

اثر دمای تف جوشی روی خواص کامپوزیت تیتانیوم - آلومینا - هیدروکسی آپاتیت ساخته شده به روش تف جوشی پلاسمای جرقه ای

مهیا محمدطاهری^۱، آرش یزدانی^۲، منصور بزرگ^{۳*}

^۱ دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

^۲ دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

^۳ دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

*نویسنده مسئول: m.bozorg@shahroodut.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۰۸

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۲۸

چکیده

در مقاله پیش رو، از روش تف جوشی پلاسمای جرقه ای^۱ برای تولید کامپوزیت سه تایی Ti-Al₂O₃-HA استفاده شد. بدین منظور پودرها تحت فشار ۴۰ MPa در دماهای ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ دقیقه تف جوشی شدند. مشخصات میکروساختاری با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. به منظور بررسی خواص نمونه ها آزمون های سنجش دانسیته، سختی، امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش دمای تف جوشی از ۱۲۰۰°C به ۱۳۰۰°C در ساخت کامپوزیت Ti-Al₂O₃-HA، با توجه به بهبود تف جوشی، دانسیته نمونه ها افزایش و تخلخل ظاهری کاهش می یابد. از طرفی با افزایش دما، سختی نمونه ها از ۵۲۸ HV به ۶۱۲ HV افزایش یافت. نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد با افزایش دمای تف جوشی مقاومت پلاریزاسیونی نمونه از ۲۲۲ Ωcm² به ۹۹۶ Ωcm² بهبود یافته است. علاوه بر این دانسیته جریان خوردگی بر اساس آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی از ۱۶/۳۵ μA/cm² به ۱/۴۷ μA/cm² تقلیل پیدا کرد. بهبود مقاومت به خوردگی به کاهش تخلخل و تشکیل فیلم پسیو مقاوم تر روی سطح نمونه با افزایش دمای تف جوشی نسبت داده شد.

کلمات کلیدی: تف جوشی پلاسمای جرقه ای، کامپوزیت تیتانیوم - آلومینا - هیدروکسی آپاتیت، امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون الکتروشیمیایی.

Effect of Sintering Temperature on the Properties of Titanium-Alumina-Hydroxyapatite Composite Prepared by Spark Plasma Sintering

M. Mohamadtahery¹, A. Yazdani², M. Bozorg^{3*}

¹ Faculty of Chemical & Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

² Faculty of Chemical & Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

³ Faculty of Chemical & Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

Corresponding Author: m.bozorg@shahroodut.ac.ir

Submission: 2021/03/18

Acceptance: 2021/05/29

Abstract

In the present study, spark plasma sintering (SPS) technique was used to fabricate Ti-Al₂O₃-HA composite. Powders were sintered at 40 MPa pressure for 5 min at 1200 and 1300°C. Microstructural characterisation was carried out using scanning electron microscopy (SEM). Density, hardness, electrochemical impedance and polarization test were performed to evaluate the properties of the samples. The results showed that by increasing the sintering temperature from 1200 to 1300 °C the density of the samples increases and the apparent porosity decreases. Also with increasing temperature the hardness of the samples increased from 528HV to 612HV. The result of electrochemical impedance test showed the polarization resistance of the sample enhanced from 222 Ωcm² to 996 Ωcm². Furthermore, according to polarization measurements, the corrosion current density was reduced from 16.35 μA/cm² to 1.47 μA/cm². The improvement in the corrosion resistance was attributed to the reduction of porosity and the formation of stronger passive film on the sample surface with increasing sintering temperature.

Keywords: Spark Plasma Sintering, Ti-Al₂O₃-HA Composite, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Electrochemical Polarization

۱- مقدمه

روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS)^۱ یکی از روش‌های متداول جهت ساخت ایمپلنت‌های دندان‌ی است. ایمپلنت ساخته شده با این روش خصوصیات مکانیکی بهتری در مقایسه با سایر روش‌های متالورژی پودر از خود نشان می‌دهد [۱]. تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای، یک روش پخت است که از جریان و فشار مستقیم پالس استفاده می‌کند، این روش به دلیل توانایی در کنترل ریز ساختار ماده تف جوشی شده و انعطاف پذیری استثنایی از نظر میزان حرارت دهی و مدل گرمایش، مورد توجه قرار گرفته است [۲]. از دستگاه SPS می‌توان به عنوان کوره برای گرم کردن با سرعت بالا مواد استفاده کرد که نمونه هایی با حداقل تخلخل و بالاترین دانسیته تولید کند [۳-۵]. در سال‌های اخیر تحقیقات گوناگونی بر روی ساخت ایمپلنت‌ها به کمک روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای انجام شده است [۶-۱۱]. موندال و همکارانش به مطالعه کامپوزیت تیتانیوم-کلسیم فسفات به دو روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای و روش تف جوشی تحت خلأ پرداخته اند. نتایج بیانگر این بود که روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای روش مناسبتری بوده و نمونه ساخته شده به این روش زیست سازگاری بالاتری دارد [۱۲]. نتایج تست های گارسیا و همکارانش بیانگر این است که کامپوزیت زیرکونیا-تیتانیوم به روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای بیشترین میزان تراکم نسبت به نمونه تولید شده با سایر روش‌ها را دارد [۱۳]. امیدی و همکارانش به بررسی سنجش میکروسختی کامپوزیت لایه‌ای تیتانیوم-هیدروکسی آپاتیت ساخته شده به روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای پرداختند، مشاهده شد نمونه‌های آسیاب شده با آسیاب گلوله‌ای دارای میکروسختی بالاتر و مقاومت فشاری کمتری در مقایسه با نمونه‌های مخلوط سازی معمولی هستند [۱۴]. نتایج مطالعات بهرامی نسب و همکارانش بر روی رفتار الکتروشیمیایی بیوکامپوزیت تیتانیوم-آلومینا پس از ۱ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول رینگر نشان داد مقاومت به خوردگی

برای کامپوزیت با ۲۵٪ وزنی آلومینا با افزایش زمان غوطه‌وری، افزایش یافته است [۱۵]. گونزالز و همکارانش به بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت تیتانیوم-آلومینا به روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای پرداختند. نتایج تحقیقات نشان داد که در کامپوزیت‌ها با ۲۵ درصد Ti، چقرمگی کامپوزیت از ۴ تا ۸ مگا پاسکال تغییر کرده و دو برابر شده است [۱۶]. میر و همکارانش با مطالعه خواص مکانیکی کامپوزیت تیتانیوم-آلومینا یافتند مقادیر سختی و مدول یانگ کامپوزیت با افزودن آلومینا افزایش یافت، درحالی که استحکام شکست کامپوزیت در درصدهای بالای آلومینا کاهش یافت [۱۷]. کیو و همکارانش به بررسی خواص مکانیکی و بیولوژیکی کامپوزیت تیتانیا-هیدروکسی آپاتیت پرداختند و گزارش کردند که افزودن تیتانیا سبب بهبود سختی و مدول یانگ شده و وجود هیدروکسی آپاتیت زیست فعالی و پیوند به استخوان را بهبود داده است که ترکیب این دو باهم کامپوزیتی با خواص مناسب برای جایگزینی دندان ارائه می‌دهد [۱۸]. بررسی خواص مکانیکی و بیولوژیکی کامپوزیت لایه‌ای تیتانیوم-هیدروکسی آپاتیت با سه روش گرمایش القایی با فرکانس بالا، کوره برقی و تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای توسط واتاری و همکارانش انجام شد. طبق نتایج بدست آمده زمانی که میزان هیدروکسی آپاتیت در لایه نزدیک استخوان بیشتر باشد رشد استخوان نیز بهتر خواهد بود و نیز روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای به علت ایجاد کاشتنی با استحکام بالاتر، روش مناسب‌تری نسبت به دو روش دیگر است [۷]. نتایج تحقیقات انواتی و همکارانش بر روی خواص الکتروشیمیایی و بیولوژیکی کامپوزیت تیتانیوم-هیدروکسی آپاتیت ساخته شده به روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای بیانگر این بود که کامپوزیت تیتانیوم با ۱۰٪ وزنی هیدروکسی آپاتیت مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به تیتانیوم خالص دارد ولی با افزودن مقدار بیشتر (۲۰ تا ۳۰ درصد وزنی) مقاومت به خوردگی کاهش یافته و خصوصیات زیست فعالی افزایش می‌یابد [۱۹]. یوآن و همکارانش گزارش

^۱Spark Plasma Sintering

کردند که در کامپوزیت‌های $Ti - 35Nb - 7Zr - xHA$ ساخته شده به روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای، با افزایش میزان HA، چگالی جریان خوردگی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد [۶]. راستگو و همکارانش با مطالعه کامپوزیت‌های تیتانیوم-هیدروکسی آپاتیت دریافتند با افزایش دما سختی نمونه‌ها افزایش می‌یابد [۲۰]. بووند و همکارانش بر روی کامپوزیت تیتانیوم-هیدروکسی آپاتیت مطالعه نموده و دریافتند افزودن هیدروکسی آپاتیت منجر به کاهش چگالی شده است [۲۱].

در این تحقیق بر اساس مطالعات پیشین با توجه به اثر مثبت آلومینا روی سختی، مقاومت به سایش و چقرمگی شکست و از طرفی اثر هیدروکسی آپاتیت روی خواص زیست سازگاری تیتانیوم، کامپوزیت سه تایی $Ti-Al_2O_3-HA$ تهیه شد و در فشار و زمان ثابت تف جوشی، اثر افزایش دما از ۱۲۰۰ به ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد روی خواص نمونه بررسی شد. بدین منظور از میکروسکوپ الکترونی روبشی، آزمون تخلخل، دانسیته سنجی و آزمون‌های الکتروشیمیایی استفاده شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه نمونه

برای ساخت نمونه‌ها پودرهای تیتانیوم و آلومینا با دانه‌بندی میکرو و پودر هیدروکسی آپاتیت برند مرک با دانه‌بندی نانو مورد استفاده قرار گرفت. جهت ساخت نمونه و مخلوط کردن پودرها از روش ارائه شده در سایر مقالات استفاده شد [۴، ۱۲، ۲۲، ۲۳]. پس از توزین مقدار مشخصی از پودرهای اولیه با نسبت ۶۰ درصد وزنی تیتانیوم، ۳۰ درصد آلومینا و ۱۰ درصد وزنی نانو هیدروکسی آپاتیت، مقدار کافی اتانول به گونه‌ای که کاملاً پودر را در برگیرد، اضافه شد. به منظور مخلوط سازی اولیه پودرها، ۵ دقیقه بشر روی همزن مغناطیسی قرار گرفته و سپس مخلوط ایجاد شده توسط همزن اولتراسونیک به مدت ۵ دقیقه هم زده تا از آگلومره شدن پودرها (مخصوصاً پودر هیدروکسی آپاتیت در ابعاد نانو)

جلوگیری شود. سپس مخلوط ایجاد شده جهت کامل شدن فرایند مخلوط سازی روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. جهت خشک کردن کامل، مخلوط به مدت ده دقیقه درون آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. از هاون جهت پودر کردن مخلوط استفاده شد [۲۴]. ساخت نمونه‌ها با دستگاه خلأ پوشان تولید ایران در مرکز صنعتی سازی نانو فناوری انجام شد. در این تحقیق قالب گرافیتی با قطر ۲/۵ سانتی متر و ارتفاع ۸ میلی متر مورد استفاده قرار گرفت. تف جوشی نمونه‌ها در مدت زمان ۵ دقیقه و تحت فشار ۴۰ MPa صورت گرفت. دو نمونه در دمای ۱۲۰۰°C و ۱۳۰۰°C تهیه گردید. در ادامه گرافیت روی سطح نمونه‌ها با سمباده‌های ۱۰۰ تا ۱۵۰۰ جهت دستیابی به سطح صاف و صیقلی زدوده شد. جهت بررسی پراکندگی و توزیع پودرها در نمونه، سطح آن‌ها با دستگاه Zeiss کشور آلمان مدل Sigma 300-HV در دانشگاه صنعتی شاهرود بررسی شد.

۲-۲- محاسبه دانسیته و تخلخل

به منظور سنجش دانسیته نمونه‌های ساخته شده و مقایسه دانسیته اندازه گیری شده با دانسیته تئوری، چگالی نمونه‌ها به روش ارشمیدس با دستگاه Precisa Gravimetrics AG ساخت کشور سوئیس در دانشگاه صنعتی شاهرود سنجیده شد. بدین منظور وزن خشک نمونه‌ها، وزن در حالت غوطه‌وری و وزن اشباع سنجیده و دانسیته اندازه گیری شد. با کمک داده‌های حاصل از تست سنجش دانسیته، مقدار دانسیته ظاهری و درصد تخلخل نیز محاسبه گردید. مقدار دانسیته تئوری نیز با کمک قانون مخلوط‌ها محاسبه شد. محاسبه درصد تخلخل ظاهری برای نمونه‌های بالک با توجه به تأثیر آن بر روی خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. جهت محاسبه درصد تخلخل ظاهری نمونه‌ها از رابطه (۱) استفاده شد [۲۵]:

$$(1) \quad 100 \times \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_1} = \text{درصد تخلخل ظاهری}$$

که در این رابطه m_1 وزن خشک، m_2 وزن غوطه‌وری و m_3 وزن اشباع است که با روش ارشمیدس اندازه گیری شده است.

جدول ۱- ترکیب محلول رینگر

ماده در ۱۰۰ میلی لیتر	سدیم کلراید (g)	پتاسیم کلراید (g)	کلسیم کلراید (g)
مقدار	۰/۸۶	۰/۰۳	۰/۰۳۳

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریزساختار پودرهای اولیه و نمونه‌ها

در شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرهای اولیه قابل مشاهده است. همانطور که در این تصاویر مشاهده می شود پودرهای اولیه تیتانیوم و آلومینا در دانه بندی میکرو و پودر هیدروکسی آپاتیت در دانه بندی نانو می باشد. در شکل ۲ و شکل ۳ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه های تف جوشی شده در دمای ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد ارائه شده است. همانطور که در این شکل ها مشاهده می شود نمونه ها به خوبی تف جوشی شده اند و اتصال خوبی بین ذرات برقرار شده است ولی سطح نمونه ۱۲۰۰ دارای تخلخل بوده و حفراتی روی سطح قابل مشاهده است. با افزایش ۱۰۰ درجه ای دما، تف جوشی برای نمونه ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد بهتر صورت گرفته و همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود تخلخل ظاهری کاهش یافته است. توزیع عنصری کلسیم، فسفات، تیتانیوم، آلومینیوم و اکسیژن و پراکندگی هر یک از عناصر نیز در شکل ها قابل مشاهده است. مشاهده می شود عناصر تشکیل دهنده به صورت یکنواخت در نمونه پراکنده شده اند.

۳-۲- آزمون میکروسختی

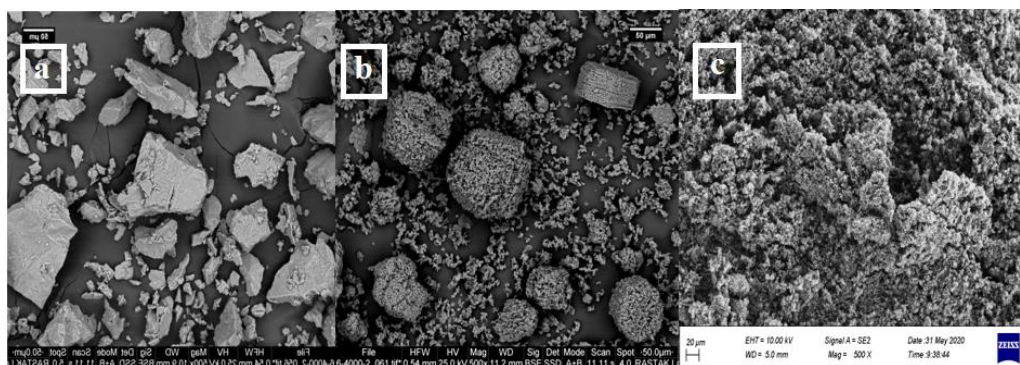
تست سختی توسط دستگاه میکروسختی سنج ویکرز برند Bareiss کشور آلمان در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد. اندازه گیری میکرو سختی ویکرز (Hv) با استفاده از بار ۱۰۰۰ با کمک فرورونده ویکرز انجام شد. سختی تئوری نمونه های کامپوزیتی با توجه به سختی مواد اولیه و درصد وزنی آن ها بر اساس رابطه (۲) محاسبه شد [۲۶]:

$$H_t = (V_{Ti} \times H_{Ti}) + (V_{Al_2O_3} \times H_{Al_2O_3}) + (V_{HA} \times H_{HA}) \quad (2)$$

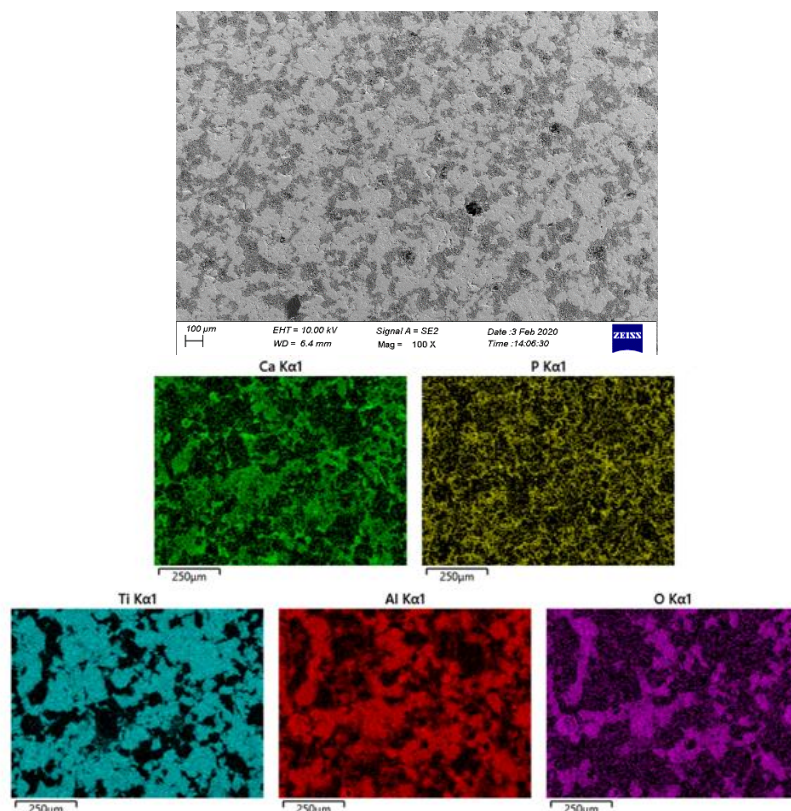
که در این رابطه H_t سختی تئوری کامپوزیت، V کسر حجمی مواد اولیه و H سختی مواد اولیه می باشد.

۳-۴- آزمون خوردگی

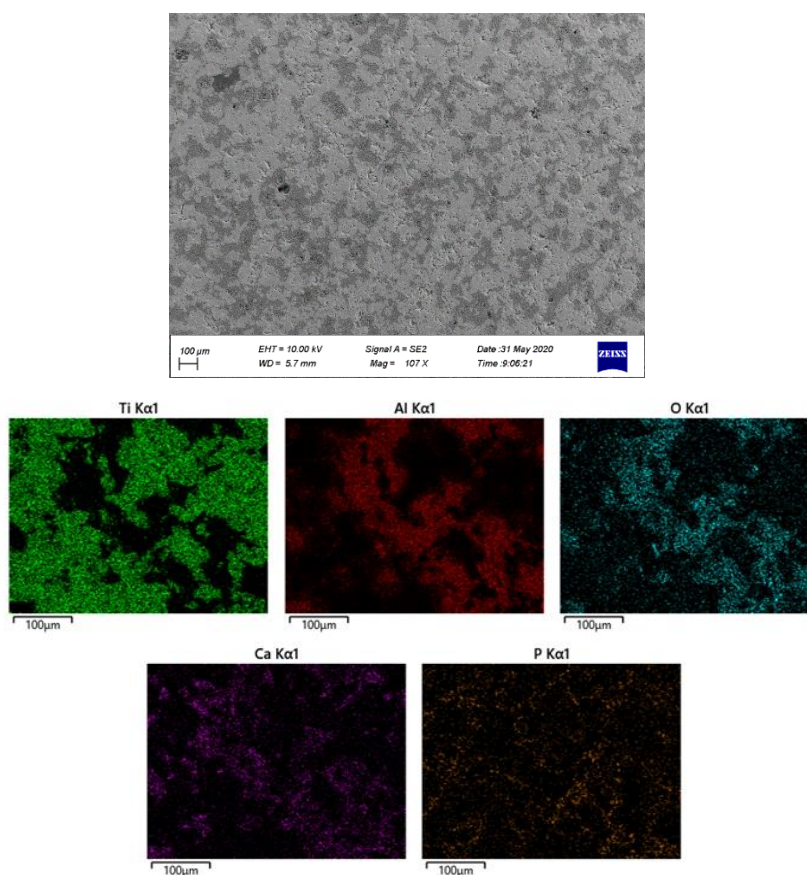
جهت انجام آزمون های الکتروشیمیایی از دستگاه ivium مدل ورتکس همراه با سل سه الکترودی شامل الکترود مرجع کالومل، الکترود کمکی پلاتین و نمونه ها به عنوان الکترود کار استفاده شد. برای آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بازه فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز با دامنه پتانسیل ۱۰ میلی ولت انتخاب شد. در آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نیز سطح نمونه در بازه پتانسیل ۲۵۰ تا ۲۰۰۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدارباز با سرعت اسکن ۱ میلی ولت بر ثانیه روبش شد. به منظور پایداری پتانسیل قبل از آغاز آزمون ها نمونه ها به مدت سی دقیقه در محلول به صورت غوطه ور قرار گرفت. برای انجام آزمون های خوردگی از محلول رینگر استفاده شد که ترکیب آن در جدول ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی پودرهای اولیه به ترتیب (a) پودر تیتانیوم (b) پودر آلومینا (c) پودر نانو هیدروکسی آپاتیت در بزرگنمایی ۵۰۰.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه عنصری نمونه تف جوشی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه عنصری نمونه تف جوشی شده در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد.

۲-۳- دانسیته و تخلخل

یکی از پارامترهای مهم در بررسی خواص مواد بالک مانند ایمپلنت های دندان، دانسیته است. جدول ۲ نتایج حاصل از اندازه گیری دانسیته ها به روش ارشمیدس را نشان می دهد. نتایج نشان داد که با افزایش دما از 1200°C به 1300°C دانسیته نمونه ها از $3/88 \text{ gr/cm}^3$ به $4/11 \text{ gr/cm}^3$ افزایش یافته است. از طرفی مقدار دانسیته تئوری نیز با کمک قانون مخلوط ها $4/19 \text{ gr/cm}^3$ محاسبه شد. مقایسه این عدد با دانسیته اندازه گیری شده مطابق جدول ۲ بیانگر این است که با افزایش دمای تف جوشی دانسیته بهبود یافته و مقدار آن به دانسیته تئوری نزدیک تر شده است. این بهبود می تواند به کاهش تخلخل نمونه ها و اثر افزایش دمای تف جوشی نسبت داده شود. میر و همکارانش با بررسی اثر افزایش دما بر دانسیته کامپوزیت $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$ دریافتند با افزایش دما دانسیته

نمونه ها بهبود یافته و دانسیته نسبی به 95% رسیده است [۱۷]. جدول ۳ نتایج حاصل از محاسبه درصد تخلخل ظاهری را نشان می دهد. همان طور که در جدول ۳ مشاهده می شود درصد تخلخل در نمونه 1200°C درجه سانتی گراد، $3/646$ بوده که این مقدار برای نمونه 1300°C به میزان $1/441$ کاهش یافته است. این امر بیانگر اینست که با افزایش دمای تف جوشی درصد تخلخل کاهش یافته و نمونه بهتر تف جوشی شده است. این موضوع به اتصال بهتر پودرها و کمتر شدن تخلخل در دمای بالاتر مربوط می شود. کاهش درصد تخلخل نمونه Ti5Mn-Ti با افزایش دمای تف جوشی از 750°C به 1100°C از 55% به میزان 20% گزارش شده است که به اتصال بهتر دانه ها در نتیجه انجام بهتر تف جوشی و کاهش درصد تخلخل نمونه ها نسبت داده شده است [۲۵].

جدول ۲- دانسیته نمونه ها

دمای تف جوشی نمونه ($^{\circ}\text{C}$)	دانسیته تئوری (g/cm^3)	دانسیته اندازه گیری شده (g/cm^3)
۱۲۰۰	۴/۱۹	۳/۸۸
۱۳۰۰	۴/۱۹	۴/۱۱

جدول ۳- درصد تخلخل ظاهری برای نمونه ها

دمای تف جوشی نمونه	1200°C	1300°C
وزن اشباع (g)	۱۵/۴۶	۱۳/۸۷
وزن خشک (g)	۱۵/۳۲	۱۳/۸۲
وزن غوطه وری (g)	۱۱/۴۸	۱۰/۴۶
درصد تخلخل ظاهری	۳/۶۴	۱/۴۴

۳-۳- سختی تئوری و عملی

با توجه به روابط ذکر شده در قسمت ۲-۳، سختی تئوری HV ۶۳۲/۹۴ بدست آمد. شکل ۴ مقایسه‌ای از سختی تئوری و عملی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود سختی نمونه ۱۲۰۰ کمتر از سختی نمونه ۱۳۰۰ است و با افزایش دما سختی نمونه‌ها نیز از مقدار HV ۵۲۸ به HV ۶۱۲ افزایش یافته است. علت این امر، بهبود تف جوشی نمونه و اتصال بهتر ذرات پودر با افزایش دما است. افزایش دما سبب بهبود دانسیته و کاهش تخلخل و در نهایت بهبود سختی نمونه‌ها شده است. نتایج مطالعات ژانگ و همکارانش بهبود سختی کامپوزیت دوتایی Ti-TiB را با افزایش دمای تف جوشی نشان داد [۲۷]. سلمان و همکارانش به بررسی سختی کامپوزیت تیتانیوم-هیدروکسی آپاتیت پرداختند و نتایج نشان داد با افزایش دمای تف جوشی خواص مکانیکی به خصوص سختی نمونه‌ها بهبود یافته است و از HV ۱۵۰ به HV ۲۵۰ رسیده است [۲۸]. همچنین نتایج مطالعات صباحی و همکارانش بر روی خواص مکانیکی و میکروساختار کامپوزیت Ti-Mo-B₄C ساخته شده به روش SPS نشان داد سختی با افزایش دمایی در حدود ۳۰۰ درجه سانتی گراد تا دو برابر افزایش داشته است [۲۹].

۳-۴- نتایج آزمون الکتروشیمیایی

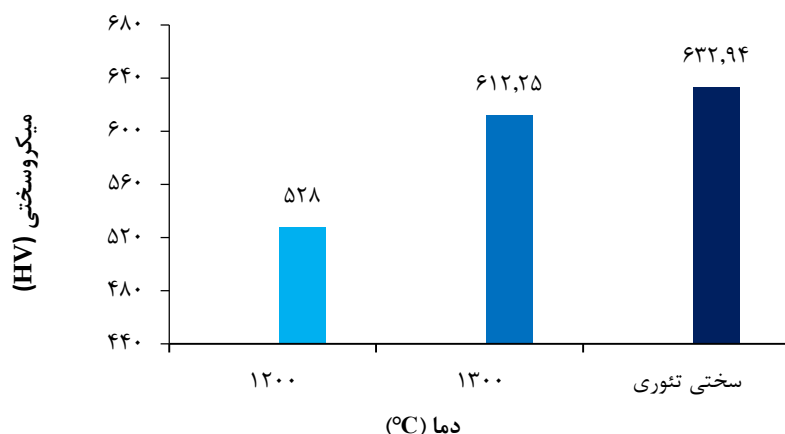
به منظور بررسی رفتار فصل مشترک نمونه‌ها با محلول اغلب از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی استفاده می‌شود. در این

تحقیق نیز آزمون امپدانس الکتروشیمیایی روی نمونه‌های مختلف در دمای محیط در محلول رینگر انجام گرفت. شکل ۵ منحنی‌های نایکوئیست حاصل از این آزمون را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل پیداست منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی از نیم‌دایره کامل فشرده تشکیل شده‌اند که بیانگر رفتار خازنی سطح نمونه‌هاست [۳۰]. منحنی‌های مشابهی توسط سایر نویسندگان روی نمونه‌های تیتانیومی به دست آمده است [۳۱].

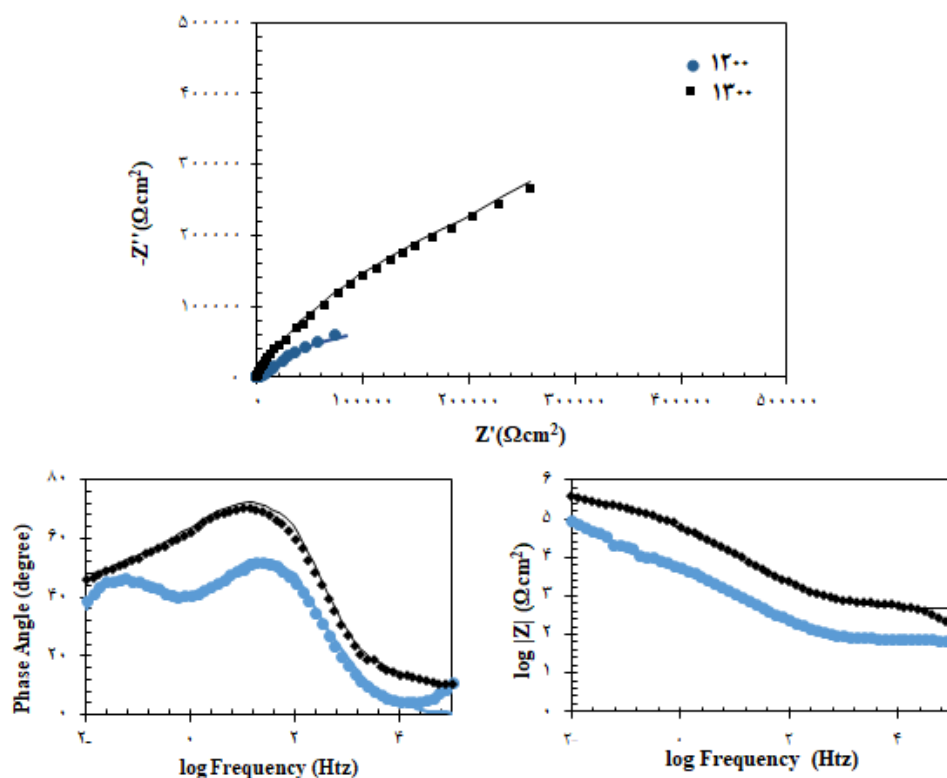
قطر بزرگ‌تر منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی بیانگر تشکیل فیلم پسیو و محافظ ضخیم‌تر و نفوذ ناپذیرتر است [۳۲]. بر اساس شکل ۵ قطر نیم‌دایره با افزایش دمای تف جوشی از ۱۲۰۰ به ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد افزایش یافته است. این موضوع می‌تواند بیانگر تشکیل فیلم قوی‌تر و مقاومت به خوردگی بالاتر نمونه‌های کامپوزیت باشد.

نتایج حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی با مدار معادلی که توسط سایر محققین گزارش شده بود شبیه‌سازی شدند [۳۳، ۳۴].

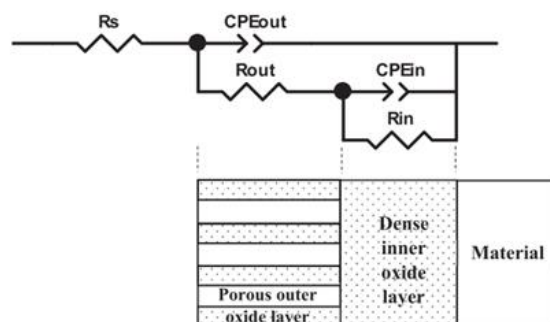
در این مدار R_s بیانگر مقاومت محلول، R_{in} مقاومت لایه داخلی فشرده و متراکم و R_{out} نشان‌دهنده مقاومت لایه متخلخل خارجی است. C_{PE} بیانگر عنصر فاز ثابت است که به علت ایده آل نبودن رفتار سیستم جایگزین C_{dl} یا همان خازن لایه دوگانه شده است. در این مورد نیز اندیس in و out مربوط به لایه داخلی و خارجی است. نتایج حاصل از این شبیه‌سازی در جدول ۳ ارائه شده است.



شکل ۴- نمودار مقایسه سختی تئوری و عملی.



شکل ۵- منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی نمونه‌ها در محلول رینگر.



شکل ۶- مدار معادل استفاده شده جهت شبیه‌سازی نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی.

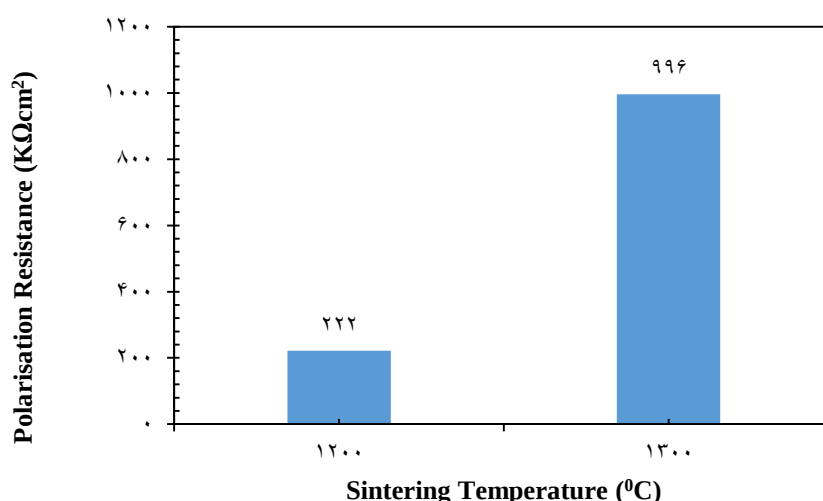
جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

Sintering Temperature (°C)	R_{out} ($K\Omega \text{cm}^2$)	CPE_{out} ($\mu \text{S s}^n \text{cm}^{-2}$)	n	R_{in} ($M\Omega \text{cm}^2$)	CPE_{in} ($\mu \text{S s}^n \text{cm}^{-2}$)	n
۱۲۰۰	۱۲	۳۵/۷۱	۰/۷۶	۰/۲۱	۶۰/۷	۰/۸۱
۱۳۰۰	۷۶	۸/۵۵	۰/۸۲	۰/۹۲	۱۳/۲	۰/۸۴

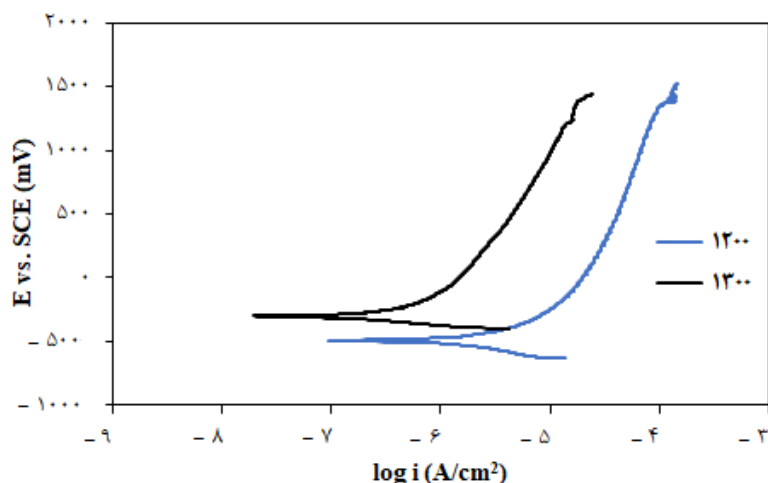
نتایج ارائه داده شده در جدول ۳ نشان می‌دهد که مقاومت لایه فشرده داخلی به مراتب بیشتر از مقاومت لایه متخلخل خارجی است که بیانگر اثر بیشتر لایه داخلی روی مقاومت به خوردگی نمونه‌هاست. مقاومت بالاتر لایه اکسیدی داخلی برای نمونه تیتانیوم پیش از این نیز گزارش شده است [۳۴]. این مقاومت در فرکانس‌های پایین بیانگر تشکیل فیلم اکسیدی قوی روی سطح است.

شکل ۷ نمودار تغییرات مقاومت پلاریزاسیون ($R_{out} + R_{in}$) برای دو نمونه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نیز پیداست با افزایش دمای تف جوشی از ۱۲۰۰ به ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد مقاومت پلاریزاسیونی نمونه از $222 \Omega\text{cm}^2$ به $996 \Omega\text{cm}^2$ افزایش یافته است. با توجه به نتایج بدست آمده از مقادیر دانسیته و تخلخل نمونه‌ها، بهبود مقاومت پلاریزاسیونی کامپوزیت سه تایی $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3\text{-HA}$ با افزایش دما را می‌توان به کاهش تخلخل و سطح در تماس نمونه با محلول و از طرفی دیگر تشکیل فیلم پسیو متراکم‌تر و مقاوم‌تر روی سطح نمونه نسبت داد. به منظور بررسی بیشتر رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی، بعد از آزمون امپدانس

الکتروشیمیایی در محلول رینگر انجام گرفت. از نرم افزار ivium برای تحلیل منحنی‌ها استفاده شد. شکل ۸ منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به کامپوزیت‌های تهیه شده در دو دمای مختلف در نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل پیداست در شاخه آندی در ابتدا دانسیته جریان با افزایش ولتاژ اعمال شده، افزایش یافته و سپس به یک دانسیته جریان تقریباً ثابت رسیده است که بیانگر رفتار پسیواسیون نمونه‌هاست. بر اساس این شکل با افزایش دمای فرآیند تف جوشی منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی به سمت چپ انتقال پیدا کرده است. جهت بررسی دقیق‌تر، این منحنی‌ها با نرم‌افزار مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج حاصل از آن در جدول ۴ ارائه شده است. بر اساس این جدول دانسیته جریان خوردگی با افزایش ۱۰۰ درجه‌ای دمای تف جوشی از $3/16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $0/63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ کاهش پیدا کرده است. از طرفی دانسیته جریان پسیو نیز برای نمونه تولید شده در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد به کم‌تر از ۰/۱ برابر نسبت به نمونه تولید شده در دمای تف جوشی ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد رسیده است.



شکل ۷- نمودار تغییرات مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها در محلول رینگر.



شکل ۸- منحنی های پلاریزاسیون نمونه ها در محلول رینگر.

جدول ۴- نتایج حاصل از آنالیز منحنی های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

Sintering Temperature (°C)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} vs. SCE (mV)	i_{passive} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
۱۲۰۰	۳/۱۶	-۵۰۱	۱۶/۳۵
۱۳۰۰	۰/۶۳	-۳۰۶	۱/۴۷

نتیجه گیری

- در این مقاله اثر افزایش دمای تف جوشی بر رفتار الکتروشیمیایی کامپوزیت سه تایی تیتانیوم - آلومینا - هیدروکسی آپاتیت ساخته شده به روش تف جوشی پلاسمای جرقه ای برای کاربرد در محیط بدن مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر بدست آمد:
- با بررسی نتایج حاصل از سنجش دانسیته نمونه ها و درصد تخلخل مشاهده شد افزایش ۱۰۰ درجه ای دما سبب افزایش دانسیته و کاهش درصد تخلخل شده است. همانطور که گفته شد با افزایش دما از ۱۲۰۰°C به ۱۳۰۰°C دانسیته نمونه ها از ۳/۸۸ gr/cm³ به ۴/۱۰۹ gr/cm³ افزایش و درصد تخلخل از ۳/۶۴ به ۱/۴۴ کاهش یافته است.
 - سختی برای نمونه ۱۳۰۰، ۶۱۲/۲۵ HV و برای نمونه ۱۲۰۰، ۵۲۸ HV بدست آمد که نشان دهنده اثر مطلوب افزایش دما بر سختی کامپوزیت می باشد.
 - نتایج تست خوردگی نشان داد مقاومت پلاریزاسیونی نمونه تف جوشی شده در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد، بیش از ۴ برابر نمونه تف جوشی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد بوده و از ۲۲۲ Ωcm^2 به ۹۹۶ Ωcm^2 افزایش یافته است که نشان دهنده تاثیر مثبت افزایش دما بر مقاومت پلاریزاسیونی نمونه ها است.
 - دانسیته جریان خوردگی نمونه تولید شده در دمای ۱۳۰۰°C کاهش چشمگیری نسبت به نمونه ۱۲۰۰°C داشته و مقدار آن از ۳/۱۶ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ در نمونه ۱۲۰۰ به ۰/۶۳ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ برای نمونه ۱۳۰۰ رسیده است که تاثیر مطلوب افزایش دما را نشان داد.

مراجع

- [۱] A. Arifin, A.B. Sulong, N. Muhamad, J. Syarif, M.I. Ramli, Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review, *Mater. Des.* 55 (2014) 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.045>.
- [۲] S. Shaddel, A. Sabahi Namini, Y. Pazhouhanfar, S.A. Delbari, M. Fattahi, M. Shahedi Asl, A microstructural approach to the chemical reactions during the spark plasma sintering of novel TiC–BN ceramics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 15982–15990. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.148>.
- [۳] T.P. Nguyen, Y. Pazhouhanfar, S.A. Delbari, Q. Van Le, S. Shaddel, M. Pazhouhanfar, A. Sabahi Namini, M. Shokouhimehr, M. Shahedi Asl, Characterization of spark plasma sintered TiC ceramics reinforced with graphene nano-platelets, *Ceram. Int.* 46 (2020) 18742–18749. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.189>.
- [۴] D. V. Dudina, B.B. Bokhonov, E.A. Olevsky, Fabrication of porous materials by spark plasma sintering: A review, *Materials (Basel)*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12030541>.
- [۵] I, C. Yu, R. Chen, J.J. Li, J.J. Li, M. Drahansky, M.. Paridah, A. Moradbak, A.. Mohamed, H. abdulwahab taiwo Owolabi, FolaLi, M. Asniza, S.H.. Abdul Khalid, T. Sharma, N. Dohare, M. Kumari, U.K. Singh, A.B. Khan, M.S. Borse, R. Patel, A. Paez, A. Howe, D. Goldschmidt, C. Corporation, J. Coates, F. Reading, We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %, *Intech. i* (2012) 13. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.014>.
- [۶] Z. yuan HE, L. ZHANG, W. rui SHAN, Y. qin ZHANG, R. ZHOU, Y. hua JIANG, J. TAN, Mechanical and corrosion properties of Ti-35Nb-7Zr-xHA composites fabricated by spark plasma sintering, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 27 (2017) 848–856. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60097-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60097-9).
- [۷] F. Watari, A. Yokoyama, M. Omori, T. Hirai, H. Kondo, M. Uo, T. Kawasaki, Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application, *Compos. Sci. Technol.* 64 (2004) 893–908. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2003.09.005>.
- [۸] A. Warreth, N. Ibeyou, R.B. O'Leary, M. Cremonese, M. Abdulrahim, Dental implants: An overview, *Dent. Update.* 44 (2017) 596–620. <https://doi.org/10.12968/denu.2017.44.7.596>.
- [۹] G. Zonfrillo, F. Pratesi, Mechanical strength of dental implants, *J. Appl. Biomater. Biomech.* 6 (2008) 110–118. <https://doi.org/10.1177/228080000800600207>.
- [۱۰] F. Li, X. Jiang, Z. Shao, D. Zhu, Z. Luo, Microstructure and Mechanical Properties of Nano-Carbon Reinforced Titanium Matrix / Hydroxyapatite Biocomposites Prepared by Spark Plasma Sintering, (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8090729>.
- [۱۱] N. Xiong, M. Wang, H. Zhang, H. Xie, Journal of Adhesion Science and Sintering behavior and effect of silver nanoparticles on the resistivity of electrically conductive adhesives composed of silver flakes, (2014) 37–41. <https://doi.org/10.1080/01694243.2014.967829>.
- [۱۲] D. Mondal, S.K. Sarkar, I.H. Oh, B.T. Lee, Comparative study of microstructures and material properties in the vacuum and spark plasma sintered Ti-calcium phosphate composites, *Mater. Trans.* 52 (2011) 1436–1442. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011017>.
- [۱۳] E. Fernandez-Garcia, C.F. Gutierrez-Gonzalez, A. Fernandez, R. Torrecillas, S. Lopez-Esteban, Processing and Spark Plasma Sintering of zirconia/titanium cermets, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6931–6936. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.029>.

- [۱۴] N. Omidi, A.H. Jabbari, M. Sedighi, Mechanical and microstructural properties of titanium/hydroxyapatite functionally graded material fabricated by spark plasma sintering, *Powder Metall.* 61 (2018) 417–427. <https://doi.org/10.1080/00325899.2018.1535391>.
- [۱۵] M. Bahraminasab, M. Bozorg, S. Ghaffari, F. Kavakebian, Electrochemical corrosion of Ti-Al₂O₃ biocomposites in Ringer's solution, *J. Alloys Compd.* 777 (2019) 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.313>.
- [۱۶] C.F. Gutierrez-Gonzalez, E. Fernandez-Garcia, A. Fernandez, R. Torrecillas, S. Lopez-Esteban, Processing, spark plasma sintering, and mechanical behavior of alumina/titanium composites, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 3823–3830. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8095-5>.
- [۱۷] S. Meir, S. Kalabukhov, N. Frage, S. Hayun, Mechanical properties of Al₂O₃/Ti composites fabricated by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 41 (2015) 4637–4643. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.008>.
- [۱۸] W. Que, K.A. Khor, J.L. Xu, L.G. Yu, Hydroxyapatite/titania nanocomposites derived by combining high-energy ball milling with spark plasma sintering processes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 3083–3090. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.016>.
- [۱۹] Anawati, H. Tanigawa, H. Asoh, T. Ohno, M. Kubota, S. Ono, Electrochemical corrosion and bioactivity of titanium-hydroxyapatite composites prepared by spark plasma sintering, *Corros. Sci.* 70 (2013) 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.032>.
- [۲۰] M.J. Rastgoo, M. Razavi, E. Salahi, I. Mobasherpour, Sprak plasma sintering behavior of hydroxyapatite-titanium nano-composite, *J. Aust. Ceram. Soc.* 53 (2017) 449–455. <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0054-6>.
- [۲۱] D. Bovand, M.R. Allazadeh, S. Rasouli, E. Khodadad, E. Borhani, Studying the effect of hydroxyapatite particles in osteoconductivity of Ti-HA bioceramic, *J. Aust. Ceram. Soc.* 55 (2019) 395–403. <https://doi.org/10.1007/s41779-018-0247-7>.
- [۲۲] A. Dudek, M. Klimas, Composites based on titanium alloy Ti-6Al-4V with an addition of inert ceramics and bioactive ceramics for medical applications fabricated by spark plasma sintering (SPS method), *Materwiss. Werksttech.* 46 (2015) 237–247. <https://doi.org/10.1002/mawe.201500334>.
- [۲۳] T. Fujii, K. Tohgo, M. Iwao, Y. Shimamura, Fabrication of alumina-titanium composites by spark plasma sintering and their mechanical properties, *J. Alloys Compd.* 744 (2018) 759–768. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.142>.
- [۲۴] D. Wei, R. Dave, R. Pfeffer, Mixing and characterization of nanosized powders: An assessment of different techniques, *J. Nanoparticle Res.* 4 (2002) 21–41. <https://doi.org/10.1023/A:1020184524538>.
- [۲۵] A. Ibrahim, F. Zhang, E. Otterstein, E. Burkel, Processing of porous Ti and Ti5Mn foams by spark plasma sintering, *Mater. Des.* 32 (2011) 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.06.019>.
- [۲۶] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, *Materials Science and Engineering: An introduction*, Dep. Metall. Eng. 6 (2009) 1–942.
- [۲۷] Z. Huang, X. Zhang, Z. Wang, Transverse crush of thin-walled rectangular section tubes, *Int. J. Mech. Sci.* 134 (2017) 144–157. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2017.10.007>.
- [۲۸] S. Salman, O. Gunduz, S. Yilmaz, M.L. Öveçoğlu, R.L. Snyder, S. Agathopoulos, F.N. Oktar, Sintering effect on mechanical properties of composites of natural hydroxyapatites and titanium, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2965–2971. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.04.004>.
- [۲۹] A. Sabahi Namini, M. Azadbeh, M. Shahedi Asl, Effect of TiB₂ content on the characteristics of spark

- plasma sintered Ti-TiBw composites, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 1564–1572. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.03.028>.
- [۳۰] M. Bahraminasab, M. Bozorg, S. Ghaffari, F. Kavakebian, Corrosion of Al₂O₃-Ti composites under inflammatory condition in simulated physiological solution, *Mater. Sci. Eng. C.* 102 (2019) 200–211. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.047>.
- [۳۱] A. Fattah-alhosseini, A.R. Ansari, Y. Mazaheri, M.K. Keshavarz, Effect of immersion time on the passive and electrochemical response of annealed and nano-grained commercial pure titanium in Ringer's physiological solution at 37 °C, *Mater. Sci. Eng. C.* 71 (2017) 771–779. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.057>.
- [۳۲] S. Tamilselvi, N. Rajendran, Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of Ti-5Al-2Nb-1Ta alloy for biomedical applications, *Trends Biomater. Artif. Organs.* 20 (2006) 49–52.
- [۳۳] M. Amirjan, M. Bozorg, Properties and corrosion behavior of Al based nanocomposite foams produced by the sintering-dissolution process, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 25 (2018) 94–101. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1551-5>.
- [۳۴] B. Sivakumar, L.C. Pathak, R. Singh, Role of surface roughness on corrosion and fretting corrosion behaviour of commercially pure titanium in Ringer's solution for bio-implant application, *Appl. Surf. Sci.* 401 (2017) 385–398. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.033>.