

پوشش دهی کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-تیتانیا همزمان با نیتروکربوره کردن الکترولیتی پلاسمایی روی سطح فولاد ضدزنگ و بررسی رفتار خوردگی آن

زهرا گلستان^{۱*}، مهدی جاویدی^۲، محمدحسین شریعت^۳ و رضا بازرگان لاری^۴

چکیده

هدف از این پژوهش، افزایش مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال که به عنوان ماده کاشتنی در بدن استفاده می‌شود، می‌باشد. این کار به وسیله اعمال پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت و اکسید تیتانیوم همزمان با عملیات نیتروکربوره کردن الکترولیتی پلاسمایی روی سطح فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال انجام گرفت. نمونه‌ها با اعمال جریان مستقیم و اختلاف پتانسیل (۱۴۵ ولت) پوشش داده شدند. سطح روی نمونه‌ها و سطح مقطع آن‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، آنالیزهای پراکنش انرژی و تفرق اشعه ایکس روی نمونه‌ها، حضور عناصر تیتانیوم، کلسیم، فسفر، نیتروژن و کربن را نشان داد. مقاومت به خوردگی پوشش بدست آمده نیز به وسیله آزمون پلاریزاسیون تافل در محلول رینگر بررسی شد. نتایج نشان داد که پوشش کامپوزیتی باعث نجیب تر شدن پتانسیل خوردگی فولاد زنگ نزن و کاهش دانسیته جریان آن می‌شود که در نتیجه، نرخ خوردگی کاهش یافته و مقاومت به خوردگی آن بهبود می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: نیتروکربوریزه کردن الکترولیتی پلاسمایی، هیدروکسی آپاتیت، اکسید تیتانیوم.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه شیراز.

۲- استادیار، مهندسی مواد، دانشگاه شیراز.

۳- استاد، مهندسی مواد، دانشگاه شیراز.

۴- استادیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، مرودشت - ایران.

*- نویسنده مسئول مقاله: Zahra_Golestan@yahoo.com

پیشگفتار

بیشتر عملیات سطحی پلاسمایی برای کاربردهای تریبولوژی بر پایه تولید پلازما در فشار پایین و در یک محفظه خلا می‌باشد. بویژه برای عملیات نفوذی پلاسمایی، فرایند باید در یک کوره بسته خلا^۱ و گران قیمت انجام شود و نمی‌تواند برای خط تولید استفاده شود. روش‌های اشباع‌سازی الکترولیتی پلاسمایی^۲ مثل نیتروکربوره کردن الکترولیتی پلاسمایی^۳ یک گروه جدید از روش‌های پلاسمایی اتمسفری هستند که به گونه‌ای موفقیت آمیز برای عملیات نفوذی فلزات آهنی کم آلیاژ استفاده می‌شوند. به دلیل تشابه تجهیزات این روش با حمام آبکاری الکتریکی و سرعتی که این روش دارد، این فرایند برای تولید انبوه قطعات با اشکال پیچیده (به دلیل پوشش پلاسمایی یکنواخت اطراف قطعه) بسیار مناسب است [۱]. پژوهش‌های بسیاری در مورد انواع روش‌های الکترولیتی پلاسمایی به وسیله یروخین و همکارانش شکل گرفته است که شامل اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با پالس جریان متناوب روی آلومینیوم، بمنظور ایجاد یک لایه سطحی چسبناک، سخت و ضخیم و همچنین اشباع سازی الکترولیتی پلاسمایی با استفاده از انواع گوناگون روش‌های کربوره و نیترووره کردن بمنظور ایجاد لایه‌های مقاوم به خوردگی با ویژگی‌های مکانیکی خوب می‌باشد [۲]. فرایند نیتروکربوره کردن الکترولیتی پلاسمایی، بر اساس اشباع نفوذی سطح فلزی با ذرات یونیزه شده نیتروژن و کربن در طول الکترولیز یک الکترولیت مناسب در ولتاژ بالاست [۳]. با اعمال ولتاژی که به آرامی در حال افزایش است، ابتدا شدت جریان افزایش می‌یابد، سپس هنگامی که بسته پلاسمایی یکنواخت در اطراف کاتد تشکیل شد، شدت جریان کاهش می‌یابد. این محیط میانی که از گازهای یونیزه شده تشکیل شده اند، جرقه‌های الکتریکی تولید می‌کند. یک لایه بسیار نازک و مقاوم به خوردگی در مدت زمان کمی (معمولا چند دقیقه) روی سطح زیر لایه شکل می‌گیرد [۴].

فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال معمولا برای ساخت کاشتنی‌های ارتوپدی بکار می‌رود و کاربردهایی مانند پروتز استخوان لگن^۴ و پیچ^۵ دارد. این کاربرد گسترده از این فولاد بیش‌تر به دلیل مقاومت خوب آن در مقابل خوردگی یکنواخت است [۵، ۱]. عملیات نیتروکربوره کردن الکترولیتی پلاسمایی را می‌توان بمنظور بهبود زیست سازگاری^۶، افزایش پیوند با استخوان^۷، کاهش سایش و خوردگی بکار برد [۶]. این روش، عملیاتی الکتروشیمیایی است که یک لایه از ترکیبات نیتروژن و کربن با ویژگی‌های مکانیکی بهینه، بوجود می‌آورد [۷].

پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت^۸ برای بهبود پیوند استخوان با ایمپلنت فلزی در دندان پزشکی و ارتوپدی کاربرد دارند. این ماده یک سرامیک زیست فعال است که به گونه گسترده در جراحی‌های جایگزین بافت بکار می‌رود. این جایگزینی به این دلیل است که ترکیب شیمیایی آن مشابه ترکیب معدنی استخوان طبیعی است [۸]. پوشش کامپوزیتی اکسید تیتانیوم و هیدروکسی آپاتیت یک ترکیب مناسب از لحاظ زیست فعالی و استحکام مکانیکی برای کاشتنی‌های بکار رفته در بدن می‌باشد [۹]. تیتانیا به عنوان یک اکسید فلزی، ضمن این‌که چسبندگی بالایی با استخوان ایجاد می‌کند، باعث رشد سلول نیز می‌شود. با این حال، ساختار متخلخل کامپوزیت تیتانیا- هیدروکسی آپاتیت باعث بهبود خواص مکانیکی و انبساط حرارتی این ماده می‌شود [۹]. روش‌های متنوعی برای اعمال پوشش‌های کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- تیتانیا روی زیرلایه فلزی بکار برده شده که از آن میان می‌توان به سل ژل [۹]، پلازما اسپری [۱۰] و الکتروفوریتیک [۱۱] اشاره کرد. در این پژوهش، امکان پوشش‌دهی همزمان لایه نیتروکربوره به همراه اکسید تیتانیوم و هیدروکسی آپاتیت روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال، به روش الکترولیتی پلاسمایی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین، مقاومت به خوردگی پوشش اعمال شده نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

⁴-Hip Prosthesis

⁵- Screw

⁶- Biocompatibility

⁷- Bone Bonding

⁸- Hydroxyapatite (HA)

¹ - Closed Perimeter Vacuum Furnace

² - Plasma Electrolytic Saturation (PES) Techniques

³ - Plasma Electrolytic Nitrocarburizing (PEN/C)

مواد و روش ها

میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ و آنالیز پراکنش انرژی اشعه ایکس^۲ و تفرق اشعه ایکس^۳ مورد مطالعه قرار گرفت. مقاومت به خوردگی نمونه‌ها نیز به وسیله آزمون پلاریزاسیون تافل مورد ارزیابی قرار گرفت. این آزمون در یک سل الکتروشیمیایی شامل سه الکترود کاری (نمونه)، کمکی (پلاتین) و مرجع (نقره اشباع شده - کلرید نقره) و حاوی محلول رینگر انجام شد. دمای محلول در طول مدت آزمون 37 ± 1 درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شد. آزمون پلاریزاسیون به وسیله یک دستگاه اندازه‌گیری خوردگی اتولب ۴/۹ انجام شد. اندازه‌گیری‌های تافلی در محدوده ۲۰۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل خوردگی مدار باز با سرعت ۵/ میلی ولت بر ثانیه انجام گرفت. سپس نتایج توسط نرم افزار GPES ۴.۹ بررسی گردید.

نتایج و بحث

شکل ۱ نمودار جریان بر حسب ولتاژ را برای حمام‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهد. در ابتدا با افزایش ولتاژ، جریان به صورت خطی بر اساس قانون فارادی افزایش می‌یابد که همان مرحله آزاد سازی گاز است. هنگامی که ولتاژ در حمام‌های ۱ و ۲ به ترتیب به ۶۰ و ۵۶ ولت رسید، تخلیه پلاسمایی متوالی در حباب‌های متفاوت شروع می‌شود. سپس با افزایش ولتاژ جریان کاهش می‌یابد و جرقه زنی روی سطح آغاز می‌گردد که در این مرحله، گازی درخشان و ناپایدار در اطراف کاتد مشاهده می‌شود. در نهایت، در ولتاژهای ۱۵۰ و ۱۴۵ ولت برای حمام‌های ۱ و ۲ یک بسته پلاسمای پیوسته آبی در اطراف نمونه شکل می‌گیرد. برای جلوگیری از ته‌نشین شدن اکسیدتیتانیوم و هیدروکسی آپاتیت در حین پروسه، افزون بر استفاده از همزن مغناطیسی از پلی اتیلن آمین نیز به عنوان عامل پراکنده ساز استفاده می‌شود تا ذرات هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا را باردار کند و از ته نشین شدن آن‌ها جلوگیری کند. به این ترتیب، این ذرات به صورت معلق در محیط باقی مانده و با اعمال پتانسیل به دلیل بار سطحی مثبتی که دارند به سمت کاتد جذب

از فولاد ضد زنگ ۳۱۶ ال، با ترکیب آورده شده در جدول ۱، با ضخامت ۲ میلی متر به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌ها به صورت دایره ای و با قطر ۲۰ میلی متر تهیه شده و به وسیله پالیش کردن، آلودگی‌های سطحی آن پاک گردید. سپس با آب مقطر و الکل شسته و خشک شد. برای تهیه هیدروکسی آپاتیت طبیعی می‌توان از سوزاندن استخوان گاو در هوا به وسیله مشعل استفاده کرد؛ پودر سیاه بدست آمده پس از سوزاندن استخوان در کوره در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت قرار می‌گیرد تا پودر سیاه رنگ تبدیل به پودر سفید رنگ هیدروکسی آپاتیت گردد. ترکیب شیمیایی و پایداری حرارتی هیدروکسی آپاتیت بدست آمده از این روش به وسیله بحرالعلوم و همکارانش بررسی شده است [۱۲]. سپس نمونه‌ها در حمام‌هایی با درصدهای گوناگونی از هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا پوشش داده شدند و خواص خوردگی آن‌ها بررسی شد. در نهایت، حمامی که نمونه پوشش داده شده در آن دارای بهترین خواص خوردگی بود، به عنوان حمام بهینه انتخاب شد. در جدول ۲ ترکیب این حمام ذکر شده است. برای مقایسه، یک حمام نیز بدون حضور هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا تهیه شد که ترکیب این حمام نیز در جدول ۲ ذکر شده است. سپس نمونه‌ها در این حمام‌ها پوشش داده شدند. بمنظور جلوگیری از ته نشین شدن پودرهای تیتانیا و هیدروکسی آپاتیت در حین فرآیند، از یک همزن مغناطیسی استفاده شد که تا انتهای فرآیند در حال چرخش بود. هم‌چنین از پلی اتیلن آمین به عنوان پایدار کننده برای معلق نگه داشتن پودرها استفاده شد [۱۳]. یک قطعه ورق استوانه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال با قطر داخلی ۱۵ سانتیمتر درون بشر قرار گرفت و به پایانه مثبت یک منبع تغذیه برق جریان مستقیم به عنوان آند متصل شد. سپس نمونه به پایانه منفی منبع تغذیه متصل و به عنوان کاتد در محلول قرار گرفت. سپس با اعمال ولتاژ ۱۴۵-۱۵۰ ولت بر اساس جدول ۲ نمونه به مدت ۱۰ دقیقه تحت عملیات قرار گرفت و پس از آن کوینچ و در آب شسته شد. در مرحله بعد، سطح نمونه و ترکیبات آن به وسیله

¹ - Scanning Electron Microscopy (SEM)

² - Energy Dispersive X-Ray (EDX)

³ - X-Ray Diffraction (XRD)

تشکیل گودال های کوچک^۲ و کره هایی^۳ می شود [۳]. این گودال ها و کره ها در شکل ۲ قابل مشاهده است.

در شکل ۳ آنالیز تفرق اشعه ایکس نمونه های پوشش داده شده در حمام های ۱ و ۲ نشان داده شده است. در هر دو نمونه یک لایه اکسیدی شامل اکسیدهای اسپینل^۴ که شامل اکسید آهن و کروم است، مشاهده می گردد. اکسیدهای آهن شامل Fe_3O_4 و همچنین ترکیبی شامل اکسید کروم و آهن به صورت $FeO.Cr_2O_3$ می باشد که این فاز منجر به بالا رفتن سختی سطح می شود [۲]. همچنین، فازهایی مانند Fe_2N و Fe_2C نیز دیده می شود که این ترکیبات آستنیت انبساط یافته^۵ هستند که در آنالیز دیده می شوند. حضور این فازها به صورت نیتrideها و کاربیدها بیانگر تجمع نیتروژن و کربن در این لایه می باشد. از سوی دیگر، سریع سرد کردن نمونه پس از عملیات پوشش دهی از نفوذ کربن و نیتروژن برای تشکیل رسوب به صورت نیتride و کاربید در مرزخانه ها جلوگیری می کند و آن ها را به صورت محلول جامد نگه می دارد [۱]. در نمونه حمام ۲ افزون بر لایه نیتروکربوره، اکسید تیتانیوم به صورت فاز روتیل و همچنین، ترکیباتی از کلسیم و فسفر به صورت HA و TCP نیز مشاهده می شود. در شکل ۵ آنالیز عنصری نقطه ای از سطح نمونه ۲ گرفته شده است. همان گونه که ملاحظه می شود، نقطه A مقدار تیتانیوم و نقطه B دارای کلسیم و فسفر نسبتا بالایی است که با توجه به آنالیز تفرق اشعه ایکس می توان گفت این نقاط همان ذرات آپاتیت و تیتانیا هستند که به صورت ذراتی به سطح چسبیده اند.

شکل ۶ منحنی پلاریزاسیون تافل نمونه ها را در محلول رینگر نشان می دهد. با توجه به منحنی ها مشاهده می شود که با انجام عملیات نیتروکربوریزاسیون روی سطح فولاد زنگ نزن (نمونه ۱)، منحنی پلاریزاسیون به سمت چپ و بالا منتقل شده که نشان دهنده نجیب تر شدن پتانسیل خوردگی، کاهش دانسیته جریان خوردگی و در نتیجه بهبود مقاومت به خوردگی است. از سوی دیگر، نمونه نیتروکربور شده حاوی هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا

می شوند. همچنین، به دلیل تلاطمی که در اثر چرخش هم زن مغناطیسی بوجود می آید، این ذرات به درون پلاسما راه پیدا می کنند. یون ها با بار مثبت در محلول بیش تر روی سطح حباب های گاز در نزدیکی کاتد قرار می گیرند که به دلیل ولتاژ بالای بین الکترودها می باشد [۱۴]. بنابراین، یک میدان الکتریکی موضعی با قدرت بسیار بالایی بین کاتد و بارهای مثبت ایجاد می شود که این میدان الکتریکی پر قدرت منجر به یونیزاسیون فضای گازی درون حباب ها می شود و تخلیه پلاسمایی آغاز می شود [۱۴]. در این حالت چون ذرات هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا تا حدودی باردار می شوند، به همراه حباب ها خود را به سطح فلز می رسانند. از سوی دیگر، چون این ذرات سنگین هستند، میتوانند با چسبیدن به حباب ها راحت تر حرکت کنند. در درون پلاسما دما نسبتاً بالا می باشد [۱۴] و ذوب موضعی در سطح کاتد دیده می شود و هنگامی که ذوب موضعی رخ می دهد، ذرات معلق نیز در آن نواحی حضور دارند و به صورت پراکنده بر روی سطح می چسبند. همچنین، به دلیل این که دمای پلاسما بسیار بالا می رود، تغییر فازهایی نیز بر روی این ذرات معلق رخ می دهد. همچنین، ممکن است این ذرات درون خلل و فرج هایی که به دلیل ترکیدن حباب ها روی سطح ایجاد می شود، جای گیرند. ریخت شناسی سطح و ریزساختار سطح مقطع نمونه های پوشش داده شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل دیده می شود ریخت شناسی سطح نسبت به حالت نیتروکربوره تغییر کرده که با توجه به آنالیز تفرق اشعه ایکس در شکل ۳ و آنالیز پراکنش انرژی اشعه ایکس در شکل ۴، می توان این تغییر در ریخت شناسی را مربوط به حضور ترکیبات کلسیم و فسفر به صورت هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات^۱ و همچنین ذرات اکسید تیتانیوم در سطح دانست. این سطح در اثر برخورد شدید پلاسمای الکترولیتی، سطح فلز و ذرات سرامیکی معلق در الکترولیت بوجود آمده است. پلاسمای متمرکز بوجود آمده، با سطح نمونه واکنش می دهد و ویژگی های سطح این نمونه ها را تحت تاثیر قرار می دهد. ترکیدن حباب های پلاسما و ذوب شدن موضعی لایه ی سطحی منجر به

² - Microcraters

³ - Spheroids

⁴ - Spinel

⁵ - Expanded Astenite

¹ - Tricalcium phosphate (TCP)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فولاد ضد زنگ ۳۱۶ ال در دو حمام با ترکیب گوناگون به روش الکترولیتی پلاسمایی پوشش داده شد. در یک حمام ترکیباتی از نمک‌های گوناگون بمنظور نیتروکربوره کردن و در حمام دیگر افزون بر این ترکیبات مقداری اکسید تیتانیوم و هیدروکسی آپاتیت نیز افزوده شد. با افزودن اکسید تیتانیوم و هیدروکسی آپاتیت به حمام، ولتاژ مورد نیاز برای پایدار شدن پلاسمای پیوسته و یکنواخت، حدود ۵ ولت کاهش یافت. با بررسی آنالیزهای XRD و EDX و تصاویر SEM، می‌توان به این نتیجه رسید که در حمام ۲ پوشش افزون بر لایه نیتروکربوره حاوی ترکیباتی از کلسیم و فسفر به صورت HA و TCP و همچنین اکسید تیتانیوم به صورت فاز روتیل می‌باشد که این همزمان پوشش دادن هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا حین فرایند نیتروکربوریزاسیون الکترولیتی پلاسمایی را نشان می‌دهد. نتایج آزمون خوردگی به روش پلاریزاسیون تافل نشان داد که مقاومت به خوردگی در نمونه پوشش داده شده به وسیله تیتانیا/ هیدروکسی آپاتیت و نیتروکربور شده، بیش‌تر از نمونه نیتروکربور شده و در نمونه نیتروکربور شده بیش‌تر از نمونه بدون پوشش است.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از مسئولان آزمایشگاه بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز و همچنین از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه شیراز و دانشکده مهندسی که هزینه‌های این پروژه را از راه گرانت 90-GR-ENG-8 به دکتر شریعت و گرانت 90-GR-ENG-104 به دکتر جاویدی پرداخت نمودند، سپاسگزاری می‌کنند.

(نمونه ۲)، دارای پتانسیل خوردگی نجیب‌تر، دانسیته جریان خوردگی کم‌تر و در نتیجه، مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به نمونه نیتروکربور شده می‌باشد. در جدول ۳ مقادیر پتانسیل خوردگی، دانسیته جریان خوردگی و نرخ خوردگی نمونه‌ها آورده شده است.

بررسی شکل ۶ و جدول ۳ نشان می‌دهد که عملیات نیتروکربوریزاسیون الکترولیتی پلاسمایی بر سطح فولاد زنگ‌نزن باعث کاهش نرخ خوردگی از $6/056 \times 10^{-2}$ (mm/year) به

$2/98 \times 10^{-2}$ (mm/year) می‌شود و افزودن هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا به حمام نیتروکربوریزاسیون الکترولیتی پلاسمایی سطح فولاد، باعث کاهش مضاعف نرخ خوردگی از $2/98 \times 10^{-2}$ (mm/year) به

$5/054 \times 10^{-4}$ (mm/year) می‌شود و بنابراین، مقاومت به خوردگی بهبود می‌یابد. کاهش نرخ خوردگی در نمونه نیتروکربور شده به احتمال زیاد، به دلیل تشکیل لایه اکسیدی فلزی در سطح فولاد و همچنین لایه نفوذی آستنیت انبساط یافته می‌باشد [۱]. بهبود مقاومت به خوردگی در نمونه حاوی هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا به این دلیل است که این ذرات سرامیکی تخلخل‌های سطح نیتروکربور شده را تا حدودی می‌پوشانند و بنابراین، سطح مؤثر برای روی دادن مکانیزم‌های خوردگی را کاهش می‌دهند [۹]. از سوی دیگر، پر شدن تخلخل‌های سطحی با ذرات هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا منجر به محدود شدن مسیرهای نفوذ و ایجاد مانع بین الکترولیت و محیط خورنده می‌شود.

and Coating Technology, Vol. 122, pp. 73–93, 1999.

3- F. Mahzoon, M. E. Bahrololoom, and S. Javadpour, "Optimization of a Novel bath for Plasma Electrolytic Nitrocarburizing of 316L Stainless Steel and Study of Tribological Properties of the Treated Steel Surfaces", Surface Engineering, Vol. 25 (8), pp. 628–633, 2009.

References

- 1- X. Nie, C. Tsotsos, A. Wilson, A. L. Yerokhin, A. Leyland, and A. Matthews, "Characteristics of a Plasma Electrolytic Nitrocarburising Treatment for Stainless Steels", Surface and Coating Technology, vol. 139, pp. 135–142, 2001.
- 2- A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. J. Dowey, "Plasma Electrolysis for Surface Engineering", Surface

- 4- A. Bandyopadhyay, F. Espana, V. Krishna Balla, S. Bose, Y. Ohgami, and N. M. Davie, "Influence of Porosity on Mechanical Properties and in Vivo Response of Ti6Al4V implants", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, pp. 1640–1648, 2010.
- 5- A. Shahyari, S. Omanovic, and J. A. Szpunar, "Electrochemical Formation of Highly Pitting Resistant passive Films on a Biomedical Grade 316LVM", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 28, pp. 94–106, 2008.
- 6- H. Liang, B. Shi, A. Fairchild, and T. Cale, "Applications of Plasma Coatings in Artificial Joints: an Overview", *Journal of Vacuum*, vol. 73, pp. 317–326, 2004.
- 7- A. L. Yerokhin, A. Leyland, C. Tsotsos, A. D. Wilson, X. Nie, and A. Matthews, "Duplex Surface Treatments Combining Plasma Electrolytic Nitrocarburising and Plasma Immersion Ion-Assisted Deposition", *Surface and Coating Technology*, vol. 142–144, pp. 1129–1136, 2001.
- 8- S. K. Yen, and C. M. Lin, "Cathodic Reactions of Electrolytic Hydroxyapatite Coating on Pure Titanium", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, pp. 70–76, 2002.
- 9- A. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, J. Michel, and S. Rajeswari, "In Vitro Biological, Chemical and Electrochemical Evaluation of Titania Reinforced Hydroxyapatite Sol-Gel Coating on Surgical Grade 316L SS", *Material Science and Engineering C*, vol. 27, pp. 162–171, 2007.
- 10- V. Cannillo, L. Lusvarghi, and A. Sola, "Production and Characterization of Plasma-Sprayed TiO₂-Hydroxyapatite Functionally Graded Coatings", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 2161–2169, 2008.
- 11- A. M. Cantaragiu, P. Cojocar, L. Magagnin, G. Carac, and C. Gheorghies, "Electrophoretic Synthesis and Characterization of Bioactive HAp/TiO₂ Thin Films Coated on Stainless Steel", *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials*, Vol. 12, pp. 913–918, 2010.
- 12- M. E. Bahrololooma, M. Javidi, S. Javdpoura and J. Mab, Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from Bovine Cortical bone ash, *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 10, No. 2, pp. 129–138, 2009.
- ۱۳- ن. افسرکارزونی، م. ح. شریعت، م. بحر العلوم، س. دهقانی، ف. محزون و ت. جوزقی، بهینه سازی حمام بمنظور کاهش ولتاژ در روش نیتروکربوره کردن الکترولیتی پلاسمایی فولاد ضد زنگ آستنیتی و بررسی زیست سازگاری آن در بدن خرگوش، مجله مواد نوین/ جلد ۱/ شماره ۳/ بهار ۱۳۹۰.
- 14- P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle and D. Ryabkov, "Electrolytic plasma technology: Science and Engineering—an Overview", *Surface And Coatings Technology*, Vol. 201(21), pp. 8746–8760, 2007.

پیوست‌ها

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد ضدزنگ ۳۱۶ ال.

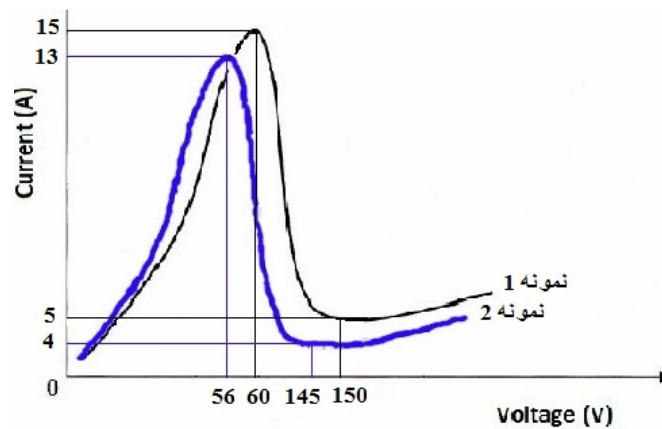
عنصر	P	Si	S	Mn	Mo	Ni	Cr	C	Fe
درصد وزنی	۰/۰۳	۰/۳۲	۰/۰۳	۱/۷۸	۲/۰۵	۱۰	۱۷/۱	۰/۰۳	بقیه

جدول ۲- ترکیب شیمیایی حمام (درصد وزنی) و ولتاژ.

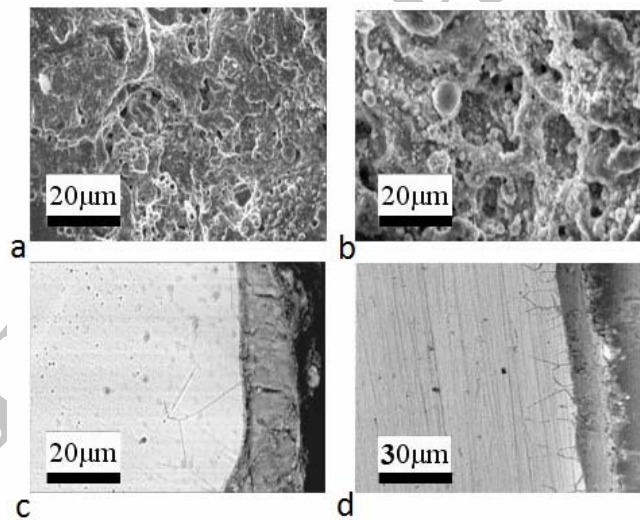
ولتاژ (V)	اوره	هیدروکسی آپاتیت	اکسید تیتانیم	آب	کربنات سدیم	کلرید آمونیوم	حمام
۱۵۰	۸۰	۰	۰	۷	۳	۱۰	حمام ۱
۱۴۵	۷۷	۲	۱	۷	۳	۱۰	حمام ۲

جدول ۳ - نتایج الکتروشیمیایی ناشی از منحنی های پلاریزاسیون.

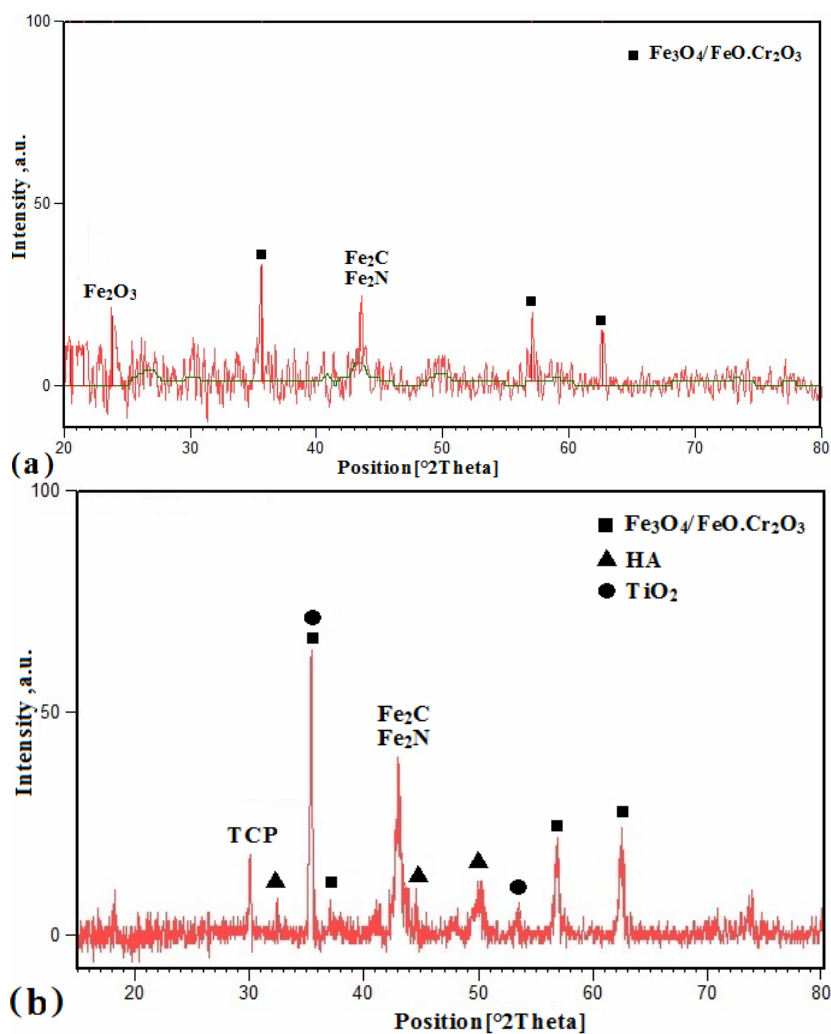
پتانسیل خوردگی (mv)	دانشیته جریان خوردگی (A/cm ²)	سرعت خوردگی (mm/year)	
-۷۱۳	$5/174 \times 10^{-6}$	$6/056 \times 10^{-2}$	نمونه بدون پوشش
-۵۴۶	$2/546 \times 10^{-6}$	$2/98 \times 10^{-2}$	نمونه ۱
-۵	$4/318 \times 10^{-8}$	$5/054 \times 10^{-4}$	نمونه ۲



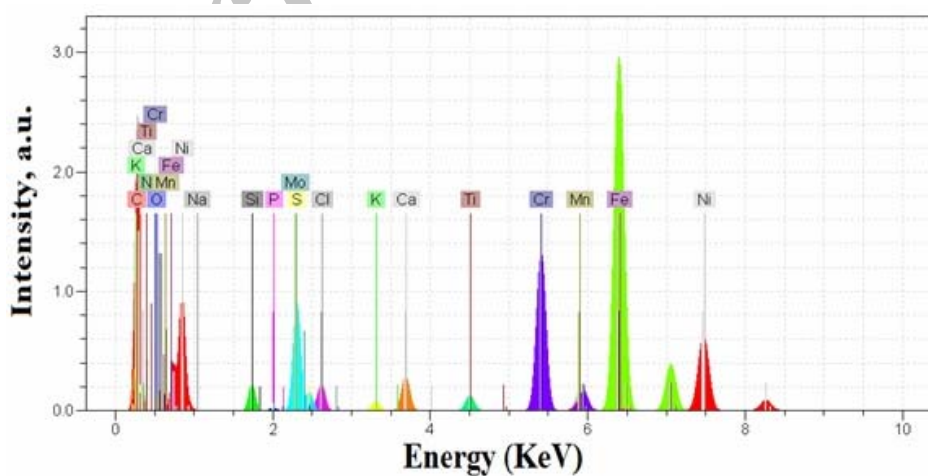
شکل ۱- نمودار جریان-ولتاژ عملیات الکترولیتی پلاسمایی برای حمام های ۱ و ۲.



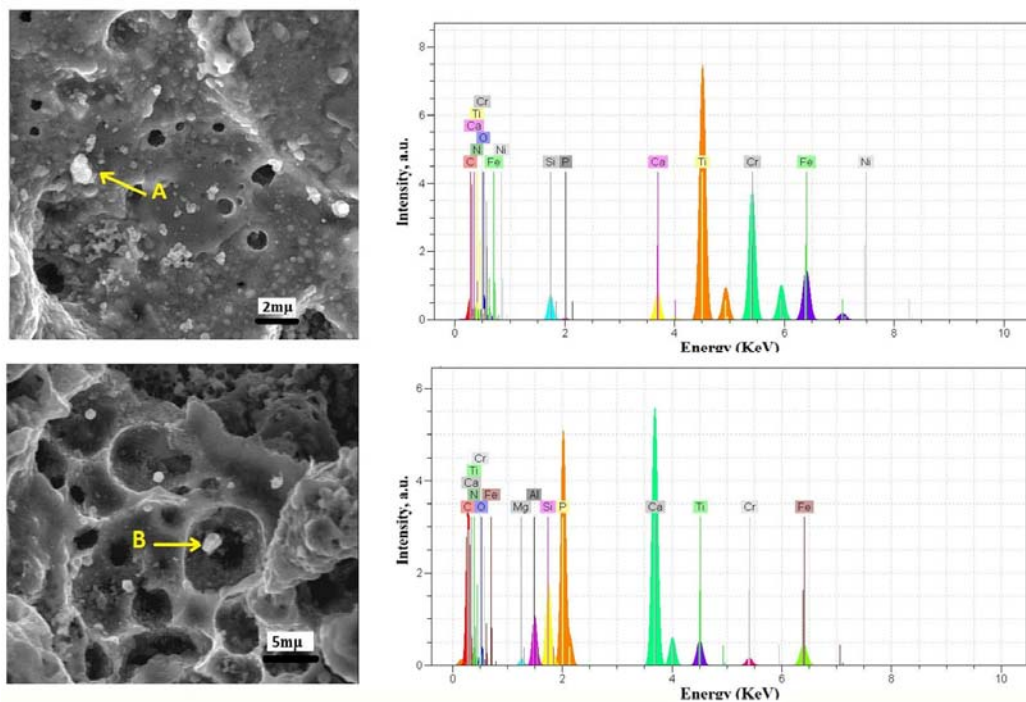
شکل ۲- (a) ریخت‌شناسی سطح نمونه پوشش داده شده در حمام ۱، (b) نمونه پوشش داده شده در حمام ۲، (c) سطح مقطع نمونه پوشش داده شده در حمام ۱ و (d) نمونه پوشش داده شده در حمام ۲.



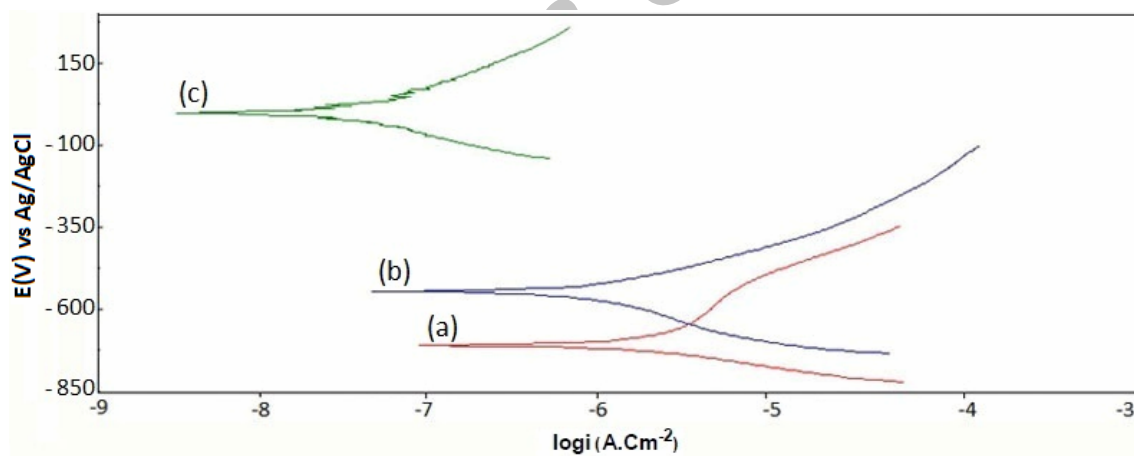
شکل ۳- آنالیز تفرق اشعه ایکس برای نمونه پوشش داده شده در حمام (a) و نمونه پوشش داده شده در حمام ۲ (b).



شکل ۴ - آنالیز پراکنش انرژی اشعه ایکس نمونه پوشش داده شده به وسیله HA و TiO₂ و نیتروکربوره شده.



شکل ۵ - آنالیز نقطه ای EDX از نمونه پوشش داده شده به وسیله HA و TiO_2 و نیتروکربوره شده.



شکل ۶ - منحنی پلاریزاسیون نمونه (a) بدون پوشش، (b) نیتروکربور شده، (c) پوشش داده شده به وسیله HA/TiO_2 و نیتروکربور شده.