

# بررسی اثر بافت کریستالوگرافی بر خواص خوردگی آلیاژ Ti6Al4V دارای پوشش هیدروکسی آپاتیت

محبت امیرنژاد<sup>۱</sup>، محمد رجبی<sup>۲\*</sup>، روح‌اله جماعتی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و صنایع، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

<sup>۲</sup> استاد، دانشکده مهندسی مواد و صنایع، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

<sup>۳</sup> دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و صنایع، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

\* نویسنده مسئول: m.rajabi@nit.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۲/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۵/۰۱

## چکیده

در این پژوهش، اثر بافت کریستالوگرافی زیرلایه بر ویژگی‌ها و رفتار خوردگی پوشش هیدروکسی آپاتیت (HAp) ایجاد شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی بر روی آلیاژ Ti-6Al-4V بررسی شد. پوشش HAp بر روی سه سطح متعامد نمونه‌های آلیاژی پس از عملیات آنیل تبلور مجدد ایجاد شد و مورفولوژی، ساختار و رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها به ترتیب با استفاده از SEM، XRD، FTIR، پروفیل‌سنجی سطح و آزمون‌های EIS و پلاریزاسیون تافل ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که بافت کریستالوگرافی زیرلایه تأثیر قابل توجهی بر مورفولوژی، ضخامت، تخلخل و عملکرد حفاظتی پوشش HAp دارد. پوشش تشکیل شده بر روی سطحی که صفحات پراثری قاعده‌ای به موازات سطح قرار گرفته‌اند، غیریکنواخت‌تر و متخلخل‌تر بوده و کمترین راندمان حفاظتی، معادل ۵۳٪، را نشان داد. در مقابل، قرارگیری صفحات {۱۰۲۰} به موازات سطح، موجب تشکیل پوششی متراکم‌تر با ضخامت تا ۵۷/۷  $\mu\text{m}$  و راندمان حفاظتی برابر با ۳۱/۵٪ شد. نتایج EIS نیز افزایش مقاومت انتقال بار و کاهش نفوذپذیری الکترولیت را در پوشش‌های متراکم‌تر نشان داد؛ به‌طوری‌که مقاومت انتقال بار حفرات از ۵۱/۵ به ۱۴۷  $\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$  افزایش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که بافت کریستالوگرافی زیرلایه، مستقل از ریزساختار، از طریق تأثیر بر تشکیل لایه اکسیدی و فرآیند جوانه‌زنی و رشد HAp، نقش مهمی در تعیین ساختار و عملکرد حفاظتی پوشش دارد.

**کلیدواژه:** بافت کریستالوگرافی، رسوب‌دهی الکتریکی، هیدروکسی آپاتیت، خوردگی

# Investigation of The Effect of Crystallographic Texture on The Corrosion Properties of Hydroxyapatite-Coated Titanium Alloy

Mohabbat Amirnejad<sup>1</sup>, Mohammad Rajabi\*<sup>2</sup>, Roohollah Jamaati<sup>3</sup>

<sup>1</sup> PhD, Materials and Industrial Engineering Department, Babol Noshirvani University of Technology

<sup>2</sup> Professor, Materials and Industrial Engineering Department, Babol Noshirvani University of Technology

<sup>3</sup> Associate professor, Materials and Industrial Engineering Department, Babol Noshirvani University of Technology

\* Corresponding Author: m.rajabi@nit.ac.ir

Submission: 2026, 05, 20 Acceptance: 2026,07,23

## Abstract

Corrosion inhibitors are widely used in closed systems to reduce corrosion. Green inhibitors have attracted considerable attention in recent years due to their renewability, biocompatibility, lower cost, and reduced environmental impact. In this study, the effects of a synthetic inhibitor (sodium dodecyl sulfate, SDS) and a green inhibitor (*Pterocarya fraxinifolia* extract) on the corrosion of carbon steel in 3.5 wt.% sodium chloride solution were compared. Electrochemical tests, including potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), as well as weight-loss measurements after prolonged immersion in inhibitor-containing solutions, were employed to evaluate the effects of the inhibitors. The optimum concentrations of SDS and *Pterocarya fraxinifolia* extract for achieving maximum inhibition efficiencies of 86% and 96% were determined to be 50 ppm and 300 ppm, respectively. The polarization resistance obtained from EIS increased by approximately 1.9 and 13.7 times upon the addition of the optimum concentrations of SDS and *Pterocarya fraxinifolia* extract, respectively, compared with the uninhibited solution, demonstrating the significant effectiveness of the green inhibitor in reducing corrosion. It should be noted that increasing or decreasing the inhibitor concentration from its optimum value resulted in a decrease in inhibition efficiency; nevertheless, the corrosion resistance remained higher than that of the uninhibited solution. SEM images of the corroded surfaces after 48 h of immersion showed reduced surface roughness and fewer signs of corrosion in the presence of the inhibitors. The weight-loss results after 216 h of immersion further demonstrated that *Pterocarya fraxinifolia* extract provided better long-term performance than SDS, reducing the corrosion rate from 0.72 to 0.18 mm/y and achieving an inhibition efficiency of 81%, compared with 66% for SDS.

**Keywords:** Green inhibitor; Sodium dodecyl sulfate; *Pterocarya fraxinifolia* extract; Polarization; Electrochemical impedance.

## ۱ - مقدمه

هیدروکسی آپاتیت  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$  به طور طبیعی در بخش معدنی ساختار استخوان ها و دندان ها یافت می شود. در میان ویژگی های هیدروکسی آپاتیت به عنوان یک زیست ماده، زیست سازگاری عالی آن را می توان مهم ترین ویژگی به شمار آورد که آن را به گزینه ای ایده آل برای کاربردهای بازسازی استخوان تبدیل می کند [۱]. شایان ذکر است که چقرمگی پایین هیدروکسی آپاتیت، استفاده از آن را به عنوان زیست ماده های تحمل کننده بار نامناسب می سازد [۲]. از این رو، کاربرد آن بیشتر به استفاده به عنوان پوشش بر روی ایمپلنت های فلزی محدود می شود، جایی که زیرلایه فلزی می تواند بار را تحمل کند، در حالی که پوشش هیدروکسی آپاتیت استحکام پیوند بالاتری با بافت اطراف فراهم کرده و از رسیدن گونه های خورنده به سطح ایمپلنت فلزی جلوگیری می کند [۳ و ۴].

پوشش هیدروکسی آپاتیت را می توان با روش های مختلفی مانند رسوب دهی الکتروفورتیک [۵]، روش سل - ژل [۶] و پاشش پلاسما [۷] ایجاد کرد. در میان این روش ها، ساخت پوشش های هیدروکسی آپاتیت با استفاده از روش رسوب دهی الکتریکی مزایای متعددی از جمله هزینه کم، سادگی فرآیند، دمای عملیاتی پایین و کنترل ضخامت و ریخت شناسی پوشش دارد [۸]. بر اساس مطالعات، ویژگی های پوشش های هیدروکسی آپاتیت رسوب داده شده به روش الکتریکی می تواند تحت تأثیر دو دسته پارامتر قرار گیرد. الف: پارامترهای مرتبط با فرآیند رسوب دهی الکتریکی مانند ولتاژ، چگالی جریان، زمان رسوب دهی و غیره و ب: پارامترهای مرتبط با حمام رسوب دهی الکتریکی مانند دما و مقدار pH. دای - هوا و همکاران [۹] گزارش کردند که چگالی جریان رسوب دهی الکتریکی تأثیری بر اندازه و چگالی رسوب هیدروکسی آپاتیت ندارد. آن ها نشان دادند که چگالی جریان ۲/۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع، بیشترین ضخامت پوشش را تولید می کند،

در حالی که افزایش بیشتر چگالی جریان به ۳/۶ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع منجر به تشکیل پوشش هایی با ضخامت کمتر می شود. تأثیر ولتاژ رسوب دهی الکتریکی بر رفتار الکتروشیمیایی پوشش های هیدروکسی آپاتیت تهیه شده بر روی فولاد زنگ نزن AISI 316 توسط چاکرابورتی و همکاران [۱۰] مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که با افزایش ولتاژ رسوب دهی الکتریکی از ۱ ولت به ۳ ولت، چگالی جریان خوردگی نمونه از ۱/۴۶ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع به ۲/۷ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع افزایش می یابد. تأثیر غلظت  $H_2O_2$  بر بلورینگی و زبری پوشش های هیدروکسی آپاتیت رسوب داده شده به روش الکتریکی توسط جیا - هورنگ و همکاران [۱۱] مورد بررسی قرار گرفت. نشان داده شد که افزایش غلظت  $H_2O_2$  در حمام رسوب دهی الکتریکی می تواند منجر به ایجاد پوشش های هیدروکسی آپاتیت با ساختار بلوری بیشتر و مقادیر زبری پایین تر شود. همانطور که بوسور و همکاران [۱۲] گزارش کردند، با افزایش دمای رسوب دهی از ۸۰ درجه سانتی گراد به ۹۰ درجه سانتی گراد، پوشش های هیدروکسی آپاتیت رسوب داده شده به روش الکتریکی با بلورینگی بیشتر بر روی زیرلایه تیتانیوم تشکیل می شود.

با توجه به نتایج جستجوی مقالات، تأثیر پارامترهای زیرلایه بر خواص و ویژگی های پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر روی زیرلایه های مختلف کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است. علاوه بر این، بافت کریستالوگرافی زیرلایه به عنوان یک عامل مؤثر در مطالعات مربوط به رسوب دهی الکتریکی پوشش های هیدروکسی آپاتیت در نظر گرفته نشده است. از سوی دیگر، تأثیر بافت بلوری بر خواص سطحی زیرلایه بدون پوشش در مطالعات بسیاری به طور همزمان با ریزساختار مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از کار حاضر، بررسی تأثیر مستقل بافت کریستالوگرافی زیرلایه بر ویژگی های موفولوژیکی، ترکیب فازی، زبری سطح و رفتار الکتروشیمیایی

پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت رسوب داده شده به روش الکتریکی بر روی آلیاژ Ti6Al4V بوده است. برای این منظور، رسوب‌دهی الکتریکی بر روی سه سطح متعامد یک نمونه مستطیلی Ti6Al4V که با استفاده از عملیات حرارتی آنیل تبلور مجدد که دارای ریزساختارهای یکسانی بود، انجام شد، در حالی که صفحات کریستالوگرافی مختلفی به موازات هر سطح قرار گرفتند.

## ۲- مواد و روش‌ها

در این مطالعه از یک نمونه مستطیلی از آلیاژ Ti6Al4V با ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) ۶۲٪ آلومینیوم، ۳/۸٪ وانادیوم، ۰/۰۵٪ آهن، ۰/۱۵٪ اکسیژن و ۰/۰۱٪ مولیبدن و باقیمانده تیتانیوم استفاده شد. مطابق با سیستم مختصات دکارتی، سه سطح متعامد به نام‌های RD-TD، RD-ND و TD-ND که به ترتیب بر جهت‌های TD، ND و RD عمود هستند، برای ارزیابی اثر بافت کریستالوگرافی مورد استفاده قرار گرفتند. عملیات حرارتی آنیل تبلور مجدد (گرم کردن از دمای محیط تا دمای ۹۲۷ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۲۱۰ دقیقه، نگهداری نمونه‌ها در دمای ۹۲۷ درجه سانتیگراد به مدت زمان ۲۴۰ دقیقه، سرد کردن نمونه‌ها تا دمای ۷۶۰ درجه سانتیگراد با نرخ سرد کردن ۵۰ درجه سانتیگراد بر ساعت و سرد کردن در هوا) انجام شد تا ریزساختار یکسانی روی سه سطح متعامد ایجاد شود، در حالی که صفحات کریستالوگرافی مختلف به موازات هر سطح قرار گرفتند. ویژگی‌های ریزساختاری سطوح مختلف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل FEI ESEM QUANTA 200 بررسی شد.

بافت کریستالوگرافی فاز آلفا، به عنوان فاز غالب در ساختار آلیاژ Ti6Al4V، با استفاده از طیف سنج اشعه ایکس با لامپ Cr K $\alpha$  با طول موج ۲/۲۹۳۶ آنگستروم، مورد بررسی قرار گرفت. سه شکل قطبی ناقص (شامل {۱۰۲۰}، {۱۰۲۱} و {۱۰۲۳}) برای فاز  $\alpha$ -HCP، به عنوان فاز غالب در ریزساختار آلیاژ Ti6Al4V، اندازه‌گیری شد. از نرم‌افزار ATEX23 برای محاسبه توابع توزیع جهت‌گیری (ODF) استفاده شد.

شکل‌های قطبی (۰۰۰۱)، (۱۰۲۰) و (۱۱۲۰) و شکل‌های قطبی معکوس (IPF) برای جهات TD، ND و RD محاسبه شدند تا مشخص شود کدام صفحات کریستالوگرافی به موازات سطوح مختلف قرار گرفته‌اند.

رسوب‌دهی الکتریکی هیدروکسی آپاتیت توسط یک سیستم دو الکترودی متشکل از یک میله گرافیتی به عنوان آنود در فاصله ۲۰ میلی‌متری از کاتد ایجاد شد. یک سطح صیقلی آینه‌ای از آلیاژ Ti6Al4V عملیات حرارتی شده با مساحت ۱ سانتی‌متر مربع به عنوان کاتد استفاده شد. الکترولیت شامل ۰/۰۴۲ مول بر لیتر  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، ۰/۰۲۵ مول بر لیتر  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  و ۲۰ میلی‌لیتر  $\text{H}_2\text{O}_2$  در یک لیتر از محلول تشکیل شده بود. نسبت مولی Ca/P الکترولیت برابر با هیدروکسی آپاتیت (۱/۶۷) با مقدار pH برابر با ۴/۸ بود. رسوب الکتریکی در دمای اتاق با ولتاژ ۲/۵ ولت و زمان رسوب ۶۰ دقیقه انجام شد. لازم به ذکر است به منظور انتخاب مناسب‌ترین پارامترهای فرایند، پوشش‌دهی بر سطح در ولتاژهای ۲، ۲/۵ و ۳ ولت و به مدت زمان‌های ۲۰، ۶۰ و ۱۸۰ دقیقه انجام شد. با در نظر گرفتن سه فاکتور پوشش کامل سطح نمونه، نسبت کلسیم به فسفر و کمترین ضخامت ممکن به نحویکه اثر بافت کریستالوگرافی بر ویژگی‌های پوشش، مشخص باشد، ولتاژ ۲/۵ ولت و زمان ۶۰ به عنوان مناسب‌ترین پارامترهای فرایند در نظر گرفته شد. الکترولیت در طول رسوب الکتریکی با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. پوشش‌های فسفات کلسیم ساخته شده سپس شسته شده و متعاقباً به مدت ۶۰ دقیقه در محلول ۱ مولار NaOH غوطه‌ور شدند. سپس نمونه‌ها دوباره با آب مقطر شسته شده و در هوا خشک شدند.

مورفولوژی سطح پوشش‌های تشکیل شده بر روی سطوح مختلف نمونه‌های عملیات حرارتی شده و ترکیب شیمیایی آنها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مجهز شده به طیف سنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. بنیان‌های موجود در پوشش با استفاده از روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری در محدوده  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  مورد بررسی

قرار گرفت. آزمون پراش پرتو ایکس به منظور تعیین میزان خلوص (فازهای موجود) و بلورینگی پوشش‌های ایجاد شده بر سطوح مختلف مورد استفاده قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه با استفاده از لامپ Cu K $\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۲ آنگستروم در بازه زاویه تفرق ۲۰ تا ۷۰ درجه بدست آمد. الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از نرم‌افزار Xpert HighScore Plus مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های ایجاد شده بر سطوح مختلف، آزمون‌های الکتروشیمیایی در شرایط یکسان با آزمون‌های مربوط به زیرلایه، بر روی نمونه‌های دارای پوشش انجام شد. آزمون‌ها در محلول PBS با pH برابر با ۷/۴ انجام شد. قبل از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه در محلول PBS غوطه‌ور شدند تا به پتانسیل یکنواخت برسند. بلافاصله پس از یکنواخت شدن پتانسیل، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از یک موج سینوسی با دامنه ۱۰ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز در بازه فرکانسی ۱۰<sup>۵</sup>-۰/۰۱ هرتز انجام شده است. نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در قالب منحنی‌های بُد و نایکوئست گزارش شده است. به منظور بررسی دقیق‌تر مکانیزم خوردگی بر روی سطوح، پارامترهای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از نرم‌افزار ZView و براساس مدار معادل در نظر گرفته شده برای فصل مشترک محاسبه گردید. آزمون پلاریزاسیون تافل در بازه ۲۵۰  $\pm$  میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

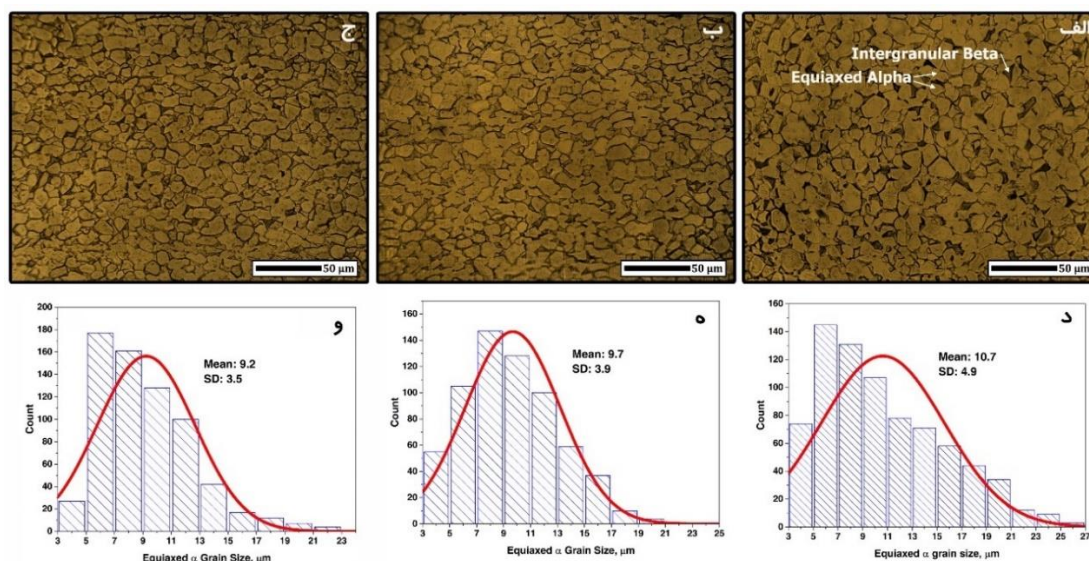
#### ۳-۱- خواص زیرلایه

نتایج مربوط به خواص زیرلایه Ti-6Al-4V مورد استفاده در این پژوهش، شامل ریزساختار، بافت کریستالوگرافی و خواص الکتروشیمیایی آن، در مطالعه پیشین نویسندگان [۱۳] گزارش شده است. در این

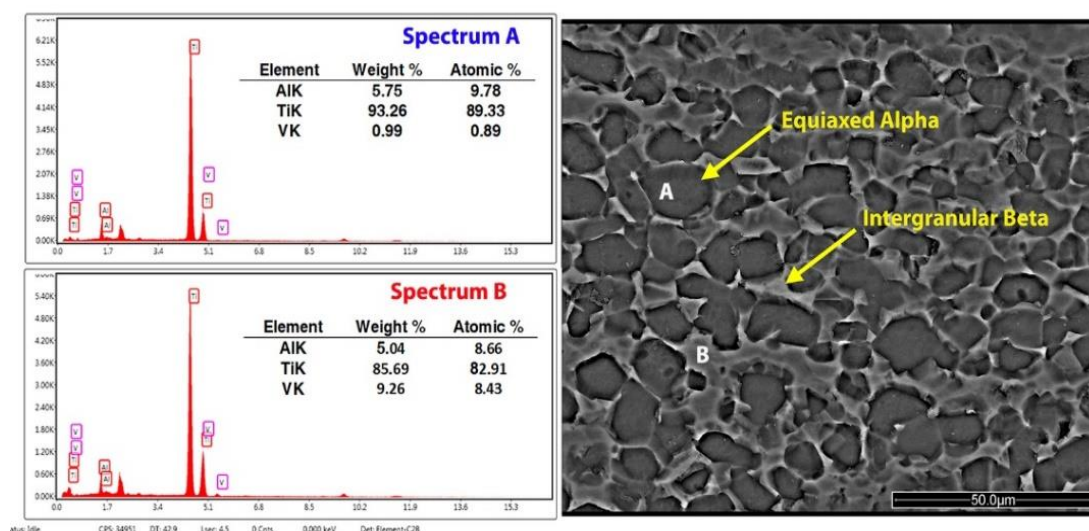
پژوهش، نتایج گزارش شده پیشین به طور خلاصه ارائه شده‌اند تا زمینه لازم برای بحث در مورد تأثیر بافت کریستالوگرافی زیرلایه بر تشکیل پوشش HAp و رفتار خوردگی فراهم شود. شکل ۱ ریزساختار سطوح متعامد مربوط به نمونه آنیل تبلور مجدد همراه با نمودارهای مربوط به توزیع اندازه دانه فاز آلفا را برای هریک از سطوح متعامد نشان می‌دهد. ریزساختار سطوح شامل ۸۵-۸۰ درصد حجمی دانه‌های هم‌محور آلفا اولیه به همراه ۲۰-۱۵ درصد حجمی فاز بین‌دانه‌ای بتا است که در محل تقاطع سه‌گانه دانه‌های آلفا قرار گرفته است. این ریزساختار برای آلیاژهای Ti6Al4V که در منطقه دو فاز آلفا + بتا تحت عملیات حرارتی انحلالی قرار گرفته و سپس به آهستگی سرد می‌شوند، رایج است. آنالیز کمی ریز ساختارهای بدست آمده نشان می‌دهد که توزیع اندازه دانه بر روی تمامی سطوح نسبتاً یکسان بوده به نحویکه اندازه متوسط دانه‌ها در سطوح سطوح RD-TD، TD-ND و RD-ND به ترتیب برابر با ۱۰/۷، ۹/۷ و ۹/۲ میکرومتر به دست آمد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار آنیل تبلور مجدد همراه با نتایج مربوط به طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲ نشان می‌دهد که ریزساختار شامل دانه‌های هم‌محور آلفا (به صورت فاز تیره مشخص می‌شود) و فاز بتا بین‌دانه‌ای است. ترکیب شیمیایی مشخص شده دو فاز در دو نقطه متفاوت از ریزساختار نشان‌دهنده جدایش نفوذی عناصر آلیاژی در بین دو فاز است؛ به نحویکه فاز آلفا غنی از آلومینیم (عنصر آلیاژی پایدارساز آلفا) و فاز بتا غنی از وانادیم (عنصر آلیاژی پایدارساز فاز بتا)، بوده است. ترکیب شیمیایی دو فاز به صورت زیر بوده است:

فاز آلفا: ۹۳/۲۶ درصد تیتانیم، ۵/۷۵ درصد آلومینیم و ۰/۹۹ درصد وانادیم  
 فاز بتا: ۸۵/۶۹ درصد تیتانیم، ۵/۰۴ درصد آلومینیم و ۹/۲۶ درصد وانادیم



شکل ۱ - ریزساختار آنیل تبلور مجدد و نمودار توزیع اندازه دانه مربوط به سطوح (الف) و (د) RD-TD، (ب) و (ه) TD-ND و (ج) و (و) RD-ND



شکل ۲ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی همراه با آنالیز EDS از فازهای موجود در ریزساختار

مربوط به RD و TD نشاندهنده وجود مولفه‌های بافت با شدت کمتر در نمونه‌ی عملیات حرارتی آنیل تبلور مجدد است؛ به نحویکه جهت گیری بسیاری از دانه‌ها در جهاتی بین  $[11\bar{2}0]$  و  $[10\bar{1}0]$  به موازات دو سطح RD و TD توزیع شده است. همچنین، وجود مولفه ضعیف بافت  $[10\bar{1}2]$  TD با شدت  $1/11$  mrd در شکل قطبی معکوس TD قابل مشاهده است.

شکل‌های قطبی معکوس نمونه عملیات حرارتی شده نشان‌دهنده تغییر بافت کریستالوگرافی فاز آلفا در طی عملیات حرارتی است. عملیات حرارتی آنیل تبلور مجدد منجر به تشکیل بافت قاعده‌ای نسبتاً قوی با شدت  $1/85$  mrd شده است که در آن صفحه  $\{0001\}$  بسیاری از دانه‌ها عمود بر جهت ND (به موازات سطح RD-TD) قرار گرفته‌اند (شکل ۳). همچنین، شکل‌های قطبی

### ۳-۲- خواص پوشش

#### ۳-۲-۱- مورفولوژی پوشش

شکل ۴ مورفولوژی پوشش های هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر روی سطوح مختلف نمونه عملیات حرارتی شده را پس از فرآیند رسوب دهی الکتریکی در ولتاژ ۲/۵ ولت به مدت زمان ۶۰ دقیقه، نشان می دهد. وجود دو مورفولوژی متفاوت از کریستالهای هیدروکسی آپاتیت شامل کریستالهای صفحه ای و سوزنی در ریزساختار مربوط به پوشش های ایجاد شده بر روی سطوح مختلف مشاهده می شود. وجود مورفولوژی سوم از کریستالهای هیدروکسی آپاتیت بصورت کریستال های کروی در پوشش های ایجاد شده بر روی سطح RD-TD نمونه آنیل تبلور مجدد (شکل ۴ الف) قابل مشاهده است.

به منظور بررسی دقیقتر اثر بافت کریستالوگرافی بر مکانیزم تشکیل پوشش ایجاد شده به روش رسوب دهی الکتریکی، اندازه کریستالهای صفحه ای ایجاد شده بر روی هر سطح با استفاده از آنالیز تصویر مشخص گردید. اندازه این کریستال ها برای سطوح RD-TD، TD-ND و RD-TD به ترتیب برابر با  $18 \pm 155$ ،  $7 \pm 64$  و  $6 \pm 60$  میکرومتر بدست آمد.

مکانیزم تشکیل کریستال های هیدروکسی آپاتیت طی فرآیند رسوب دهی الکتریکی در سه مرحله متوالی ایجاد فوق اشباع، جوانه زنی و رشد، متاثر از بافت کریستالوگرافی زیر لایه است. در مرحله اول، ایجاد فوق اشباع ناشی از افزایش pH موضعی در نزدیکی سطح کاتد است. مطابق قانون فارادی، احیای آب منجر به تولید یون های هیدروکسیل و افزایش pH می شود. این افزایش pH، فعالیت یون های  $(Ca^{2+})$ ،  $(PO_4^{3-})$  و  $(OH^-)$  را افزایش داده و شاخص اشباع (SI) را بالا می برد. شاخص اشباع مثبت، نیروی محرکه ترمودینامیکی لازم برای رسوب گذاری را از طریق کاهش انرژی آزاد گیبس فراهم می کند. [14]

$$pH = 14 + \log \left( \frac{It}{zFA\delta} \right)$$

در روابط فوق I جریان الکتریکی، z تعداد الکترون های شرکت کننده در واکنش، F ثابت فارادی و برابر با ۹۶۴۸۵ کولمب بر مول، A مساحت سطح، و  $\delta$  ضخامت لایه ای در اطراف کاتد است که pH در آن بصورت موضعی تغییر کرده است. اگرچه pH بالک محلول تقریباً ثابت است، pH موضعی در مجاورت کاتد تعیین کننده اصلی تشکیل رسوبات کلسیم فسفات است. وجود یک لایه اکسیدی طبیعی بر روی سطح زیر لایه، به دلیل افزایش مقاومت الکتریکی، جریان مؤثر را کاهش داده و در نتیجه حداکثر pH تئوری محاسبه شده را پایین می آورد. این پدیده، از دیدگاه ترمودینامیکی، شاخص اشباع و در نتیجه قابلیت تشکیل رسوب را کاهش می دهد.

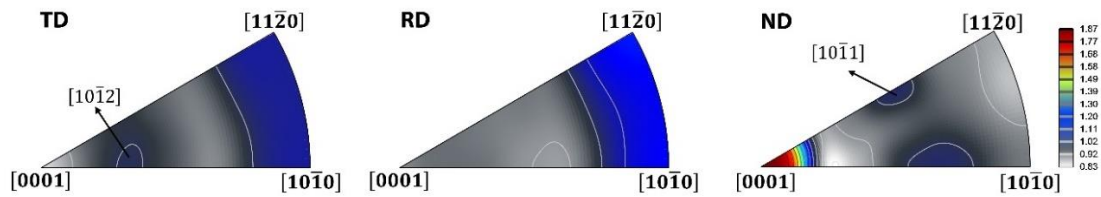
بررسی نرخ جوانه زنی رسوبات کلسیم فسفات با استفاده از رابطه ارائه شده توسط جیانگ و همکاران [۱۵] امکان پذیر خواهد بود. این محققین با بررسی فرآیند رسوب دهی الکتریکی هیدروکسی آپاتیت بیان کردند که نرخ جوانه زنی کریستال های هیدروکسی آپاتیت در طی این فرآیند، بر اساس رابطه زیر محاسبه خواهد شد.

$$J = K_1 \exp \left( -\frac{E^2}{|\eta|} \right)$$

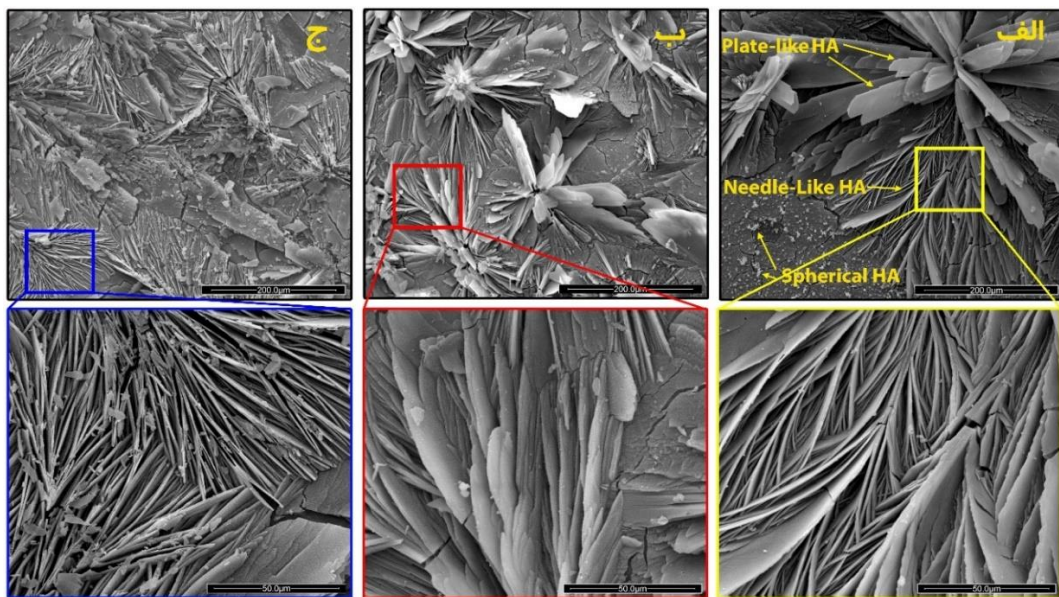
در این رابطه  $K_1$  ثابت سرعت، که وابسته به ویژگی های کریستال هیدروکسی آپاتیت است، E انرژی سطحی، و  $\eta$  ولتاژ اضافی در فرآیند است که بصورت زیر تعریف می شود.

$$\eta = \alpha + \beta \log I$$

$\alpha$  و  $\beta$  مقادیر ثابت بوده و I دانسته جریان الکتریکی است. مقادیر  $\alpha$  و  $\beta$  مستقل از دانسته جریان و وابسته به طبیعت ماده الکترود، ترکیب شیمیایی محلول، و دما است. بر اساس روابط فوق، ملاحظه می شود وجود لایه اکسیدی بر روی سطح، با ایجاد یک مقاومت اضافی در مسیر عبور جریان، مقدار دانسته جریان را کاهش داده، که این موضوع سبب کاهش نرخ جوانه زنی بر اثر کاهش ولتاژ اضافی ایجاد شده بر روی سطح خواهد شد.



شکل ۳ - شکل‌های قطبی معکوس نمونه آنیل تبلور مجدد



شکل ۴ - تصویر میکروسکوپ الکترونی از پوشش ایجاد شده بر سطوح الف - RD-TD، ب - TD-ND و ج - RD-ND

ذکر این نکته ضروری است که انرژی سطحی صفحات کریستالوگرافی که به موازات هریک از سطوح قرار گرفته‌اند، باید به عنوان عامل موثری در تشکیل لایه مانع روی سطح آلیاژ تیتانیوم و مقدار مقاومت انتقال بار ناشی از آن در نظر گرفته شود. لی و همکاران [۱۷] با استفاده از یک مدل الکترونی تجربی انرژی سطحی صفحات مختلف کریستالوگرافی را در ساختار هگزاگونال فشرده محاسبه کرده‌اند. نتایج بدست آمده نشان داد که انرژی سطحی برای صفحات  $\{0001\}$ ،  $\{11\bar{2}0\}$  و  $\{10\bar{1}0\}$  فاز آلفا تیتانیوم به ترتیب برابر با  $746/8\text{eV.nm}^{-2}$ ،  $9/653\text{eV.nm}^{-2}$  و  $8/361\text{eV.nm}^{-2}$  است. رالسون و همکاران [۱۸] نشان دادند که برای سیستم‌های فلزی افزایش نقاط فعال موجود بر روی سطح باعث افزایش

نشان داده شده است [۱۶] که تشکیل پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح در سه مورفولوژی متفاوت صورت می‌گیرد. این سه مورفولوژی شامل مورفولوژی کروی، صفحه‌ای و سوزنی هستند. این پژوهشگران نشان دادند که پس از اتمام مرحله‌ی جوانه‌زنی و در ابتدای مرحله رشد کریستال، هیدروکسی آپاتیت ابتدا کریستال‌های کروی تشکیل خواهد داد. با افزایش زمان رسوب‌دهی، کریستال‌های کروی هیدروکسی آپاتیت تجمع یافته و کریستال‌های صفحه‌ای را ایجاد خواهند کرد. کریستال‌های سوزنی در نتیجه رشد کریستال هیدروکسی آپاتیت به سمت خارج از کریستال‌های صفحه‌ای تشکیل خواهند شد.

مقاومت ماده در برابر خوردگی از طریق تشکیل لایه اکسیدی ضخیم‌تر بر روی سطح ماده خواهد شد. لایه پسیو بصورت ترجیحی و با سرعت بیشتری بر روی نقاط فعال موجود بر روی سطح تشکیل شده و وجود این نقاط فعال از طریق ایجاد اتصال، سبب افزایش چسبندگی لایه اکسیدی به سطح شده که این امر افزایش مقاومت در برابر خوردگی را در پی خواهد داشت.

مقایسه پوشش‌های ایجاد شده بر روی سطوح مختلف نمونه‌ی آنیل تبلور مجدد (شکل ۴)، نشان دهنده وجود کریستال‌های کروی هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح RD-TD بوده در حالیکه پوشش ایجاد شده بر روی دو سطح دیگر، صرفاً شامل مورفولوژی صفحه‌ای و سوزنی هیدروکسی آپاتیت است. می‌توان نتیجه گرفت که در سطح RD-TD، نقاطی از سطح از قابلیت کمتری برای جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت برخوردارند؛ به نحویکه جوانه‌های ایجاد شده بر روی نقاط دیگر سطح، در اثر رشد به کریستال‌های صفحه‌ای و سوزنی تبدیل شده در حالیکه بر روی این نقاط، جوانه‌زنی در مراحل اولیه بوده است. با توجه به مکانیزم ذکر شده در رابطه با تشکیل کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت در فرآیند رسوب‌دهی الکتریکی، اختلاف در قابلیت جوانه‌زنی در نقاط مختلف سطح می‌تواند ناشی از اختلاف در ضخامت لایه اکسیدی ایجاد شده بر روی نقاط مختلف سطح در نظر گرفته شود. شکل‌های قطبی معکوس مربوط به نمونه‌ی آنیل تبلور مجدد (شکل ۳)، نشان می‌دهد که جهت‌گیری دانه‌ها بگونه‌ای است که صفحات قاعده‌ای بسیاری از دانه‌ها به موازات سطح RD-TD قرار گرفته است. در حالیکه برای دو سطح TD-ND و RD-ND، دانه‌های فاز آلفا دارای جهت‌گیری بین جهات  $[11\bar{2}0]$  و  $[10\bar{1}0]$  با شدت کمتری بوده‌اند. از طرف دیگر نشان داده شد که صفحات قاعده‌ای فاز آلفا بدلیل انرژی سطحی بال تمایل زیادی برای ترکیب با اکسیژن داشته و از طرف دیگر سهولت نفوذ اکسیژن از طریق صفحات قاعده‌ای [۱۸]، منجر به تشکیل لایه اکسیدی با ضخامت بیشتر بر روی این صفحات خواهد شد. وجود لایه اکسیدی با ضخامت

بیشتر، منجر به کاهش فرآیند انتقال بار و در نتیجه کاهش غلظت یون هیدروکسیل در روی سطح کاتد خواهد شد. این در حالی است که مقدار pH بر روی سطحی از کاتد که لایه اکسیدی با ضخامت کمتری داشته است، در نتیجه تجمع یون‌های هیدروکسیل افزایش خواهد یافت. افزایش pH، به مفهوم افزایش شاخص اشباع و کاهش انرژی آزاد فرآیند رسوب کلسیم فسفات است. منفی‌تر بودن انرژی آزاد در نقاطی از سطح که ضخامت لایه اکسیدی بر روی آنها کمتر است، به مفهوم قابلیت بالاتر این سطوح برای تشکیل جوانه کلسیم فسفات از دیدگاه ترمودینامیکی است. این در حالی است که در دو سطح TD-ND و RD-ND، پراکندگی بافت کریستالوگرافی و شدت کمتر بافت، سبب خواهد شد که نقاط موجود بر روی سطح، قابلیت یکسانی برای تشکیل جوانه از دیدگاه ترمودینامیکی داشته باشند.

همچنین علت اختلاف در اندازه کریستال‌های تشکیل شده روی سطوح مختلف را می‌توان ناشی از تفاوت در نرخ جوانه‌زنی بر روی دو سطح دانست. در سطح RD-TD، وجود نقاطی با لایه اکسیدی ضخیم‌تر، منجر به کاهش دانسیته جریان بر روی این نقاط خواهد شد. کاهش دانسیته جریان به مفهوم کاهش ولتاژ اضافی بر روی این نقاط است که منجر به کاهش نرخ جوانه‌زنی بر روی سطح خواهد شد. لازم است به این نکته توجه شود که رشد جوانه‌ی تشکیل شده بر روی سطح، توسط رشد سایر جوانه‌های ایجاد شده بر روی سطح محدود خواهد شد. این موضوع بدین مفهوم است که افزایش نرخ جوانه‌زنی به مفهوم ایجاد جوانه‌های زیاد بر روی سطح، محدودتر شدن رشد جوانه‌های ایجاد شده، و در نتیجه ایجاد ساختاری با اندازه کمتر خواهد بود. وجود لایه اکسیدی با ضخامت بالاتر بر روی سطح RD-TD، به مفهوم کاهش نرخ جوانه‌زنی در مقایسه با سطح TD-ND بوده که افزایش اندازه کریستال‌های صفحه‌ای هیدروکسی آپاتیت را در پی داشته است.

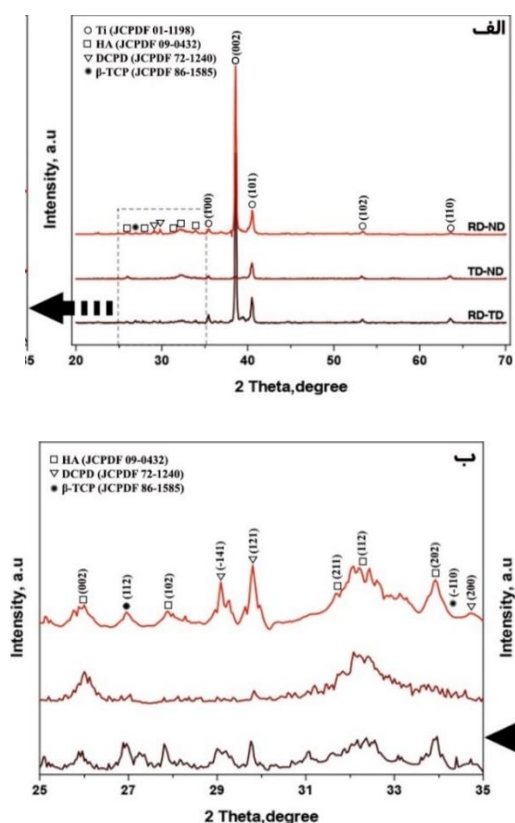
### ۳-۲-۲- بنیان‌های پوشش

شکل ۵ نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز انجام شده بر روی پوشش‌های ایجاد شده بر سطوح مختلف

نمونه را نشان می‌دهد. طیف‌های FT-IR بدست آمده نشان‌دهنده وجود پیک‌های مشخصه آب جذب شده و همچنین گروه‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ )، فسفات ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) و کربنات ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) هستند. پیک پهن موجود در بازه  $3550 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به یون هیدروکسیل و یا پیوند هیدروژنی بین یون‌های هیدروکسیل است [۱۹]. همچنین پیک جذبی موجود در  $1638 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به آب موجود در ساختار هیدروکسی آپاتیت است [۳]. پیک موجود در  $3565 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از یون‌های هیدروکسیل خواهد بود. پیک‌های موجود در محدوده  $1000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات انقباضی بنیان فسفات است. وجود بنیان فسفات و وجود دو پیک در  $1035 \text{ cm}^{-1}$  و  $1091 \text{ cm}^{-1}$  می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل هیدروکسی آپاتیت در طی فرآیند پوشش‌دهی باشد. همچنین پیک‌های جذبی موجود در  $564 \text{ cm}^{-1}$  و  $602 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی بنیان فسفات به شمار می‌روند. وجود پیک‌های نسبتاً پهن در محدوده  $1000 \text{ cm}^{-1}$  می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل هیدروکسی آپاتیت با میزان بلورینگی کم باشد [۲۰].

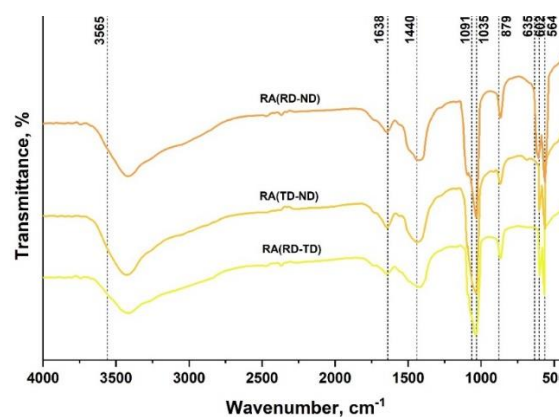
### ۳-۲-۳- آنالیز فازی پوشش

شکل ۶ الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به پوشش‌های ایجاد شده بر سطوح مختلف نمونه عملیات حرارتی شده را نشان می‌دهد.



شکل ۶ - الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به پوشش ایجاد شده بر سطوح مختلف نمونه عملیات حرارتی شده می‌دهد.

شکل ۵ - نتایج آنالیز FT-IR انجام شده بر روی پوشش‌های ایجاد شده بر سطوح مختلف



شکل ۵ - نتایج آنالیز FT-IR انجام شده بر روی پوشش‌های ایجاد شده بر سطوح مختلف

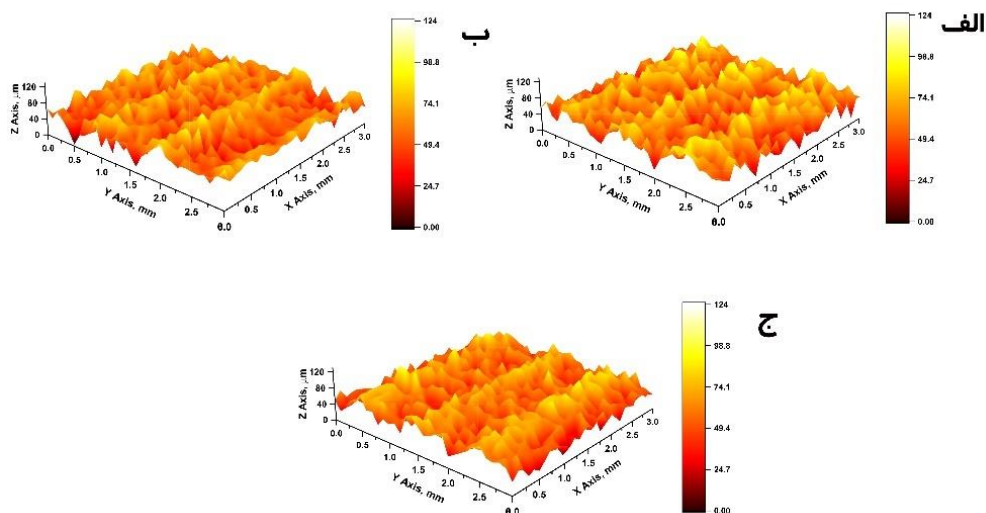
وجود کربنات مساله رایجی در تشکیل آپاتیت بیولوژیکی در محیط بدن انسان به شمار می‌رود. در پوشش هیدروکسی آپاتیت، وجود کربنات می‌تواند ناشی از دی‌اکسیدکربن موجود در هوا باشد که در محلول مورد استفاده جهت پوشش‌دهی

دی کلسیم فسفات دوآبه ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) بوده که پیک‌های مربوط به این فاز و زاویه پراش مربوط به آن‌ها بر اساس کارت استاندارد JCPDF 72-1240 تعیین شده و برای نمونه‌های مختلف در الگوی پراش پرتو ایکس مشخص شده است. همچنین در تعدادی از پوشش‌ها وجود فاز بتا تری کلسیم فسفات ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) مشاهده شد. پیک‌های مربوط به صفحات (۱۱۲) و ( $\bar{1}10$ ) مربوط به این فاز بر اساس کارت استاندارد JCPDF 86-1585 در زوایای به ترتیب برابر با ۲۷ و ۳۴ درجه در الگوهای پراش مشخص شده‌اند. وجود فازهای بتا تری کلسیم فسفات و دی کلسیم فسفات دوآبه در پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی توسط پژوهشگران دیگر نیز گزارش شده است [۲۲].

### ۳-۲-۴- زبری و ضخامت پوشش

پروفیل سطحی سه‌بعدی از پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر سطوح مختلف نمونه عملیات حرارتی شده به همراه پروفیل دوبعدی زبری مربوط به هر سطح در شکل ۷ نشان داده شده است.

الگوهای پراش پرتو ایکس تشکیل پوشش‌هایی با خلوص کم و همچنین میزان بلورینگی کم را نشان می‌دهد. با توجه به ضخامت کم پوشش‌های ایجاد شده و نیز غیریکنواختی در ضخامت پوشش، الگوهای پراش پرتو ایکس شامل پیک‌های زیرلایه با شدت بالا بوده است. این پیک‌ها بر اساس کارت استاندارد JCPDF 01-1198 مربوط به فاز آلفا در صفحات (۱۱۰) در زاویه پراش ۳۵ درجه، صفحه (۰۰۲) در زاویه پراش ۳۸ درجه، صفحه (۱۰۱) در زاویه ۴۰ درجه، صفحه (۱۰۲) در زاویه ۵۳ درجه، و صفحه (۱۱۰) در زاویه ۶۴ درجه بوده است. بررسی دقیق‌تر الگوهای پراش پرتو ایکس در زاویه پراش ۲۵ تا ۳۵ درجه به منظور تعیین فازهای موجود در پوشش نشان داد که پوشش‌های ایجاد شده بر سطوح مختلف شامل سه فاز کلسیم فسفاتی مختلف بوده است. فاز اول هیدروکسی آپاتیت بوده که پیک‌های مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۱۰۲)، (۲۱۱)، (۱۱۲)، و (۲۰۲) این فاز، بر اساس کارت استاندارد JCPDF 09-0432 در زوایای تقریبی به ترتیب ۲۸، ۲۶، ۳۱/۵، ۳۲/۲ و ۳۴/۵ درجه مشخص شده‌اند. فاز دوم



شکل ۷- پروفیل زبری سطح پوشش ایجاد شده بر سطوح الف - RD-TD، ب - TD-ND و ج - RD-ND

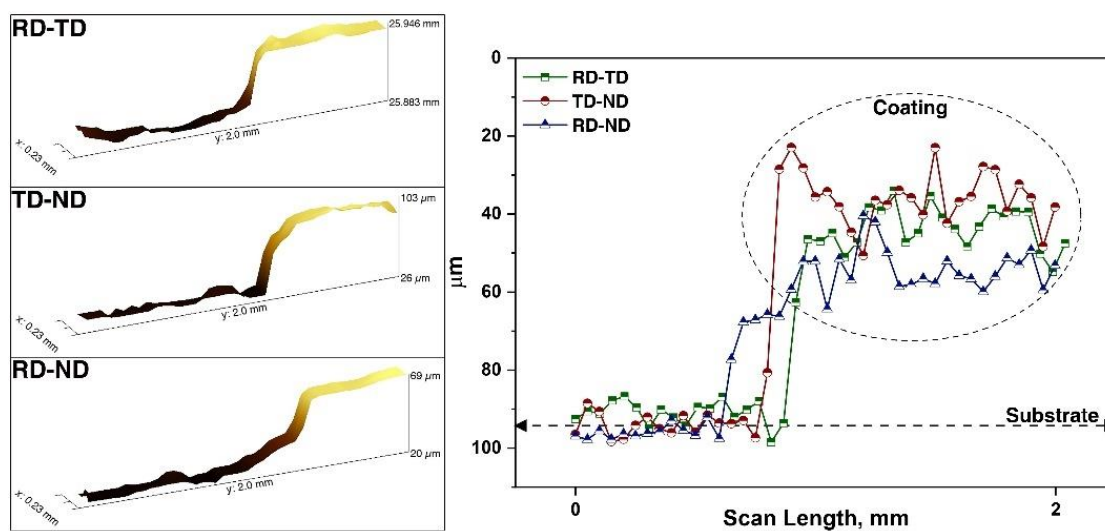
کریستال‌های بزرگ‌تر در ساختار پوشش افزایش زبری سطح را در پی خواهد داشت. بر اساس نتایج بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش‌ها، اندازه کریستال‌های صفحه‌ای هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده بر روی سطح RD-TD برابر با  $155 \pm 18$  میکرومتر و بیشتر از سطح TD-ND (برابر با  $64 \pm 7$  میکرومتر) بوده و در نتیجه زبری سطح پوشش ایجاد شده بر روی سطح RD-TD مقدار بالاتری خواهد داشت.

ضخامت پوشش‌های ایجاد شده بر روی سطوح مختلف با استفاده از آنالیز کمی پروفیل ضخامت‌سنجی و تصاویر سه‌بعدی از ضخامت پوشش‌ها تعیین شد (شکل ۸). بر این اساس ضخامت پوشش ایجاد شده روی سطوح RD-TD، TD-ND و RD-ND به ترتیب برابر با  $50/0$ ،  $57/7$  و  $46/2$  میکرومتر اندازه گیری شد.

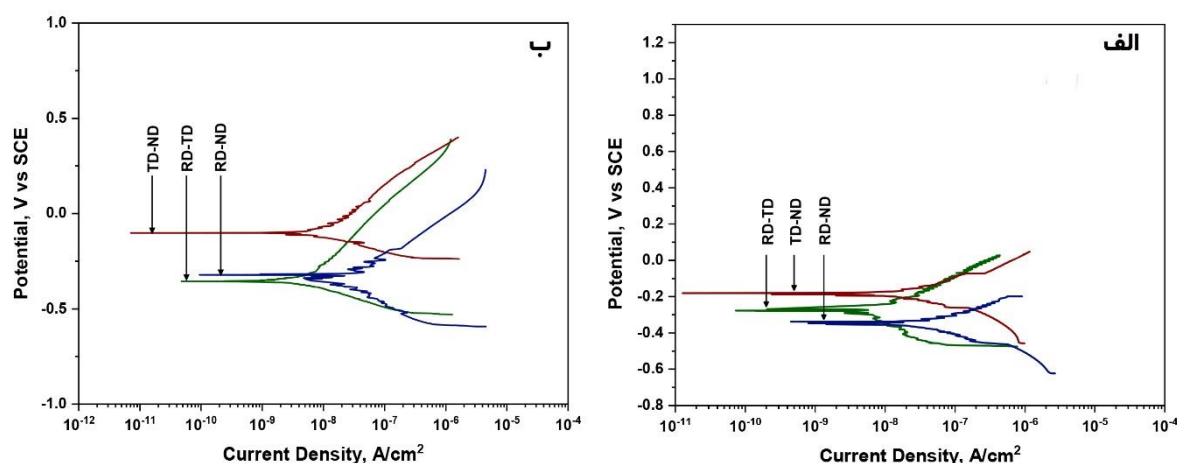
### ۳-۲-۵ - آنالیز الکتروشیمیایی پوشش

شکل ۹ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سطوح مختلف نمونه عملیات حرارتی شده را قبل و بعد از پوشش دهی نشان می‌دهد. همچنین پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده بر اساس اکستراپولاسیون تافل در جدول ۱ گزارش شده است.

پارامتر زبری سطح (Ra) برای سطوح TD-، RD-TD و ND به ترتیب برابر با  $10/4$ ،  $7/7$  و  $9/3$  میکرومتر بدست آمده است. نشان داده شده است که زبری سطح (Ra) در گستره مقادیر  $10 \text{ nm}$  تا  $10 \text{ } \mu\text{m}$ ، بدلیل مطابقت با اندازه سلول‌های کوچک تا مولکول‌های زیستی بزرگ، می‌تواند بر خواص بیولوژیکی فصل مشترک تاثیرگذار باشد [۲۳]. بررسی مقادیر زبری سطح بدست آمده برای پوشش‌های ایجاد شده بر سطوح مختلف نمونه، نشان می‌دهد که قرارگیری صفحات کریستالوگرافی مختلف به موازات هریک از سطوح، علیرغم داشتن ریزساختار مورفولوژیکی یکسان، منجر به تولید پوشش‌هایی با زبری سطح متفاوت در شرایط یکسان ولتاژ و زمان فرآیند رسوب‌دهی الکتریکی شده است. نشان داده شد که صفحات کریستالوگرافی مختلف با تشکیل لایه اکسیدی با ضخامت‌های متفاوت بر روی سطح، از طریق ایجاد لایه مانع در مسیر انتقال جریان، منجر به تشکیل پوشش‌هایی با مورفولوژی متفاوت در نقاط مختلف سطح خواهد شد. بنابراین تشکیل پوشش‌هایی با زبری سطح متفاوت قابل انتظار خواهد بود؛ به نحویکه وجود



شکل ۸ - پروفیل ضخامت‌سنجی و تصاویر سه‌بعدی از ضخامت پوشش‌های ایجاد شده بر روی سطوح مختلف



شکل ۹ - منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سطوح مختلف نمونه عملیات حرارتی شده در الف - قبل و ب - بعد از پوشش‌دهی

جدول ۱ - پارامترهای الکتروشیمیایی سطوح قبل و بعد از پوشش‌دهی (بر اساس اکستراپولاسیون تافل)

| بعد از پوشش‌دهی        |                       |                                     |                          | قبل از پوشش‌دهی [۱۳]   |                       |                                     |                          | سطح   |
|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------|
| $-\beta_c$<br>(mV/dec) | $\beta_a$<br>(mV/dec) | $i_{corr}$<br>(nA/cm <sup>2</sup> ) | $E_{corr}$<br>(V vs SCE) | $-\beta_c$<br>(mV/dec) | $\beta_a$<br>(mV/dec) | $i_{corr}$<br>(nA/cm <sup>2</sup> ) | $E_{corr}$<br>(V vs SCE) |       |
| ۹۳/۵                   | ۲۴۱/۹                 | ۳/۹۴                                | -۰/۳۵۶                   | ۱۷۱                    | ۱۸۲                   | ۴/۳                                 | -۰/۲۸۲                   | RD-TD |
| ۸۶/۲                   | ۱۹۹/۱                 | ۷/۸۷                                | -۰/۱۰۵                   | ۱۰۹                    | ۱۳۷                   | ۱۲                                  | -۰/۱۶۹                   | TD-ND |
| ۱۶۴/۸                  | ۱۹۱/۷                 | ۱۹/۳                                | -۰/۳۵۵                   | ۱۲۷                    | ۱۰۷                   | ۲۶/۰                                | -۰/۴۰۵                   | RD-ND |

خوردگی را کاهش داده است. این موضوع را می‌توان به ساختار متخلخل پوشش‌های هیدروکسی‌آپاتیت تشکیل شده بر روی سطح نسبت داد. ویژگی‌های پوشش هیدروکسی‌آپاتیت ایجاد شده بر روی سطوح شامل مقادیر راندمان محافظت پوشش (Pe)، مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه بدون پوشش (Rps)، مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه دارای پوشش (Rp)، و تخلخل (P) در پوشش محاسبه شده بر اساس پارامترهای الکتروشیمیایی زیرلایه در دو حالت بدون پوشش و دارای پوشش در جدول ۲ ارائه شده است.

مقایسه پتانسیل خوردگی سطوح مختلف، قبل و بعد از عملیات پوشش‌دهی نشان می‌دهد که وجود پوشش هیدروکسی‌آپاتیت باعث مثبت‌تر شدن پتانسیل خوردگی اغلب سطوح شده است. این موضوع نشان‌دهنده اثر مثبت وجود پوشش هیدروکسی‌آپاتیت بر روی سطح به منظور افزایش مقاومت در برابر خوردگی است. با این وجود مقایسه دانسیته جریان خوردگی سطوح دارای پوشش با مقادیر بدست آمده برای سطح بدون پوشش، نشان می‌دهد که وجود پوشش هیدروکسی‌آپاتیت به میزان کمی دانسیته جریان

راندمان محافظت پوشش بر اساس رابطه‌ی ارائه شده توسط نوزاوا و همکاران [۲۴] محاسبه گردیده است.

$$P_e = \left(1 - \frac{i_{corr,c}}{i_{corr,s}}\right) \times 100$$

در این رابطه  $i_{corr,c}$  دانسیته جریان خوردگی زیرلایه دارای پوشش و  $i_{corr,s}$  دانسیته جریان خوردگی زیرلایه بدون پوشش است.

میزان تخلخل پوشش با استفاده از مقاومت پلاریزاسیون سطح بدون پوشش و سطح دارای پوشش و بر اساس رابطه تجربی ارائه شده توسط السنر و همکاران [۲۴] محاسبه گردیده است.

$$P = \left(\frac{R_{ps}}{R_p}\right) \cdot 10^{-\frac{|\Delta E_{i=0}|}{\beta_a}}$$

در این رابطه  $R_{ps}$  مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه،  $R_p$  مقاومت پلاریزاسیون سطح دارای پوشش،  $\Delta E_{i=0}$  اختلاف پتانسیل خوردگی سطح بدون پوشش و سطح دارای پوشش، و  $\beta_a$  شیب تافل آندی مربوط به سطح بدون پوشش است. مقاومت پلاریزاسیون برابر با شیب خط مماس بر منحنی پتانسیل بر حسب دانسیته جریان در دانسیته جریان صفر است. بر اساس رابطه اشترا-گری، مقدار مقاومت پلاریزاسیون با استفاده از پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده برای هر سطح، قابل محاسبه خواهد بود.

پوشش ایجاد شده بر سطح RD-TD نمونه دارای کمترین راندمان محافظت پوشش برابر با ۰/۵۳ درصد بوده است. دلیل این امر را می‌توان به مورفولوژی پوشش ایجاد شده بر روی این سطوح نسبت داد. وجود نقاطی از سطح با جوانه‌های کروی شکل در کنار وجود نواحی بدون پوشش، منجر به تماس مستقیم محلول با سطح در طی انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی خواهد شد. این

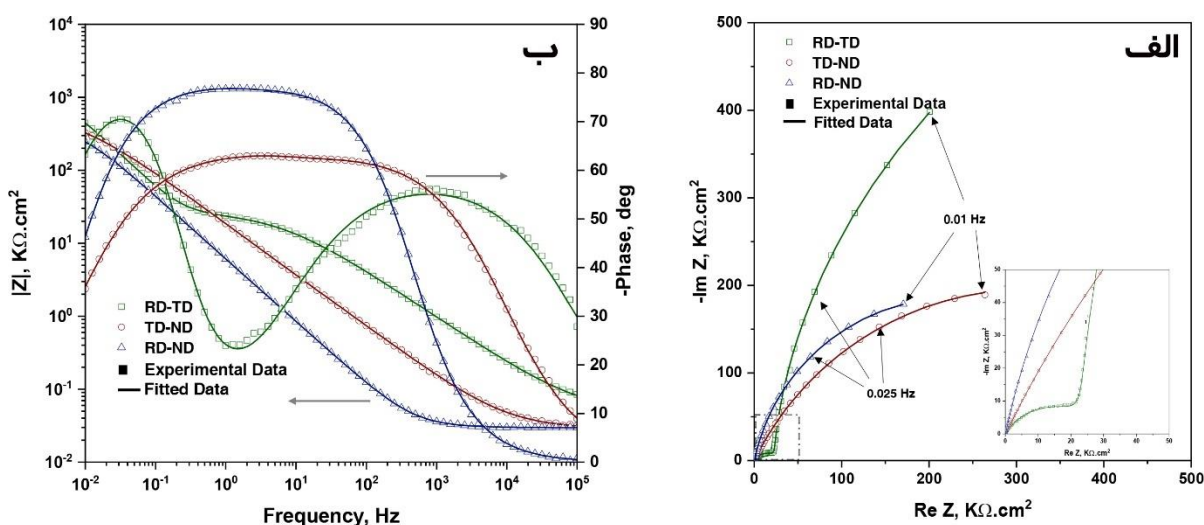
موضوع کاهش راندمان محافظتی پوشش را به عنوان لایه مانع در جهت رسیدن الکترولیت به سطح در پی دارد. مقادیر تخلخل محاسبه شده برای پوشش‌های ایجاد شده بر این سطح، بالاترین مقدار را در بین سطوح مختلف داشته است. ذکر این نکته ضروری است که پوشش ایجاد شده بر سطح RD-TD نمونه آنیل تبلور مجدد، علیرغم ضخامت بالای پوشش برابر با ۵۰/۰ میکرومتر، تاثیر چشمگیری بر کاهش سرعت خوردگی نداشته است. با در نظر گرفتن مورفولوژی پوشش، دلیل این موضوع را می‌توان به تخلخل بالای موجود در پوشش نسبت داد. این در حالی است که پوشش‌های ایجاد شده بر سطوح RD- و TD-ND نمونه آنیل تبلور مجدد، راندمان محافظت پوشش به ترتیب برابر با ۳۱/۵ و ۲۵/۶ درصد داشته‌اند. دلیل افزایش راندمان محافظت پوشش‌های ایجاد شده بر روی این سطوح را می‌توان به ضخامت بالای پوشش تشکیل شده بر روی این سطوح نسبت داد. بر اساس جدول ۴-۱۳، ضخامت پوشش بر روی این سطوح به ترتیب برابر با ۵۷/۷ و ۴۶/۲ میکرومتر محاسبه شده است.

لازم است یادآوری شود که افزایش ضخامت لایه اکسیدی بر روی سطح RD-TD، در اثر وجود صفحات کریستالوگرافی پراثری به سمت سطح، منجر به تشکیل پوشش غیریکنواخت بر روی سطح گردیده است؛ به نحویکه در برخی از نقاط سطح، جوانه‌های کروی هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده و برخی از نقاط سطح عاری از پوشش بوده‌اند. وجود پوشش‌های غیریکنواخت بر روی سطح RD-TD باعث شده است تا این دو سطح کمترین میزان افزایش مقاومت در برابر خوردگی در اثر ایجاد پوشش را در بین پوشش‌های ایجاد شده بر سطوح مختلف داشته باشد.

شکل ۱۰ منحنی‌های نایکوئست و بد را برای سطوح متعامد نمونه نشان می‌دهد.

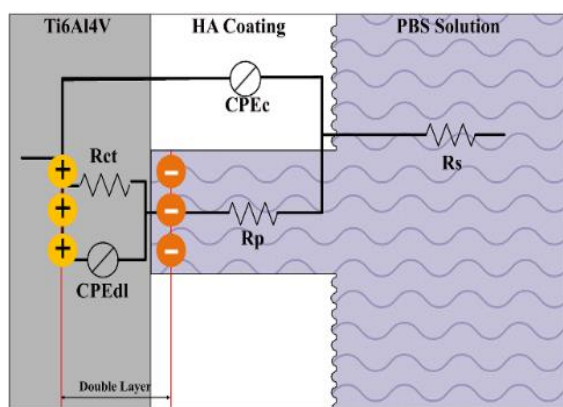
جدول ۲ - ویژگی‌های پوشش محاسبه شده بر اساس پارامترهای الکتروشیمیایی

| نمونه              | سطح   | $P_e(\%)$ | $R_p(M\Omega/cm^2)$ | $R_{ps}(M\Omega/cm^2)$ | $P(\%)$ |
|--------------------|-------|-----------|---------------------|------------------------|---------|
| آنیل<br>تبلور مجدد | RD-TD | ۰/۵۳      | ۷/۴۳                | ۹/۲۴                   | (۵۸)    |
|                    | TD-ND | ۳۱/۵      | ۳/۳۲                | ۲/۶۸                   | ۱۸/۳    |
|                    | RD-ND | ۲۵/۶      | ۱/۹۹                | ۰/۸                    | ۲۲/۶    |



شکل ۱۰ - منحنی‌های الف - نایکوئست و ب - بد مربوط به سطوح متعادل نمونه

آمده برای سطوح مختلف پوشش دهی شده با استفاده از مدار معادل الکتریکی نشان داده شده در شکل ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱۱ - مدار معادل الکتریکی استفاده شده برای تحلیل داده‌های امپدانس

شکل ۱۰ نشان می‌دهد که طیف امپدانس سطوح پوشش داده شده دارای دو ثابت زمانی است. وجود دو ثابت زمانی در طیف امپدانس نشان‌دهنده این مطلب است که می‌توان آن‌ها را به دو ناحیه فرکانسی تقسیم کرد. این رفتار، رفتار رایج طیف امپدانس برای فلزات پوشش داده شده با یک لایه متخلخل است [۲۵]. ثابت زمانی در فرکانس بالا ناشی از چیدمان خازن مربوط به پوشش و مقاومت حفرات موجود در آن بصورت موازی است. این در حالی است که رفتار مشاهده شده در فرکانس‌های کم وابسته به سلول خوردگی (شامل مقاومت انتقال بار و خازن لایه دوگانه الکتریکی) تشکیل شده در فصل مشترک زیرلایه/الکترولیت است. نمودارهای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بدست

در این مدار،  $R_s$  مقاومت محلول، CPEC ظرفیت خازنی لایه پوشش بدون عیب،  $R_p$  مقاومت انتقال بار مربوط به نفوذ الکترولیت به درون حفرات موجود در پوشش،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار (پلاریزاسیون) زیرلایه، و  $CPE_{dl}$  ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک زیرلایه/الکترولیت است. ظرفیت خازنی در این مدار معادل با استفاده از عنصر فاز ثابت نشان داده شده است که نشان دهنده انحراف از رفتار خازن ایده آل در نتیجه غیریکنواختی های موجود در سطح است. مقادیر پارامترهای موجود در مدار معادل الکتریکی برای هریک از سطوح دارای پوشش در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳ نشان می دهد که مقادیر مقاومت انتقال بار زیرلایه ( $R_{ct}$ ) برای هر سطح مقدار نسبی بسیار بالاتری را در مقایسه با مقدار مقاومت انتقال بار مربوط به حفرات موجود در پوشش ایجاد شده بر روی سطح ( $R_p$ ) داشته است. می توان بیان کرد که علیرغم تاثیر مثبت وجود پوشش هیدروکسی آپاتیت در افزایش مقاومت به خوردگی سطوح مختلف، با این حال مقاومت به خوردگی در هریک از سطوح، عمدتاً ناشی از مقاومت انتقال بار زیرلایه در اثر وجود لایه اکسیدی طبیعی بر روی سطح تیتانیوم است. به همین دلیل می توان مقاومت هریک از سطوح را، صرفنظر از مقاومت پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر روی آن سطح، متناسب با مقاومت انتقال بار زیرلایه دانست. مقایسه مقادیر مقاومت انتقال بار زیرلایه ( $R_{ct}$ )

مربوط به سطوح مختلف پس از ایجاد پوشش هیدروکسی آپاتیت نشان می دهد که سطح RD-ND با مقاومت  $0.75 M\Omega \cdot cm^2$ ، کمترین مقاومت را در بین سطوح مختلف داشته؛ در حالیکه بالاترین مقاومت انتقال بار مربوط به سطح RD-TD و برابر با  $2.91 M\Omega \cdot cm^2$  بوده است. بالاتر بودن مقاومت انتقال بار زیرلایه به مفهوم مقاومت بالای سطح در برابر خوردگی است. این نتایج مطابق با دانسیته جریان های خوردگی بدست آمده با استفاده از پلاریزاسیون تافل است (جدول ۲).

همچنین مقایسه مقادیر مقاومت انتقال بار بدست آمده برای هر سطح دارای پوشش ( $R_{ct}$ ) با مقادیر مقاومت لایه مانع مربوط به سطح بدون پوشش ( $R_b$ ) نشان دهنده افزایش مقاومت سطوح در برابر خوردگی در نتیجه وجود پوشش هیدروکسی آپاتیت است. افزایش کم مقاومت انتقال بار هریک از سطوح در اثر ایجاد پوشش را می توان به ساختار متخلخل پوشش های هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر روی سطح نسبت داد. وجود تخلخل ها در پوشش، سبب نفوذ آسان تر الکترولیت و یون های خورنده به سمت سطح زیرلایه شده و در نتیجه قابلیت ایجاد لایه مانع توسط پوشش بر روی سطح، کاهش خواهد یافت. مقادیر مقاومت انتقال بار مربوط به حفرات موجود در پوشش ( $R_p$ ) می تواند به عنوان معیاری برای میزان تخلخل پوشش در نظر گرفته شود. بر این اساس پوشش ایجاد شده بر سطح RD-TD نمونه کمترین مقدار مقاومت انتقال بار حفرات پوشش برابر با  $K\Omega \cdot cm^2$

۵۱/۵ را داشته است. این موضوع در تطابق با میزان تخلخل‌های موجود در پوشش محاسبه شده با استفاده از رابطه تجربی ارائه شده توسط السنر (جدول ۲)، است. لازم است یادآوری شود که افزایش ضخامت لایه اکسیدی بر روی این سطح، در اثر وجود صفحات کریستالوگرافی پرانرژی به سمت سطح، منجر به تشکیل پوشش‌های غیریکنواخت بر روی سطح گردیده است؛ به نحویکه در برخی از نقاط سطح، جوانه‌های کروی هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده و برخی از نقاط سطح عاری از پوشش بوده‌اند (شکل ۴). وجود پوشش غیریکنواخت بر روی سطح RD-TD نمونه باعث شده است تا این سطح کمترین میزان افزایش نسبی مقاومت انتقال بار در اثر ایجاد پوشش را در بین پوشش‌های ایجاد شده بر سطوح مختلف

داشته باشد. از طرف دیگر پوشش ایجاد شده بر سطح TD-ND با مقاومت انتقال بار حفرات برابر با  $147/0 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$  بالاترین مقاومت انتقال بار مربوط به حفرات را در بین تمامی پوشش‌های ایجاد شده بر روی سطوح مختلف داشته است. نشان داده شد که در فرآیند رسوب‌دهی الکتریکی پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی این سطح، در اثر وجود لایه اکسیدی با ضخامت کم بر روی این سطوح نرخ جوانه‌زنی و رشد افزایش یافته و در نتیجه پوشش‌های ایجاد شده بر روی این دوسطح، ساختار ریز متراکم‌تر و ضخامت بیشتری را در مقایسه با سایر پوشش‌ها داشته‌اند. وجود تخلخل‌های کمتر در ساختار پوشش، با جلوگیری از نفوذ الکترولیت به سمت سطح باعث افزایش مقاومت سطح در برابر خوردگی خواهد شد.

جدول ۳ - مقادیر محاسبه شده عناصر موجود در مدار معادل برای سطوح مختلف پس از پوشش‌دهی

| سطح   | $R_s$<br>( $\Omega.\text{cm}^2$ ) | $CPE_C$ | $n$  | $R_p$<br>( $K\Omega.\text{cm}^2$ ) | $CPE_{dl}$ | $n$  | $R_{ct}$<br>( $M\Omega.\text{cm}^2$ ) | $R_b$<br>( $M\Omega.\text{cm}^2$ ) |
|-------|-----------------------------------|---------|------|------------------------------------|------------|------|---------------------------------------|------------------------------------|
| RD-TD | ۸۴/۵                              | ۱/۸۴    | ۰/۶۵ | ۵۱/۵                               | ۱۳/۳       | ۰/۹۸ | ۲/۹۱                                  | $2/79 \pm 0/22$                    |
| TD-ND | ۵۲/۱                              | ۷/۷۹    | ۰/۷۱ | ۱۴۷/۰                              | ۰/۱۶       | ۰/۸۷ | ۰/۹۹                                  | $0/70 \pm 0/03$                    |
| RD-ND | ۵۴/۰                              | ۱۷/۶    | ۰/۸۷ | ۱۲۳/۹                              | ۰/۸۸       | ۰/۸۴ | ۰/۷۵                                  | $0/52 \pm 0/03$                    |

## ۳- نتیجه گیری

در این پژوهش اثر بافت کریستالوگرافی زیرلایه بر خواص پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده با روش رسوبدهی الکتریکی مطالعه گردید. به منظور آنالیز بافت دستگاه XRD مورد استفاده قرار گرفت. خواص مورد بررسی زیرلایه شامل ریزساختار، سختی، و رفتار الکتروشیمیایی ماده در محیط فیزیولوژیک بوده است. ویژگی‌های پوشش در قالب مورفولوژی، ترکیب شیمیایی، آنالیز فازی، زبری سطح پوشش، ضخامت، و رفتار الکتروشیمیایی پوشش بررسی شد. نتایج بدست آمده در این پژوهش عبارتند از:

- ۱- پوشش دهی سطوح مختلف دارای ریزساختار یکسان در شرایط یکسان پوشش دهی نشان داد که قرارگیری صفحات کریستالوگرافی مختلف به موازات سطح، بر خواص پوشش ایجاد شده تاثیرگذار خواهد بود.
- ۲- قرارگیری صفحات پرانرژی {۰۰۲} و {۱۱۲۰} به موازات سطح، با ایجاد لایه اکسیدی با ضخامت بیشتر بر روی سطح، منجر به تشکیل پوشش‌های با یکنواختی کم‌تر خواهد شد. قرار گرفتن صفحات {۱۰۱۰} به موازات سطح باعث تشکی پوشش‌های با ساختار ریزتر و یکنواخت‌تر خواهد شد.
- ۳- وجود پوشش هیدروکسی آپاتیت میزان مقاومت سطح آلیاژ تیتانیوم را به میزان کمی کاهش می‌دهد. راندمان محافظت پوشش‌های ایجاد شده وابسته به ضخامت پوشش و میزان تخلخل‌های موجود در پوشش بود. پوشش ایجاد شده بر صفحات {۱۰۱۰}، کمترین تخلخل، بیشترین ضخامت و بالاترین راندمان محافظت پوشش را داشته‌اند. در حالیکه قرارگیری صفحات پرانرژی {۰۰۲} و {۱۱۲۰} به موازات سطح، منجر به تشکیل پوشش‌های با میزان تخلخل بالا و در نتیجه راندمان محافظت پوشش کم خواهد شد.
- ۴- نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان‌دهنده بالاترین مقاومت حفرات پوشش برای سطح TD-ND با مقاومت انتقال بار حفرات برابر با  $147/0 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$  بود. در حالیکه قرارگیری صفحات پرانرژی {۰۰۲} به موازات سطح RD-TD، منجر به تشکیل پوشش متخلخلی با کمترین مقاومت حفرات پوشش برابر با  $51/5 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$  روی این سطح شده است.

## تقدیر و تشکر

این پژوهش با حمایت مالی و تجهیزاتی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل انجام شده است.

## مراجع

- [1]. Hashemi Astaneh, L.P. Faverani, C. Sukotjo, C.G. Takoudis, Atomic layer deposition on dental materials: Processing conditions and surface functionalization to improve physical, chemical, and clinical properties - A review, Acta Biomaterialia, Vol. 121, 2021, pp. 103–118
- [2]. E. Palierse, C. H  lary, J.M. Krafft, I. G  nois, S. Masse, G. Laurent, M.I. Alvarez Echazu, M. Selmane, S. Casale, L. Valentin, A. Miche, B.C.L. Chan, C.B.S. Lau, M. Ip, M.F. Desimone, T. Coradin, C. Jolival, Baicalein-modified hydroxyapatite nanoparticles and coatings with antibacterial and antioxidant properties, Materials Science and Engineering: C, Vol. 118, 2021, pp. 111537.

- [3]. T.T. Li, L. Ling, M.C. Lin, H.K. Peng, H.T. Ren, C.W. Lou, J.H. Lin, Recent advances in multifunctional hydroxyapatite coating by electrochemical deposition, *Journal of Materials Science*, Vol. 55, 2020, pp. 6352–6374.
- [4]. M. Mousavi Sarbangholi, M. Shalvandi, G. Hosseini, M, P. Yardani Sefidi, Increasing The Corrosion Resistance of Magnesium Alloy Using Hydroxyapatite and Graphitic Carbon Nitride Composite Coatings Prepared by Micro-arc Oxidation Method, *Corrosion Science and Engineering Journal*, Vol. 52, 2024, pp. 55–70.
- [5]. A. Pawlik, M.A.U. Rehman, Q. Nawaz, F.E. Bastan, G.D. Sulka, A.R. Boccaccini, Fabrication and characterization of electrophoretically deposited chitosan-hydroxyapatite composite coatings on anodic titanium dioxide layers *Electrochimica Acta*, Vol. 307, 2019, pp. 465–473
- [6]. S.A.X. Stango, D. Karthick, S. Swaroop, U.K. Mudali, U. Vijayalakshmi, Development of hydroxyapatite coatings on laser textured 316 LSS and Ti-6Al-4V and its electrochemical behavior in SBF solution for orthopedic applications, *Ceramics International*, Vol. 44, 2018, pp. 3149–3160.
- [7]. D. Ke, A.A. Vu, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Compositionally graded doped hydroxyapatite coating on titanium using laser and plasma spray deposition for bone implants, *Acta Biomaterialia*, Vol. 84, 2019, pp. 414–423
- [8]. N. Eliaz, N. Metoki, Calcium phosphate bioceramics: a review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications, *Materials*, Vol. 10, 2017, pp. 334.
- [9]. D.H. He, P. Wang, P. Liu, X.K. Liu, F.C. Ma, J. Zhao, HA coating fabricated by electrochemical deposition on modified Ti6Al4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 277, 2015, pp. 203–209
- [10]. R. Chakraborty, P. Saha, A comparative study on surface morphology and electrochemical behaviour of hydroxyapatite-calcium hydrogen phosphate composite coating synthesized in-situ through electro chemical process under various deposition conditions, *Surfaces and Interfaces*, Vol. 12, 2018, pp. 160–167.
- [11]. L. Ling, T.T. Li, M.C. Lin, Q. Jiang, H.T. Ren, C.W. Lou, J.H. Lin, Effect of hydrogen peroxide concentration on the nanostructure of hydroxyapatite coatings via ultrasonic-assisted electrodeposition, *Materials Letters*, Vol. 261, 2020
- [12]. B.-O. Taranu, P. Ianasi, S.F. Rus, A.I. Bucur, Simultaneous Precipitation and Electrodeposition of Hydroxyapatite Coatings at Different Temperatures on Various Metal Substrates, *Coatings*, Vol. 12, 2022, pp. 288.
- [13]. M. Amirnejad, M. Rajabi, R. Jamaati, The effect of crystallographic texture as a distinct effective parameter on the biocorrosion performance of Ti6Al4V alloy in PBS solution, *Corrosion Science*, Vol. 179, 2021.
- [14]. A. Wypych, I. Bobowska, M. Tracz, A. Opasinska, S. Kadlubowski, A. Krzywaniak, J. Grobelny, P. Wojciechowski, Dielectric properties and characterisation of titanium dioxide obtained by different chemistry methods, *Journal of Nanomaterials*, 2014

- [15]. Y. Lei, B. Song, R.D. Van Der Weijden, M. Saakes, C.J.N. Buisman, Electrochemical Induced Calcium Phosphate Precipitation: Importance of Local pH, *Environmental Science & Technology*, Vol. 51, 2017, pp. 11156–11164.
- [16]. M. Jamesh, S. Kumar, T.S.N.S. Narayanan, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on magnesium for biomedical applications, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 9, 2012, pp. 495–502
- [17]. Q. Fu, W. Liu, Z.L. Li, Calculation of the surface energy of hcp-metals with the empirical electron theory, *Applied Surface Science*, Vol. 255, 2009, pp. 9348–9357
- [18]. K.D. Ralston, N. Birbilis, C.H.J.J. Davies, Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals, *Scripta Materialia*, Vol. 63, 2010, pp. 1201–1204
- [19]. M. Prekajski, M. Mirković, B. Todorović, A. Matković, M. Marinović-Cincović, J. Luković, B. Matović, Ouzo effect-New simple nanoemulsion method for synthesis of strontium hydroxyapatite nanospheres *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 36, 2016, pp. 1293–1298
- [20]. R.T. Candidato, P. Sokołowski, L. Pawłowski, G. Lecomte-Nana, C. Constantinescu, A. Denoirjean, Development of hydroxyapatite coatings by solution precursor plasma spray process and their microstructural characterization, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 318, 2017, pp. 39–49.
- [21]. A.A. El Hadad, E. Peón, F.R. García-Galván, V. Barranco, J. Parra, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, Biocompatibility and corrosion protection behaviour of hydroxyapatite sol-gel derived coatings on Ti6Al4V alloy, *Materials*, Vol. 10 (2017)
- [22]. E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, Densification Behavior and Mechanisms of Synthetic Hydroxyapatite, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, 2000, pp. 2377–2387.
- [23]. M. Uddin, C. Hall, V. Santos, Fabrication, characterisation and corrosion of HA coated AZ31B Mg implant material: Effect of electrodeposition current density, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 385, 2020
- [24]. B. Elsener, A. Rota, H. Böhm, Impedance Study on the Corrosion of PVD and CVD Titanium Nitride Coatings, *Materials Science Forum*, Vol. 44–45, 1991, pp. 29–38.
- [25]. H. Alizadeh, A. Noorbakhsh Nezhad, A. Mohammadi Zahrani, A Study on Corrosion Behavior of Cp-Ti in Simulated Body Fluid by Electrochemical Impedance Spectroscopy Technique, *Corrosion Science and Engineering Journal*, Vol. 53, 2024, pp. 7–18