پوشش دهی سرامیک ZrO_2 با تکنولوژی پلاسمای الکترولیتی کاتدی بر روی تیتانیوم و بررسی خواص سایشی و خوردگی آن در محلول رینگر

شبنم کریمی[*،۱]، فاطمه محزون[۲] ، سیروس جوادپور[۲]، کمال جانقربان[۲]

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی ، بخش مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲- دکتری مواد، ، دانشکده مهندسی ، بخش مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

*shabnamkarimi13@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۱۲/۲۰، تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۲/۲۹)

چکیده

هدف از انجام این تحقیق ایجاد پوشش سرامیکی زیرکونیا بر روی فلز تیتانیوم به روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی به منظور بهبود خواص سطحی می باشد. حمام الکترولیت با استفاده ازمحلول K_2ZrF_6(8g/Lit) درآب ساخته شد. بررسی ساختار و ترکیب پوشش ایجاد شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) و دستگاه تفرق اشعه ایکس(XRD) انجام گردید که نتایج حاکی از تشکیل سرامیک زیرکونیا بر روی فلز تیتانیوم بود. نتایج آزمایش خوردگی با روش ولتا متری سیکلی نشان داد که این تغییر ترکیب در سطح تیتانیوم باعث بهبود خواص خوردگی می شود. همچنین مقاومت به سایش و ضریب اصطکاک نمونه ها با استفاده از دستگاه پین روی صفحه مورد بررسی قرار گرفت. سختی و زبری نمونه ها نیز اندازه گیری شد. بررسی نتایج به دست آمده نشان داد که تغییر مورفولوژی سطحی، باعث بهبود خواص سایشی و بالا رفتن سختی سطح می گردد.

واژه‌های کلیدی:

پوشش سرامیکی، زیرکونیا، فلز تیتانیوم، پلاسمای الکترولیتی کاتدی

۱- مقدمه

فلز تیتانیوم به دلیل مقاومت بالا در برابر خوردگی، استحکام و چقرمگی بالا و نسبت وزن به استحکام پایین [۱]، یکی از پر کاربرد ترین مواد در صنایع مختلف می باشد. یکی از کاربرد های مهم تیتانیوم استفاده از آن به عنوان یک بیو ماده فلزی می باشد. تحقیقات نشان داده است که اگرچه فلزاتی مانند فولاد ضد زنگ 316L و تیتانیوم بسیاری از الزامات بیومکانیکی کاشتنی ها را ارضاء می‌کنند، ولی پیوند بین سطح فلزی و استخوان‌های اطراف ضعیف می باشد. به منظور بهبود سازگاری تیتانیوم با بافت های بدن و همچنین جهت افزایش مقاومت سایشی آن، اخیراً از پوشش های بیوسرامیکی استفاده شده است [۲]. سرامیک زیرکونیا خواص مکانیکی بهتری نسبت به سایر مواد سرامیکی دارد. سختی و ضریب کشسانی پائین همراه با استحکام و چقرمگی شکست زیاد در مقایسه با سایر سرامیک ها ، از جمله این خواص هستند [۳]. همچنین این سرامیک به علت مقاومت سایشی و چقرمگی بالا در صنایع و قطعاتی که در تماس

با محیط های بسیار خورنده مانند موتورهای احتراقی هستند، مورد استفاده قرار می گیرد [۴].

برای ایجاد این پوشش سرامیکی بر روی زیرلایه فلزی از فرآیندهای مختلفی مثل رسوب گذاری الکتریکی، سل ژل، رسوب دهی از محلول های آبی شیمیایی و لایه نشانی شیمیایی و فیزیکی از بخار گاز ماده مورد نظر استفاده شده است [۵]. با استفاده از این تکنیک ها می توان پوشش مناسبی از زیرکونیا بر روی تیتانیوم به منظور استفاده در کاربردهای مختلف ایجاد کرد[۶]. هر یک از این تکنیک ها مزایا و معایب مربوط به خود را دارند. برخی از این معایب مانند استحکام پایین پیوند ایجاد شده بین پوشش و فلز زیر لایه، تجهیزات گران قیمت و دشواری انجام پروسه، استفاده از این روشها را محدود کرده است. در این تحقیق برای پوشش دهی زیرکونیا بر روی تیتانیوم از روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی استفاده شده است. از مزایای این روش سرعت بسیار بالای پوشش دهی وچسبندگی بسیار خوب پوشش با زیر لایه می باشد.

روش الکترولیت پلاسما می‌تواند به عنوان تکنیکی برای ایجاد پوشش سرامیکی بر روی فلزات نیز به کار رود. چنانچه در سال‌های اخیر از این روش برای انجام عملیات سطحی بر روی سطح فلزات استفاده شده و نتایج گزارش شده از تحقیقات، حاکی از آن است که پوشش‌های ایجاد شده با این روش، باعث ایجاد مقاومت خوردگی عالی و خصوصیات ضد سایش در سطح فلز می‌شود[۷]. از طرفی به دلیل کوتاه بودن مدت این فرآیند و استفاده بهینه از انرژی، این روش را می توان یک روش اقتصادی جهت لایه نشانی به حساب آورد.

اخیرا تحقیقاتی در زمینه ایجاد پوشش زیرکونیا به روش پلاسمای الکترولیتی آندی بر روی آلیاژهای آلومینیوم و تیتانیوم در محلول های زیرکونیایی انجام گرفته است[۷-۹]. روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی نیز جهت ایجاد محدوده وسیعی از فیلم های اکسیدی بر روی زیرلایه های فلزی به کار می رود[۳و۵]. این فرآیند ترکیبی از دو روش الکترولیز سنتی وپلاسمای اتمسفری می باشد. در این فرآیند، پتانسیلی بسیار بزرگتر از پتانسیل الکتریکی روش الکترولیز سنتی، بین آند و کاتد اعمال شده و این امر منجر به پیدایش یک پدیده غیر عادی می گردد. به این صورت که یک پوشش پیوسته از گاز، همراه با یک تخلیه نورانی در اطراف آند و یا کاتد، ایجاد می شود. فاکتورهای عمده ای که بر شکل گیری این پوشش پیوسته تأثیر می گذارند شامل پتانسیل اعمالی، دمای الکترولیت، هندسه الکترود و خواص الکترولیت می باشد. منبع انرژی مورد استفاده در این روش، یک منبع تغذیه D.C بوده و انتخاب الکترولیت نیز در این روش بسیار ساده است [۱۰]. به طور کلی مزایای استفاده از این روش، سرعت نفوذ بالا، ایجاد پوشش متراکم و یکنواخت، پیوند بسیار خوب با زیر لایه و استفاده از تجهیزات ساده می باشد.

پوشش های الکترولیتی پلاسما پیوند بسیار خوبی با زیرلایه ایجاد می کند به گونه ای که هیچ گونه جدا شدگی لایه ها در پوشش دیده نمی شود. همچنین این پوشش ها چسبندگی بسیار خوبی با زیرلایه داشته و می توان گفت چسبندگی ایجاد شده در این روش حتی در مقایسه با پیوند نفوذی در دماهای بالا نیز بیشتر است[۱۱].

در این تحقیق برای نخستین بار از روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی به منظور ایجاد پوشش زیرکونیا بر روی تیتانیوم استفاده شده است. پس از آن ساختار و ترکیب پوشش به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و دستگاه تفرق اشعه ایکس XRD بررسی شده است. زبری، سختی، ضریب اصطکاک و سطح سایش نمونه قبل و بعد از پوشش دهی مورد آزمایش قرار گرفته و خوردگی نمونه پوشش دار و بدون پوشش نیز مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

ابتدا نمونه هایی به ابعاد ۱×۲۰×۱۳ میلیمتراز یک ورق تیتانیوم بریده شد، سپس حمام الکترولیت با استفاده از محلول (K_2ZrF_6(8g/Lit) و KCl (به منظورکنترل رسانایی الکتریکی الکترولیت) در آب ساخته شده و پروسه پلاسمای الکترولیتی

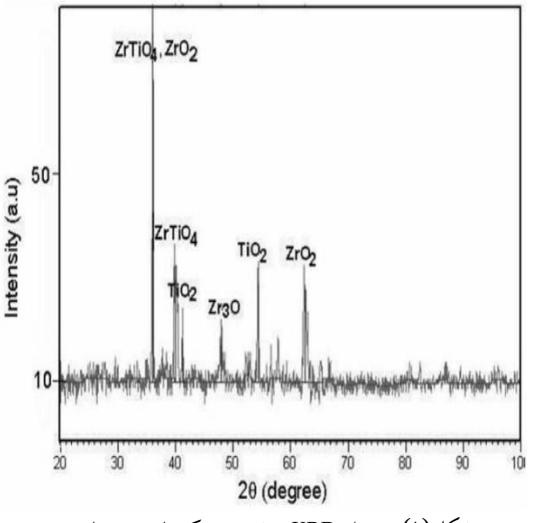
کاتدی درمدت زمان های مختلف به منظور تعیین زمان بهینه برای تشکیل پوششی مناسب انجام گرفت. ماکزیمم ولتاژ مورد استفاده جهت ایجاد پلاسمای پایدار با استفاده از محلول بهینه ۱۵۰ ولت بوده و زمان مناسب برای انجام فرآیند ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد. روش انجام آزمایش به این صورت است که ولتاژ به تدریج از ۰ تا ۱۵۰ ولت بالا برده می شود. اولین جرقه ها در ولتاژی حدود ۷۰ تا ۸۰ ولت بر روی سطح نمونه (کاتد) ایجاد شده سپس با افزایش ولتاژ تا ۱۵۰ ولت پلاسمای پایداری به رنگ نارنجی روشن در اطراف کاتد تشکیل می شود. در همین زمان جریان مورد استفاده که تا ۱۸ آمپر بالا رفته بود افت کرده و دانسیته جریان بر روی سطح نمونه به ۲٪ آمپر بر دسی متر مربع کاهش می یابد. با پایدار شدن پلاسما و ثابت ماندن جریان، فرآیند پوشش دهی شروع شده وپس از گذشت ۱۰ دقیقه پوشش مورد نظر تشکیل می گردد. به منظور بررسی خواص خوردگی نمونه های پوشش داده شده، از دستگاه پتانسیواستات استفاده شد. همچنین مقاومت به سایش و ضریب اصطکاک نمونه ها با استفاده از دستگاه پین روی صفحه چرخشی مورد بررسی قرار گرفت. پین مورد استفاده از جنس فولاد SAE 52100 بوده و قطر آن ۸ میلی متر می باشد. نیروی اعمالی عمودی ۲۷٪ کیلوگرم و سرعت چرخش دستگاه ۳٪ متر بر ثانیه در نظر گرفته شد. بررسی ساختار و ترکیب پوشش ایجاد شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی و دستگاه تفرق اشعه ایکس انجام گردید. زبری نمونه پوشش دار ونمونه بدون پوشش نیز به وسیله دستگاه زبری سنج اندازه گیری شده و مورد مقایسه قرار گرفت. سختی ویکرز نمونه ها نیز توسط دستگاه سختی سنج میکروسکوپی اندازه گیری شد.

۳- نتایج وبحث

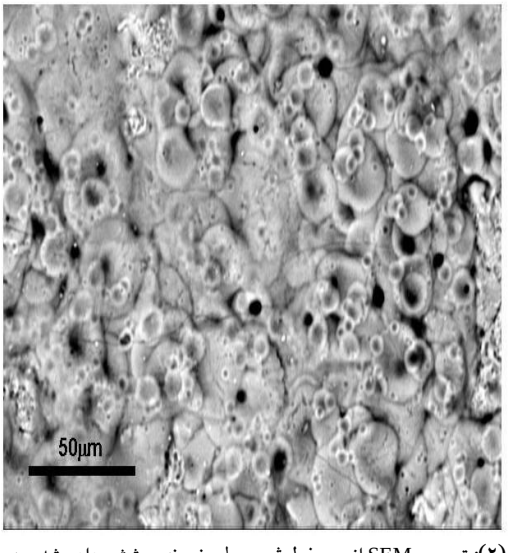
۳-۱- ترکیب شیمیایی، مورفولوژی سطحی و ریزساختار

شکل ۱ نمودارXRD مربوط به پوشش ایجاد شده به روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی بر روی تیتانیوم را نشان می دهد. همانطور که مشخص است سرامیک زیر کونیا بر روی تیتانیوم تشکیل شده است.

تصویر میکروسکوپی روبشی(SEM) از مورفولوژی سطح نمونه پوشش داده شده در شکل۲ نشان داده شده است .



شکل(۱): نمودار XRD پوشش زیرکونیا روی تیتانیوم



شکل(۲): تصویر SEM از مورفولوژی سطح نمونه پوشش داده شده به روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی

در این تصویر مشاهده می شود که فرآیند پلاسمای الکترولیتی کاتدی باعث تغییر در مورفولوژی سطح شده و ساختار میکروسکوپی منحصر به فردی روی سطح نمونه ایجاد می کند.

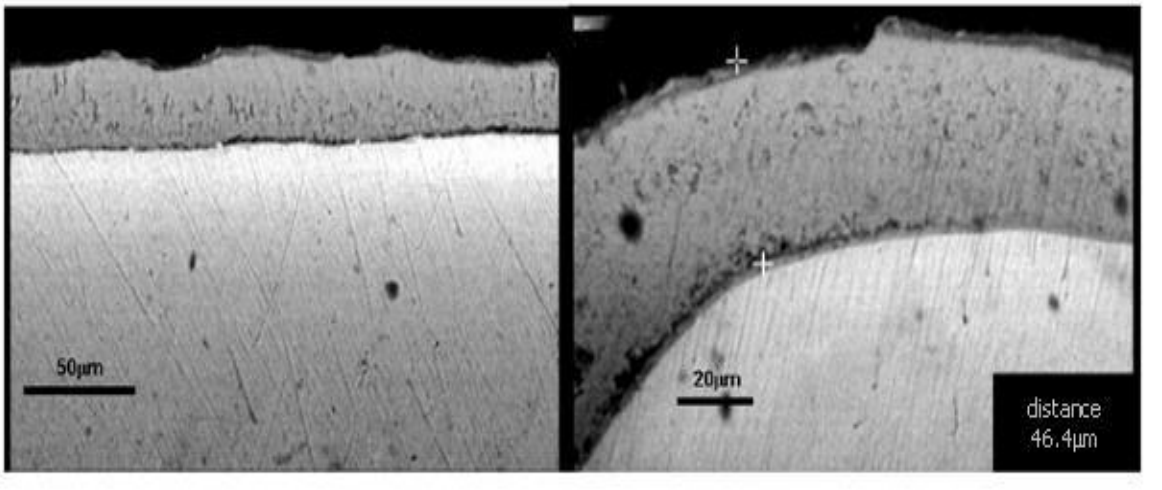
این ساختار دارای فرورفتگی ها و برآمدگی هایی است که چسبندگی لایه بعدی را تسهیل می نماید. این ساختار کاملا فشرده و یکنواخت بوده و طبق تحقیقات گزارش شده هر چه پوشش دارای فشردگی و ضخامت بیشتری باشد، خواص خوردگی بهتری را نتیجه می دهد [۱۲-۱۴]. تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه های پوشش داده شده در شکل ۳ نشان داده شده است.

۳-۲- زبری و سختی

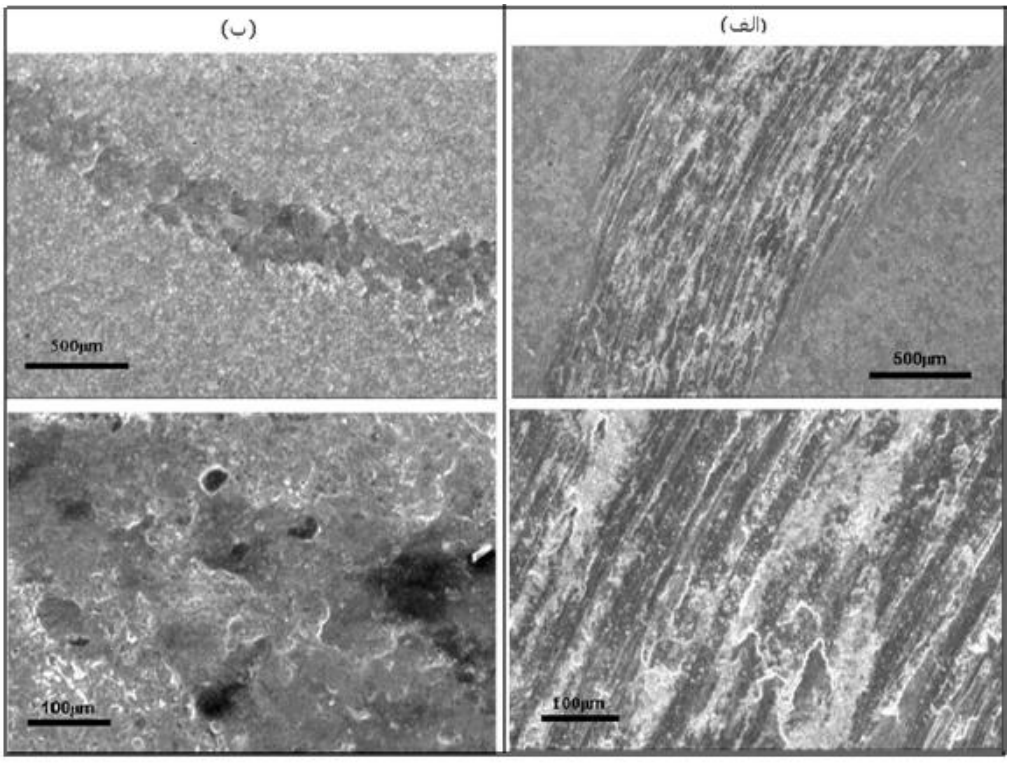
زبری متوسط سطح (R_a) برای هر دو نمونه با دستگاه زبری سنج اندازه گیری شد و مشاهده شد که زبری نمونه پوشش داده شده (Ra = 1.545μm) بیشتر از نمونه بدون پوشش(Ra=0.12 μm) می باشد. این افزایش زبری کمکی برای چسبندگی پوشش های بعدی بوده و همچنین جهت روغن کاری در کارهای صنعتی مناسب می باشد، زیرا حفره هایی که در یک ساختار زبر وجود دارند روغن را در خود جا می دهند. سختی سطح پوشش داده شده به دلیل وجود اکسید زیرکونیوم به میزان قابل توجهی بیشتر از سختی نمونه بدون پوشش است. سختی به دست آمده برای نمونه پوشش داده شده، با استفاده از وزنه ۱۰ گرمی، ۸۷۳ ویکرز است که تقریبا ۴ برابر سختی تیتانیوم (۲۶۸ویکرز) می باشد.

۳-۳- خواص سایشی

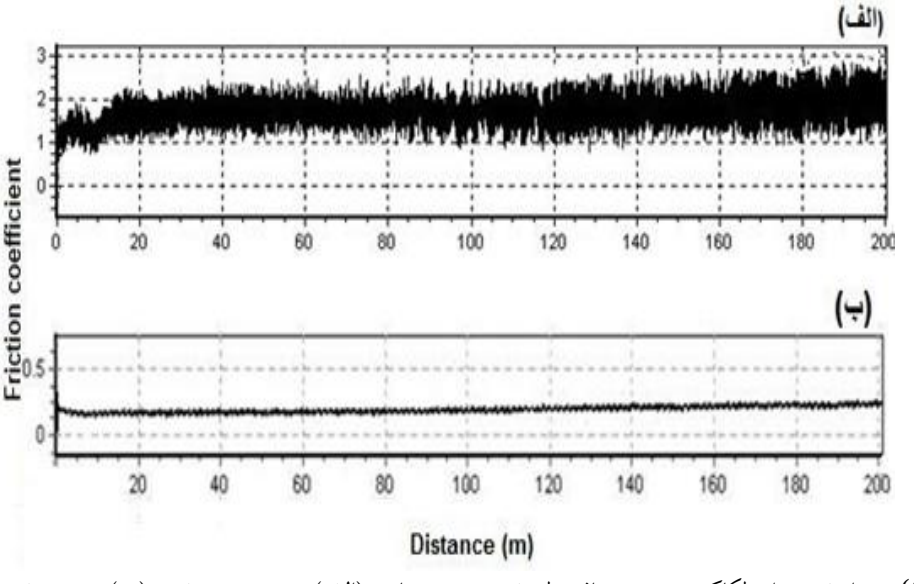
شکل۴ تصاویر SEM از اثرات سایش بر روی نمونه ها را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۴-الف ملاحظه می شود مکانیزم سایش در تیتانیوم ترکیبی از مکانیزم چسبنده و خراشی می باشد که این مکانیزم ممکن است نه به دلیل تغییر شکل پلاستیک و نه به دلیل چسبندگی باشد، بلکه به دلیل خراشیدگی توسط پین ایجاد شود. باید در نظر داشت که پین به دلیل فرآیند سایش زبر شده و تا حدی باعث سایش خراشی می گردد. در واقع مکانیزم چسبنده باعث افزایش پهنای اثر سایش بر روی سطح تیتانیوم شده و ذرات در حین انجام آزمایش، به صورت چسبناکی از روی سطح کنده می شوند. اما در نمونه پوشش دار به علت مورفولوژی خاص سطح و وجود برآمدگی ها و فرو رفتگی ها، مکانیزم کاملا متفاوتی حاکم است(شکل ۴- ب). در واقع سطح چندان دچار سایش نشده و برآمدگی های سطحی در ضمن انجام آزمایش، فشرده شده و اگر ذراتی هم از برآمدگی ها کنده شود در فرورفتگی های پوشش سطحی قرار می گیرد. همچنین چون سختی زیرکونیا از سختی پین بیشتر است ممکن است ذراتی از پین ساییده شده و درون فرورفتگی های سطح قرار گیرد. این تغییر مکانیزم همراه با کاهش ضریب اصطکاک است. شکل ۵ نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت طی شده را برای نمونه های پوشش دار و بدون پوشش نشان می دهد.



شکل(۳): تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه پوشش داده شده



شکل(۴): تصاویر SEM از سطوح سایش (الف): نمونه بدون پوشش، (ب): نمونه پوشش داده شده

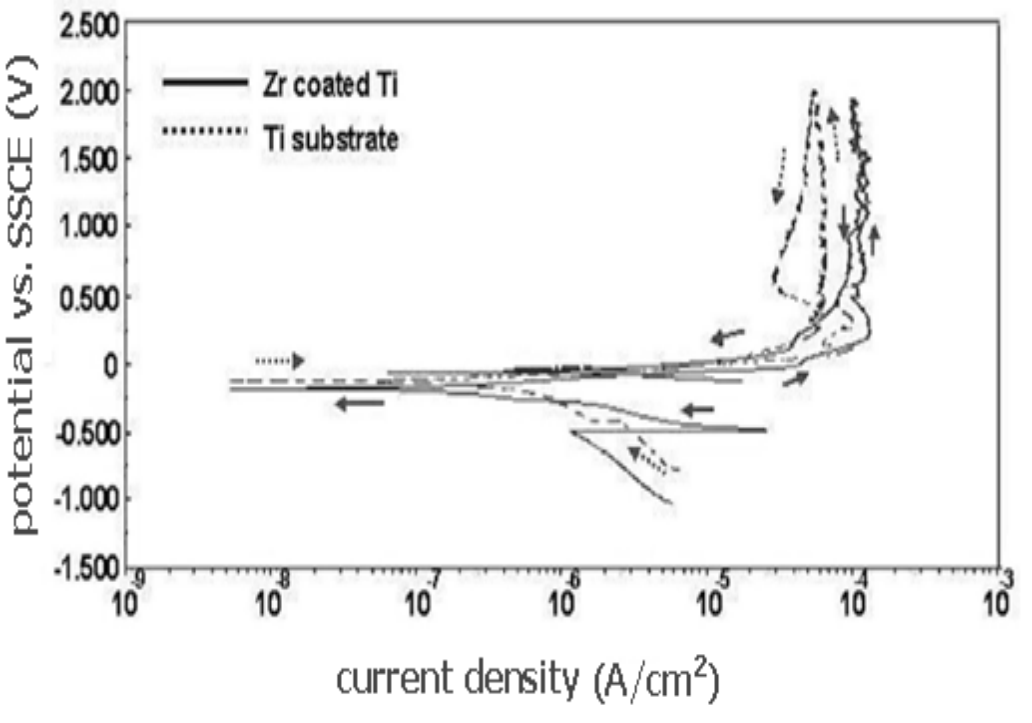


شکل(۵): نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت طی شده در تست سایش (الف): نمونه بدون پوشش، (ب): نمونه پوشش داده شده

همانگونه که مشاهده می شود ضریب اصطکاک در نمونه پوشش دار(۰/۲) کاهش چشمگیری نسبت به نمونه بدون پوشش (۲) داشته است. این تغییرات کاربرد تیتانیوم را درمکان های تحت سایش گسترش می دهد و در واقع می توان گفت تیتانیوم با پوشش زیرکونیا مقاومت بیشتری در مقابل سایش از خود نشان می دهد.

۳-٤- خواص خوردگی

در اکثر پژوهش ها توجه اصلی به پوشش زیرکونیا برای اصلاح مقاومت خوردگی زیرلایه فلزی است [۱۵]. به منظور مقایسه مقاومت خوردگی نمونه های بدون پوشش و پوشش دار، آزمون ولتامتری سیکلی در محلول رینگر انجام گرفته است. این آزمایش معمولا برای به دست آوردن اطلاعاتی در مورد واکنش های الکترو شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد. همچنین رفتار خوردگی فلزات را می توان با استفاده از این روش پیش بینی نمود. در این آزمایش از یک الکترود Ag-AgCl(SSCE) به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. محلول رینگر به عنوان محیط خورنده مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۶ رفتار خوردگی تیتانیوم بدون پوشش و تیتانیوم پوشش داده شده را نشان می دهد. همانطور که در شکل دیده می شود درمسیر بازگشت از منحنی سیکلی حلقه جریان تشکیل شده برای نمونه پوشش دار دارای پهنای کمتری نسبت به نمونه بدون پوشش است. این موضوع نشان دهنده کاهش خوردگی حفره ای در نمونه پوشش دار می باشد. همچنین مشاهده می شود که پتانسیل خوردگی نمونه پوشش داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش کاهش یافته است.



شکل(۶): نمودار خوردگی نمونه پوشش دار و بدون پوشش حاصل از آزمون ولتامتری سیکلی در محلول رینگر

٤- نتیجه گیری

در این تحقیق از روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی که یک روش اقتصادی و مقرون به صرفه است برای پوشش دهی سرامیک زیرکونیا بر روی تیتانیوم استفاده شد. پوشش ایجاد شده بر روی سطح به دلیل دارا بودن مورفولوژی خاص باعث تغییر مکانیزم سایش شده و ضریب اصطکاک را کاهش می دهد. مورفولوژی سطح توسط دو شکل منحصر به فرد ریز حفره‌ها (فرورفتگی‌ها) و کره‌ها (برآمدگی‌ها) شرح داده می‌شود. می‌توان گفت که این ریز حفره‌ها و کره‌ها مکان هایی بسیار عالی برای ایجاد قفل‌های مکانیکی می‌باشند. بنابراین سطوحی که تحت عملیات پلاسمای الکترولیتی کاتدی قرار

می‌گیرد به دلیل مورفولوژی سطحی منحصر به فرد از خواص سایشی و خوردگی مناسبی برخوردار می باشند. افزایش زبری و سختی نمونه های پوشش داده شده نیز در این روش نسبت به روش های دیگر پوشش دهی بیشتر است. همچنین پوشش زیرکونیا باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی حفره ای می گردد.

مراجع

[۱] م.ح. فتحی، و. مرتضوی، " خواص و کاربرد پزشکی بیومـواد فلـزی" ، انتشارات دانشگاه علوم پزشکی اصـفهان. انتشـارات ارکـان. چـاپ اول، سال ۱۳۸۲

[۲] م.ح. فتحـی، م. صـالحی و پ. پـورعلی، "بهبـود سـازگاری زیسـتی ایمپلنت بدن با اصلاح سازی سطح و پوشش سرامیکی" ، مجلـه علـوم و مهندسی سطح، سال اول، شماره ۱، ص۷-۲۰، سال ۱۳۸۴.

[3] T. Tateishi, H. Yunoki, "Research and development of alumina and zirconia artificial hip joint", Clin Mater., Vol. 12, No.4, pp. 219-225, 1993.

[4] Piconi C, Maccauro G, ”Zirconia as a ceramic biomaterial”, Biomaterials, 1999;20: 1-25.

[۵] الف. ستاره ، ک. رییسی ، م.ع. گلعذار و م.ح. فتحی، "رسوب الکتریکی زیرکونیا به روش مستقیم و پالس بر روی فولاد 316L و بررسی مقاومت به خوردگی آن" ، همایش ملی مهندسی مواد ، متالورژی و ریخته گری ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج ، ص ۲۷۲ ، ۱۳۸۷.

[6] L. Haihe, C. Qizhou, W. Bokang, Y. Bo, H. Jian & L. Dingjun, "Study on the microstructure and corrosion resistance of ZrO_2-containing ceramic coatings formed on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation", J. Alloys Compd., Vol. 474, pp. 551–556, 2009.

[7] Y. Zhongping , J. Yanli, J. Zhaohua, W. Fuping & W. Zhendong, "Preparation and structure of ceramic coatings containing zirconium oxide on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation", J Mater Technol., Vol. 205, pp. 303–307, 2008.

[8] Z.P. Yao, Z.H. Jiang & X.L. Zhang," Study on the microstructure and corrosion resistance of ZrO_2-containing ceramic coatings formed on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation", J. Am. Ceram. Soc., Vol.89, No.9, pp. 2929–2932, 2006.

[9] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon & G.E. Thompson, P. Wang, P. Wood," Plasma electrolytic oxidation of a zirconium alloy under AC conditions", Surf. Coat. Technol.,Vol. 204, pp. 2142–2151, 2010.

[10] R.O. Hussein, X. Nie & D.O. Northwood, "Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure", Surf. Coat. Technol., Vol. 205,No.6, pp. 1659-1667, 2010.

[11] P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle & D. Ryabkov, "Electrolytic plasma technology: science and engineering an overview", Surf. Coat. Technol., Vol. 201, No.21, pp. 8659-8796, 2007.

[12] W.B. Xue, C.Wang, H. Tian & Y.C. Lai," Corrosion behaviors and galvanic studies of microarc oxidation films on Al–Zn–Mg–Cu alloy", Surf. Coat. Technol., Vol. 201, pp. 8695–8701, 2007.

[13] W.C. Gu, G.H. Lv, H. Chen, G.L. Chen, W.R. Feng, G.L. Zhang & S.Z. Yang," Structure and mechanical properties of ceramic coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation on aluminized steel" J. Alloys Compd., Vol. 490, pp. 308–312, 2007.

[14] H.H. Luo, Q.Z. Cai, B.K.Wei, B. Yu, D.J. Li, J. He & Z. Liu," Effect of $(NaPO_3)_6$ concentrations on corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy" J. Alloys Compd., Vol. 464, pp. 537–543, 2008.

[۱۵] م. ح. فتحی، و. مرتضوی، " کاربرد پزشکی پوشش های بیوسرامیکی ایمپلنت ها"، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، انتشارات اردکان، ۱۳۸۱.