



## بررسی مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیم- هیدروکسی آپاتیت- اکسید گرافن کاهش یافته اعمال شده بر آلیاژ Ti-6Al-4V به روش رسوبدهی جرقه الکتریکی

علی معصوم زاده<sup>۱</sup>، نسیم نایب پاشایی<sup>۲</sup>، حسین آقاجانی<sup>۱\*</sup>، سید حسین رضوی<sup>۱</sup>

۱. دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲. دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

### چکیده

### واژگان کلیدی:

هدف از این پژوهش اعمال پوشش نانوکامپوزیتی Ti/HA/rGO بر سطح آلیاژ Ti-6Al-4V و بررسی مورفولوژی، ریزساختار و خواص خوردگی پوشش تهیه شده می‌باشد. برای این منظور پودرهای تیتانیم، هیدروکسی آپاتیت و اکسید گرافن احیا شده با درصدهای وزنی به ترتیب ۷۰، ۲۵، ۵ با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی ترکیب شده و در فرآیند تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد تف جوشی شد. پوشش‌دهی نانوکامپوزیت تهیه شده با روش رسوبدهی جرقه الکتریکی در سه پاس بر سطح آلیاژ Ti-6Al-4V انجام شد. در بررسی میکروسکوپی ریزساختار و آنالیز فازی پراش اشعه ایکس پوشش متخلخل که شامل فازهای تیتانیم خالص، هیدروکسی آپاتیت و آناتاز شناسایی شد؛ نتایج آزمون پلاریزاسیون، مقادیر پتانسیل جریان خوردگی و چگالی جریان خوردگی در نمونه پوشش داده شده را به ترتیب ۰/۴۲۷۱- ولت و  $2/39 \times 10^{-5}$  میلی آمپر بر میلی متر مربع و نرخ خوردگی  $2/12 \times 10^{-6}$  میلی متر در سال را نشان می‌دهد؛ که بررسی آن در مقایسه با نتایج نمونه زیر لایه که در آن پتانسیل خوردگی، چگالی جریان خوردگی به ترتیب برابر با ۰/۵۴۰۸- ولت و  $9/97 \times 10^{-3}$  میلی آمپر بر میلی متر مربع و نرخ خوردگی  $8/82 \times 10^{-4}$  میلی متر در سال است، افزایش مقاومت به خوردگی را در نتیجه اصلاح سطح با استفاده از پوشش نانو کامپوزیتی تیتانیم هیدروکسی آپاتیت اکسید گرافن احیا شده را نشان می‌دهد.

پوشش

خوردگی

هیدروکسی آپاتیت

اکسید گرافن احیا شده

رسوب دهی جرقه الکتریکی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۲/۱۶

DOI: 10.22034/ISSST.2025.2056225.1642

## Investigation of the Corrosion Resistance of a Titanium–Hydroxyapatite–Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Coating Applied on Ti-6Al-4V Alloy via ElectroSpark Deposition

### Abstract

This research aims to apply a Ti/HA/rGO nanocomposite coating onto the Ti-6Al-4V alloy and to investigate the coating's morphology, microstructure, and corrosion properties. For this purpose, titanium, hydroxyapatite, and reduced graphene oxide powders were combined at 70, 25, and 5 wt%, respectively, using mechanical alloying and subsequently underwent spark plasma sintering at 950°C. The prepared Ti/HA/rGO nanocomposite, used as a coating electrode, was applied to the surface of the Ti-6Al-4V alloy through a 3-pass electrospark deposition process. SEM and XRD analyses revealed that a porous and rough coating was formed, which includes pure titanium, hydroxyapatite, Reduced Graphene Oxide and anatase phases. Potentiodynamic polarization test results of the coating showed corrosion current density, corrosion potential, and corrosion rate values of -0.4271V,  $2.39 \times 10^{-5}$  mA/mm<sup>2</sup>, and  $2.12 \times 10^{-6}$  mm per year, respectively, while the Ti-6Al-4V alloy substrate exhibited values of -0.5408,  $9.97 \times 10^{-3}$  mA/mm<sup>2</sup>, and  $8.82 \times 10^{-3}$ . These results demonstrate that surface modification via the Ti/HA/rGO nanocomposite coating, applied by electrospark deposition, significantly improves the corrosion resistance of the Ti-6Al-4V alloy.

**Keywords:** Coating, Corrosion, Hydroxyapatite, Reduced graphene oxide, Electrospark deposition.

\* Corresponding author E-mail: haghajani@iust.ac.ir

## ۱- مقدمه

موضعی PH منجر به افزایش تکثیر باکتری‌ها و ایجاد التهاب می‌شود [۶]. از این رو تحقیقات متعددی بر فرآیندهای سطحی که منجر به افزایش مقاومت به خوردگی ایمپلنت‌های تیتانیومی می‌شود صورت گرفته است.

مشخص شده است حضور هیدروکسی آپاتیت<sup>۳</sup>  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  به عنوان یک ماده زیست فعال در سطح ایمپلنت‌های تیتانیوم به دلیل ساختار شیمیایی مشابه استخوان انسان، مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری را افزایش می‌دهد اما استحکام کششی کم و شکنندگی، کاربرد هیدروکسی آپاتیت را برای استفاده در سطح ایمپلنت‌ها محدود می‌سازد [۷-۹]. همچنین کارایی اکسید گرافن احیا شده به عنوان یک ماده زیست سازگار در افزایش مقاومت به خوردگی ایمپلنت مشاهده شده است [۱۰ و ۱۱]. اکسید گرافن کاهش یافته در طیف متنوعی از کاربردهای زیستی نظیر زیست حسگرها، دارورسانی و مهندسی بافت مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. از این رو، استفاده از مواد نانوکامپوزت حاوی هیدروکسی آپاتیت و اکسیدگرافن احیا شده در زمینه تیتانیوم در سطح ایمپلنت می‌تواند جایگزین مناسبی در ایمپلنت‌ها برای بهبود کیفیت زندگی بیماران شوند.

تحقیقات بر روی بهبود خواص سطحی ایمپلنت‌های تیتانیوم با استفاده ترکیبات حاوی هیدروکسی آپاتیت و اکسید گرافن با بهره‌گیری از روش‌های مختلفی نظیر اسپری حرارتی [۱۳]، رسوب‌دهی الکتروفوریتیک [۱۴]، سل ژل [۱۵] و غیره با ضخامت‌ها و خواص مختلف انجام شده است. اما این روش‌ها هر کدام برای کاربردی شدن در ایمپلنت‌ها، دارای

عفونت‌های مفصل مصنوعی<sup>۱</sup> یک نوع عفونت حاد پس از جراحی‌های کاشت ایمپلنت محسوب می‌شود که در ۱ تا ۳ درصد جراحی‌های آرتروپلاستی<sup>۲</sup> رخ می‌دهد. این عفونت‌ها معمولاً در اثر ایجاد بیوفیلم و التهاب در نواحی اطراف ایمپلنت ایجاد می‌شوند. با توجه به افزایش جمعیت و در پی آن افزایش حوادث و بیماری‌هایی نظیر رماتیسم، بر تعداد بیماران متقاضی عمل آرتروپلاستی و افراد درگیر عوارض عفونی پس از جراحی نیز افزوده می‌شود. به طوری که پیش بینی می‌شود در سال ۲۰۳۰ تعداد جراحی‌های آرتوپلاستی در ایالات متحده به ۱/۲۶ میلیون مورد در سال برسد علاوه بر آن عفونت‌های مفصل مصنوعی در جراحی‌های کاشت ایمپلنت‌های دندانانی نیز ممکن است رخ دهد [۲۰۱].

تیتانیوم و آلیاژهای آن از دهه ۶۰ میلادی به طور گسترده به عنوان ایمپلنت‌های استخوانی و دندانانی مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ آلیاژ Ti-6Al-4V پر کاربردترین آلیاژ تیتانیوم در ایمپلنت‌ها می‌باشد. این آلیاژ به دلیل زیست سازگاری، استحکام خستگی بالا، مدول الاستیسیته کم و همچنین چگالی پایین به طور جدی به عنوان ماده مناسب برای ایمپلنت‌ها مورد توجه قرار گرفته است [۳]. اما ایمپلنت‌های تولید شده با این آلیاژ دارای نواقصی نیز می‌باشند، آزاد شدن یون‌های وانادیم و آلومینیم در محیط بدن می‌تواند منجر به کاهش خواص مکانیکی و واکنش‌های آلرژیک شود [۴-۵]. خوردگی در آلیاژ Ti-6Al-4V با تخریب لایه اکسید محافظ فضای مناسبی برای چسبیدن عوامل عفونت‌زا ایجاد می‌کند و همچنین با تغییر

<sup>۳</sup> Hydroxyapatite

<sup>۱</sup> Periprosthetic joint infection (PJI)

<sup>۲</sup> Arthroplasty

محدودیت‌هایی می‌باشند. یکی از فرآیندهای سطحی مناسب جهت ایجاد پوشش مقاوم به خوردگی روش رسوب‌دهی جرقه الکتریکی<sup>۱</sup> می‌باشد که از پالس‌های الکتریکی کوتاه و جریان بالا برای رسوب ماده الکتروود مصرفی بر روی یک بستر فلزی استفاده می‌کند. در رسوب جرقه الکتریکی با تخلیه سریع انرژی الکتریکی (۱ تا ۱۰ میکروثانیه)، جریانی با شدت بالا برای مدت بسیار کوتاهی بین الکتروود، یعنی آند، به نمونه‌ی زیرلایه (کاتد) هدایت می‌شود که در اثر انرژی بالا حرارتی در حدود ۲۰ تا ۲۵ هزار درجه کلوین ایجاد و منجر به ذوب الکتروود شده و تحت میدان الکتریکی روی سطح زیرلایه رسوب می‌کند. یکی از ویژگی‌های روش رسوب‌دهی جرقه الکتریکی امکان استفاده از کامپوزیت‌های زمینه فلزی و سرامت‌ها به عنوان الکتروود پوشش‌دهی می‌باشد؛ در این گونه الکتروودهای پوشش‌دهی به علت تفاوت نقطه ذوب در هریک از فازهای کامپوزیت، انتقال جرم در هر سه حالت جامد، مایع و گاز صورت می‌گیرد. سایر ویژگی‌های پوشش‌دهی به روش رسوب‌دهی جرقه الکتریکی عبارتند از: حرارت ورودی کم، تکرار پذیری و امکان اعمال پوشش در قطعات با اشکال پیچیده [۱۶-۱۹].

در پژوهش حاضر با هدف بررسی اثر اعمال پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیم- هیدروکسی آپاتیت- اکسید گرافن کاهش یافته رفتار خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V با در دو حالت بدون اعمال پوشش و اعمال پوشش در محلول شبیه‌سازی شده محیط بدن<sup>۲</sup> بررسی گردید.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- تهیه مواد اولیه

در این پژوهش برای تهیه نانوکامپوزیت از پودر تیتانیم با خلوص بالا (Merck) با قطر ذره ۴۵ میکرومتر، نانو پودر هیدروکسی آپاتیت (Sigma-Aldrich) و اکسید گرافن کاهش یافته (Sigma-Aldrich) استفاده شده است. همچنین آلیاژ Ti-6Al-4V (ASTM B265 Gr5) نیز به عنوان زیر لایه پوشش دهی مورد استفاده قرار گرفته است.

### ۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت تیتانیم- هیدروکسی آپاتیت- اکسید

#### گرافن کاهش یافته

#### ۲-۲-۱ آلیاژسازی مکانیکی

هیدروکسی آپاتیت و اکسید گرافن کاهش یافته به ترتیب با نسبت ۲۵ درصد وزنی و ۵ درصد وزنی و تیتانیم با مقدار ۷۰ درصد وزنی در آسیای مکانیکی سیاره‌ای<sup>۳</sup> مدل PLM2C آزمایشگاه سنتز و دیرگذار دانشگاه علم و صنعت مخلوط شدند. پارامترهای فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در جدول ۱ به نشان داده شده است.

#### ۲-۲-۲ تف‌جوشی پلاسمای جرقه ای

پس از مخلوط شدن پودرها تحت فرآیند آسیا کاری سیاره ای، به جهت تهیه الکتروود نانوکامپوزیت پوشش‌دهی، پودر مخلوط شده در فرآیند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای<sup>۴</sup> با استفاده از دستگاه تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای ساخت شرکت خلاء پوشان فلز با نرخ حرارت دهی ۳۰ درجه بر دقیقه، در دمای ۹۵۰ درجه به مدت ۵ دقیقه تحت فشار ۳۰ مگاپاسکال تحت فرآیند تف‌جوشی قرار گرفت.

<sup>۳</sup> Planetary Ball Mills

<sup>۴</sup> Spark Plasma Sintering (SPS)

<sup>۱</sup> Electrospark Deposition (ESD)

<sup>۲</sup> Simulated body fluid (SBF)

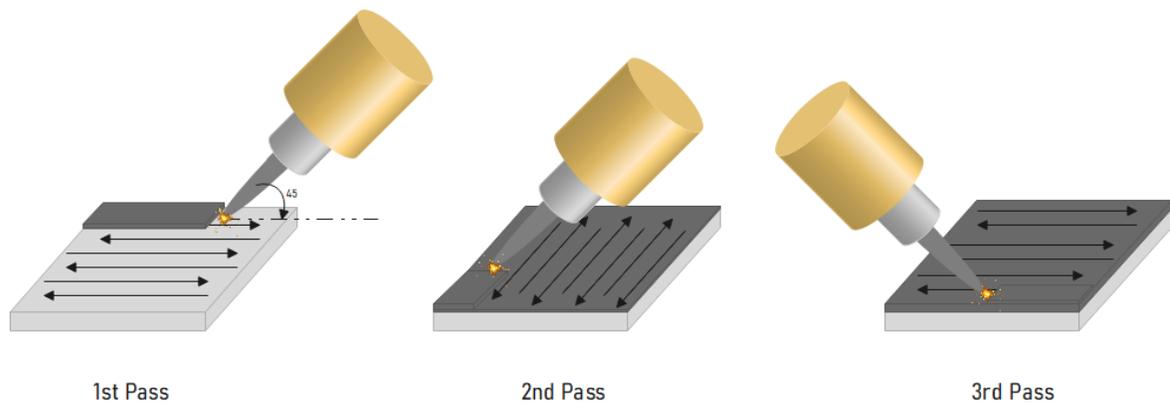
جدول ۱. پارامترهای فرآیند آلیاژسازی مکانیکی

جنس کاپ	جنس گلوله	نسبت گلوله به پودر	سرعت چرخش	زمان چرخش	اتم‌سفر
زیرکونیا	زیرکونیا	۱:۱۰	۳۰۰ دور بر دقیقه	۶ ساعت	آرگون ۹۹,۹۹۹

### ۲-۳ اعمال پوشش به روش رسوب‌دهی جرقه الکتریکی

پس از تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، با استفاده از برش تخلیه الکتریکی و ایرکات، یک استوانه با قاعده به قطر ۵۰ میلی‌متر و ارتفاع ۱۲۰ میلی‌متر از نانوکامپوزیت تهیه شده برای استفاده به عنوان الکتروود پوشش‌دهی در دستگاه رسوب‌دهی الکتریکی

برش داده شد. فرآیند پوشش‌دهی طی سه پاس به صورت نمایش داده شده در شکل ۱ تحت اتمسفر آرگون ۹۹,۹۹۹ درصد صورت گرفت. در تعیین پارامتر پوشش‌دهی مقادیر چرخه کاری ۵۵ درصد و فرکانس برابر با ۶ کیلوهرتز تعیین شد. همچنین حد جریان اعمال جرقه نیز برابر با ۱۰ آمپر قرار گرفت.



شکل ۱. شماتیک اعمال پوشش نانوکامپوزیتی در فرآیند رسوب‌دهی جرقه الکتریکی.

#### ۲-۴ آنالیز فازی و بررسی ریزساختار پوشش

بررسی آنالیز فازی پوشش اعمال شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل DRON-8 ساخت شرکت Bouvestnik دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران انجام شد. همچنین بررسی ریزساختاری پوشش اعمال شده و آنالیز کمی ترکیب در سطح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN VEGA3 و آشکارساز طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران انجام شد.

#### ۲-۵ بررسی رفتار خوردگی پوشش

رفتار خوردگی نمونه‌ها با استفاده از روش طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون در محلول شبیه سازی شده‌ی محیط بدن با استفاده از دستگاه Radstat 10 ساخت شرکت کیان شار دانش در سل سه الکتروود با الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید اشباع شده با پتاسیم کلرید ۳ مولار و الکتروود کمکی پلاتین بررسی شد. بررسی طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز انجام شد و بررسی نتایج و شبیه سازی مدار معادل هر نمونه با استفاده نرم افزار z view صورت گرفت. همچنین آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ روبش 1mV/s در محدوده پتانسیل -1.5v تا 2v نسبت به پتانسیل مدار باز صورت گرفت و مقادیر چگالی جریان خوردگی نیز با استفاده از برون یابی تافل بدست آمد.

#### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱ بررسی انرژی جرقه و بازدهی فرآیند

مقدار انرژی جرقه<sup>۱</sup> در فرآیند رسوبدهی جرقه الکتریکی به شکل زیر محاسبه می‌گردد [۲۰]:

$$E_p = \int_0^{t_{ON}} I(t).V(t).dt \quad (1)$$

که در آن  $E_p$  انرژی جرقه،  $I(t)$  جریان،  $V(t)$  ولتاژ و  $t_{ON}$  مدت زمان برقراری جرقه می‌باشد؛ انرژی جرقه با استفاده از اسیلوسکوپ دستگاه و نمودارهای ولتاژ-زمان و جریان-زمان مقدار ۱,۰۷ میلی ژول محاسبه شد.

بازدهی فرآیند رسوب جرقه الکتریکی نیز از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۱]:

$$\eta = \frac{\Delta c}{\Delta a} \times 100 \quad (2)$$

که در آن  $\eta$  بازدهی فرآیند،  $\Delta c$  برابر با تغییرات جرم کاتد و  $\Delta a$  تغییرات جرم آند می‌باشد. نتایج تغییرات وزن و بازدهی در جدول ۲ به نمایش درآمده است.

جدول ۲. بازدهی فرآیند، تغییرات جرم آند و کاتد

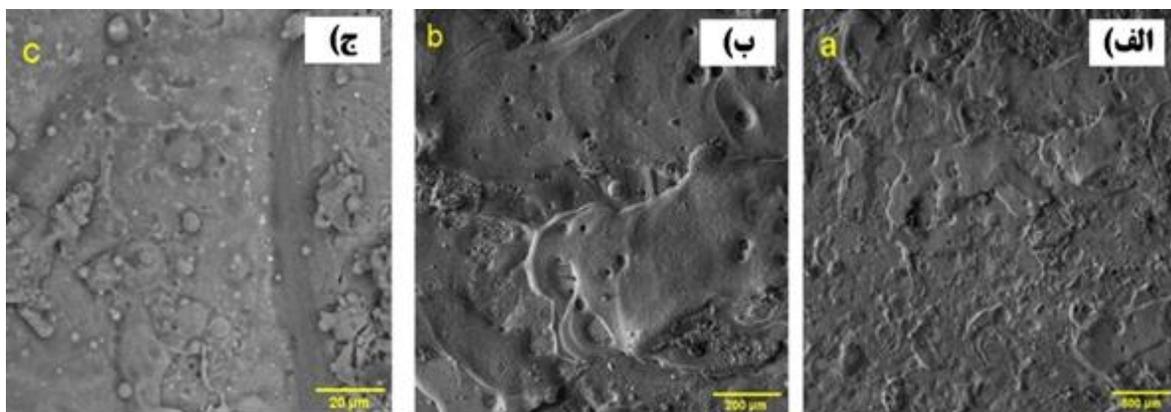
	$\Delta c$	$\Delta a$	$\eta$
نمونه پوشش	۰/۰۲۰ گرم	۰/۰۵۱ گرم	۴۱/۲ درصد

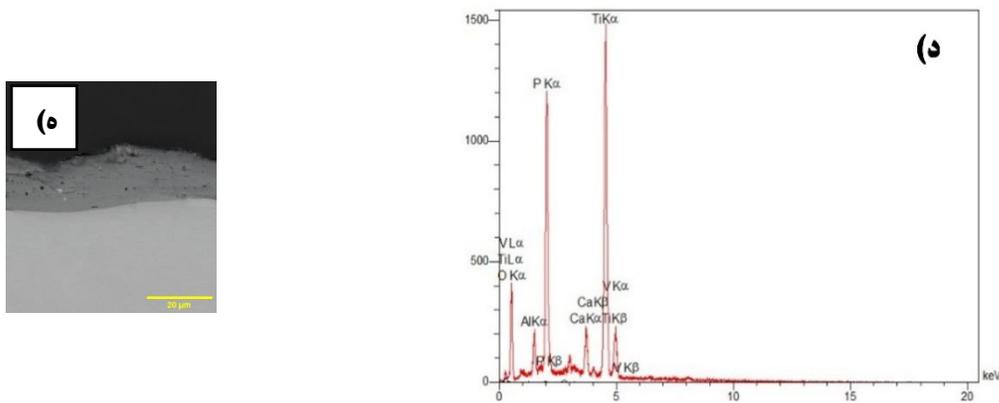
#### ۳-۲ بررسی مورفولوژی و ساختار سطح پوشش

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیم- هیدروکسی آپاتیت - اکسید

گرافن کاهش یافته اعمال شده بر آلیاژ Ti-6Al-4V را در بزرگنمایی ۵۰، ۲۰۰ و ۱۰۰۰ برابر نشان می‌دهد؛ همانطور که در شکل ۲(الف) و ۲(ب) نشان داده شده است، پوشش اعمال شده دارای سطح نسبتاً غیر یکنواخت و ناهمواری است؛ این ناهمواری‌ها را می‌توان ناشی از کم بودن سیالیت الکتروود در فاز مذاب رسوب شده به دلیل خواص ذاتی و همچنین اکسیداسیون در حین فرآیند دانست. حفرات با اندازه‌های مختلف نیز در سطح پوشش وجود دارند که می‌تواند در اثر به دام افتادن گاز در حین انجماد سریع پوشش و همچنین انقباض مواد حین انجماد رخ داده باشد. قطرات با توزیع تصادفی نیز در قسمت‌هایی از سطح مشاهده می‌شود که ناشی پاشش حین انتقال جرم است که یک ویژگی ذاتی در فرآیند رسوب دهی جرقه الکتریکی به حساب می‌آید. همچنین در شکل ۲(ج) تصویر الکترون بازگشتی در بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر ذرات بسیار هیدروکسی آپاتیت

که بدون تجزیه شدن در ساختار رسوب کرده مشاهده نمود. در بررسی تصویر مقطع عرضی پوشش که در شکل ۲(ه) ارائه شده است؛ تشکیل پوشش نانوکامپوزیتی با ضخامت تقریبی ۱۷ میکرون را نشان می‌دهد. در تصویر مقطع عرض نمایش داده شده نیز حضور هیدروکسی آپاتیت تجزیه نشده مشاهده می‌شود همچنین تخلخل و ریز ترک‌هایی در تصاویر مقطع قابل مشاهده است. با استفاده از آنالیز EDS نقطه ای که در شکل ۲(د) به نمایش درآمده است و ترکیب شیمیایی سطح پوشش نیز در جدول ۳ ارائه شده است، نتایج بدست آمده افزایش غلظت اکسیژن را در اثر اکسیداسیون تیتانیوم حین فرآیند پوشش دهی را نشان می‌دهد. همچنین مقادیر آلومینیم در سطح پوشش مشاهده می‌شود که احتمالاً در حوضه مذاب تشکیل شده در فرآیند پوشش دهی از زیر لایه به سطح پوشش نفوذ کرده است.



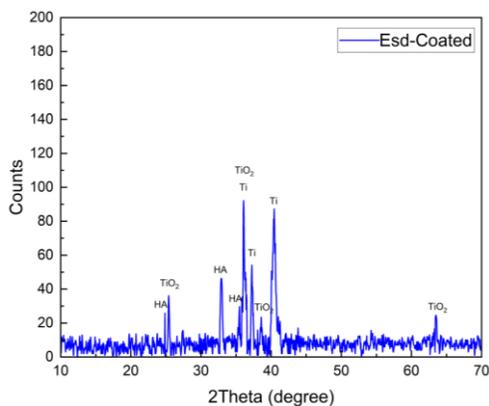


شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح پوشش الف) بزرگنمایی ۵۰ الکترون ثانویه ، ب) بزرگنمایی ۲۰۰ الکترون ثانویه، ج) بزرگنمایی ۱۰۰۰ الکترون بازگشتی، د) آنالیز Eds سطح پوشش ه) تصویر مقطع عرضی پوشش.

جدول ۳. نتایج آنالیز Eds سطح پوشش

عنصر	C	O	P	Ca	Al	Ti
at. %	۶/۶۸	۴۷/۶۶	۸/۶۸	۳/۳۹	۰/۸۱	۳۲/۵۸

و ۶۲/۲ درجه نیز در الگوی پراش بدست آمده بیانگر اکسیداسیون حین فرآیند ذوب و انجماد سریع می‌باشد.



شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش.

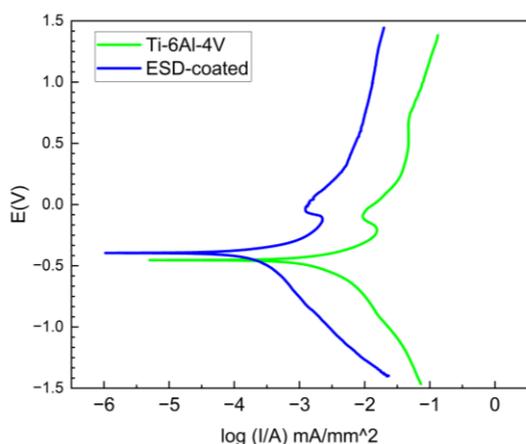
### ۳-۳ بررسی آنالیز فازی پراش اشعه ایکس

الگوی پراش اشعه ایکس سطح پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیوم هیدروکسی آپاتیت - اکسید گرافن در شکل ۳ به نمایش در آمده است. پیک‌های موجود در الگوی پراش اشعه ایکس پوشش مطابق با الگوی پراش تیتانیوم خالص (ICDD 44-1294) می‌باشد. همچنین پیک‌هایی مطابق با الگوی پراش هیدروکسی آپاتیت در زوایای ۲۵/۹ درجه ، ۳۲/۹ درجه و ۳۵/۴ درجه مطابق با (ICDD 09-432) نیز مشاهده می‌شود که نشان دهنده آن است که مقداری هیدروکسی آپاتیت بدون تجزیه در ساختار مشاهده می‌شود. همچنین پیک‌های مشابه با الگوی پراش فاز آناتاز<sup>۱</sup> مطابق با (ICDD 01-21-1272) در زوایای ۲۵/۱، ۳۵/۶

<sup>۱</sup>Anatase

$$CR = \frac{i_{corr} \times K \times EW}{\rho} \quad (۴)$$

که در آن  $K$  مقدار ثابت  $۳/۲۷ \times ۱۰^{-۳}$  برای محاسبه‌ی نرخ خوردگی برحسب میلی‌متر در سال و  $EW$  مقدار وزن معادل می‌باشد.



شکل ۴. منحنی پلاریزاسیون پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیوم - هیدروکسی آپاتیت - اکسید گرافن کاهش یافته و زیرلایه تیتانیوم Ti-6Al-4V

جدول ۴. پارامترهای مربوط به خوردگی نمونه‌های پوشش و زیرلایه

	$\beta_{\alpha}$ (V / decade)	$\beta_{\beta}$ (V / decade)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{mm}^2$ )	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ ( $\text{mA} \cdot \text{mm}^{-2}$ )
ESD	۰/۲۵۴	-۰/۵۶۴	۳۱۷/۱۱	-۰/۴۲۷۱	$۲/۳۹ \times ۱۰^{-۵}$
Ti64	۱/۴	-۱/۰۴	۲۵/۹۱	-۰/۵۴۰۸	$۹/۹۷ \times ۱۰^{-۳}$

خوردگی  $۸/۸۲ \times ۱۰^{-۴}$  می‌باشد. در ناحیه شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون هر دو نمونه رفتار اکتیو، پسیو و پسیو گذرا مشاهده می‌شود که به دلیل دارا بودن درصد قابل توجهی از تیتانیوم در

### ۳-۴ بررسی رفتار خوردگی پوشش و زیرلایه

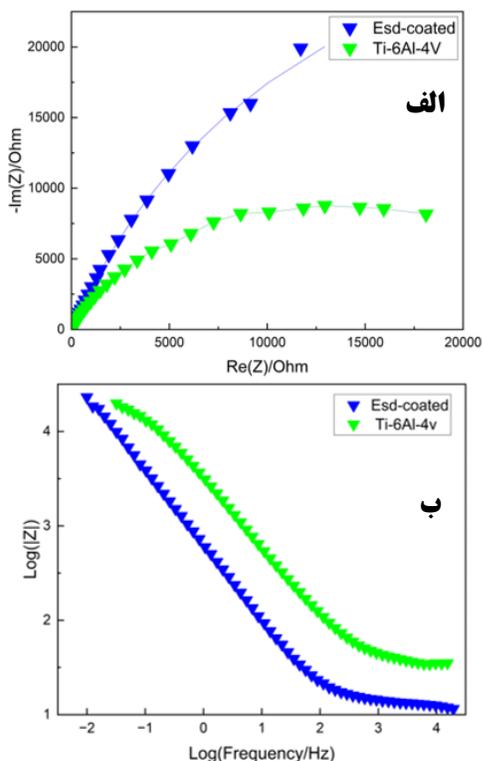
شکل ۴ منحنی‌های بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را پس از تثبیت و پایدار شدن پتانسیل مدار باز را نشان می‌دهد. مقادیر  $E_{corr}$  و  $i_{corr}$  با استفاده از برون یابی تافل بدست آمده و در جدول ۴ به نمایش درآمده است. نتایج نشان می‌دهد پوشش اعمال پوشش نانوکامپوزیت تیتانیوم - هیدروکسی آپاتیت - اکسید گرافن کاهش یافته منجر به کاهش قابل توجه چگالی جریان خوردگی و در پی آن افزایش مقاومت به خوردگی در محیط محلول شبیه سازی بدن می‌باشد. مقدار مقاومت پلاریزاسیون با استفاده از رابطه استرن-گری محاسبه می‌گردد [۲۲]:

$$R_p = \frac{\beta_{\alpha} \beta_{\beta}}{2.303 \times i_{corr} (\beta_{\alpha} + \beta_{\beta})} \quad (۳)$$

همچنین محاسبه‌ی نرخ خوردگی نیز مطابق با استاندارد ASTM G102 با استفاده از رابطه زیر صورت می‌گیرد:

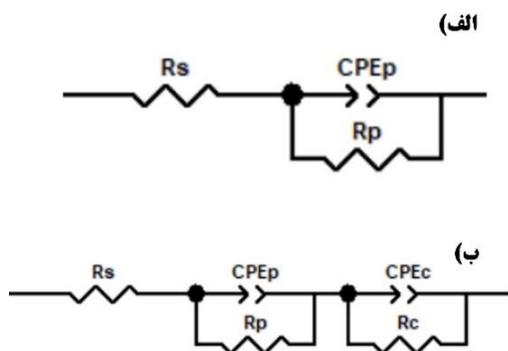
همچنین مقادیر نرخ خوردگی محاسبه شده نیز برای پوشش اعمال شده به روش رسوب جرقه الکتریکی  $۲/۱۲ \times ۱۰^{-۶}$  میلی‌متر در سال به مراتب کمتر از نمونه زیر لایه با نرخ

ترکیب شیمیایی در آن می‌باشد که منجر به توزیع غیریکنواخت یون در سطح پوشش می‌گردد.



شکل ۵. نتایج بدست آمده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

(الف) نمودار نایکوئیست (ب) نمودار بد.



شکل ۶. مدار معادل بدست آمده (الف) مربوط به زیر لایه تیتانیم

(ب) پوشش نانوکامپوزیت اعمال شده.

سطح هر دو نمونه به واسطه تشکیل لایه محافظ اکسیدی و تخریب آن توجیه پذیر است.

در شکل ۵ نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیم - هیدروکسی آپاتیت - اکسید گرافن احیا شده و نمونه زیر لایه تیتانیم نمایش داده شده است. دیاگرام نایکوئیست نمونه پوشش همانطور که در شکل ۵ (الف) ارائه شده است، دارای شعاع نیم دایره بیشتری نسبت نمودار مربوط نمونه زیر لایه تیتانیم دارا است که این موضوع بیانگر مقاومت به خوردگی بالاتر نسبت به زیر لایه می‌باشد.

بزرگی امپدانس برحسب مقیاس لگاریتمی فرکانس در نمودار بد<sup>۱</sup> ارائه شده در شکل ۵ (ب) نشان داده شده است؛ مشخص است که در اثر افزایش فرکانس، امپدانس هر دو نمونه کاهش می‌یابد که در نتیجه غلبه رفتار خازنی در فرکانس بالا اتفاق می‌افتد که این رفتار خازنی ناشی از خاصیت دی الکتریک لایه محافظ تشکیل شده اکسید تیتانیم می‌باشد.

داده‌های کمی بدست آمده با استفاده از مدارهای معادل شکل ۶ (الف) و ۶ (ب) برازش و داده‌های بدست آمده از آن در جدول ۵ به نمایش درآمده است. مدار معادل نمونه تیتانیم متشکل از یک عنصر مقاومت  $R_s$  و  $CPE_p$  یک عنصر فاز ثابت مربوط به لایه محافظ اکسید تیتانیم و  $R_p$  یک مقاومت لایه اکسیدی می‌باشد. در مقابل مدل دو لایه ای نمونه پوشش داده شده شامل  $R_s$  و  $CPE_p$  و  $R_p$  که نشان دهنده لایه پسیو اکسیدی در سطح پوشش می‌باشد و لایه شامل  $CPE_c$  و مقاومت  $R_c$  مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی اعمال شده می‌باشد. رفتار شبه خازن غیر ایده آل پوشش نانوکامپوزیتی ناشی از ساختار متخلخل و ناهموار پوشش و همچنین توزیع

<sup>۱</sup> Bode diagram

ایجاد شده دارای سطح ناهموار و غیریکنواخت می‌باشد که ناشی از کاهش سیالیت قطرات رسوب شده الکتروود به دلیل خواص ذاتی و همچنین اکسیداسیون می‌باشد. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مقادیر پتانسیل الکتروشیمیایی و چگالی جریان برای نمونه پوشش‌دهی شده  $0/4271$ - و  $10^{-5} \times 39/2$  نشان می‌دهد که در مقایسه با نمونه زیرلایه که برابر با  $0/5408$ - و  $10^{-3} \times 9/97$  و نرخ خوردگی  $10^{-5} \times 2/12$  میلی‌متر در سال نمونه پوشش در مقایسه با  $10^{-4} \times 8/82$  میلی‌متر در سال نمونه زیر لایه افزایش مقاومت به خوردگی را نتیجه اصلاح سطح با استفاده از پوشش نانو کامپوزیتی تیتانیم هیدروکسی آپاتیت اکسید گرافن احیا شده را نشان می‌دهد.

نتایج بدست آمده در جدول ۵ نشان می‌دهد در پوشش اعمال شده به دلیل وجود مقادیر بالای تیتانیم، تشکیل لایه محافظ اکسید تیتانیم نقش محافظتی خود را داراست و به همراه آن حضور هیدروکسی آپاتیت در سطح به عنوان یک عامل بازدارنده قوی و همچنین صفحات اکسید گرافن کاهش یافته، تاثیر بسزایی در افزایش مقاومت به خوردگی را ایفا می‌نماید. پوشش نانوکامپوزیت با ظرفیت کمتر و مقاومت انتقال بار بیشتر سد مقاومی در برابر نفوذ یون‌ها ایجاد کرده است.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، بررسی‌های ریز ساختاری، آنالیز فازی و رفتار خوردگی اعمال پوشش نانوکامپوزیتی تیتانیم - هیدروکسی آپاتیت - اکسید گرافن احیا شده با استفاده از روش رسوب‌دهی جرقه الکتریکی بررسی شده و مشخص شد ساختار پوشش

جدول ۵. نتایج استخراج شده از تحلیل نمودارهای طیف‌سنجی امپدانس

	$R_p (K\Omega.mm^2)$	$CPE_p - P$	$CPE_p - T (\mu F)$	$R_c (K\Omega.mm^2)$	$CPE_c - P$	$CPE_c - P (\mu F)$
Ti64	۲۱/۶۱	۰/۷۴	$7/89 \times 10^1$	-	-	-
ESD	۴/۹۸	۰/۷۸	$5/01 \times 10^1$	۲۲/۱۵	۰/۸۴	$3/02 \times 10^1$

[3] Kaur M, Singh K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. Materials Science and Engineering: C. 2019;102(102):844-62.

[4] Zaffe D, Bertoldi C, Consolo U. Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules. Biomaterials. 2004;25(17):3837-44.

[5] Engelhart S, Segal RJ. Allergic reaction to vanadium causes a diffuse eczematous eruption and titanium alloy orthopedic implant failure.. 2017 Apr;99(4):245-9.

#### ۵- مراجع

[1] Nichol T, Callaghan J, Townsend R, Stockley I, Hatton PV, Le Maitre C, et al. The antimicrobial activity and biocompatibility of a controlled gentamicin-releasing single-layer sol-gel coating on hydroxyapatite-coated titanium. The Bone & Joint Journal. 2021 1;103-B(3):522-9.

[2] Danilkowicz RM, Lachiewicz AM, Lorenzana DJ, Barton KD, Lachiewicz PF. Prosthetic Joint Infection After Dental Work: Is the Correct Prophylaxis Being Prescribed? A Systematic Review. Arthroplasty Today. 2021;7:69-75.

- implant applications: In vitro corrosion and biotribological behavior. *Surface and Coatings Technology*. 2021;424:127642.
- [15] Stoch A, Jastrzebski W, Długoń E, Lejda W, Trybalska B, Stoch GH, et al. Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti6Al4V. *Journal of Molecular Structure*. 2005 1;744-747:633-40.
- [16] Johnson RN, Sheldon GL. Advances in the electrospark deposition coating process. *Journal of vacuum science & technology*. 1986 1;4(6):2740-6.
- [17] Wang J, Zhang M, Dai S, Zhu L. Research Progress in Electrospark Deposition Coatings on Titanium Alloy Surfaces: A Short Review. *Coatings*. 2023 21;13(8):1473-3.
- [18] Barile C, Casavola C, Pappalettera G, Renna G. Advancements in Electrospark Deposition (ESD) Technique: A Short Review. *Coatings (Basel)*. 2022 13;12(10):1536-6.
- [19] Roostaei M, Aghajani H, Abbasi M, Abasht B. Formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> nanocomposite coatings by the use of electro spark deposition and oxidation. *Ceramics International*. 2021 8;47(8):11644-53.
- [20] Aghajani H, Hadavand E, Peighambaroust NS, Khameneh-asl S. Electro spark deposition of WC-TiC-Co-Ni cermet coatings on St52 steel. *Surfaces and Interfaces*. 2020;18:100392.
- [21] Salmaliyan M, Malek Ghaeni F, Ebrahimnia M. Effect of electro spark deposition process parameters on WC-Co coating on H13 steel. *Surface and Coatings Technology*. 2017;321:81-9.
- [22] Reeve JC, Bech-Nielsen G. The Stern-Geary method. Basic difficulties and limitations and a simple extension providing improved reliability. *Corrosion Science*. 1973 1;13(5):351-9.
- [6] Bigueti CC, Cavalla F, Fonseca AC, Tabanez AP, Siddiqui DA, Wheelis SE, et al. Effects of Titanium Corrosion Products on In Vivo Biological Response: A Basis for the Understanding of Osseointegration Failures Mechanisms. *Frontiers in Materials*. 2021 14;8.
- [7] Dalili F, Mehdiavaz Aghdam R, Soltani R, Saremi M. Corrosion, mechanical and bioactivity properties of HA-CNT nanocomposite coating on anodized Ti6Al4V alloy. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*. 2022 26;33(4).
- [8] Niespodziana K, Jurczyk K, Jurczyk M. Mechanical and Corrosion Properties of Titanium-Hydroxyapatite Nanocomposites. *Solid State Phenomena*. 2009;151:217-21.
- [9] Lee JH, Shin YC, Lee SM, Jin OS, Kang SH, Hong SW, et al. Enhanced Osteogenesis by Reduced Graphene Oxide/Hydroxyapatite Nanocomposites. *Scientific Reports*. 2015;5(1).
- [10] Malhotra R, Han Y, Nijhuis CA, Silikas N, Castro Neto AH, Rosa V. Graphene nanocoating provides superb long-lasting corrosion protection to titanium alloy. *Dental Materials*. 2021;37(10):1553-60.
- [11] Malhotra R, Han YM, Morin JLP, Luong-Van EK, Chew RJJ, Castro Neto AH, et al. Inhibiting Corrosion of Biomedical-Grade Ti-6Al-4V Alloys with Graphene Nanocoating. *Journal of Dental Research*. 2020 6;99(3):285-92.
- [12] Baheti W, Shang Yi L, Mila N, Ma L, Amantai D, Sun H, et al. Graphene/hydroxyapatite coating deposit on titanium alloys for implant application. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*. 2023 1;21.
- [13] Pal T, Sidhu HS, Singh H. Characterization and In Vitro Corrosion Investigations of Thermal Sprayed Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Titania Coatings on Ti Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012 21;43(11):4365-76.
- [14] Mahmoodi M, Hydari MH, Mahmoodi L, Gazanfari L, Mirhaj M. Electrophoretic deposition of graphene oxide reinforced hydroxyapatite on the tantalum substrate for bone