

## افزایش مقاومت به خوردگی موضعی تیتانیوم خالص تجاری در محیط اسید سولفوریک با استفاده

### از روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی

حمید نیازی<sup>۱\*</sup>، فرهاد گلستانی فرد<sup>۲</sup> و محمد شاهمیری<sup>۳</sup>

#### چکیده

پوشش دی اکسید تیتانیوم با استفاده از روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی در یک مرحله و طی زمان کوتاهی (ده دقیقه) روی سطح تیتانیوم خالص تجاری اعمال شده است. در این پژوهش رفتار خوردگی تیتانیوم خالص تجاری و نمونه پوشش داده شده با این روش در محیط اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفته است. ترکیب فازی و ریخت شناسی سطحی پوشش ایجاد شده به ترتیب توسط پراش سنجی پرتوی ایکس<sup>۴</sup> و میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۵</sup> مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از پراش سنجی پرتوی ایکس نشان داد که پوشش بدست آمده از فاز آناتاز<sup>۶</sup> با ترکیب شیمیایی دی اکسید تیتانیوم تشکیل شده است و در شرایط پوشش دهی فاز روتایل<sup>۷</sup> تشکیل نشده است. علاوه بر این بررسی‌های میکروسکوپی نشان دادند که پوشش ایجاد شده متخلخل است و میکرو حفرات با قطر چند میکرو متر در اثر فرآیند چرکه زنی روی سطح پوشش ایجاد شده‌اند. آزمایش‌های الکتروشیمیایی پتانسیل مدار باز<sup>۸</sup>، پلاریزاسیون سیکلی<sup>۹</sup> در محیط هوازدایی شده حاوی ۴۰ گرم بر لیتر اسید سولفوریک و ۴۰ گرم بر لیتر کلرید سدیم انجام شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که افزون بر افزایش پایداری ترمودینامیکی تیتانیوم در محیط آزمایش، نرخ خوردگی بیش از هشت مرتبه کاهش می‌یابد. مهم‌ترین دست آورد ایجاد پوشش اکسیدی ایجاد شده، افزایش مقاومت به خوردگی موضعی تیتانیوم در محیط آزمایش است.

واژه‌های کلیدی: رفتار خوردگی، خوردگی موضعی، دی اکسید تیتانیوم، اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی.

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

۲- استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

۳- استادیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

\* - نویسنده مسئول مقاله: [hamid.niai@outlok.com](mailto:hamid.niai@outlok.com), [niazi@metaleng.iust.ac.ir](mailto:niazi@metaleng.iust.ac.ir)

<sup>۴</sup>-X-Ray Diffraction

<sup>۵</sup>-Scanning Electron Microscope

<sup>۶</sup>-Anatase

<sup>۷</sup>-Rutile

<sup>۸</sup>-Open Circuit Potential (OCP)

<sup>۹</sup>-Cyclic potentiodynamic Polarization

## پیشگفتار

خواصی نظیر نسبت استحکام به وزن بالا، خواص مکانیکی عالی، مقاومت به خوردگی خوب و خواص زیست سازگاری عالی موجب کاربرد روز افزون تیتانیوم و آلیاژهای آن در صنایع نظامی، هوافضا، دریایی، پزشکی، انرژی، برنامه‌های هسته‌ای، تولید مواد غذایی، استخراج هیدروکربن‌ها، لوازم ورزشی، معماری و غیره شده است [1-6]. تیتانیوم از نظر ترمودینامیکی فلز فعالی محسوب می‌شود و بر اساس سری emf، پتانسیل استاندارد آن نسبت به کاتود هیدروژن برابر  $1/63$ - ولت است. با توجه به این تمایل ترمودینامیکی، هنگامی که سطح تیتانیوم در معرض اتمسفر محیط و یا الکترولیت‌های آبی و غیر آبی (محلول اتانول و آمونیاک [7]) قرار گیرد، به سرعت اکسید می‌شود. این لایه اکسیدی، به عنوان مانعی بین محیط اطراف و فلز عمل می‌کند و از اکسیداسیون بیش‌تر تیتانیوم جلوگیری می‌کند. در نتیجه، این فلز مقاومت خوبی نسبت به خوردگی یکنواخت در محیط‌هایی مثل آب مقطر، آب دریا (هوا زدایی شده و اکسیژن دار) و آب شور دارد. افزون بر این، تیتانیوم در محیط‌های حاوی اسیدهای اکسیدکننده مثل اسید کرومیک و اسید نیتریک به دلیل تشکیل یک لایه غیرفعال<sup>1</sup>، مقاومت به خوردگی خوبی دارد. در نقطه مقابل فیلم اکسیدی تشکیل شده روی تیتانیوم، در محیط‌های اسیدی، مثل اسید سولفوریک و اسید کلریدیک حل شده و در نتیجه نمی‌تواند از تیتانیوم محافظت کند [8]. این لایه اکسیدی در محیط‌های ساینده و هم‌چنین، در محیط‌های اسیدی احیایی از بین می‌رود و سطح این فلز در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد. به همین دلیل کاربرد تیتانیوم بدون اعمال پوشش محافظ روی سطح آن محدود است [9-11]. متداول‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین روش برای ایجاد پوشش بر روی تیتانیوم اکسیداسیون تیتانیوم است که شامل اکسیداسیون حرارتی و الکتروشیمیایی می‌شود. روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی<sup>2</sup> یا اکسیداسیون جرقه میکرونی<sup>3</sup>، روشی نسبتاً جدید برای افزایش ضخامت

لایه اکسیدی در فلزات ولو<sup>4</sup> مثل تیتانیوم، منیزیم و آلومینیم است. اگرچه این روش ماهیت الکتروشیمیایی دارد، ولی تشکیل پوشش طی آن شامل اکسیداسیون الکتروشیمیایی، اکسیداسیون حرارتی و مکانیزم‌های شیمیایی پلاسماست [12]. مکانیزم رشد پوشش و تشکیل پلاسمای در محیط مایع به وسیله منابع گوناگونی مورد بررسی قرار گرفته است. در ابتدا وقتی تیتانیوم به عنوان آند قرار می‌گیرد، سطح آن یک لایه اکسید تیتانیوم ایجاد می‌شود. با توجه به اختلاف پتانسیل اعمالی بسیار زیاد که معمولاً چند صد ولت است، یک لایه گازی که غالباً از اکسیژن تشکیل شده است اطراف آند را احاطه می‌کند. لایه اکسیدی و هم‌چنین، لایه گازی عایق الکتریکی هستند و در نتیجه بار مثبت روی سطح تیتانیوم و بار منفی روی سطح لایه گازی تجمع می‌کنند و یک اختلاف پتانسیل بسیار زیاد بین سطح فلز و الکترولیت نزدیک آن ایجاد می‌شود. در اثر این اختلاف پتانسیل زیاد، جرقه‌های الکتریکی در نواحی که مقاومت الکتریکی کم‌تری داشته باشند ایجاد شده و در نتیجه یک محیط پلاسمای ایجاد می‌شود. پس از شروع جرقه زنی و ایجاد محیط پلاسمای، رشد پوشش از این طریق ادامه پیدا می‌کند [8 و 13]. مزایایی همچون زمان کوتاه انجام فرآیند، هزینه کم تجهیزات، چسبندگی خوب پوشش به لایه و استفاده از الکترولیت‌های دوستدار محیط زیست توجه پژوهشگران را از نقاط گوناگون دنیا به خود جلب کرده است [13]. هدف اصلی از ایجاد پوشش‌های اکسیدی به روش اکسیداسیون جرقه میکرونی روی سطح تیتانیوم، افزایش مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی این فلز است [9]. تاثیر عوامل زیادی نظیر ترکیب شیمیایی الکترولیت [9, 10, 14]، ترکیب شیمیایی زیرلایه [15]، ولتاژ کاری [11]، زمان اکسیداسیون [16]، نوع جریان مصرفی [16, 17] و غیره بر ترکیب فازی و ریخت‌شناسی سطح و رفتار خوردگی پوشش‌های اکسیدی تهیه شده به این روش مورد بررسی پژوهشگران قرار گرفته است. هدف از این پژوهش مطالعه تاثیر ایجاد پوشش اکسیدی به روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی بر ترمودینامیک و

فلزاتی هستند که از راه ایجاد لایه اکسیدی روی Valve Metals<sup>4</sup> - سطح، واکنش‌های آندی را محدود می‌کنند.

<sup>1</sup>-Passive Film

<sup>2</sup>-Plasma Electrolytic Oxidation

<sup>3</sup>-Micro Arc Oxidation

سیلندری شکل از جنس فولاد ضد زنگ 316 بود که الکترولیت در درون آن ریخته می‌شد و آند در مرکز این سیلندر قرار داده می‌شد. انتخاب کاتد سیلندری شکل با هدف ایجاد یک میدان الکتریکی یکنواخت صورت گرفت. این مجموعه به وسیله اتصالات الکتریکی به منبع جریان متصل می‌شدند جرقه‌های ایجاد شده در فرآیند پلاسمای الکترولیتی، دمای الکترولیت را افزایش می‌دهد به همین منظور برای کنترل دمای الکترولیت طی فرآیند پلاسمای الکترولیتی، این مجموعه در داخل یک ظرف آب قرار داده می‌شد. برای ایجاد اختلاف پتانسیل بین آند و کاتد از منبع تغذیه ای پتانسیواستات ایرانی ساخت جهاد دانشگاهی دانشگاه علم و صنعت ایران استفاده شد. با ایجاد اختلاف پتانسیل (DC) 300 ولت بین آند و کاتد به مدت 10 دقیقه لایه اکسیدی روی سطح تیتانیم در اثر واکنش‌های الکتروشیمیایی و هم‌چنین، پلاسمایی ایجاد شد. در این پژوهش به ترتیب از کدهای T30 و CP-Ti برای نمونه پوشش داده شده و زیرلایه تیتانیم خالص تجاری استفاده شد. جهت مشاهده و بررسی ریخت شناسی سطحی پوشش از میکروسکپ الکترونی روبشی (TESCAN, Vega II) استفاده شد. با توجه به ماهیت این پوشش، از پوشش طلا جهت رسانا نمودن سطح استفاده گردید. بمنظور مطالعه ترکیب فازی پوشش‌های تهیه شده، از پراش سنجی پرتوی X در زوایای 20 تا 60 درجه استفاده شد. این آنالیز به وسیله دستگاه Philips مدل PW3710 انجام شد. منبع تابش دستگاه، پرتوی  $K_{\alpha}$  مس را با طول موج 1/546 آنگستروم، تأمین می‌کرد. ولتاژ کاری و جریان مورد استفاده به ترتیب برابر 40 کیلوولت و 20 میلی آمپر و فیلتر مورد استفاده از جنس گرافیت بود. با توجه به ضخامت کم لایه‌های سنتز شده، آنالیز پراش سنجی پرتوی X با سرعت روبش کم انجام شد. این امر به افزایش شدت پیک‌ها و کاهش شدت نویزها کمک می‌کند.

سینتیک خوردگی و هم‌چنین، مقاومت در برابر حفره دار شدن تیتانیم در الکترولیت هوازادایی شده حاوی اسید سولفوریک و کلرید سدیم است.

## مواد و روش پژوهش

زیرلایه های مورد استفاده در این پژوهش، ورق های تیتانیم خالص تجاری گرید 2 ساخت کشور اکراین بودند که آنالیز ترکیب شیمیایی آن‌ها در جدول 1 گزارش شده است. نمونه‌هایی با ابعاد  $30 \times 15 \times 0.7 \text{ mm}^3$  از این ورق تهیه شدند. سطح نمونه های بریده شده طی چهار مرحله صیقل دادن سطح، قلیاشویی، اسیدشویی و چربی گیری نهایی برای مراحل بعدی پوشش دهی آماده شدند. در مرحله نخست، با استفاده از سنباده های 600 تا 1200 خط و خش‌های موجود روی سطح زیرلایه از بین رفت و سطحی یکنواخت و صیقلی بدست آمد. حذف آلاینده‌های آلی مانند چربی‌ها در این مرحله با استفاده از محلول 60% وزنی هیدروکسید سدیم در دمای 50 درجه سانتی گراد صورت گرفت. در این مرحله زیرلایه‌ها درون حمامی از محلول بالا که بر روی همزن مغناطیسی قرار دارد، به مدت 30 دقیقه غوطه‌ور شدند. پس از مرحله قلیاشویی، زیرلایه‌ها به مدت 30 ثانیه در محلول 5 درصد اسید فلئوئوریدریک تحت عملیات حکاکی قرار گرفتند. در مرحله پایانی سطح زیرلایه‌ها به مدت 15 دقیقه در اتانول و با استفاده از دستگاه آلتراسونیک تمیزکاری شدند. لازم به ذکر است که در بین مراحل فوق، زیرلایه‌ها با استفاده از آب مقطر شستشو می‌شدند.

پیل‌های الکتروشیمیایی از چهار جزء اصلی آند، کاتد، الکترولیت و اتصالات الکتریکی تشکیل شده‌اند. در این پژوهش آند یا قطب مثبت، زیرلایه‌های تیتانیمی هستند که در اثر اعمال ولتاژ الکترون‌های خود را از دست داده و با اکسیژن ترکیب می‌شوند. در این پژوهش از الکترولیت فسفاتی حاوی 10 گرم بر لیتر فسفات سدیم استفاده شده است. کاتد بکار رفته در این پیل الکتروشیمیایی، ظرفی

جدول ۱- ترکیب شیمیایی زیرلایه تیتانیمی مورد استفاده در این پژوهش

عنصر	تیتانیم	آلومینیم	وانادیم	کرم	مس	آهن	منگنز	سایر عناصر
درصد وزنی	99/42	0/25	≤0/05	≤0/01	≤0/02	0/04	0/10	باقیمانده

شد.

## نتایج و بحث

### بررسی ترکیب فازی

شکل 1 الگوی پراش پرتوی ایکس زیرلایه و نمونه T30 را نمایش می‌دهد. به دلیل عمق نفوذ زیاد پرتوی ایکس و حضور میکرو حفرات سطحی، پیک‌های مربوط به زیرلایه در الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های پوشش داده شده نیز مشاهده می‌شوند [9]. حضور فاز آاناتاز در ترکیب فازی نمونه T30، نشان‌دهنده اکسیداسیون سطح این نمونه است. چنانچه الگوی پراش پرتوی ایکس نمایش می‌دهد، هیچ پیک مشخصی از فاز روتایل در زوایای 27/477، 36/076 و 41/226 مشاهده نمی‌شود. گفتنی است که فازهای آاناتاز و روتایل به ترتیب محصول اکسیداسیون الکتروشیمیایی و اکسیداسیون حرارتی هستند. بنابراین با عنایت به عدم مشاهده پیک‌های فاز روتایل در الگوی پراش پرتوی ایکس این نمونه، می‌توان نتیجه گیری کرد که مکانیزم غالب در تشکیل لایه اکسیدی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی بوده است [1، 8 و 17]. اگرچه ممکن است مقداری از فاز آاناتاز در اثر حرارت ایجاد شده ناشی از تخلیه‌های الکتریکی به فاز روتایل تبدیل شده باشند، ولی مقدار فاز روتایل در این نمونه کمتر از گستره شناخت روش پراش سنجی پرتوی ایکس بوده و لذا هیچ پیکی از این فاز مشاهده نمی‌شود.

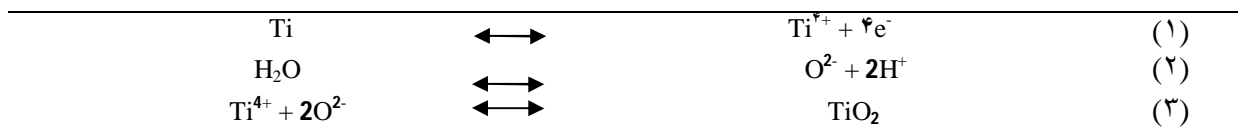
### ریخت شناسی سطحی

شکل 2 ریخت شناسی سطحی نمونه T30 که در الکترولیت فسفاتی و تحت ولتاژ 300 ولت پوشش داده شده‌است را نمایش می‌دهد. مهم‌ترین ویژگی ریخت شناسی سطحی نمونه پوشش داده شده، میکرو حفراتی با قطر کم‌تر از 1 میکرومتر است که به گونه یکنواختی روی سطح توزیع شده‌اند. لازم به یاد آوری است که این حفرات اثرات باقی مانده از جرقه‌های موضعی هستند که طی فرآیند اکسیداسیون جرقه میکرونی روی سطح به وجود می‌آیند. مکانیزم رشد پوشش با این روش از مراحل متعددی تشکیل شده است. در ابتدا با برقراری جریان الکتریکی در پیل الکتروشیمیایی، اکسید تیتانیوم از راه واکنش‌های الکتروشیمیایی زیر تشکیل می‌شود:

رفتار خوردگی زیرلایه تیتانیومی و نمونه پوشش داده شده با استفاده از آزمایش‌های پتانسیل مدار باز<sup>1</sup>، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکلی<sup>2</sup> در محلول آبی حاوی 40 گرم بر لیتر  $H_2SO_4$  و 40 گرم بر لیتر NaCl مورد ارزیابی قرار گرفت. پیش از هر آزمایش، گاز آرگون با خلوص بالا به مدت 30 دقیقه داخل الکترولیت دمیده شد؛ بمنظور کسب اطمینان از انجام آزمایش در شرایط هوا زدایی، دما در طی مدت زمان آزمایش نیز به گونه پیوسته ادامه داشت. جهت ثابت نگه داشتن دمای الکترولیت در دمای  $55 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد از حمام آب داغ استفاده شد. برای انجام آزمایش‌های خوردگی، از یک پیل الکتروشیمیایی سه الکترودی استفاده شد. ظرفیت سلول شیشه‌ای مورد استفاده برابر 1200 میلی لیتر بود و برای انجام هر آزمایش از 1000 میلی لیتر محلول استفاده شد. نمونه‌ها به عنوان الکتروکد کاری در پیل الکتروشیمیایی قرار گرفتند؛ از الکتروکد گرافیتی به عنوان الکتروکد کمی و الکتروکد  $Ag/AgCl$  ( $[KCl] = 4 M$ ) به عنوان الکتروکد مرجع مورد استفاده شد. گفتنی است مساحت نمونه‌ها برابر 1 سانتی متر مربع بوده و کلیه پتانسیل‌ها در این پژوهش، نسبت به الکتروکد مرجع گزارش شده‌اند. تمامی اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه Applied Research Versastat4 Princeton ولتاژ ثابت/ جریان ثابت انجام شد. پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول خورنده، تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه‌ها به مدت یک ساعت ثبت شد. آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکلی با پلاریزه کردن نمونه از -1 تا 9/9 ولت نسبت به الکتروکد مرجع  $Ag/AgCl$  انجام شد. گفتنی است که نمونه‌ها با نرخ 10 میلی ولت بر ثانیه پلاریزه شدند. دستگاه بکار رفته به گونه ای تنظیم شده بود که روبش معکوس (یا پلاریزاسیون معکوس) نمونه‌ها با فرآهم شدن یکی از شروط رسیدن به پتانسیل 10 ولت و یا دانسیته جریان 100 میلی‌آمپر آغاز شود. در مورد زیرلایه تیتانیومی، روبش معکوس با رسیدن دانسیته جریان به 100 میلی‌آمپر آغاز شد در حالی که برای نمونه T30 روبش معکوس در اثر رسیدن پتانسیل به 10 ولت آغاز

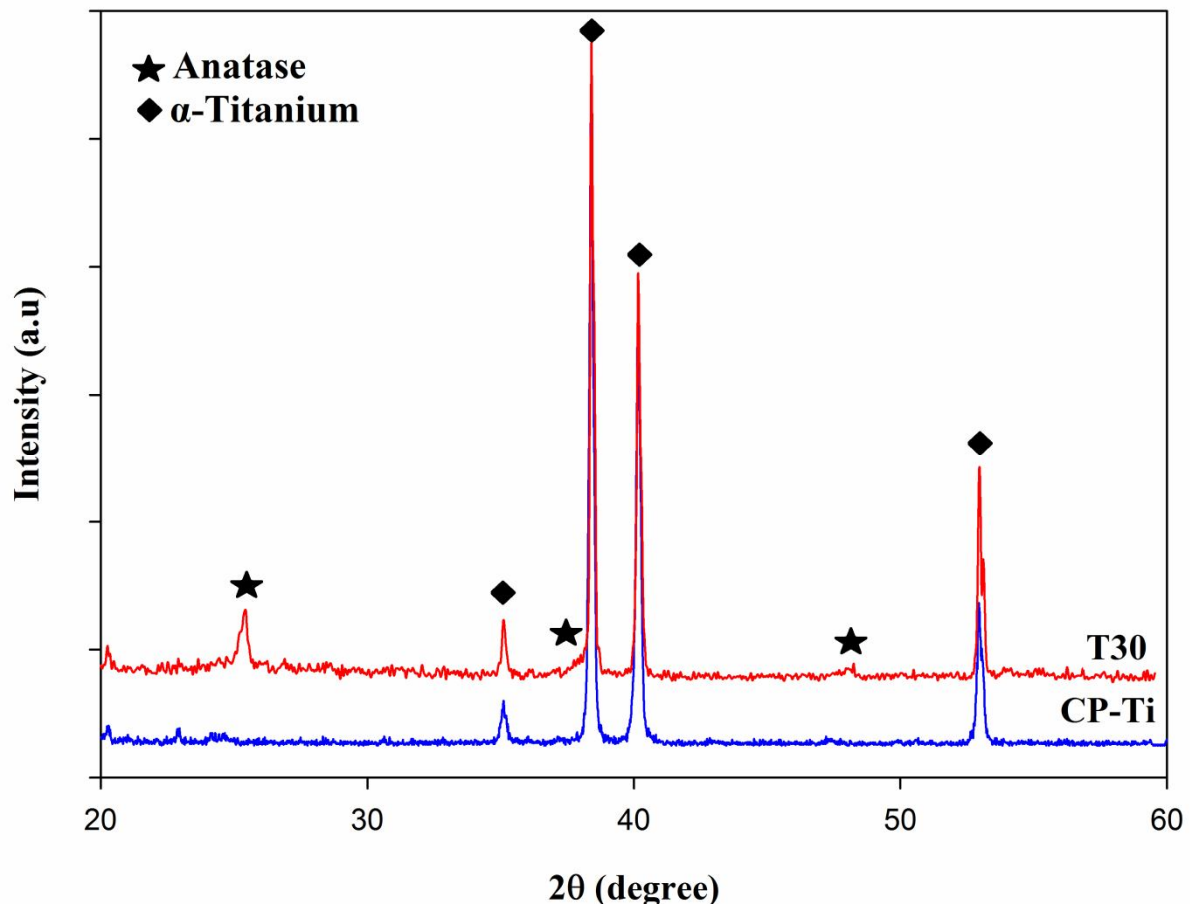
1-Open Circuit Potential(OCP)

2-Cyclic Potentiodynamic polarization (CPP)

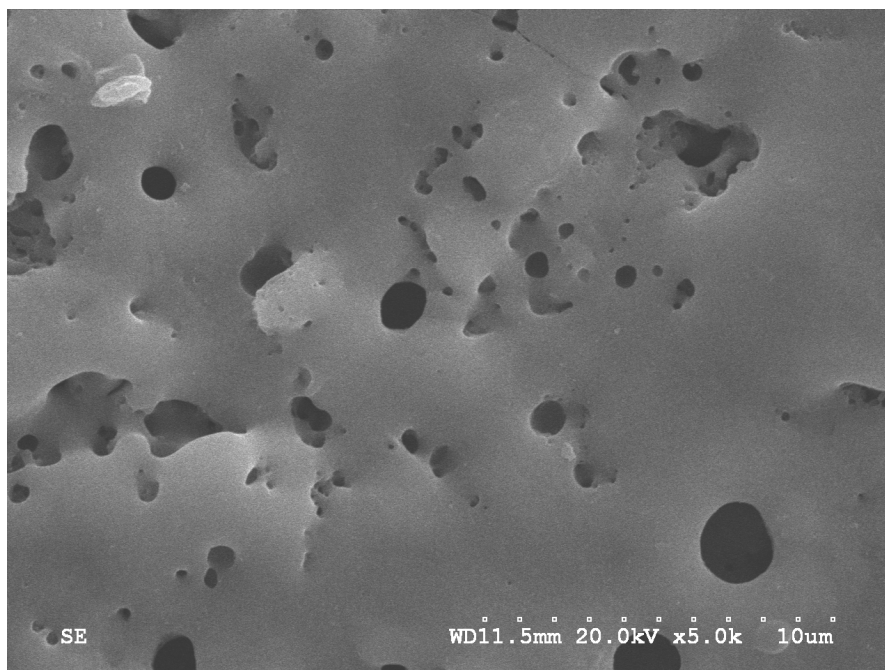


شکست لایه گازی و اکسیدی تشکیل شده روی سطح است. به بیان دیگر، در اثر اعمال اختلاف پتانسیل‌های بالاتر از ولتاژ شکست لایه گازی و لایه اکسیدی ایجاد شده روی سطح، در نواحی که مقاومت الکتریکی ضعیف‌تر باشد، تخلیه الکتریکی صورت می‌گیرد [8, 16]. شعاعی راد [18, 19] و کروموتو [11] به ترتیب در مورد آلومینیم و تیتانیم نشان دادند که اگر ولتاژ کاری از ولتاژ شکست لایه عایق سطح کم‌تر باشد، هیچ میکرو حفره‌ای روی سطح مشاهده نمی‌شود. به بیان دیگر، این میکرو حفرات مشخصه روش اکسیداسیون جرقه میکرونی هستند.

همزمان با تشکیل دی اکسید تیتانیم، مقادیر زیادی از حباب‌های گاز اکسیژن روی سطح آند تشکیل می‌شوند که با افزایش ولتاژ اعمالی تشکیل یک لایه پیوسته گازی را می‌دهند. با افزایش ولتاژ اعمالی به پیل الکتروشیمیایی، مقاومت الکتریکی لایه گازی و لایه اکسیدی افزایش پیدا می‌کند. در نواحی از پوشش که مقاومت الکتریکی لایه گازی و لایه اکسیدی ایجاد شده روی سطح ضعیف باشد، تخلیه‌های الکتریکی آغاز می‌شوند. گفتنی است که برای ایجاد جرقه و تشکیل میکرو حفرات روی سطح به یک ولتاژ بحرانی نیاز است، که این ولتاژ بحرانی برابر ولتاژ



شکل ۱- الگوی پراش پرتوی X تیتانیم خالص تجاری (CP-Ti) و نمونه T30.



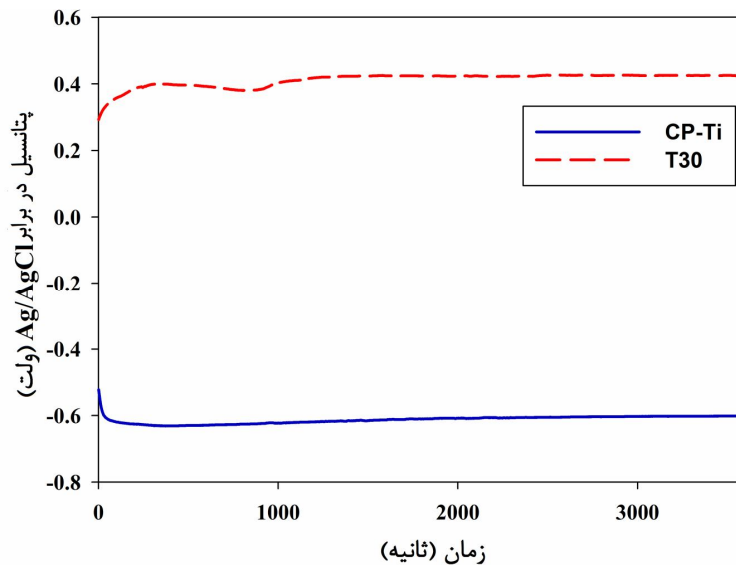
شکل 2- ریخت شناسی سطحی نمونه پوشش داده شده در اختلاف پتانسیل 300 ولت و در الکترولیت فسفاتی (T30).

تیتانیوم خالص تجاری و نمونه T30 در شکل 4 نمایش داده شده‌اند. بر اساس این شکل، یک ناحیه غیرفعال در T30 مشاهده می‌شود. این لایه در پتانسیل کم‌تر از 4 ولت شکسته می‌شود و دانسیته جریان به گونه ناگهانی افزایش پیدا می‌کند؛ به این منطقه در اصطلاح ترانس پسیو گفته می‌شود. گفتنی است خوردگی در این منطقه عموماً خوردگی حفره‌ای است [8]. در اثر روبش معکوس از پتانسیل 8 ولت، یک حلقه پسماند مثبت مشاهده می‌شود. این حلقه پسماند مثبت، بیانگر عدم ترمیم حفرات بوجود آمده طی روبش رو به جلو است. بنابراین، تیتانیوم در شرایط آزمایش مستعد خوردگی حفره‌ای است. چنانچه مشاهده می‌شود، منحنی پلاریزاسیون نمونه پوشش داده شده به روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی، به سمت پتانسیل‌های بالاتر (مثبت تر) و دانسیته جریان‌های کم‌تر (هم دانسیته جریان خوردگی و هم دانسیته جریان غیر فعال) تغییر مکان داده است. کاهش دانسیته جریان بیانگر کاهش نرخ واکنش‌های الکتروشیمیایی یا به بیان دیگر، مهار شدن واکنش‌های خوردگی است. از طرف دیگر مثبت تر شدن پتانسیل بیانگر کاهش تمایل ترمودینامیکی به انجام واکنش‌های خوردگی است. این نتیجه، در توافقی با نتایج بدست آمده از آزمایش پتانسیل مدار باز است.

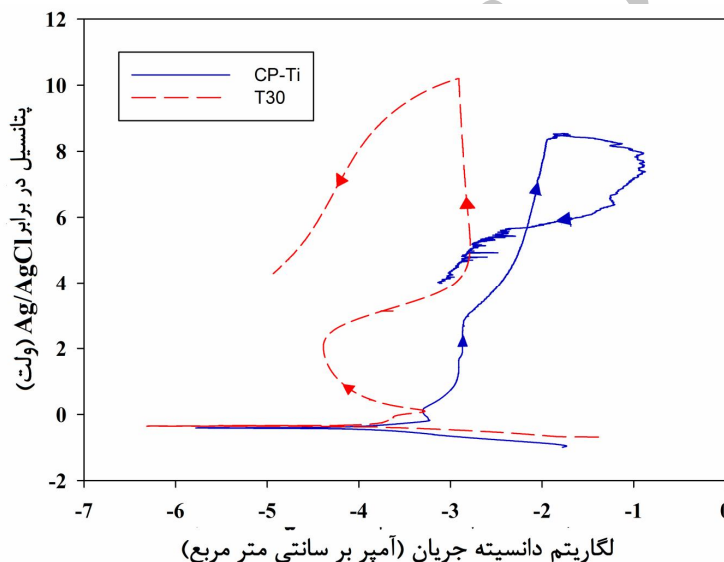
### بررسی رفتار خوردگی

شکل 3 تغییرات پتانسیل مدار باز زیرلایه و نمونه T30 را طی یک ساعت غوطه‌وری در محیط خورنده (الکترولیت هوا زدایی شده حاوی 40 گرم بر لیتر  $H_2SO_4$  و 40 گرم بر لیتر NaCl) نمایش می‌دهد. همان گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، مقدار پتانسیل مدار باز زیرلایه در لحظات اولیه غوطه‌وری به سرعت کاهش می‌یابد. این امر بیانگر ناپایداری لایه اکسید تیتانیوم طبیعی تشکیل شده روی سطح در شرایط آزمایش است. پس از گذشت یک ساعت، مقدار پتانسیل مدار باز تیتانیوم به یک مقدار شبه پایدار می‌رسد که بیانگر حل شدن فعال تیتانیوم در محیط خورنده است [20]. چنانچه در شکل 3 مشاهده می‌شود، مقدار پتانسیل مدار باز نمونه T30 نسبت به زیرلایه افزایش قابل توجهی داشته است و پس از یک ساعت این مقدار برابر  $+0/4$  شده است. این امر بیانگر افزایش پایداری ترمودینامیکی در اثر ایجاد لایه اکسیدی حاوی فاز آناز است. گزارش‌های متعددی نشان داده‌اند که ایجاد پوشش اکسیدی تیتانیا منجر به افزایش پتانسیل مدار باز شده است [15, 21, 22].

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکلی



شکل ۳- تغییرات پتانسیل مدار باز زیر لایه و نمونه T30 در الکترولیت هوا زدایی شده ۴۰ گرم بر لیتر  $H_2SO_4$  و ۴۰ گرم بر لیتر کلرید سدیم در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد.



شکل ۴- منحنی پلاریزاسیون سیکلی زیر لایه تیتانیومی و نمونه T30 در الکترولیت هوا زدایی شده ۴۰ گرم بر لیتر  $H_2SO_4$  و ۴۰ گرم بر لیتر کلرید سدیم در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد.

در نتیجه، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که ایجاد پوشش روی نمونه T30 منجر به افزایش مقاومت در برابر خوردگی موضعی در شرایط آزمایش می‌شود.

بمنظور محاسبه کمی نرخ خوردگی در نمونه تیتانیوم خالص تجاری و نمونه پوشش داده شده، مقادیر پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی با استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک سیکلی بدست آمد و در جدول ۲ گزارش شده است.

در منحنی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک سیکلی نمونه T30، یک لایه غیرفعال روی سطح در گستره پتانسیل 0/01 تا 1/7 ولت تشکیل می‌شود. سپس با افزایش پتانسیل تا 4/3 ولت، دانسیته جریان افزایش می‌یابد و دوباره لایه غیرفعال ضعیف‌تری تشکیل می‌شود که تا پتانسیل 10 ولت پایدار است. با تغییر جهت روبش، یک حلقه پسماند منفی در منحنی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک سیکلی مشاهده می‌شود که بیانگر ترمیم حفرات احتمالی به وجود آمده طی روبش رو به جلو است.

## جدول ۲- نتایج بدست آمده از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکلی

نمونه	پتانسیل خوردگی نسبت به Ag/AgCl (ولت)	دانسیتة جریان خوردگی (آمپر بر سانتی متر مربع)	نرخ خوردگی (میکرو متر بر سال)
تیتانیوم	-0/39	$9/14 \times 10^{-5}$	82
T30	-0/25	$1/13 \times 10^{-5}$	10/1

الکتروشیمیایی سطح است. ایجاد این لایه اکسیدی منجر به کاهش تمایل ترمودینامیکی نسبت به خوردگی می‌شود و بر اساس نتایج بدست آمده مقدار پتانسیل مدار باز تقریباً 1 ولت افزایش می‌یابد.

نتایج بدست آمده از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکلی نشان می‌دهند که بر خلاف زیرلایه نمونه پوشش داده شده نسبت به حفره دار شدن در شرایط آزمون مقاوم است. در اثر ایجاد لایه اکسیدی روی سطح تیتانیوم، مقاومت به خوردگی این فلز در محیط اسید سولفوریک و کلرید سدیم افزایش پیدا می‌کند. نرخ خوردگی از 82 میکرومتر در سال به 10/1 میکرومتر در سال کاهش می‌یابد.

با توجه به این که آزمون‌های خوردگی این پژوهش در محیط بسیار خورنده و هوازایی شده صورت گرفته است، می‌توان نتیجه گیری کرد که ایجاد پوشش اکسیدی به روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی منجر به افزایش مقاومت تیتانیوم در برابر خوردگی و هم‌چنین، حفره دار شدن در محیط‌های متداول (که عموماً محیط‌های خورنده ضعیف‌تری هستند) می‌شود.

## References

- 1- D. S. R. Krishna, Y. L. Brama, and Y. Sun, "Thick Rutile Layer on Titanium for Tribological Applications, Tribology International," Vol. 40, pp. 329-334.2006.
- 2- I. Gurrappa, "Characterization of Titanium alloy Ti-6Al-4V for Chemical, Marine and Industrial Applications", Materials Characterization, vol. 51, pp. 131-139, 2003.
- 3- س. غ. رضوی، م. سبکتکین ریزی و م. طاهری، " بررسی خواص مکانیکی و فیزیکی جوشکاری لیزر و قوس

چنانچه خوردگی به گونه یکنواخت رخ دهد (مانند نمونه T30) نرخ خوردگی را می‌توان با استفاده از رابطه (5) محاسبه کرد. در این رابطه M وزن اتمی تیتانیوم (48g/mol)،  $\rho$  دانسیته به حسب گرم بر سانتی متر مکعب ( $4/37\text{g/cm}^3$ )، n بار معادل (4 برای  $\text{TiO}_2$ ) و F عدد فارادی است.

$$CorrosionRate = 3.156 \times 10^5 \times \frac{Micorr}{nF\rho}$$

(میکرومتر در سال)

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که نرخ خوردگی تیتانیوم بدون پوشش در شرایط آزمایش بیش‌تر از هشت برابر نمونه پوشش داده شده است. کاهش نرخ خوردگی در اثر ایجاد پوشش اکسیدی ناشی از کاهش انتقال بار در فصل مشترک فلز و الکترولیت و هم‌چنین، جلوگیری از نفوذ یون‌های خورنده و جذب آن‌ها به وسیله سطح است [9].

## نتیجه گیری

لایه دی اکسید تیتانیوم در الکترولیت فسفاتی در ولتاژ کاری 300 ولت با موفقیت روی سطح تیتانیوم خالص تجاری سنتز شد. بر اساس نتایج بدست آمده این لایه متخلخل از فاز آناناز تشکیل شده که بیانگر اکسیداسیون

الکتروکیمی تیتانیوم خالص تجاری " مواد نوین، سال 4 شماره 4، ص 71-80، تابستان 1393.

- 4- V. N. Moiseev, "Titanium in Russia", Metal Science and Heat Treatment, vol. 47, pp. 371-376, 2005.
- 5- H. J. Rack and J. I. Qazi, "Titanium Alloys for Biomedical Applications", Materials Science and Engineering: C, vol. 26, pp. 1269-1277, 2006.
- 6- W. Zhang, Z. Zhu, and C. Y. Cheng, "A literature Review of Titanium Metallurgical Processes," Hydrometallurgy, vol. 108, pp. 177-188, 2011.



- 7- C.-J. Li and G.-R. Xu, "Influence of Ammonia on the Morphologies and Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Micro/Nanospheres," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 4951-4955, 2011.
- 8- H. Niazi, F. Golestani-Fard, W. Wang, M. Shahmiri, H. R. Zargar, A. Alfantazi, and R. Bayati, "Structure-Property Correlation in EEMAO Fabricated TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Coatings", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, pp. 5538-5547, 2014.
- 9- M. Shokouhfar, C. Dehghanian, and 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, pp. 2617-2624, 2011.
- 10- M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, and A. Baradaran, "Preparation of Ceramic Coating on Ti Substrate by Plasma Electrolytic Oxidation in Different Electrolytes and Evaluation of its Corrosion Resistance: Part II", *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 2416-2423, 2012.
- 11- N. K. Kuromoto, R. A. Simão, and G. A. Soares, "Titanium Oxide Films Produced on Commercially Pure Titanium by Anodic Oxidation with Different Voltages", *Materials Characterization*, vol. 58, pp. 114-121, 2007.
- 12- E. Matykina, R. Arrabal, F. Monfort, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Incorporation of zirconia into Coatings Formed by DC Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium in Nanoparticle Suspensions", *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 2830-2839, 2008.
- 13- A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. J. Dowey, "Plasma Electrolysis for Surface Engineering", *Surface and Coatings Technology*, vol. 122, pp. 73-93, 1999.
- 14- A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, and A. Matthews, "Characterisation of oxide films Produced by Plasma Electrolytic Oxidation of a Ti-6Al-4V Alloy", *Surface and Coatings Technology*, vol. 130, pp. 195-206, 2000.
- 15- H.-J. Song, M.-K. Kim, G.-C. Jung, M.-S. Vang, and Y.-J. Park, "The Effects of Spark Anodizing Treatment of Pure Titanium Metals and Titanium Alloys on Corrosion Characteristics", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 8738-8745, 2007.
- 16- M. R. Bayati, F. Golestani-Fard, and A. Z. Moshfegh, "How photocatalytic activity of the MAO-Grown TiO<sub>2</sub> Nano/Micro-Porous Films is Influenced by Growth Parameters? ", *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 4253-4259, 2010.
- 17- M. R. Bayati, A. Z. Moshfegh, and F. Golestani-Fard, "Effect of Electrical Parameters on Morphology, Chemical Composition, and Photoactivity of the Nano-Porous Titania Layers Synthesized by Pulse-Microarc Oxidation", *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 2760-2766, 2010.
- 18- V. Shoaie-Rad, M. R. Bayati, F. Golestani-Fard, H. R. Zargar, and J. Javadpour, "Fabrication of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hybrid Nano-Porous Layers Through Micro arc oxidation Process", *Materials Letters*, vol. 65, pp. 1835-1838, 2011.
- 19- V. Shoaie-Rad, M. R. Bayati, H. R. Zargar, J. Javadpour, and F. Golestani-Fard, "In situ growth of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Crystalline Ceramic Coatings Via Micro Arc Oxidation of Aluminum Substrates", *Materials Research Bulletin*, vol. 47, pp. 1494-1499, 2012.
- 20- S. Yu, "Corrosion Resistance of Titanium Alloys", in *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection* vol. vol 13A, ed: ASM International, 2003, pp. 703-711.
- 21- Z. Yao, Y. Jiang, Z. Jiang, F. Wang, and Z. Wu, "Preparation and Structure of Ceramic Coatings Containing Zirconium Oxide on Ti Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 205, pp. 303-307, 2008.
- 22- Z. Yao, Z. Jiang, X. Wu, X. Sun, and Z. Wu, "Effects of Ceramic Coating by Micro-Plasma Oxidation on the Corrosion Resistance of Ti-6Al-4V alloy", *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 2445-2450, 2005.
- 23- N. Vaughan, *NACE corrosion engineer's reference book*, 3<sup>rd</sup> ed., p. 111, Houston, Texas, 2002.