59

فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲ (پیاپی ۲۲ –سال ششم) زمستان ۱۳۹۵ بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص در محیط شبیه ساز بدن

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

مسعود ركنيان'، آرش فتاحالحسيني'*، سيداميد كشتى"

ٔ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان. ً دانشیار، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان. ً دکتری، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

* نویسنده مسئول: a.fattah@basu.ac.ir

تاريخ دريافت: ١٣٩٥/١٠/٠٢ تاريخ پذيرش: ١٣٩۶/٠١/١٤

چکیدہ

پوشش دهی به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روشی نسبتا جدیدی برای افزایش مقاومت به خوردگی فلزاتی مانند تیتانیم، آلومینیم، منیزیم و زیرکونیم میباشد. 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 میشود. به منظور بررسی رفتار خوردگی، نمونهها در محلول رینگر قرار داده شدند و آزمونهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشی ی مورد استفاده قرار گرفتند. ریزساختار، فازهای موجود در پوشش و آنالیز شیمیایی آن به ترتیب با استفاده از تصاوبر 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 الکترولیت پوشش، کاهش حفرات سطحی و رشد پوشش مقاومت به خورد گی پوشش مود

كلمات كليدى: تيتانيم، اكسيداسيون الكتروليتي پلاسمايي، هيدرو كسيد سديم، خوردكي، ريزساختار؛

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

M. Roknian¹, A. Fattah-alhosseini^{2*}, S. O. Gashti³

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 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;

Archive of SID

فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲ (پیاپی ۲۲ ـ سال ششم) زمستان ۱۳۹۵ بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص در محیط شبیه ساز بدن

1_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 مهم تر کاربردهای زیستی میباشد [۸–۵]. روش های متفاوتی برای پوشش دهي ارائه شده كه از جمله مي توان به پاشش پلاسمايي [۹]، اکسیداسیون آندی [۱۰]، سل ژل [۱۱]، رسوب دهی از فاز بخار [۱۲] و ... اشاره نمود. پوشش دهی به روش اکسیداسون الکترولیتی یلاسمایی' روش نسبتا جدیدی بوده که با نامهای دیگری مانند ميكرو قوس الكتريكي و رسوب جرقه آندى نيز شناخته مي شود. این روش به علت داشتن ویژگی هایی مانند سادگی فر آیند، پیوستگی خوب با زیر لایه، ساز گاری با محیط زیست، تشکیل مستقیم فازهای کریستالی و تجهیزات ارزان قیمت یکی از روشهای مورد توجه محققان مي باشد [14، ١٣].

فرآيند اكسيداسيون الكتروليتي پلاسمايي مانند آندايزينگ معمولي شروع می شود و در انتها با جرقه زنی به پایان میرسد. این روش در مقایسه با آندایزینگ دارای ضخامت پوشش هایی بین ۱۰ تا ۱۰۰ میکرون میباشد. یوشش حاصل دارای ساختار دولایهای بوده که لايه خارجي كاربرد زيستي و لايه داخلي جهت افزايش مقاومت به خوردگی کاربرد دارد [10]. در این روش مانند رسوب دهی شیمیایی و آندایزینگ از اعمال یتانسیل بین دو الکترود استفاده می شود. این فر آيند به وسيله يلاريز اسيون آندي فلزات و آلياژها در داخل يک محلول آبي انجام مي شود و زماني كه ولتاژ الكتروليت از ميزان ولتاژ شکست فراتر رود، یک سری جرقه بر روی سطح زیرلایه به وجود می آید و منجر به یونیزه شدن و پدیده تخلیه میکرو قوس می شود. در نهایت پوشش سرامیکی ایجاد شده ترکیبی از اکسید فلز زیرلایه و اکسید عناصر موجود در الکترولیت میباشد. از جمله ویژگیهای ديگر اين روش که آن را نسبت به ساير روش ها متمايز مي کند مي-توان 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 می توان به غلظت و تركيب شيميايي الكتروليت، ولتاژ اعمالي، فركانس، سيكل کاری و نوع جریان اعمالی اشاره کرد [۲۰–۱۷]. ترکیب شیمیایی الکترولیت یکی از مهمترین عوامل تاثیر گذار در تشکیل پوشش،

ریزساختار، ضخامت و کیفیت پوشش میباشد [۲۰]. به علاوه اضافه کردن افزودنی های 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 هیدرو کسید سدیم بر ریز ساختار و مقاومت به خوردگی پوشش های 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 نمونه ها به شکل مکعب مستطیل در ابعاد ۲۰×۲۰×۲۰ توسط دستگاه برش سیم بریده شدند. قبل از انجام فرآیند پوششدهی، نمونهها توسط سمبادههایی از جنس کاربید سیلیسیم با شماره های ۶۰ تا ۲۰۰۰ پرداخت شدند و برای تمیز کردن آنها از هرگونه آلودگي سطحي، با آب مقطر به خوبي شست و شو شده و با فشار هوا خشک شدند. مطابق شکل ۱ در این فر آیند جهت يوشش دهي از دستگاه اعمال يتانسيل PM700/7 PRC (IPS) 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 می باشد به ترتیب آند و کاتد فرآیند قرار داده شدند. به منظور پوشش دهی از الکترولیت پایه فسفاتي حاوى نمك فسفات سديم (Na3PO4.12H2O) استفاده شد و جهت بررسي اثر افزودني، از نمک هيدرو کسيد سديم (NaOH) استفاده شد. جزييات مربوط به تركيب شيميايي الكتروليتهاي مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است. زمان، چگالی و نوع جریان پوشش دهی برای تمامی نمونه ها به تر تیب ۷ دقیقه، A/dm² و DC خطی در نظر گرفته شد.



شکل ۱_ شماتیک فر آیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی.

¹⁻ Plasma Electrolyte Oxidation

²⁻ Micro Arc Oxidation

فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲ (پیاپی ۲۲ ـ سال ششم) زمستان ۱۳۹۵ بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص در محیط شبیه ساز بدن

> جهت بررسی و مقایسه رفتار خوردگی نمونه های پوشش داده شده با زیرلایه، آزمونهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول رینگر با ترکیب (۰/۸۶ گرم کلرید سدیم ۰/۰۳۰۰ گرم کلرید پتاسیم و۰/۰۳۳ گرم کلرید کلسیم دی هیدرات) مورد استفاده قرار گرفتند. این آزمونهای الكتروشيميايي با استفاده از دستگاه يتانسيو استات ميكرو اتولب به روش سه الکترودی که در آن از سیم نقره در محلول اشباع شده کلرید نقره (Ag/AgCl)، میله پلاتینی و نمونههای آزمایش به ترتیب به عنوان الکترودهای مرجع، کمکی و کاری استفاده شد. پیش از انجام آزمایش، نمونههای 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 پلاریز اسیون 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 ۱۰± میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز اعمال شد. برای تحلیل و بررسی نتایج طیف نگاري امپدانس الكتروشيميايي 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 دقیقتر اندازه ضخامت پوشش از نرم افزار Digimizer استفاده شد. اندازه گیری ضخامت از قسمتهای مختلف پوشش انجام شد و میانگین اندازه ضخامت به دست آمد.

جدول ۱_تر کیب شیمیایی الکترولیتهای مور د استفاده در فر آیند پوشش دهی

(g/l) .	نمونه	
NaOH	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	
•	1.	١
٤	۱.	۲

۳_ نتایج و بحث

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

$Ti^{4+} + 20H^- + 2H_20 \rightarrow TiO_2 + 2H_30^+ + 4e^- (1)$

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

$$V_b = a_B + b_B \log(1/k) \tag{(1)}$$

_B و _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 هیدرو کسید سدیم است زودتر به ولتاژ شکست رسیده و در نهایت فرآیند با تشکیل پوشش سرامیکی به پایان می رسد.

به منظور فازیابی پوشش سرامیکی ایجاد شده روی سطح نمونهها 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 میشود، به همین دلیل در ابتدای فرآیند آناتاز تشکیل میشود. 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 پلاسما منجر به انجام این تغییر فاز میشود. شکل ۳ نتایج حاصل از آزمایش پراش پرتو ایکس بر روی نمونههای ۱ و ۲ را نشان میدهد. تعدادی از پیکها مربوط به تیتانیم است که دلیل آن نفوذ پر تو ایکس به داخل پوشش و رسیدن به زیرلایه تیتانیمی می باشد. فاز آناتاز در ابتدای فر آیند به وجود آمده و با سرد شدن اکسيد تيتانيم در اثر تماس با الکتروليت خنک به فاز روتیل تبدیل می شود. بر این اساس همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود تعدادی از پیکها مربوط به آناتاز و تعدادی مربوط به روتيل مي باشند. همچنين وجود هيدرو كسيد سديم باعث رشد پوشش در نمونه ۲ شده و پیکهای بیشتری نسبت به نمونه ۱ ایجاد شده است.

1- Breakdown Voltage

فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲ (پیاپی ۲۲ ـ سال ششم) زمستان ۱۳۹۵ بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص در محیط شبیه ساز بدن

این اتفاق ناشی از افزایش رسانایی و کاهش ولتاژ شکست می باشد. نتایج طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نشان می دهد که پوشش ها اساسا از تیتانیم و فسفر تشکیل شده اند. در جهت بهبود خاصیت زیست فعالی پوشش های ایجاد شده توسط فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی حضور فسفر نقش مهمی را ایفا می کند [۲۷]. حضور فسفر در پوشش به دو عامل رسانایی و ولتاژ فرآیند بستگی دارد [۸۲]. همانطور که در نمودارهای شکل ۴ (ج و د-۱) مشاهده می شود کسر غلظتی تیتانیم در حفرات بیشتر از سطح پوشش است که نشان دهنده خروج تیتانیم در حفرات می باشد. 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 [۲۴]. همان طور که در شکل ۴ (ب) مشاهده می شود حضور نمک هیدرو کسید سدیم باعث اصلاح ساختار، کاهش اندازه تخلخلها، افزایش فشردگی پوشش و در نهایت ایجاد سطحی یکنواخت تر خواهد شد. در واقع



شکل ۳_الگوی پراش اشعه ایکس الف) نمونه ۱ ب) نمونه ۲.

فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲ (پیاپی ۲۲ ـ سال ششم) زمستان ۱۳۹۵ جررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص در محیط شبیه ساز بدن

> فسفر در سطح بیشتر از حفرات بوده است. با اضافه شدن هیدرو کسید 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 می توان مشاهده نمو د که اضافه شدن هیدرو کسید

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 می آید و در نتیجه مواد بیشتری به روی سطح راه پیدا کرده و باعث رشد و ضخیم تر شدن پوشش شده است. میانگین اندازه ضخامت برای نمونه ۱ و ۲ به ترتیب در حدود ۷/۱ و ۱۱/۲ میکرون بدست آمد.



شکل ٤_ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش نمونه ۱ در الکترولیت فسفاتی (الف و ج) و نمونه ۲ در الکترولیت فسفاتی حاوی نمک هیدورکسید سدیم (ب و د) در بز گنماییهای ۵۰۰ و ۱۰۰۰ برابر به همراه نمودارهای طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برجستگیها و حفرات سطح نمونه ۱ (ج ۱و۲) و سطح نمونه ۲ (د ۱و۲). ۶۵

فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲ (پیاپی ۲۲ –سال ششم) زمستان ۱۳۹۵ بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص در محیط شبیه ساز بدن



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

عوامل زیادی وجود دارد که مقاومت به خوردگی پوششهای توليد شده به روش اكسيداسيون الكتروليتي پلاسمايي به آنها بستگي دارد. از میان این موارد می توان به پیش عملیات انجام شده بر روی زيرلايه، دما، ولتاژ اعمالي، چگالي جريان، زمان انجام فرآيند، تركيب شيميايي الكتروليت و همچنين محيط خورنده اشاره نمود [۱۳]. پوشش های به دست آمده در فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی به طور قابل توجهای می توانند باعث بهبود مقاومت به خورگی زیرلایه شوند [۲۶]. شکل ۶ منحنی های نایکویست حاصل از آزمایش طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی را برای نمونههای پوشش دار و زیرلایه تیتانیمی نشان میدهد. این نمودارها پس از یک ساعت غوطهوری نمونهها در محلول رینگر به منظور پایداری آنها و سپس اعمال آزمون طیفسنجی به دست آمده اند. نمودار نايكويست براي زيرلايه تيتانيمي شامل يك نيم حلقه لهيده خازني در تمامی فرکانس های اعمالی است که نشان دهنده تشکیل یک لايه اكسيدي رويين روى سطح فلز ميباشد. اما نمودار نايكويست نمونه های يو شش داده شده در الکتر وليت های فسفاتی بدون افزودنی و حاوي آن شامل دو نيم حلقه لهيده مي باشند. نيم حلقه كوچك تر که در فرکانس های بالا ظاهر می شود مربوط به مقاومت به خوردگی لايه خارجي متخلخل است كه به دليل وجود همين تخلخل و مقاومت كم لايه خارجي، اين نيم حلقه خيلي كوچك خواهد بود. اما نيم حلقه بزرگتر كه مربوط به لايه داخلي فشرده ايجاد شده بین لایه متخلخل و زیرلایه تیتانیمی است و در فرکانس های پایین ظاهر مي شود، نشان از مقاومت به خوردگي خوب اين لايه نسبت به لايه خارجي و همچنين نسبت به لايه رويين تشكيل شده روى سطح فلز دارد. [۳۱–۲۹]. دو لایه ذکر شده، در تصاویر مقطع عرضی پوشش ها در شکل ۵ مشهود هستند. لایه متخلخل دارای مقاومت كمترى نسبت به لايه فشرده داخلي مي باشد كه علت تشكيل آن هم به موجب حضور جرقهها در طي فرآيند پوشش دهي ميباشد.

با اضافه شدن هیدروکسید سدیم به الکترولیت در پوشش نمونه ۲ مشاهده میشود 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 وکاهش تخلخل ها دارد.

در شکل ۷ مدارهای معادل نمونههای پوشش داده شده و بدون پوشش آورده شدهاند. شکل ۷–الف مدار معادل پیشنهادی برای نمونه بدون پوشش است که در آن تنها یک نیم حلقه لهیده خازنی در تمامي فركانس ها در مواجهه با محلول رينگر مشاهده شد. در اين مدار R_s مقاومت جبران ناپذیر محلول، R_{corr} مقاومت به خوردگی یا مقاومت پلاریزاسیون لایه رویین و Q_{corr} عنصر فاز ثابت مرتبط به رفتار خازنی است. از سوی دیگر در شکل ۷–ب مدار معادل پیشنهادی مربوط به نمونههای پوشش داده شده مشاهده میشود که به دلیل بروز دو نیم حلقه لهیده در منحنی نایکویست آنها، دارای دو عنصر فاز ثابت خازنی در مدار پیشنهادی میباشند. در این مدار R_{coat} مقاومت جبران ناپذیر محلول، R_{coat} و مقاومت لايه متخلخل خارجي و عنصر فاز ثابت خازني مربوط به آن و R_{corr} و Q_{corr} مقاومت لايه فشرده داخلي و عنصر فاز ثابت خازني این لایه هستند. با توجه به شکلهای ۶ و ۷ انطباق مناسبی بین منحنیهای نایکوئست و مدار معادلهای پیشنهادی مشاهده می شود. در جدول ۲ مقادیر R_{corr} استخراج شده از انطباق مدار معادل پیشنهادی با منحنی های نایکویست در شکل ۶ مربوط به هر سه نمونه ارائه شدهاند. همانطور که مشاهده می شود با اعمال يوشش روى زير لايه تيتانيمي، مقاومت به خوردگي نسبت به نمونه بدون پوشش بیش از ۸ برابر افزایش یافته است که این روند با افزودن هيدرو كسيد سديم به الكتروليت باز هم روند صعودي دارد و نمونه ۲ بیشترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان میدهد. مقاومت به خوردگی نمونه ۲ نسبت به زیرلایه حدود ۱۵ برابر و نسبت به نمونه ۱ حدود ۱/۸ برابر افزایش نشان می دهد.

99

فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲ (پیاپی ۲۲ ـ سال ششم) زمستان ۱۳۹۵ بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص در محیط شبیه ساز بدن



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





شکل ۲_مدار معادل پیشنهادی برای الف) نمونه بدون پوشش و ب) نمونههای پوشش داده شده.

فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲ (پیاپی ۲۲ ـ سال ششم) زمستان ۱۳۹۵ بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص در محیط شبیه ساز بدن

میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه ۲ دارای ریزساختار اصلاح یافتهتری نسبت به نمونه ۱ میباشد و به همین دلیل مقاومت به خوردگی بهتری را از خود نشان میدهد. اطلاعات استخراج شده از منحنىهاى پلاريزاسيون شامل چگالى جریان خوردگی (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) در جدول ۲ نشان داده شدهاند. همان طور که مشاهده می شود، یتانسیل خوردگی نمونه بدون یوشش خیلی منفی تر از نمونه های یوشش داده شده است (۴۰۷- میلی ولت)، که این مقدار با اعمال پوشش مثبت تر شده و در نمونه ۲ به ۳- میلی ولت می رسد که ۴۰۴ میلی ولت افزایش نشان میدهد. از سوی دیگر، چگالی جریان خوردگی زیرلایه در اثر فرآیند پوشش دهی در هر دو نمونه شدیدا کاهش مي يابد. چگالي جريان خوردگي نمونه ۱ نسبت به زير لايه حدود ۶۳ درصد کاهش نشان میدهد و چگالی جریان خوردگی نمونه ۲ نسبت به زیرلایه حدود ۸۸ درصد کاهش و نسبت به نمونه ۱ حدود ۶۷ درصد کاهش می یابد. این روند کاملا در تطابق یا افزایش مقاومت به خوردگی نمونهها نیز می باشد که پیش تر توضيح داده شد.

شکا, ۸ منحنی های یلاریزاسیون نمونه های پوشش داده شده و بدون يوشش را در محلول رينگر نشان مي دهد. بهبو د رفتار منحني یلاریزاسیون همراه با انتقال آن به سمت یتانسیل های مثبت تر و چگالي جريانهاي كمتر مي باشد [۳۲]. همواره سينتيك واكنش هاي اکسیداسیون یا احیا توسط قسمتی از فرآیند کنترل می شود که كمترين سرعت را دارد، پوشش ايجاد شده با مختل كردن انتقال الکترون بر روی سطح مانع از انجام واکنش های الکتروشیمیایی شده و به نوعی از تخریب زیرلایه تیتانیمی جلوگیری میکند. با توجه به شکل ۸ مشاهده می شود که با اعمال یوشش و همچنین با افزودن هیدرو کسید سدیم به الکترولیت، منحنی های پلاریزاسیون به سمت پتانسیل های مثبت تر و چگالی جریان های کمتر حرکت نمودهاند. با توجه به نتایج استخراج شده از منحنی های نایکویست، نمونه های ۱ و ۲ نسبت به زیر لایه تیتانیمی مقاومت به خوردگی بهتری را نشان دادند که اثباتي بر تشکيل پوشش هايي مناسب روي زيرلايه می باشد. این امر در منحنی های پلاریز اسیون نیز به وضوح دیده می شود و چگالی جریان خوردگی نمونه یوشش داده شده نسبت به نمونه بدون يوشش شديدا كاهش مي يابد. با توجه به تصاوير



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

فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲ (پیاپی ۲۲ ـ سال ششم) زمستان ۱۳۹۵ ۲۸ بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص در محیط شبیه ساز بدن

•	$R_{\rm corr}$ (M Ω cm ²)	$E_{\rm corr}({ m mV})$	$i_{\rm corr} (10^{-8} {\rm A cm^{-2}})$	نمونه
	•/۵۶	-6.1	26/11	بدون پوشش
-	4/9	-134	९/१९	١
	٨/۴	-٣	٣/١٥	۲

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

٤_ نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی ریزساختار و رفتار خوردگی پوششهای ایجاد شده روی زیر لایه تیتانیمی در محیط شبیه ساز بدن (رینگر) پرداخته شده و همچنین اثر افزودن هیدرو کسید 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 پوششهای ایجاد شده، است. ۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح و مقاطع عرضی نمونهها نشان دادند که حضور هیدروکسید سدیم در الکترولیت فسفاتی سب افزایش جرقهها، کاهش اندازه تخلخل، افزایش یکنواختی، رشد پوشش و افزایش ضخامت آن شده است. ۳) نمودارهای طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از برجستگیها و حفرات موجود در سطح پوشش نشان دادند که حضور هدیروکسید سدیم در الکترولیت فسفاتی سدیم در الکترولیت فسفاتی سبب جذب بیشتر فسفر و تیتانیم در سطح میشود.

۴) با ایجاد پوشش توسط الکترولیت فسفاتی روی زیر لایه تیتانیمی، مقاومت به خوردگی آن ۸ برابر افزایش یافت و از مقدار ۸۵۵ MΩ MΩ ۲۰ به ۴/۶ MΩ cm² رسید. این مقدار با افزودن هیدروکسید سدیم به الکترولیت بازهم افزایش یافته و به ۸/۴ MΩ cm² رسید. ۵) چگالی جریان خوردگی زیر لایه تیتانیمی با اعمال پوشش شدیدا کاهش یافته (حدود ۶۳ درصد) و این کاهش با افزودن هیدروکسید

سدیم بیشتر شده و در نهایت چگالی جریان خوردگی به ۲۰۰۵ A ۰۲^{-۸}× ۳/۱۵ میرسد که نسبت به زیرلایه ۸۸ درصد کاهش نشان میدهد.

تشکر و قدر دانی نویسندگان از دانشگاه بوعلی سینا همدان که امکانات لازم را جهت انجام پروژه فراهم نموده، قدردانی مینمایند.

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 magnesiumalloys 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.

فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲ (پیاپی ۲۲ ـ سال ششم) زمستان ۱۳۹۵ ۹ بررسی رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه تیتانیم خالص در محیط شبیه ساز بدن

- [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. Lukaszkowicz, 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 oxidization 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.