

# اعمال پوشش سرامیکی به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرلایه Ti-6Al-4V و بررسی رفتار خوردگی آن در محلول شبیه‌ساز بدن

الهام نیکومنظری، آرش فتاح الحسینی، سید امید گشتی

گروه مهندسی مواد، دانشگاه بوعلی سینا

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۲/۳۱ - پذیرش مقاله: ۹۶/۰۶/۰۶)

## چکیده

در این پژوهش، تأثیر غلظت الکترولیت فسفات سدیم بر ریزساختار، الگوی پراش پرتو ایکس و رفتار خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V پوشش داده شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور این بررسی، الکترولیت‌های قلیایی-فسفاتی با غلظت‌های متفاوت ۸، ۱۲ و ۱۶ گرم بر لیتر مورد استفاده قرار گرفت. ریزساختار و ترکیب شیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی پراش پرتو ایکس مورد آنالیز قرار گرفته است. خواص خوردگی پوشش‌ها در محیط شبیه‌ساز بدن (هنک) توسط آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است. در فرآیند پوشش‌دهی، افزایش غلظت فسفات سدیم منجر به افزایش هدایت الکتریکی حمام‌ها، متوسط اندازه تخلخل‌ها و ضخامت پوشش‌ها شد. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش غلظت فسفات سدیم، فاز شبه‌پایدار آاناتاز به فاز پایدار روتیل تبدیل شد. در نتیجه با افزایش غلظت الکترولیت میزان فاز روتیل موجود در پوشش افزایش و میزان فاز آاناتاز کاهش یافته است. بیش‌ترین پتانسیل خوردگی (۳۹۱ میلی ولت) به همراه کمترین چگالی جریان خوردگی ( $10^{-8} \times 6/18$  آمپر بر سانتی‌متر مربع) در پوشش ایجاد شده در الکترولیت حاوی ۱۲ گرم بر لیتر فسفات سدیم منجر به بیش‌ترین مقاومت به خوردگی (۸/۸ مگا اهم) شد. مقاومت به خوردگی سایر نمونه‌ها ۲ الی ۶ مرتبه کمتر از نمونه حاوی ۱۲ گرم بر لیتر فسفات سدیم است.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، آلیاژ Ti-6Al-4V، رفتار خوردگی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

## Preparation of Ceramic Coating by Plasma Electrolytic Oxidation on Ti-6Al-4V Substrate and Investigation of its Corrosion Behavior in Simulated Body Fluid (Hanks)

Elham Nikoomezari, Arash Fattah-alhosseini, Seyed Omid Gashti

Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University

(Received 21 May 2017, accepted 28 August 2017)

### Abstract

In this study, the influence of the sodium phosphate electrolyte concentration on the coating microstructure, phase composition and corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy coated by plasma electrolytic oxidation (PEO) was investigated. For this purpose, alkaline-phosphate electrolytes with different concentration were applied as follows: 8, 12, 16 g/L. The morphology and phase composition of these coatings were analyzed by a scanning electron microscope (SEM), and X-ray diffraction (XRD) technique. Corrosion properties of the coating were studied under simulated body fluid (Hanks) by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests. Through the PEO process, an increase in the concentration of sodium phosphate led to increment in the electrolyte electrical conductivity, average pore size and thickness of the coatings. As a consequence of increasing the electrical conductivity, the breakdown voltage in V-t curves decreased. The XRD results showed that with increase in the concentration of sodium phosphate, the metastable anatase phase transformed to the stable rutile phase. The results of the electrochemical tests indicated that the corrosion resistance of the coating produced by PEO process, in the electrolyte with 12 g/L sodium phosphate, was significantly better in comparison to the other specimens. The maximum measured corrosion potential of the coating (391 mV) together with the minimum corrosion current density ( $6.18 \times 10^{-8}$  A cm<sup>-2</sup>) in the electrolyte with 12 g/L sodium phosphate leads to the highest corrosion resistance of twofold layer, that is, 8.8 MΩ. Corrosion resistance of other samples is 2 to 6 orders of magnitude smaller than sample with 12 g/L sodium phosphate.

**Keyword:** Plasma electrolytic oxidation, Ti-6Al-4V alloy, Corrosion behavior, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Potentiodynamic polarization, simulated body fluid (Hanks).

**E-mail of Corresponding author:** a.fattah@basu.ac.ir

## مقدمه

در میان آلیاژهای فلزی، آلیاژ  $Ti-6Al-4V$  به علت ویژگی‌های مطلوب نظیر چگالی کم، مدول الاستیک پایین، نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی عالی و زیست سازگاری مناسب کاربرد گسترده‌ای در ساخت ایمپلنت‌های دندانی و ارتوپدی دارد [۱ و ۲].

با وجود این ویژگی‌های منحصر به فرد در اواخر سال ۱۹۸۰ میلادی، این آلیاژ محبوبیت خود را به علت رهایش یون سمی وانادیم در بافت زنده از دست داد [۳]. علاوه بر این محققان نشان دادند که رهایش یون‌های آلومینیم و وانادیم در اثر استفاده طولانی‌مدت از این ایمپلنت‌ها منجر به بیماری‌هایی نظیر نرمی استخوان<sup>۱</sup>، نوروپتی<sup>۲</sup> و آلزایمر می‌شود [۴]. همچنین آلیاژ  $Ti-6Al-4V$  خواص تریبولوژیکی ضعیفی دارد و ضریب اصطکاک بالا و مقاومت به سایش پایین آن منجر به ایجاد ذرات ساییده شده و این موضوع سبب ایجاد واکنش‌های التهابی و همچنین کاهش عمر کاشتنی‌ها می‌شود [۵ و ۴].

برای غلبه بر این مشکلات می‌توان از روش‌های اصلاح و پوشش دهی سطح استفاده نمود. تاکنون روش‌های متفاوتی برای اصلاح و پوشش دهی سطح مورد استفاده قرار گرفته‌اند که می‌توان به پاشش پلاسمایی [۶]، سل ژل [۷]، رسوب دهی از فاز بخار [۸] و ... اشاره کرد. در بین روش‌های اصلاح و پوشش دهی سطح، روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی که با عنوان اکسیداسیون ریز قوس نیز شناخته می‌شود، به علت سهولت و کارایی در ساخت پوشش‌های سرامیکی توجه زیادی را از سوی محققان به خود جلب کرده است. این روش شامل ایجاد یک لایه سطحی ضخیم اکسیدی به وسیله اکسیداسیون زیر لایه و رسوب الکترولیت است [۹ و ۱۰]. این روش پوشش دهی می‌تواند به طور چشمگیری خواص سطحی فلزات مانند

مقاومت به سایش، سختی، مقاومت به شوک‌های حرارتی و استحکام چسبندگی با زیر لایه را افزایش دهد. علاوه بر این به علت انجام این فرآیند در محیط الکترولیتی، این روش برای پوشش دهی قطعاتی با اشکال پیچیده کاربرد دارد [۱۱-۱۳]. عوامل متعددی بر خواص پوشش ایجاد شده به وسیله اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی تأثیرگذارند که به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند، عوامل داخلی شامل زیر لایه و الکترولیت مصرفی و عوامل خارجی شامل دما، زمان، پارامترهای الکتریکی و افزودنی‌ها است [۱۴].

پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی می‌توانند باعث بهبود زیست سازگاری آلیاژهای تیتانیوم شوند و در همین راستا الکترولیت مصرفی نقش مهمی در خواص این پوشش‌ها ایفا می‌کند. به دلیل منبع عنصر فسفر زیست فعال، فسفات غیر آلی به طور گسترده‌ای به عنوان الکترولیت اصلی این فرآیند جهت کاربردهای زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۵]. علاوه بر نوع الکترولیت، غلظت الکترولیت مصرفی نیز نقش به سزایی در خواص پوشش ایفا می‌کند. کاشتنی‌ها به طور کلی در محلول‌های شبیه ساز متفاوتی مورد ارزیابی قرار می‌گیرند که از جمله آن‌ها

می‌توان به محلول‌های نمک بافر فسفاتی، رینگر، هنک، ۰/۹ درصد کلرید سدیم و بزاق مصنوعی دهان اشاره نمود. هر یک از این محلول‌ها به عنوان شبیه‌ساز بخشی از بدن انسان مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پژوهش از محلول هنک جهت ارزیابی رفتار خوردگی آلیاژ مورد نظر استفاده شده است. هدف از انجام این تحقیق، ایجاد پوشش زیست فعال با استفاده از فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر آلیاژ

$Ti-6Al-4V$  و بررسی اثر غلظت فسفات سدیم بر ریزساختار، ترکیب شیمیایی و خواص خوردگی پوشش‌ها در محیط شبیه‌ساز بدن (هنک) و یافتن شرایط بهینه آن است.

<sup>1</sup> Osteomalacia

<sup>2</sup> Neuropathy

### مواد و روش تحقیق

در فرآیند پوشش دهی، از ورق آلیاژ Ti-6Al-4V با ترکیب شیمیایی ارایه شده در جدول ۱، استفاده شده است. جهت انجام فرآیند پوشش دهی، نمونه‌هایی از جنس آلیاژ مذکور توسط دستگاه برش سیم به شکل مکعب مستطیل با ابعاد  $2 \times 15 \times 20$  میلی‌متر بریده شدند. قبل از انجام فرآیند پوشش دهی همه نمونه‌ها با سنباده‌هایی حاوی ذرات SiC به ترتیب با شماره‌های ۶۰، ۲۸۰، ۱۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ سنباده زده شده و سپس با آب مقطر به خوبی شسته و با دمش هوای سرد خشک شدند. در این فرآیند محفظه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن و نمونه Ti-6Al-4V به ترتیب به عنوان قطب منفی (کاتد) و قطب مثبت (آند) قرار داده شدند.

جهت آماده‌سازی حمام‌ها، از غلظت‌های متفاوت فسفات سدیم ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) استفاده شد. هدایت الکتریکی حمام‌ها با استفاده از دستگاه هدایت سنج مدل WTW LF91 و pH آن‌ها با استفاده از دستگاه Metrohm-727 pH Lab اندازه‌گیری شده و مقادیر آن‌ها به همراه غلظت‌های مختلف فسفات سدیم در جدول ۲ ارایه شده است.

منبع تغذیه از نوع مستقیم پالسی مدل PM 700/7 PRC(IPS) جهت فرآیند پوشش دهی استفاده شده است. در این فرآیند از چگالی جریان ثابت ۵ آمپر بر دسی متر مربع، فرکانس ۱۰۰۰ هرتز و چرخه کاری ۵۰٪ استفاده شد.

جهت بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده، آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول شبیه‌ساز بدن (هنک) مورد استفاده قرار گرفتند. ترکیب شیمیایی محلول خوردگی شبیه‌ساز بدن (هنک) در جدول ۳ ارائه شده است.

ابتدا نمونه‌ها برای رسیدن به حالت پایدار تحت شرایط پتانسیل مدار باز به مدت ۲ ساعت در محلول خوردگی

قرار داده شدند. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه طول موج  $\pm 10$  میلی‌ولت انجام شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از ۲۵۰ میلی‌ولت پایین‌تر از پتانسیل مدار باز تا ۲۰۰۰ میلی‌ولت بالای پتانسیل مدار باز و با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه انجام گرفت.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ Ti-6Al-4V مورد استفاده در این

تحقیق.

عناصر	O	H	N	C	Fe	V	Al	Ti
درصد وزنی	۰/۰۶	۰/۰۰۱	۰/۰۰۹	۰/۰۱	۰/۰۵	۴/۱۳	۵/۸	باقی‌مانده

جدول ۲. ترکیب شیمیایی و مقادیر هدایت الکتریکی و pH

الکترولیت‌های مصرفی در فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی.

نمونه	فسفات سدیم (g/L)	هدایت الکتریکی (mS/cm)	pH
A	۸	۷/۱۷	۱۱/۶۷
B	۱۲	۹/۷۸	۱۱/۷۶
C	۱۶	۱۲/۲۴	۱۱/۸۵

جدول ۳. ترکیب شیمیایی محلول خوردگی مورد استفاده در این

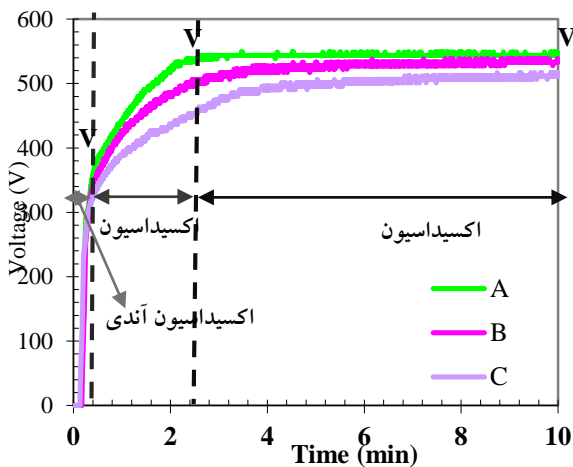
تحقیق.

ترکیب شیمیایی	غلظت (g/L)
NaCl	۸
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	۱
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۰/۴
KCl	۰/۴
$\text{NaHCO}_3$	۰/۳۵
$\text{CaCl}_2$	۰/۱۴
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۰/۰۶
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	۰/۰۶

شرایط یک لایه مانع بدون ایجاد جرقه روی سطح تشکیل می‌شود. تشکیل لایه اکسیدی توسط مهاجرت یون‌های  $O^{2-}$  /  $OH^-$  و یون‌های  $Ti^{4+}$  در فصل مشترک فلز و الکترولیت در یک میدان الکتریکی صورت می‌گیرد. با رشد لایه و افزایش ضخامت آن در حین فرآیند آندی، ولتاژ تا هنگامی که شکست دی‌الکتریک لایه رخ دهد، افزایش می‌یابد. در ادامه شیب نمودار ولتاژ-زمان به‌طور ناگهانی کاهش می‌یابد و جرقه‌های ریز سفیدرنگ زیادی بر روی سطح آشکار می‌گردد. باگذشت زمان و عبور از ولتاژ بحرانی، ولتاژ به مقدار نسبتاً پایدار و ثابتی رسیده و در این شرایط شیب نمودار ولتاژ-زمان صفر ولت بر دقیقه می‌باشد [۱۷ و ۱۸]. طبق مدل ایکونوپیسوف<sup>۳</sup> در مورد شکست لایه اکسیدی مانع، هدایت الکتریکی (K) و ولتاژ شکست از رابطه زیر پیروی می‌کند [۱۹]:

$$V_b = a_B + b_B \log \left( \frac{1}{K} \right) \quad (1)$$

در این معادله  $a_B$  و  $b_B$  مقادیر ثابت مربوط به مربوط به زیرلایه و ترکیب شیمیایی الکترولیت،  $V_b$  ولتاژ شکست و K هدایت الکتریکی است. طبق این معادله ولتاژ شکست و هدایت الکتریکی رابطه عکس دارند. در شکل ۲ نمودار ستونی مربوط به مقادیر ولتاژ شکست و هدایت الکتریکی برای هریک از حمام‌ها آورده شده است.



شکل ۱. نمودار ولتاژ-زمان برای نمونه‌های پوشش داده‌شده.

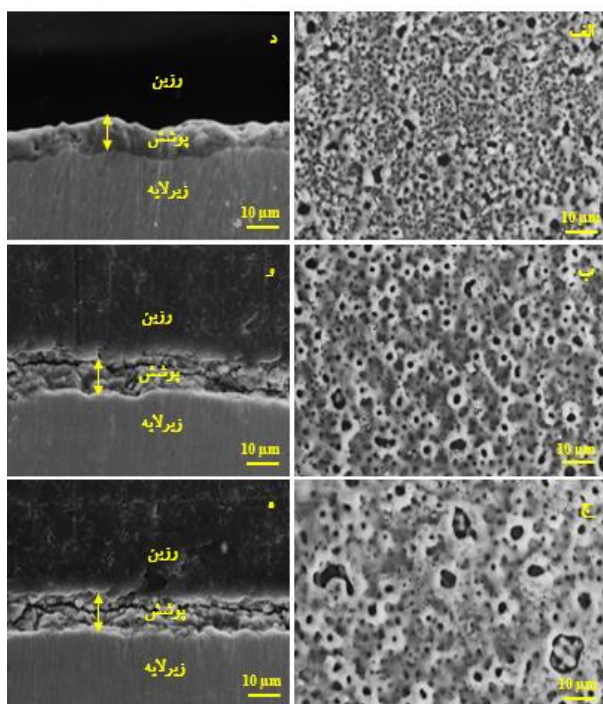
برای بررسی ریزساختار سطح نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (JSM-840A JEOL) استفاده شد. برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌ها از نرم‌افزار Digimizer و برای اندازه‌گیری اندازه و درصد تخلخل‌ها از نرم‌افزار MIP استفاده شد. در این بررسی از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) توسط پراش دهنده Philips PW1730 در زاویه پراش ۲۰ تا ۹۰ درجه جهت تعیین فازهای موجود در نمونه‌ها استفاده شد. جهت تحلیل نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس از نرم‌افزار Xpert HighScore استفاده شد.

## نتایج و بحث

### نمودار ولتاژ-زمان

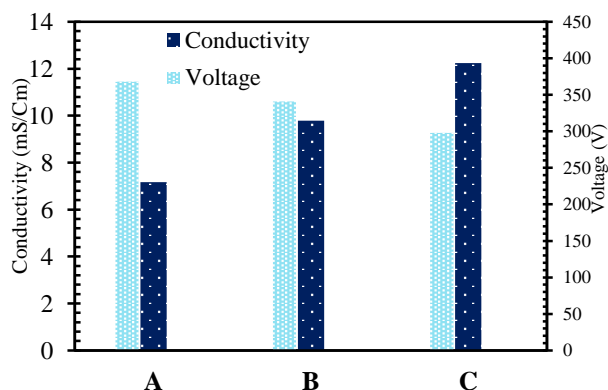
خواص پوشش تشکیل شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی تحت تأثیر مشخصه‌های ولتاژ مانند ولتاژ شکست ( $V_b$ )، ولتاژ بحرانی ( $V_c$ ) و ولتاژ نهایی ( $V_f$ ) قرار دارد. به‌طور مثال ولتاژ شکست بیان‌کننده تمایل فلز برای تشکیل لایه مانع اولیه است، یعنی فلزی با ولتاژ شکست پایین‌تر تمایل به ایجاد سریع‌تر لایه مانع اولیه دارد. به‌طور مشابه ولتاژ بحرانی و ولتاژ نهایی نشان‌دهنده تمایل فلز برای رسیدن به مقاومت پایدار لایه است. به همین دلیل بررسی تغییرات ولتاژ برحسب زمان می‌تواند برای بهتر فهمیدن خواص پوشش ایجادشده بسیار سودمند باشد [۱۶]. در شکل ۱ نمودار ولتاژ-زمان برای پوشش‌های تشکیل شده در غلظت‌های متفاوت فسفات سدیم آورده شده است.

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، نمودار ولتاژ-زمان به سه ناحیه تقسیم می‌شود که شامل ناحیه اکسیداسیون آندی (از ابتدای فرآیند تا ولتاژ شکست)، ناحیه اکسیداسیون ریزجرقه (از ولتاژ شکست تا ولتاژ بحرانی) و ناحیه اکسیداسیون ریزجرقه پایدار (بالتر از ولتاژ بحرانی) است. در ناحیه اکسیداسیون آندی، ولتاژ به‌طور خطی با شیب زیادی افزایش پیدا می‌کند. تحت این



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح و سطح مقطع پوشش‌های حاصل از فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (الف، ب) A (ب، و) B (ج، ه) C.

اندازه تخلخل‌های نمونه B و C به ترتیب در حدود ۲ و ۳/۵ برابر بیش‌تر از اندازه تخلخل‌های مربوط به نمونه A است. این موضوع به علت افزایش هدایت الکتریکی توسط افزایش غلظت فسفات سدیم است که منجر به کاهش تعداد تخلیه و ایجاد تخلیه جرقه شدیدتر و در نهایت منجر به ایجاد تخلخل‌های بزرگ‌تر با تعداد کم-تر بر روی سطح می‌شود [۲۱]. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود نمونه‌های A و B به ترتیب دارای بیش-ترین و کم‌ترین درصد تخلخل هستند. نمونه A اگرچه دارای تخلخل‌های ریزتری نسبت به نمونه B و C است اما به علت تعداد تخلخل‌های بیش‌تری که بر روی سطح دارد، دارای درصد تخلخل بیش‌تری نسبت به سایر نمونه-ها است. نمونه C اگرچه دارای تعداد تخلخل کم‌تری نسبت به نمونه B است اما اندازه تخلخل‌ها آن از نمونه B بیش‌تر است و به همین دلیل نمونه C دارای درصد تخلخل بیش‌تری نسبت به نمونه B است.

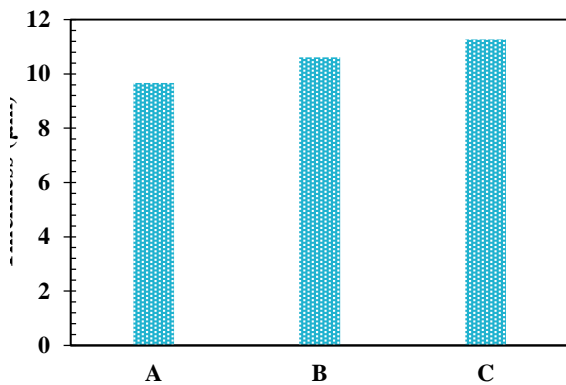


شکل ۴. ارتباط بین مقادیر ولتاژ فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با هدایت الکتریکی حمام‌ها.

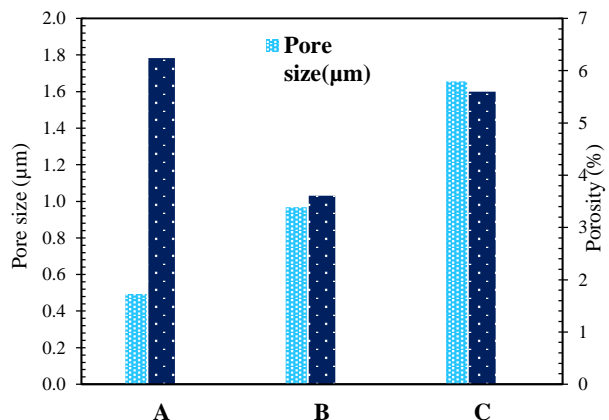
### ریزساختار سطح و سطح مقطع پوشش‌ها

تصاویر میکروسکوپی نمونه‌های پوشش داده‌شده در حمام‌های مختلف در شکل ۳ آورده شده است. شکل ۳ الف-ج ریزساختار سطحی پوشش‌های ایجادشده در حمام‌های مختلف را نشان می‌دهد. تخلخل‌های موجود در لایه خارجی از مشخصه‌های اصلی پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی است. این تخلخل‌ها به‌واسطه اکسید مذاب و حباب‌های گازی که از کانال‌های تخلیه بیرون می‌آید به وجود می‌آید. در فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، فشار و دمای موضعی بالا (در حدود ۲۰۰۰۰ کلوین و ۱۰۰ مگا پاسکال) در کانال‌های تخلیه، منجر به ذوب شدن فلز زیرلایه و ورود یون‌های موجود در الکترولیت به داخل کانال‌ها تحت نیروی میدان الکتریکی، می‌شود. واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی در بین یون‌ها به وقوع می‌پیوندد و محصولات ذوب‌شده آن‌ها از کانال‌ها خارج می‌شوند و بر روی سطح رسوب می‌کنند [۲۰].

شکل ۴ نمودار ستونی مربوط به مقادیر درصد و اندازه تخلخل‌ها در حمام‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت فسفات سدیم از نمونه A تا C، اندازه تخلخل‌ها افزایش می‌یابد.

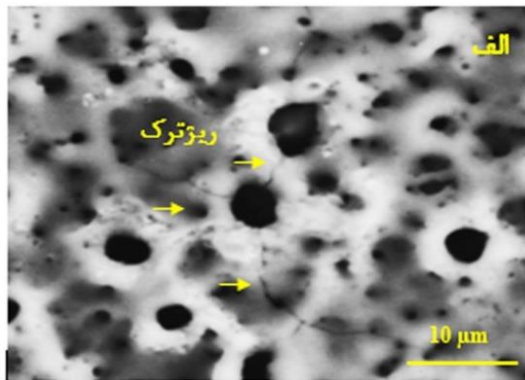


شکل ۵. مقادیر مربوط به ضخامت پوشش‌ها در حمام‌های مختلف.



شکل ۴. نمودار ستونی مربوط به اندازه و درصد تخلخل پوشش‌های

ایجاد شده در حمام‌های مختلف..



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی سطح نمونه B و ایجاد ریزترک‌ها بر روی سطح.

شکل ۳ د-ه سطح مقطع پوشش‌های حاصل از این فرآیند را نشان می‌دهد. در شکل ۵ نیز نمودار ستونی مربوط به مقادیر ضخامت این پوشش‌ها در حمام‌های مختلف ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت فسفات سدیم، ضخامت پوشش‌ها افزایش پیدا کرده است. علت این امر آن است که افزایش هدایت الکتریکی سبب ایجاد جرقه‌هایی با شدت بیشتر شده که سبب رسیدن و رسوب کردن مواد مذاب بیش‌تری روی سطح شده است. یکی دیگر از مشخصه‌های پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی ریزترک‌ها است. شکل ۶ ریزترک‌های موجود در نمونه B را نشان می‌دهد. این ترک‌ها بر روی همه نمونه‌های پوشش داده‌شده مشاهده شد. علت ایجاد این ریزترک‌ها، انجماد سریع اکسید مذاب به واسطه الکترولیت نسبتاً سرد است که باعث ایجاد تنش حرارتی در لایه اکسیدی شده و هنگام آزادسازی این تنش‌ها ریزترک‌ها به وجود می‌آیند [۲۲].

### آنالیز الگوی پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس برای آلیاژ Ti-6Al-4V و نمونه‌های پوشش داده‌شده در غلظت‌های متفاوت فسفات سدیم در شکل ۷ نشان داده شده است. در الگوی پراش پرتو ایکس همه نمونه‌های پوشش داده‌شده، دو فاز آاناتاز و روتیل مشاهده می‌شود. علاوه بر این به دلیل ضخامت کم و ماهیت متخلخل پوشش‌ها، پیک مربوط به زیر لایه نیز مشاهده می‌شود [۲۳]. فاز روتیل با نقطه ذوب ۱۸۶۰ درجه سانتی‌گراد در بسیاری از دماها و فشارها پایدار بوده اما فاز آاناتاز یک‌فاز شبه پایدار است و در صورت وجود حرارت به فاز روتیل و بروکیت تبدیل می‌شود [۲۴]. فاز روتیل و آاناتاز به علت زیست سازگاری و زیست فعال بودن برای ایمپلنت‌های استخوانی در کاربردهای زیست

روتیل افزایش پیدا کرده است. در واقع با افزایش غلظت فسفات و هدایت الکتریکی حمامها، شدت تخلیه جرقهها افزایش پیدا کرده و این سبب ایجاد گرمای بیش تر و تبدیل فاز آناتاز به روتیل می شود.

جدول ۴. مقدار درصد وزنی فازهای آناتاز و روتیل موجود در پوششها.

نمونه	آناتاز (wt.%)	روتیل (wt.%)
A	۶۶/۰۵	۳۳/۷۹
B	۶۵/۵۷	۳۴/۲۸
C	۶۴/۰۷	۳۵/۸۰

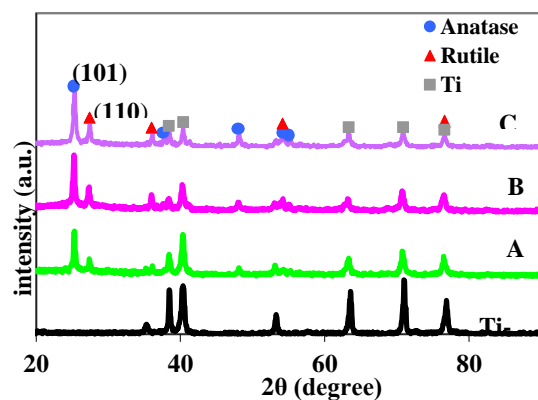
رفتار خوردگی نمونهها

آزمون طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نمودارهای حاصل از آزمونهای طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۸ نشان داده شده است. در این نمودارها، قسمت حقیقی امپدانس برحسب قسمت موهومی آن در هر فرکانس پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در محیط شبیه‌ساز بدن رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمودارهای نایکوئیست مربوط به هر سه نمونه دارای رفتار مشابهی هستند. این نمودار نشان می‌دهد که پوشش‌ها شامل دو نیمه حلقه خازنی هستند. حلقه بزرگ‌تر که در محدوده فرکانس‌های پایین مشاهده می‌شود مربوط به لایه متراکم داخلی و حلقه کوچک‌تر که در فرکانس‌های بالا مشاهده می‌شود مربوط به لایه متخلخل خارجی هست.

برای مدل‌سازی این رفتار الکتروشیمیایی، از مدار معادل شکل ۹ استفاده شد. در این مدار معادل،  $R_s$  مقاومت محلول بین سطح پوشش و الکتروود مرجع،  $R_{inner}$  و  $Q_{inner}$  به ترتیب مربوط به مقاومت به خوردگی و عنصر فازی ثابت لایه فشرده داخلی و  $R_{outer}$  و  $Q_{outer}$  به ترتیب مربوط به مقاومت به خوردگی و عنصر فازی ثابت لایه متخلخل خارجی هستند.

پزشکی کاربرد دارد. فاز آناتاز و روتیل به علت خاصیت زیست فعالی بالا به‌طور شیمیایی به هیدروکسی‌آپاتیت متصل می‌شود. در کاربردهای زیست پزشکی به علت آن‌که انحلال یون‌های فلز تیتانیوم از روتیل به‌اندازه یک مرتبه کمتر از فاز آناتاز است، فاز روتیل نسبت به فاز آناتاز ارجحیت دارد [۲۵].



شکل ۷. الگوی پراش پرتو ایکس برای آلیاژ Ti-6Al-4V و نمونه‌های پوشش داده‌شده در حمام‌های مختلف.

با در نظر گرفتن شدت پیک‌های مربوط به فازهای اکسیدی در الگوی پراش پرتو ایکس می‌توان مقدار درصد وزنی هر یک از فازهای آناتاز و روتیل را به دست آورد. مقدار نسبی فازهای آناتاز ( $X_A$ ) و روتیل ( $X_R$ ) با استفاده از فرمول‌های زیر محاسبه می‌شوند [۲۶]:

$$X_A = \frac{1}{1 + 1.26 \left( \frac{I_R}{I_A} \right)} \quad (2)$$

$$X_R = \frac{1}{1 + 0.8 \left( \frac{I_A}{I_R} \right)} \quad (3)$$

در این معادله‌ها  $I_R$  و  $I_A$  به ترتیب شدت پیک مربوط به فاز آناتاز (۱۰۱) و روتیل (۱۱۰) است. جدول ۴ مقادیر درصد وزنی دو فاز آناتاز و روتیل را که با استفاده از فرمول‌های بالا به دست آمده‌اند را نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت فسفات سدیم، درصد وزنی فاز آناتاز کاهش و درصد وزنی فاز

این تخلخل‌ها می‌تواند به داخل پوشش راه پیدا کند و به لایه متراکم داخلی برسد و از این طریق سبب تخریب پوشش شود، لذا پوششی با تخلخل‌های کم‌تر و ریزتر در مقابل خوردگی مقاومت بهتری نشان می‌دهد. مقادیر المان‌های به‌دست‌آمده از مدار الکتریکی معادل شکل ۹ در جدول ۵ ارائه شده است. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود مقدار مقاومت لایه داخلی ( $R_{inner}$ ) برای همه پوشش‌ها بسیار بزرگ‌تر از مقاومت لایه خارجی ( $R_{outer}$ ) است. این موضوع نشان‌دهنده این است که لایه متراکم داخلی نقش کلیدی در محافظت پوشش‌ها در مقابل خوردگی ایفا می‌کند.

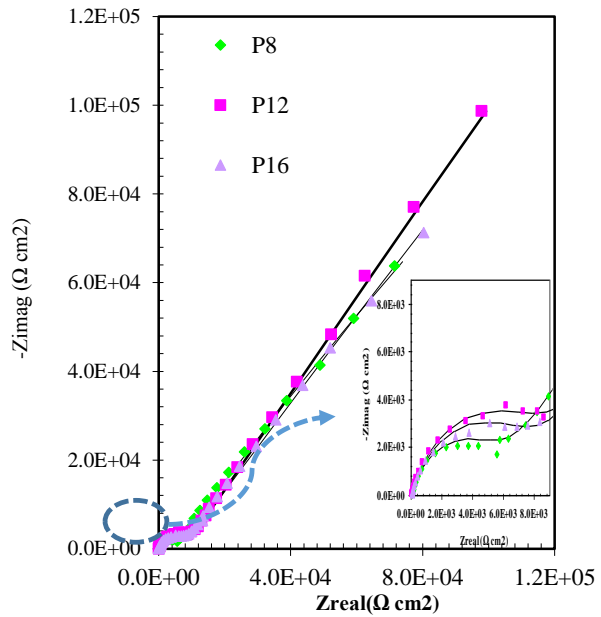
علاوه بر این نتایج نشان می‌دهد که نمونه A کمترین مقاومت به خوردگی و نمونه B بیشترین مقاومت به خوردگی را دارد. دلیل این امر را می‌توان در مشخصه‌های پوشش نظیر درصد تخلخل‌ها و اندازه آن‌ها و ضخامت جستجو کرد. نمونه A نسبت به سایر نمونه‌ها ضخامت کم‌تری دارد و دارای تخلخل‌های بسیار زیاد با اندازه بسیار ریز روی سطح است. نمونه C اگرچه دارای ضخامت بیش‌تری نسبت به سایر نمونه‌هاست اما اندازه تخلخل‌های آن بسیار بزرگ است. این نکات سبب می‌شوند که نمونه‌های A و C مقاومت به خوردگی کم‌تری نسبت به نمونه B داشته باشند.

جدول ۵. پارامترهای امپدانس به‌دست‌آمده از مدار معادل شکل ۶.

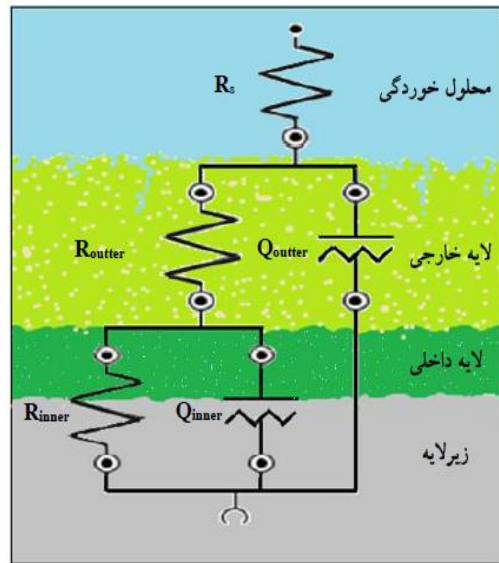
نمونه	$R_{inner}(M\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{outer}(K\Omega \text{ cm}^2)$
A	۱/۲۹	۵/۷۲
B	۸/۸۰	۸/۸۰
C	۴/۶۰	۷/۸۴

#### آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های دارای پوشش در محلول شبیه‌ساز بدن در شکل ۱۰ نشان



شکل ۸. نمودارهای نایکوئیست نمونه‌های مختلف و مدل‌های شبیه‌سازی شده آن‌ها.



شکل ۹. مدار الکتریکی معادل پیشنهادی برای مدل‌سازی رفتار خوردگی پوشش‌ها.

لایه داخلی فشرده به علت اعمال ولتاژ به زیرلایه و لایه متخلخل خارجی به علت واکنش پلازما با فلز و الکترولیت به وجود می‌آید [۲۷]. اندازه و تعداد تخلخل‌های لایه خارجی در مقاومت به خوردگی پوشش بسیار تأثیرگذارند، به علت این‌که محلول خورنده از طریق



افزایش بیشتر غلظت تا ۱۶ گرم بر لیتر چگالی جریان خوردگی افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی کاملاً بر هم منطبق هستند و این انطباق ناشی از ویژگی‌های ریزساختاری پوشش نظیر درصد تخلخل‌ها و اندازه آن‌ها و ضخامت پوشش است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های تشکیل‌شده روی زیرلایه آلیاژ Ti-6Al-4V در حمام پوشش‌دهی پایه فسفاتی پرداخته شد و نتایج زیر به دست آمدند:

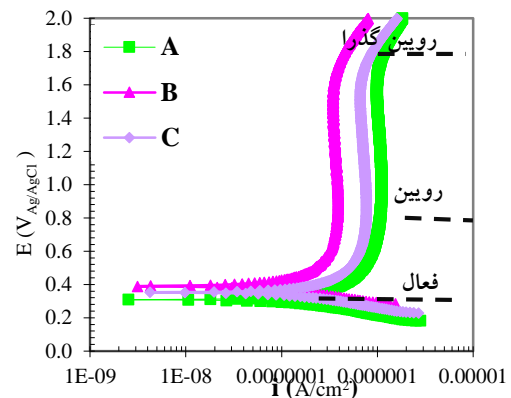
۱- با افزایش غلظت فسفات سدیم از ۸ تا ۱۶ گرم بر لیتر میزان هدایت الکتریکی محلول از ۷/۱۷ به ۱۲/۲۴ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر افزایش یافت و این سبب کاهش ولتاژ شکست از ۳۶۸ به ۲۹۸ ولت شد.

۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح و سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده‌شده نشان دادند که افزایش غلظت فسفات سدیم از ۸ تا ۱۶ گرم بر لیتر منجر به افزایش ضخامت پوشش‌ها از ۹/۶۷ به ۱۱/۲۷ میکرومتر و افزایش اندازه تخلخل‌ها از ۰/۴۹۴ به ۱/۶۵۶ میکرومتر شد. در واقع افزایش هدایت الکتریکی الکترولیت منجر به افزایش شدت جرقه‌ها شده است و این سبب افزایش ضخامت و اندازه تخلخل‌ها می‌شود.

۳- نتایج حاصل از الگوی پراش پرتوایکس پوشش‌ها نشان داد که با افزایش غلظت فسفات سدیم از ۸ تا ۱۶ گرم بر لیتر میزان فاز آاناتاز کاهش و میزان فاز روتیل افزایش می‌یابد. با افزایش هدایت الکتریکی الکترولیت، شدت تخلیه افزایش یافته و این سبب ایجاد گرمای بیش‌تر برای انجام استحاله آاناتاز به روتیل می‌شود.

۴- آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش نشان دادند که افزایش غلظت فسفات سدیم از ۸ تا ۱۲ گرم بر لیتر در حمام پوشش‌دهی منجر به کاهش چگالی جریان

داده‌شده است. نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک هر سه نمونه دارای رفتار مشابهی است، شاخه کاتدی نمونه‌ها تحت کنترل اکتیواسیون و شاخه آندی آن‌ها از سه ناحیه فعال، رویین و رویین‌گذرا تشکیل شده است.



شکل ۱۰. نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌ها در محلول شبیه‌ساز بدن.

پارامترهای پلاریزاسیون نظیر چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی از نمودار پلاریزاسیون استخراج شده و مقادیر آن در جدول ۶ ارائه شده است. چگالی جریان خوردگی از طریق تقاطع مماس‌های رسم شده بر شاخه کاتدی و آندی به دست آمده است.

جدول ۶. پارامترهای پلاریزاسیون حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

نمونه	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)
A	$۱/۳۸ \times ۱۰^{-۷}$	۳۱۵
B	$۶/۱۸ \times ۱۰^{-۸}$	۳۹۱
C	$۱/۲۱ \times ۱۰^{-۷}$	۳۴۷

همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه B دارای کمترین چگالی جریان خوردگی و بیش‌ترین پتانسیل خوردگی و در نتیجه بیش‌ترین مقاومت به خوردگی می‌باشد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت فسفات سدیم از ۸ گرم بر لیتر به ۱۲ گرم بر لیتر چگالی جریان خوردگی کاهش و با

resistance and age hardening of AZ80 magnesium alloy substrate, *Surface and Coatings Technology*, 228(2013)59-67.

8. G. S. Kaliraj, M. Bavanilathamuthiah, K. Kirubaharan, D. Ramachandran, K. Viswanathan and V. Vishwakarma, *Bio-inspired YSZ coated titanium by EB-PVD for biomedical applications*, *Surface and Coatings Technology*, 307(2016)227-235.

9. H. Tang, Q. Sun, T. Xin, C. Yi, Z. Jiang and F. Wang, *Influence of  $Co(CH_3COO)_2$  concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation*, *Current Applied Physics*, 12(2012)284-290.

10. J. M. Wheeler, C. A. Collier, J. M. Paillard and J. A. Curran, *Evaluation of micromechanical behaviour of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Ti6Al4V*, *Surface and Coatings Technology*, 204(2010)3399-3409.

11. L. Xiu, Z. Minhao, Z. Jianfeng, L. Jun and M. Jilian, *Fretting wear of micro-arc oxidation coating prepared on Ti6Al4V alloy*, *Transaction of nonferrous metals society of China*, 20(2010)357-546.

12. F. C. Chang, C. J. Wang, J. W. Lee and B. S. Lou, *Microstructure and mechanical properties evaluation of molybdenum disulfide-titania nanocomposite coatings grown by plasma electrolytic oxidation*, *Surface and Coatings Technology*, 303(2016)68-77.

13. F. Jin, P. K. Chu, K. Wang, J. Zhao, A. Huang and H. Tong, *Thermal stability of titania films prepared on titanium by micro-arc oxidation*, *Materials Science and Engineering A*, 476(2008)78-82.

14. T. S. N. Sankara Narayanan, S. Park and M. H. Lee, *Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and Challenges*, *Progress in Materials Science*, 60(2014)1-25.

15. R. F. Zhang, L. P. Qiao, B. Qua, S. F. Zhang, W. H. Chang and J.H. Xiang, *Biocompatibility of micro-arc oxidation coatings developed on Ti6Al4V alloy in a solution containing organic phosphate*, *Materials Letters*, 153(2015)77-80.

16. K. Venkateswalu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, A. C. Bose, V. Muthupandi, N. K. Babu and S. Subramanian, *Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc*

خوردگی و افزایش بیش تر غلظت به ۱۶ گرم بر لیتر باعث افزایش چگالی جریان خوردگی شد؛ بنابراین پوشش حاصل از حمام دارای ۱۲ گرم بر لیتر فسفات سدیم دارای کمترین چگالی جریان خوردگی ( $10^{-8} \times 6/18$  آمپر بر سانتی متر مربع) بود.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه بوعلی سینا همدان جهت فراهم نمودن امکانات لازم در حین انجام پروژه قدردانی می کنند.

#### مراجع

1. X. Shi, L. L. Xu and Q. L. Wang, *Porous  $TiO_2$  film prepared by micro-arc oxidation and its electrochemical behaviors in Hank's solution*, *Surface and Coatings Technology*, 205(2010)1730-1735.

2. S. Durdu, O. F. Deniz, I. Kutbay and M. Usta, *Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation*, *Alloys and Compounds*, 551(2013)422-429.

3. H. Cimenoglu, M. Gunyuz, G. T. Kose, M. Baydogan, F. Uğurlu and C. Sener, *Micro-arc oxidation of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys for biomedical applications*, *Materials Characterization*, 62(2011)304-311.

4. M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani and A. K. Gogia, *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review*, *Progress in Materials Science*, 54(2009)397-425.

5. Y. L. Cheng, X. Q. Wu, Z. Xue, E. Matykina, P. Skeldon and G. E. Thompson, *Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti6Al4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte*, *Surface and Coatings Technology*, 217(2013)129-139.

6. X. Liu, P. K. Chu and C. Ding, *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications*, *Materials Science and Engineering R*, 47(2004)49-121.

7. Y. Harada and S. Kumai, *Effect of ceramics coating using sol-gel processing on corrosion*

*electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II*, Applied Surface Science, 258(2012)2416-2423.

*oxidized titania films on Cp Ti*, Electrochimica Acta, 105(2013)468-480.

17. K. Venkateswalu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, A. C. Bose, V. Muthupandi, N. K. Babu and S. Subramanian, *Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti*, Applied Surface Science, 258(2012)6853-6863.

18. S. Stojadinovi, N. Radi, R. Vasili, M. Petkovi, P. Stefanov, L. Zekovi and B. Grbi, *Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium in 12-tungstosilicic acid*, Applied Catalysis B: Environmental, 126(2012)334-341.

19. S. Ikonopisov, *Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films*, Electrochimica Acta, 22(1977)1077.

20. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S. J. Dowey, *Plasma electrolysis for surface engineering*, Surface and Coatings Technology, 122(1999)73-79.

21. A. Fattah-alhossein and M. Sabaghi Joni, *Effect of KOH concentration on the microstructure electrochemical properties of MAO-Coated Mg Alloy AZ31B*, Materials Engineering and Performance, 24(2015)3444-3452.

22. M. Aliofkhaezai, R. Shoja Gharabagh, M. Teimouri, M. Ahmadzadeh, G. Barati Darband and H. Hasannejad, *Ceria embedded nanocomposite coating fabricated by plasma electrolytic oxidation on titanium*, Alloys and Compounds, 685(2016)376-383.

23. Z. Yao, Y. Jiang, F. Jia, Z. Jiang and F. Wang, *Growth characteristics of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings on Ti6Al4V alloy*, Applied Surface Science, 254(2008)4084-4091.

24. X. Yang, S. Yu and W. Li, *Preparation of bioceramic films containing hydroxyapatites on Ti6Al4V alloy surfaces by the micro-arc oxidation technique*, Materials Research Bulletin, 44 (2009)947-949.

25. K. R. Shin, Y. G. Ko and D. H. Shin, *Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation*, Alloys and Compounds, 506(2011)478-481.

26. M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri and A. Baradaran, *Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma*