

ایجاد پوشش‌های حاوی تیتانیا و هیدروکسی آپاتیت روی آلیاژ Ti-6Al-4V از راه فرآیند PEO و عملیات تکمیلی گرمایی و بررسی خواص خوردگی آن در محیط شبیه‌سازی شده‌ی بدن

مانی منتظری^{۱*}، چنگیز دهقانپان^۲، مهدی شکوه‌فر^۳ و علی برادران گورانی^۴

چکیده

پوشش‌های بیوسرامیکی حاوی تیتانیای متخلخل در کنار سطح پوشیده از هیدروکسی آپاتیت باعث افزایش چشم‌گیر مقاومت به خوردگی و زیست‌سازگاری آلیاژهای تیتانیوم می‌شود. در این پژوهش ابتدا از فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) در زمان‌ها و ولتاژهای گوناگون جهت ایجاد تیتانیای حاوی کلسیم و فسفر روی آلیاژ Ti-6Al-4V استفاده شد. سپس نمونه‌ی بهینه، در زمان‌های گوناگون مورد عملیات گرمایی قرار گرفت، تا کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت در تخلخل‌های تیتانیا جوانه زند. ریخت‌شناسی و سطح مقطع پوشش‌ها به وسیله‌ی میکروسکوپی الکترونی روبشی، ترکیب شیمیایی به وسیله‌ی تجزیه‌ی پراش پرتو ایکس، پستی و بلندی به وسیله‌ی میکروسکوپی نیروی اتمی و سختی به وسیله‌ی نانوسختی سنجی تعیین شدند. هم‌چنین، رفتار خوردگی پوشش‌ها به وسیله‌ی آزمایش‌های پلاریزاسیون و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی‌ها نشان دادند که عملیات گرمایی روی نمونه‌ی بهینه، به تشکیل فاز کریستالی هیدروکسی آپاتیت روی تخلخل‌های تیتانیا منجر می‌شود. کریستال‌های ایجاد شده دارای شکل کلوخه‌ای و ابعاد نانومتری هستند. هم‌چنین، پوشش‌های ایجاد شده مقاومت به خوردگی زیرلایه‌ی تیتانیومی را در محیط شبیه‌سازی شده بدن به مقدار شایان توجهی افزایش می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، عملیات گرمایی، Ti-6Al-4V، هیدروکسی آپاتیت، خواص خوردگی.

۱- کارشناس ارشد مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

۲- استاد دانشکده‌ی مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

۳- کارشناس ارشد مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

۴- کارشناس ارشد مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

*- نویسنده‌ی مسئول مقاله: mani.37356@gmail.com

پیشگفتار

آلیاژ Ti-6Al-4V معروف‌ترین آلیاژ تیتانیم است که مقاومت به خوردگی نسبتاً مناسب و سازگاری قابل قبولی با بافت‌های زنده بدن انسان از جمله بافت‌های استخوانی دارد. ایجاد لایه‌ای از اکسید تیتانیم روی این آلیاژ می‌تواند باعث بهبود مقاومت به خوردگی این آلیاژ و در نتیجه کاهش آزاد شدن یون‌های سمی از سطح آن شود [۱]. یکی از روش‌های ایجاد لایه‌ی اکسیدی روی فلزات سبکی مانند تیتانیم، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO¹) است. استفاده از این روش به ایجاد لایه‌های اکسیدی ضخیم، متخلخل و با چسبندگی عالی روی سطح آلیاژهای تیتانیم منجر می‌شود [۲ و ۳]. چنانچه علاوه بر ایجاد اکسید تیتانیم، هیدروکسی آپاتیت نیز روی آن تشکیل شود، سازگاری این پوشش‌ها با بافت‌های زنده‌ی بدن انسان به میزان شایان توجهی افزایش می‌یابد. در حقیقت، این پوشش‌های بیوسرامیکی مقاومت به خوردگی عالی به دلیل حضور اکسید تیتانیم و اتصال عالی به بافت‌های استخوانی به دلیل حضور فاز هیدروکسی آپاتیت دارند [۴ و ۵]. هیدروکسی آپاتیت فراوانترین ماده‌ی معدنی در بدن انسان و حیوانات است و دارای زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی می‌باشد [۶]. معمول‌ترین روش ایجاد هیدروکسی آپاتیت روی اکسید تیتانیم، روش پاشش پلاسمایی می‌باشد که به علت دمای بسیار بالای فرآیند، کنترل ساختار و ترکیب فاز ایجاد شده دشوار بوده و همچنین هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده دچار انحلال خواهد شد. از دیگر روش‌ها می‌توان به غوطه‌وری در محلول‌های شبیه‌سازی شده‌ی بدن، روش الکتروفوریتیک، کاشت یونی و رسوب کاتدی اشاره کرد که تمام آن‌ها از ضعف پیوند بین پوشش و زیرلایه رنج می‌برند [۷ و ۸]. در این پژوهش، ابتدا از فرآیند PEO در الکترولیت‌های حاوی نمک‌های کلسیم و فسفر، جهت ایجاد اکسید تیتانیم روی آلیاژ Ti-6Al-4V استفاده شد. با توجه به این‌که کانال‌های پلاسمای ایجاد شده در این روش، دارای دمای موضعی به‌شدت بالایی هستند، اکسید تیتانیم در حین تشکیل، ذوب و با عناصر موجود در الکترولیت آلیاژی می‌شود. در نتیجه اکسید تیتانیم ایجاد شده دارای میزان

قابل توجهی کلسیم و فسفر می‌باشد. پس از ایجاد لایه‌ی اکسیدی، نمونه‌ها تحت عملیات گرمایی در محیط قلیایی در فشار بالا قرار گرفتند تا عناصر کلسیم و فسفر در حضور یون‌های OH⁻ با هم ترکیب شده و هیدروکسی آپاتیت روی سطح متخلخل اکسید تیتانیم جوانه زند.

مواد و روش‌ها

جهت تهیه‌ی زیر لایه از جنس آلیاژ Ti-6Al-4V، میله‌ای به قطر ۲ سانتی‌متر از این آلیاژ انتخاب و به وسیله‌ی برش سیمی، صفحه‌هایی به ضخامت ۵ میلی‌متر بریده شدند. نمونه‌ها پیش از پوشش‌دهی از شماره‌ی ۶۰ تا ۲۵۰۰ سمباده‌زنی شدند. از اتانول ۹۵٪ جهت شستشو و چربی‌گیری نمونه‌ها استفاده شد و نمونه‌ها به وسیله‌ی جریان هوای گرم خشک می‌شوند. نمک‌های موجود در الکترولیت، استات کلسیم هیدراته ((CH₃COO)₂Ca.xH₂O)) و دی هیدروژن فسفات سدیم هیدراته (NaH₂PO₄.H₂O) با غلظت به ترتیب ۰/۱۵ و ۰/۱۵ مول در لیتر انتخاب شدند که هر دو از شرکت مرک تهیه شده و به وسیله‌ی هم‌زن برقی در ۳ لیتر آب مقطر حل گردیدند. کاند، استوانه‌ای از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ انتخاب شد. آند نیز همان قطعه کاری است که به وسیله‌ی میله‌ی عایق شده‌ای در الکترولیت قرار گرفت. الکترولیت به وسیله‌ی پمپی به درون مبدل حرارتی وارد شده، به وسیله‌ی جریان آب سرد، خنک و دوباره به ظرف باز گردانده شد. دمای الکترولیت در حین پوشش‌دهی از ۳۵ درجه‌ی سانتی‌گراد بالاتر نمی‌رفت. سیستم اعمال ولتاژ فرآیند PEO شامل یک منبع تغذیه، یک یک‌سوکننده و یک پالسر بود که در نهایت، جریان مستقیم پالسی ایجاد می‌شد. بسامد پوشش‌دهی و دوره‌ی کاری ثابت و به ترتیب برابر ۱۰۰۰ هرتز و ۳۰٪ انتخاب شدند. جهت انجام عملیات گرمایی، از یک اتوکلاو بدون سوپاپ به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر استفاده شد. محفظه‌ی داخلی این اتوکلاو از جنس پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) و محفظه‌ی بیرونی آن از جنس آلومینیم بود. ۴۰ میلی‌لیتر آب که pH آن به وسیله‌ی قرص‌های NaOH به محدوده‌ی ۱۱ تا ۱۱/۵ رسیده بود، درون اتوکلاو ریخته شد و عملیات در دمای ۱۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در

¹ - Plasma Electrolytic Oxidation

این ولتاژ انجام گرفت. شکل ۴ افزایش اندازه‌ی حفرات را با افزایش زمان نشان می‌دهد. با افزایش ضخامت پوشش با افزایش زمان، انرژی لازم جهت شکست لایه‌ی اکسیدی افزایش یافته و جرقه‌ها پُر انرژی شده و حفراتی درشت‌تر ایجاد کردند. تصاویر هم‌چنین نشان می‌دهند که تا زمان ۱۵ دقیقه حفرات از شکل خود خارج نشده‌اند، اما پس از ۲۰ دقیقه انجام فرآیند PEO، جرقه‌ها روی سطح کاهش یافته و کم‌تر سطح را جاروب می‌کنند. در نتیجه جرقه‌های پُر انرژی در نقاطی ویژه باقی مانده و حالت منفجر شده به خود می‌گیرند. تخریب لایه‌ی اکسیدی در زمان ۲۰ دقیقه با توجه به این امر ممکن است توجیه شود. تصاویر از سطح مقطع پوشش‌ها در شکل ۵، افزایش نسبی ضخامت پوشش را با افزایش زمان نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که افزایش ضخامت پوشش از زمان ۱۵ دقیقه به زمان ۲۰ دقیقه محسوس نیست. با افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی، جرقه‌ها انرژی کافی را جهت شکست آن نداشته و در نتیجه، نرخ افزایش ضخامت با افزایش زمان نزولی است.

عملیات گرمایی

پوشش ایجاد شده در ولتاژ ۵۰۰ ولت و زمان ۱۵ دقیقه، به علت داشتن درصد بالای عناصر کلسیم و فسفر، حفرات درشت، ضخامت بیشتر و سطح تخریب نشده، جهت انجام عملیات گرمایی انتخاب شد. با انجام عملیات گرمایی در زمان‌های گوناگون مشاهده شد که، فازی ثانویه روی تخلخل‌ها را پوشانده که با افزایش زمان عملیات، میزان سطح پوشیده شده از فاز ثانویه افزایش یافته است (شکل ۶).

تجزیه‌ی XRD از سطح پوشش‌ها در شکل ۷-الف پس از ۵ و ۱۰ ساعت عملیات گرمایی نشان داد که فاز ثانویه‌ای که روی تخلخل‌ها را پوشانده است، هیدروکسی آپاتیت کریستالی است. هم‌چنین، تجزیه‌ی EDS از سطح نمونه پس از ۱۰ ساعت عملیات گرمایی، در تصویر ب شکل ۷، نسبت کلسیم به فسفر را ۱/۶۹ و نزدیک به نسبت این دو عنصر در هیدروکسی آپاتیت (۱/۶۷) نشان می‌دهد.

زمان‌های گوناگون انجام گردید. ریخت شناسی و سطح مقطع پوشش‌ها به وسیله‌ی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب شیمیایی به وسیله‌ی تجزیه‌ی فازی با پراش پرتو ایکس (XRD) و تجزیه‌ی عنصری با طیف‌نگاری تفکیک انرژی (EDS) تعیین شد. بمنظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از آزمایش‌های پلاریزاسیون و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول رینگر استفاده گردید. پستی و بلندی و زبری پوشش‌ها به وسیله‌ی تجزیه‌ی میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) و سختی پوشش‌ها به وسیله‌ی نانوسختی سنجی تعیین شدند.

نتایج و بحث

ایجاد تیتانیای حاوی عناصر کلسیم و فسفر

شکل ۱ تصاویر SEM از سطح پوشش‌ها را در ولتاژهای گوناگون پس از ۵ دقیقه فرآیند PEO نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصاویر مشاهده می‌شود، با افزایش ولتاژ پوشش‌دهی و در نتیجه افزایش انرژی جرقه‌ها، اندازه‌ی حفرات افزایش یافت. هم‌چنین حضور یک فاز در پوشش‌ها مشاهده گردید. تجزیه‌ی XRD از سطح نمونه‌ی پوشش داده شده در ۵۰۰ ولت که در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود، حضور تنها اکسیدهای تیتانیم در شکل روتیل و بروکیت را نشان می‌دهد. این در حالی است که تجزیه‌ی EDS از سطح پوشش این نمونه (شکل ۲-ب)، حضور عناصر کلسیم و فسفر را علاوه بر تیتانیم و اکسیژن نشان می‌دهد. در نتیجه، بنظر می‌رسد که کلسیم و فسفر در اکسید تیتانیم، به اصطلاح آلیاژی شده‌اند. حضور عناصر آلومینیم و وانادیم در پوشش به دلیل اکسیداسیون آن‌هاست که به دلیل درصد اندک این اکسیدها، تجزیه‌ی XRD حضور آن‌ها را نشان نمی‌دهد.

شکل ۳ تغییرات درصد اتمی عناصر کلسیم و فسفر را با افزایش ولتاژ پوشش و افزایش چشم‌گیر درصد این دو عنصر با افزایش ولتاژ نشان می‌دهد. با افزایش ولتاژ و افزایش انرژی جرقه‌ها، ذوب لایه‌ی اکسیدی و در نتیجه آلیاژی شدن آن با عناصر موجود در الکترولیت افزایش می‌یابد. با توجه به درصد بالای عناصر کلسیم و فسفر در پوشش ایجاد شده در ولتاژ ۵۰۰ ولت، بررسی اثر زمان در

بود. همچنین کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت دارای شکل کلوخه‌ای بوده و علت این امر به زمان عملیات گرمایی مربوط می‌شود. به‌گونه‌ای که زمان زیاد فرآیند، امکان رشد کریستال‌ها را در تمام جهت‌ها پس از جوانه‌زنی و کلوخه‌ای شدن آن‌ها فراهم کرده است.

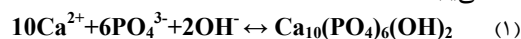
رفتار خوردگی در محیط شبیه‌سازی بدن انسان

شکل ۱۰ منحنی‌های پلاریزاسیون را در الکترولیت شبیه‌سازی شده بدن نشان می‌دهند. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، با انجام ۱۵ دقیقه عملیات پوشش-دهی به روش PEO و تشکیل اکسید تیتانیم، منحنی نسبت به زیر لایه به سمت جریان‌های کم‌تر خوردگی و پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر رفته است. با انجام عملیات گرمایی و تشکیل هیدروکسی آپاتیت با این که پتانسیل خوردگی به دلیل حضور این فاز به مقادیر منفی‌تر تغییر یافته است، بنظر می‌رسد سرعت خوردگی کاهش یافته است. با مقایسه ی داده‌های بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون در جدول ۱، این تغییرات بهتر مشخص می‌شود.

شکل ۱۱ منحنی‌های نایکویست بدست آمده از آزمایش EIS را نشان می‌دهند. منحنی نایکویست زیرلایه تیتانیمی حضور تنها یک حلقه‌ی خازنی را نشان می‌دهد که مربوط به لایه‌ی دوگانه تشکیل شده روی سطح فلز است، اما با انجام عملیات PEO دو حلقه در منحنی مشاهده می‌شود که حلقه‌ی موجود در فرکانس‌های بالا، بسیار کوچک‌تر از حلقه‌ی موجود در فرکانس‌های میانی است. این دو حلقه مربوط به ماهیت دولایه‌ی پوشش‌های PEO می‌باشد که حلقه‌ی بزرگ‌تر (فرکانس‌های میانی) مربوط به لایه‌ای با مقاومت و فشردگی بیش‌تر چسبیده به زیرلایه و حلقه‌ی کوچک‌تر (فرکانس‌های بالا) مربوط به لایه‌ای متخلخل و با مقاومت کم‌تر روی می‌باشد [10]. در فرآیند PEO لایه‌ی رویی به علت تشکیل مداوم جرقه‌ها متخلخل بوده، اما این تخلخل‌ها به سطح زیرلایه نمی‌رسند. با انجام ۱۰ ساعت عملیات گرمایی منحنی‌ها هم‌چنان ماهیت دو حلقه‌ای خود را حفظ کرده‌اند، با این تفاوت که حلقه‌ی کوچک مربوط به لایه‌ی متخلخل، به‌گونه‌ی مشخصی بزرگ‌تر

سطح مقطع پوشش پس از ۱۰ ساعت عملیات گرمایی (شکل ۸) حضور دو فاز را در پوشش مشخص می‌کند. تجزیه‌ی EDS مشخص می‌کند که فاز روشن‌تر به دلیل داشتن عناصر کلسیم و فسفر بالا و درصد ناچیزی تیتانیم، هیدروکسی آپاتیت است. این تصویر نشان می‌دهد که فاز هیدروکسی آپاتیت درون تخلخل‌های تیتانیا و روی آن‌ها تشکیل می‌شود.

علت تشکیل فاز کریستالی هیدروکسی آپاتیت در اثر عملیات گرمایی، به دلیل تشکیل گروه‌های هیدروکسیل روی لایه‌ی اکسیدی است. زمانی که لایه‌ی متخلخل تیتانیا در معرض محیط قلیایی در دما و فشار بالا قرار می‌گیرد، گروه‌های Ti-OH روی سطح و درون تخلخل‌ها تشکیل می‌شوند. بیش‌تر پژوهشگران روی جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت تحت تأثیر گروه‌های هیدروکسیل Ti-OH هم رأیند [۸ و ۹]. نقش گروه‌های هیدروکسیل، اتصال یون‌های فسفر به این گروه‌ها و سپس اتصال یون‌های کلسیم به یون‌های فسفر می‌باشد. از سوی دیگر، ساختار متخلخل اکسید تیتانیم افزون بر این که محل‌های مناسب برای جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت است، به نفوذ عناصر کلسیم و فسفر جهت تشکیل این فاز در حضور گروه‌های Ti-OH کمک می‌کند. به‌گونه‌ای که پس از مصرف شدن کلسیم و فسفر موجود در سطح و تشکیل هیدروکسی آپاتیت بر اساس واکنش ۱، گرادیان غلظتی بین سطح و لایه درونی به نفوذ عناصر کلسیم و فسفر منجر می‌شود و جوانه‌زنی این فاز درون تخلخل‌ها ادامه می‌یابد [۹].



شکل ۹ سطح پوشش‌ها را پیش و پس از ۱۰ ساعت عملیات گرمایی، در بزرگ‌نمایی بالا نشان می‌دهد. تصویر ب، تشکیل کریستال‌های نانو ساختار هیدروکسی آپاتیت را پس از عملیات گرمایی روی زمینه تیتانیا که در تصویر الف مشاهده شد، به روشنی نمایش می‌دهد. با دقت در تصویر ب مشخص می‌شود که بیش‌تر کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت دارای مقیاس نانومتری (ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر) هستند. این امر با توجه به این که جوانه‌زنی و رشد کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت در اثر عملیات گرمایی و دمای نسبتاً پایین رخ می‌دهد، قابل پیش‌بینی

نتیجه‌گیری

ایجاد پوشش‌های تیتانیای حاوی عناصر کلسیم و فسفر با انجام فرآیند PEO در الکترولیت مناسب امکان‌پذیر است. با افزایش ولتاژ پوشش‌دهی درصد عناصر کلسیم و فسفر افزایش یافت. هم‌چنین افزایش زمان پوشش‌دهی تا ۱۵ دقیقه به ایجاد پوشش‌های با حفرات درشت‌تر و ضخامت بیش‌تر منجر شد. تشکیل این نوع پوشش، مقاومت به خوردگی را به میزان چشم‌گیری افزایش داد. انجام عملیات گرمایی روی نمونه PEO شده در ولتاژ ۵۰۰ ولت و زمان ۱۵ دقیقه، به ایجاد کریستال‌های کلوخه‌ای هیدروکسی آپاتیت در تخلخل‌های تیتانیا و روی آن‌ها منجر گردید. هم‌چنین با افزایش زمان عملیات گرمایی، میزان سطح پوشیده شده از هیدروکسی آپاتیت افزایش یافت. تشکیل هیدروکسی آپاتیت در تخلخل‌های تیتانیا پس از ۱۰ ساعت عملیات گرمایی، باعث افزایش صافی سطح، کاهش زبری و افزایش بیش‌تر مقاومت به خوردگی شد. این در حالی است که تیتانیای فاقد هیدروکسی آپاتیت دارای نانوسختی بالاتری بود و هر دو پوشش تیتانیا و هیدروکسی آپاتیت نسبت به زیرلایه، نانوسختی بالاتری داشتند.

منابع

- 1- Y. Oshida., Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials. Elsevier BV. First edition. 2007.
- 2- V. Anita., N. Saito., and O. Takai., Micro-arc plasma treatment of titanium and aluminum surfaces in electrolytes. Thin Solid Films. 506-507: 364-368. 2006.
- 3- W. C. Gu., G. H. Lv., H. Chen., G.L. Chen., W.R. Feng., G.L. Zhang., and S.Z. Yang., Investigation of morphology and composition of plasma electrolytic oxidation coatings in systems of Na_2SiO_3 -NaOH and $(\text{NaPO}_3)_6$ -NaOH. Journal of Materials Processing Technology. 182: 28-33. 2007.
- 4- J. Sun., Y. Han., and X. Huang., Hydroxyapatite coatings prepared by micro-arc oxidation in Ca- and P-containing electrolyte. Surface & Coatings Technology. 201:5655-5658. 2007.

شده است. این امر افزایش مقاومت لایه‌ی متخلخل را در اثر پُر شدن تخلخل‌ها به وسیله‌ی هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد. داده‌های بدست آمده از آزمایش EIS در جدول ۲ آمده است. افزایش مقاومت کلی نمونه‌ها با انجام پوشش‌دهی در این جدول مشخص است.

شکل ۱۲ مدار معادل زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. در این مدارها R_s ، مقاومت محلول؛ CPE، المان فاز ثابت مربوط به لایه‌ی دوگانه‌ی روی سطح فلز؛ R_{ct} ، مقاومت پلاریزاسیون سطح فلز بدون پوشش، CPE_1 و R_1 ، المان فاز ثابت و مقاومت مربوط به لایه‌ی متخلخل نمونه‌ی پوشش‌دار و CPE_2 و R_2 المان فاز ثابت و مقاومت مربوط به لایه‌ی فشرده‌ی نمونه‌های پوشش‌دار می‌باشند.

پستی و بلندی و نانوسختی

شکل ۱۳ تصاویر سه‌بعدی AFM را از سطح پوشش، پیش و پس از ۱۰ ساعت عملیات گرمایی نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پستی و بلندی‌های موجود در تصویر الف که مربوط به تخلخل‌های تیتانیا می‌باشد، با انجام ۱۰ ساعت عملیات گرمایی و پوشیده شدن تخلخل‌ها به وسیله‌ی هیدروکسی آپاتیت، به سطحی صاف تبدیل شده است. همین‌طور زبری پوشش (R_a) پس از ۱۰ ساعت عملیات گرمایی از ۲۸۲ nm به ۲۰۸ nm کاهش یافته است.

شکل ۱۴ منحنی‌های نیروی فرورونده بر حسب جابه‌جایی فرورونده را در یجزیه‌ی نانوسختی سنجی نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشخص است، با اعمال نیروی برابر، فرورونده جابه‌جایی کم‌تری در پوشش تیتانیا پیش از عملیات گرمایی نسبت به جابه‌جایی در پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده پس از عملیات گرمایی داشته است. این امر به ماهیت سخت‌تر تیتانیا نسبت به هیدروکسی آپاتیت بازمی‌گردد. در هر صورت، نانوسختی پوشش‌ها پیش و پس از عملیات گرمایی به ترتیب ۵۸۴ و ۴۱۲ ویکرز است که هر دو نسبت به زیرلایه (۳۱۶ ویکرز) دارای سختی بیش‌تری هستند.

coated with apatite at room temperature using a blast coating method. *Biomaterials*. 23:1931–1936. 2002.

9- F. Liu., F. Wang., T. Shimizuc., K. Igarashic., and L. Zhao., Formation of hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation and hydrothermal treatment. *Surface & Coatings Technology*. 199:220–224. 2005.

10- C.E. Barchiche., E. Rocca., and J. Hazan., Corrosion behaviour of Sn-containing oxide layer on AZ91D alloy formed by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 202:4145-4152. 2008.

5- X. Yang., S. Yu., and W. Li., Preparation of bioceramic films containing hydroxyapatites on Ti-6Al-4V alloy surfaces by the micro-arc oxidation technique. *Materials Research Bulletin*. 44: 947– 949. 2009.

6- D.M. Liu., Fabrication and characterization of porous hydroxyapatite granules. *Biomaterials*. 17:1955-1957. 1996.

7- T. Kasuga., H. Kondo., and M. Nogami., Apatite formation on TiO₂ in simulated body fluid. *Journal of Crystal Growth*. 235: 235–240. 2002.

8- T. Manoa, Y. Ueyamab., K. Ishikawac., T. Matsumuraa., and K. Suzukic., Initial tissue response to a titanium implant

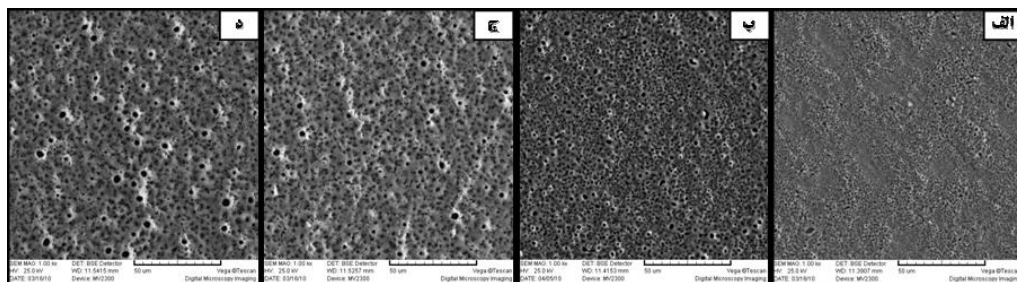
پیوست‌ها

جدول ۱- داده‌های بدست آمده از آزمایش پلاریزاسیون نمونه‌ها پیش و پس از عملیات گرمایی

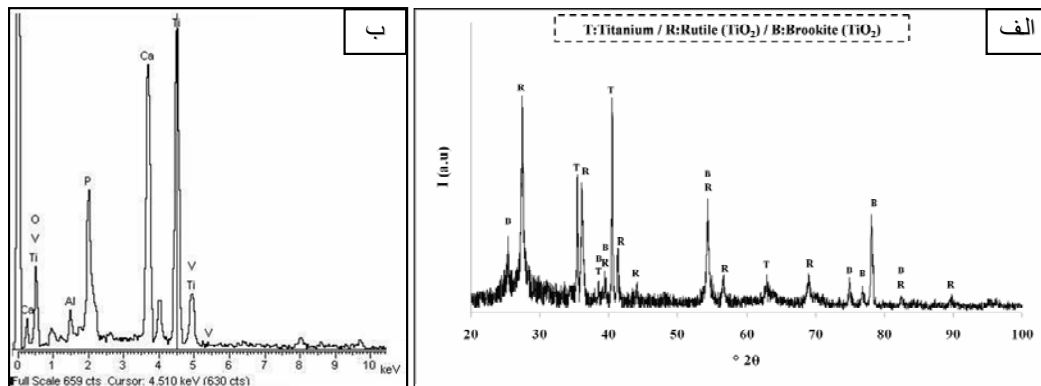
نمونه	E _{corr} (V)	J _{corr} (A/cm ²)	R _p (Ω.cm ²)
Ti-6Al-4V	-۰/۳۴۱	۱/۰×۱۰ ^{-۶}	۵/۰×۱۰ ^۴
پس از PEO پیش از گرمایی	۰/۱۵۰	۵/۲×۱۰ ^{-۸}	۷/۱×۱۰ ^۵
پس از ۱۰ ساعت گرمایی	-۰/۰۵۶	۳/۷×۱۰ ^{-۸}	۹/۷×۱۰ ^۵

جدول ۲- داده‌های بدست آمده از تجزیه‌ی EIS نمونه‌ها پیش و پس از عملیات گرمایی

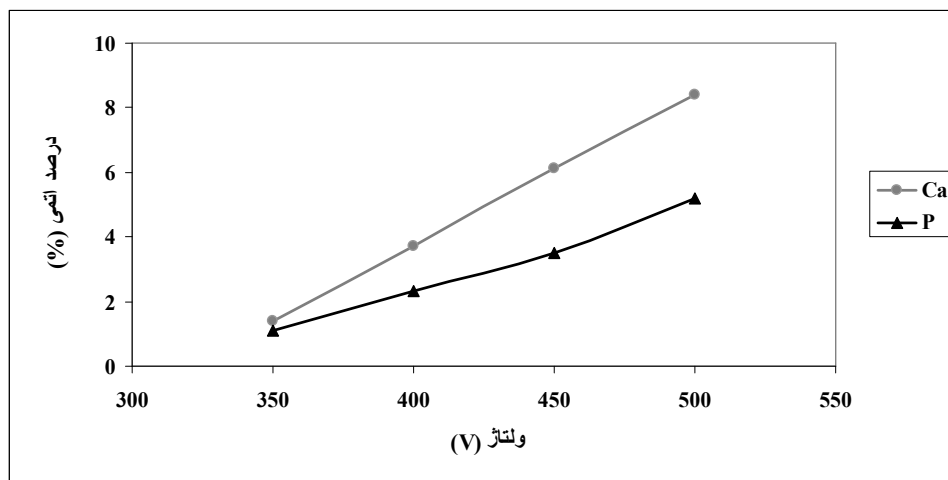
نمونه	R _S (Ω)	CPE ₁ -P	CPE ₁ -T (F/cm ²)	R ₁ (Ω.Cm ²)	CPE ₂ -P	CPE ₂ -T (F/cm ²)	R ₂ (Ω.Cm ²)	R ₂ +R ₂ (Ω.Cm ²)
Ti-6Al-4V	۳۵۰	۰/۶۶	۹/۰×۱۰ ^{-۵}	۱/۱×۱۰ ^۵	-	-	-	-
پس از PEO پیش از گرمایی	۲۳۵	۰/۵۵	۲/۰×۱۰ ^{-۶}	۳/۹×۱۰ ^۴	۰/۵۴	۹/۵×۱۰ ^{-۶}	۱/۶×۱۰ ^۶	۱/۶×۱۰ ^۶
پس از ۱۰ ساعت گرمایی	۲۱۷	۰/۸۷	۲/۲×۱۰ ^{-۶}	۱/۸×۱۰ ^۵	۰/۶۹	۷/۹×۱۰ ^{-۶}	۱/۶×۱۰ ^۶	۱/۸×۱۰ ^۶



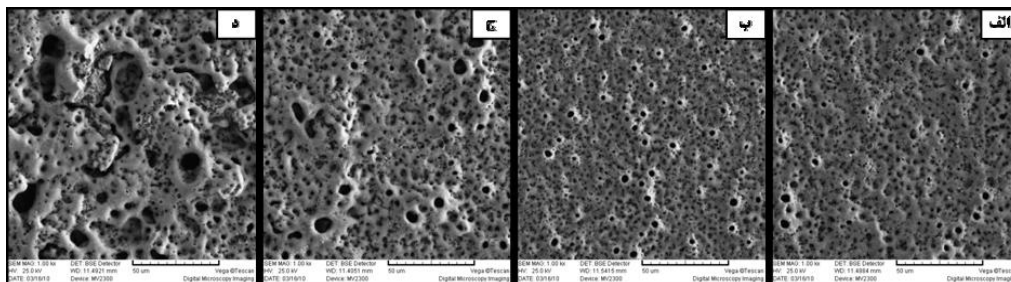
شکل ۱- تصاویر SEM از سطح پوشش‌ها در زمان ۵ دقیقه و ولتاژهای الف) ۳۵۰، ب) ۴۰۰، ج) ۴۵۰ و د) ۵۰۰ ولت.



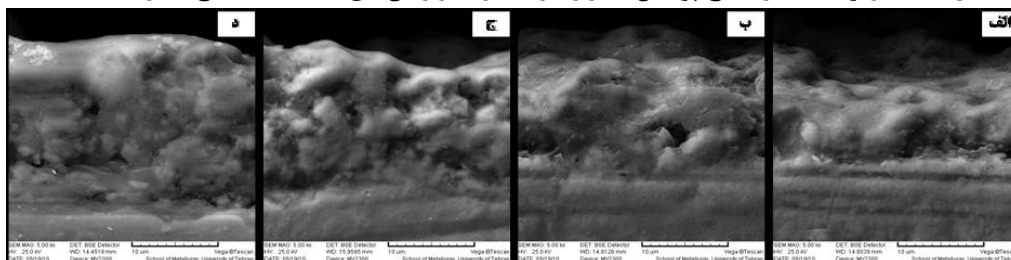
شکل ۲- تجزیه‌ها از سطح پوشش ایجاد شده در ۵۰۰ ولت و زمان ۵ دقیقه الف) تجزیه‌ی XRD و ب) تجزیه‌ی EDS



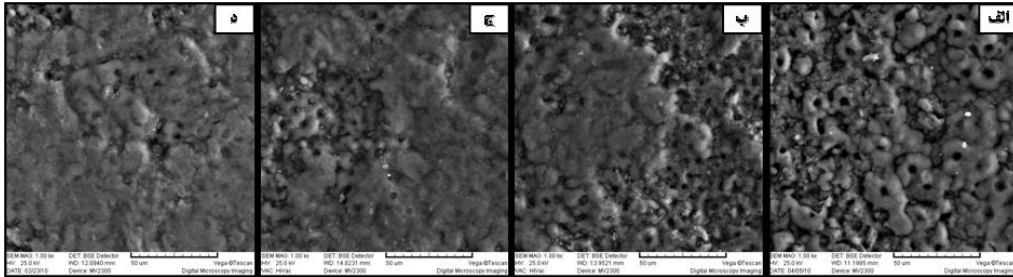
شکل ۳- تغییرات درصد اتمی عناصر کلسیم و فسفر موجود در تیتانیا با ولتاژ پوشش دهی.



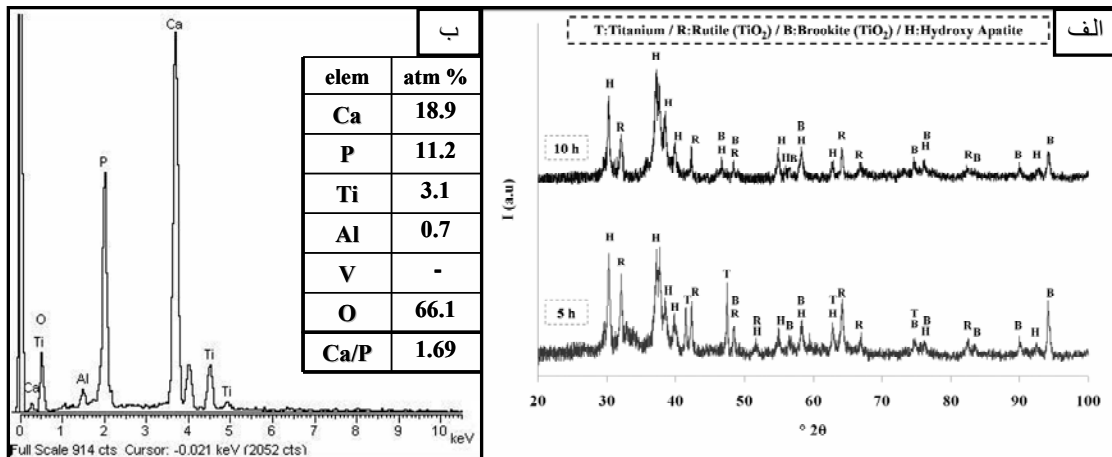
شکل ۴- تصاویر SEM از سطح پوشش‌ها در ولتاژ ۵۰۰ ولت و زمان‌های الف) ۵، ب) ۱۰، ج) ۱۵ و د) ۲۰ دقیقه.



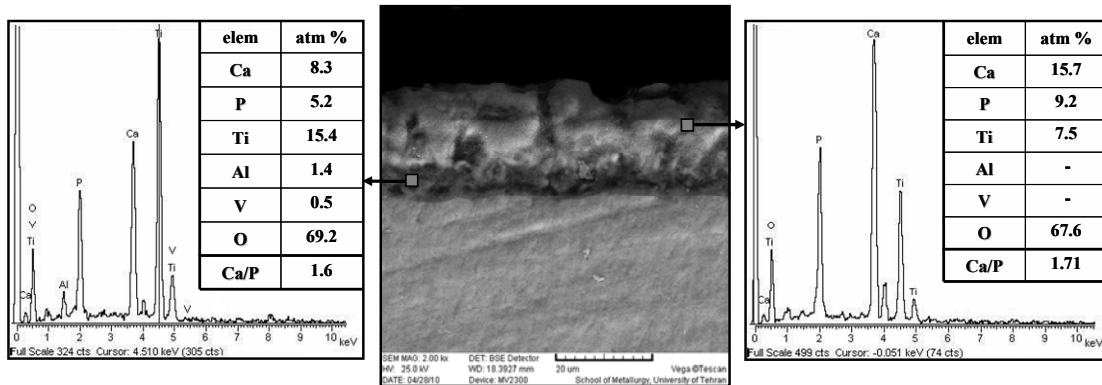
شکل ۵- تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش‌ها در ولتاژ ۵۰۰ ولت و زمان‌های الف) ۵، ب) ۱۰، ج) ۱۵ و د) ۲۰ دقیقه.



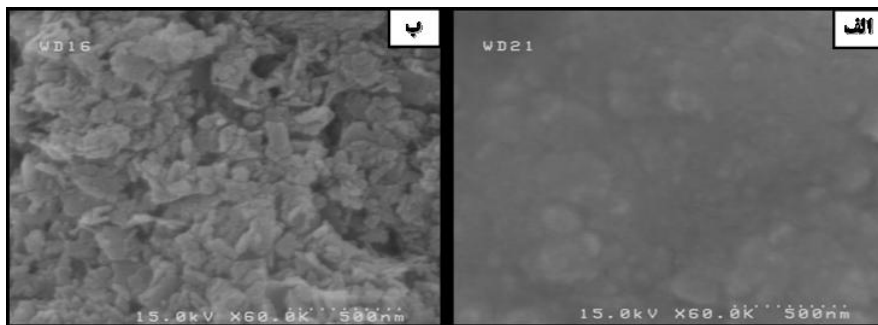
شکل ۶- تصاویر SEM از سطح پوشش‌ها پس از عملیات گرمایی در زمان‌های الف) ۲/۵، ب) ۵، ج) ۷/۵ و د) ۱۰ ساعت.



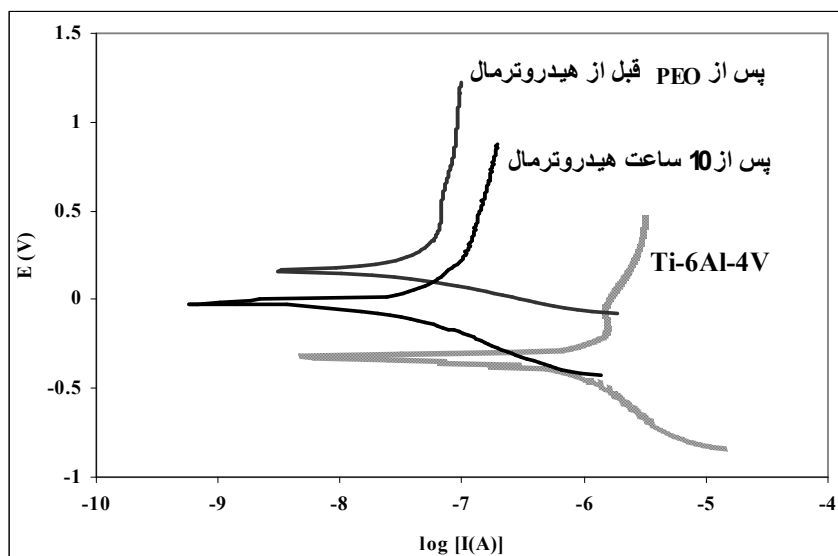
شکل ۷- الف) تجزیه‌ی XRD از سطح پوشش ایجاد شده پس از ۵ و ۱۰ ساعت عملیات گرمایی و ب) تجزیه‌ی EDS از سطح پوشش ایجاد شده پس از ۱۰ ساعت عملیات گرمایی.



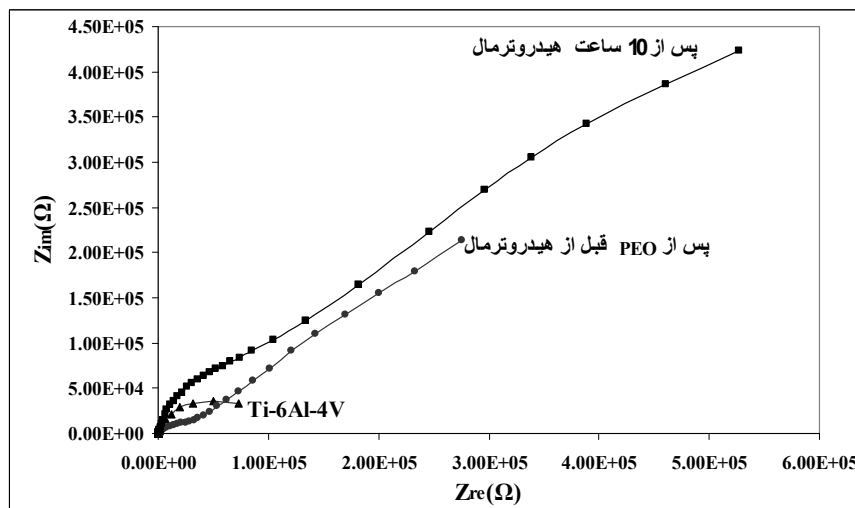
شکل ۸- تصویر SEM از سطح مقطع پوشش پس از ۱۰ ساعت عملیات گرمایی و تجزیه‌ی EDS مربوط به دو نقطه‌ی آن.



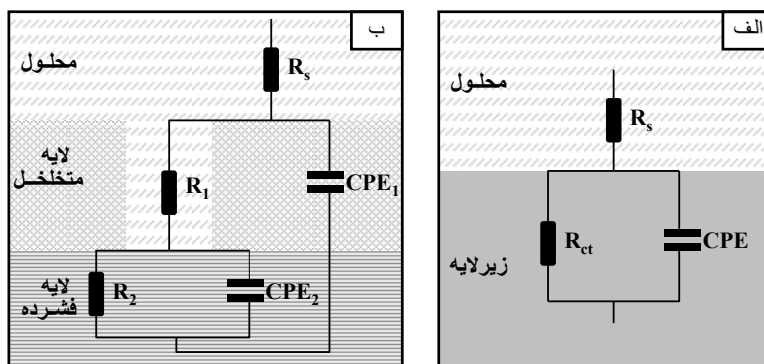
شکل ۹- تصاویر SEM از سطح پوشش الف) پس از PEO و پیش از گرمایی و ب) پس از ۱۰ ساعت عملیات گرمایی.



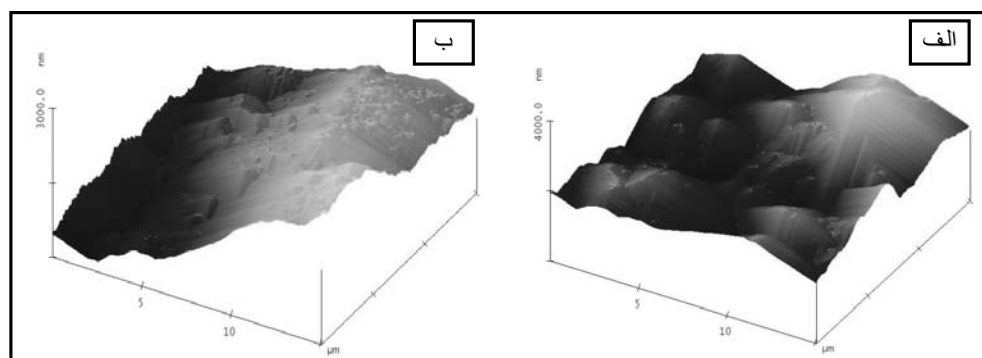
شکل ۱۰- منحنی‌های پلاریزاسیون در محلول رینگر برای زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده.



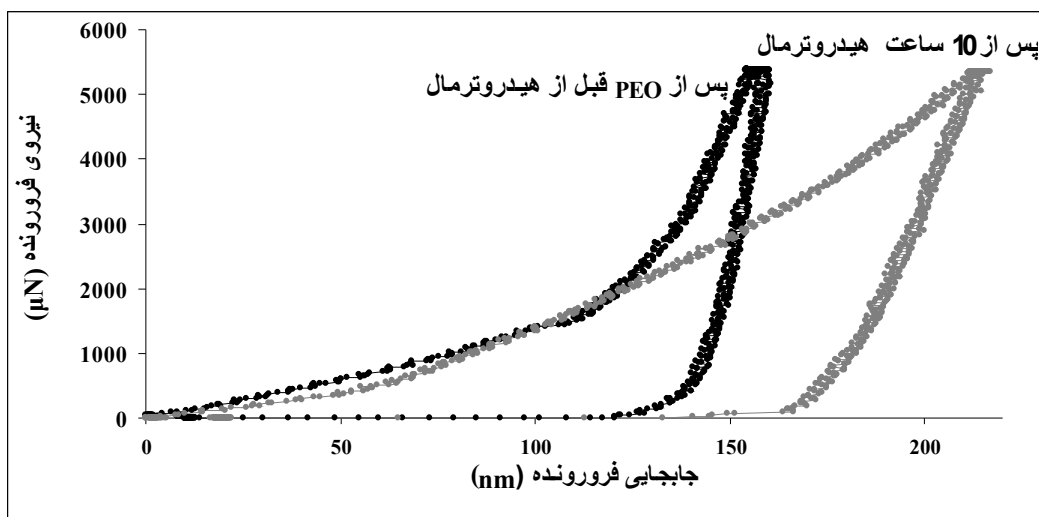
شکل ۱۱- منحنی‌های نایکوئیست بدست آمده از آزمایش EIS در محلول رینگر برای زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده.



شکل ۱۲- مدار معادل الف) زیرلایه و ب) نمونه‌های پوشش داده شده.



شکل ۱۳- تصاویر AFM از سطح پوشش الف) پس از PEO پیش از گرمایی و ب) پس از ۱۰ ساعت عملیات گرمایی.



شکل ۱۴- منحنی نیروی فرورونده بر حسب جابه‌جایی فرورونده در نانوسختی سنجی پیش و پس از عملیات گرمایی.