

ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش‌های تشکیل‌شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در الکترولیت‌های متفاوت روی زیرلایه تیتانیوم در محلول رینگر

مریم مولایی^۱، آرش فتاح‌الحسینی^{۲*}

۱ دانشجوی دکتری، گروه آموزشی مواد، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

۲ استاد، گروه آموزشی مواد، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

* نویسنده مسئول: arash.fattah@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۹/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱/۲۷

چکیده

در پژوهش حاضر، اثر غلظت‌های متفاوت نمک‌های استات کلسیم (۱۰ و ۲۰ گرم بر لیتر) و هیدروکسید پتاسیم (۱ و ۳ گرم بر لیتر) موجود در الکترولیت فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های متشکل روی تیتانیوم خالص بررسی شده است. پس از مشاهده ساختار سطح پوشش‌ها مشخص شد که کم‌ترین میزان تخلخل (۴/۸۶ درصد) مربوط به پوشش تشکیل‌شده در الکترولیت حاوی ۲۰ گرم بر لیتر استات کلسیم و ۱ گرم بر لیتر هیدروکسید پتاسیم بود. این پوشش هم‌چنین بیشترین زاویه تماس با قطره آب (۶۷/۸۹ درجه) و یا به عبارتی کم‌ترین میزان ترشوندگی را از خود نشان داد. نتایج ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌ها با استفاده از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پس از ۴۸ ساعت غوطه‌وری در محلول رینگر نشان داد که پوشش حاصل از الکترولیت ذکرشده دارای کم‌ترین میزان چگالی جریان خوردگی (۰/۳۰ میکروآمپر بر سانتی‌مترمربع) و بیش‌ترین مقاومت به خوردگی (۴۴۸/۲ کیلوآمپر در سانتی‌مترمربع) در بین تمامی پوشش‌ها بود. مقاومت بالای این پوشش در برابر خوردگی ناشی از درصد تخلخل پایین و در نتیجه کاهش میزان نفوذ یون‌های خورنده به زیرلایه و هم‌چنین قابلیت ترشوندگی پایین آن بود.

کلیدواژه: تیتانیوم؛ اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی؛ طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی؛ پلاریزاسیون پتانسیودینامیک؛ خوردگی

Evaluation of Corrosion Resistance of Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation Method in Different Electrolytes on Titanium Substrate in Ringer's Solution

M. Molaei¹, A. Fattah-alhosseini^{2*}

1. Ph.D student, Department of Materials Engineering, Bu-ali sina University, Hamedan, Iran

2. Professor, Department of Materials Engineering, Bu-ali sina University, Hamedan, Iran

* **Corresponding Author:** arash.fattah@gmail.com

Submission: 2021, 12, 10 **Acceptance:** 2022, 04, 16

Abstract

In the present study, the effect of different concentrations of calcium acetate (10 and 20 g/l) and potassium hydroxide (1 and 3 g/l) salts in electrolyte of the plasma electrolytic oxidation process on corrosion resistance of coatings formed on pure titanium has been investigated. After observation the surface structure of the coatings, it was found that the lowest porosity (about 4.86%) was related to the coating formed in the electrolyte containing 20 g/l calcium acetate and 1 g/l potassium hydroxide. This coating also showed the highest contact angle with water droplets (67.89 degrees) or in other words, the lowest wettability. The results of evaluation of corrosion behavior of coatings using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization tests after 48 hours of immersion in Ringer's solution indicated that the mentioned coating had the lowest corrosion current density ($3.06 \times 10^{-8} \text{ } \Omega/\text{cm}^2$) and the highest corrosion resistance ($448272 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$) among all coatings. The high resistance of this coating against corrosion was due to low porosity percentage and thus reducing the penetration of corrosive ions into the substrate and also low wettability.

Keywords: Titanium; plasma electrolytic oxidation (PEO); electrochemical impedance spectroscopy (EIS); potentiodynamic polarization; corrosion

۱- مقدمه

تیتانیوم و آلیاژهای آن به دلیل خواص برجسته‌ای هم‌چون نسبت استحکام به وزن بالا، چگالی پایین، مقاومت بالا در برابر خوردگی، مدول الاستیک پایین در مقایسه با فولادها و آلیاژهای کروم و زیست‌سازگاری مطلوب به عنوان یکی از گزینه‌های اصلی در ساخت کاشتنی‌های دندان‌ی و ارتوپدی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱-۳].

مقاومت به خوردگی بالای تیتانیوم و آلیاژهای تیتانیوم ناشی از تشکیل یک لایه اکسیدی روی سطح آن‌ها پس از قرارگیری آن‌ها در معرض هوا یا رطوبت می‌باشد. با این حال، ضخامت کم لایه اکسید سطحی منجر به تخریب آن و در نتیجه افت مقاومت به خوردگی تیتانیوم و آلیاژهای آن پس از مدت زمان نه چندان طولانی می‌شود [۴-۶]. به کمک انواع روش‌های پوشش‌دهی مانند اکسیداسیون آندی، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، رسوب فیزیکی بخار، رسوب شیمیایی بخار و غیره می‌توان سطح تیتانیوم و آلیاژهای آن را اصلاح کرد و مقاومت آن‌ها را در برابر خوردگی افزایش داد [۷ و ۸]. در فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی می‌توان پوشش‌های اکسیدی سرامیکی متخلخل و ضخیم با مقاومت به خوردگی بالا روی زیرلایه‌های تیتانیومی ایجاد کرد [۹-۱۱]. در این فرایند، وقوع تخلیه‌های الکتریکی روی سطح آند و هم‌چنین فعل و انفعالات گازی و دما و فشار بالای درون کانال‌های تخلیه منجر به تشکیل پوشش روی سطح آند می‌شود [۱۲-۱۵]. در این روش، خواص پوشش‌ها به عواملی هم‌چون ترکیب شیمیایی الکترولیت، ولتاژ یا چگالی جریان اعمالی، فرکانس، چرخه کاری و زمان انجام فرایند وابسته است [۱۶ و ۱۷]. با تغییر هر یک از این متغیرها می‌توان ساختار، ترکیب و خواص پوشش‌ها را با توجه به کاربرد مورد نظر بهینه کرد.

در پژوهش حاضر، جهت ارزیابی اثر ترکیب شیمیایی الکترولیت‌ها در فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر رفتار خوردگی پوشش‌ها، قطعات تیتانیوم خالص در الکترولیت‌های متفاوت پوشش‌دهی شدند و سپس رفتار

خوردگی آن‌ها و هم‌چنین ساختار، ترکیب شیمیایی و میزان ترشوندگی آن‌ها مطالعه شد.

۲- مواد و روش آزمایش

در این پژوهش، قطعات مربع شکل با ابعاد ۲۵ میلی‌متر در ۲۵ میلی‌متر از ورق تیتانیوم خالص (گرید ۲) با ضخامت ۰/۷ میلی‌متر برش داده و به‌عنوان زیرلایه در فرایندهای پوشش‌دهی استفاده شد. ابتدا قطعات تیتانیوم با کاغذهای سنباده کاربید سیلیسیوم از شماره ۳۲۰ تا ۱۰۰۰ پرداخت و به دنبال آن با آب مقطر شست‌وشو داده و با جریان هوای سرد خشک شدند.

فرایندهای پوشش‌دهی با استفاده از منبع تغذیه PM700/7 PRC (IPS) و در حالت جریان مستقیم پالسی انجام شد. به این منظور، از فرکانس ۱۰۰۰ هرتز، چرخه کاری ۴۰ درصد و چگالی جریان ۸ آمپر بر دسی‌مترمربع استفاده شد. هم‌چنین، مدت زمان انجام فرایندها ۱۰ دقیقه بود. فرایندها در الکترولیت‌های حاوی مقادیر متفاوتی از نمک‌های استات کلسیم ($C_4H_6CaO_4$) و هیدروکسید پتاسیم (KOH) انجام شدند. ترکیب شیمیایی الکترولیت‌های استفاده‌شده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است. در فرایندهای پوشش‌دهی از محفظه‌ای با جنس فولاد زنگ‌نزن مجهز به سیستم آبگرد به‌عنوان کاتد و قطعات تیتانیوم به‌عنوان آند استفاده شد. شمایی از فرایند پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در شکل ۱ نشان داده شده است.

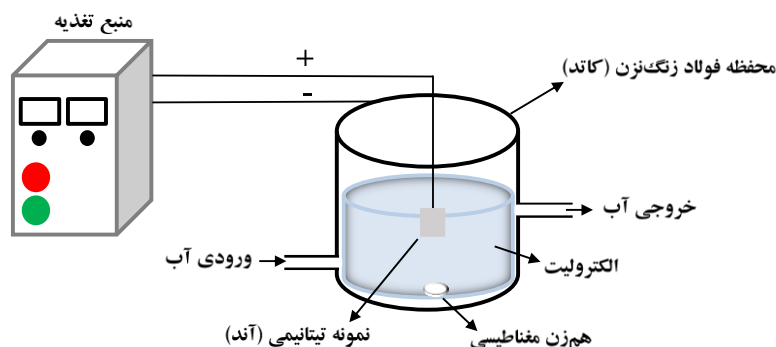
سطح پوشش‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (JEOL JSM-840A) مشاهده شد. محاسبه درصد تخلخل پوشش‌ها با استفاده از نرم‌افزار Microstructural Image Processing (MIP) انجام شد. میزان ترشوندگی پوشش‌ها به روش افتادگی قطره روی سطح (CA-500)، انجام و مقادیر زاویه تماس با استفاده از نرم‌افزار IC Measure محاسبه شد. ترکیب فازی پوشش‌ها با پراش سنج پرتو ایکس (APD 2000) و به‌وسیله لامپ پرتو $Cu\ ka$ در زاویه ۲۰ تا ۸۰ درجه مورد مطالعه قرار گرفت.

مقاومت به خوردگی نمونه‌ها پس از غوطه‌وری در سه زمان مختلف ۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت در محلول فیزیولوژیکی رینگر (شرکت داروسازی ثامن ایران) با دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و با استفاده از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکترودشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ارزیابی شد. ترکیب شیمیایی محلول رینگر در جدول ۲ گزارش شده است. به این منظور از یک دستگاه پتانسیواستات (Autolab Type III/FRA2) و سل‌های تخت سه الکترودی شامل نمونه مورد آزمایش با سطح غوطه‌وری ۰/۹۵ سانتی‌متر مربع به‌عنوان الکترود کار، الکترود نقره/کلریدنقره

(Ag/AgCl) به‌عنوان الکترود مرجع و سیم پلاتینی به‌عنوان الکترود کمکی استفاده شد. جهت مدل‌سازی منحنی‌های امپدانس و استخراج داده‌های موردنظر از نرم‌افزار NOVA 2.1.3 کمک گرفته شد. تمامی آزمون‌های امپدانس در پتانسیل مدار باز و دامنه موج ۱۰ میلی‌ولت و در محدوده فرکانس ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز انجام شدند. هم‌چنین با اعمال پتانسیل ۲۵۰- تا ۸۰۰+ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه روی نمونه‌ها اعمال شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و هدایت الکتریکی الکترولیت‌های استفاده‌شده در فرایندهای پوشش‌دهی

الکترولیت	$C_4H_6CaO_4$ (گرم بر لیتر)	KOH (گرم بر لیتر)	هدایت الکتریکی (میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر)
A	۱۰	۱	۸/۹
B	۱۰	۳	۹/۵
C	۲۰	۱	۹/۸
D	۲۰	۳	۱۰/۶



شکل ۱- شمایی از فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

جدول ۲- ترکیب شیمیایی محلول رینگر (گرم بر لیتر)

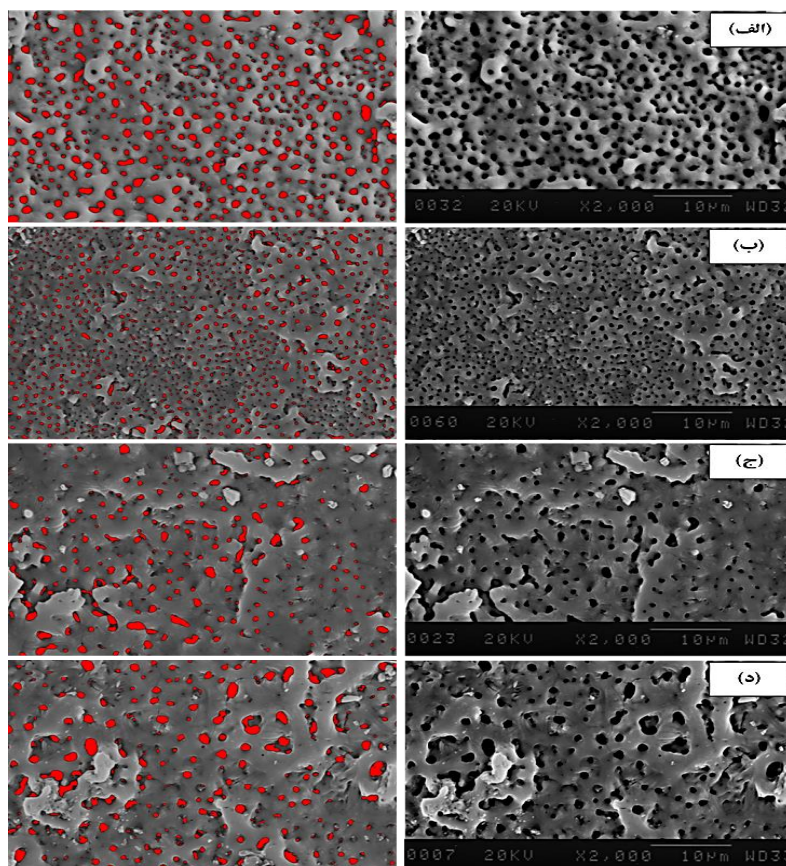
کلرید سدیم (NaCl)	کلرید پتاسیم (KCl)	کلرید کلسیم ($CaCl_2$)
۸/۶	۰/۳	۳/۳

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریزساختار سطح پوشش‌ها

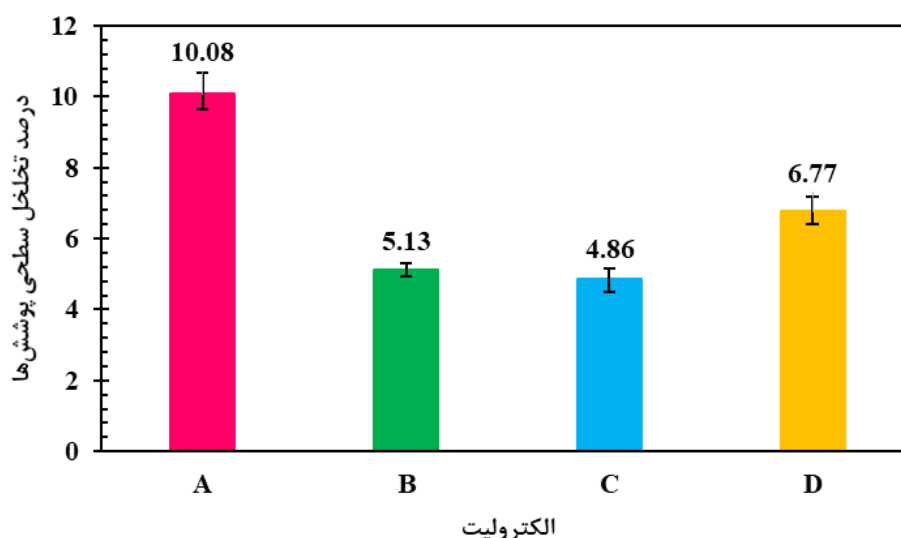
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی از ساختار سطح پوشش‌های تشکیل‌شده در الکترولیت‌های متفاوت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود تمامی پوشش‌ها دارای سطحی متخلخل همراه با تعداد زیادی ریزحفره با شکل‌ها و اندازه‌های متفاوت همراه با توزیع یکنواخت هستند. طی فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، اعمال ولتاژهای بیش‌تر از ولتاژ شکست دی‌الکتریک لایه اکسیدی منجر به تشکیل کانال‌های تخلیه با دما و فشار بالا و متعاقباً تشکیل اکسید مذاب می‌شود. سپس، تشکیل اکسید مذاب و به دام افتادن حباب‌های گازی در حین تشکیل و رشد لایه اکسیدی به ایجاد ساختار متخلخل در پوشش‌ها می‌انجامد [۱۸ و ۱۹]. به وضوح مشخص است که استفاده از الکترولیت‌های متفاوت منجر به ساختاری متفاوت با درصد متفاوتی از تخلخل شده است. مقادیر درصد تخلخل محاسبه‌شده با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصویری برای پوشش‌های متفاوت در شکل ۳

گزارش‌شده است. تخلخل سطحی پوشش‌های حاصل از الکترولیت‌های A، B، C و D به ترتیب ۱۰/۰۸، ۵/۱۳، ۴/۸۶ و ۶/۷۷ درصد محاسبه شد. بنابراین، کم‌ترین و بیش‌ترین میزان تخلخل به ترتیب مربوط به پوشش‌های تشکیل‌شده در الکترولیت‌های C و A بود. در فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، مقادیر هدایت الکتریکی الکترولیت و ولتاژ جرقه‌زنی عمدتاً بر اندازه و میزان حفرات پوشش تأثیر می‌گذارد. در واقع، هدایت الکتریکی بیش‌تر و یا ولتاژ جرقه‌زنی کم‌تر باعث کاهش انرژی هر جرقه و در نهایت کاهش درصد تخلخل پوشش می‌شود [۲۰ و ۲۱]. باین‌حال، هدایت الکتریکی بالای الکترولیت D منجر به افزایش شدت واکنش‌ها و اندازه جرقه‌ها و در نتیجه درصد تخلخل سطحی بالاتری در پوشش در مقایسه با الکترولیت‌های B و C شد. بنابراین تفاوت در میزان تخلخل سطحی پوشش‌ها مربوط به تفاوت هدایت الکتریکی الکترولیت‌ها و هم‌چنین مقادیر ولتاژ جرقه‌زنی آن‌ها بود.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی از ساختار سطح و میزان تخلخل سطحی پوشش‌های تشکیل‌شده در الکترولیت‌های

(الف) A (ب) B (ج) C (د) D

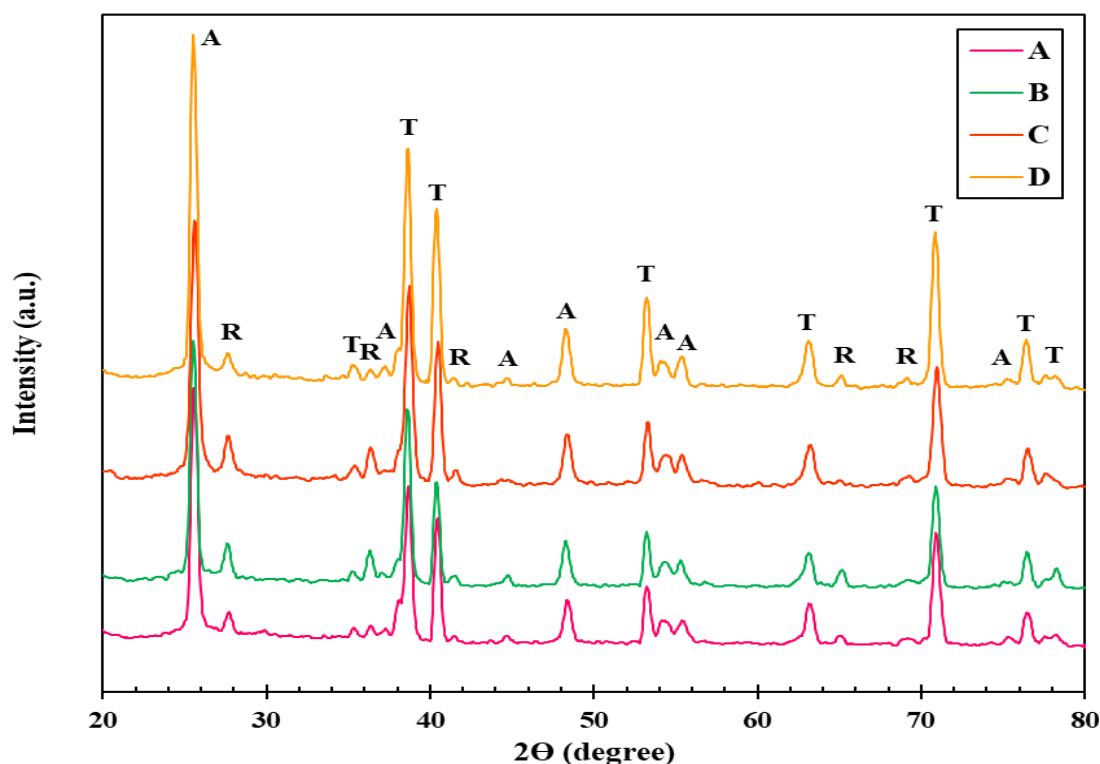


شکل ۳- درصد تخلخل سطحی پوشش‌های تشکیل‌شده در الکترولیت‌های متفاوت

۳-۲- بررسی ترکیب فازی پوشش‌ها

در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌ها یافت نمی‌شود. به دلیل وجود تخلخل در پوشش‌ها و ضخامت کم آن‌ها، پرتو ایکس به راحتی به زیرلایه تیتانیوم نفوذ کرده و پیک‌های مربوط به تیتانیوم نیز در الگوی پراش ظاهر شده است.

الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌ها در شکل ۴ نشان می‌دهد که تمامی پوشش‌ها تنها از دو فاز اصلی اکسید تیتانیوم آناناز (شماره مرجع: ۰۳۸۷-۰۰۲-۰۰) و روتیل (شماره مرجع: ۰۰۷۸-۰۱-۱۵۱۰) تشکیل شده بودند. در این پژوهش، علی‌رغم تغییر ترکیب شیمیایی الکترولیت‌ها تفاوت آشکاری

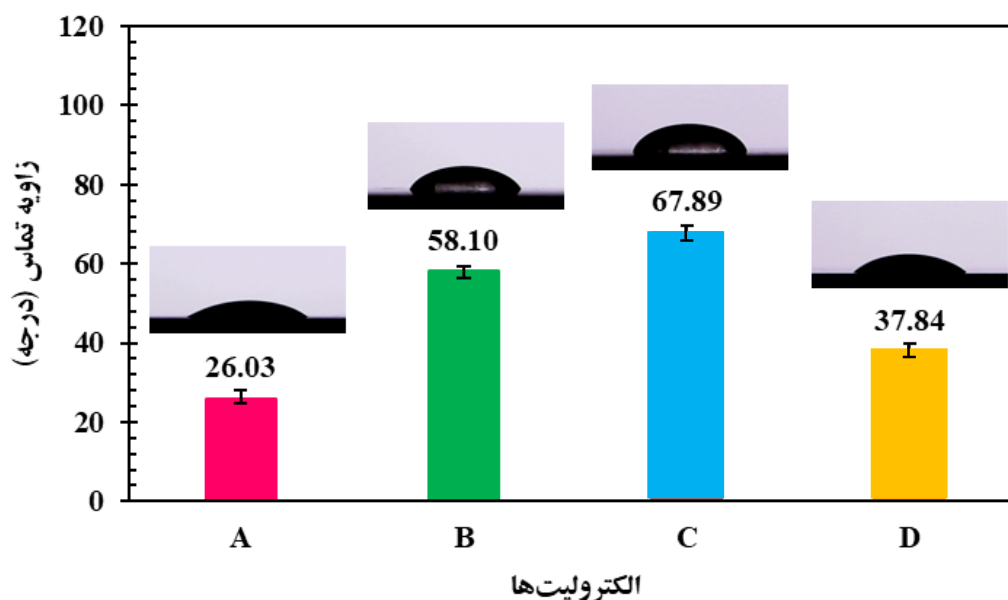


شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های حاصل از الکترولیت‌های متفاوت (T: تیتانیوم، A: آناناز و R: روتیل)

۳-۳- بررسی میزان ترشوندگی پوشش‌ها

تصاویر حاصل از آزمون ترشوندگی با قطره آب همراه با مقادیر زاویه تماس محاسبه‌شده برای پوشش‌های حاصل از الکترولیت‌های متفاوت در شکل ۵ آورده شده است. تمامی پوشش‌ها به دلیل دارا بودن سطحی زبر و متخلخل و همچنین وجود فازهای روتیل و آناتاز در ترکیب خود دارای زاویه تماس کم‌تر از ۹۰ درجه و در نتیجه خاصیت آبدوستی بودند. زوایای تماس پوشش‌های حاصل از الکترولیت‌های A، B، C و D به ترتیب ۲۶/۰۳، ۵۸/۱۰، ۶۷/۸۹ و ۳۷/۸۴ درجه محاسبه شد. بنابراین کم‌ترین و بیش‌ترین زوایای تماس به ترتیب مربوط به پوشش‌های تشکیل‌شده در الکترولیت‌های A و

C بود. با توجه به یکسان بودن ترکیب فازی پوشش‌ها، درصد تخلخل پوشش‌ها عامل اصلی اثرگذار بر میزان ترشوندگی آن‌ها با آب بود. در واقع، هرچه تخلخل یک پوشش بیش‌تر باشد میزان زاویه تماس آن کم‌تر و یا به عبارتی قابلیت ترشوندگی آن بیش‌تر است [۲۲]. اگرچه میزان ترشوندگی بیش‌تر پوشش‌ها می‌تواند تبادل یونی با محیط بدن و در نتیجه رشد آپاتیت و در نهایت استخوان‌سازی را بهبود بخشد [۲۳-۲۶]، اما منجر به مقاومت کم‌تری در برابر خوردگی می‌شود.



شکل ۵- تصاویر حاصل از آزمون ترشوندگی با قطره آب همراه با مقادیر زاویه تماس محاسبه‌شده برای پوشش‌های تشکیل‌شده در الکترولیت‌های متفاوت

۱-۴-۳- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

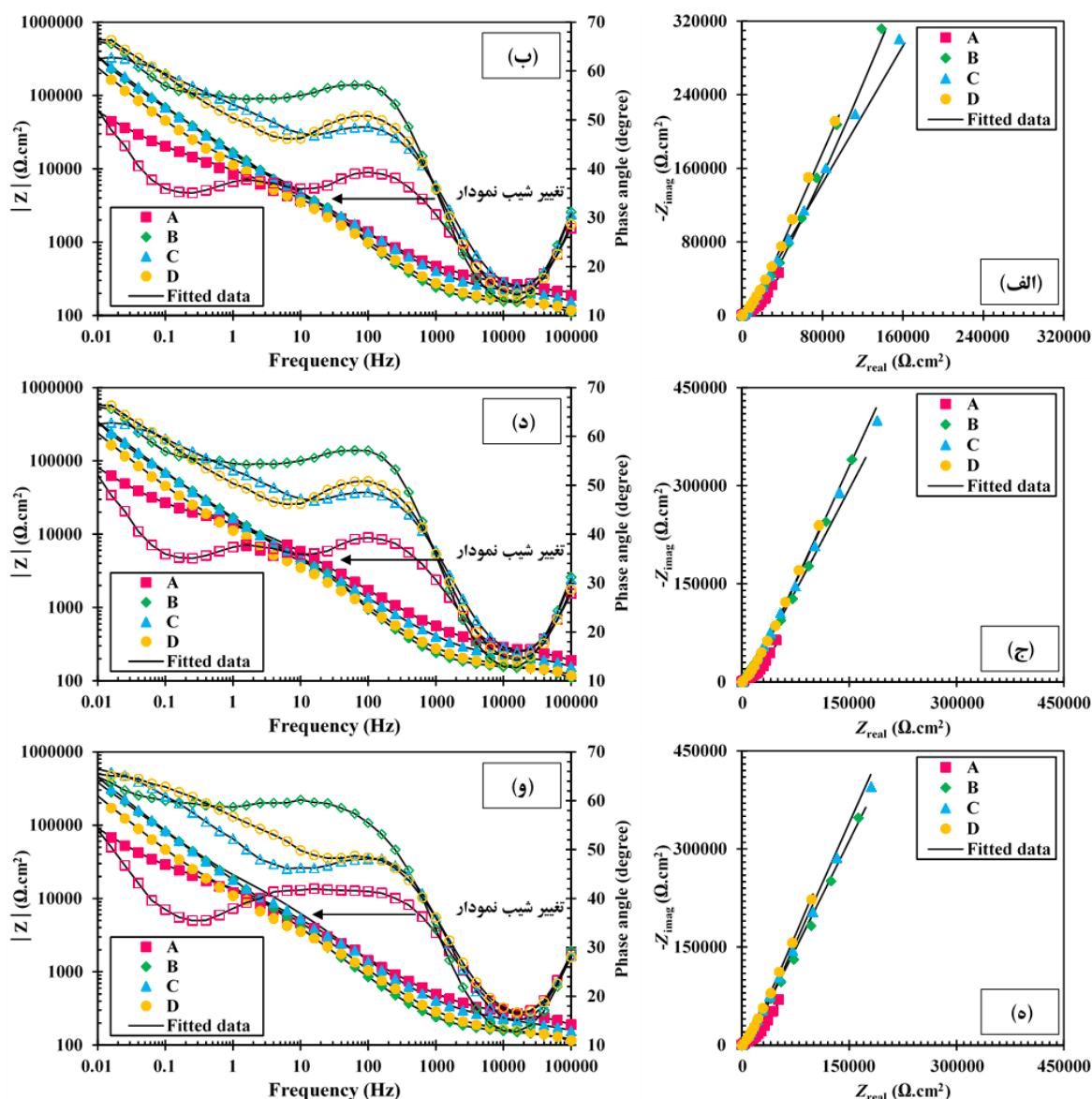
منحنی‌های نایکوئیست، باد و باد فاز حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای پوشش‌های متفاوت پس از غوطه‌وری در سه زمان مختلف ۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت در محلول رینگر در شکل ۶ نشان داده شده است. در منحنی‌های نایکوئیست (شکل ۶ الف)، (ج) و (ه)، قسمت موهومی امپدانس برحسب قسمت حقیقی آن در هر فرکانس

۳-۴- ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌ها

به منظور ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش‌های تشکیل‌شده در الکترولیت‌های متفاوت و مقایسه آن‌ها با یکدیگر از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شد. نتایج این آزمون‌ها به تفکیک در ادامه در بخش‌های ۳-۴-۱ و ۳-۴-۲ بیان خواهد شد.

فرکانس‌های بالا نمایان است مربوط به لایه متخلخل خارجی است. این رفتار در منحنی‌های باد و باد فاز ۶ (شکل ۶ (ب)، (د) و (و))، جایی که دو ثابت زمانی قابل مشاهده است، نیز تایید می‌شود.

رسم شده است. منحنی‌های نایکوئیست تمامی پوشش‌ها در تمامی زمان‌های غوطه‌وری دارای دو نیمه حلقه خازنی هستند. حلقه بزرگ‌تر که در فرکانس‌های پایین ظاهر شده است مربوط به لایه متراکم داخلی و حلقه کوچک‌تر که در



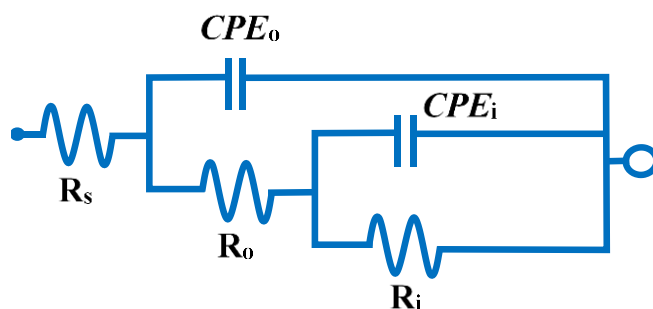
شکل ۶- منحنی‌های نایکوئیست، باد و باد فاز پوشش‌های تشکیل‌شده در الکترولیت‌های متفاوت پس از غوطه‌وری به مدت (الف و ب) ۲ ساعت (ج و د) ۲۴ ساعت و (و و و) ۴۸ ساعت در محلول رینگر

CPE_0 و CPE_i به ترتیب عناصر فازی ثابت لایه‌های داخلی و خارجی هستند. هم‌چنین R_s مقاومت محلول رینگر می‌باشد. داده‌های حاصل از مدل‌سازی منحنی‌های نایکوئیست در جدول ۳ گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که در تمامی

مدار معادل الکتریکی استفاده‌شده جهت مدل‌سازی داده‌های تجربی حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۷ آورده شده است. در این مدار، R_0 و R_i به ترتیب مقاومت به خوردگی لایه‌های داخلی و خارجی پوشش‌ها و

و عملکرد آن به عنوان مانعی در برابر نفوذ یون‌های خورنده بود. پس از ۴۸ ساعت غوطه‌وری، مقاومت کلی (مجموع مقاومت‌های لایه داخلی و خارجی) پوشش‌های حاصل از الکترولیت‌های A، B، C و D به ترتیب ۸۹/۷، ۴۰۲/۴، ۴۵۶/۷ و ۲۷۲/۴ کیلو اهم در سانتی‌مترمربع بود. بنابراین، کم‌ترین و بیش‌ترین مقاومت به خوردگی مربوط به پوشش‌های تشکیل‌شده در الکترولیت‌های A و C بود.

پوشش‌ها مقاومت به خوردگی لایه داخلی به طرز قابل توجهی بیش‌تر از مقاومت لایه خارجی بود. بنابراین لایه داخلی پوشش‌ها به دلیل عیوب کم‌تر و تراکم بیش‌تر نقش اصلی را در حفاظت در برابر خوردگی دارد. با گذشت زمان غوطه‌وری از ۲ تا ۴۸ ساعت تغییرات مقاومت به خوردگی تمامی پوشش‌ها روندی افزایشی داشت. این امر به دلیل تشکیل لایه‌ای از محصولات خوردگی روی سطح پوشش‌ها



شکل ۷- مدار معادل الکتریکی استفاده‌شده جهت مدل‌سازی داده‌های تجربی حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

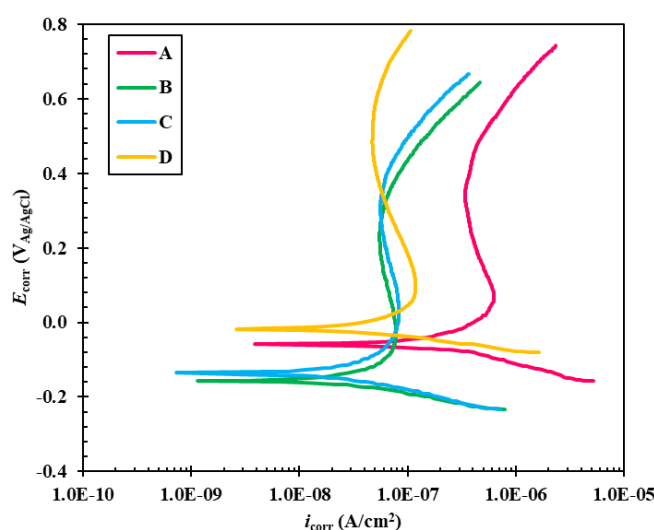
جدول ۳- داده‌های استخراج‌شده از منحنی‌های نایکوئیست آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

X^2	R_t ($k\Omega.cm^2$)	لایه خارجی پوشش			لایه داخلی پوشش			الکترولیت	زمان غوطه‌وری
		n_o	CPE_i ($Sn/\Omega.cm^2$)	R_o ($k\Omega.cm^2$)	n_i	CPE_i ($Sn/\Omega.cm^2$)	R_i ($k\Omega.cm^2$)		
۰/۰۰۳	۶۰/۵	۰/۵۱	۳۲/۷	۱/۳	۰/۶۰	۱۰۹/۴	۵۹/۲	A	۲ ساعت
۰/۰۰۳	۳۴۸/۶	۰/۸۰	۵۰/۴	۷/۵	۰/۷۴	۱۸/۵	۳۴۱/۱	B	
۰/۰۰۴	۳۴۴/۵	۰/۷۹	۴۸/۸	۵/۵	۰/۷۲	۲۱/۶	۳۳۹/۰	C	
۰/۰۰۱	۲۳۵/۶	۰/۷۱	۶۶/۶	۴/۷	۰/۶۸	۳۲/۲	۲۳۰/۹	D	
۰/۰۰۷	۸۰/۵	۰/۵۶	۱۵/۸	۱/۳	۰/۶۹	۱۰۰/۳	۷۹/۲	A	۲۴ ساعت
۰/۰۰۳	۳۸۱/۴	۰/۶۸	۴۵/۴	۸/۴	۰/۷۱	۲۰/۳	۳۷۳/۰	B	
۰/۰۰۲	۴۴۸/۲	۰/۵۹	۳۶/۲	۱۳/۷	۰/۷۵	۱۵/۲	۴۳۴/۵	C	
۰/۰۰۵	۲۵۱/۴	۰/۷۶	۳۵/۴	۸/۷	۰/۸۱	۳۰/۳	۲۴۲/۷	D	
۰/۰۰۱	۸۹/۷	۰/۵۶	۱۹/۲	۳/۰	۰/۷۰	۹۱/۳	۸۶/۷	A	۴۸ ساعت
۰/۰۰۳	۴۰۲/۴	۰/۶۲	۴۸/۵	۱۸/۶	۰/۶۹	۱۸/۲	۳۸۳/۸	B	
۰/۰۰۶	۴۵۶/۷	۰/۷۵	۳۹/۳	۱۴/۴	۰/۷۳	۴۲/۶	۴۴۲/۳	C	
۰/۰۰۴	۲۷۲/۴	۰/۷۶	۴۲/۵	۱۰/۱	۰/۷۰	۴۸/۸	۲۶۲/۳	D	

۲-۴-۳- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های حاصل از الکترولیت‌های مختلف پس از غوطه‌وری به مدت ۴۸ ساعت در محلول رینگر در شکل ۸ نشان داده شده است. همچنین، داده‌های حاصل از این منحنی‌ها شامل پتانسیل و چگالی جریان خوردگی به دست آمده با استفاده از روش برون‌یابی تافل در جدول ۴ گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که نجیب‌ترین پتانسیل خوردگی برابر با ۱۸- میلی‌ولت و مربوط به پوشش حاصل از الکترولیت D بوده است. این در حالی است که کم‌ترین چگالی جریان خوردگی برابر با ۰/۰۳۰ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع و متعلق به پوشش حاصل از الکترولیت C می‌باشد. درحالی‌که پتانسیل خوردگی نشان‌دهنده تمایل ترمودینامیکی به خوردگی است، چگالی جریان خوردگی نرخ خوردگی را

نشان می‌دهد [۲۷]. بنابراین، علی‌رغم اینکه هر دو عامل پتانسیل و چگالی جریان در تعیین مقاومت به خوردگی موثر هستند اما چگالی جریان عامل موثرتری است. بنابراین می‌توان گفت که بیش‌ترین مقاومت به خوردگی متعلق به پوشش حاصل از الکترولیت C بوده است. تفاوت در مقاومت پوشش‌ها در برابر خوردگی به ساختار و قابلیت ترشوندگی متفاوت آن‌ها برمی‌گردد. ریزحفرات موجود در سطح پوشش به‌عنوان مسیرهایی برای ورود یون‌های خورنده به زیرلایه عمل می‌کنند. همچنین، میزان تماس محلول خورنده با کاهش قابلیت ترشوندگی سطح پوشش کم‌تر می‌شود [۲۸]. بنابراین، کم‌ترین میزان درصد تخلخل و قابلیت ترشوندگی پایین پوشش حاصل از الکترولیت C از جمله عوامل اصلی موثر بر مقاومت به خوردگی بالای این پوشش بودند.



شکل ۸- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌ها پس از ۴۸ ساعت غوطه‌وری در محلول رینگر

جدول ۴- داده‌های استخراج‌شده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

الکترولیت	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)
A	-۵۹	۰/۱۶۹
B	-۱۵۸	۰/۰۳۳
C	-۱۳۳	۰/۰۳۰
D	-۱۸	۰/۰۴۱

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، اثر ترکیب شیمیایی الکترولیت بر ساختار سطح، ترکیب شیمیایی، قابلیت ترشوندگی و رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از فرایند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیوم خالص مطالعه شد. تمامی پوشش‌ها دارای ساختاری متخلخل، متشکل از فازهای اکسید تیتانیوم روتیل و آناتاز و با خاصیت آب‌دوستی بودند. کم‌ترین میزان تخلخل (۴/۸۶ درصد) و قابلیت ترشوندگی (زاویه تماس ۶۷/۸۹ درجه) سطح مربوط به پوشش حاصل از الکترولیت حاوی ۲۰ گرم بر لیتر استات کلسیم و ۱ گرم بر لیتر هیدروکسید پتاسیم بود. به همین دلیل، این پوشش پس از ۴۸ ساعت غوطه‌وری در محلول رینگر دارای کم‌ترین چگالی جریان خوردگی (۰/۳۰ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع) و بیش‌ترین مقاومت به خوردگی (۴۵۶/۷ کیلوآمپر در سانتی‌متر مربع) در بین تمامی پوشش‌ها بود.

مراجع

- [1] Hu, Jiali, et al. "Effect of ultrasonic micro-arc oxidation on the antibacterial properties and cell biocompatibility of Ti-Cu alloy for biomedical application." *Materials Science and Engineering: C* 115 (2020): 110921.
- [2] Zhou, Jianhong, and Yong Han. "Effect of hydrothermal treatment model on the formation of Sr-HA nanorod arrays on microarc oxidized titania coatings." *Applied surface science* 286 (2013): 384-390.
- [3] Molaei, Maryam, Arash Fattah-Alhosseini, and Seyed Omid Gashti. "Sodium aluminate concentration effects on microstructure and corrosion behavior of the plasma electrolytic oxidation coatings on pure titanium." *Metallurgical and Materials Transactions A* 49.1 (2018): 368-375.
- [4] Hwang, Moon-Jin, et al. "Osteoconductivity of binary titanium alloys with different micro/nanoporous surfaces." *Journal of nanoscience and nanotechnology* 17.4 (2017): 2828-2832.
- [5] Luz, Aline R., et al. "Tribomechanical properties and cellular viability of electrochemically treated Ti-10Nb and Ti-20Nb alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 779 (2019): 129-139.
- [6] Uhm, Soo-Hyuk, et al. "Long-term antibacterial performance and bioactivity of plasma-engineered Ag-NPs/TiO₂ nanotubes for bio-implants." *Journal of biomedical nanotechnology* 12.10 (2016): 1890-1906.
- [7] Khanmohammadi, H., et al. "The influence of current density and frequency on the microstructure and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coatings on Ti6Al4V." *Journal of Materials Engineering and Performance* 26.2 (2017): 931-944.
- [8] Galvis, O. A., et al. "Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H₂SO₄/H₃PO₄ electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding." *Surface and Coatings Technology* 269 (2015): 238-249.
- [9] Daroonparvar, Mohammadreza, et al. "Deposition of duplex MAO layer/nanostructured titanium dioxide composite coatings on Mg-1% Ca alloy using a combined technique of air plasma spraying and micro arc oxidation." *Journal of Alloys and Compounds* 649 (2015): 591-605.
- [10] Marques, Isabella da Silva Vieira, et al. "Incorporation of Ca, P, and Si on bioactive coatings produced by plasma electrolytic oxidation: The role of electrolyte concentration and treatment duration." *Biointerphases* 10.4 (2015): 041002.
- [11] Fattah-Alhosseini, Arash, et al. "Plasma electrolytic oxidation (PEO) process on commercially pure Ti surface: effects of electrolyte on the microstructure and corrosion behavior of coatings." *Metallurgical and Materials Transactions A* 49.10 (2018): 4966-4979.
- [12] Ma, Xun, et al. "Investigation of electrode distance impact on PEO coating formation assisted by simulation." *Applied Surface Science* 388 (2016): 304-312.
- [13] Fattah-alhosseini, Arash, Maryam Molaei, and Kazem Babaei. "The effects of nano-and micro-particles on properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on titanium substrates: A review." *Surfaces and Interfaces* 21 (2020): 100659.
- [14] Zhang, P., et al. "TEM analysis and tribological properties of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on a magnesium engine AJ62 alloy." *Surface and Coatings Technology* 205.5 (2010): 1508-1514.
- [15] Chaharmahali, Razieh, et al. "Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: a review." *Applied Surface Science Advances* 6 (2021): 100131.
- [16] Muhaffel, Faiz, et al. "Characterisation and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on high pressure die cast Mg-5Al-0.4 Mn-xCe (x= 0, 0.5, 1) alloys." *Surface and Coatings Technology* 269 (2015): 200-211.
- [17] Fang, Yinyu, et al. "Effect of starch addition in alkaline electrolyte on the characteristics of plasma

- electrolytic oxidation coating on AZ31B Mg alloy." *Int. J. Electrochem. Sci* 12 (2017): 11473-11478.
- [18] Sharifi, Hossein, et al. "Tribological properties of PEO nanocomposite coatings on titanium formed in electrolyte containing ketoconazole." *Tribology International* 102 (2016): 463-471.
- [19] Sarbishei, Sahand, Mohammad Ali Faghihi Sani, and Mohammad Reza Mohammadi. "Effects of alumina nanoparticles concentration on microstructure and corrosion behavior of coatings formed on titanium substrate via PEO process." *Ceramics International* 42.7 (2016): 8789-8797.
- [20] Tang, Mingqi, et al. "Influence of K_2TiF_6 in electrolyte on characteristics of the microarc oxidation coating on aluminum alloy." *Current Applied Physics* 12.5 (2012): 1259-1265.
- [21] Wang, Ping, et al. "The effect of Sb_2O_3 on the properties of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys." *International Journal of Applied Ceramic Technology* 16.6 (2019): 2273-2282.
- [22] Ungan, Guler, F. Ak Azem, and Ahmet Cakir. "Pore morphology in MAO produced oxide film modified by magnesium integration." *Key Engineering Materials*. Vol. 493. Trans Tech Publications Ltd, 2012.
- [23] Madhankumar, A., et al. "Multi-functional ceramic hybrid coatings on biodegradable AZ31 Mg implants: electrochemical, tribological and quantum chemical aspects for orthopaedic applications." *Rsc Advances* 4.46 (2014): 24272-24285.
- [24] Chen, Shuangshuang, et al. "Corrosion resistance and in vitro bioactivity of Si-containing coating prepared on a biodegradable Mg-Zn-Ca bulk metallic glass by micro-arc oxidation." *Journal of Non-Crystalline Solids* 456 (2017): 125-131.
- [25] Rao, X., C. L. Chu, and Q. Sun. "Synthesis of porous Ce-doped titania coating containing $CaTiO_3$ by MAO and its apatite inducing ability." *Surface and Coatings Technology* 302 (2016): 117-125.
- [26] Arunnellaiappan, T., et al. "Fabrication of corrosion resistant hydrophobic ceramic nanocomposite coatings on PEO treated AA7075." *Ceramics International* 44.1 (2018): 874-884.
- [27] Yao, Zhong ping, et al. "Electrochemical impedance spectroscopy of ceramic coatings on Ti-6Al-4V by micro-plasma oxidation." *Electrochimica Acta* 50.16-17 (2005): 3273-3279.
- [28] Jiang, J. Y., et al. "Preparation, corrosion resistance and hemocompatibility of the superhydrophobic TiO_2 coatings on biomedical Ti-6Al-4V alloys." *Applied Surface Science* 347 (2015): 591-595.

