

# اثر دمای تف جوشی روی خواص کامپوزیت تیتانیوم - آلمینا - هیدروکسی آپاتیت ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای

مهیا محمدطاهری<sup>۱</sup>، آرش یزدانی<sup>۲</sup>، منصور بزرگ<sup>\*۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شهرود، شهرود، ایران

<sup>۲</sup> دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شهرود، شهرود، ایران

<sup>۳</sup> دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شهرود، شهرود، ایران

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

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۰۸

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۲۸

## چکیده

در مقاله پیش‌رو، از روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای<sup>۱</sup> برای تولید کامپوزیت سه تایی  $Ti-Al_2O_3-HA$  استفاده شد. بدین منظور پودرها تحت فشار  $40\text{ MPa}$  در ماههای  $1200$  و  $1300$  درجه سانتی‌گراد به مدت  $5$  دقیقه تفجوشی شدند. مشخصات میکروساختاری با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. به منظور بررسی خواص نمونه‌ها آزمون‌های سنجش دانسیته، سختی، امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش دمای تفجوشی از  $1200^{\circ}\text{C}$  به  $1300^{\circ}\text{C}$  در ساخت کامپوزیت  $Ti-Al_2O_3-HA$ ، با توجه به بهبود تفجوشی، دانسیته نمونه‌ها افزایش و تخلخل ظاهری کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش دما، سختی نمونه‌ها از  $HV 528$  به  $HV 612$  افزایش یافت. نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد با افزایش دمای تفجوشی مقاومت پلاریزاسیونی نمونه از  $222 \Omega\text{cm}^2$  به  $996 \Omega\text{cm}^2$  بهبود یافته است. علاوه بر این دانسیته جریان خوردگی بر اساس آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی از  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  به  $16/35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  تقلیل پیدا کرد. بهبود مقاومت به خوردگی به کاهش تخلخل و تشکیل فیلم پسیو مقاوم‌تر روی سطح نمونه با افزایش دمای تفجوشی نسبت داده شد.

**کلمات کلیدی:** تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، کامپوزیت تیتانیوم - آلمینا - هیدروکسی آپاتیت، امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون الکتروشیمیایی.

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

M. Mohamadtahery<sup>1</sup>, A. Yazdani<sup>2</sup>, M. Bozorg<sup>3</sup>\*

<sup>1</sup> Faculty of Chemical & Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

<sup>2</sup> Faculty of Chemical & Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

<sup>3</sup> 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 Ωcm<sup>2</sup> to 996 Ωcm<sup>2</sup>. Furthermore, according to polarization measurements, the corrosion current density was reduced from 16.35 μA/cm<sup>2</sup> to 1.47 μA/cm<sup>2</sup>. 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HA Composite, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Electrochemical Polarization

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]. مییر و همکارانش با مطالعه خواص مکانیکی کامپوزیت تیتانیوم -آلومینا یافتن مقادیر سختی و مدول یانگ کامپوزیت با افودن آلومینا افزایش یافت، درحالی که استحکام شکست کامپوزیت در درصد‌های بالای آلومینا کاهش یافت [۱۷]. کیو همکارانش به بررسی خواص مکانیکی و بیولوژیکی کامپوزیت تیتانیا - هیدروکسی آپاتیت پرداختند و گزارش کردند که افودن تیتانیا سبب بهبود سختی و مدول یانگ شده 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 القابی 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 افودن مقدار بیشتر (۲۰ تا ۳۰ درصد وزنی) مقاومت به خوردگی کاهش یافته و خصوصیات زیست فعالی افزایش می‌باید [۱۹]. یوآن و همکارانش گزارش

## ۱- مقدمه

روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS) 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 ریزساختار ماده تف جوشی شده و انعطاف‌پذیری استثنایی از نظر میزان حرارت دهی و مدل SPS گرمایش، مورد توجه قرار گرفته است [۲]. از دستگاههای تولید کننده کوره برای گرم کردن با سرعت بالا مواد استفاده کرد که نمونه‌هایی 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 سfat به دو روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای و روش تف جوشی تحت خلا 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

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 خلاً پوشان تولید ایران در مرکز صنعتی سازی نانو فناوری انجام شد. در این تحقیق قالب گرافیتی با قطر ۲/۵ سانتی‌متر و ارتفاع ۸ میلی‌متر 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 اندازه‌گیری شده با دانسیته تئوری، چگالی نمونه‌ها به Precisa Gravimetrics AG روش ارشمیدس با دستگاه ساخت کشور سوئیس در دانشگاه صنعتی شاهرود سنجیده شد. بدین منظور وزن خشک نمونه‌ها، وزن در حالت غوطه‌وری و وزن اشباع سنجیده و دانسیته اندازه‌گیری 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 الکتروشیمی‌یابی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. جهت محاسبه درصد تخلخل ظاهری نمونه‌ها از رابطه (۱) استفاده شد [۲۵] :

$$(1) \quad \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} = \text{درصد تخلخل ظاهری}$$

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.

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]. بوند 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 آلمینا روی سختی، مقاومت به سایش و چقرمگی شکست و از طرفی اثر هیدروکسی آپاتیت روی خواص زیست سازگاری تیتانیوم، کامپوزیت سه تایی Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 میکرو‌سکوب الکترونی روبشی، آزمون تخلخل، دانسیته سنجی و آزمون‌های الکتروشیمی‌یابی استفاده شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- تهیه نمونه

برای ساخت نمونه‌ها پودرهای تیتانیوم و آلمینا 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 [۲۳، ۲۲، ۲۴]. پس از توزین مقدار مشخصی از پودرهای اولیه با نسبت ۶۰ درصد وزنی تیتانیوم، ۳۰ درصد آلمینا و ۱۰ درصد وزنی نانو هیدروکسی آپاتیت، مقدار کافی اتانول به گونه‌ای که کاملاً پودر را در بر گیرد، اضافه شد. به منظور مخلوط سازی اولیه پودرهای ۵ دقیقه بشر روش 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)

### جدول ۱- ترکیب محلول رینگر

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

### 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 می‌شود پودرهای اولیه تیتانیوم و آلمینیا در دانه بندی میکرو و پودر هیدروکسی آپاتیت در دانه بندی نانو می‌باشد. در شکل ۲ و شکل ۳ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه‌های تف جوشی شده در دمای ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد ارائه شده است. همانطور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود نمونه‌ها 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 می‌شود تخلخل ظاهری کاهش یافته است. توزیع عنصری کلسیم، فسفات، تیتانیوم، آلمینیوم و اکسیژن و پراکندگی هر یک از عنصر نیز در شکل‌ها قابل مشاهده است. مشاهده می‌شود عناصر تشکیل دهنده به صورت یکنواخت در نمونه پراکنده شده اند.

### ۳-۲- آزمون میکروسختی

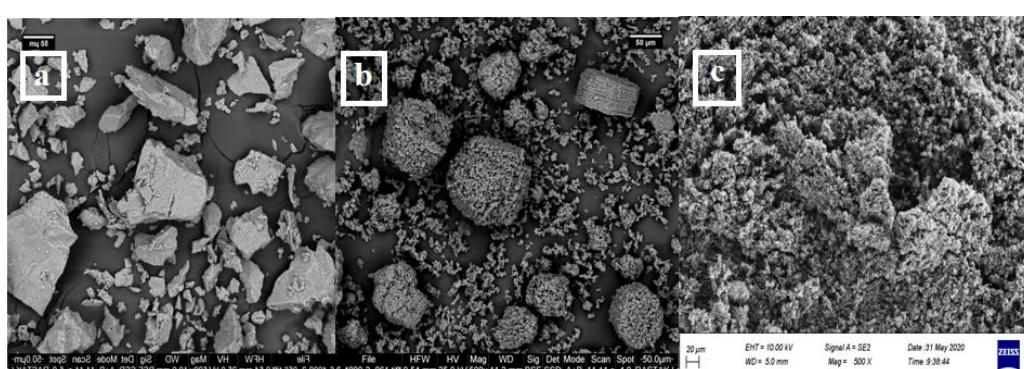
تست سختی توسط دستگاه میکروسختی سنج ویکرز برنده Bareiss کشور آلمان در دانشگاه صنعتی شاہرود انجام شد. اندازه‌گیری میکرو سختی ویکرز (Hv) با استفاده از بار ۱۰۰ با کمک فرورونده ویکرز انجام شد. سختی توری نمونه‌های کامپوزیتی با توجه به سختی مواد اولیه و درصد وزنی آن‌ها بر اساس رابطه (۲) محاسبه شد [۲۶] :

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

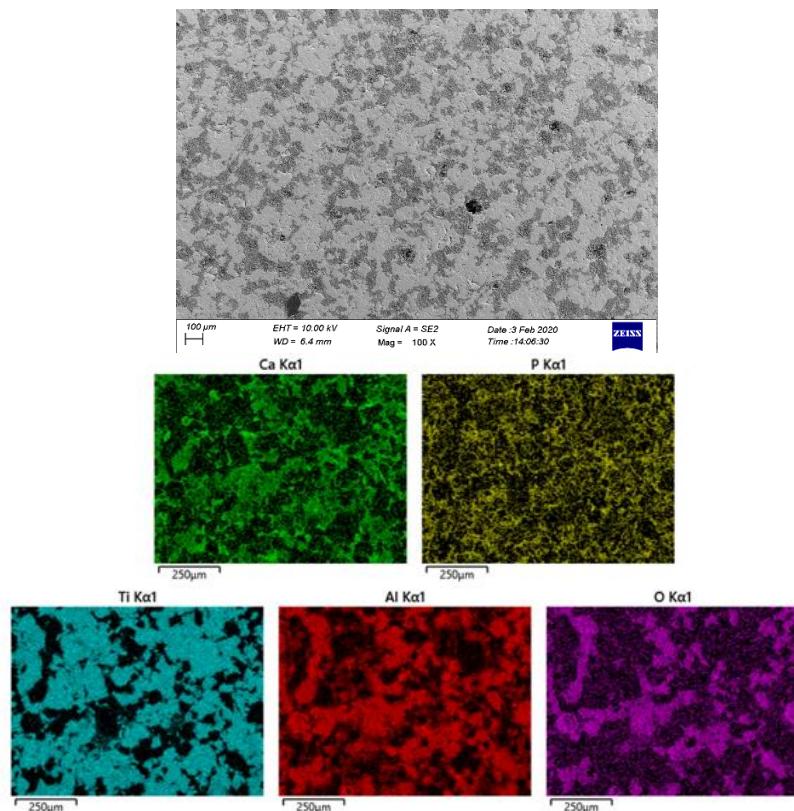
که در این رابطه  $H_t$  سختی توری کامپوزیت،  $V$  کسر حجمی مواد اولیه و  $H$  سختی مواد اولیه می‌باشد.

### ۴- آزمون خوردگی

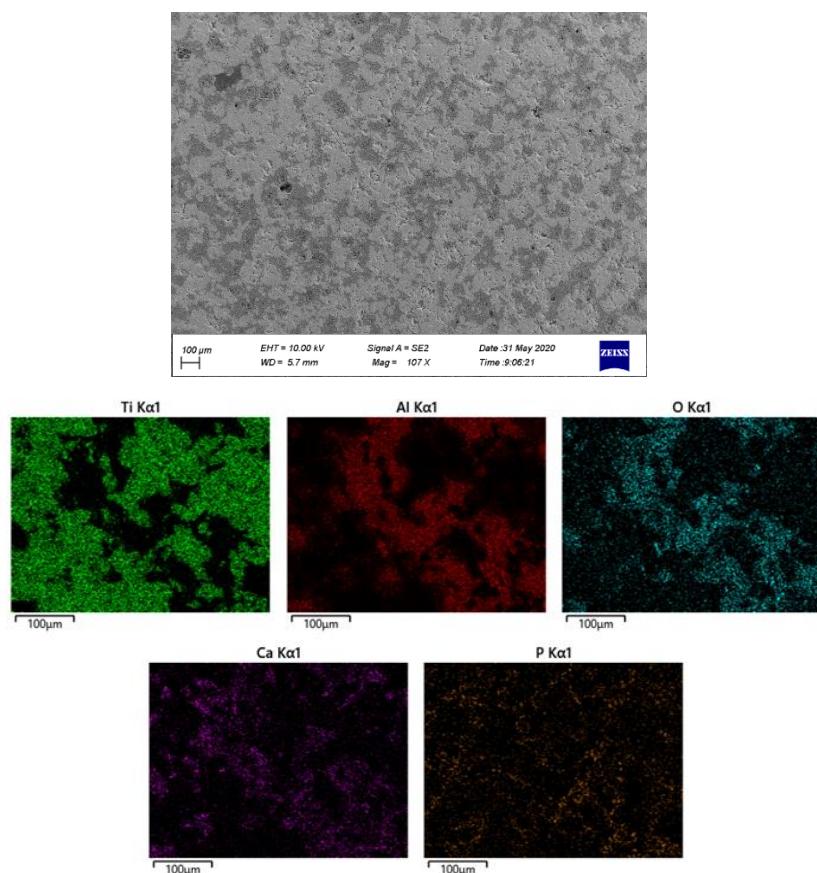
جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی از دستگاه ivium مدل ورتکس همراه با سل سه الکترودی شامل الکترود مرجع کالومل، الکترود کمکی پلاتین و نمونه‌ها به عنوان الکترود کار استفاده شد. برای آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بازه فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز با دامنه پتانسیل ۱۰ میلی ولت انتخاب شد. در آزمون پلاریزا سیون 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 آزمون‌ها نمونه‌ها به مدت سی دقیقه در محلول به صورت غوطه‌ور قرار گرفت. برای انجام آزمون‌های خوردگی از محلول رینگر استفاده شد که ترکیب آن در جدول ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرهای اولیه به ترتیب (a) پودر تیتانیوم (b) پودر آلمینیا (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.

نمونه‌ها بهبود یافته و دانسیته نسبی به ۹۵٪ رسیده است [۱۷].

جدول ۳ نتایج حاصل از محاسبه درصد تخلخل ظاهری را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود درصد تخلخل در نمونه ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۳/۶۴۶ بوده که این مقدار برای نمونه ۱۳۰۰ به میزان ۱/۴۴۱ 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 می‌شود. کاهش درصد تخلخل نمونه Ti5Mn-Ti با افزایش دمای تف جوشی از ۷۵°C به ۱۱۰°C از ۵۵٪ به میزان ۲۰٪ گزارش شده است که به اتصال بهتر دانه‌ها در نتیجه انجام بهتر تف جوشی و کاهش درصد تخلخل نمونه‌ها نسبت داده شده است [۲۵].

## ۲-۳- دانسیته و تخلخل

یکی از پارامترهای مهم در بررسی خواص مواد بالک مانند ایمپلنت‌های دندانی، دانسیته است. جدول ۲ نتایج حاصل از اندازه‌گیری دانسیته‌ها به روش ارشمیدس را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که با افزایش دما از ۱۲۰۰ °C به ۱۳۰۰ °C دانسیته نمونه‌ها از ۳/۸۸ gr/cm<sup>3</sup> به ۴/۱۱ gr/cm<sup>3</sup> افزایش یافته است. از طرفی مقدار دانسیته تئوری نیز با کمک قانون مخلوط‌ها ۴/۱۹ gr/cm<sup>3</sup> محاسبه شد. مقایسه این عدد با دانسیته اندازه‌گیری 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 می‌تواند به کاهش تخلخل نمونه‌ها و اثر افزایش دمای تف جوشی نسبت داده شود. مییر و همکارانش با بررسی اثر افزایش دما بر دانسیته کامپوزیت Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> دریافتند با افزایش دما دانسیته

جدول ۲- دانسیته نمونه‌ها

دانسیته اندازه‌گیری شده (g/cm <sup>3</sup> )	دانسیته تئوری (g/cm <sup>3</sup> )	دمای تف جوشی نمونه (°C)
۳/۸۸	۴/۱۹	۱۲۰۰
۴/۱۱	۴/۱۹	۱۳۰۰

جدول ۳- درصد تخلخل ظاهری برای نمونه‌ها

دمای تف جوشی نمونه	وزن اشیاع (g)	وزن خشک (g)	وزن غوطه‌وری (g)	درصد تخلخل ظاهری
۱۳۰۰(°C)	۱۳/۸۷	۱۵/۴۶		
	۱۳/۸۲	۱۵/۳۲		
	۱۰/۴۶	۱۱/۴۸		
	۱/۴۴	۳/۶۴		

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 نویسنده‌گان روی نمونه‌های تیتانیومی به دست آمده است [۳۱].

قطر بزرگ‌تر منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی بیانگر تشکیل فیلم پسیو و محافظ ضخیم تر و نفوذ ناپذیر تر است [۳۲]. بر اساس شکل ۵ قطر نیم‌دایره با افزایش دمای تف جوشی از ۱۲۰۰ به ۱۳۰ 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].

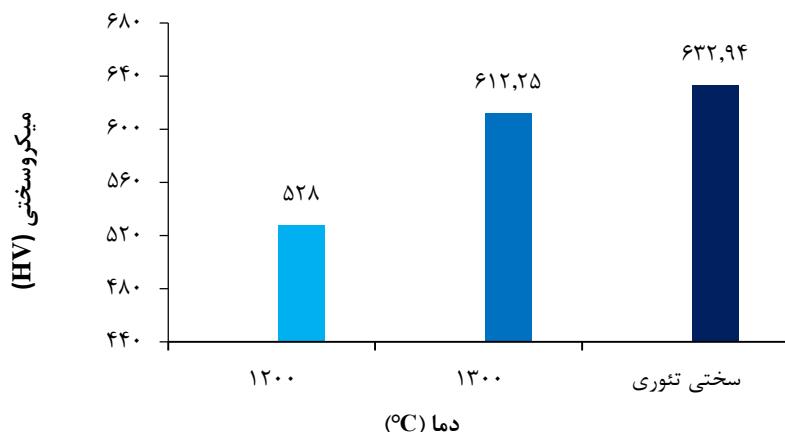
در این مدار  $R_s$  بیانگر مقاومت محلول،  $R_{in}$  مقاومت لایه داخلی فشرده و متراکم و  $R_{out}$  نشان‌دهنده مقاومت لایه متخلخل خارجی است.  $C_{PE}$  بیانگر عنصر فاز ثابت است که به علت ایده آل نبودن رفتار سیستم جایگزین  $C_{dl}$  یا همان خازن لایه دوگانه شده است. در این مورد نیز اندیس  $in$  و  $out$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

### ۳-۳- سختی تئوری و عملی

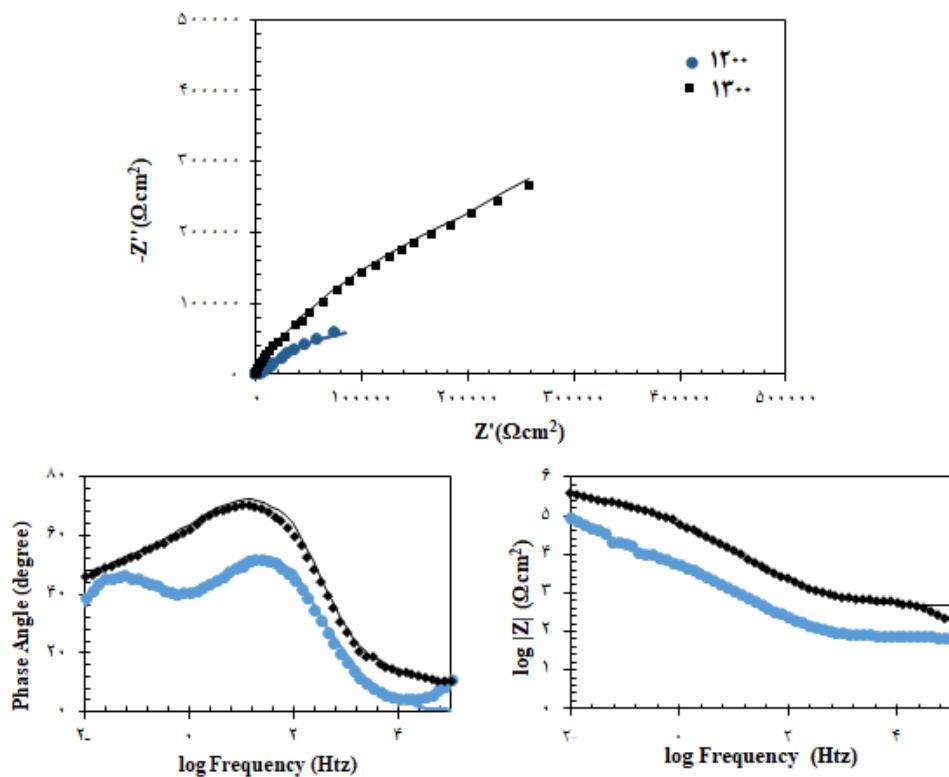
با توجه به روابط ذکر شده در قسمت ۳-۲، سختی تئوری  $HV_{632,94}$  بدست آمد. شکل ۴ مقایسه‌ای از سختی تئوری و عملی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود سختی نمونه ۱۲۰۰ کمتر از سختی نمونه ۱۳۰۰ است و با افزایش دما سختی نمونه‌ها نیز از مقدار  $HV_{528}$  به  $HV_{612}$  افزایش یافته 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 افزایش دمای تف جوشی خواص مکانیکی به خصوص سختی نمونه‌ها بهبود یافته است و از  $HV_{150}$  به  $HV_{250}$  رسیده است [۲۸]. همچنین نتایج مطالعات صباحی و همکارانش بر روی خواص مکانیکی و میکروساختار کامپوزیت  $Ti-Mo-B_4C$  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

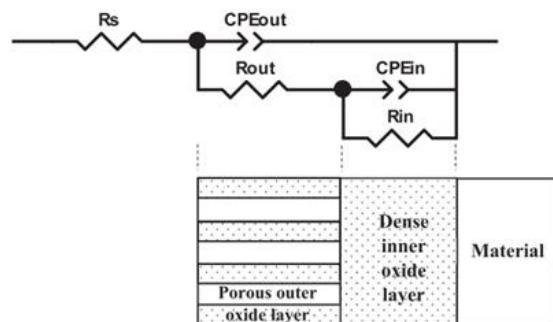
به منظور بررسی رفتار فصل مشترک نمونه‌ها با محلول اغلب از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی استفاده می‌شود. در این



شکل ۴- نمودار مقایسه سختی تئوری و عملی.



شکل ۵- منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیابی نمونه‌ها در محلول رینگر.



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

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیابی

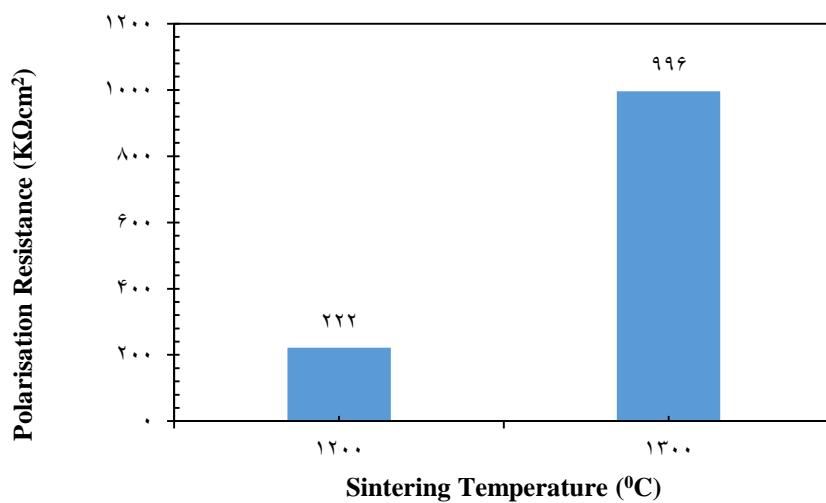
Sintering Temperature (°C)	$R_{out}$ (KΩcm²)	$CPE_{out}$ ( $\mu Ss^n cm^{-2}$ )	n	$R_{in}$ (MΩcm²)	$CPE_{in}$ ( $\mu Ss^n cm^{-2}$ )	n
1200	12	35/71	0/76	0/21	60/7	0/81
1300	76	8/55	0/82	0/92	13/2	0/84

الکتروشیمیایی در محلول رینگر انجام گرفت. از نرم افزار ivium برای تحلیل منحنی ها استفاده شد. شکل ۸ منحنی های پلاریزاسیون مربوط به کامپوزیت های تهیه شده در دو دمای مختلف در نشان داده شده است. همان طور 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 پسیو اسیون نمونه هاست. بر اساس این شکل با افزایش دمای فرآیند تف جوشی منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی به سمت چپ انتقال پیدا کرده است. جهت بررسی دقیق تر، این منحنی ها با نرم افزار موردن آنالیز قرار گرفتند. نتایج حاصل از آن در جدول ۴ ارائه شده است. بر اساس این جدول دانسیته جریان خوردگی با افزایش ۱۰۰ درجه ای دمای تف جوشی از  $۱۲۰۰\text{ }^{\circ}\text{C}$  به  $۱۳۰۰\text{ }^{\circ}\text{C}$  کاهش پیدا کرده است. از طرفی دانسیته جریان پسیو نیز برای نمونه تولید شده در دمای  $۱۳۰۰\text{ }^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد به کم تراز  $۱/۰$  برابر نسبت به نمونه تولید شده در دمای تف جوشی  $۱۲۰۰\text{ }^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد رسیده است.

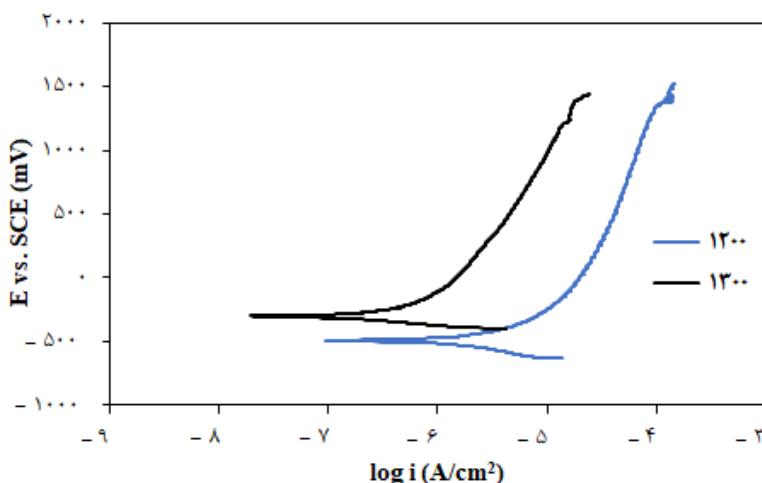
نتایج ارائه داده شده در جدول ۳ نشان می دهد که مقاومت لایه فشرده داخلی به مراتب بیشتر از مقاومت لایه متخلخل خارجی است که بیانگر اثر بیشتر لایه داخلی روی مقاومت به خوردگی نمونه هاست. مقاومت بالاتر لایه اکسیدی داخلی برای نمونه تیتانیوم پیش از این نیز گوارش شده است [۲۴]. این مقاومت در فرکانس های پایین بیانگر تشکیل فیلم اکسیدی قوی روی سطح است.

شکل ۷ نمودار تغییرات مقاومت پلاریزاسیون ( $R_{out} + R_{in}$ ) برای دو نمونه را نشان می دهد. همان طور که در این شکل نیز پیداست با افزایش دمای تف جوشی از  $۱۲۰۰$  به  $۱۳۰۰$  درجه سانتی گراد مقاومت پلاریزاسیونی نمونه از  $۲۲۲ \Omega\text{cm}^2$  به  $۹۹۶ \Omega\text{cm}^2$  افزایش یافته است. با توجه به نتایج بدست آمده از مقادیر دانسیته و تخلخل نمونه ها، بهبود مقاومت پلاریزا سیونی کامپوزیت سه تایی  $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3-\text{HA}$  با افزایش دما را می توان به کاهش تخلخل و سطح در تماس نمونه با محلول و از طرفی دیگر تشکیل فیلم پسیو متراکم تر و مقاوم تر روی سطح نمونه نسبت داد.

به منظور بررسی بیشتر رفتار الکتروشیمیایی نمونه ها آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی، بعد از آزمون امپدانس



شکل ۷- نمودار تغییرات مقاومت پلاریزاسیون نمونه ها در محلول رینگر.



شکل ۸- منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌ها در محلول ریتگر.

جدول ۴- نتایج حاصل از آنالیز منحنی‌های 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

#### نتیجه‌گیری

- در این مقاله اثر افزایش دمای تف جوشی بر رفتار الکتروشیمیایی کامپوزیت سه تایی تیتانیوم - آلمینا - هیدروکسی آپاتیت ساخته شده به روش تف جوشی پلاسمای پلاسمای جرقه‌ای برای کاربرد در محیط بدن مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر بدست آمد:
- با بررسی نتایج حاصل از سنجش دانسیته نمونه‌ها 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 نمونه‌ها از  $۳/۸۸ \text{ gr}/\text{cm}^3$  به  $۴/۱۰۹ \text{ gr}/\text{cm}^3$  افزایش و درصد تخلخل از  $۳/۶۴$  به  $۱/۴۴$  کاهش یافته است.
  - سختی برای نمونه ۱۳۰۰ HV، ۱۲۰۰ HV، ۱۲۰۰ HV و برای نمونه ۱۳۰۰ HV، ۱۲۰۰ HV بدست آمد که نشان دهنده اثر مطلوب افزایش دما بر سختی کامپوزیت می‌باشد.
  - 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 از  $۲۲۲ \Omega\text{cm}^2$  به  $۹۹۶ \Omega\text{cm}^2$  افزایش یافته است که نشان دهنده تاثیر مثبت افزایش دما بر مقاومت پلاریزاسیونی نمونه‌ها 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. Fattah, 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. Ibieyou, 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|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 Ti<sub>5</sub>Mn 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 Engineerig: An intoduction, *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 TiB<sub>2</sub> content on the characteristics of spark

plasma sintered Ti-TiB<sub>2</sub> composites, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 1564–1572. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.03.028>.

- [۳۰] M. Bahraminasab, M. Bozorg, S. Ghaffari, F. Kavakebian, Corrosion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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>.