

بررسی رفتار خوردگی آلیاژ تیتانیوم آندایز شده در ولتاژهای مختلف در محلول شبیه سازی بدن انسان (SBF)

علی شانقی^{۱*}، علیرضا سوری^۲، وریا فرقانی^۳، هادی مرادی^۴، هانیه شهریاری^۵

^۱ دانشیار، ^۲ استادیار، ^۳ و ^۴ و ^۵ کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

* نویسنده مسئول: a.shanaghi@malayeru.ac.ir

تاریخ ارسال: ۱۴۰۰/۱۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۰

چکیده

افزایش ضخامت لایه اکسیدی موجود بر روی سطح آلیاژ تیتانیوم بوسیله فرایندهای الکتروشیمیایی همانند آندایزینگ منجر به بهبود مقاومت به خوردگی و در نهایت افزایش طول عمر ایمپلنت های تیتانیومی در محیط بدن انسان می گردد. در میان پارامترهای موثر بر روی خواص لایه آندایز ایجاد شده، ولتاژ فرایند با توجه به فرایندهای سینتیکی و ترمودینامیکی از اهمیت بسزایی برخوردار است. در این مقاله زیرلایه ی تیتانیومی گرید ۲ تحت فرایند آندایزینگ در محلول اسید سولفوریک در ولتاژهای مختلف همانند ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت، دمای الکترولیت ۶۰ درجه سانتیگراد و مدت زمان ۳۰ ثانیه قرار گرفته اند. سپس رفتار فازی، ساختاری و مورفولوژی، و همچنین رفتار خوردگی پوشش به ترتیب بوسیله GIXRD، FESEM و آزمون های الکتروشیمیایی همانند امپدانس الکتروشیمیایی در محلول شبیه سازی بدن انسان در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد مورد ارزیابی قرار گرفته اند. آنالیزهای GIXRD و FESEM نشان دهنده ایجاد پوشش اکسید تیتانیوم با ساختار هگزاگونال است که با افزایش ولتاژ تا ۶ ولت، سطحی یکنواخت تر و صاف تر حاصل شد، اما افزایش بیشتر ولتاژ تا ۹ و ۲۱ ولت، منجر به سطحی خشن تر و زبر تر گردیده است. همچنین نتایج بررسی رفتار خوردگی نشان داد، افزایش ولتاژ آندایزینگ تا ۶ ولت به دلیل وجود سطح یکنواخت تر و صاف تر که بیانگر کمتر بودن نواقص سطحی است، منجر به بیشترین مقاومت انتقال بار را در ۱ و ۲۴ ساعت غوطه وری در محلول SBF به میزان ۳۷۳۵۴ و ۵۸۱۲۷ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) نسبت به دیگر نمونه های آندایز شده گردیده است.

واژه های کلیدی: آندایزینگ، ایمپلنت تیتانیومی، ولتاژ، محلول شبیه سازی بدن انسان، رفتار خوردگی.

Investigation of Corrosion Behavior of Anodized Titanium Alloy by Different Voltages in Simulated Body Fluid (SBF) Solution

A. Shanaghi^{1,*}, A.Souri², W. Forghani³, H. Moradi⁴, H. Shahriyari⁵

¹Associate Professor, ² Assistant Professor, ^{3,4,5} M.Sc., Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran
Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

* Corresponding Author: a.shanaghi@malayeru.ac.ir

Submission: 2022, 03, 11 Acceptance: 2022, 06, 10

Abstract

Increasing the thickness of the oxide layer on the surface of the titanium alloy by electrochemical processes such as anodizing, leads to improved corrosion resistance and ultimately increase the lifespan of titanium implants in the human body. Among the parameters affecting the properties of the anodized layer, process voltage is of great importance with respect to kinetic and thermodynamic processes. In this paper, titanium substrate is subjected to anodizing process in sulfuric acid solution by different voltages such as 3, 6, 9 and 21 volts, electrolyte temperature of 60 °C and duration of 30 seconds. Then the fuzzy, structural and morphological behavior, as well as the corrosion behavior of the coating are evaluated by GIXRD, FESEM and electrochemical tests such as electrochemical impedance in the simulated body fluid (SBF) solution at 37 °C, respectively. GIXRD and FESEM analyzes show the formation of a titanium oxide coating with a hexagonal structure, which with increasing voltage up to 6 volts, a smoother and smoother surface was obtained, but further increase of voltage up to 9 and 21 volts, resulted in a rougher surface. Also, the results of corrosion behavior showed that increasing the anodizing voltage up to 6 volts due to the presence of a more uniform and smoother surface, which indicates less surface imperfections, led to the highest load transfer resistance in 1 and 24 hours of immersion in SBF solution at 37354 And 58127 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) compared to other anodized samples.

Keywords: Anodizing, Titanium implants, Voltage, Simulated body fluid (SBF) solution, Corrosion behavior.

۱- مقدمه

با بهبود سریع استانداردهای زندگی و پیشرفت جامعه، بشر در معرض فشار اجتماعی که همراه با افزایش وقوع بیماری‌های مختلف و به موجب آن محدود کردن طول عمر بشر بوده قرار گرفته است، که در درمان و بهبود سریع جراحات ایجاد شده، بکارگیری مواد زیستی به عنوان یکی از موثرترین راهکارها جهت حفظ و طولانی ساختن عمر جامعه بشری است [۱]. استفاده وسیع از عوامل ضد باکتریایی و دیگر عامل‌های آنتی بیوتیکی سبب افزایش دشواری انجام درمان‌های جراحی عصبی، ارتوپدی و قلبی - عروقی شده که فشار مالی اضافی بر بیمه بیماران می‌افزاید [۲]. لذا مواد زیستی هرچند که مسبب محدودیت‌های خاصی از قبیل شکست مکانیکی، عفونت و واکنش‌های مرتبط با مصونیت نژادی بر مواد زیستی کاشته شده می‌شوند، تلاش‌های پژوهشی قابل توجهی در جهت بهبود مواد زیستی به جهت ادامه فرآیندهای فیزیولوژیکی و عملکردهای حیاتی برای بقای زندگی انجام شده است [۳].

در میان آلیاژهای تیتانیوم، دارای کاربرد قابل توجهی در پزشکی هستند که در این میان Ti-6Al-4V بسیار پرکاربرد است، با اینحال، این آلیاژ برای کاربردهای کاشتنی دائمی دارای اثر سمی ناشی از آزاد شدن وانادیوم و آلومینیوم است [۴]. تیتانیوم تجاری خالص به دلیل اینکه خواص سطحی آن سبب ساخت خود به خودی لایه اکسیدی خنثی و پایدار می‌شود، بهترین ماده فلزی زیست سازگار تلقی می‌شود. خواص فیزیکی اصلی تیتانیوم که زیست‌سازگاری را به ارمغان می‌آورند عبارتند از: هدایت الکترونی پایین، حالت ترمودینامیکی پایدار در مقادیر pH بدنی، تمایل کم به تشکیل یون در محیط‌های آبی [۴].

محیط پیچیده و شدیداً دینامیک تنش‌های مکانیکی و سیالات زیستی خورنده بدن انسان که در اطراف ایمپلنت‌ها قرار دارد، منجر گردیده که عملکرد قطعه ایمپلنت بیشتر وابسته به خواص سطحی آن باشد. بنابراین اصلاح سطح قطعه می‌تواند منجر به بهبود رفتار مقاومت به خزش و مقاومت به خوردگی و بهبود رفتار زیست‌سازگاری ایمپلنت گردد [۱۳]. یکی از فرایندهای بهبود سطحی مواد، فرایند آنودایزینگ است،

که منجر به ایجاد یک اکسید از نوع فلز زیرلایه یا افزایش ضخامت لایه اکسیدی که به صورت طبیعی روی سطح زیرلایه می‌گردد. فلزات Al، Ti، Ta، Nb، V، Hf و W به دلیل اینکه سطح آن‌ها به محض قرارگرفتن در معرض محیط‌های حاوی اکسیژن سریعاً با یک لایه چند نانومتری از اکسید هم جنس خود پوشانده می‌شوند، در دسته فلزات valve قرار می‌گیرند [۵-۶]. این اکسیدها به طور ذاتی نرخ واکنش‌دهی بر روی سطح فلز را آهسته می‌کنند، بنابراین از این فلزات به عنوان لایه‌های بسیار مقاوم در برابر خوردگی به طور گسترده ای استفاده می‌شود [۸-۹]. در این میان ایمپلنت‌های تیتانیومی به دلیل استحکام و زیست‌سازگاری بهتر آن‌ها، بسیار مورد بررسی قرار گرفته‌اند. اما تلاش‌های اندکی در رابطه با رشد اکسید آندی بر سطوح فلزات valve انجام شده [۱۰-۱۲] و بر اساس نتایج به دست آمده ضخامت اکسید تیتانیوم وابسته به زمان بوده یعنی اینکه ضخامت اکسید متخلخل تیتانیا با افزایش زمان آندایز، افزایش می‌یابد. با این حال یکی از پارامترهای موثر بر روی ضخامت لایه اکسیدی ایجاد شده در فرایند آندایزینگ، ولتاژ است [۱۳].

بنابراین در این تحقیق سطح زیرلایه تیتانیوم تحت فرایند آنودایزینگ در محلول اسید سولفوریک در ولتاژهای مختلف قرار گرفته و سپس خواص فازی، ساختاری و مورفولوژی به ترتیب با استفاده از GIXRD، FESEM و AFM مورد بررسی قرار گرفته، همچنین رفتار خوردگی نمونه‌ها بوسیله آزمون‌های الکتروشیمیایی همانند امپدانس الکتروشیمیایی در محلول شبیه‌سازی بدن انسان در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه‌های ورق تیتانیوم گرید ۲ آنیل شده مطابق با استاندارد ASTM B ۲۶۵-۱۰ با ابعاد ۱۰×۱۰×۲ میلی متر مکعب، که آنالیز عنصری آن در جدول ۱ ارائه شده، تحت عملیات آماده‌سازی سطحی بوسیله فرایند سمباده زنی از شماره ۸۰۰ تا ۲۵۰۰ مش، پولیش کاری بوسیله محلول دوغابی آلومینا با اندازه ذرات ۱ تا ۳ میکرون و در نهایت به‌طور آلتراسونیک تحت چربی‌گیری و

۳- نتایج و بحث

فرایند آندایزینگ با افزایش ضخامت لایه اکسید تیتانیوم طبیعی ایجاد شده بر روی سطح تیتانیوم می تواند منجر به تغییر خواص میکروساختاری، مورفولوژی و در نهایت رفتار خوردگی اکسید تیتانیوم گردند. ولتاژ فرایند آندایزینگ تاثیر قابل توجه در انجام واکنش اکسیداسیون از لحاظ سینتیکی و در نهایت میکروساختار و مورفولوژی اکسید تیتانیوم دارد. در این مقاله سعی شده مطابق با مقالات ارائه شده، فرایند آندایزینگ تحت ولتاژهای مختلف ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت بر روی آلیاژ تیتانیوم گرید ۲ انجام گردد و سپس خواص فازی، ساختاری و رفتار خوردگی آن مورد ارزیابی قرار گیرد.

ولتاژ فرایند آندایزینگ بر روی سینتیک واکنش اکسیداسیون، میکروساختار و مورفولوژی اکسید تیتانیوم اثر دارد، در شکل ۱ منحنی GIXRD نمونه آندایز شده در ولتاژ ۲۱ ولت نشان داده شده، که بیانگر ساختار کریستالی اکسید تیتانیوم و عدم تشکیل فاز آمورف است. با توجه به فرمول دبی - شرر اکسید تیتانیوم با متوسط اندازه بلورک $10/64$ نانومتر سنتز شده است. مطابق با کارت استاندارد ۰۱-۰۷۲-۱۸۰۷ اکسید تیتانیوم دارای ساختار بلوری هگزاگونال با سه پیک اصلی در زوایای تفرق برابر با $39/93$ ، $37/93$ و $34/95$ درجه که به ترتیب مربوط به صفحات بلوری $(-12-1)$ ، (004) و (110) هستند، می باشد [۶ و ۱۱].

شست و شوی سطحی به ترتیب به وسیله استن، الکل و آب مقطر قرار گرفته است.

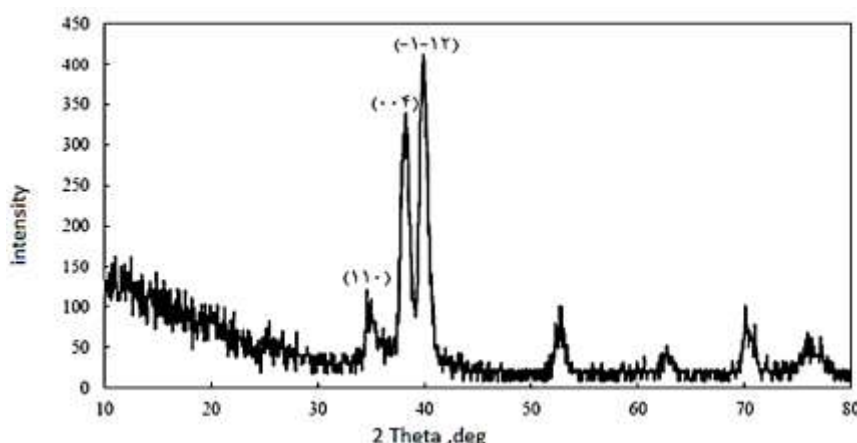
فرایند آندایزینگ در محلول اسید سولفوریک در دما 60 ± 1 به مدت ۳۰ ثانیه در ولتاژهای مختلف ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت و شدت جریان ۳ آمپر در سل الکتروشیمیایی حاوی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ و نمونه تیتانیومی به عنوان آند انجام شده است.

رفتار فازی سطح نمونه ها با استفاده از GIXRD Philips (PW1730، هلند) با اشعه $Cu K\alpha$ با طول موج 0.154056 آنکستروم، با زاویه روبشی از 10 تا 80 درجه و زاویه ورودی 1 درجه مورد بررسی قرار گرفته، ضخامت، مورفولوژی و ساختار سطحی لایه ها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (MIRA3 TESCAN) (FESEM) ارزیابی شده است. همچنین رفتار خوردگی نمونه ها در محیط شبیه سازی بدن انسان (SBF)، در یک سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل الکترود مرجع پلاتینی، الکترود شمارنده $Ag/AgCl$ و الکترود کاری قطعه کار در دما 37 ± 0.5 از فرکانس 10^{-2} تا 10^{-1} هرتز بوسیله امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته و با استفاده از نرم افزار ZsimpWin مورد تحلیل قرار گرفته است.

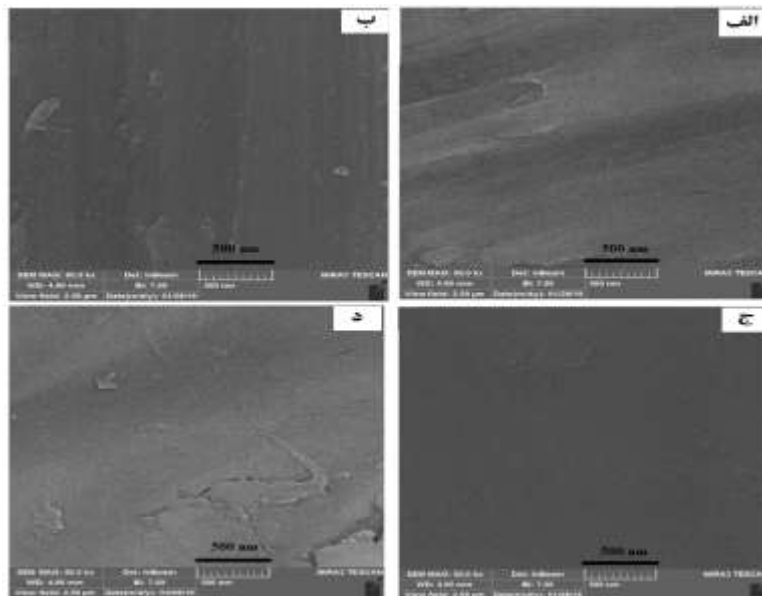
جدول ۱- آنالیز عنصری آلیاژ تیتانیوم تعیین شده توسط

آنالیز کوانتومتری.

عنصر	Ti	C	N	H	O	Fe
(%W)	99.325	0.08	0.03	0.015	0.25	0.30



شکل ۱- منحنی GIXRD نمونه تیتانیومی آندایز شده در ولتاژ ۲۱ ولت تحت زاویه ورودی ۱ درجه.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های تیتانیومی آندایز شده در ولتاژهای مختلف، (الف) ۳ ولت، (ب) ۶ ولت، (ج) ۹ ولت و (د) ۲۱ ولت در بزرگنمایی ۸۰ هزار برابر.

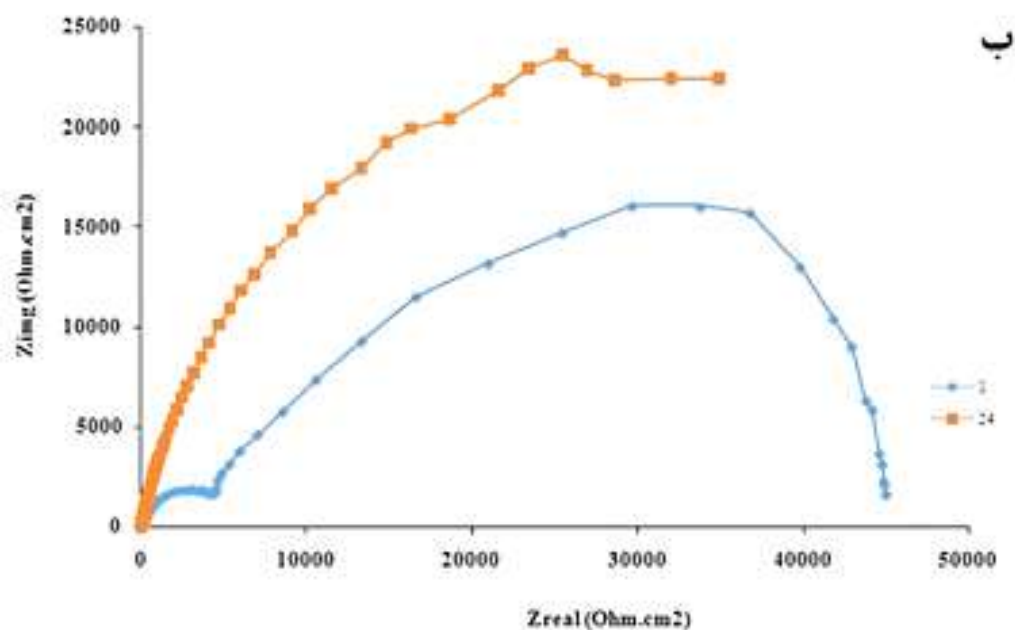
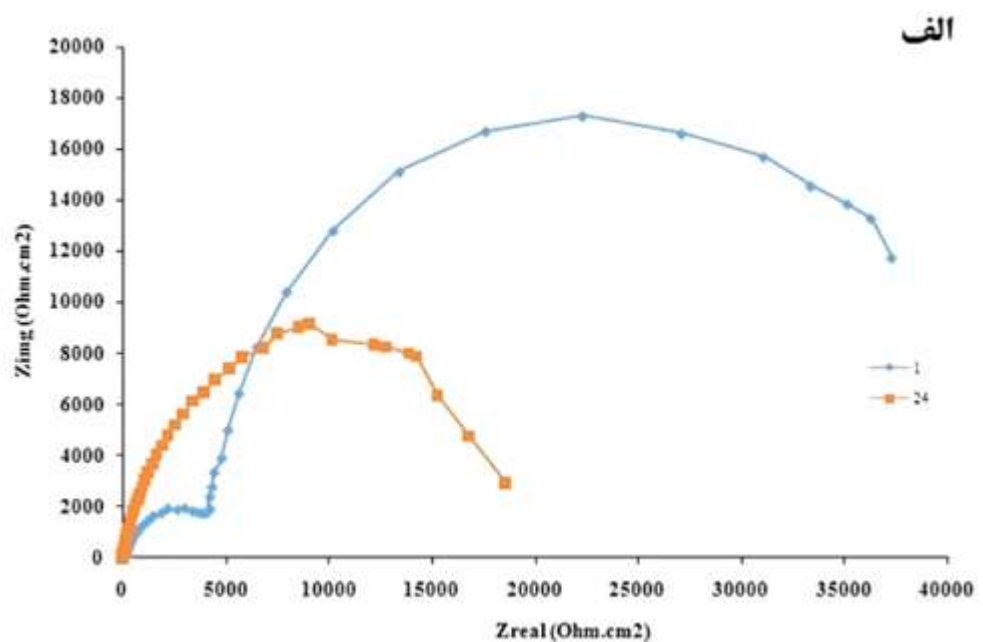
در واقع ولتاژ ۶ ولت مطابق شکل ۳، ولتاژ بهینه فرایند آندایزینگ تیتانیوم هنگام قرارگیری نمونه آندایز شده بعد از ۲۴ ساعت در محلول SBF است. همچنین شکل ۳ به خوبی نشان می‌دهد با افزایش ولتاژ آندایزینگ به بیش از ۶ ولت، مقاومت به خوردگی پوشش به شدت کاهش می‌یابد. تشکیل دو حلقه در منحنی نایکوئیست نمونه‌های آندایز شده در مدت زمان ۱ ساعت غوطه‌وری به خوبی می‌تواند بیانگر عملکرد لایه اکسید تیتانیوم ناشی از فرایند آندایزینگ و همچنین لایه دوگانه در فصل مشترک نمونه و محلول SBF در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد باشد.

البته قابل ذکر است که در مدت زمان ۱ ساعت بیشتر تبادل یونها بین فصل مشترک پوشش و محلول صورت می‌پذیرد که این منجر به ایجاد دو حلقه گردیده است [۶-۷]، اما با افزایش زمان غوطه‌وری به ۲۴ ساعت، در ولتاژهای ۳ و ۶ ولت حضور حلقه‌های نایکوئیست در فرکانس‌های پایین که ناشی از حضور محصولات خوردگی در فصل مشترک نمونه و محلول است نسبت به حلقه اول به شدت افزایش یافته است که این خود نیز تایید کننده بهبود مقاومت به خوردگی نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای پایین همانند ۳ و ۶ ولت در مقایسه با ولتاژهای بیش از ۶ ولت همانند ۹ و ۲۱ ولت گردیده است.

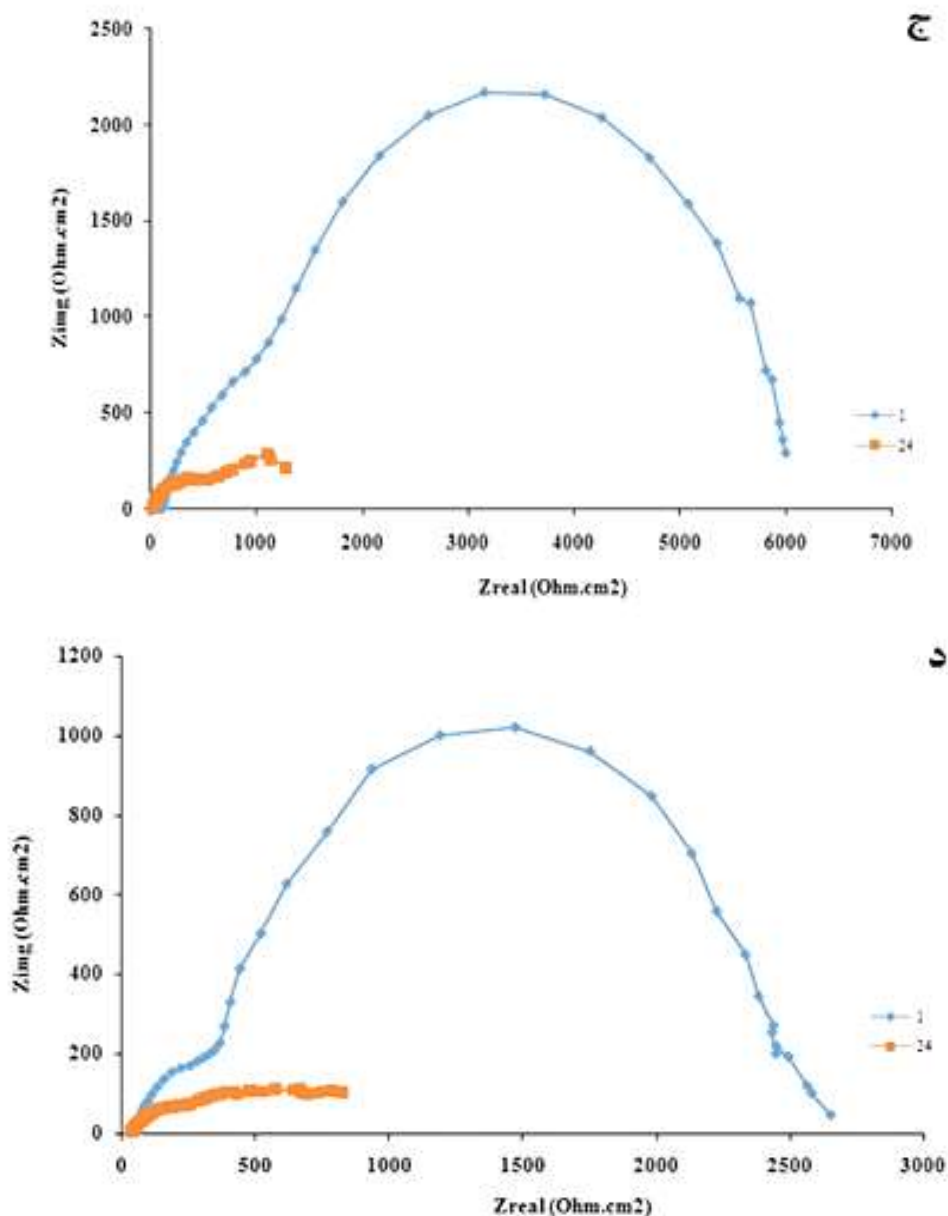
در شکل‌های ۲ و ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM نمونه‌های تیتانیومی آندایز شده در ولتاژهای ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت به ترتیب در بزرگنمایی ۸۰ هزار برابر نشان داده شده، که بیانگر بهبود یکنواختی و همگنی سطح نمونه تیتانیومی آندایز شده با افزایش ولتاژ از ۳ ولت تا ۹ ولت و بعد از آن با افزایش بیشتر ولتاژ تا ۲۱ ولت سطح ناهموارتر شده و ترک‌های ریزی در آن به وجود آمده است.

رفتار خوردگی نمونه‌های تیتانیومی آندایز شده در ولتاژهای مختلف بوسیله روش الکتروشیمیایی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول شبیه‌سازی بدن انسان (SBF) در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد و مدت زمان‌های غوطه‌وری ۱ و ۲۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفته است.

نمونه‌های تیتانیوم در ولتاژهای مختلف ۳، ۶، ۹ و ۲۱ تحت فرایند آندایز قرار گرفته‌اند و لایه اکسید تیتانیوم با ضخامت‌های مختلف بر روی سطح نمونه‌ها تشکیل شده است. در شکل ۳ منحنی نایکوئیست نمونه‌های آندایز شده در ولتاژ ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت در زمان‌های مختلف غوطه‌وری ۱ و ۲۴ ساعت در محلول SBF نشان داده شده که به خوبی بیانگر بهبود رفتار خوردگی نمونه آندایز شده در ۶ ولت بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول SBF در مقایسه با دیگر ولتاژها است.



شکل ۳- منحنی نایکوئیست نمونه‌های آندایز شده در اسید سولفوریک و ولتاژ، الف) ۳ ولت، ب) ۶ ولت.

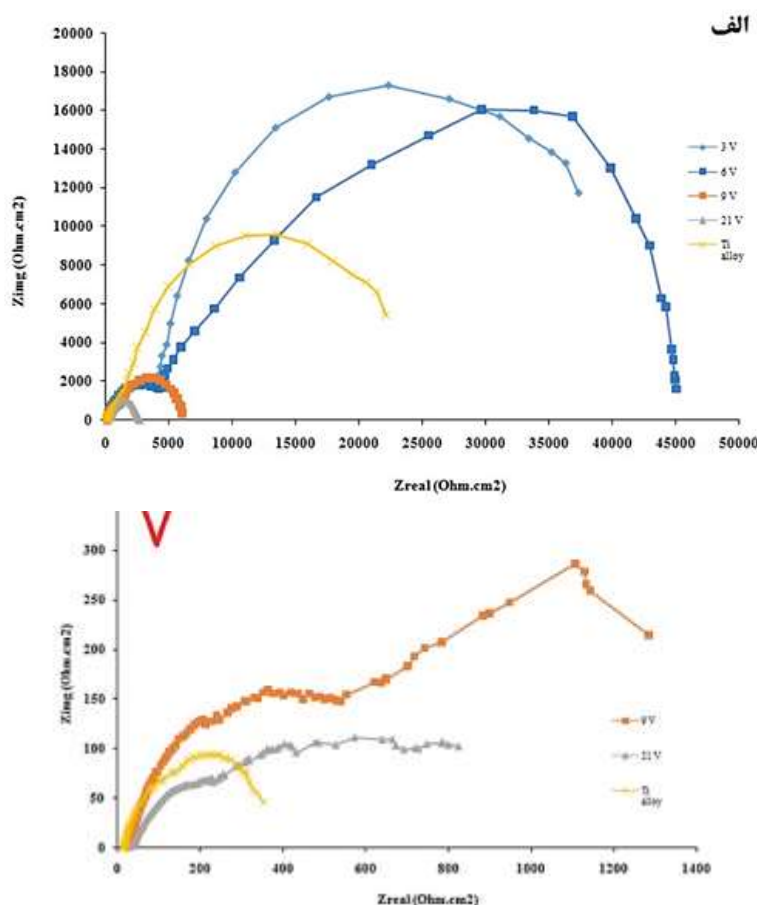


ادامه شکل ۳- منحنی نایکوئیست نمونه‌های آندایز شده در اسید سولفوریک و ولتاژ، (ج) ۹ ولت و (د) ۲۱ ولت.

که پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری، نمونه آندایز شده در ۶ ولت دارای بیشترین مقدار مقاومت به خوردگی در مقایسه با دیگر نمونه‌ها بود.

نکته قابل توجه، کمتر بودن مقاومت به خوردگی نمونه‌های آندایز شده در ۹ و ۲۱ ولت نسبت به نمونه تیتانیومی آندایز نشده بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری و سپس افزایش مقاومت به خوردگی آن‌ها بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول SBF نسبت به نمونه تیتانیومی آندایز نشده است.

جهت بررسی و مقایسه بهتر تاثیر ولتاژ فرایند آندایزینگ بر رفتار خوردگی نمونه‌های تیتانیومی، منحنی نایکوئیست برای زمان‌های مختلف غوطه‌وری ۱ و ۲۴ ساعت به طور مجزا در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق منحنی شکل ۴-الف، نمونه‌های آندایز شده در ۳ و ۶ ولت در مدت زمان غوطه‌وری ۱ ساعت، دارای بیشترین مقاومت به خوردگی در مقایسه با نمونه تیتانیومی آندایز نشده و دیگر نمونه‌های آندایزینگ هستند و همین رفتار نیز بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری تقریباً ثابت مانده با این تفاوت

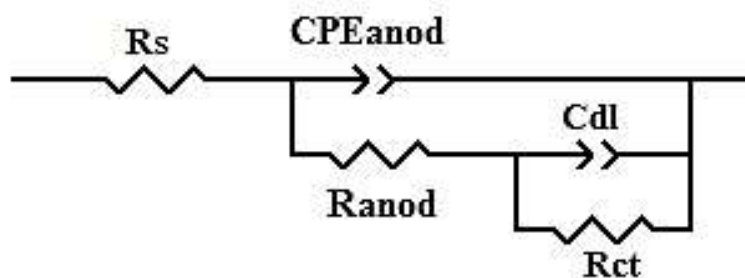


شکل ۴- منحنی نایکوئیست نمونه های تیتانیوم آندایز شده در ولتاژهای مختلف ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت در مدت زمانهای غوطه وری مختلف در محلول SBF همانند، الف) ۱ ساعت و ب) ۲۴ ساعت.

شده به ظرفیت لایه دوگانه که در واقع دارای دو صفحه با آرایشی از بارهای مخالف می باشد، ارتباط داده می شود و مقاومت این لایه به عنوان مقاومت لایه دوگانه و یا مقاومت انتقال بار در نظر گرفته می شود. مدار معادل پیشنهادی در شکل ۵ برای نمونه تیتانیومی آندایز نشده و نمونه های تیتانیومی آندایز شده در ولتاژهای مختلف ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت نشان داده شده و نتایج آن بطور خلاصه در جدول ۲ ارائه شده است. در شکل ۵، R_s مقاومت محلول SBF، R_{anod} و CPE_{anod} مربوط به لایه اکسیدی ناشی از فرایند آندایزینگ و R_{ct} و C_{dl} مربوط به مقاومت انتقال بار و خازن لایه دوگانه میباشد. [۶-۷]

دلیل این رفتار خوردگی در ولتاژهای پایین می تواند ناشی از تشکیل محصولات خوردگی بر روی سطح آندایز شده در مقایسه با نمونه آندایز نشده باشد، همچنین همگنی، یکنواختی و عاری از نقص های محصولات خوردگی در سطح نمونه های آندایز شده در ولتاژهای کم همانند ۳ و ۶ ولت بیشتر از ۹ و ۲۱ ولت است.

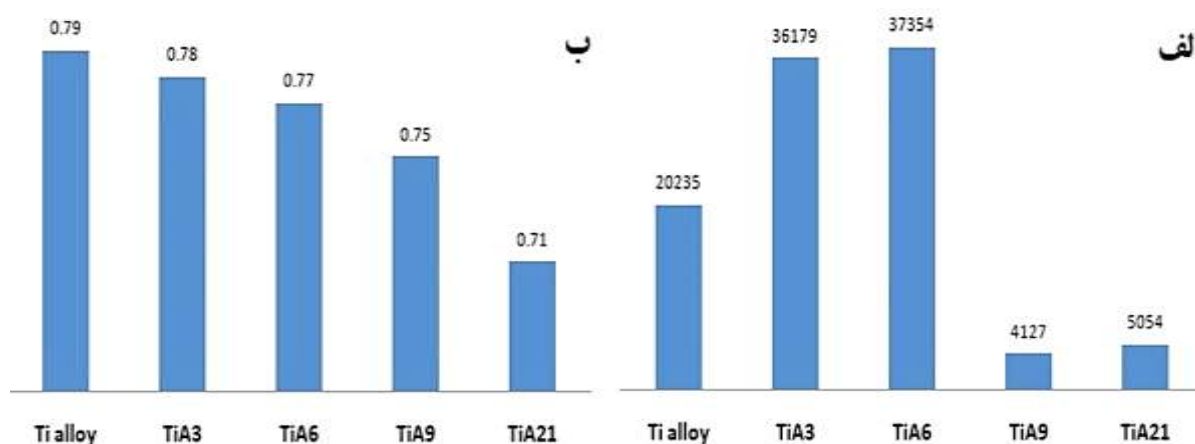
جهت بررسی بهتر رفتار خوردگی به صورت کمی و عددی، سیستم های الکتروشیمیایی را به صورت یک مدار الکتریکی شامل مقاومت و خازن شبیه سازی می نمایند. لایه دوگانه و یا واکنش های فصل مشترک محلول و سطح نمونه را می توان بصورت یک خازن شبیه سازی کرد. ظرفیت خازن شبیه سازی



شکل ۵- مدار معادل نمونه تیتانیومی آندایز نشده و نمونه‌های تیتانیومی آندایز شده در ولتاژهای مختلف ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت.

جدول ۲- پارامترهای حاصل از مدار معادل نمونه تیتانیومی آندایز نشده و نمونه‌های تیتانیومی آندایز شده در ولتاژهای مختلف ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت.

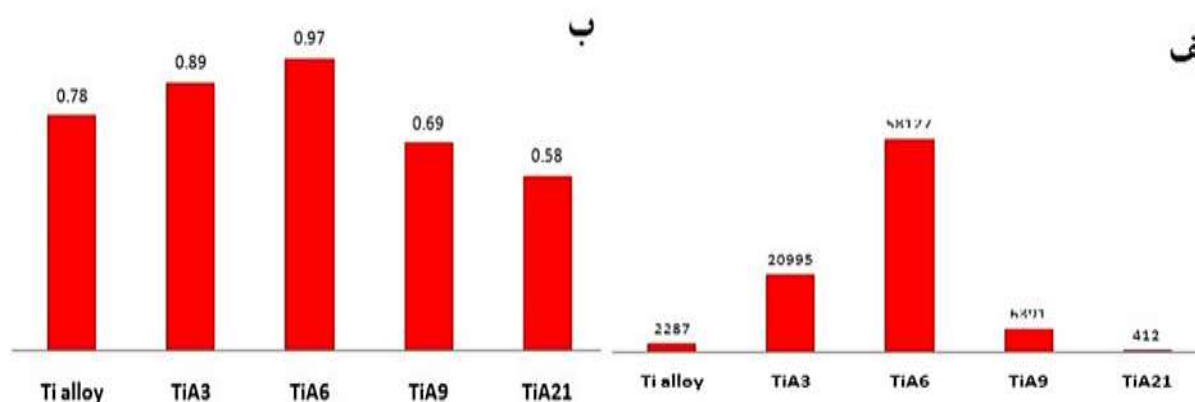
Time period (h)	Samples	R_{sol} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{anod} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	R_{anod} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n_{anod}	CPE_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n_{dl}
1h	Ti alloy	87	51.49	4163	0.79	59.91	20235	0
	TiA3	97	7.44	5116	0.78	71.17	36179	0
	TiA6	95	12.77	5650	0.77	9.839	37354	0
	TiA9	100	41.17	2019	0.75	69.28	4127	0
	TiA21	67	9.23	408	0.71	37.68	5054	0
24h	Ti alloy	63	428.5	15298	0.78	2523.27	2287	0.65
	TiA3	68	39.47	3521	0.89	24.79	20995	0.86
	TiA6	71	8.215	1503	0.97	34.62	58127	0.81
	TiA9	83	208.23	5508	0.69	1586.42	6391	0.85
	TiA21	56	273.25	379	0.58	1176.48	412	0.87



شکل ۶- الف) تغییرات مقاومت انتقال بار R_{ct} ($\Omega.cm^2$) و ب) تغییرات n_{anod} ، نمونه تیتانیومی آندایز نشده و آندایز شده در ولتاژهای مختلف ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت بعد از ۱ ساعت غوطه وری در محلول SBF.

مقاومت به خوردگی پوشش نیز کاهش یافته است، دلیل این امر می‌تواند ناشی از افزایش نواقص سطحی و همچنین افزایش شدت واکنش‌های خوردگی موضعی نسبت به نمونه آندایز شده در ۶ ولت باشد. در ادامه با افزایش زمان غوطه‌وری و شدت یافتن واکنش‌های خوردگی، مطابق با شکل ۷- الف نمونه آندایز شده در ۶ ولت دارای بیشترین مقاومت انتقال بار در مسیر حرکت یون‌ها و الکترون‌ها بین محلول SBF و سطح نمونه است. نکته قابل توجه افزایش ناهمگنی سطحی مطابق با نمودار ۷- ب در نمونه تیتانیوم آندایز نشده و آندایز شده در ولتاژهای ۳، ۹ و ۲۱ ولت نسبت به نمونه آندایز شده در ۶ ولت است.

در شکل ۶ تغییرات مقاومت انتقال بار R_{ct} ($\Omega.cm^2$) و تغییرات n_{anod} ، نمونه تیتانیومی آندایز نشده و آندایز شده در ولتاژهای مختلف ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول SBF نشان داده شده، که به خوبی بیانگر بالاتر بودن مقاومت انتقال بار نمونه آندایز شده در ۶ ولت، مطابق نمودار ۶- الف، و افزایش همگنی و یکنواختی سطح پوشش همراه با افزایش n ، مطابق با نمودار ۶- ب است. در نمودار ۶- الف نشان داده شده که بطور کلی فرایند آندایزینگ منجر به افزایش ناهمگنی سطح نمونه می‌شود، در واقع با افزایش ناهمگنی سطحی در نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای ۳، ۹ و ۲۱ ولت،



نمودار ۷- الف) تغییرات مقاومت انتقال بار R_{ct} ($\Omega.cm^2$) و ب) تغییرات n_{anod} ، نمونه تیتانیومی آندایز نشده و آندایز شده در ولتاژهای مختلف ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول SBF.

نتیجه گیری

در این مقاله فرایند آندایزینگ تیتانیوم گرید ۲ در اسید سولفوریک تحت ولتاژهای مختلف ۳، ۶، ۹ و ۲۱ ولت انجام شد، نتایج نشان دهنده ایجاد پوشش اکسید تیتانیوم با ساختار هگزاگونال است که افزایش ولتاژ تا ۶ ولت، سطحی یکنواخت تر و صاف تر حاصل شد اما با افزایش بیشتر آن تا ۲۱ ولت، سطح خشن تر و زبرتر شد. به طور کلی بررسی تاثیر ولتاژ فرایند آندایزینگ آلیاژ تیتانیوم بر روی رفتار خوردگی نشان داد که ولتاژ ۶ ولت بهینه ترین ولتاژ جهت ایجاد اکسید تیتانیوم با مقاومت به خوردگی بالاتر نسبت به دیگر نمونه های آندایز شده در ولتاژهای ۳، ۹ و ۲۱ ولت است و با افزایش ولتاژ بیش از ۶ ولت، نواقص و ناهمواری سطحی افزایش یافته و به دنبال آن شدت واکنش های موضعی در اثر نفوذ آب و یون های خورنده افزایش و مقاومت به خوردگی نمونه کاهش یافته است.

مراجع

- [1] A. Arsiwala, P. Desai, V. Patravale, Recent advances in micro/nanoscale biomedical implants, *Journal of Controlled Release*, Vol. 189, 2014, Pp. 25–45.
- [2] L. M. Bebell, A. N. Muir, Antibiotic Use and Emerging Resistance, *Global Heart*, Vol. 9, No. 3, 2014, Pp. 347–358.
- [3] J. Park, R. S. Lakes, *Biomaterials: An introduction*, Springer, 3rd Ed., 2007.
- [4] M. A. Elias, C.N., Lima, J.H.C., Valiev, R., Meyers, *Biomedical applications of titanium and its alloys*, The Minerals, Metals & Materials Society, Vol. 60, No. 3, 2008, Pp. 46-49.
- [5] I. Gotman, E. Y. Gutmanas, I. Gotman, Titanium nitride-based coatings on implantable medical devices, *Advanced Biomaterials and Devices in Medicine*, Vol. 1, No. 1, 2014, Pp. 53–73.
- [6] A. Shanaghi, B. Mehrjou, Z. Ahmadian, A. R. Souri, P.K.Chu, Enhanced corrosion resistance, antibacterial properties, and biocompatibility by hierarchical hydroxyapatite/ciprofloxacin-calcium phosphate coating on nitrided NiTi alloy, *Materials Science and Engineering: C*, Vol.118, 2021, 111524, Pp. 1-16.
- [7] B. Mehrjou, D. Dehghan Baniani, M. Shi, A. Shanaghi, G.Wang, L.Liu, A. M. Qasim, P. K.Chu, Nanopatterned silk-coated AZ31 magnesium alloy with enhanced antibacterial and corrosion properties, *Materials Science and Engineering: C*, Vol.116, 2020, 111173, Pp. 1-11.
- [8] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, No. 15–16, 2000, Pp. 2499–2513.
- [9] G. X. Xiang, S. Y. Li, H. Song, Y. G. Nan, Fabrication of modifier-free superhydrophobic surfaces with anti-icing and self-cleaning properties on Ti substrate by anodization method, *Microelectronic Engineering*, Vol. 233, 2020, 111430, Pp. 1-8.
- [10] G. Kumar, B. Narayan, Osseointegrated titanium implants: Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man, *Classic Papers in Orthopaedics*, Vol. 6470, 2014, Pp. 507–509.
- [11] N. Masahashi, Y. Mori, H. Tanaka, A. Kogure, H. Inoue, K. Ohmura, Y. Kodama, M. Nishijima, E. Itoi, S. Hanada, Bioactive TiNbSn alloy prepared by anodization in sulfuric acid electrolytes, *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 98, No. 5, 2019, Pp. 753–763.
- [12] R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 6, No. 3, 2003, Pp. B12.

- [13]Y. Long, D.G. Li, D.R. Chen, Influence of Square Wave Anodization on the Electronic Properties and Structures of the Passive Films on Ti in Sulfuric Acid Solution, Applied Surface Science, Vol. 425, No. 12, 2017, Pp. 83-94.