپانسیون حاوی ۲۵٪ وزنی HNTs کمتر می‌باشد. محلول خورنده می‌تواند از میان این ترک‌ها عبور کرده و به سطح فلزی بدون روکش زیرلایه رسیده و منجر به خوردگی آن شود که باعث

می‌توانند روی هم چیده شوند و فضاهای خالی را پر کنند که منجر به ایجاد پوشش‌های با دانسیته فشردگی بالاتر در مورد پوشش‌های با درصد وزنی بالاتر تیتانیا می‌شود. زمانیکه درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون و در نتیجه در پوشش حاصله بیشتر است، این ذرات در یکدیگر تنیده شده و فضاهای خالی زیادی در پوشش وجود خواهد داشت که محلول خورنده می‌تواند از میان این فضاها نفوذ کرده و به سطح زیرلایه رسیده و منجر به خوردگی آن گردد. در نتیجه در پوشش‌های بدون ترک، عامل غالب دانسیته فشردگی پوشش می‌باشد. دانسیته فشردگی با افزایش HNTs در پوشش کاهش می‌یابد که منجر به افزایش دانسیته جریان خوردگی می‌گردد. کاهش ضخامت با افزایش میزان HNTs در سوسپانسیون نیز می‌تواند در افزایش دانسیته جریان با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون موثر باشد.

برای نمونه‌های با پوشش‌های بدون ترک که از سوسپانسیون‌های حاوی ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰٪ وزنی HNTs پوشش داده شده‌اند نشان می‌دهد که تمامی این پوشش‌ها دارای عملکرد تقریباً یکسانی در جلوگیری از رسیدن محلول خورنده به سطح زیرلایه می‌باشند که نشان دهنده سرعت نفوذ پایین محلول خورنده از میان آنها است. برعکس، در بین نمونه‌های تهیه شده در زمان ۱۰S، نمونه‌های پوشش داده شده از سوسپانسیون‌های حاوی ۰ و ۲۵٪ وزنی HNTs دارای بیشترین بازدهی در کاهش سرعت خوردگی می‌باشند. یعنی در صورت بدون ترک بودن پوشش، با افزایش درصد وزنی تیتانیا در ریزساختار پوشش قابلیت آن در عمل کردن به عنوان یک سد برای جلوگیری از نفوذ و رسیدن محلول خورنده به سطح زیرلایه افزایش می‌یابد. نسبت به ذرات HNTs با مورفولوژی لوله‌ای و نسبت بالای طول به قطر، ذرات کروی شکل تیتانیا راحت‌تر

نتیجه‌گیری

نانولوله‌های هالوئیت (HNTs) منجر به تقویت ریزساختار پوشش‌های تیتانیا شده و از ترک خوردن آنها جلوگیری می‌کنند. با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون مقدار آن در پوشش رسوب داده شده نیز افزایش می‌یابد. مقاومت به خوردگی زیرلایه‌های پوشش داده شده در ۱۰ و ۶۰S از سوسپانسیون‌های با نسبت‌های وزنی تیتانیا: HNTs مختلف با استفاده از روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی در محلول رینگر و دمای ۳۷°C اندازه‌گیری شد. در پوشش‌های رسوب داده شده در ۶۰S با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون دانسیته جریان خوردگی به علت جلوگیری از ترک خوردن پوشش کاهش یافت (دانسیته جریان خوردگی از حدود $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ تا حدود $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ کاهش یافت). ولی در نمونه‌های پوشش داده شده در ۱۰S با افزایش درصد وزنی HNTs در سوسپانسیون، دانسیته جریان خوردگی به علت کاهش دانسیته فشردگی و ضخامت پوشش افزایش یافت (دانسیته جریان خوردگی از حدود $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ تا حدود $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ افزایش یافت).

مراجع

- [1] R.J. Isaifan, A. Samara, W. Suwaileh, D. Johnson, W. Yiming, A.A. Abdallah, B. Aïssa; "Improved self-cleaning properties of an efficient and easy to scale up TiO_2 thin films prepared by adsorptive self-assembly"; Scientific Reports; Vol. 7, p. 9466, 2017.
- [2] L. Bergamonti, G. Predieri, Y. Paz, L. Fornasini, P.P. Lottici, F. Bondioli; "Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO_2 coating for cultural heritage"; Microchem. J.; Vol. 133, pp. 1-12, 2017.
- [3] J. Esparza, G.G. Fuentes, R. Bueno, R. Rodríguez, J.A. García, A.I. Vitas, V. Rico, A.R. Gonzalez-Elipe; "Antibacterial response of titanium oxide coatings doped by nitrogen plasma immersion ion implantation"; Surf. Coat. Tech.; Vol. 314, pp. 67-71, 2017.
- [4] N.S. Leyland, J. Podporska-Carroll, J. Browne, S.J. Hinder, B. Quilty, S.C. Pillai; "Highly efficient F, Cu doped TiO_2 anti-bacterial visible light active photocatalytic coatings to combat hospital-acquired infections"; Sci. Rep.; Vol. 6, p. 24770, 2016.
- [5] S. Atefyekta, B. Ercan, J. Karlsson, E. Taylor, S. Chung, T.J. Webster, M. Andersson; "Antimicrobial performance of mesoporous titania thin films: role of pore size, hydrophobicity, and antibiotic release"; Int. J. Nanomed.; Vol. 11, pp. 977-990, 2016.

- [6] M. Aflori, B. Simionescu, I. Bordianu, L. Sacarescu, C. Varganici, F. Doroftei, A. Nicolescu, M. Olaru; "Silsesquioxane-based hybrid nanocomposites with methacrylate units containing titania and/or silver nanoparticles as antibacterial/antifungal coatings for monumental stones", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 178, pp. 1339-1346, 2013.
- [7] A.V. Baglov, N.M. Denisov, V.E. Borisenko, V.V. Uglov, A.A. Malashevich; "Photocatalytic activity of nanostructured titania coatings on aluminum substrates"; *Inorgan. Mater.*; Vol. 53, pp. 1180-1184, 2017.
- [8] X. Wang, R. Yu, K. Wang, G. Yang, H. Yu, "Facile template-induced synthesis of Ag-modified TiO_2 hollow octahedra with high photocatalytic activity", *Chin. J. Catal.*, Vol. 36, pp. 2211-2218, 2015.
- [9] R. Quesada-Cabrera, A. Mills, Ch. O'Rourke, "Action spectra of P25 TiO_2 and a visible light absorbing, carbon-modified titania in the photocatalytic degradation of stearic acid", *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 150-151, pp. 338-344, 2014.
- [10] X. Rao, J. Li, X. Feng, C. Chu; "Bone-like apatite growth on controllable macroporous titanium scaffolds coated with microporous titania"; *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*; Vol. 77, pp. 225-233, 2018.
- [11] A. Gao, R. Hang, X. Huang, L. Zhao, X. Zhang, L. Wang, B. Tang, S. Ma, P.k. Chu; "The effects of titania nanotubes with embedded silver oxide nanoparticles on bacteria and osteoblasts", *Biomaterials*, Vol. 35, pp. 4223-4235, 2014.
- [12] A. Calia, M. Iettieri, M. Masieri, S. Pal, A. Licciulli, A. Arima; "Limestones coated with photocatalytic TiO_2 to enhance building surface with self-cleaning and depolluting abilities"; *J. Clean. Prod.*; Vol. 165, pp. 1036-1047, 2017.
- [13] M. Wilson, C.Y.C. Cheng, G. Oswald, R. Srivastava, S.K. Beaumont, J.P.S. Badyal; "Magnetic recyclable microcomposite silica-steel core with TiO_2 nanocomposite shell photocatalysts for sustainable water purification"; *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*; Vol. 523, pp. 27-37, 2017.
- [14] G. Plesch, M. Vargová, U.F. Vogt, M. Gorbár, K. Jesenák, "Zr doped anatase supported reticulated ceramic foams for photocatalytic water purification", *Mater. Res. Bull.*, Vol. 47, pp. 1680-1686, 2012.
- [15] M.H. Fathi, M. Salehi, A. Saatchi, V. Mortazavi, S.B. Moosavi; "In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants"; *Dental Mater.*; Vol. 19, pp. 188-198, 2003.
- [16] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam; "Biomedical implants: corrosion and its prevention- a review"; *Recent Patents on Corrosion Science*, Vol. 2, pp. 40-54, 2010.
- [17] K.G. Neoh, X. Hu, D. Zheng, E.T. Kang, "Balancing osteoblast functions and bacterial adhesion on functionalized titanium surfaces"; *Biomaterials*, Vol. 33, pp. 2813-2822, 2012.

- [18] J.M. Calderon-Moreno, "Effect of polyethylene glycol on porous transparent TiO₂ films prepared by sol-gel method", *Ceram. Int.*, Vol. 40, pp. 2209-2220, 2014.
- [19] L. Ćurković, H.O. Ćurkovićb, S. Salopekc, M.M. Renjoa, S. Šegotad, "Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO₂ films", *Corros. Sci.*; Vol. 77, pp. 176-184, 2013.
- [20] M.B. Zakaria, M.A. Elmorsi, E.M. Ebeid; "Nanostructured TiO₂ coated stainless steel for corrosion protection"; *J. Nanosci. Nanotechnol.*; Vol. 16, pp. 9215-9222, 2016.
- [21] Y. Ando, D. Kindole, Y. Noda, R.N. Mbiu, B.K. Kosgey, S.M. Maranga, A. Kobayashi; "Alumina and titania films deposition by APS/ASPPS dual mode thermal spray equipment using Ar added N₂ working gas"; *Vacuum*; Vol. 136, pp. 203-208, 2017.
- [22] K. Ren, Y. Liu, X. He, H. Li; "Suspension plasma spray fabrication of nanocrystalline titania hollow microspheres for photocatalytic applications"; *J. Therm. Spray Tech.*; Vol. 24, pp. 1213-1220, 2015.
- [23] J. Gao, Ch. Zhao, J. Zhou, Ch. Li, Y. Shao, Ch. Shi, Y. Zhu; "Plasma sprayed rutile titania-nanosilver antibacterial coatings"; *App. Surf. Sci.*; Vol. 355, pp. 593-601, 2015.
- [24] D. Wei, Y. Zhou, D. Jia, Y. Wang; "Chemical treatment of TiO₂-based coatings formed by plasma electrolytic oxidation in electrolyte containing nano-HA, calcium salts and phosphates for biomedical applications"; *App. Surf. Sci.*; Vol. 254, pp. 1775-1782, 2008.
- [25] B. Scheffel, T.Modes, C. Metzner; "Reactive high-rate deposition of titanium oxide coatings using electron beam evaporation, spotless arc and dual crucible"; *Surf. Coat. Tech.*; Vol. 287, pp. 138-144, 2016.
- [26] W. Zhao, X. Feng, X. Ma, L. He, Q. Cao, J. Ma; "Structural and optical properties of heteroepitaxial anatase titania films on MgAl₆O₁₀ (100) substrates by MOCVD"; *App. Surf. Sci.*; Vol. 426, pp. 369-375, 2017.
- [27] L. Ren, Y.P. Zeng, D. Jiang; "Preparation of porous TiO₂ sheets by aqueous tape casting and their photocatalytic activation"; *Int. J. App. Ceram. Tech.*, Vol. 5, pp. 505-512, 2008.
- [28] L. Besra, M. Liu, "A review on fundamental and applications of electrophoretic deposition", *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 52, pp. 1-61, 2007.
- [29] M. Du, B. Guo, D. Jia, "Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review", *Polym.Int.*; Vol. 59, pp. 574-582, 2010.
- [30] S. Hillier, P.C. Ryan, "Identification of halloysite (7Å) by ethylene glycol solvation: the 'MacEwan effect'", *Clay Miner.*; Vol. 37, pp. 487-496, 2002.
- [31] G.Y. Jeong, Y. Kim, S. Chang, S.J. Kim; "Clay nanotubes", *Neues Jb. Miner. Abh.*; Vol. 9, pp. 421-429, 2003.
- [32] S.R. Levis, P.B. Deasy; "Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system", *Int. J. Pharm.*; Vol. 243, pp.125-134, 2002.
- [33] J. Forsgren, E. Jämstorp, S. Bredenberg, H. Engqvist, M.A. Stromme; "Ceramic drug delivery vehicle for oral administration of highly potent opioids". *J. Pharm. Sci.*, Vol.99, pp. 219-226, 2010.

- [34] L. Mingxian, J. Zhixin, J. Demin, Zh. Changren, "Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite", *Prog. Polymer Sci.*, Vol. 39, pp. 1498- 1525, 2014.
- [35] D. Lahiri, V. Singh, A.K. Keshri, S. Seal, A. Agarwal, "Apatite formability of boron nitride nanotubes", *Nanotechnology*, Vol. 22, pp. 1-8, 2011.
- [36] Z.F. Huang, Z.X. Jia, B.C. Guo, D.M. Jia, "Structure and property of PBT/halloysite nano-tube composite", *China Plast. Ind.*, Vol. 36, p. 29, 2008.
- [37] M.L. Du, B.C. Guo, X.J. Cai, Z.X. Jia, M.X. Liu, D.M. Jia, "Morphology and properties of halloysite nanotubes reinforced polypropylene nanocomposites"; *e-Polymers*, Vol. 130, pp. 10-14, 2008.
- [38] J. Wang, L. Gao; "Adsorption of polyethylenimine on nanosized zirconia particles in aqueous suspensions"; *J. Colloid Interface Sci.*; Vol. 216, pp. 436-439, 1999.
- [39] C.E.Y. Erpek, G. Ozkoc, U. Yilmazer; "Effects of halloysite nanotubes on the performance of plasticized poly(lactic acid)-based composites"; *Polymer Composites*; Vol. 37, pp. 3134-3148, 2016.
- [40] J. Qiao, J. Adams, D. Johannsmann; "Addition of halloysite nanotubes prevents cracking in drying latex films"; *Langmuir*; Vol. 28, pp. 8674-8680, 2012.
- [41] Sh. Deng, J. Zhang, L. Ye, J. Wu; "Toughening epoxies with halloysite nanotubes"; *Polymer*, Vol. 49, pp. 5119-5127, 2008.