

## بررسی تأثیر زمان فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر رفتار خوردگی آلیاژ Ti-13Nb-13Zr در محلول رینگر هوازداپی شده

امیر دانش پژوه<sup>۱</sup>، آرمان زارع بیدکی<sup>۲\*</sup>، محمود حاجی صفری<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

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

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

\*arman.zare@iauyazd.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۲۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۱۶)

### چکیده

در بین آلیاژهای تیتانیوم، آلیاژ Ti-6Al-4V تا کنون بیشترین کاربرد را در زمینه‌ی کاربردهای زیستی داشته، ولی به دلیل سمی بودن Al و V، تحقیقات برای جایگزینی این آلیاژ با آلیاژ Ti-13Nb-13Zr به عنوان نسل جدید آلیاژهای تیتانیوم مطرح است. در این پژوهش از روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) برای ایجاد پوشش بر روی آلیاژ Ti-13Nb-13Zr در ولتاژ ۲۵۰V و در زمان‌های ۱، ۴، ۷ و ۱۰ دقیقه در حمام حاوی یون‌های Ca و P استفاده شد. میکروساختار نمونه‌ها قبل و بعد از اعمال پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی رفتار خوردگی، نمونه‌های آلیاژ Ti-13Nb-13Zr پوشش داده شده و فاقد پوشش از تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) و آزمون پلاریزاسیون دینامیکی در محلول رینگر هوازداپی شده استفاده شد. بررسی‌ها نشان داد که نمونه‌های پوشش داده شده به مدت ۱ و ۴ دقیقه بالاترین مقدار پتانسیل مدار باز داشته که بیانگر بیشترین پایداری ترمودینامیکی در میان نمونه‌ها می‌باشد. نتایج نشان داد که فرآیند PEO باعث ایجاد فیلم‌های اکسیدی Ti<sub>6</sub>O و Nb<sub>6</sub>O و حاوی ترکیب CaHPO<sub>4</sub> در سطح می‌باشد و با افزایش زمان فرآیند، ضخامت پوشش تغییری نخواهد داشت. نتایج پلاریزاسیون نشان داد که نمونه پوشش داده شده به مدت ۱ دقیقه کمترین نرخ خوردگی با دانسیته جریان خوردگی  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> و پتانسیل خوردگی ۰/۱۲- ولت (نسبت به Ag/AgCl) را دارا می‌باشد.

### کلمات کلیدی:

آلیاژ Ti-13Nb-13Zr، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO)، پلاریزاسیون دینامیکی، محلول رینگر.

### ۱- مقدمه

بازگرداندن شکل یا عملکرد آن اندام‌ها به حالت طبیعی، استفاده می‌شوند. موادی که از آنها برای ایمپلنت‌های ارتوپدی به ویژه در موارد تحمل کننده بار استفاده می‌شود باید دارای زیست

زیست مواد، موادی دست ساز یا طبیعی هستند که برای ساخت سازه یا ایمپلنت‌ها و با هدف جایگزین شدن با سازه‌های بیولوژیکی و اندام‌های بیمار یا از دست رفته و به منظور

سازگاری بسیار عالی، مقاومت به خوردگی عالی در محیط بدن، ترکیبی ممتاز از استحکام بالا و مدول پایین، مقاومت به خستگی و سایش بالا، چکش خواری بالا و عدم سمیت برای سلول ها باشند [۱-۲].

خصوصیات خوردگی یک آلیاژ شدیداً توسط لایه تشکیل شده بر سطح آن و حضور عناصر آلیاژی در آن تحت تاثیر قرار می گیرد. تغییر در ساختار لایه های تشکیل شده و یا تغییر در هدایت الکتریکی یا یونی آن سبب تغییر مقاومت به خوردگی لایه پسیو می گردد. در مورد آلیاژ Ti-6Al-4V، اکسید وانادیوم موجود در لایه پسیو حل شده و سبب تولید و نفوذ جاهای خالی در لایه اکسیدی می گردد [۳-۵]. در مورد آلیاژهای حاوی نیوبیوم، افزودن نیوبیوم به عنوان عنصر آلیاژی، اثر تثبیت کننده بر فیلم سطحی این آلیاژها دارد [۶-۷]. ضخامت لایه اکسید در سطح تیتانیوم را می توان با فرایندهای اکسیداسیون حرارتی یا الکتروشیمیایی افزایش داد [۳]. رنج وسیعی از تکنیک ها شامل اسپری، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO)، روکش کاری، پوشش های تبدیلی، رسوب فیریکی فاز بخار (PVD)، اصلاح سطحی توسط لیزر و ... برای بهبود خصوصیات سطحی تیتانیوم و آلیاژهای آن به کار برده شده اند [۸-۱۰]. متأسفانه برخی از این روش ها محدودیت های خاصی مثل پیچیدگی فرایند و چسبندگی ضعیف پوشش را داشته به طوری که توسعه و ایجاد یک روش ساده و موثر برای برقراری اثرات مفید بیولوژیکی در سطح ضروری است [۱۱-۱۴].

پوشش های اعمال شده با روش PEO دارای یک ساختار دو لایه شامل یک لایه عایق و یک لایه خارجی متخلخل است. پوشش های اعمال شده با این روش دارای چسبندگی مناسب به زیر لایه بوده و در نتیجه کارآیی بیولوژیکی ایمپلنت های پوشش داده شده با این روش بالا است [۱۵]. در این روش با اعمال پتانسیل بالا در یک محلول آبی، فیلم های ضخیم اکسید از عناصر آلیاژی (به ضخامت چند  $\mu\text{m}$ ) را می توان بر روی سطح تشکیل داد. از جمله مزایای اعمال پوشش با این روش مقرون به صرفه بودن، مقاومت به خوردگی بالا، سختی بالا و

چسبندگی عالی پوشش و زیر لایه می باشد [۱۶]. Venkateswarlu و همکاران تأثیر افزودنی هایی مثل بورات، سیلیکات و سیترات را بر روی فرآیند PEO، خصوصیات ساختمانی، مورفولوژی و ترکیب پوشش های ایجاد شده با فرآیند PEO را بررسی کردند. بررسی آن ها نشان داد که اعمال پوشش در الکترولیت حاوی سیترات باعث ایجاد پوششی با بالاترین پایداری ترمودینامیکی و حداقل میزان دانسیته جریان خوردگی خواهد شد [۱۱]. Shokouhfar و همکاران نشان دادند که اعمال پوشش های PEO در الکترولیت حاوی آلومینات پتاسیم باعث کاهش ولتاژ جرقه زنی نسبت به الکترولیت حاوی کربنات سدیم می شود. اعمال پوشش در الکترولیت حاوی آلومینات پتاسیم باعث ایجاد پوشش هایی با مورفولوژی سطحی یکنواخت شده و این فرآیند باعث بهبود رفتار خوردگی آلیاژ تیتانیوم می شود. پوشش های تولیدی در الکترولیت آلومینات پتاسیم در مقایسه با کربنات سدیم مقاومت به خوردگی بالاتری را نشان می دهند [۱۷]. Durdu و همکاران اعمال پوشش کامپوزیتی بیوسرامیکی مبتنی بر کلسیم آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت به روش PEO بر روی آلیاژ Ti-6Al-4V را در زمان های متفاوت بررسی کردند. بررسی آن ها نشان داد که فازهای مبتنی بر کلسیم آپاتیت، هیدروکسی آپاتیت و پروسکیت  $\text{CaTiO}_3$  بر روی آلیاژ Ti-6Al-4V در زمان های متفاوت با روش PEO ایجاد می شوند. همچنین عناصر Ca و P به طور یکنواخت بر روی پوشش های PEO توزیع شده و مقادیر Ca و P با افزایش زمان پوشش دهی افزایش می یابد. پوشش های ایجاد شده با فرآیند PEO استحکام چسبندگی خوبی با زیر لایه داشته و با افزایش زمان این استحکام افزایش می یابد [۱۸].

با توجه به این که در رابطه با اعمال پوشش های بیوسرامیکی بر روی آلیاژهای نسل جدید تیتانیوم به ویژه آلیاژهای Ti-13Nb-13Zr گزارشی ارائه نشده است در این تحقیق به بررسی اعمال پوشش با فرآیند PEO بر روی آلیاژ مذکور پرداخته شده و تأثیر پارامتر زمان در ولتاژ پوشش دهی  $250\text{V}$  مورد بررسی قرار

گرفته است. در ادامه رفتار خوردگی پوشش های اعمال شده در زمان های مختلف مورد بررسی و آزمون قرار گرفته است.

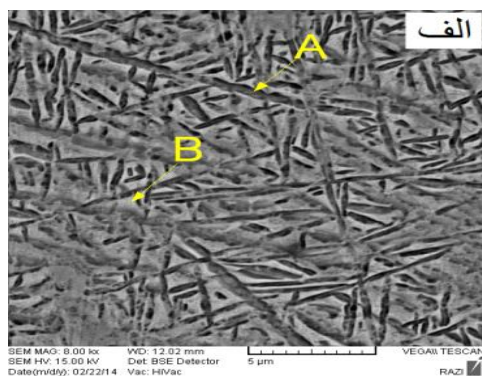
۲- روش انجام آزمایش

نمونه های پولکی شکل به قطر ۲۵ mm و ضخامت ۳ mm از جنس آلیاژ Ti-13Nb-13Zr (با ترکیب شیمیایی شامل ۶۹/۴ درصد وزنی Ti، ۱۲/۸ درصد وزنی Zr، ۱۲/۸ درصد وزنی Nb و بقیه سایر عناصر، به دست آمده از آنالیز XRF) از میلگرد آلیاژ تهیه شدند. سطح نمونه ها با کاغذهای سمباده از جنس کاربید سیلیسیم تا شماره ۳۰۰۰ سمباده زنی شد. جهت انجام فرآیند PEO از نمونه های آلیاژ Ti-13Nb-13Zr به عنوان آند و ورقه های فولاد زنگ نزن ۳۰۱ L به عنوان کاتد در حمام الکترولیتی حاوی ۰/۰۸ mol/L ترکیب  $C_3H_7Na_2O_6P.5H_2O - \beta$  و ۰/۸mol/L ترکیب  $C_4H_6CaO_4.H_2O$  استفاده شد. فرآیند PEO در ولتاژ ۲۵۰ V با استفاده از منبع جریان مستقیم (DC) و زمان های پوشش دهی در ۱، ۴، ۷ و ۱۰ دقیقه انجام شده و مشخصات پوشش اعمالی در الکترولیت استفاده شده مورد بررسی قرار گرفت. جهت ثابت نگه داشتن دمای حمام در حین پوشش دهی (کمتر از  $10^\circ C$ ) از یک حمام یخ خشک در اطراف الکترولیت استفاده شد. پس از پوشش دهی نمونه ها با آب مقطر شسته و خشک شدند [۱۵]. قبل از غوطه وری نمونه ها در محلول رینگر، ابتدا گاز Ar به مدت ۳۰ دقیقه به داخل محلول دمیده شده تا شرایطی مشابه با خون یا پلاسمای خون ایجاد شده و سپس بررسی های خوردگی انجام گرفت [۱۹]. در حین آزمون گاز، Ar به داخل محلول دمیده شد. بعد از غوطه وری نمونه در محلول رینگر هوا زدایی شده، پتانسیل مدار باز نمونه ها به مدت ۲ ساعت ثبت شده و سپس آزمون پلاریزاسیون دینامیکی انجام شد. در تمام آزمایش های خوردگی، یک سطح به ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  به عنوان سطح تماس با محلول در نظر گرفته شد. آزمایش ها با استفاده از دستگاه Autolab/pgstate12 و در محلول رینگر هوا زدایی شده با ترکیب شیمیایی حاوی  $CaCl_2$  ۰/۲۵ g/L،  $KCl$  ۰/۴۲ g/L،  $NaCl$  ۶/۵۰ g/L و

در دمای ثابت  $37 \pm 1^\circ C$  انجام گرفت. سرعت اسکن ولتاژ در آزمایش های پلاریزاسیون ۲mV/s و دامنه ولتاژ ۵۰۰mV- تا ۳۰۰۰mV نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) در نظر گرفته شد. جهت انجام آزمایش از الکتروود مرجع Ag/AgCl و الکتروود کمکی از جنس پلاتین استفاده گردید. جهت بررسی مشخصات سطحی فیلم ها و ضخامت پوشش های اعمالی از میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدانی (FESEM) مدل VEGA TESCAN مجهز به آنالیزگر EDS استفاده شد.

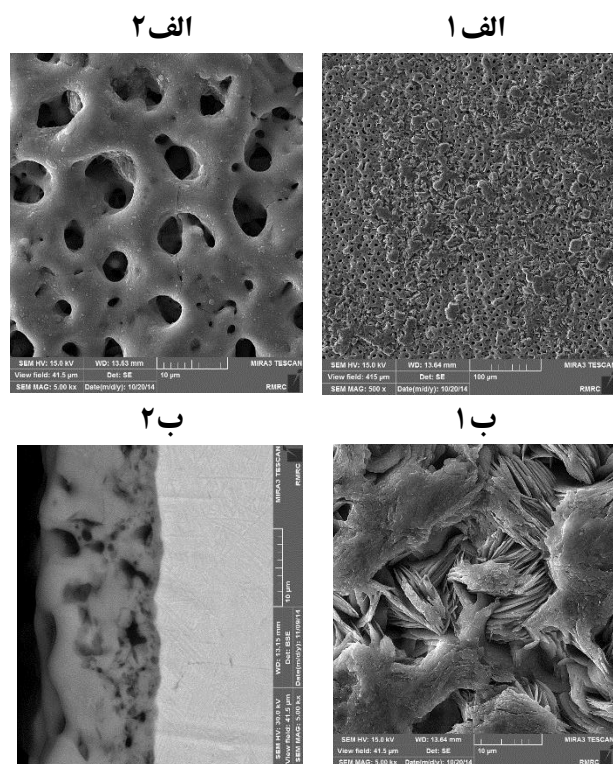
### ۳- نتایج و بحث

تصاویر SEM از سطح اچ شده آلیاژ Ti-13Nb-13Zr در شکل ۱ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود میکروساختار آلیاژ، دوفازی و شامل فازهای  $\alpha$  (فاز تیره رنگ) و  $\beta$  (مناطق روشن تر) است. آنالیز عنصری فازهای مذکور در جدول ۱ آورده شده است. Nb جزو عناصر پایدار کننده فاز  $\beta$  می باشد، به همین جهت مشاهده می شود که در لایه های روشن تر مربوط به فاز  $\beta$  درصد بالاتری از این عنصر نسبت به لایه های تیره تر فاز  $\alpha$  وجود دارد. عنصر Zr از لحاظ پایدار کنندگی فاز، عنصری خنثی محسوب می شود، با این وجود، تحقیقات انجام شده توسط جیتا و همکاران [۱۹] نشان داده است که افزودن Zr سبب تثبیت فاز  $\beta$  در سیستم Ti-Zr-Nb می گردد. بررسی تصاویر نشان می دهد که ساختار دارای توزیع یکنواختی از فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  می باشد.

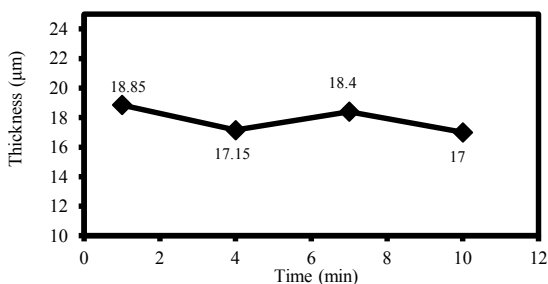


شکل (۱): تصویر SEM آلیاژ Ti-13Nb-13Zr پس از اچ کردن

می شود و باعث ایجاد تخلخل و افزایش ضخامت کل پوشش می گردد [۲۱].



شکل (۲): تصاویر SEM: (الف ۱): از تخلخل ها با بزرگ نمای ۵kX، (الف ۲): از سطح با بزرگ نمای ۵۰۰X، (ب ۱): از پولک ها با بزرگ نمای ۵kX، (ب ۲): از سطح مقطع در ولتاژ ۲۵۰V و زمان ۱ دقیقه



شکل (۳): نمودار تغییرات ضخامت لایه اکسیدی ایجاد شده توسط فرآیند PEO در ولتاژهای ۲۵۰V در زمان های مختلف

الگوی XRD فیلم های حاصل از فرایند PEO در ولتاژ ۲۵۰V و زمان ۱ دقیقه در شکل ۴ نشان داده شده است. به دلیل ضخامت بالای اکسید ایجاد شده پیک های تفرق مربوط به Ti موجود در

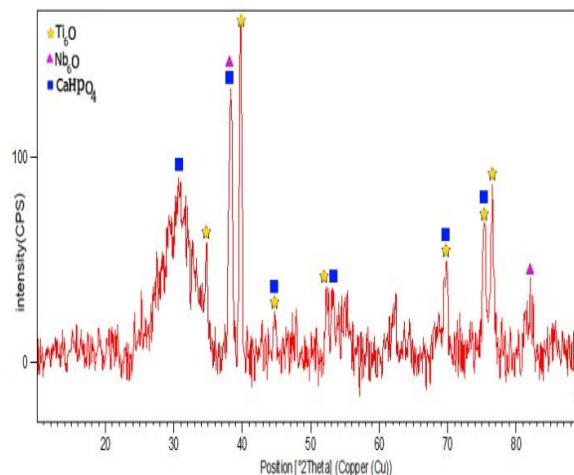
جدول (۱): تجزیه ی عنصری مناطق A و B در آلیاژ Ti-13Nb-13Zr (شکل ۱) شده

Zone	Titanium (wt.%)	Zirconium (wt.%)	Niobium (wt.%)	Phase
A	76.58	9.69	13.73	$\alpha$
B	71.38	13.18	15.44	$\beta$

در شکل ۲ تصاویر SEM از سطح و مقطع پوشش PEO اعمال شده در ولتاژ ۲۵۰V و زمان ۱ دقیقه نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود لایه اکسید تشکیل شده متخلخل و ضخامتی در حدود ۱۸μm دارد. نمودار تغییرات ضخامت پوشش با زمان فرایند در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می شود افزایش زمان فرایند تأثیر قابل توجهی بر روی ضخامت پوشش ایجاد شده در ولتاژ مذکور ندارد. منافذ و تخلخل های موجود دارای قطری بین ۷μm - ۲μm بوده و به صورت یکنواخت بر روی سطح توزیع شده اند. وجود تخلخل و منافذ با سایزهای مختلف می تواند رشد بافت استخوان را تحریک و استحکام پیوند ایمپلنت در بدن را افزایش دهد [۱۱]. به طور کلی فرآیند PEO شامل انحلال الکترو شیمیایی آند، ترکیب یونهای فلزی با آنیون ها برای تشکیل ترکیبات سرامیکی و زینتر زمینه تحت عمل جرقه ها است. Yerokhin و همکاران سه مرحله اصلی را برای تشکیل لایه ی اکسیدی تشریح کرده اند. در ابتدا، تعدادی از کانال های تخلیه مجزا در لایه اکسیدی تشکیل می شوند که ناشی از کاهش پایداری دی الکتریکی در ناحیه ای با هدایت الکتریکی کم است. ماده ی موجود در کانال ها در اثر هجوم الکترون های تولید شده تا دماهای ۱۰۴K گرم شده و به دلیل میدان الکتریکی قوی، ترکیبات آنیونی به داخل کانال ها کشیده می شوند. به دلیل دمای بالا، عناصر نزدیک به سطح ذوب و به داخل کانال ها وارد شده و اکسید می شوند. در مرحله ی دوم این فلزات اکسید شده از داخل کانال ها به سمت سطح پوشش در تماس با الکترو لیت حرکت کرده و باعث افزایش ضخامت موضعی پوشش در آن محل می شوند. در مرحله ی آخر، کانال های تخلیه سرد شده و محصولات واکنش بر روی دیواره های آن رسوب می کنند. فرایند فوق در تمامی نقاط پوشش تکرار

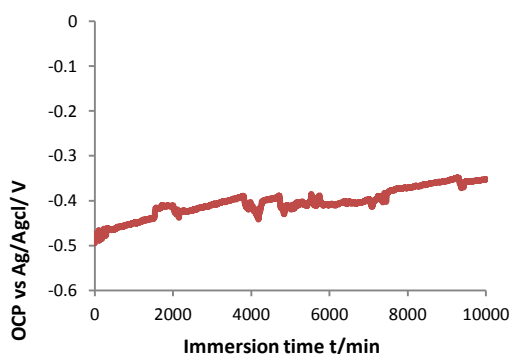
سطح الکتروود به یک سرعت ثابت می‌رسند. در صورتی که تعادل موجود در سطح الکتروود در حین تماس الکتروود با الکترولیت دستخوش تغییر قرار گیرد OCP نیز تغییر خواهد نمود. تغییر کاهشی یا افزایشی OCP در واقع نشان دهنده تغییر در سرعت واکنش های کاتدی و آندی در سطح الکتروود در شرایط تعادل می‌باشد. به عنوان مثال اگر در اثر واکنش آندی مقدار زیادی الکترون آزاد شود این الکترون های آزاد شده باعث جابجایی OCP به مقادیر منفی تر خواهند شد به طوری که واکنش کاتدی نیز جهت رسیدن به تعادل تسریع خواهد شد. در شکل ۵ نمودار تغییرات OCP نمونه Ti-13Nb-13Zr پوشش داده شده توسط فرآیند PEO در ولتاژ ۲۵۰V و زمان های متفاوت، در محلول رینگر هوا زدایی شده نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود بعد از قرار دادن نمونه ها در محلول رینگر هوا زدایی شده با دمای  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ ، کاهش تدریجی در پتانسیل در زمان های اولیه ی غوطه وری مشاهده می‌شود که بیانگر افزایش سرعت واکنش آندی ( انحلال ) در سطح الکتروود می‌باشد، بعد از گذشت زمان اولیه پتانسیل تقریباً به شرایط پایدار رسیده که بیانگر ایجاد حالت تعادل بین واکنش های کاتدی و آندی در سطح الکتروود می‌باشد. تثبیت پتانسیل را می‌توان به پایدار شدن فیلم اکسید موجود در سطح در فصل مشترک فلز / الکترولیت مربوط دانست [۱۲]. با توجه به شکل ۵ و ۶ مشاهده می‌شود که OCP نمونه های پوشش داده شده در ۲۵۰ نسبت به نمونه ی فاقد پوشش مثبت تر می‌باشد که بیانگر تأثیر تشکیل پوشش بر پایداری ترمودینامیکی آلیاژ Ti-13Nb-13Zr بوده، به طوری که با کاهش سرعت واکنش های آندی مربوط به انحلال فلز، OCP به مقادیر مثبت تر تغییر یافته است. تغییرات OCP در نمونه فاقد پوشش ( شکل ۶) بیانگر افزایش تدریجی OCP می‌باشد که نشان دهنده ی تثبیت یک لایه اکسیدی در سطح و به تعادل رسیدن واکنش های آندی و کاتدی می‌باشد. به طور کلی بر روی آلیاژ های Ti و آلیاژ های حاوی Nb، لایه ی از اکسید این دو عنصر در هوا شکل گرفته

آلیاژ زیرلایه مشاهده نمی‌شوند. همانگونه که مشاهده می‌شود پوشش حاوی مقادیر بالایی از فازهای  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  و  $\text{CaHPO}_4$  می‌باشد. وجود اکسید  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  را می‌توان به آنتالپی بالای واکنش ترکیب Nb با اکسیژن مربوط دانست به طوری که علیرغم مقدار کمتر آن در آلیاژ در رقابت با Ti اکسید می‌شود [۱]. نتایج XRD به وضوح نشان می‌دهد که فاز ی حاوی عناصر کلسیم و فسفر نشات گرفته از یون های کلسیم و فسفر موجود در الکترولیت در پوشش های اعمالی وجود دارند. حضور ترکیب  $\text{CaHPO}_4$  باعث نزدیک تر شدن ترکیب و ساختار پوشش به استخوان شده و سازگاری زیستی را افزایش و به پذیرفته شدن ایمپلنت پوشش داده شده توسط بافت های زنده ی بدن کمک شایانی می‌کند [۸ و ۲۲]. با استفاده از رابطه تصحیح شده شرر میانگین اندازه ترکیب  $\text{CaHPO}_4$  در حدود ۱۱/۹ نانومتر می‌باشد.



شکل (۴): الگوی XRD از پوشش PEO اعمال شده بر روی آلیاژ Ti-13Nb-13Zr در ولتاژ ۲۵۰ V و در زمان ۱ دقیقه

پتانسیل مدار باز (OCP) نشان دهنده میزان تمایل ترمودینامیکی الکتروود برای شرکت در واکنش های الکتروشیمیایی می‌باشد. به طوری که بالاتر بودن OCP نشان دهنده ی تمایل کم الکتروود برای شرکت در واکنش های خوردگی می‌باشد. در واقع OCP پتانسیلی می‌باشد که در آن واکنش های کاتدی و آندی در



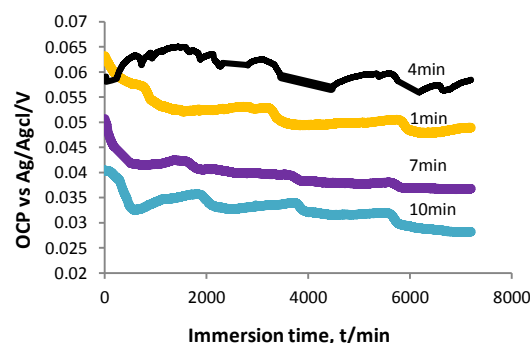
شکل (۶): نمودار تغییرات OCP نمونه Ti-13Nb-13Zr فاقد پوشش در محلول رینگر هوازدایی شده

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه های Ti-13Nb-13Zr فاقد پوشش، Ti-13Nb-13Zr با پوشش PEO اعمال شده در ولتاژهای ۲۵۰ V در زمان های ۱، ۴، ۷ و ۱۰ دقیقه در رنج پتانسیل -۵۰۰mv تا ۳۰۰mv در شکل ۷ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود همه نمونه ها، ناحیه فعالی را در ابتدای شاخه آندی خود نشان می دهند که در آن دانسیته جریان به سرعت افزایش می یابد. این افزایش سریع دانسیته جریان در ناحیه فعال اساساً ناشی از فرآیند اکسیداسیون فلز در فصل مشترک فلز/اکسید می باشد. در جدول ۲ نتایج حاصل از تحلیل و بررسی نمودارهای پلاریزاسیون با روش برون یابی تافل گزارش شده است.

در پوشش های PEO اعمال شده در ولتاژ ۲۵۰V در همه زمان ها، منحنی های پلاریزاسیون نمونه ها در مقایسه با نمونه بدون پوشش PEO، به سمت چپ یعنی دانسیته جریان خوردگی کمتر و پتانسیل خوردگی مثبت تر تغییر یافته است. پتانسیل خوردگی مثبت تر ( $E_{corr}$ ) پایداری شیمیایی بالاتری را برای پوشش ایجاد شده نسبت به نمونه فاقد پوشش نشان می دهد. لذا ایجاد پوشش با روش PEO، مقاومت به خوردگی آلیاژهای Ti-13Nb-13Zr را به طور قابل توجهی افزایش می دهد. همانگونه که مشاهده می شود با افزایش زمان پوشش دهی، پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) به پتانسیل های منفی تر کاهش می یابد که این کاهش را می

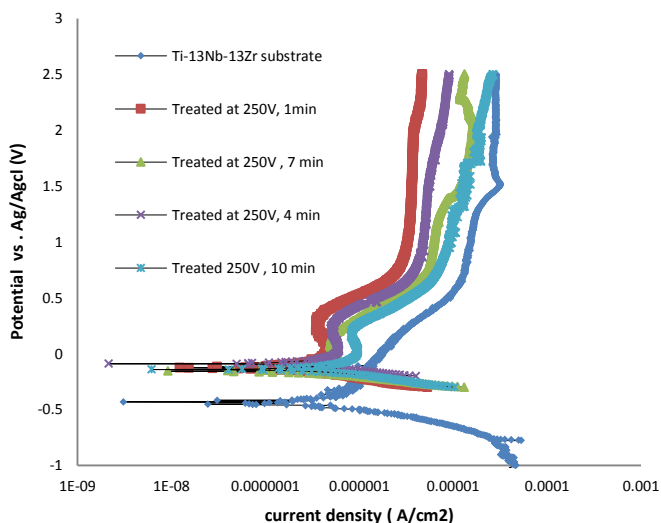
که می تواند باعث پایداری بیشتر آلیاژ در محیط خورنده شود [۲۳].

با مقایسه نمودارهای OCP نمونه های فاقد پوشش و نمونه های پوشش داده شده در ولتاژ ۲۵۰V مشاهده می شود که اعمال پوشش باعث افزایش پتانسیل OCP می شود، دلیل این افزایش وجود پوشش اکسیدی حاوی اکسید عناصر موجود در آلیاژ می باشد که می تواند پتانسیل مختلط بالاتری را ایجاد نماید. همانگونه که مشاهده می شود در ابتدای غوطه وری، OCP نمونه پوشش داده شده به مدت ۴ دقیقه کمتر از ۱ دقیقه بوده ولی با گذشت زمان این پتانسیل افزایش یافته است که علت آن را می توان به تشکیل لایه محافظ پایدار در داخل خلل و فرج و حفرات موجود در پوشش مذکور مربوط دانست به طوری که در ابتدا انحلال سریع در درون تخلخل ها و ترک ها اتفاق افتاده و سپس OCP به مقادیر مثبت تر افزایش می یابد. البته باید توجه شود که این اختلاف پتانسیل در حدود ۵mv می باشد. بالا بودن OCP نمونه های پوشش داده شده در ۲۵۰V ناشی از پیوستگی و عدم امکان دسترسی الکترولیت به زیر لایه فلزی در حین غوطه وری در محلول رینگر هوازدایی شده است. علاوه بر این OCP نمونه های پوشش داده شده در ۲۵۰V با افزایش زمان فرآیند پوشش دهی کاهش می یابد به طوری که نمونه های پوشش داده شده به مدت ۱ دقیقه و ۱۰ دقیقه به ترتیب بالاترین و پایین ترین پایداری ترمودینامیکی را در میان نمونه ها دارا می باشند.



شکل (۵): نمودار تغییرات OCP نمونه Ti-13Nb-13Zr پوشش داده شده پوشش داده شده توسط فرآیند PEO در ولتاژ ۲۵۰V و زمان های متفاوت، در محلول رینگر هوازدایی شده

توان به تشکیل مقادیر بالاتر از ترکیبات حاوی کلسیم با افزایش زمان پوشش دهی مربوط مربوط دانست.



شکل (۷): نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی آلیاژ Ti-13Nb-13Zr فاقد پوشش و پوشش داده شده توسط فرآیند PEO در ولتاژها و زمان های متفاوت، در محلول رینگر هوازدایی شده

جدول (۲): مقادیر پارامترهای خوردگی به دست آمده از پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی آلیاژ Ti-13Nb-13Zr فاقد پوشش و پوشش داده شده توسط فرآیند PEO در ولتاژ ۲۵۰V و زمان های متفاوت، در محلول رینگر هوازدایی شده

$a_c$	$a_a$	$I_{ps}$ (A.cm <sup>-2</sup> )		$E_{corr}$ (V vs. Ag/AgCl)	$I_{corr}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	ولتاژ و زمان پوشش دهی
		ثانویه	اولیه			
۰/۱۱	۰/۱۸	$3 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$	-۰/۱۲	$2/5 \times 10^{-10}$	۲۵۰V (۱دقیقه)
۰/۱	۰/۲۲	$6 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-6}$	-۰/۰۹	$3 \times 10^{-10}$	۲۵۰ V (۴دقیقه)
۰/۰۸	۰/۲	$7 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-6}$	-۰/۱۶	$3 \times 10^{-10}$	۲۵۰ V (۷دقیقه)
۰/۱	۰/۲۴	—	$1 \times 10^{-6}$	-۰/۱۴	$4/5 \times 10^{-10}$	۲۵۰ V (۱۰دقیقه)
۰/۱۲	۰/۳۴	—	$3 \times 10^{-5}$	-۰/۴۵	$4 \times 10^{-10}$	فاقد پوشش

شده روی سطح آلیاژ و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ می شود.

#### ۴- نتیجه گیری

بررسی ها بر روی تأثیر زمان پوشش دهی با روش PEO در ولتاژ ۲۵۰V بر روی رفتار خوردگی آلیاژهای Ti-13Nb-13Zr در محلول رینگر هوا زدایی شده نشان داد که اعمال پوشش، مقاومت به خوردگی را افزایش داده و بیشترین مقاومت به

به طور کلی هنگامی که دانسیته جریان بحرانی پسیو کم باشد لایه ی محافظ به راحتی تشکیل شده و هرچه دانسیته جریان پسیو کمتر و پتانسیل ترنس پسیو بیشتر باشد، این لایه ی محافظ پایدارتر خواهد بود [۲۴]. در مورد آلیاژ Ti-13Nb-13Zr با پوشش PEO نیز می توان گفت که حضور پوشش PEO با چسبندگی خوب به زیر لایه و پوششی فاقد ترک که تا حدود بسیار زیادی مانع از تماس سطح آلیاژ با الکترولیت می شود سبب افزایش چشمگیر مقاومت به انحلال لایه ی پسیو تشکیل

- [6] E. Kobayashi, T. J. Wang, H. Doi & T. Yoneyama, "Mechanical properties and corrosion resistance of Ti±6Al±7Nb alloy dental castings". *Mater Sci: Mater Med*, Vol. 9, pp. 567–74, 1998.
- [7] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani & A. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review", *Progress in Materials Science*, Vol. 54, pp. 397–425, 2009.
- [8] M. Montazeri, C. Dehghanian, M. Shokouhfar, A. Baradaran, "Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti–6Al–4V alloy and its corrosion behavior", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 7268–7275, 2011. doi:10.1016/j.apsusc.2011.03.103
- [9] T. Moskalewicz, A. Kruk, M. Kot, S. Kayali & A. Czyska-Filemonowic, "Characterization of microporous oxide layer synthesized on Ti–6Al–7Nb alloy by micro-arc oxidation", Vol. 14, Issue 3, pp. 370–375, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.acme.2013.09.002>
- [10] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, M. Sandhyarani, A. C. Bose, V. Muthupandi & S. Subramanian, "Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti", *Electrochimica Acta*, Vol. 105, pp. 468–480, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.032>
- [۱۱] ح. ر. فرنوش، "رفتار الکتروشیمیایی و چسبندگی پوشش های الکتروفوریتیک نانو ساختار HA-TiO فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۱، تابستان ۹۵، صفحه ۸۹–۷۱.
- [12] Sh. Ki Ryong, K. Yeon Sung, W. Yang. Hae, Y. Gun Ko & D. Hyuk Shin, "In vitro biological response to the oxide layer in pure titanium formed at different current densities by plasma electrolytic oxidation", *Applied Surface Science*, Vol. 314, pp. 221–227, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.121>
- [13] S. Stojadinovi, R. Vasili, M. Petkovi, B. Kasalica, I. Belca, A. Zeki & L. J. Zekovi, "Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium Metasilicate", *Applied Surface Science*, Vol. 265, pp. 226–233, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.183>

خوردگی در نمونه پوشش داده شده به مدت ۱ دقیقه مشاهده می شود. دانسیته جریان خوردگی در نمونه پوشش داده شده به مدت ۱ دقیقه برابر با  $2/5 \times 10^{-7} \text{ A/Cm}^2$  بوده که نسبت به نمونه فاقد پوشش تقریباً به نصف کاهش پیدا کرده و دانسیته جریان پسیو اولیه ( $I_{ps}$ ) تقریباً  $5 \times 10^{-7} \text{ A/Cm}^2$  می باشد. بالاترین OCP در نمونه پوشش داده شده به مدت زمان ۱ و ۴ دقیقه مشاهده شد که بیانگر پایداری ترمودینامیکی بالاتر پوشش اعمالی در این شرایط می باشد. افزایش زمان پوشش دهی تأثیر مثبتی بر مقاومت به خوردگی و ضخامت آلیاژ Ti-13Nb-13Zr نخواهد داشت. پوشش های اعمالی علاوه بر اکسید های  $\text{Ti}_6\text{O}$  و  $\text{Nb}_6\text{O}$  حاوی فاز  $\text{CaHPO}_4$  می باشند که می تواند به زیست سازگاری بیشتر آلیاژ پوشش داده شده کمک نماید.

## ۵- مراجع

- [1] M. Long & H. J. Rack, "Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective", *Biomaterials*, Vol. 19, pp. 1621–39, 1998.
- [2] K. Wang, "The use of titanium for medical applications in the USA A Struct Mater: Prop Microstruct Process", *Mater Sci Eng*, Vol. 213, pp. 134–137, 1996.
- [3] M. Michał & N. Ginter, L. Szyk-Warszyńska, Ż. Jerzy, M. Artur, R. Krzysztof, W. Antoni, S. Jacek, N. Paweł & S. Wojciech, "Anodic oxidation of the Ti–13Nb–13Zr alloy", *J Solid State Electrochem* DOI 10.1007/s10008-014-, pp. 2446-2447, 2014.
- [۴] ع. عراقی، م. ج. هادیان فر، ط. طلایی خوزانی و م. ثانی، "بررسی خواص پوشش با ساختار تغییرات تدریجی اکسید تیتانیوم/ هیدروکسی آپاتیت، اعمال شده به روش الکتروفوریتیک بر روی آلیاژ تیتانیوم-Ti-6Al-4V" فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۲، تابستان ۹۵، صفحه ۱۵۳–۱۶۵.
- [5] P. J. Aragon & S. F. Hulbert, "Corrosion of Ti-6Al-4V in simulated body fluids and bovine plasma". *J Biomed Mater Res*, Vol. 6, pp. 155–64, 1972.



- (PERSS®) for Dilatation-Balloon Expandable Coronary Stents”, *Stainless Steels for Medical and Surgical Applications*, ASTM STP 1438.
- [20] M. Geetha, A. K. Singh, K. Muraleedharan, A. K. Gogia & R. Asokamani, “Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy”, *J Alloys Compd*, Vol. 329, pp. 214–23, 2001.
- [21] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews & S. J. Dowey, “Plasma electrolysis for surface engineering”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, pp. 73- 93, 1999.
- [22] V. Cora, P. Monica, D. SilviuIulian, Osiceanu, M. Anastasescu & M. Jose CalderonMoreno, “Deposition and characterization of bioactive ceramic hydroxyapatite coating on surface of Ti-15Zr-5Nb alloy” *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 14973–14982, 2014.
- [23] Y L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, H. Fukui & H. Toda, “Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications”, *Mater Sci Eng*, Vol. 398A, pp. 28–36, 2005.
- [24] M. Geetha, U. Kamachi Mudali, R. Asokamani, B. Raj, “Corrosion and Microstructural Aspects of Titanium and its Alloys as Orthopaedic Devices”, *Corros Rev*, pp. 2–3, 2003.
- [14] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, A. Baradaran, “Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II”, *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 2416– 2423, 2012.
- [15] Y. U. Sen, Y. U. Zhen, G. U. I. WANG, H. A. N. Jian., M. A. Xi-qun & M. S. DARGUSCH, “Preparation and osteoinduction of active micro-arc oxidation films on Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb alloy”, *Trans Nonferrous Met.Soc. China*, Vol. 21, pp. 573-580, 2011. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)60753-X
- [16] Zh. Yao, J. Yanli, F. Jia, Zh. Jiang & W. Fuping, “Growth characteristics of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings on Ti-6Al-4V alloy”, *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp. 4084–4091, 2008.
- [17] M. Shokouhfar, C. Dehghanian & A. Baradaran, “Preparation of ceramic coating on Ti substrate by Plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance”, *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 2617–2624, 2011. doi:10.1016/j.apsusc.2010.10.032
- [18] D. Salih & U. Metin, “The tribological properties of bioceramic coatings produced on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation”, *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 3627–3635, 2014. doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.062
- [19] B. S. Covino, Jr. Ch. H. Craig, S. D. Cramer, S. J. Bullard, M. Ziomek-Moroz, P. D. Jablonski, P. C. Turner, H. R. Radisch, Jr. N. A. Gokcen, C. M. Friend, & M. R. Edwards, “Corrosion Behavior of Platinum-Enhanced Radiopaque Stainless Steel

#### ۶- پی نوشت

- [1] Open Circuit Potential