

## بررسی رفتار خوردگی لایه نازک شیشه فلز پایه زیرکونیوم Zr<sub>30</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ag<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>Si<sub>10</sub>Br<sub>10</sub> اعمال شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶

حسین شفیع<sup>۱</sup>، امیر سیف الدینی<sup>۱\*</sup>، سعید حسنی<sup>۱</sup>، علی عبیداوی<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

۲- دانشکده مهندسی مواد-دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۴/۱۹ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۵/۱۸)

### چکیده

مطالعات نشان می دهد با اعمال پوشش هایی، با ساختار آمورف، بر روی ابزارهای جراحی می توان رفتار زیست سازگاری و مقاومت به خوردگی این ابزارها را افزایش داد. یکی از این پوشش ها، پوشش های لایه نازک شیشه فلز پایه زیرکونیوم می باشد. لذا در این پژوهش، پس از بررسی تاثیر عناصر مختلف در رفتار زیست سازگاری و خوردگی این پوشش ها، ابتدا آلیاژی با ترکیب شیمیایی Zr<sub>30</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ag<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>Si<sub>10</sub>Br<sub>10</sub> طراحی و با استفاده از دستگاه تف جوشی به کمک قوس پلاسما، SPS، دیسک نازکی از آلیاژ مورد نظر تولید شد. سپس بوسیله دستگاه لایه نشانی نوع کندو پاش (مگنترون اسپاترینگ)، لایه های نازکی از آلیاژ مذکور بر روی زیر لایه فولاد ۳۱۶ ایجاد شد. بررسی های اولیه نشان داد که پوشش های تولیدی دارای ساختار شیشه ای می باشند. ابتدا میزان آب گریزی این پوششها و رفتار خوردگی آنها در دو محیط محلول NaCl و محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایشهای انجام شده نشان داد که اعمال پوشش طراحی شده، بوسیله کاهش انرژی سطوح، باعث افزایش زاویه تماس و در نتیجه افزایش میزان آب گریزی سطوح و تبدیل سطح فولاد زنگ نزن ۳۱۶ از آب دوست به آب گریز گردیده است. همچنین اعمال این پوشش به دلیل دارا بودن ساختار آمورف باعث افزایش مقاومت به خوردگی زیر لایه در دو محیط محلول کلرور سدیم و محلول شبیه سازی شده بدن شده است. بررسی سطوح خورده شده حاکی از وقوع پدیده خوردگی حفره ای برای پوشش های ایجاد شده می باشد.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ نزن ۳۱۶، لایه نازک شیشه های فلزی پایه زیرکونیوم، انرژی سطحی، زاویه تماس، رفتار خوردگی، محلول SBF

### Investigation the corrosion behavior of thin film metallic glass alloy Zr<sub>30</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ag<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>Si<sub>10</sub>Br<sub>10</sub> applied on 316 Stainless Steel Substrate

#### Abstract

Studies show that by applying coatings with amorphous structure on surgical instruments, the biocompatibility and corrosion resistance of these instruments can be increased. One of these coatings is Zr-based metal glass thin layer coatings. Therefore, in this research, after investigating the effect of different elements on the biocompatibility and corrosion behavior of coatings, first an alloy with the chemical composition of Zr<sub>30</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ag<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>Si<sub>10</sub>Br<sub>10</sub> was designed and a thin disk of this alloy was produced using Spark Plasma Sintering, SPS, device. Then, thin layers of the alloy produced were applied on the 316 steel substrate using a Magnetron Sputtering machine. Initial investigations showed that the production coatings have a glass structure. Next, the hydrophobicity of the coating and its corrosion behavior in two environments, NaCl solution and Simulated Body Fluid was studied. The conducted tests showed that the application of the designed coating, by reducing the surfaces energy, increased the contact angle and as a result increased the hydrophobicity of the surfaces, transformed the surface of 316 steel from hydrophilic to hydrophobic. Also, the application of this coating due to its amorphous structure increases the corrosion resistance in the two environments of sodium chloride solution and Simulated Body Fluid. Examining the corroded surfaces indicates the occurrence of pitting corrosion phenomenon for the created coatings.

**Keywords:** 316 stainless steel, thin layer of Zr-based metallic glasses, surface energy, contact angle, corrosion behavior, SBF solution.

Corresponding author. E-mail: seifoddini@yazd.ac.ir

## ۱- مقدمه

نسبت به زیر لایه های مختلف بدون پوشش می باشد. برای نمونه کین و همکارانش در سال ۲۰۰۹ گزارش کرده اند که آلیاژ شیشه ای پایه زیرکونیوم  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  دارای مقاومت خوردگی خوبی در محیط حاوی یون های کلر از خود نشان داده است [۳]. و یا در سال ۲۰۱۳ توسط چونگ و همکارانش رفتار الکتروشیمیایی شیشه فلز لایه نازک پایه زیرکونیوم  $Zr-Cu-Ni-Al$  اعمال شده بر روی زیر لایه فولاد  $AISI420$  در محلول یک هزارم مولار اسید کلریدریک که توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده حاکی از مقاومت به خوردگی خوب پوشش نسبت به زیر لایه فولادی می باشد [۴]. همچنین توسط دنگ و همکارانش رفتار خوردگی لایه نازک شیشه فلزی  $Zr-Ti-B-Si$  با درصد های مختلف سیلیسیم در محلول ۵ درصد وزنی کلرید سدیم مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که اعمال پوشش باعث افزایش مقاومت به خوردگی نسبت به زیر لایه گردیده است [۵]. در پژوهش دیگری که توسط راجان و همکارانش در مورد رفتار خوردگی شیشه فلز  $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$  در مایع شبیه سازی شده انجام شد، مشاهده شد که اعمال پوشش باعث افزایش پتانسیل خوردگی شده است و برای زیر لایه کریستالی بدون پوشش، واکنش خوردگی سریعتر شروع شده است [۶]. در مطالعه دیگری، توسط سابرامانیا، رفتار خوردگی لایه نازک شیشه فلز

آلیاژهای شیشه فلزی، به علت عدم برخورداری از نظم کریستالی بلند دامنه، دارای خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی بالاتری نسبت به آلیاژهای مشابه با ساختار کریستالی می باشند [۲ و ۱]. در میان آلیاژهای شیشه فلزی، آلیاژهای شیشه فلزی پایه زیرکونیوم، به دلیل خواص منحصر به فرد خود، بخصوص هنگامی که برای کاربردهای بیوپزشکی مورد استفاده قرار گیرند، توجه بیشتری از محققین را به خود جلب کرده است. هنگامیکه این آلیاژها به صورت یک نازک و با ساختار شیشه ای بر روی ابزار های جراحی از جمله ابزار های ساخته شده از فولادهای زنگ نزن ۳۱۶ و ۳۰۴ اعمال می گردند، می توانند باعث افزایش خواص زیست سازگاری، افزایش مقاومت به خوردگی، همچنین افزایش آب گریزی بیشتر این ابزارها گردند. یکی از شاخص ترین این پوشش ها که علاوه بر مقاومت به خوردگی بالا، توانسته است خاصیت ضد میکروبی و آنتی باکتریال نیز از خود نشان دهد، پوشش های لایه نازک شیشه فلز پایه زیرکونیوم می باشد. به دلیل همین ویژگیهای منحصر بفرد، تا کنون پوشش های پایه زیرکونیوم متنوعی توسط محققین معرفی شده و رفتار خوردگی آنها در محیطهای مختلف مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. نتایج تمامی این بررسی های حاکی از افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش ها

Zr<sub>48</sub>Cu<sub>36</sub>Al<sub>8</sub>Ag<sub>8</sub> پوشش داده شده بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶L نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که در محلول شبیه سازی شده بدن پتانسیل خوردگی لایه نازک شیشه فلز پایه Zr و زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به ترتیب ۷۷/۶ میلی ولت و ۱۹۴/۶ میلی ولت است [۷]. در پژوهش دیگری رفتار خوردگی لایه های نازک شیشه های فلزی Ti<sub>40</sub>Cu<sub>36</sub>Pd<sub>14</sub>Zr<sub>10</sub> بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶L بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد فولاد زنگ نزن پوشش داده شده، مقاومت به خوردگی بالاتری در مقایسه با فولاد زنگ نزن بدون پوشش در محلول SBF از خود نشان داده است [۸].

#### آب گریزی و زاویه تماس

یکی از عوامل موثر در میزان خوردگی یک سطح، توسط یک محلول خورنده، میزان تر شوندگی سطح توسط آن محلول می باشد. خاصیت تر شوندگی توسط زاویه تماس بیان می شود. آب دوست بودن یا آب گریز بودن یک سطح نیز می تواند شاخصی برای میزان مقاومت یک سطح در مقابل خوردگی باشد. به عبارتی می توان گفت با افزایش یافتن خاصیت آب گریزی پوشش، مقاومت به خوردگی پوشش نیز افزایش می یابد. این موضوع توسط محققین متعددی مورد بررسی قرار گرفته است. برای مثال توسط ایشی زاکی و همکارانش در مورد رفتار خوردگی پوشش فوق آب گریز از جنس اکسید سدیم بر روی لایه منیزیم نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون

نشان داد که با افزایش یافتن خاصیت آب گریزی پوشش، مقاومت به خوردگی پوشش افزایش یافته است [۹]. همچنین بارخودآرو و همکارانش نشان دادند که اعمال پوشش آب گریز سیلیکاتی بر روی آلومینیوم باعث افزایش مقاومت به خوردگی این آلیاژ گردیده است [۱۰]. یولدی و همکارانش نیز گزارش نموده اند که اعمال پوشش لایه نازک Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با استفاده از روش PVD بر سه زیر لایه مختلف با زبری اولیه متفاوتی توانسته است باعث کاهش زاویه تماس و افزایش خاصیت آب گریزی زیر لایه گردد [۱۱]. در پژوهش دیگری هانگ چو و همکارانش نیز زاویه تماس آب خالص را، برای فولاد زنگ نزن ۳۰۴، برابر ۶۷/۶ درجه و برای پوشش لایه نازک شیشه فلز Zr-Cu-Ni-Al ایجاد شده بر روی این فولاد ۹۰ درجه گزارش کرده اند [۱۲]. لی و همکارانش نیز در سال ۲۰۱۷ زاویه تماس قطره آب بر روی پوشش شیشه فلز آلیاژ Zr-Cu-Al-Ag-N اعمال شده بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۰۴ را در محدوده ۹۹/۴ تا ۱۰۳/۲ درجه گزارش کرده اند. آنها گزارش کرده اند: صاف بودن سطح پوشش، با زبری حدود ۱ تا ۲ نانومتر، بر خورداری از ساختار آمورف و عدم وجود مرز دانه باعث شده که این پوشش از چنین خاصیت آب گریزی برخوردار باشد [۱۳].

#### زاویه تماس و انرژی سطحی

بر اساس مطالعات انجام شده توسط محققین، پارامتر دیگری که می تواند بر میزان آب گریزی یک سطح و در

نتیجه میزان مقاومت به خوردگی یک پوشش موثر شد، مقدار انرژی سطحی آن پوشش می باشد.

نتایج جمع بندی شده توسط پاکمن یو درمورد طیف وسیعی از پوشش های شیشه فلزی با پایه های متفاوت می باشد، نشان می دهد اصولاً هر چه یک پوشش انرژی سطحی کمتری داشته باشد، دارای زاویه تماس بیشتری خواهد بود و در نتیجه از مقاومت خوردگی بالاتری برخوردار است [۱۴]. برای مثال توسط جابد و همکارانش نیز در سال ۲۰۱۹ زاویه تماس پوشش های  $Zr_{46}Ti_{40}Ag_{14}$  و  $Zr_{46}Ti_{43}Al_{11}$  به ترتیب ۹۰/۴ و ۸۵/۷ درجه اندازه گیری شد. نتایج نشان می دهد این دو پوشش دارای زاویه تماس بالاتری نسبت به فولاد زنگ نزن ۳۱۶L (۷۹/۱ درجه) می باشند. بنابراین مشاهده می شود، شیشه های فلزی با ساختار آمورف آب گریزتر هستند. انرژی سطحی بدست آمده برای فولاد زنگ نزن ۳۱۶، پوشش های  $Zr_{46}Ti_{40}Ag_{14}$  و  $Zr_{46}Ti_{43}Al_{11}$  به ترتیب ۸۶/۶، ۷۲/۳ و ۷۸/۳ میلی ژول بر متر مربع می باشد. این نتایج موید این نکته است که با کم شدن انرژی سطحی سطوح، زاویه تماس افزایش می یابد [۱۵]. در پژوهش دیگری که موید مطلب فوق می باشد، نشان داده شده است که، برای ویفرسیلیکونی (با زاویه تماس ۵۳/۷)، و لایه نازک شیشه فلز  $Zr_{53}Cu_{33}Al_9Ta_5$  (با زاویه تماس ۱۰۱/۸)، انرژی سطحی آنها به ترتیب برابر با ۵۱/۳ و ۲۶/۹ میلی نیوتن بر متر می باشد [۱۴].

هدف انجام این پوشش اعمال لایه نازکی از آلیاژ طراحی شده جدیدی، بر پایه زیرکونیوم و با ساختار آمورف، بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ و مقایسه رفتار خوردگی این فولاد در دو محیط کلرور سدیم و محلول شبیه سازی شده بدن در دو حالت بدون پوشش و در حضور پوشش می باشد.

## ۲- مواد و روش انجام پژوهش

### ۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش، برای تهیه آلیاژ مورد نظر از پودر عناصر با درصد خلوص بالا شامل پودرهای زیرکونیوم، سیلیسیم، آلومینیوم، کروم، بور، مس و نقره استفاده شد. همچنین جهت انجام آزمونها، گاز آرگون، اسید استتاریک، مایع شبیه سازی شده بدن (SFB)، فولاد زنگ نزن ۳۱۶L و ویفر سیلیکونی (به عنوان زیر لایه) نیز مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است. لازم به ذکر است، مس، نقره و آلومینیوم به علت دارا بودن خاصیت آنتی باکتریال، کروم به علت افزایش مقاومت به خوردگی و دو عنصر سیلیسیم و بور به علت دو عامل بالا بردن احتمال آمورف شدن و افزایش مقاومت به خوردگی پوشش، از مهمترین دلایل انتخاب این عناصر بود. (۲۰-۱۶ و ۵)

### ۲-۲- انجام آزمایشات

## ۲-۲-۱- توزین پودر مواد و انجام آسیاب کاری مکانیکی

تحت عملیات همگن سازی در اتمسفر آرگون، با نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱، به مدت ۳ ساعت و با سرعت چرخش ۲۰۰ rpm قرار گرفت. مقدار پودر های مصرفی برای تولید آلیاژ  $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$  در جدول ۱ ارائه شده است.

ابتدا پودر مواد اولیه مورد نیاز به نسبت استوکیومتری لازم توسط یک ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و سپس بعد از افزودن نیم گرم اسید استتاریک به آنها توسط دستگاه آسیاب گلوله ای مدل PM100

جدول ۱. مقدار پودر های مصرفی اولیه جهت تهیه تارگت آلیاژ مورد نظر

عنصر	Zr	Cu	Al	Ag	Cr	Si	B
درصد اتمی	۳۰	۲۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
درصد وزنی	۴۳/۷	۲۰/۳	۴/۳	۱۷/۲	۸/۳	۴/۵	۱/۷

## ۲-۲-۲- تهیه تارگت های مورد نیاز برای کندوپاش با استفاده دستگاه تف جوشی قوس پلاسما

نشانی کندوپاش، از فرآیند تف جوشی به کمک قوس پلاسما (SPS) از دستگاه ساخت شرکت خلا پوشان فلز استفاده شد. همچنین پارامتر های انتخابی برای انجام آزمایشات نیز در جدول ۲ آورده شده است.

پس از مخلوط کردن پودرها، برای فشرده و زیتتر کردن آنها و تهیه و تولید تارگت های مورد نیاز برای لایه

جدول ۲. شرایط انجام فرایند SPS

دما (سانتی گراد)	فشار (مگاپاسگال)	زمان (دقیقه)	جریان (آمپر)	ولتاژ (ولت)	پالس (خاموش و روشن) (میلی ثانیه)	خلا (تور)
۸۵۰	۴۰	۱۰	۱۱۰۰	۲/۵	۶۰-۲۴۰	۰/۰۱

## ۳-۲-۲- آماده سازی زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶

برای تهیه زیر لایه، ورق فولاد زنگ نزن ۳۱۶ با استفاده از دستگاه برش سیم، برش داده شد و نمونه

هایی به ابعاد  $1 \times 1$  سانتی متر تهیه شد. پس از زدودن آلودگی‌های سطحی و عملیات سنباده زنی با سنباده های مختلف، تا سنباده ۱۲۰۰، عملیات پولیش بر روی آنها انجام شد. سپس نمونه ها توسط آب و اتانول شستشو و خشک شده و آماده لایه نشانی گردیدند. لازم به ذکر است که قبل از انجام آزمون خوردگی بر روی نمونه های پوشش داده شده و نمونه های پوشش داده نشده (در حالت پولیش شده) فقط عملیات شستشو توسط آب و اتانول و خشک شدن صورت گرفت.

۴-۲-۲- انجام عملیات لایه نشانی به روش کندوپاش (مگنترون اسپاترینگ)

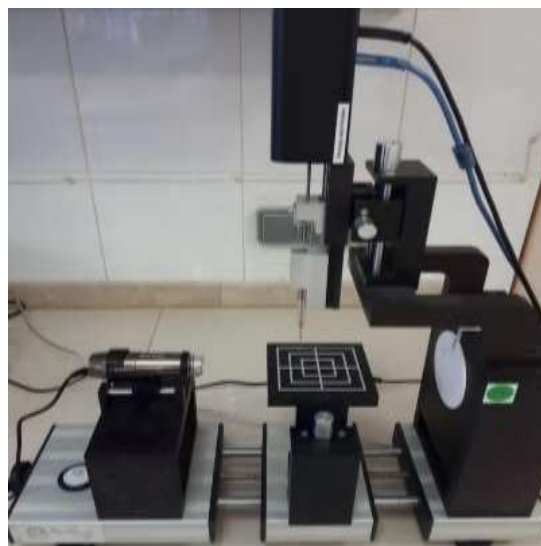
فرایند پوشش دهی و ایجاد تهیه لایه های نازک شیشه فلزی با استفاده از دستگاه کندوپاش با جریان DC، مدل سه کاتده ساخت شرکت پوشش‌های نانو ساختار ایران انجام شد. لازم به ذکر است که عملیات پوشش دهی علاوه بر اینکه بر روی نمونه هایی از فولاد زنگ نزن ۳۱۶ انجام شد، بر روی تعدادی نمونه از نوع ویفر سیلیکونی نیز انجام شد. سعی شد با تغییر دادن پارامترهای جریان و توان دستگاه در حین انجام فرایند، دو پوشش با ضخامت های متفاوت بر روی زیر لایه ها ایجاد گردد. (برای پوشش اول جریان ۰/۱ آمپر و توان ۳۶ وات و برای پوشش دوم جریان ۰/۳ آمپر و توان ۱۰۴ وات انتخاب شد).

۲-۲-۵- بررسی ساختاری پوشش های ایجاد شده  
بررسی مورفولوژی سطح لایه های نازک تهیه شده، اندازه گیری ضخامت آنها همچنین بررسی مورفولوژی سطوح خوردگی با استفاده از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و میکروسکوپ روبشی نشر میدانی FeSEM موجود در دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شد. برای اطمینان از آمورف بودن ساختار پوشش بایستی از آزمون GIXRD با زاویه خیلی کم استفاده نمود. برای این منظور از دستگاه پراش پرتو ایکس مجهز به سیستم Grazing Incident Beam موجود در شرکت نقش پراش صنعتی اصفهان واقع در شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان استفاده شد.

۲-۲-۶- اندازه گیری میزان آب گریزی پوشش ها  
به منظور تعیین آب گریزی نمونه ها، از دستگاه زاویه یاب مدل CA-500A مجهز به دوربین با قابلیت عکس برداری و دارای نرم افزار سنجش زاویه تماس قطره با سطح موردنظر استفاده شد. برای انجام این آزمون با بکار گیری یک سوزن متحرک، یک قطره آب مقطر با حجم ۴ سی سی بر روی سطح نمونه رها می شود. تصویر قطره توسط یک دوربین دیجیتالی به مانیتور منتقل شده و زاویه تماس قطره با سطح توسط یک نرم افزار اندازه گیری می گردد. در شکل ۱ تصویری از دستگاه مورد استفاده نشان داده شده است.

هیدروژن، به عنوان الکتروود مرجع و پلاتین به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد.

پس از قرار گرفتن نمونه‌ها در شرایط پتانسیل مدار باز بعد از زمان یک ساعت و رسیدن به شرایط پایدار آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شد. برای این آزمون پتانسیل شروع ۲۵۰- میلی ولت نسبت به پتانسیل حالت مدارباز و نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه و پتانسیل پایانی ۱/۶ ولت مطلق در نظر گرفته شد. همچنین رفتار خوردگی پوشش در محلول شبیه سازی شده بدن SBF نیز مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۱. دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مطالعات ساختاری تارگت تولید شده و پوشش

##### های تولیدی

مطالعات ساختاری تارگت مورد استفاده برای فرآیند پوشش دهی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی FeSEM انجام شد. بررسی نحوه توزیع عناصر مختلف، ترسیم نقشه عنصری و آنالیز شیمیایی تارگت نشان داد که عناصر استفاده شده دارای توزیع کاملاً یکنواختی در تارگت تولیدی می باشند.

برای اطمینان از آمورف بودن لایه های نازک تولید شده از آزمون پراش اشعه ایکس با زاویه خیلی کم GIXRD استفاده شد. در شکل ۲ و ۳ به ترتیب الگوی پراش اشعه ایکس GIXRD لایه نازک شیشه فلزی با

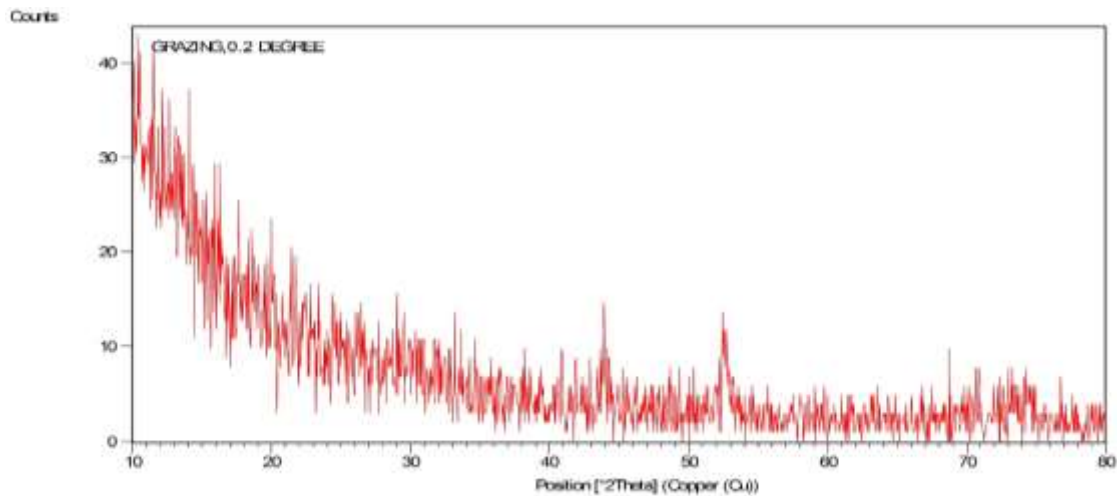
#### ۲-۷-۲- مطالعه و بررسی رفتار خوردگی پوشش

##### های تولیدی

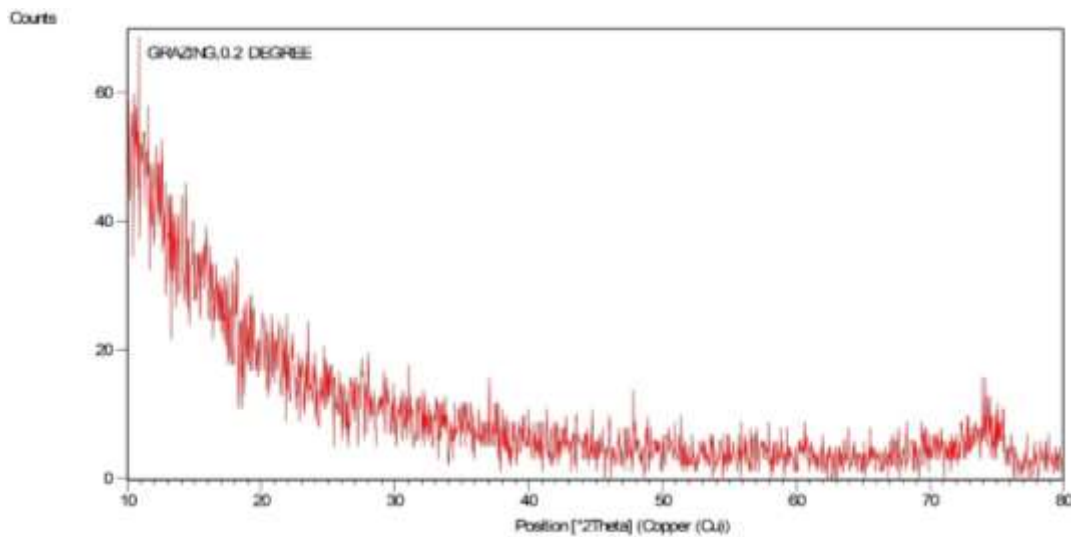
به منظور بررسی رفتار خوردگی لایه‌های نازک تهیه شده از آزمون‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل IVIUM ساخت کشور هلند در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرور سدیم و محلول شبیه سازی شده بدن SBF و در دمای محیط انجام گرفت. قبل از قرار دادن نمونه‌ها در محیط خورنده سطح آن‌ها با اتانول تمیزکاری شدند. به این منظور از الکتروود Ag/AgCl حاوی محلول KCl اشباع با پتانسیل ۰/۲۲۲- ولت نسبت به الکتروود استاندارد

حاکی از عدم وجود هر ساختار کریستالی در این دو نمونه می باشد. لذا می توان گفت که پوشش های ایجاد شده داری ساختار آمورف می باشند.

ترکیب  $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}B_{10}$  مربوط دو نمونه تولید شده به ترتیب با توان ۳۶ وات (۰/۱ آمپر) و با توان ۱۰۴ وات (۳/ آمپر) نشان داده شده است. عدم وجود هرگونه پیک شاخص در این دو نمودار (به جز دو پیک های ایجاد شده ناشی از زیر لایه سیلیکونی)



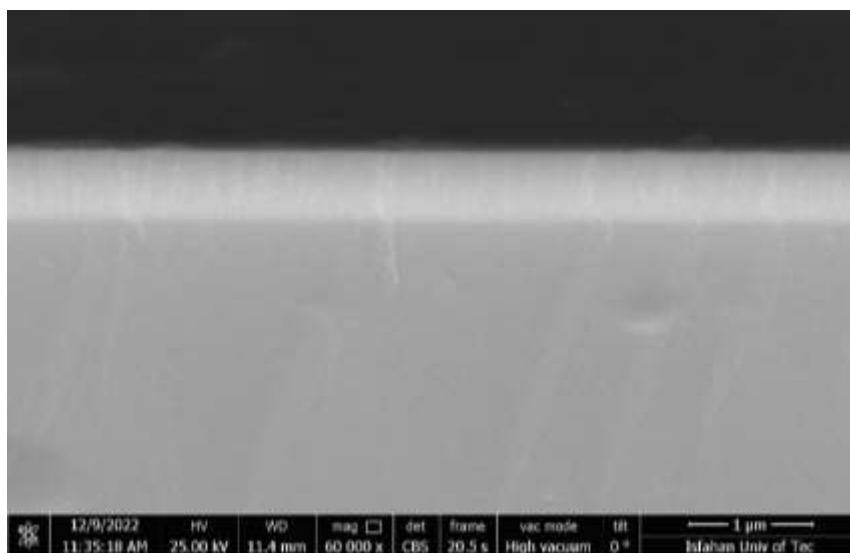
شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس GIXRD لایه نازک شیشه فلزی تولید شده با توان ۳۶ وات (۰/۱ آمپر).



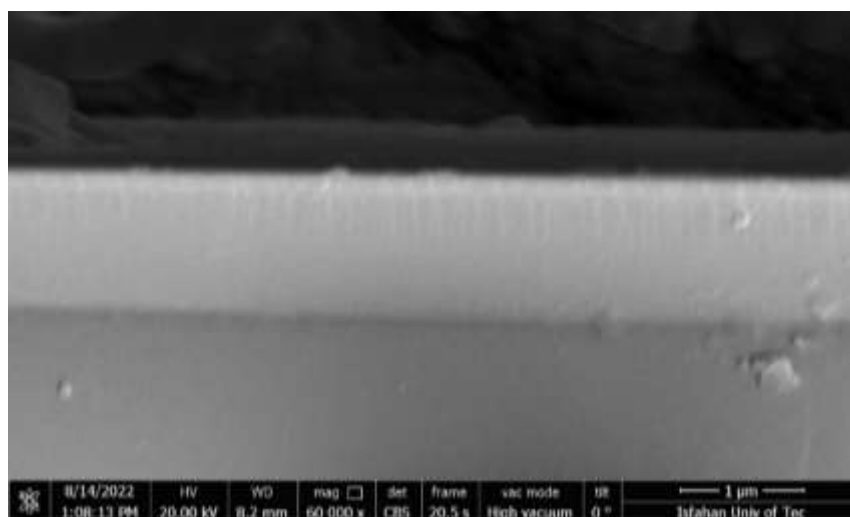
شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس GIXRD لایه نازک شیشه فلزی تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۳/ آمپر).

مشاهده می شود که پوشش ها از صافی سطح و یکنواختی ضخامت نسبتاً خوبی برخوردارند. علاوه بر این پیوستگی بسیار خوبی در فصل مشترک بین پوشش و زیر لایه وجود دارد.

در شکل ۴ و ۵ نیز تصاویر میکروسکوپی از سطح مقطع دو پوشش ایجاد شده با توان های مختلف نشان داده شده است. اندازه گیری ضخامت پوشش توسط میکروسکپ الکترونی FeSEM نشان داد که پوشش تولید شده با توان ۳۶ وات (۱/۰ آمپر) دارای ضخامت حدود ۰/۵ میکرون، و نمونه تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۳/۰ آمپر) دارای ضخامت ۱/۱۰ میکرون می باشد.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپی از سطح مقطع پوشش ایجاد شده تولید شده با توان ۳۶ وات (۱/۰ آمپر) - با ضخامت (۰/۵ میکرون).



شکل ۵. تصویر میکروسکوپی از سطح مقطع پوشش ایجاد شده تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۳/۰ آمپر) - با ضخامت (۱/۱ میکرون).

می توان گفت، اعمال پوشش های آب گریز بر روی سطوح ابزارهای پزشکی و بیمارستانی از ضرورت و اهمیت ویژه ای برخوردار است. زیرا هر چه ترشوندگی کمتری اتفاق بیفتد، انجام واکنش شیمیایی بین مایع خورنده و سطح پوشش کندتر و محدودتر خواهد شد. اصولاً هر چه یک سطح زاویه تماس بیشتری داشته باشد، آب گریزتر است. لازم به ذکر است که سطوح آب گریز، به دلیل حداقل چسبندگی باکتری به آنها (نسبت به سطوح آب دوست)، به عنوان سطوح ضد باکتری شناخته شده اند.

بطور کلی در تعریف انواع سطوح از نظر آب گریزی می توان گفت: سطوحی که با آب زاویه تماس نزدیک صفر داشته باشند فوق آب دوست، کمتر از ۹۰ درجه به عنوان سطوح آب دوست و بین ۹۰ تا ۱۵۰ درجه به عنوان آب

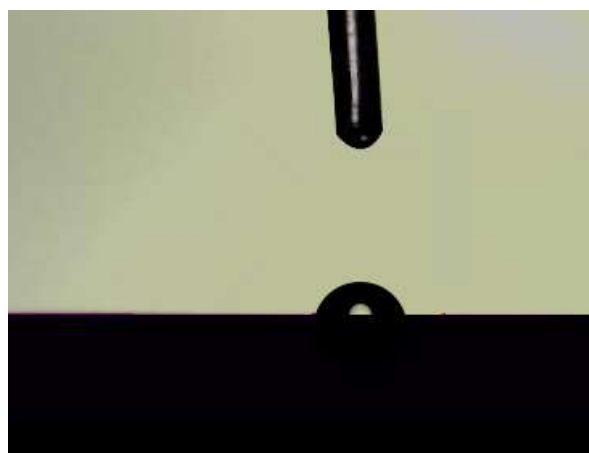
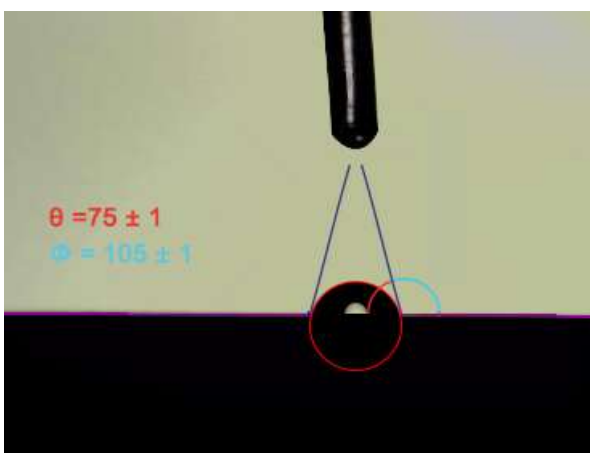
لازم به ذکر است، در تصاویر تهیه شده از سطح مقطع نمونه در بزرگنمایی های بالاتر، مشاهده شد که پوشش دارای یک ساختار ستونی است. وجود ساختار ستونی در پوشش های لایه نازک شیشه فلز توسط محققین دیگری گزارش شده است [۸ و ۹].

### ۳-۲- بررسی میزان آب گریزی پوشش های ایجاد شده

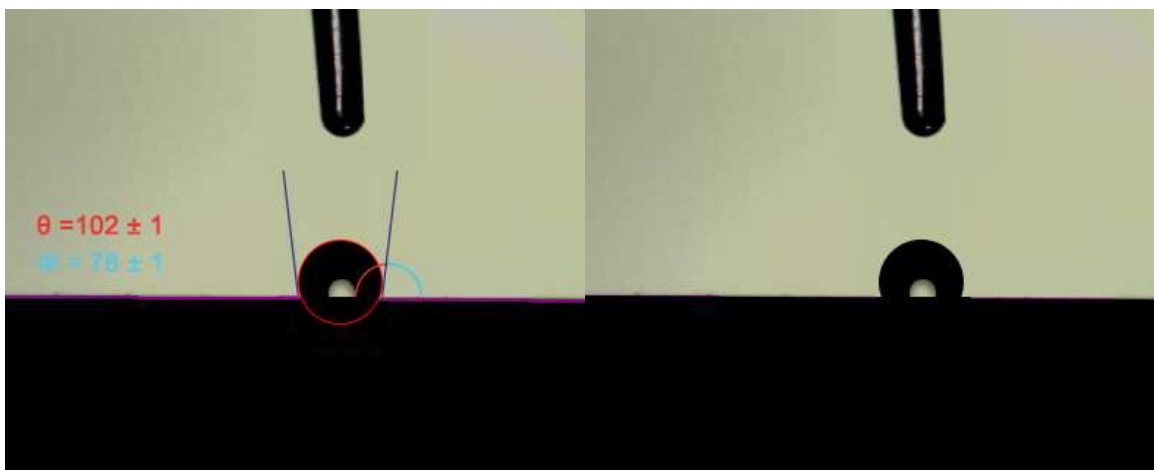
قبل از ورود به موضوع رفتار خوردگی پوشش های تولیدی، لازم است میزان آب گریزی و یا به عبارت دیگر رفتار ترشوندگی این پوشش ها مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد. زیرا این عامل می تواند بشدت بر میزان خوردگی پوشش تاثیر گذار باشد. به همین دلیل

در شکل ۶ چگونگی میزان تر شوندگی سطح زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ بدون پوشش (و در حالت پولیش شده) و در شکل های ۷ و ۸ میزان تر شوندگی سطوح پوشش داده شده با دو ضخامت مختلف توسط آب خالص نشان داده شده است.

گریز و سطوحی که با آب زاویه تماس بیشتر از ۱۵۰ درجه داشته باشند فوق آب گریز نام گذاری شده اند [۲۱].

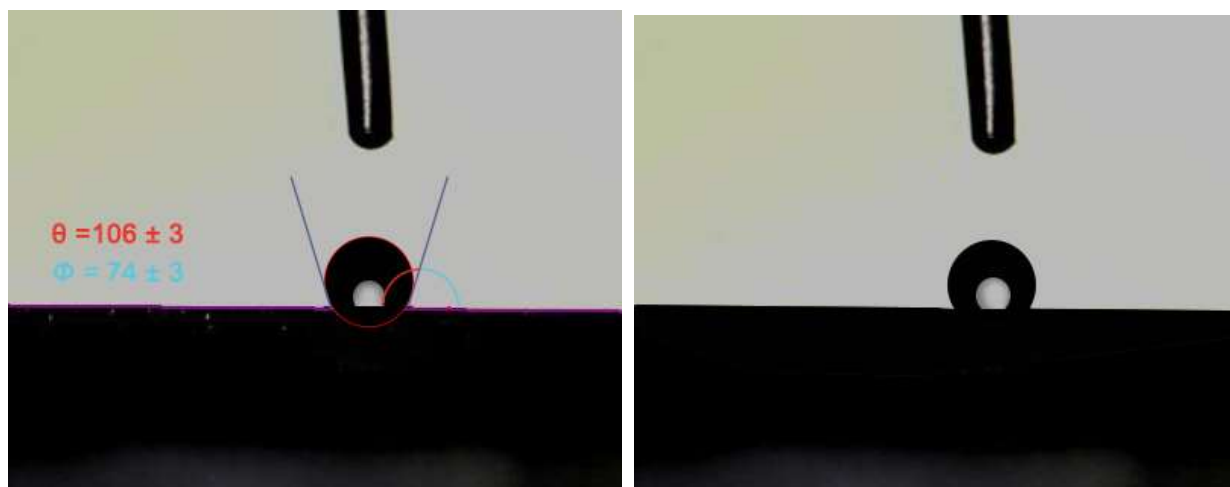


شکل ۶. آزمون تر شوندگی زیر لایه- فولاد زنگ نزن ۳۱۶ بدون پوشش، (زاویه تر شوندگی  $75 \pm 1$  درجه).



شکل ۷. آزمون تر شوندگی پوشش تولید شده با توان ۳۶ وات ( $0.1$  آمپر) و با ضخامت  $0.5$  میکرون

(زاویه تر شوندگی  $102 \pm 1$  درجه).



شکل ۸. آزمون تر شوندگی پوشش تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۳/۰ آمپر) و با ضخامت ۱/۱ میکرون

(زاویه تر شوندگی  $106 \pm 3$  درجه).

و سطح پوشش لایه نازک شیشه فلز  $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$  را به عنوان یک سطح آب‌گریز معرفی نمود. میتوان گفت آب‌گریز شدن پوشش‌های تولیدی ناشی از صاف بودن سطح پوشش نسبت به زیرلایه همچنین ناشی از آمورف بودن ساختار پوشش و عدم وجود دانه (و یا مرز دانه) می‌باشد. به دلیل همین آب‌گریزی بهتر، انتظار می‌رود، پوشش‌های تولیدی مقاومت به خوردگی بالاتری از خود نشان دهند. نتایج بدست آمده در این پژوهش همراستا با نتایج بدست آمده توسط سایر محققین می‌باشد و نشان می‌دهد که اعمال لایه نازک شیشه فلز بر روی زیرلایه‌های

همان‌گونه که مشاهده می‌شود زاویه تماس برای زیر لایه، فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ بدون پوشش آن هم در حالت کاملاً پولیش شده، برابر با  $75 \pm 1$  درجه و برای پوشش با ضخامت کمتر (نیم میکرون) برابر  $102 \pm 1$  درجه و برای پوشش با ضخامت بیشتر (۱/۱ میکرون) برابر با  $106 \pm 3$  درجه می‌باشد. مشاهده می‌شود که اعمال پوشش باعث افزایش زاویه تماس و بهبود خاصیت آب‌گریزی زیرلایه شده است. به نظر می‌رسد که ضخامت پوشش تأثیر معناداری بر میزان تر شوندگی و زاویه تماس نداشته است.

بر اساس تقسیم‌بندی ارائه شده در بالا، می‌توان سطح فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ را به عنوان یک سطح آب‌دوست

پزشکی باعث کاهش انرژی سطحی آنها و در نتیجه کاهش امکان چسبندگی سلولهای آلوده به این ابزارها می گردد (۲۲).

همانگونه که نتایج ارایه شده در جدول ۳ نشان می دهد، با کاهش انرژی سطحی زاویه تماس زیاد شده است. کاهش زاویه تماس منجر به افزایش خاصیت آب گریزی سطوح می گردد. ملاحظه می شود که انرژی سطحی فولاد زنگ نزن ۳۱۶، برابر با ۹۱/۶۴ و برای پوشش شیشه فلز ایجاد شده در محدوده ۵۷/۶۶ تا ۵۲/۷۳ میلی ژول بر مترمربع می باشد. ملاحظه می شود که ایجاد پوشش باعث کاهش انرژی آزاد سطح تماس به میزان ۳۷ تا ۴۲ درصد گردیده است. این عامل می تواند بشدت بر رفتار خوردگی و خاصیت آنتی باکتریال پوشش از نظر میزان تماس محلول خورنده و یا چسبیدن باکتریها بر سطح تاثیر گذار باشد.

مختلف باعث افزایش زاویه تماس و خاصیت آب گریزی شده است [۸-۱۳].

### ۳-۳- رابطه میزان تر شونددگی با انرژی سطحی پوشش ها

مطالعات انجام شده نشان می دهد، یکی از مهمترین عاملی که باعث تاثیر گذاری بر زاویه تماس خواهند شد انرژی سطحی، سطحی است که فاز مایع بر روی آن قرار می گیرد.

در اهمیت انرژی آزاد سطحی یک جسم می توان گفت هرچه میزان انرژی سطحی یک ماده بیشتر باشد، آن سطح از نظر ترمودینامیکی، برای کاهش میزان انرژی خود، و رسیدن به سطح انرژی پایین تر تمایل بیشتری به اتصال و پیوند با دیگر مواد را دارد.

یکی از راهکارهایی که می توان توسط آن انرژی سطحی یک جسم جامد را کاهش داد، اعمال پوشش هایی با انرژی سطحی کمتر بر روی آنهاست. بررسی های انجام نشان می دهد اعمال این پوشش ها بر روی ابزارهای

جدول ۳. مقدار زاویه ترشوندگی و انرژی سطحی زیرلایه و پوشش های ایجاد شده

انرژی سطحی (میلی ژول برمتر مربع)	زاویه تماس (درجه)	نوع سطح جامد
۹۱/۶	۱±۷۵	زیر لایه- فولاد زنگ نزن ۳۱۶
۵۷/۷	۱±۱۰۲	نمونه ۱ پوشش تولید شده با توان ۳۶ وات (۱/۰ آمپر) و با ضخامت ۰/۵ میکرون
۵۲/۷	۳±۱۰۶	نمونه ۲ پوشش تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۳/۰ آمپر) و با ضخامت ۱/۱ میکرون

واکنش شیمیایی بین فاز مایع و سطح جامد از جمله نرخ خوردگی سطوح گردد.

۳-۴- بررسی رفتار خوردگی پوشش های ایجاد شده همانگونه که گفته شد به علت آب گریز بودن پوشش تولیدی انتظار می رود اعمال پوشش باعث افزایش مقاومت به خوردگی زیر لایه گردد.

۳-۵- آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی

رفتار خوردگی زیر لایه فولاد ننگ نزن ۳۱۶ قبل از اعمال پوشش و بعد از اعمال پوشش لایه نازک شیشه فلز آلیاژ  $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}B_{10}$  توسط آزمون خوردگی پلاریزاسیون دریک سلول خوردگی و در محلول کلرور سدیم ۳/۵ درصد وزنی مورد مقایسه قرار

لازم به ذکر است با استفاده از معادله زیر، معادله ۱، می توان انرژی آزاد سطحی زیر لایه و پوشش های ایجاد شده را محاسبه کرد [۲۳].

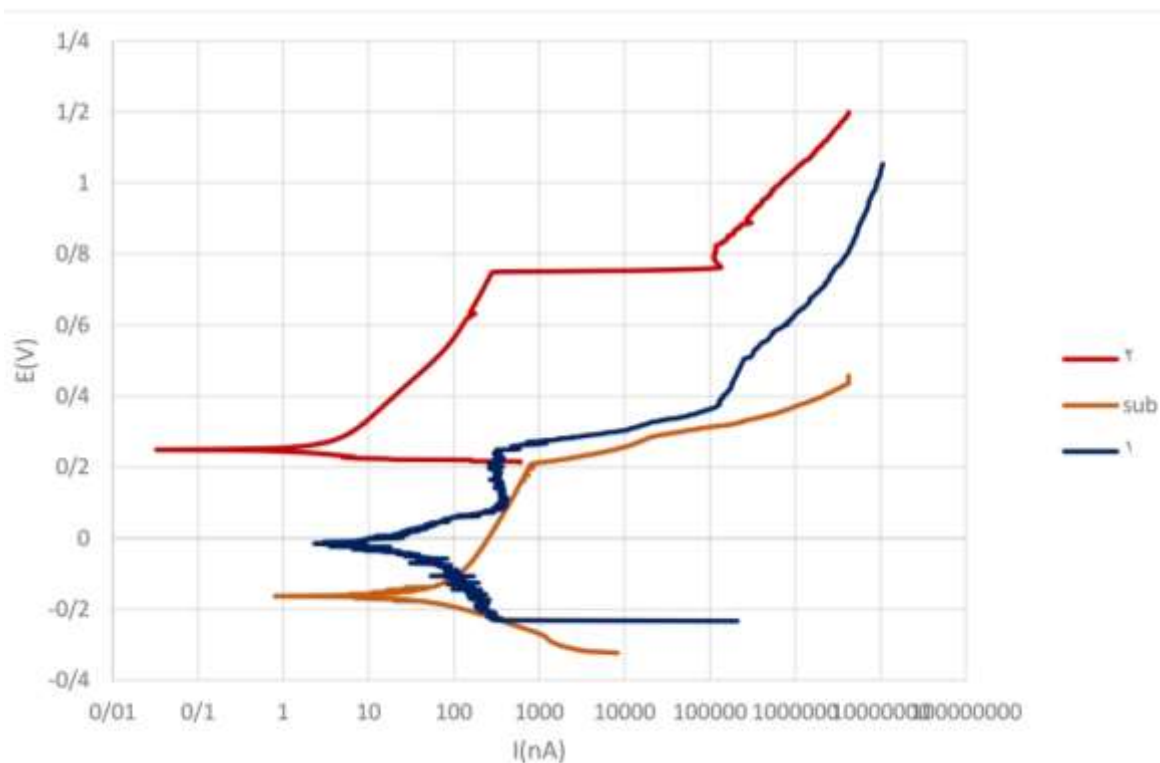
$$\text{Surface Energy} = \gamma \times (1 + \cos\theta) \quad \text{معادله ۱}$$

درحالی که  $\theta$  برابر با زاویه تماس و  $\gamma$  برابر با انرژی سطحی قطره مایع در تماس با سطح زیر لایه و یا پوشش می باشد. لازم به ذکر است که مقدار انرژی سطحی آب برابر با  $72/8 \text{ mJ/m}^2$  می باشد [۲۳].

یافته های قبلی سایر محققین نیز نشان می دهد که هرچه انرژی آزاد سطحی یک سطح کمتر باشد، منجر به کاهش زاویه تماس و در نتیجه کاهش تمایل چسبندگی مواد به آن سطوح می گردد [۱۴ و ۱۵].

لذا قبل از انجام آزمونهای خوردگی می توان انتظار داشت افزایش زاویه تماس و یا کاهش انرژی سطحی پوشش ها، باعث محدود شدن و کاهش میزان انجام

گرفت. در شکل ۹ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ و نمونه های پوشش داده شده، رسم شده است.



شکل ۹. منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶L و پوشش های لایه نازک تولید شده با توان ۳۶ وات (۰/۱ آمپر) و با ضخامت ۰/۵ میکرون (نمونه شماره ۱) و پوشش تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۰/۳ آمپر) و با ضخامت ۱/۱ میکرون (نمونه شماره ۲) - محلول ۳/۵ درصد NaCl.

پلاریزاسیون انجام شده در محلول ۳/۵ درصد کلرور سدیم، پتانسیل خوردگی زیر لایه برابر با  $-178\text{ mV}$  برای پوشش لایه نازک شیشه فلز تولید شده با توان ۳۶ وات (۰/۱ آمپر) و با ضخامت ۰/۵ میکرون (نمونه شماره ۱) برابر با  $-15\text{ mV}$  و برای پوشش تولید شده با

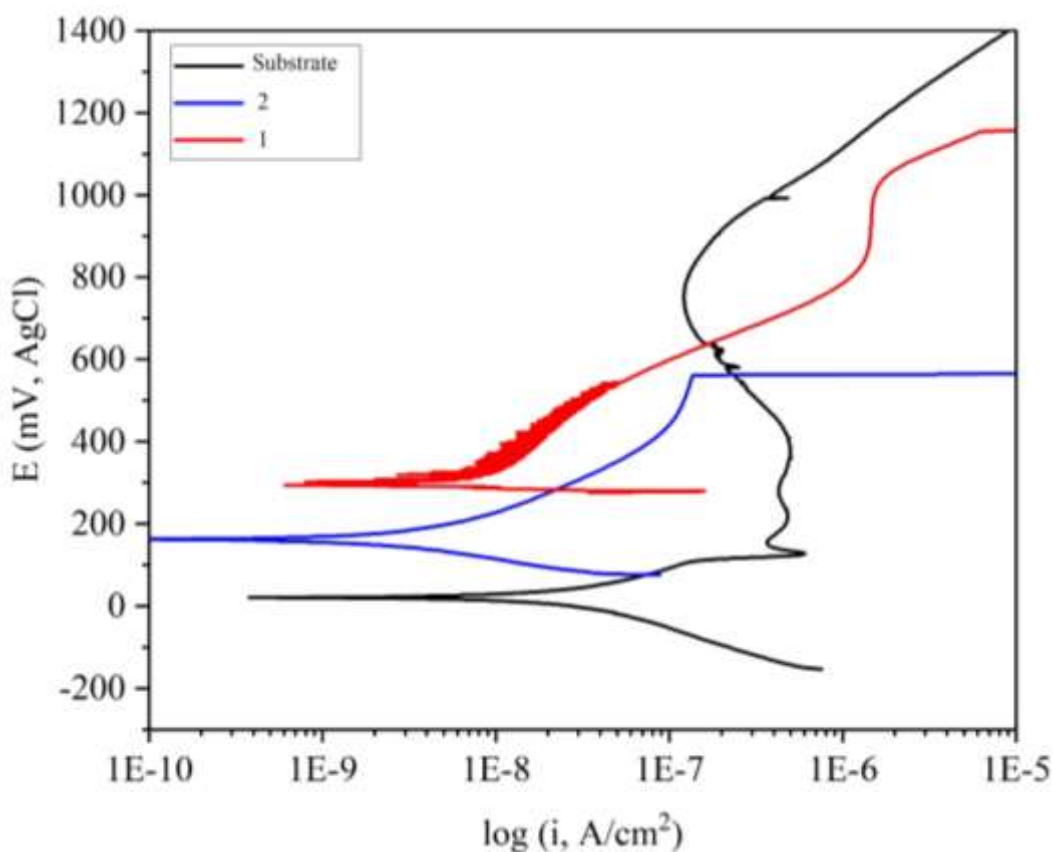
نتایج نشان می دهد که پتانسیل خوردگی دو نمونه پوشش داده شده بمراتب بیشتر از زیر لایه می باشد. به عبارتی امکان وقوع پدیده خوردگی برای نمونه بدون پوشش از نظر ترمودینامیکی بیشتر از نمونه های پوشش داده شده می باشد. بر اساس نتایج حاصل از آزمون

فولاد زنگ نزن مورد استفاده می باشد. مطالعات انجام شده نشان می دهد، انجام عملیات حرارتی آنیل بر روی یک ساختار آمورف، اگر منجر به تشکیل فازهای کریستالی در ساختار گردد می تواند باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش گردد.

علاوه بر این رفتار خوردگی زیر لایه و پوشش های ایجاد شد در محلول شبیه سازی شده بدن SBF نیز مورد مطالعه قرار گرفت. منحنی پلاریزاسیون خوردگی این آزمون در شکل ۱۰ نشان داده شده است. پتانسیل خوردگی زیر لایه برابر با  $22/5 \text{ mV}$  می باشد که به مراتب کمتر پتانسیل های لازم برای خوردگی نمونه های پوشش داده شده می باشد. پتانسیل خوردگی برای نمونه پوشش داده شده (نمونه شماره ۱) برابر با  $294/3 \text{ mV}$  و برای نمونه شماره ۲ برابر  $163/4 \text{ mV}$  می باشد. همچنین چگالی جریان خوردگی زیر لایه برابر با  $27/0 \text{ nA/cm}^2$  می باشد. چگالی جریان برای پوشش لایه نازک شیشه فلز شماره ۱ برابر با  $7/97 \text{ nA/cm}^2$  و برای نمونه پوشش شیشه فلز شماره ۲ برابر  $\text{nA/cm}^2$   $5/08$  می باشد. نتایج بدست آمده حاکی از این است که پوشش های ایجاد شده از مقاومت خوردگی بالاتری نسبت به زیر لایه برخوردار است. همچنین با افزایش ضخامت پوشش مقاومت به خوردگی در محیط SBF نیز افزایش یافته است.

توان  $104$  وات ( $3/0$  آمپر) و با ضخامت  $1/1$  میکرون (نمونه شماره ۲) برابر  $235 \text{ mV}$  می باشد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که جریان خوردگی زیر لایه بیشتر از دو نمونه پوشش داده شده می باشد. چگالی جریان خوردگی زیر لایه برابر با  $46 \text{ nA/cm}^2$  می باشد، در حالیکه چگالی جریان برای پوشش لایه نازک شیشه فلز دارای پوشش با ضخامت  $0/5$  میکرون (نمونه شماره ۱) برابر با  $22/2 \text{ nA/cm}^2$  و برای نمونه دارای پوشش با ضخامت  $1$  میکرون (نمونه شماره ۲) برابر  $3/6 \text{ nA/cm}^2$  می باشد. این نتایج نشان می دهند که پوشش های ایجاد شده از مقاومت خوردگی بالاتری نسبت به زیر لایه برخوردار است. همچنین با افزایش ضخامت پوشش مقاومت به خوردگی نیز افزایش یافته است.

همانگونه که گفته شد پوشش های ایجاد شده به دلیل آمورف بودن ساختار و همچنین آب گریز بودن از مقاومت به خوردگی بالاتری در مقایسه با زیر لایه کریستالی فولاد زنگ نزن  $316$  برخوردارند. به عبارتی عدم وجود ساختار کریستالی و یکنواخت و همگن بودن ترکیب شیمیایی در نقاط مختلف پوشش، همچنین عدم وجود مرزدانه، نابجایی و سایر عیوب، علت مقاومت به خوردگی بهتر لایه نازک شیشه فلز  $\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ag}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$  در مقایسه با



شکل ۱۰. منحنی های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مربوط به زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶L و پوشش های لایه نازک تولید شده با توان ۳۶ وات (۱/۰ آمپر) و با ضخامت ۰/۵ میکرون (نمونه شماره ۱) و پوشش تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۳/۰ آمپر) و با ضخامت ۱/۱ میکرون (نمونه شماره ۲) - محلول شبیه سازی بدن SBF.

دارای مقاومت خوردگی خوبی در محیط حاوی یون کلر از خود نشان داده است [۳]. مشابه همین نتایج نیز در پوشش مشابه دیگری در محلول یک هزارم مولار اسید کلریدریک حاصل شده است [۴]. تصاویر تهیه شده توسط میکروسکپ الکترونی FESEM از ساختار پوشش تولید شده در این پژوهش، نشان می دهد که پوشش دارای یک ساختار کاملاً ستونی است. در همین راستا توسط دنگ و همکارانش گزارش شده که

نتایج بدست آمده توسط سایر محققین در مورد رفتار خوردگی دیگر آلیاژهای لایه نازک شیشه فلز نیز هم راستا با نتایج بدست آمده در این پژوهش است و موید صحت یافته های فوق می باشد. برای نمونه کین و همکارانش در سال ۲۰۰۹ در مورد رفتار خوردگی آلیاژ مشابهی با آلیاژ مورد استفاده در این پژوهش و در محلول خورده ای مشابه محلول استفاده شده در این پژوهش گزارش کرد اند که آلیاژ شیشه ای پایه زیرکونیوم

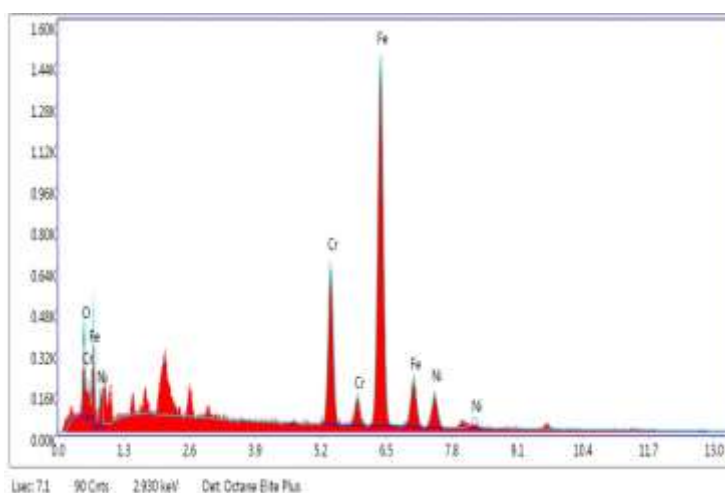
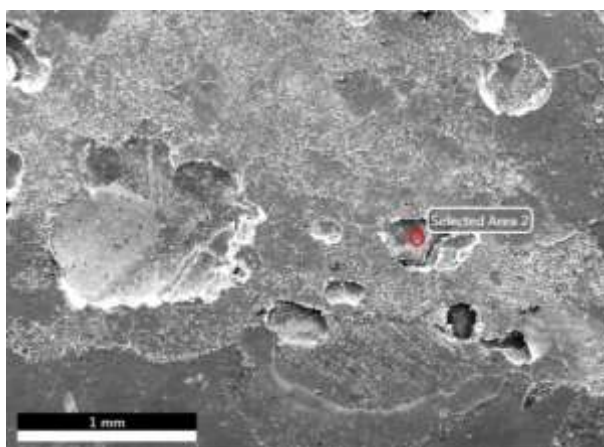
الف- مطالعه سطح نمونه پوشش تولید شده با توان

۳۶ وات (۰/۱ آمپر) و با ضخامت ۰/۵ میکرون

در شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپی از سطح نمونه پوشش داده شده با ضخامت نیم میکرون، پس از آزمون خوردگی در محلول کلرور سدیم نشان داده شده است. وجود حفره هایی در سطح پوشش می تواند دلیلی بر وقوع خوردگی از نوع حفره ای باشد. آنالیز موضعی انجام شده از یکی حفره ها نشان می دهد که پوشش کاملاً از بین رفته و فقط عناصر اصلی فولاد زنگ نزن زیر لایه در آنالیز انجام شده وجود دارند.

به دلیل ستونی بودن ساختار پوشش پایه زیرکونیوم، یون های کلر نمی توانند از میان ساختار ستونی لایه نازک عبور کنند. لذا باعث خواهد شد که پوشش مقاومت خوبی از خود نشان دهد [۵]. نتایج کاملاً مشابهی با یافته های بدست آمده در این پژوهش نیز در مورد رفتار خوردگی پوشش های پایه زیرکونیوم در محلول SBF گزارش شده است [۶-۸].

پس از انجام آزمون خوردگی نمونه ها در محلول کلرور سدیم مورفولوژی سطوح نمونه ها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به سیستم آنالیز EDS مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

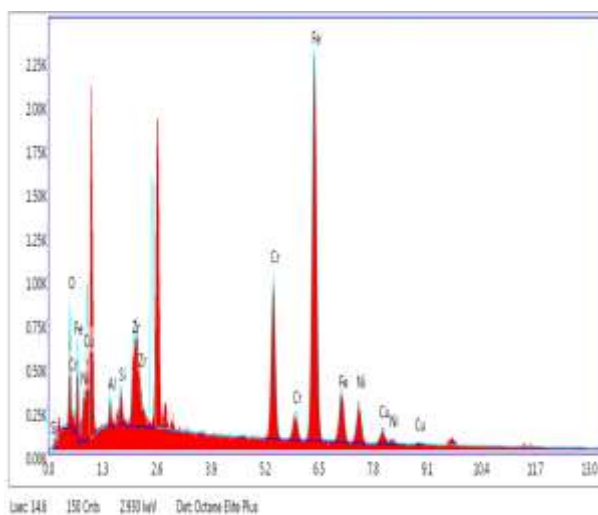
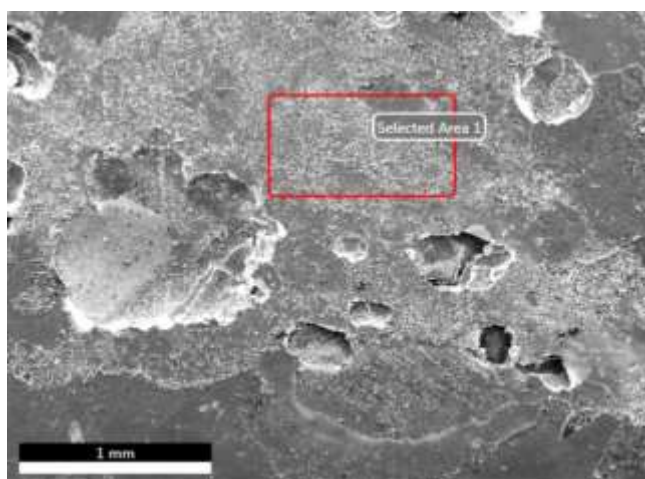


Element	Weight %	Atomic %
O K	2.40	7.84
CrK	19.67	19.74
FeK	69.29	64.74
NiK	8.63	7.67

شکل ۱۱. تصویر میکروسکوپی از سطح نمونه پوشش داده شده با ضخامت ۰/۵ میکرون پس از آزمون خوردگی به همراه آنالیز شیمیایی یکی از حفره های ایجاد شده.

ضخامت نیم میکرون هنوز توانسته است خود را حفظ نماید و تمامی سطح پوشش دچار خوردگی نشده است و تمامی عناصر تشکیل دهنده پوشش در آنالیز انجام شده حضور دارند.

جهت بررسی های بیشتر، منطقه دیگری از سطح مورد مطالعه قرار گرفت. تصویر میکروسکوپی و آنالیز EDS انجام شده در منطقه وسیع تری از سطح که در شکل ۱۲، نشان داده شده است حاکی از آن است که پوشش با



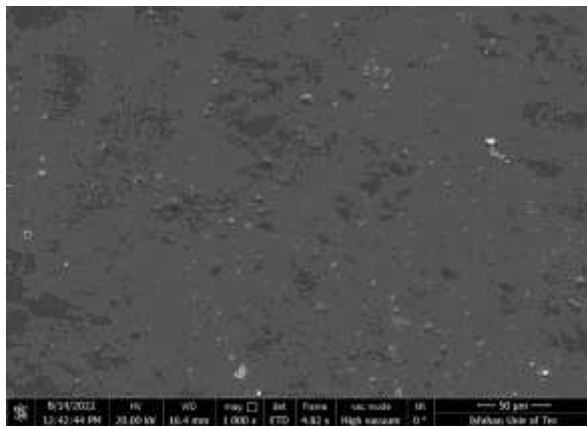
Element	Weight %	Atomic%
O K	2.86	9.28
AlK	0.97	1.87
SiK	1.18	2.18
ZrL	5.95	3.39
CrK	16.55	16.55
FeK	61.20	56.96
NiK	7.95	7.04
CuK	3.34	2.73

شکل ۱۲. تصویر میکروسکوپی از سطح نمونه پوشش داده شده با ضخامت ۰/۵ میکرون پس از آزمون خوردگی در محلول کلرور سدیم به همراه آنالیز شیمیایی قسمتی از سطح پوشش بر روی سطح خورده شده (عدم وقوع خوردگی کامل سطح).

مشاهده سطح نمونه در بزرگنمایی بیشتر حاکی از وجود تعداد محدودی حفره بر روی سطح است. گرچه حفره های ایجاد شده کوچکتر و با وسعت کمتری نسبت به نمونه با پوشش نازکتر می باشند، ولی باز هم می توان گفت که خوردگی از نوع حفره ای به وقوع پیوسته است. در شکل ۱۴ تصویر میکروسکوپی از سطح این نمونه به همراه آنالیز EDS یکی از این حفره ها نشان داده شده است. آنالیز موضعی انجام شده نشان می دهد که در این نقاط پوشش کاملاً از بین رفته و فقط عناصر اصلی فولاد زنگ نزن زیر لایه در آنالیز انجام شده وجود دارند.

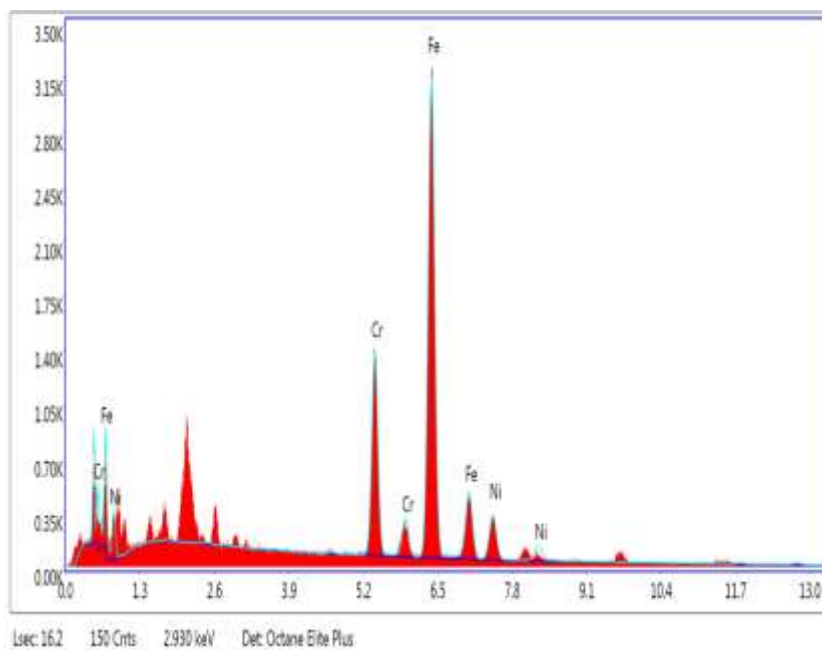
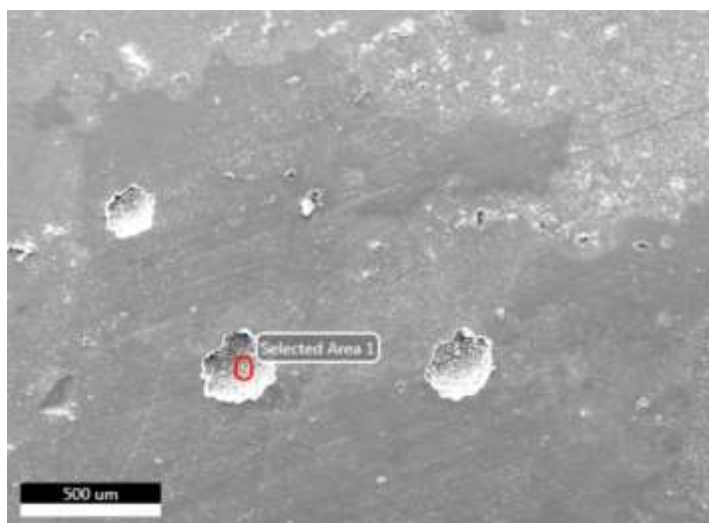
ب- مطالعه سطح نمونه پوشش تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۳/۰ آمپر) و با ضخامت ۱ میکرون

در شکل ۱۳، تصویر میکروسکوپی از سطح نمونه پوشش داده شده با ضخامت یک میکرون، پس از آزمون خوردگی در محلول کلرور سدیم نشان داده شده است. به نظر می رسد که پوشش دچار آسیب چندانی نشده و تقریباً سالم باقی مانده است.



شکل ۱۳. تصویر میکروسکوپی تهیه شده از سطح خورده شده پوشش تولید شده با ضخامت ۱ میکرون.

۵۶ شفيعی و همکاران، بررسی رفتار خوردگی لایه نازک شیشه فلز، علوم و مهندسی سطح ۵۹ (۱۴۰۳)



Element	Weight %	Atomic %
CrK	20.03	21.29
FeK	70.90	70.17
NiK	9.08	8.54

شکل ۱۴. تصویر میکروسکوپی از سطح نمونه پوشش داده شده با ضخامت یک میکرون پس از آزمون خوردگی در محلول کلور سدیم به همراه آنالیز شیمیایی یکی از حفره های ایجاد شده بر روی سطح خورده شده.

مشاهده می شود که پوشش با ضخامت بیشتر رفتار خوردگی بهتری نسبت به پوشش با ضخامت کمتر از خود نشان داده است. نتایج حاصل همراستا با نتایج بدست آمده توسط سایر محققین می باشد. برای نمونه در پژوهشی که در مورد رفتار خوردگی لایه های نازک شیشه های فلزی  $Ti_{40}Cu_{36}Pd_{14}Zr_{10}$  پوشش داده شده بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶L انجام شده، مشخص شد که افزایش ضخامت پوشش، باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی شده و لایه نازک ۸ میکرونی مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به لایه نازک ۵ میکرون از خود نشان داده است [۸]. در پژوهش دیگری که بر روی سطح خورده شده لایه نازک شیشه فلز آلیاژ  $Zr-Cu-Al-Ag-N$  اعمال شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محلول آبی ۳/۵ صد وزنی  $NaCl$  انجام شده، مشابه نتایج حاصل در این پژوهش، وقوع پدیده خوردگی حفره ای مورد تایید گرفته است [۱۳].

جمع بندی نتایج بدست آمده نشان می دهد، پوشش های شیشه فلزی ایجاد شده به دلیل بهره مندی از ساختار آمورف، یکنواخت بودن ساختار و عدم وجود مرز دانه از مقاومت به خوردگی بالایی برخوردارند. همچنین آزمونهای انجام شده نشان داد که پوشش های تولیدی دارای انرژی سطحی کمی می باشند. علاوه بر آن دارای خاصیت آب گریزی بالا نیز می باشند ( $\theta = 106^\circ$ ). مجموعه عوامل فوق باعث افزایش مقاومت به

خوردگی آنها می گردد. همانگونه که در شکل ۱۳ نشان داده شده است هنگامیکه پوشش دارای ضخامت ۱/۱ میکرون می باشد، پوشش پس از انجام آزمون خوردگی تقریباً سالم باقی مانده و تنها تعداد بسیار محدودی حفره با قطر کم بر روی پوشش ایجاد شده است.

در پایان اگر مقایسه ای بین رفتار خوردگی نمونه ها در دو محیط محلول کلرور سدیم و محلول شبیه سازی شده بدن صورت گیرد، در یک جمع بندی کلی می توان سرعت خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ در محلول شبیه سازی شده بدن بمراتب بیشتر از محلول کلرور سدیم می باشد. در حالیکه پس از اعمال پوشش سرعت خوردگی در محلول کلرور سدیم بیشتر از محلول شبیه سازی شده بدن است.

#### ۴- نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از این پژوهش حاکی از آن است که آلیاژ لایه نازک شیشه فلز طراحی شده بر پایه زیرکونیوم و با ترکیب شیمیایی  $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$ ، به علت برخورداری از یک ساختار آمورف، صافی سطح بالا و پیوستگی خوب با زیر لایه، توانسته است مقاومت به خوردگی خوبی در دو محیط محلول کلرور سدیم

5- Y. L. Deng, J.W. Lee, “*The fabrication and property evaluation of Zr-Ti-B-Si thin film metallic glass materials*”, Surface and Coatings Technology, 259 (2014) 115-122.

6- S.T. Rajan, M. Karthika, A. Bendavid, B. Subramanian, “*Apatite layer growth on glassy Zr<sub>48</sub>Cu<sub>36</sub>Al<sub>8</sub>Ag<sub>8</sub> sputtered titanium for potential biomedical applications*”, Applied Surface Science, 369 (2016) 501-509.

7- B. Subramanian, S. Yugeswaran, A. Kobayashi, M. Jayachandran, “*Fabrication of amorphous Zr<sub>48</sub>Cu<sub>36</sub>Al<sub>8</sub>Ag<sub>8</sub> thin films by ion beam sputtering and their corrosion behavior in sbf for bio implants*”, Journal of Alloys and Compounds, 572 (2013) 163-169.

8- B. Subramanian, “*In vitro corrosion and biocompatibility screening of Sputtered Ti<sub>40</sub>Cu<sub>36</sub>Pd<sub>14</sub>Zr<sub>10</sub> thin film metallic glasses on steels*”, Materials Science and Engineering, 47 (2015) 48–56.

9- T. Ishizaki, N. Saito N., “*Rapid formation of a superhydrophobic surface on a magnesium alloy coated with a cerium oxide film by a simple immersion process at room temperature and its chemical stability*”, Langmuir, 26 (2010) 9749-9755.

10- P. M. BarKhudarov, P.B. Shah, E.B. Watkins, D.A. Doshi, C. J. Brinker, J. Majewski, “*Corrosion inhibition using superhydrophobic films*”, Corrosion Science, 50 (2008) 897-902.

11- M. Yoldi, J. Garcia, R. Rodriguez, “*Fabrication of superhydrophobic*

و مایع شبیه سازی شده بدن SBF در مقایسه با زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ از خود نشان دهد. آزمونهای انجام شده نشان داد که اعمال پوشش طراحی شده، بوسیله کاهش انرژی سطحی، باعث افزایش زاویای تماس و در نتیجه افزایش میزان آب گریزی سطوح و تبدیل سطح فولاد زنگ نزن ۳۱۶ از آب دوست به آب گریز گردد. لذا به نظر میرسد به علت بهره مندی از این خاصیت آبگریزی بالا، اعمال آن بر روی ابزارهای بیوپزشکی تولید شده با استفاده فولادهای زنگ نزن، می تواند باعث بهبود رفتار زیست سازگاری این ابزارها در محیط های بیمارستانی گردد.

#### مراجع

- 1- G.K. Dey, S. Banerjee, “*Rapid solidification of zirconium-based alloys*”, Bull. Mater. sci., 15 (1992) 543-556.
- 2- A. Inoue, “*Influence of oxygen on the crystallization behavior of Zr<sub>65</sub>Cu<sub>27.5</sub>Al<sub>7.5</sub> and Zr<sub>66.7</sub> Cu<sub>33.3</sub> metallic glasses*”, Acta Mater., 48 (2000) 279-306.
- 3- F.X. Qin, X.M. Wang, G.Q. Xie, “*Microstructure and electrochemical behavior of Ti-coated Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> bulk metallic glass*”, Intermetallics, 17 (2009) 945–950.
- 4- C.Y. Chuang, Y.C. Liao, J.W. Lee, C.-L. Li, J.G. Duh, “*Electrochemical characterization of Zr-based thin film metallic glass in hydrochloric aqueous solution*”, Thin Solid Films, 5291 (2013) 338-341.

- against bearing steel, Tribol. Lett., 8 (2000) 153–160.
- 18- K. Habib., K. Moore, R. Nessler, V. Eling, C. Wu, “*Properties and structures of Fe-based metallic glasses*”, Mater. Charact., 35 (1995) 153–164.
- 19- C.A.C. Souza, D.V. Ribeiro, C.S. Kiminami, *Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: An overview*, J. Non-Cryst. Solids, 442 (2016) 56-66.
- 20- S.T. Rajan, Mi. Das, P. Sasi Kumar, A. Arockiarajan, B. Subramanian, *Biological performance of metal metalloid (TiCuZrPd:B) TFMG fabricated by pulsed laser deposition*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 202 (2021), 111684.
- 21- A. K. Kota, G. Kwon, and A. Tuteja, “*The design and applications of superomniphobic surfaces*”, NPG Asia Materials, 6 (2014) 1-16.
- 22- Y.Y. Chu, Y.S. Lin, C.M. Chang, J.-K. Liu, C.H. Chen, J.C. Huang, “*Promising antimicrobial capability of thin film metallic glasses*”, Materials Science and Engineering, 36 (2014) 221-225.
- 23- G.S. Kaliaraj, A. Ramadoss, M. Sundaram, S. Balasubramanian, J. Muthirulandi, “*Studies of calcium-precipitating oral bacterial adhesion on TiN, TiO<sub>2</sub> single layer, and TiN/TiO<sub>2</sub> multilayer-coated 316L SS*”, Journal of Materials Science, 49(2014) 7172–7180.
- nanostructured films by physical vapour deposition*”, Nanotech, 1(2010) 600-603.
- 12- J.H. Chu, J. Lee, C.C. Chang, Y.C. Chan, M.L. Liou, J.W. Lee, J.S.C. Jang, J.G. Duh, “*Antimicrobial characteristics in Cu-containing Zr-based thin film metallic glass*”, Surface & Coatings Technology, 259(2014) 87-93.
- 13- J. Lee, M.L. Liou, J.G. Duh, “*The development of a Zr-Cu-Al-Ag-N thin film metallic glass coating in pursuit of improved mechanical, corrosion, and antimicrobial property for bio-medical application*”, Surface and Coatings Technology, 310 (2017) 214-222.
- 14- Pakman Yiu, W. Diyatmika, N. Bönninghoff, Y.C. Lu, B.Z. Lai, J.P. Chu, “*Thin film metallic glasses: Properties, applications and future*”, Journal of Applied Physic, 127 (2020) 1-16.
- 15- A. Javed, M. Mudasser Khan, J. Camiller, M. Greenlee-Wacker, I. Shabib, “*Property optimization of Zr-Ti-X (X = Ag, Al) metallic glass via combinatorial development aimed at prospective biomedical application*”, Surface and Coatings Technology, 37225 (2019) 278-287.
- 16- P.-C. Wang, J.-W. Lee, Y.-Ch. Yang, B.-S. Lou, *Effects of silicon contents on the characteristics of Zr-Ti-Si-W thin film metallic glasses*, Thin Solid Films, 618 (2016) 28-35.
- 17- B. Prakash, K. Hiratsuka, *Sliding wear behavior of some Fe-, Co- and Ni-based metallic glasses during rubbing*