

# بررسی ریزساختار و خواص خوردگی پوشش HA-TiO<sub>2</sub> ایجاد شده توسط

## روش سل - ژل

مسلم طهماسبی، محمود حاجی صفری

گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۰۸/۱۳ - پذیرش مقاله: ۹۹/۰۵/۱۵)

### چکیده

ایمپلنت های فلزی به دلیل خواص مکانیکی مناسب به طور گسترده در حوزه های پزشکی و دندان پزشکی مورد استفاده قرار می گیرند. استفاده از این ایمپلنت ها در محیط خورنده بدن مشکلات زیادی از جمله محصولات ناشی از خوردگی دارد که سبب عفونت شده و موجب عدم کارایی آن ها در محیط بدن می گردد. در این تحقیق از روش سل - ژل برای اعمال پوشش هیدروکسی آپاتیت/دی اکسید تیتانیوم بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ استفاده شد. کلیه نمونه ها با سرعت ۱۰ cm/min و pH برابر با ۷ به عنوان شرایط بهینه پوشش داده شدند و سپس مقاومت به خوردگی پوشش ها در محلول رینگر با استفاده از روش پلاریزاسیون دینامیکی و امپدانس مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب پوشش ها توسط XRD، EDX، FTIR آنالیز شد. همچنین مورفولوژی پوشش به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین گردید. نتایج تحقیق نشان داد که پوشش های HA و TiO<sub>2</sub> خالص و نانوکامپوزیت HA/TiO<sub>2</sub> با مقادیر ۷۵ و ۵۰ و ۲۵ درصد TiO<sub>2</sub> بر روی زیرلایه فولاد ۳۱۶ با ضخامت یکنواخت وجود دارد. نتایج حاصل از تصاویر FESEM نشان داد سل هیدروکسی آپاتیت و دی اکسید تیتانیوم بر روی آلیاژ فولاد ۳۱۶ دارای پوشش یکنواخت و متراکم تر می باشد و با افزایش درصد تیتانیوم دی اکسید در نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/ دی اکسید تیتانیوم از ۲۵٪ به ۵۰٪ و سپس به ۷۵٪ نانو ذرات ریزتر شده و پوشش متراکم تر می گردد. آزمون های خوردگی نشان داد که مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ با پوشش نانوکامپوزیت HA/TiO<sub>2</sub> با افزایش درصد مقدار TiO<sub>2</sub> در پوشش بیشتر می شود.

واژه های کلیدی: روش سل-ژل، هیدروکسی آپاتیت، مقاومت به خوردگی، FESEM.

## Investigation of Microstructure and Corrosion Resistance of HA/TiO<sub>2</sub> Coating Fabricated by Sol-Gel Method

Moslem Tahmasebi, Hajisafari Mahmoud

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran

(Received 3 November 2018, accepted 5 August 2020)

### Abstract

Metal implants are widely used in medical and dental areas due to their good mechanical properties. The use of these metal implants in the corrosive environment of the body involves many problems, including the problems of corrosion-induced products that cause infection and cause the type of implants in the body to not function properly. In this research, sol-gel method was used to apply the hydroxyapatite / titanium dioxide coating on 316 Stainless Steel Alloy. All samples were coated with optimum conditions at 10 cm / min and pH =7, and then the corrosion resistance of the coatings was investigated in a ringer solution using potentiodynamic polarization and EIS methods. The composition of the coatings is also analyzed by XRD, EDX, FTIR. The morphology of the coating is determined by the scanning electron microscope (SEM). The results of the study showed that HA and TiO<sub>2</sub> coatings and HA / TiO<sub>2</sub> nanocomposite with 75, 50, 25% TiO<sub>2</sub> coatings on a uniform thickness of 316 steel substrate. The results of the FESEM images showed that hydroxyapatite and titanium dioxide on the steel alloy 316 has uniform coverage and denser, and also by increasing the percentage of titanium dioxide nano hydroxyapatite / titanium dioxide from% 25 to% 50 It then becomes 75% nano-particles smaller and the coating becomes dense. Corrosion tests showed that the corrosion resistance of 316 Stainless Steel Alloy coated with nano HA / TiO<sub>2</sub> by increasing the amount of TiO<sub>2</sub> in the coating increases.

**Keywords:** Sol-gel, HA, Corrosion resistance, FESEM.

**E-mail of Corresponding author:** hajisafari1001@iauyazd.ac.ir.

## مقدمه

در چند دهه اخیر استفاده از مواد مصنوعی و غیر بیولوژیکی در بدن به منظور ترمیم ساختار و یا عملکرد یک عضو از دست رفته و یا بافت ناقص، کاربردی عام یافته است [۱، ۲]. این امر سبب شده است که علم بیومواد با هدف طراحی و بررسی موادی با قابلیت ایجاد پیوند با سایر اعضای بدن بدون اثر مخرب بر بافت‌های اطراف به صورت علمی مجزا در آید [۳]. اولین و مهمترین مسئله‌ای که در استفاده از مواد مصنوعی در بدن مطرح است، زیست سازگاری آن‌هاست. در یک تعریف عام، زیست سازگاری عبارت است از توانایی یک ماده برای ایفای نقش در یک کاربرد ویژه و اجرای یک وظیفه‌ی خاص به گونه‌ای که این عمل توأم با دریافت یک پاسخ مناسب و صحیح از طرف بافت میزبان باشد. این مواد همگام با زیست‌گاریشان باید قابلیت شبیه‌سازی عملکرد بافت از دست رفته و در عین حال عضو جایگزین شده را داشته باشند. در این راستا اهمیت خواص مکانیکی این مواد به منظور جلوگیری از عوارضی چون فرسایش شدید ماده حین عملکرد، شکست کاشتنی به دلیل عدم توانایی تحمل بارهای استاتیکی و بارهای خستگی و یا ایجاد اثراتی چون تنش سپری به دلیل وجود اختلاف زیاد بین مدول الاستیک کاشتنی و بافت زنده‌ی اطراف آن، شایان توجه است. یکی از مهمترین و متداول‌ترین بافت‌هایی که نیاز به استفاده از بیومواد در ارتباط به آن‌ها مطرح می‌شود، بافت استخوانی است. به دلیل اهمیت استفاده از کاشتنی‌ها به عنوان عامل پیوند و استحکام استخوان‌های شکسته و یا داریست‌ها به عنوان جایگزین در بافت‌های از دست رفته - ی استخوانی، شناسایی و طراحی بیوماده‌ای که دارای پیوند مطلوب با بافت استخوانی باشد همواره مورد توجه بوده است. اولین استفاده از بیومواد برای شکسته‌بندی استخوان‌های شکسته در حدود ۲۰۰۰ سال پیش موبد این مطلب است. اما دهه‌ی ۱۹۳۰ با معرفی و کاربرد فولادهای زنگ‌نزن، آلیاژهای کبالت کروم و آلیاژهای تیتانیوم به

عنوان یک مبدا تاریخی برای توسعه بیومواد به شمار می‌رود [۴]. فولاد زنگ نزن ۳۱۶L معمولاً برای ساخت کاشتنی‌های ارتوپدی بکار می‌رود و کاربردهایی مانند پروتز استخوان لگن و پیچ دارد. این کاربرد گسترده از این فولاد بیشتر به دلیل مقاومت خوب آن در مقابل خوردگی یکنواخت است [۵-۷]. عملیات نیتروکربوره کردن الکترولیتی پلاسمایی را می‌توان بمنظور بهبود زیست سازگاری، افزایش پیوند با استخوان، کاهش سایش و خوردگی بکار برد [۸]. این روش، عملیاتی الکتروشیمیایی است که یک لایه از ترکیبات نیتروژن و کربن با ویژگی‌های مکانیکی بهینه، بوجود می‌آورد [۹]. پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت برای بهبود پیوند استخوان با ایمپلنت فلزی در دندان پزشکی و ارتوپدی کاربرد دارند [۱۰]. این ماده یک سرامیک زیست فعال است که به گونه گسترده در جراحی‌های جایگزین بافت بکار می‌رود. این جایگزینی به این دلیل است که ترکیب شیمیایی آن مشابه ترکیب معدنی استخوان طبیعی است. پوشش کامپوزیتی اکسید تیتانیوم و هیدروکسی آپاتیت یک ترکیب مناسب از لحاظ زیست فعالی و استحکام مکانیکی برای کاشتنی‌های بکار رفته در بدن می‌باشد. تیتانیا به عنوان یک اکسید فلزی، ضمن این که چسبندگی بالایی با استخوان ایجاد می‌کند، باعث رشد سلول نیز می‌شود. با این حال، ساختار متخلخل کامپوزیت تیتانیا هیدروکسی آپاتیت باعث بهبود خواص مکانیکی و انبساط حرارتی این ماده می‌شود. روش‌های متنوعی برای اعمال پوشش‌های کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت - تیتانیا روی زیرلایه فلزی بکار برده شده که از آن میان می‌توان به سل-ژل [۱۱] پلازما اسپری [۱۲]، و الکتروفوریتیک [۱۳] اشاره کرد. استفاده از تکنیک سل-ژل به منظور رسوب دهی پوشش زیست فعال هیدروکسی آپاتیت ساده‌تر و در دسترس‌تر از روش‌های دیگر می‌باشد. دلیل استفاده از فرآیند سل-ژل همگنی شیمیایی و همچنین یکنواخت تر بودن پوشش می‌باشد. همچنین دمای مورد نیاز برای

### تهیه سل TiO<sub>2</sub>

ابتدا ۰/۰۱۲ مول (۳/۲۱٪ مولی) تترابوتیل ارتوتیتانات به عنوان آلکوکسید و ۰/۰۰۷۹ مول (۲/۱۲٪ مولی) اتیل استواسنات به عنوان کاتالیست به ۰/۳۴۳ مول اتانول (۹۱/۶۳٪ مولی) اضافه شدند. اتانول در این پژوهش نقش حلال را ایفا می‌کند. محلول حاصل به مدت ۸ ساعت در دمای اتاق هم زده شد، در طول ساعت اولیه پس از اختلاط، حدود ۰/۰۱۱ مول (۲/۹۴٪ مولی) آب دی یونیزه نیز به محلول اضافه شد. علت هم زدن محلول، انجام واکنش‌های هیدرولیز در حین هم‌زدن می‌باشد. pH محلول شیری رنگ حاصل توسط pH سنج اندازه‌گیری گردید که در ناحیه بازی ۸ الی ۸/۵ قرار داشت. با توجه به اینکه سل به دو قسمت مجزا قابل تشخیص تقسیم شد برای رسیدن به محدوده pH اسیدی ۳ الی ۴ قطره HCl با احتیاط به منظور قرار گرفتن در ناحیه اسیدی اضافه گردید که محلول حاصل به رنگ زرد شفاف درآمد. pH محلول ۴ تعیین گردید. محلول زرد رنگ حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به منظور عمل پیرسازی نگهداری شد.

### تهیه سل هیدروکسی آپاتیت

ابتدا ۵gr نیترات کلسیم در ۲۰cc، ۲- متوکسی اتانول اضافه شد. ۲- متوکسی اتانول نقش حلال را ایفا می‌کنند. محلول حاصل به مدت نیم ساعت به هم زده شد سپس اسید فسفریک بصورت قطره قطره به محلول در حال هم خوردن اضافه گردید. به مدت یک ساعت محلول حاصل به شدت به هم زده شد. محلول بی رنگ حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به منظور عمل پیرسازی بهم زده شد.

### تهیه سل نانوکامپوزیت HA/TiO<sub>2</sub>

سل نانوکامپوزیت HA/TiO<sub>2</sub> با نسبت‌های ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درصد حجمی آماده شدند. ابتدا سل دی اکسید تیتانیوم با اتانول رقیق گردید، برای تهیه ۲۰cc سل نانوکامپوزیت

کریستالی کردن پوشش در این روش کمتر می‌باشد. طبق مشاهدات انجام شده، پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده توسط روش سل-ژل دارای چسبندگی بسیار کم به زیرلایه می‌باشد که دلیل این امر پیوند ضعیف بین هیدروکسی آپاتیت سرامیکی و زیرلایه فلزی می‌باشد. این امر یکی از چالش‌های بسیار بزرگ است و استفاده از آن به عنوان یک پوشش ایمپلنت را با مشکل مواجه کرده است. استفاده از این روش منجر به ایجاد یک پوشش با کیفیت بالا و ضخامت کم می‌شود که این امر منجر به ایجاد یک ایمپلنت بسیار عالی می‌شود. در این فرآیند به منظور بهبود رفتار پوشش و همچنین به دست آوردن یک پوشش با کیفیت بالاتر تلاش‌های زیادی توسط محققین مختلف انجام شده است که از این بین می‌توان به ایجاد پوشش‌های نانوکامپوزیتی اشاره نمود. جهت بهبود خواص پوشش و همچنین افزایش چسبندگی بین پوشش و زیرلایه، در این مطالعه از سل تیتانا استفاده شد. با توجه به مطالب بیان شده هدف از انجام این پژوهش ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی HA/TiO<sub>2</sub> با استفاده از روش سل-ژل و بررسی ریزساختار و مقاومت به خوردگی آن در محلول رینگر می‌باشد.

### مواد و روش آزمایش

مواد اولیه مصرفی برای تهیه سل دی اکسید تیتانیوم از پیش ماده اولیه آلکوکسیدی تترابوتیل ارتوتیتانات<sup>۱</sup>، حلال اتانول و نیز اتیل استواسنات<sup>۲</sup> به همراه آب دی یونیزه در فرآیند سل-ژل به منظور سنتز سل استفاده شد. برای کنترل pH در حین فرآیند هم زدن سل، از HCl به منظور کاهش pH و از NaOH برای افزایش pH استفاده گردید.

### مواد اولیه مصرفی برای تهیه سل هیدروکسی آپاتیت

از پیش ماده اولیه نیترات کلسیم، حلال ۲- متوکسی اتانول به همراه اسید فسفریک در فرآیند سل-ژل به منظور سنتز سل استفاده شد.

دمای ۱۲۰<sup>0</sup>C نگه داشته شده و در انتها یک ساعت در دمای ۴۰<sup>0</sup>C حرارت داده شدند. نمونه‌ها با سرعت ۱<sup>0</sup>C/min در داخل کوره سرد شده تا به دمای محیط رسیدند.

#### مشخصه‌یابی مواد

جهت بررسی مورفولوژی و آنالیز فازی و نقطه‌ای پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ساخت شرکت TE-SCAN مدل MIRA3 استفاده شد. جهت بررسی ترکیب شیمیایی از آنالیز FTIR و آنالیز EDS استفاده شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی از تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. برای انجام آزمون‌های خوردگی از دستگاه پتانسیواستات AUTOLAB و الکترومد مرجع Ag/AgCl و الکترومد خنثی از جنس پلاتین استفاده شد. محلول رینگر توسط گاز آرگون به مدت یک ساعت هواگیری شد. ابتدا برای نمونه‌ها OCP بر حسب زمان بدست آمد و سپس از نمونه‌ها تست پلاریزاسیون گرفته شد تمام آزمون‌های خوردگی در دمای محیط و شرایط یکسان انجام شد. سرعت اسکن ۰/۰۰۱ ولت بر ثانیه بود.

#### بحث و نتایج

در ابتدا در مورد مکانیزم ایجاد پوشش‌های تیتانیا و هیدروکسی آپاتیت بحث می‌شود

#### فرایند اعمال پوشش دی اکسید تیتانیوم

بررسی مکانیزم ایجاد پوشش سل ژل یکی از مهمترین قدم‌ها در ایجاد یک پوشش مناسب می‌باشد. زیرا از این طریق می‌توان فاکتورهای مناسبی را طراحی کرد و به یک پوشش با کیفیت مناسب رسید. به صورت کلی در هر نوع پوششی متغیرهای مختلفی تاثیرگذار هستند که از این بین می‌توان به متغیرهای محلولی مانند غلظت محلول، مقدار pH محلول اشاره نمود و همچنین متغیرهای مربوط به ایجاد پوشش مانند زمان پوشش‌دهی، دمای پوشش‌دهی

هیدروکسی آپاتیت/ دی اکسید تیتانیوم با نسبت‌های ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درصد حجمی دی اکسید تیتانیوم به ترتیب مقادیر ۱۵ و ۱۰ و ۵ سی سی از هیدروکسی آپاتیت را با مقادیر ۵ و ۱۰ و ۱۵ سی سی دی اکسید تیتانیوم مخلوط گردیدند. سپس به مدت ۲۴h به هم زده شدند تا سل کاملاً همگن نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/ دی اکسید تیتانیوم بدست آمد.

#### اعمال پوشش نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/ دی

#### اکسید تیتانیوم

برای اعمال پوشش و کنترل سرعت ورود و خروج نمونه و همچنین حرکت یکنواخت نمونه درون سل، دستگاه پوشش‌دهی غوطه‌وری ساخت شرکت نانو تجهیز پاسارگاد استفاده شد. شرایط و متغیرهای پوشش‌دهی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. متغیرهای پوشش‌دهی در این پژوهش

سرعت ورود نمونه به سل	۵۰ mm/min
سرعت خروج نمونه	۵۰ mm/min
مدت زمان ماندن نمونه در سل	۳۰ ثانیه

عمل پوشش‌دهی نمونه‌ها بصورت غوطه‌وری برای سل هیدروکسی آپاتیت، سل دی اکسید تیتانیوم و سل نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/ دی اکسید تیتانیوم با نسبت‌های ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درصد حجمی دی اکسید تیتانیوم انجام شد. به علت پوشش‌دهی بهتر و از بین بردن ترک پوشش، نمونه‌ها در دو مرحله به روش غوطه‌وری پوشش داده شدند بدین صورت که یک مرحله پوشش داده شده و بعد از طی عملیات حرارتی برای بار دوم به روش غوطه‌وری پوشش داده شدند.

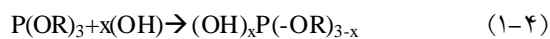
#### عملیات حرارتی

نمونه‌ها بعد از پوشش‌دهی به روش غوطه‌وری تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. در این عملیات حرارتی نمونه‌ها ابتدا پنج ساعت در دمای ۴۰<sup>0</sup>C با سرعت ۱<sup>0</sup>C/min حرارت داده شد. سپس یک ساعت در

### بررسی مکانیزم تشکیل پوشش HA

با استفاده از فرآیند سل-ژل می‌توان نانوساختارهای هیدروکسی آپایت را ایجاد نمود. از آنجایی که فرآیند سل-ژل یک فرآیند بسیار حساس می‌باشد، در این فرآیند جهت ایجاد یک پوشش بسیار مناسب نیاز است که متغیرهای فرآیند به صورت بسیار دقیق بهینه شود. به صورت کلی فرآیند سل-ژل به عوامل محیطی و محلولی در ارتباط است و رسیدن به یک سل مناسب و شفاف در به دست آوردن یک پوشش مناسب بسیار کارگشا خواهد بود. در این قسمت به بررسی مکانیزم ایجاد پوشش HA با استفاده از فرآیند سل-ژل پرداخته می‌شود.

در طی فرآیند پوشش‌دهی با روش سل-ژل با اضافه شدن TEP(P(OR)<sub>3</sub>) به اتانول، گروه آلکیل (OR) به طور کامل توسط یک گروه هیدروکسیل (OH) جایگزین می‌شود. فرآیند در رابطه ۴-۱ مشاهده می‌شود.



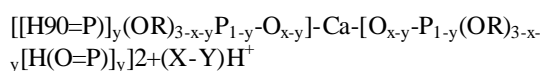
$$(0 \leq x \leq 3)$$

فرآیند (۱-۴) معمولاً در دیگر پیش‌سازهای آلک اکسید رخ می‌دهد. با این حال، تغییر در ظرفیت P از P(III) به P(V) در P-alkoxide حین فرآیند هیدریداسیون اتفاق می‌افتد. نتایج هیدریداسیون گروه P مبتنی بر پیوند P=O به صورت رابطه ۴-۲ می‌باشد.



$$(0 \leq x+y \leq 3)$$

هنگامی که یک محلول کلسیم به یک محلول فسفات اضافه شود و محلول به مدت سه روز پیرسازی شود واکنش کلسیم با فسفر زنجیره (-Ca-O-P-) را طبق رابطه ۴-۳ ایجاد می‌نماید.



واکنش فوق به صورت کاملاً ساده‌ای برای نشان دادن کل واکنش می‌باشد. در واقع یون Ca<sup>+2</sup> ترجیحاً با پیوند تکی C-O از HO-P واکنش داده و با پیوند دوگانه P=O از

و سرعت ورود و خروج نمونه به درون سل نیز بسیار تاثیرگذار هستند. با توجه به مطالعات صورت گرفته در این تحقیق سرعت خروج و ورود قطعه برابر با ۱۰ سانتی متر بر دقیقه و دمای کلسیناسیون برابر با ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. در مورد تاثیر مقدار pH نیز باید بیان شود که مقدار pH تاثیر به‌سزایی بر تشکیل پوشش دارد به این صورت که مقادیر pH زیاد و کم منجر به تشکیل پوشش نمی‌شود. با توجه به آزمایشات انجام شده در این مطالعه مقدار pH بهینه بین ۵ تا ۷/۵ در نظر گرفته شد. در این pHها سل دارای شفافیت و پایداری مناسب بود. پس از بررسی منابع و نیز پوشش خشک شده در زیر میکروسکوپ روش دوم که با pH برابر ۷، سل تشکیل شده و تبدیل به ژل شده بود به عنوان pH بهینه با اندازه ذرات مناسب تعیین گردید. لازم به ذکر است که در فرآیند پوشش‌دهی ذرات TiO<sub>2</sub>، با کاهش pH سل اولیه، سایز کریستالیت‌ها کاهش می‌یابد. علت کاهش سایز کریستالیت‌ها با کاهش pH محلول اولیه را می‌توان با تغییر در سرعت جوانه‌زنی و رشد ذرات TiO<sub>2</sub> مرتبط دانست. مکانیزم تاثیر pH روی سایز ذرات در فرآیند سل-ژل برای تولید ذرات TiO<sub>2</sub>، تاثیر جذب و واجذب سطحی یون‌های OH<sup>-</sup> و یا H<sup>+</sup> به ماده آغازگر مثلاً Ti(OH)<sub>4</sub> است. در هنگام افزایش pH گروه‌های OH<sup>-</sup> در سل اولیه افزایش می‌یابند، سرعت جوانه‌زنی کاهش یافته و رشد ذرات بیشتر می‌شود. علت کاهش سرعت جوانه‌زنی، کاهش ماده آغازگر اولیه مثل Ti(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup> با افزایش pH است. از طرفی در مرحله تولید سل علت رسوب کردن ذرات و ناپایداری محلول اولیه در pHهای بالا را نیز می‌توان ناشی از افزایش گروه‌های OH<sup>-</sup> در محلول دانست که منجر به کاهش سرعت جوانه‌زنی و افزایش رشد ذرات می‌شود. درشت شدن ذرات در محلول باعث رسوب ذرات و ناپایداری سل حاصل می‌شود. با تغییرات زیاد pH محلول اولیه بسیاری از خواص پوشش مخصوصاً ریزساختار و سایز ذرات در آن تغییر می‌کند [۳۸].

های  $637\text{cm}^{-1}$  و  $1100\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند اما در حدود  $1000\text{cm}^{-1}$  هیچ پیک قابل توجهی دیده نمی‌شود و این بدین معناست که گروه های OH و ارتعاش خمشی گروه فسفات وجود ندارد. با اضافه کردن درصد های TiO<sub>2</sub> به HA (شکل های ۳ تا ۵ به ترتیب ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درصد TiO<sub>2</sub>) شاهد تغییر در روند پیک های نمودار می‌شویم: در حدود  $3500\text{cm}^{-1}$  تا  $3653\text{cm}^{-1}$  یک پیک داریم که با توجه به توضیح بالا مربوط به گروه عاملی OH ساختاری است که با افزایش درصد TiO<sub>2</sub> این پیک پهن تر می‌شود و به این معناست که پیوند هیدروژنی حاصل از سینترینگ TiO<sub>2</sub> و HA قوی تر و نیز تعداد پیوندها بیشتر می‌شود که این خود بیانگر افزایش استحکام نمونه ها می‌باشد. در محدوده  $1200\text{cm}^{-1}$  تا  $1600\text{cm}^{-1}$  چند پیک کوچک داریم که با افزایش درصد TiO<sub>2</sub> این پیک ها تیزتر شده که مربوط به گروه کربونیل یا C=O هستند. هرچه این پیک ها تیزتر و پیک مربوط به ناحیه  $3500\text{cm}^{-1}$  تا  $3653\text{cm}^{-1}$  پهن تر و کمتر باشد بیانگر پیوند هیدروژنی قوی تر بین مولکول های OH از HA و O از TiO<sub>2</sub> می‌باشد. به طور کلی سینتر کردن HA و TiO<sub>2</sub> باعث جبران ضعف پیوندی یکدیگر و افزایش استحکام کلی نمونه ها در نتیجه بالا رفتن تعداد پیوندهای هیدروژنی می‌شود. همچنین در TiO<sub>2</sub> خالص حرکات خمشی گروه فسفات قوی تر از حرکات کششی آن است و این مطلب در HA خالص برعکس است که در نانوکامپوزیت HA/TiO<sub>2</sub> هر دو پیک مربوط به حرکات خمشی و کششی مشاهده می‌گردد. همچنین با توجه به نمودارهای بدست آمده از نانوکامپوزیت های تهیه شده با درصد های مختلف TiO<sub>2</sub> با یکدیگر تفاوت چندانی ندارند. بنابراین اختلاط دو سل TiO<sub>2</sub> و HA با هم و تهیه نانوکامپوزیت HA/TiO<sub>2</sub> مفید بوده و خواص مکانیکی مطلوبی را بوجود می‌آورد.

[Ca-O-P-] واکنش نمی‌دهد. با واکنش pH و تغییرات پیوند P=O و P-O واکنش ژل شدن طبق واکنش بالا پیشرفت می‌کند.

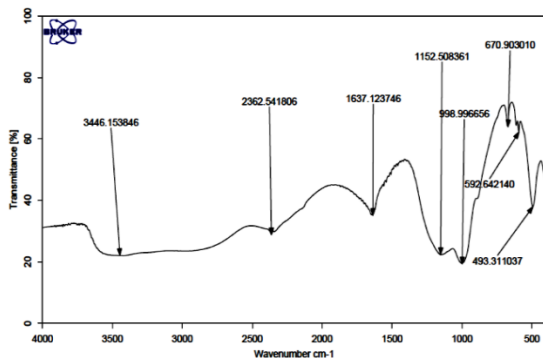
ژل خشک شده عموماً حاوی تخلخل های بسیار ریزی است که حضور و توزیع یکنواخت آن ها سبب افزایش میزان سطح تماس بین ذرات و در نتیجه کاهش دمای پخت ژل خواهد شد. وجود تخلخل ها همچنین می‌تواند در ترکیباتی که فازهای ناخواسته در آن ها به وجود می‌آید و یا ترکیباتی که اجزاء فرار دارند و یا در ساختمان های بلوری که در آن ها نفوذ ناخواسته صورت می‌گیرد، دارای اهمیت می‌باشد.

#### نتایج FTIR

آنالیز FTIR محلول سل ژل HA خالص، عملیات حرارتی شده به مدت یک ساعت در دمای ۴۰۰<sup>0</sup>C در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از نمونه HA در شکل ۱ نشان دهنده پیک هایی در محدوده  $1000\text{cm}^{-1}$  تا  $1200\text{cm}^{-1}$  می‌باشد که بیانگر گروه عاملی هیدروکسید (-OH) متصل به کربن یعنی C-OH و همچنین نشان دهنده ارتعاش خمشی گروه فسفات است. همچنین در  $716\text{cm}^{-1}$  یک پیک کوچک مشاهده می‌شود که بیانگر OH متصل به اتم های مجاور است که این گروه های OH خود باعث پل زدن و ایجاد پیوند بین ذرات می‌شوند. در عدد موجی  $3408\text{cm}^{-1}$  یک پیک داریم که مربوط به گروه عاملی OH درون مولکولی یا همان مولکول های آب ساختاری هستند که هرچه این پیک پهن تر شود پیوند هیدروژنی درون مولکولی قوی تر است. پیک های کربنات در محدوده ( $1200\text{cm}^{-1}$  تا  $1600\text{cm}^{-1}$ ) دیده شده مربوط به ساختار آپاتیت می‌باشد.

آنالیز FTIR محلول سل ژل TiO<sub>2</sub>، عملیات حرارتی شده به مدت یک ساعت در دمای ۴۰۰<sup>0</sup>C در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲ در نمونه TiO<sub>2</sub> خالص پیک های جذب مشخصه مربوط به Ti-O در عدد موج

با مقدار ۵۰ درصد  $\text{TiO}_2$  و عملیات حرارتی شده در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت.

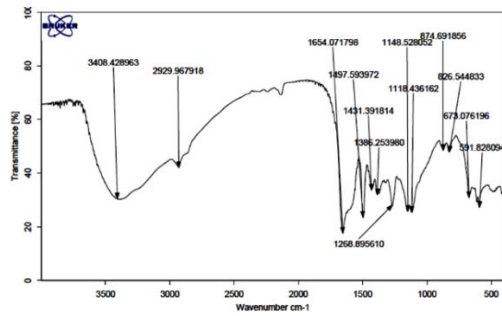


شکل ۵. آنالیز FTIR محلول سل-ژل نانوکامپوزیت  $\text{HA/TiO}_2$

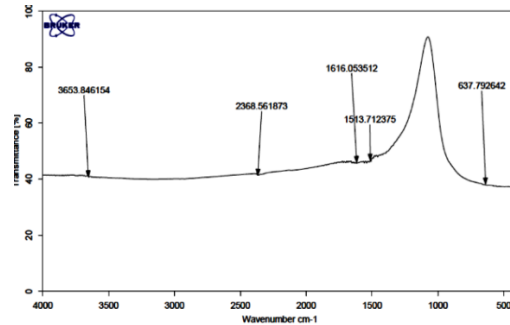
با مقدار ۷۵ درصد  $\text{TiO}_2$  و عملیات حرارتی شده در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت.

### بررسی مورفولوژی سطحی

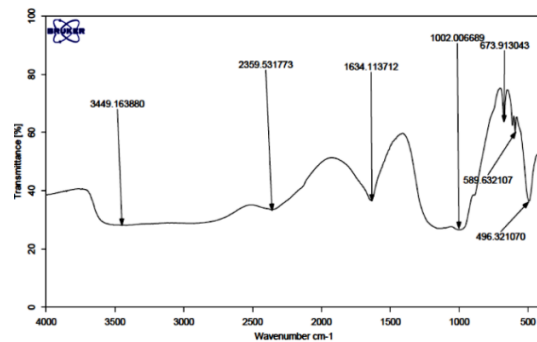
در این مطالعه مورفولوژی و ریزساختار سطحی پوشش‌های مختلف ایجاد شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی بررسی شد. برای اینکه یک پوشش مناسب ایجاد شود، آماده‌سازی سطح از مراحل بسیار مهم و موثر می‌باشد. بدین صورت که اگر مرحله آماده‌سازی سطح به صورت خوبی انجام نگیرد، خواص نهایی پوشش مناسب نخواهد بود. به صورت کلی یک سطح یکنواخت و بدون چربی و اکسید سطحی، سطحی مناسب جهت ایجاد پوشش خواهد بود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح زیرلایه آماده شده در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، سطح آماده شده بسیار صاف می‌باشد و هیچ گونه اکسید سطحی بر روی آن مشاهده نمی‌شود. پس می‌توان این سطح را یک سطح مناسب جهت ایجاد پوشش در نظر گرفت.



شکل ۱. آنالیز FTIR محلول سل ژل  $\text{HA}$ ، عملیات حرارتی شده در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت.

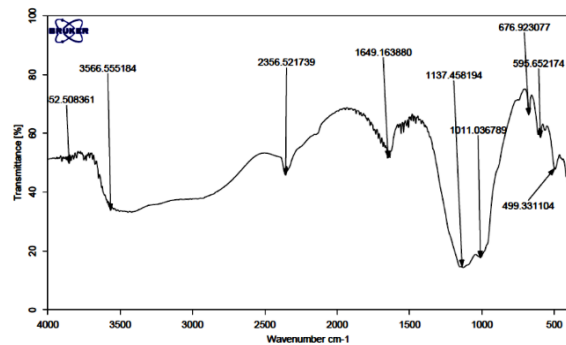


شکل ۲. آنالیز FTIR محلول سل ژل  $\text{TiO}_2$ ، عملیات حرارتی شده در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت.



شکل ۳. آنالیز FTIR محلول سل-ژل نانوکامپوزیت  $\text{HA/TiO}_2$

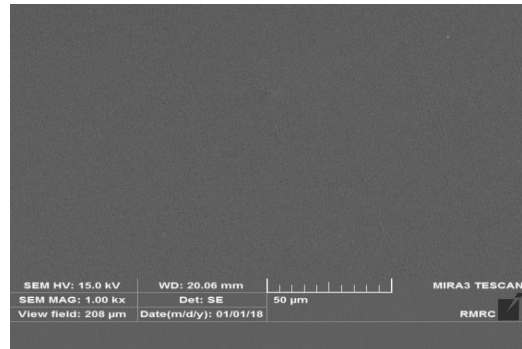
با مقدار ۲۵ درصد  $\text{TiO}_2$  و عملیات حرارتی شده در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت.



شکل ۴. آنالیز FTIR محلول سل-ژل نانوکامپوزیت  $\text{HA/TiO}_2$

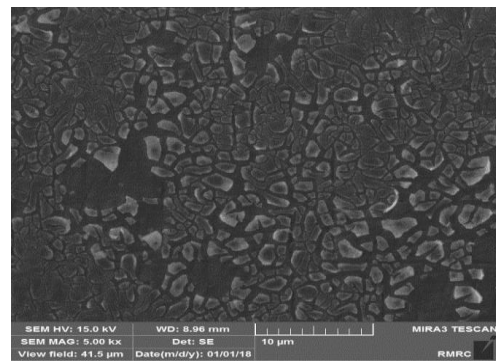
روش های دیگر مانند روش پلاسما اسپری می باشند [۱۴]. این حفره ها و ترک ها به عنوان مخزن هایی برای محلول سل در هنگام پوشش دهی عمل می کنند و بنابراین نواحی پوشش داده شده ضخیم تر بیشتر حساس به ترک خوردگی در حین سینتر می باشند و نواحی نازک تر دارای ترک نمی باشند. همچنین مشاهده می شود که پوشش تیتانیا به دست آمده همگن تر از پوشش هیدروکسی آپاتیت می باشد و همچنین دارای ترک های کمتری می باشد.

استفاده از تکنیک سل-ژل به منظور رسوب دهی پوشش زیست فعال هیدروکسی آپاتیت ساده تر و در دسترس تر از روش های دیگر می باشد. دلیل استفاده از فرآیند سل-ژل همگنی شیمیایی و همچنین یکنواخت تر بودن پوشش می باشد. همچنین دمای مورد نیاز برای کریستالی کردن پوشش در این روش کمتر می باشد. طبق مشاهدات انجام شده، پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده توسط روش سل-ژل دارای چسبندگی بسیار کم به زیرلایه می باشد که دلیل این امر پیوند ضعیف بین هیدروکسی آپاتیت سرامیکی و زیرلایه فلزی می باشد. این امر یکی از چالش های بسیار بزرگ است و استفاده از این پوشش به عنوان یک ایمپلنت را با مشکل مواجه کرده است. استفاده از این روش منجر به ایجاد یک پوشش با کیفیت بالا و ضخامت کم می شود که این امر منجر به ایجاد یک ایمپلنت بسیار عالی می شود. در این فرآیند به منظور بهبود رفتار پوشش و همچنین به دست آوردن یک پوشش با کیفیت بالاتر تلاش های زیادی توسط محققین مختلف انجام شده است که از این بین می توان به ایجاد پوشش های نانوکامپوزیتی اشاره نمود. جهت بهبود خواص پوشش و همچنین افزایش چسبندگی بین پوشش و زیرلایه، در این مطالعه از سل تیتانا استفاده شد. انتظار می رود که استفاده از سل تیتانا منجر به افزایش تراکم پوشش و همچنین افزایش چسبندگی بین پوشش و زیرلایه شود. دلیل این امر را می توان تمایل به تشکیل پیوند بین TiO<sub>2</sub> با هیدروکسی آپاتیت و همچنین زیرلایه

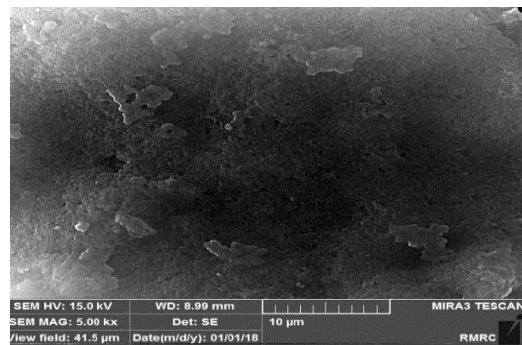


شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) از سطح نمونه فولاد بدون پوشش.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مربوط به پوشش های هیدروکسی آپاتیت و TiO<sub>2</sub> به ترتیب در شکل های ۷ و ۸ نشان داده شده است.



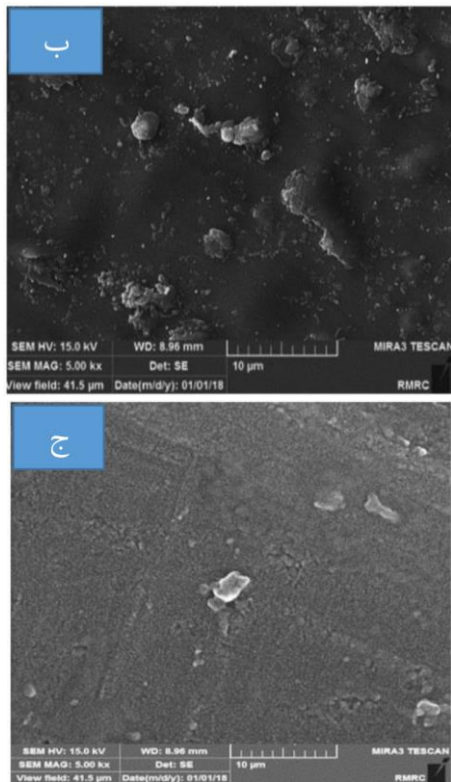
شکل ۷. تصویر FESEM مربوط به آلیاژ فولاد زنگ نزن 316 با پوشش HA.



شکل ۸. تصویر FESEM مربوط به آلیاژ فولاد زنگ نزن 316 با پوشش TiO<sub>2</sub>.

اگرچه پوشش هیدروکسی آپاتیت یک پوشش متراکم به نظر می رسد، ولی در حقیقت دارای ترکی هایی می باشد. طبق مطالعات صورت گرفته این ترک ها کمتر از پوشش های هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده توسط





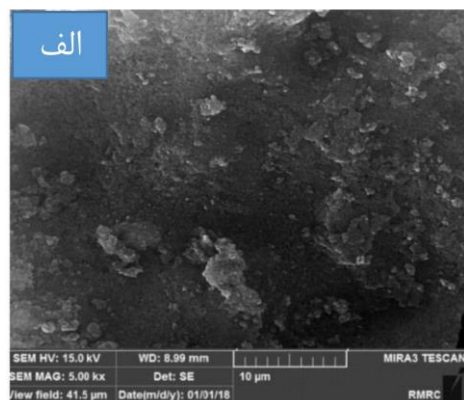
شکل ۹. تصاویر FESEM مربوط به آلیاژ فولاد زنگ نزن 316 با پوشش نانوکامپوزیت HA/TiO<sub>2</sub> با مقادیر الف) ۲۵٪ و ب) ۵۰٪ و ج) ۷۵٪ سل تیتانیا

#### بررسی استحکام چسبندگی پوشش های مختلف

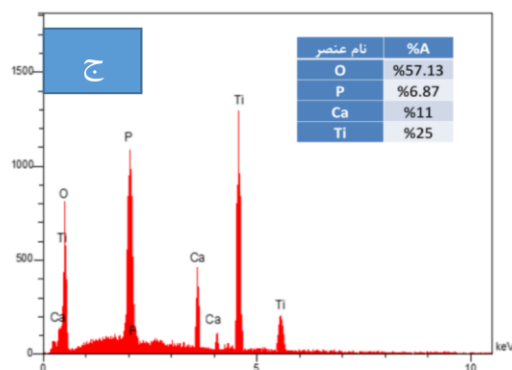
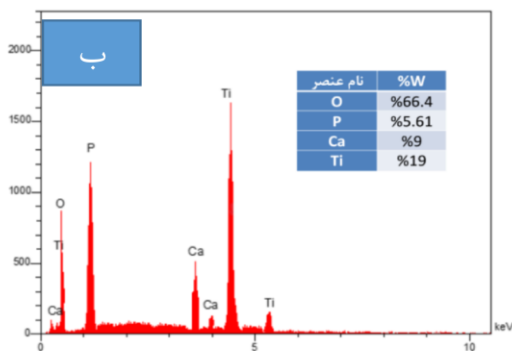
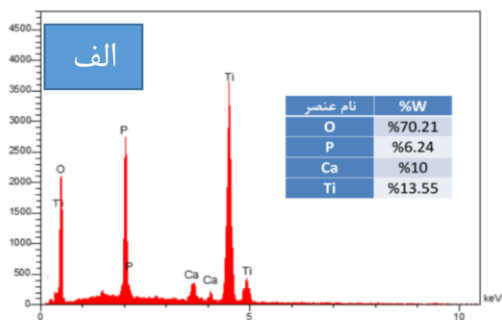
همانطور که بیان شد، یکی از مهمترین فاکتورهای تاثیرگذار بر کاربرد پوشش ها، چسبندگی پوشش ها می باشد. یکی از مهمترین کاربردهای ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی افزایش چسبندگی پوشش می باشد. در این قسمت چسبندگی پوشش های نانوکامپوزیتی در غلظت های مختلف سل تیتانیا بررسی شد و تغییرات استحکام چسبندگی بر حسب تابعی از غلظت سل تیتانیا در شکل ۱۰ نشان داده شده است. چسبندگی پوشش های مختلف با استفاده از تست pull-off بررسی شد.

مشاهده می شود که با افزایش غلظت سل تیتانیا تا مقدار ۵۰ درصد استحکام چسبندگی سطح به صورت خطی افزایش می یابد و در غلظت ۷۵ درصد تقریباً به یک مقدار ثابت می رسد. افزایش چسبندگی پوشش در اثر نانوکامپوزیتی کردن پوشش را می توان ناشی از افزایش

دانست. در این مطالعه از درصدهای مختلف سل تیتانیا به مقادیر ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ درصد استفاده شد و تاثیر آن بر خواص پوشش های ایجاد شده بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش های ایجاد شده در درصدهای مختلف سل تیتانیا در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده می شود، ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی تاثیر به سزایی را بر خواص پوشش گذاشته است و منجر به افزایش یکنواختی و تراکم پوشش شده است. به صورتی که با افزایش درصد غلظت سل تیتانیا در پوشش، بر یکنواختی پوشش افزوده شده و نیز تراکم پوشش نیز زیاد می شود. افزایش تراکم یکنواختی پوشش ایجاد شده تاثیر به سزایی بر دیگر خواص پوشش خواهد گذاشت که در قسمت های بعدی در مورد آن بحث خواهد شد. دلیل بهبود تراکم پوشش و افزایش یکنواختی پوشش در اثر افزایش سل تیتانیا به پوشش را می توان ناشی از شرکت سل تیتانیا در پوشش و در نتیجه بستن ترک ها و حفره های پوشش دانست.

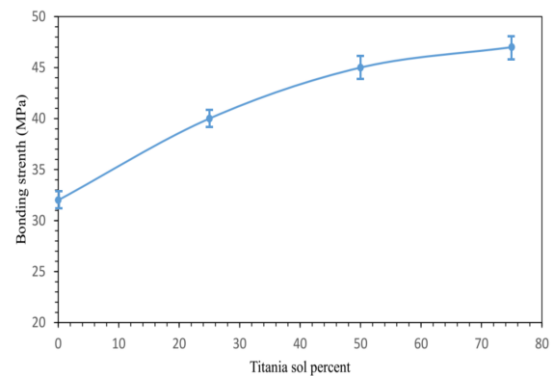


۱/۶ می‌باشد. در تمامی غلظت های سل تیتانیا مشاهده می‌شود که نسبت کلسیم به فسفر برابر با ۱/۶ می‌باشد که این خود نیز می‌توان تاییدی بر تشکیل هیدروکسی آپاتیت باشد. نکته دیگری که می‌توان به آن توجه نمود تغییرات غلظت تیتانیم با افزایش غلظت سل تیتانیا می‌باشد. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت سل تیتانیا در سل از ۲۵ درصد تا ۷۵ درصد، غلظت تیتانیا در پوشش از مقدار ۱۳ درصد وزنی تا مقدار ۲۵ درصد وزنی افزایش می‌یابد که این خود دلیلی بر شرکت بیشتر سل تیتانیا در پوشش می‌باشد.



شکل ۱۱. آنالیز EDS مربوط به پوشش‌های نانوکامپوزیتی در غلظت های سل تیتانیا مختلف: (a) ۲۵ درصد (b) ۵۰ درصد و (c) ۷۵ درصد.

تمایل پیوندی بین سل تیتانیا و پوشش هیدروکسی آپاتیت و زیرلایه دانست. در حقیقت سل تیتانیل یک قفل شیمیایی - مکانیکی بین پوشش هیدروکسی آپاتیت و زیرلایه ایجاد می‌کند که از این طریق منجر به افزایش چسبندگی پوشش می‌گردد [۱۵]. افزایش چسبندگی پوشش و زیرلایه منجر به افزایش کاربرد این پوشش در کاربردهای مختلف مانند ایمپلنت‌های پزشکی خواهد شد. پس در این مطالعه یکی از چالش های مهم پوشش های هیدروکسی آپاتیت تا حدودی حل شد.



شکل ۱۰. تاثیر درصد غلظت سل تیتانیا بر استحکام چسبندگی پوشش نانوکامپوزیتی ایجاد شده.

### بررسی آنالیز نقطه‌ای (EDX)

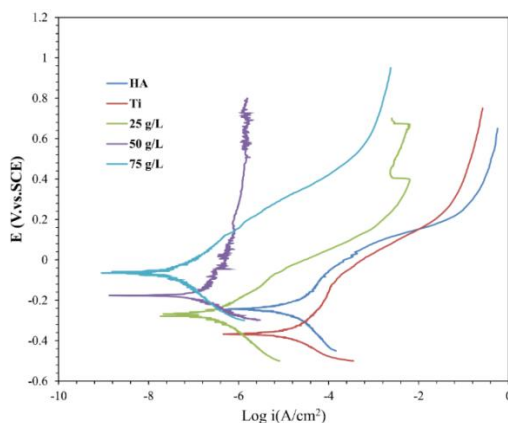
جهت بررسی ترکیب شیمیایی پوشش‌های مختلف ایجاد شده از روش EDS نیز استفاده شد. تصاویر مربوط به آنالیز EDS مربوط به پوشش های مختلف در شکل ۱۱ آورده شده است. مشاهده می‌شود که عناصر اصلی تشکیل دهنده پوشش در تمامی غلظت های سل شامل اکسیژن، فسفر، کلسیم و تیتانیم می‌باشد. این امر بدین معناست که این عناصر به صورت موفقیت آمیزی در تشکیل پوشش شرکت داشته اند و منجر به ایجاد پوشش شده اند. یکی از مهمترین نکاتی که در تشکیل پوشش های هیدروکسی آپاتیت باید مد نظر قرار گیرد، بررسی تشکیل هیدروکسی آپاتیت با استفاده از استوکیومتری این فاز می‌باشد. عموماً استوکیومتری هیدروکسی آپاتیت به گونه‌ای می‌باشد که در آن نسبت کلسیم به فسفر برابر با

## مقاومت به خوردگی

### پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

در این مطالعه مقاومت به خوردگی پوشش‌های مختلف ایجاد شده توسط روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بررسی شد. منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به پوشش‌های مختلف در شکل ۱۲ نشان داده شده است و همچنین داده‌های ترمودینامیکی و سینتیکی استخراج شده از منحنی‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به منحنی‌ها مشاهده می‌شود که فرکانس پوشش‌دهی تاثیر شگرفی بر رفتار مقاومت به خوردگی دارد. دو پارامتر اصلی بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون شامل پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی می‌باشد. به صورت کلی هرچه پتانسیل خوردگی مثبت‌تر باشد تمایل به انجام خوردگی کمتر می‌باشد در واقع پتانسیل خوردگی یک کمیت ترمودینامیکی می‌باشد که تمایل به انجام خوردگی یک جسم در یک محلول خورنده را نشان می‌دهد. پارامتر دیگری که از منحنی‌های پلاریزاسیون به دست می‌آید چگالی جریان خوردگی می‌باشد. این پارامتر یک کمیت سینتیکی می‌باشد و به صورت کلی می‌توان گفت هرچه چگالی جریان خوردگی کمتر باشد، سرعت خوردگی یک فلز یا یک جسم در یک محلول خورنده کمتر می‌باشد. پس به صورت کلی می‌توان گفت هرچه پتانسیل خوردگی یک جسم مثبت‌تر باشد و هرچه چگالی جریان خوردگی آن کمتر باشد، رفتار خوردگی آن جسم در یک محیط معین بهتر می‌باشد [۱۶]. به صورت کلی توانایی یک پوشش در جلوگیری از خوردگی زیرلایه به ریزساختار و مورفولوژی و به صورت کلی به خواص فیزیکی پوشش بستگی دارد. هر چه یک پوشش فشرده‌تر باشد، از ورود یون‌های خورنده به زیرلایه جلوگیری کرده و موجب افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. با توجه به اطلاعات استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون می‌توان به این نتیجه رسید که ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی منجر به افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود و همچنین

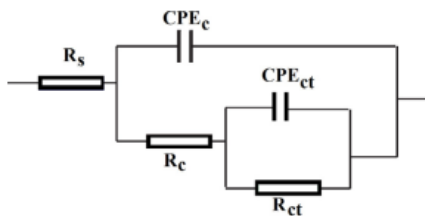
با افزایش درصد نانوذرات TiO<sub>2</sub> در پوشش، مقاومت به خوردگی بیشتر افزایش یافته و بیشترین مقاومت به خوردگی در نمونه حاوی ۷۵ درصد نانوذرات مشاهده می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نانوذرات در پوشش، پتانسیل خوردگی از مقدار ۲۶۹- میلی ولت برای پوشش ایجاد شده در غلظت نانوذرات ۲۵ درصد تا مقدار ۶۴ میلی ولت مثبت‌تر می‌شود که این امر به منزله بهبود خواص خوردگی از لحاظ ترمودینامیکی می‌باشد. همچنین چگالی جریان خوردگی از مقدار ۰/۱۹ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع برای پوشش ایجاد شده در غلظت ۲۵ درصد نانوذرات تا مقدار ۰/۰۳۲ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع برای پوشش ایجاد شده در غلظت نانوذرات ۷۵ درصد کاهش می‌یابد که این امر به معنای بهبود خواص مقاومت به خوردگی از لحاظ سینتیکی می‌باشد. به صورت کلی مقاومت به خوردگی پوشش از لحاظ ترمودینامیکی و سینتیکی با افزایش درصد نانوذرات در پوشش افزایش می‌یابد. همانطور که گفته شد، ساختار و مورفولوژی پوشش تاثیر به‌سزایی بر رفتار خوردگی دارد. با افزایش غلظت نانوذرات در پوشش، تراکم پوشش افزایش یافته و همچنین مقدار تخلخل‌های پوشش کاهش می‌یابد. که این امر از ورود یون‌های خورنده به زیرلایه جلوگیری کرده و منجر به افزایش مقاومت به خوردگی می‌گردد.



شکل ۱۲. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به پوشش‌های مختلف.

$$Z = \frac{(j\omega)^{-n}}{Y_0}$$

که در آن  $Y_0$  ادمیتانس و  $n$  یک ثابت است که بین مقادیر ۱- و ۱ تغییر می‌کند. منحنی های نایکویست مربوط به پوشش‌های مختلف ایجاد شده در شکل ۱۴ نشان داده شده است. داده‌های حاصل از منحنی‌های امدانس بدست آمده توسط نرم افزار در جدول ۳ خلاصه شده است. یکی از مهمترین داده‌های حاصل از منحنی های امدانس مقاومت انتقال بار می‌باشد که گاهی آن را مقاومت پلاریزاسیون نیز می‌نامند.



شکل ۱۳. مدار معادل به کار رفته جهت فیت نمودن داده‌های امدانس الکتروشیمیایی.

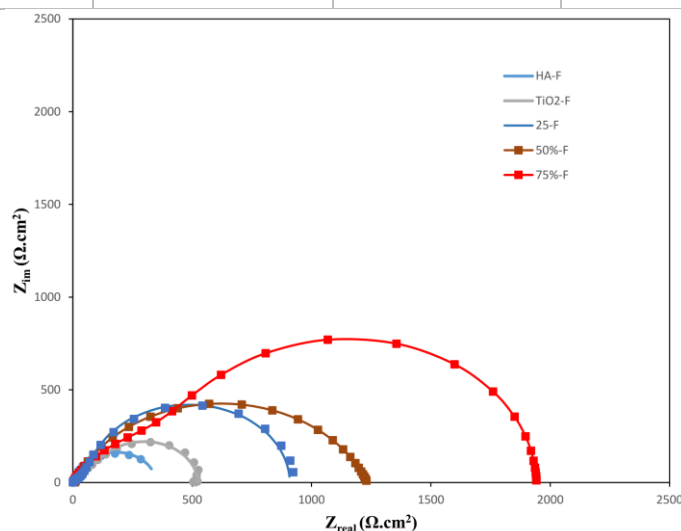
مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت سل تیتانیا در پوشش، مقدار مقاومت پلاریزاسیون افزایش می‌یابد که این امر بیانگر افزایش مقاومت به خوردگی در اثر افزایش مقدار سل تیتانیا در پوشش می‌باشد. مشاهده می‌شود که نتایج طیف سنجی امدانس الکتروشیمیایی در تطابق با داده های پلاریزاسیون می‌باشند. همچنین با توجه به منحنی های امدانس مشاهده می‌شود که مقاومت به خوردگی کنترل شده توسط واکنش های انتقال بار می‌باشد. دلیل این امر این است که شکل منحنی های امدانس به صورت یک نیم دایره می‌باشد و نشانی از واکنش‌های منجر به ایجاد حالت واربرگ در شکل مشاهده نمی‌شود. همچنین از مقادیر  $n_2$  نیز می‌توان به منظور بررسی یکنواختی پوشش استفاده نمود. به صورت کلی هرچقدر مقدار  $n$  به عدد ۱ نزدیک تر باشد، پوشش ایجاد شده یکنواخت تر می‌باشد. می‌توان از جدول مشاهده نمود که مقدار  $n$  برای نمونه ایجاد شده در سل

### طیف سنجی امدانس الکتروشیمیایی

یکی دیگر از روش‌های ارزیابی خواص خوردگی پوشش‌ها، روش طیف سنجی امدانس الکتروشیمیایی می‌باشد. در حقیقت این روش روش تکمیلی روش پلاریزاسیون می‌باشد و با استفاده از این روش نیز می‌توان مکانیزم خوردگی را بررسی نمود. در این مطالعه نیز رفتار خوردگی پوشش‌های مختلف اعمالی با استفاده از روش طیف سنجی امدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. منحنی‌های نایکویست مربوط به پوشش‌های مختلف در شکل ۱۳ نشان داده شده است. برای ارزیابی کمی اطلاعات به دست آمده از روش طیف سنجی امدانس الکتروشیمیایی نیاز است که داده های بدست آمده با استفاده از یک مدار معادل فیت شوند. در این مطالعه مدارات مختلف زیادی با استفاده از نرم افزار Z-Sim امتحان شد و در نهایت مدار معادل مشاهده شده در شکل ۴-۱۷ که بیشتر برای فلزات دارای پوشش استفاده می‌شود انتخاب شد. در این مدار معادل  $R_s$  مقاومت محلول می‌باشد.  $R_c$  مقاومت پوشش،  $CPE_c$  عنصر فازی ثابت مربوط به خازن غیر ایده آل پوشش،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار و  $CPE_{ct}$  مربوط به عنصر فازی ثابت خازن غیر ایده آل لایه دوگانه می‌باشد. در این مطالعه به جای خازن از عنصر فازی ثابت استفاده شد. دلیل این امر را اینگونه می‌توان توجیه نمود که عنصر مداری خازن باعث ایجاد یک اختلاف فاز برابر با ۹۰ درجه بین ولتاژ متناوب اعمالی و جریان عبوری از مدار می‌شود. در برخی مواقع که از لحاظ فیزیکی گنجانیدن یک خازن در مدار معادل معقول به نظر می‌رسد در داده‌های اندازه گیری شده امدانس، رفتار یک خازن ایده‌آل دیده نمی‌شود. در این حالت به جای خازن در مدار معادل انتخاب شده از عنصر فازی ثابت استفاده می‌شود. عنصر فازی ثابت در حقیقت یک خازن غیر ایده آل است که امدانس آن به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۷].

جدول ۲. داده‌های استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون

Sample	$\beta_a$ (mv/decade)	$\beta_c$ (mv/decade)	$E_{corr}$ (mv. vs. SCE)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
HA	۲۴	۲۳	-۲۷۰	۶/۳
TiO <sub>2</sub>	۲۲	۲۶	-۳۶۸	۷/۳
25%	۲۸	۲۶	-۲۶۹	۰/۱۹
50%	۲۳	۲۴	-۱۷۶	۰/۰۷۴
75%	۱۹	۲۱	-۶۴	۰/۰۳۲



شکل ۱۴. منحنی‌های نایکوئیست مربوط به پوشش‌های مختلف ایجاد شده.

جدول ۳. داده‌های استخراج شده از منحنی‌های نایکوئیست

Sample	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$CPE_c$ ( $F s^{n-1} cm^2$ )	$n_1$	$R_c$ ( $\Omega.cm^2$ )	$CPE_{dl}$ ( $Fs^{n-1}/cm^2$ )	$n_2$	$R_{ct}$ ( $\Omega.cm^2$ )
HA	۱/۴	۰/۰۰۰۴۲	۰/۶	۵۳/۳	۰/۰۰۰۴۲	۰/۶۲	۳۲۳
TiO <sub>2</sub>	۱/۳	۰/۰۰۰۴۵	۰/۴	۵۴/۳	۶/۶۷* <sup>۵</sup> ۱۰	۰/۷	۵۴۲
25%	۱/۴	۰/۰۰۰۳۶	۰/۴	۶۵/۴	۲/۹۶* <sup>۶</sup> ۱۰	۰/۸۱	۸۷۶
50%	۱/۶	۰/۰۰۰۵۵	۰/۷	۷۲/۳	۰/۰۰۰۵۶	۰/۸۶	۱۲۵۶
75%	۱/۴	۰/۰۰۰۵۲	۰/۸	۱۰۰/۲	۰/۰۰۰۵۶	۰/۹۲	۱۹۲۶

می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود با افزایش غلظت سل تیتانیا در پوشش مقدار n افزایش می‌یابد که این امر نیز بیانگر افزایش یکنواختی سطح می‌باشد.

۷۵ درصد بیشترین مقدار می‌باشد که بیانگر یکنواختی زیاد در این نمونه می‌باشد. این نتایج همگام با نتایج میکروسکوپ الکترونی می‌باشد که در آن نتایج مشاهده شد که بیشترین یکنواختی سطحی مربوط به این پوشش

## نتایج

در این مطالعه پوشش نانو کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت، تیتانیا با استفاده از روش سل-ژل بر روی زیرلایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ اعمال شد و میکروساختار و مورفولوژی و مقاومت به خوردگی پوشش بررسی گردید. نتایج تحقیق نشان دهنده ایجاد ضخامت یکنواخت بر روی سطح برای پوشش‌های مختلف بود. نتایج حاصل از مطالعات میکروسکوپی نشان داد که افزایش غلظت سل TiO<sub>2</sub> منجر به افزایش تراکم پوشش می‌گردد. آزمون‌های خوردگی نشان داد که مقاومت به خوردگی آلیاژ تیتانیم خالص با پوشش نانوکامپوزیت HA/TiO<sub>2</sub> با افزایش درصد مقدار TiO<sub>2</sub> در پوشش بیشتر می‌شود و چگالی جریان خوردگی در بهترین حالت به مقدار ۰/۰۳۲ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع می‌رسد. همچنین نتایج بررسی مطالعات EIS نیز نشان داد که پوشش دارای مقدار ۷۵ درصد TiO<sub>2</sub> دارای بیشترین مقاومت پلاریزاسیون می‌باشد.

## مراجع

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 17(3)(2007)468-473.

7. Gurappa, I., *Development of appropriate thickness ceramic coatings on 316 L stainless steel for biomedical applications*. Surface and Coatings Technology, 161(1)(2002)70-78.

8. Barati Darband, G., et al., *Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys : Mechanism, properties and applications*. Journal of Magnesium and Alloys, 5(1) (2017) 74-132.

9. Yerokhin, A., et al., *Duplex surface treatments combining plasma electrolytic nitrocarburising and plasma-immersion ion-assisted deposition*. Surface and Coatings Technology, 142(2001)1129-1136.

10. Hui, P., et al., *Synthesis of hydroxyapatite bio-ceramic powder by hydrothermal method*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 9(08)(2010) 683.

11. Balamurugan, A., et al., *In vitro biological, chemical and electrochemical evaluation of titania reinforced hydroxyapatite sol-gel coatings on surgical grade 316L SS*. Materials Science and Engineering: C, 27(1)(2007) 162-171.

12. Cannillo, V., L. Lusvardi, and A. Sola, *Production and characterization of plasma-sprayed TiO<sub>2</sub>-hydroxyapatite functionally graded coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 28(11)(2008) 2161-2169.

13. Cantaragiu, A., et al., *Electrophoretic synthesis and characterization of bioactive HAp/TiO<sub>2</sub> thin films coated on stainless steel*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 12(4)(2010) 913.

14. Liu, D., H. Chou, and J. Wu, *Plasma-sprayed hydroxyapatite coating: effect of different calcium phosphate ceramics*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 5(3)(1994)147-153.

15. Kim, H.-W., et al., *Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method*. Biomaterials, 25(13)(2004)2533-2538.

16. Stansbury, E.E. and R.A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*. 2000: ASM international.

17. Jüttner, K. and W. Lorenz. *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces*. in *Materials Science Forum*. 1989. Trans Tech Publ.

1. Hench, L.L. and J.M. Polak, *Third-generation biomedical materials*. Science, 2002. 295(5557)(2002)1014-1017.

2. Ramakrishna, S., et al., *Biomedical applications of polymer-composite materials: a review*. Composites science and technology, 2001. 61(9)(2001) 1189-1224.

3. Niinomi, M., *Recent metallic materials for biomedical applications*. Metallurgical and materials transactions A, 33(3)(2002)477.

4. Niinomi, M., *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1(1-2)(2008) 231-236.

5. Mahzoon, F., M. Bahrololoom, and S. Javadpour, *Optimisation of novel bath for plasma electrolytic nitrocarburising of 316L stainless steel and study of tribological properties of treated steel surfaces*. Surface Engineering, 2 (8)(2009)628-633.

6. Dewidar, M.M., K.A. Khalil, and J. Lim, *Processing and mechanical properties of porous 316L stainless steel for biomedical applications*.