

بررسی پوشش‌های چندمرحله‌ای اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی تیتانیوم برای کاربردهای پزشکی

سمیرا احمدنیا^۱، سپیده علی‌اصغری^۲، محمد قربانی^{۳*}

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.
^۲ پژوهشگر پسادکتری، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.
^۳ استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

* نویسنده مسئول: ghorbani@sharif.edu

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۷/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۱/۲۷

چکیده

در این مطالعه تأثیر تعداد مراحل پوشش‌دهی بر مورفولوژی و خواص پوشش ایجادشده بر روی تیتانیوم خالص تجاری توسط روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با جریان مستقیم مورد مطالعه قرار گرفت. پوشش‌دهی به صورت دو مرحله‌ای و در دو الکترولیت سیلیکاتی و کلسیم فسفات انجام گرفت. تأثیر مرحله دوم پوشش‌دهی بر مورفولوژی و ترکیب شیمیایی، فازهای موجود در پوشش و مقاومت به خوردگی پوشش توسط میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS)، پراش اشعه ایکس (XRD) و آزمون پلاریزاسیون خطی بررسی شد. در پوشش دو مرحله‌ای سیلیکاتی - کلسیم فسفات، با توجه به کم بودن ضخامت لایه سیلیکاتی و بیشتر شدن تبادل الکترون از زیرلایه، ولتاژ اعمالی در مرحله دوم کمتر بوده و منجر به کوچک‌تر شدن حفرات در نهایت بهبود خواص خوردگی پوشش نسبت به حالت تک‌مرحله‌ای می‌گردد، درحالی‌که در پوشش دو مرحله‌ای کلسیم فسفات - سیلیکاتی به دلیل ضخامت بالای لایه کلسیم فسفات و به کارگیری ولتاژ بالاتر در مرحله دوم، حفرات درشت‌تر شده و مقاومت به خوردگی پوشش کاهش یافته است.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، دو مرحله‌ای، تیتانیوم، مقاومت به خوردگی، پوشش زیست‌سازگار؛

Investigation of Sequential Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Titanium

S. Ahmadnia¹, S. Aliasghari², M. Ghorbani^{3*}

¹ M.Sc., Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology.

² Post-doctoral research associate, Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology.

³ Professor, Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology.

* Corresponding Author: ghorbani@sharif.edu

Submission: 2016, 10, 05 Acceptance: 2017, 04, 16

Abstract

The study employed sequential DC plasma electrolytic oxidation on morphology and behavior of coatings on CP titanium. The coatings formed in two steps first in silicate, next in calcium phosphate. The influence of second step coating in silicate and calcium phosphate electrolytes on morphology, phase structure and corrosion behavior were studied using SEM followed by EDS, XRD and polarization. Due to low thickness coating in silicate electrolyte and increasing applied Voltage, coatings formed in calcium phosphate have a low size porosity compare to coating formed in silicate electrolyte and in turn revealing an improvement in corrosion resistance. Unlike coatings formed first in calcium phosphate then in silicate electrolyte, the size of porosity increased and corrosion resistance has been decreased.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation (PEO); Two-Step; Titanium; Corrosion resistance; Biocompatible coating;

۱- مقدمه

آلیاژهای تیتانیوم به دلیل خواصی مانند نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی مناسب، رفتار مکانیکی و زیست‌سازگاری قابل قبول، در بسیاری از صنایع مانند هوافضا، دریایی، بیودارویی و... به کار می‌روند. غالباً در دمای محیط لایه اکسید نازکی به ضخامت ۱۰-۱/۵ نانومتر بر روی سطح فلز تیتانیوم تشکیل می‌شود اما بارهای تماسی، این لایه نازک را تخریب کرده و سبب ایجاد خوردگی می‌شود لذا کاربردهای گسترده این فلز به دلیل دارا بودن مقاومت به سایش پایین و ضریب اصطکاک بالا محدود می‌شود [۱].

زیست‌سازگاری ایمپلنت‌های دندان از جنس تیتانیوم بسیار وابسته به خواص سطحی از قبیل ساختار، مورفولوژی و ترکیب لایه اکسیدی موجود بر روی سطح است [۲]. تحقیقات نشان داده است که پاسخ بیولوژیکی ماده ایمپلنت در بافت بدن و نیز اتصال ایمپلنت و بافت به یکدیگر، تحت تأثیر تخلخل و ترکیب شیمیایی سطح ایمپلنت است [۳]. سند بلاست، اچ کردن با اسید، اسپری پلاسمای، خوطه‌وری در مایع فیزیولوژیکی، سل ژل، رسوب‌دهی الکتروفوریتیک و آندایزینگ، پر استفاده‌ترین تکنیک‌های تجاری جهت ایجاد لایه زیست‌فعال بر روی سطح ایمپلنت و در نتیجه بهبود خواص استواینترگریشن (فرآیند التیام استخوان و تشکیل استخوان جدید) ایمپلنت‌های تیتانیومی می‌باشند [۴]. اخیراً، فرآیند اکسیداسیون میکرو آرک^۱ یا اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی^۱ برای اصلاح سطح تیتانیوم ارائه شده است. روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی یک روش الکتروشیمیایی بوده و لایه‌های سرامیکی در ولتاژهای بالا ایجاد می‌کند [۲، ۵]. در این فرآیند به دلیل میدان الکتریکی قوی بین آند و کاتد، یون‌های موجود در الکترولیت و زیرلایه در واکنش‌ها شرکت می‌کنند و منجر به تشکیل پوشش اکسیدی در سطح آند می‌شوند. به‌عنوان مثال الکترولیت‌هایی که شامل گلیسروفسفات (GP) و کلسیم استات است منجر به تشکیل اکسید آندی متخلخل و چسبنده که ترکیب آن شامل Ca و P است، می‌گردد [۶]. استفاده از این روش برای افزودن Si به اکسید تیتانیوم نیز مورد توجه قرار گرفته است. سیلیسیم تراکم استخوانی و تکثیر سلول‌های استخوان‌ساز را افزایش می‌دهد [۷-۱۱].

یکی از ویژگی‌هایی که به تازگی در فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی مورد توجه قرار گرفته است، فرآیند پوشش‌دهی چندمرحله‌ای است. تاکنون روش PEO دو مرحله‌ای و پوشش‌های چندلایه‌ای در پژوهش‌های معدودی استفاده شده است. عین‌خواه و همکارانش [۱۲] به منظور بهبود چسبندگی و خواص خوردگی پوشش PEO بر روی آلیاژ منیزیم AZ31،

بعد از انجام فرآیند PEO در الکترولیت قلیایی، در مرحله دوم با استفاده از اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در الکترولیت اسیدی شامل ترکیبات زیرکونیایی (K_2ZrF_6) لایه پوشش جدیدی ایجاد کردند. برخی دیگر از محققان نیز با به کارگیری روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در مرحله دوم، مکانیزم رشد پوشش PEO، مورفولوژی و خواص به‌دست‌آمده از پوشش‌ها به روش تک‌مرحله‌ای و چندمرحله‌ای را مورد بررسی قرار دادند [۲۰-۱۳].

ماتیکینا و همکارانش [۱۷] مکانیزم رشد پوشش بر روی فویل تیتانیوم به روش PEO دو مرحله‌ای در الکترولیت‌های سیلیکاتی و فسفاتی را با استفاده از ردیابی نحوه توزیع عناصر اصلی هر الکترولیت (سیلیسیم و فسفر) مورد بررسی قرار دادند. بررسی توزیع عناصر سیلیسیم و فسفر در پوشش ایجاد شده از روش دو مرحله‌ای ابتدا در الکترولیت سیلیکاتی و سپس الکترولیت فسفاتی نشان داد که حین آندایزینگ دوباره نمونه از قبل پوشش‌دهی شده، پوشش جدید که توسط حضور فسفر قابل تشخیص است، اساساً در نزدیکی سطح فلز تشکیل یافته است به گونه‌ای که حدود ۳۰-۱۰٪ ماده جدید نزدیک سطح پوشش و حدود ۶۰-۴۰٪ آن در فصل مشترک پوشش - فلز قرار دارد. نتایج مشابه برای پوشش‌دهی ابتدا در الکترولیت فسفاتی و سپس سیلیکاتی نیز مشاهده شد. افزایش ضخامت پوشش در محل‌های جرقه زده و به‌صورت موضعی رخ داده است و بقیه نواحی پوشش تا زمان توسعه جرقه‌ها به این مناطق بدون تغییر باقی می‌مانند.

عباسی و همکارانش [۱۶] با استفاده از روش PEO دو مرحله‌ای (مرحله اول در الکترولیت سدیم فسفاتی و مرحله دوم در الکترولیت کلسیم فسفاتی) پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت - اکسید تیتانیوم، دارای مورفولوژی به هم پیوسته ایجاد کردند که در بهبود خواص زیستی مؤثر است.

در این پژوهش، با استفاده از فرآیند PEO با جریان مستقیم، دو مرحله پوشش، ابتدا در الکترولیت سیلیکاتی و سپس کلسیم فسفاتی بر روی زیرلایه تیتانیوم در مدت‌زمان ۱۵ دقیقه اعمال شده و مورفولوژی، ضخامت، ترکیب شیمیایی و فازی و خواص خوردگی در محلول شبیه‌سازی شده بدن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

در این مطالعه از ورق تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ با ضخامت حدود ۳ میلی‌متر به‌عنوان زیرلایه برای پوشش‌دهی استفاده شد. ترکیب شیمیایی ورق تیتانیومی مورد استفاده توسط طیف‌سنجی نشری تعیین شد که در جدول ۱ نتایج آن نشان داده شده است.

زبری سنج مدل EMD-1500-311 با دقت ۰/۰۲ میکرون اندازه‌گیری شد. برای بررسی مورفولوژی و بررسی عنصری از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Mira Tescan مجهز به آشکارساز EDS استفاده شد. فازهای موجود در پوشش PEO توسط روش پراش اشعه ایکس (XRD) تعیین شدند. این آزمون با مقدار 2θ از ۴ تا ۷۰ درجه و سرعت روبش ۰/۰۲ درجه بر دقیقه انجام شد. مدل دستگاه اشعه ایکس مورد استفاده D4ENDEAVOR, Bruker ساخت آلمان با لامپ مسی ($\text{Cu K}\alpha = 1/54056 \text{ \AA}$) است.

مقاومت به خوردگی پوشش‌های PEO توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و با استفاده از دستگاه Autolab PGSTAT 302N تعیین گردید. در این روش از الکتروود فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ به عنوان الکتروود مقابل، الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع و محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) با pH ۷/۴ در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به عنوان محیط خوردنده استفاده شد. محلول SBF با توجه به مراحل ارائه شده توسط کوکوبو و همکارانش [۲۱] تهیه شد که ترکیب آن در جدول ۳ ارائه شده است. محدوده ولتاژ از ۰/۴- تا ۱/۵ ولت نسبت به پتانسیل مدارباز و سرعت روبش ۱ mV/Sec در نظر گرفته شد. نمونه‌ها قبل از انجام آزمون پلاریزاسیون، به منظور رسیدن به

برای پوشش‌دهی دو الکترولیت قلبایی پایه سیلیکات و پایه کلسیم - فسفات بکار برده شد. شرایط پوشش‌دهی در جدول ۲ ارائه شده است. زمان پوشش‌دهی تمام نمونه‌ها ۱۵ دقیقه است. نمونه‌ها در ابعاد $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ برش داده شدند و قبل از پوشش‌دهی با استفاده از سنباده‌های ۳۲۰ تا ۱۵۰۰ سطح آن‌ها آماده‌سازی شده و به مدت ۱۵ دقیقه در ماورا صوت (اولتراسونیک) با قدرت ۸۰ وات چربی‌گیری شدند و پس از شستشو با آب مقطر دوبار تقطیر در جریان هوای گرم خشک شدند. برای انجام فرایند PEO از منبع تغذیه جریان مستقیم باحالت ولتاژ ثابت با بیشینه ولتاژ خروجی ۴۰۰ ولت و حداکثر جریان ۵ آمپر، استفاده شد. از توری فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ به صورت استوانه‌ای به قطر ۷ سانتی‌متر و سطح کل ۲۶۴ سانتی‌متر مربع، به عنوان کاتد و یک سیستم آبگرد مسی برای خنک کردن محلول و کنترل دما در دمای محیط استفاده شد.

هدایت محلول‌ها در دمای 25 ± 3 درجه سانتی‌گراد، توسط هدایت سنج دیجیتال MARTINI مدل Mi 170 Bench Meter توسط محلول ۰/۰۱ M KCl کالیبره می‌شود، اندازه‌گیری شد. ضخامت پوشش‌ها، با استفاده از دستگاه ضخامت‌سنج Fisher مدل Dual Scope MP40 و زبری سطح پوشش‌ها به وسیله دستگاه

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲

عنصر	Ti	Al	Cr	V	Fe	Cu	Nb	Mn	Si	Ni
درصد وزنی	باقیمانده	۰/۰۰۲	۰/۰۱	<۰/۰۰۳	۰/۰۳	۰/۰۰۵	۰/۰۱	<۰/۰۰۴	<۰/۰۰۲	<۰/۰۰۵

جدول ۲- شرایط پوشش‌دهی در محلول سیلیکات (S)، کلسیم فسفات (Cap) و دو مرحله‌ای سیلیکاتی کلسیم فسفاتی (SCp و CpS)

ردیف	نام اختصاری	تعداد مراحل	الکترولیت مرحله اول	الکترولیت مرحله دوم	ولتاژ پوشش‌دهی (ولت)	زمان پوشش‌دهی (دقیقه)
۱	S	تک مرحله‌ای	سیلیکاتی (سدیم سیلیکات ۱۰ g/l + پتاسیم هیدروکسید ۲ g/l)	-	270 ± 5	۱۵
۲	Cap	تک مرحله‌ای	کلسیم فسفاتی (سدیم گلیسروفسفات ۵ g/l + کلسیم استات ۵ g/l)	-	300 ± 5	۱۵
۳	SCp	دو مرحله‌ای	سیلیکاتی	کلسیم فسفاتی	مرحله ۱: 270 ± 5 مرحله ۲: 325 ± 5	مرحله ۱: ۸ مرحله ۲: ۷
۴	CpS	دو مرحله‌ای	کلسیم فسفاتی	سیلیکاتی	مرحله ۱: 300 ± 5 مرحله ۲: 280 ± 5	مرحله ۱: ۷ مرحله ۲: ۸

* S: سیلیکات، C: کلسیم، P: فسفات

شده و ظاهری نارنجی رنگ با توزیعی کاملاً یکنواخت پیدا می‌کنند. آزاد شدن شدید گاز نیز با وقوع جرقه‌ها همراه است. در صورت تغییر الکترولیت، زمان بیشتر و رسیدن ولتاژ به ولتاژ نهایی (حدود ۳۰۶ ولت) جرقه‌ها درشت‌تر و تعداد آن‌ها کمتر شده و به صورت طولانی مدت و موضعی در برخی مناطق قرار دارند. در مرحله دوم پوشش دهی به دلیل مقاومت ناشی از حضور لایه اول، تماس کمتر الکترولیت با زیرلایه لذا حضور یون‌های کمتر در حین فرآیند و کم بودن هدایت الکترولیت مرحله دوم در مقایسه با الکترولیت مرحله اول، برای شروع جرقه در مرحله دوم به ولتاژ بیشتری نیاز داریم که این ولتاژ، ۳۲۵ ولت، برابر با ولتاژ بحرانی (V_{c2}) در الکترولیت مرحله دوم (الکترولیت کلسیم فسفات) است.

منحنی V T در نمونه پوشش دهی شده به روش PEO در الکترولیت کلسیم فسفات در مرحله اول و سپس در الکترولیت سیلیکاتی در مرحله دوم (CpS) با منحنی پوشش SCp (شکل ۱) مشابه بوده با

پایداری به مدت یک ساعت درون محلول SBF خوطه‌ور شدند.

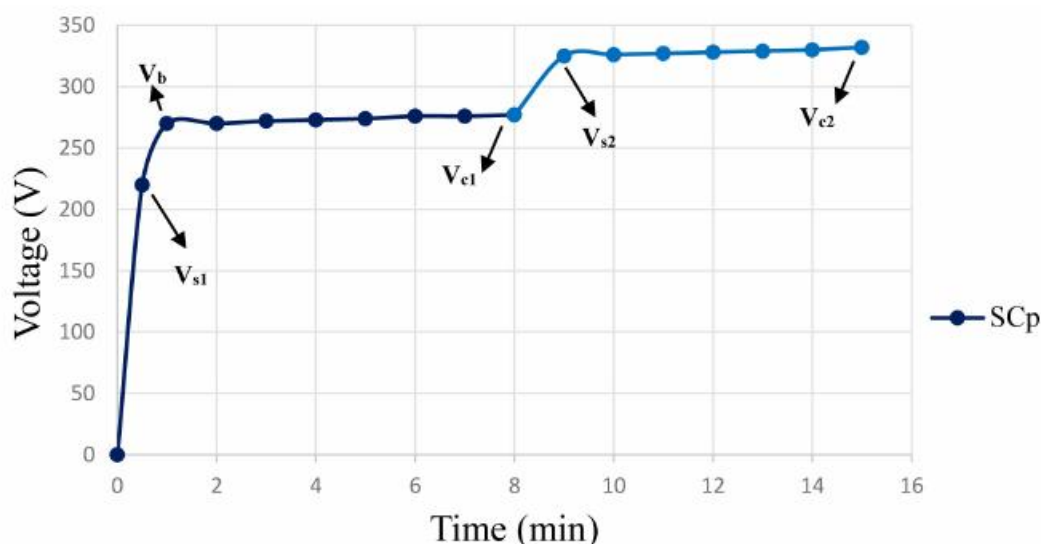
۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ منحنی ولتاژ برحسب زمان برای پوشش دهی به روش دو مرحله‌ای برای نمونه پوشش دهی شده ابتدا در الکترولیت سیلیکاتی در مرحله اول به مدت ۸ دقیقه و سپس در الکترولیت کلسیم فسفات در مرحله دوم به مدت ۷ دقیقه (SCp) نشان داده شده است. این منحنی، روند معمول ولتاژ برحسب زمان حین فرآیند PEO را نشان می‌دهد. در مرحله اول پوشش دهی جرقه‌های اولیه در ولتاژ V_{s1} (ولتاژ شروع جرقه) حدود ۲۲۰ ولت آغاز شده که ظاهری سفیدرنگ و ریز داشته و بیشتر در کناره‌ها توزیع شده است؛ با افزایش ولتاژ تا ولتاژ شکست (V_b)، ۲۷۰ ولت، رنگ جرقه‌ها به رنگ زرد تغییر کرده که توزیعی یکنواخت دارند. با گذشت زمان و افزایش ولتاژ تا ولتاژ بحرانی (V_{c1})، ۲۸۰ ولت، انرژی جرقه‌ها بیشتر

جدول ۲- ترکیب شیمیایی محلول SBF [۲۱]

ردیف	واکنش دهنده	غلظت (گرم بر لیتر)	ردیف	واکنش دهنده	غلظت (گرم بر لیتر)
۱	NaCl	۸/۰۳۵	۶	HCl (1M)	۳۹ میلی لیتر
۲	NaHCO ₃	۰/۳۵۵	۷	CaCl ₂	۰/۲۹۲
۳	KCl	۰/۲۲۵	۸	Na ₂ SO ₄	۰/۰۷۲
۴	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	۰/۲۳۱	۹	Tris	۶/۱۱۸
۵	MgCl ₂ .6H ₂ O	۰/۳۱۱	۱۰	-	-

* HCl (۱-۵ ml) به منظور تنظیم pH



شکل ۱- تغییرات ولتاژ برحسب زمان نمونه پوشش دهی شده دو مرحله‌ای سیلیکاتی - کلسیم فسفات (SCp).

در مقایسه با اندازه‌گیری‌های موضعی ضخامت مقطع پوشش توسط SEM در برمی‌گیرد [۲۲].

زبری پوشش‌ها نیز پس از مرحله دوم تغییر کرده است. پوشش‌دهی در الکترولیت کلسیم فسفات‌ی که سطح صاف‌تری ایجاد می‌کند منجر به کاهش زبری سطح در نمونه دوم مرحله‌ای SCP در مقایسه با نمونه تک‌مرحله‌ای S شده است که در شکل ۳ نیز صاف‌تر شدن سطح و کاهش پستی و بلندی‌ها قابل مشاهده است. در نمونه CPS نیز پس از مرحله دوم برجستگی‌های گل مانند ایجاد نشده است که احتمالاً به دلیل اثر ماده فسفر از پیش موجود بر روی سطح و مانع بودن لایه اول است [۱۷، ۲۳]. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه SCP (شکل ۲-ب) به دلیل افزایش ولتاژ در مرحله دوم و رخ دادن جرقه‌های با شدت بیشتر در محل حفرات قبلی، حفره‌ها درشت‌تر شده و در نمونه CPS (شکل ۲-د) به دلیل کاهش ولتاژ اعمالی در مرحله دوم حفرات کوچک‌تر شده‌اند.

مقاطع عرضی پوشش‌ها (شکل ۳)، سطوح پوشش و فصل مشترک‌های فلز/پوشش ناهموار را نشان می‌دهند که بیانگر واکنش بین زیرلایه تیتانیومی و الکترولیت و نیز ضخیم شدن موضعی پوشش در محل جرقه‌ها (کانال‌های تخلیه) است. مشابه همه پوشش‌های PEO، پوشش تشکیل شده غالباً دو لایه است، یک لایه فشرده، نزدیک زیرلایه و یک لایه متخلخل، در فصل مشترک پوشش/الکترولیت قرار دارد. جدا شدن پوشش از زیرلایه در پوشش حاصل از الکترولیت کلسیم فسفات‌ی به روش تک‌مرحله‌ای (شکل ۳-ج) مشاهده می‌شود. از آنجایی که فسفر به فصل مشترک پوشش/زیرلایه مهاجرت کرده و سبب جدایش در این ناحیه می‌شود [۲۴]. لذا می‌توان گفت که این پوشش در مقایسه با سایر پوشش‌ها چسبندگی کمتری دارد. درحالی‌که پوشش حاصل از الکترولیت سیلیکاتی به روش تک‌مرحله‌ای (شکل ۳-الف) ضخیم بوده و چسبندگی و فشردگی بیشتری دارد. حضور حفره‌ها در مقطع پوشش ناشی از به دام افتادن حباب‌های گاز اکسیژن در حین فرآیند است که تجمع گاز اکسیژن در بعضی از نقاط، حفره‌های بزرگ‌تری ایجاد می‌کند [۲۵]. در پوشش دوم مرحله‌ای سیلیکاتی - کلسیم فسفات‌ی (SCP) در مقایسه با پوشش تک‌مرحله‌ای سیلیکاتی (S) در بعضی مناطق جدا شدن پوشش از زیرلایه نیز مشاهده می‌شود و حفره‌های درشت‌تری به‌ویژه در قسمت بیرونی لایه دوم حضور دارند (شکل ۳-ب). در پوشش دوم مرحله‌ای کلسیم فسفات‌ی - سیلیکاتی (CPS) در مقایسه با پوشش تک‌مرحله‌ای کلسیم فسفات‌ی (Cap) یکنواختی بیشتر بوده و جدا شدن پوشش از زیرلایه مشاهده نمی‌شود. در نتیجه با توجه به این مشاهدات می‌توان گفت پوشش‌های دارای سیلیسیم، بین پوشش و زیرلایه پیوستگی بیشتری در مقایسه با پوشش بدون سیلیسیم وجود دارد [۸].

در جدول ۶ نتایج طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS) پوشش‌ها ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه‌های دوم مرحله‌ای عناصر الکترولیت مرحله دوم نیز وارد پوشش شده‌اند. در پوشش

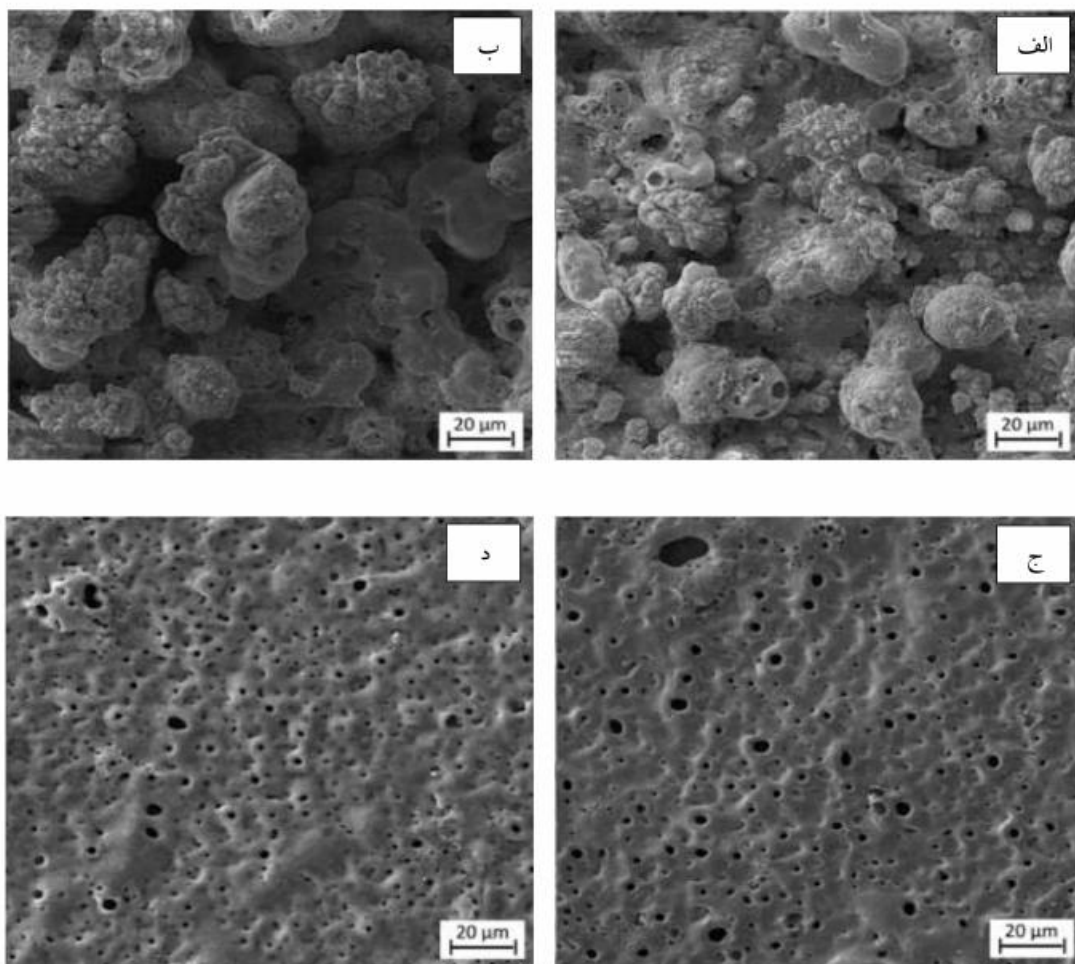
این تفاوت که مقادیر ولتاژهای مشخصه به دلیل تغییر مشخصه‌های تخلیه (تعداد، اندازه و رنگ جرقه‌ها) و نرخ‌های افزایش ولتاژ بسته به ترکیب (اجزای الکترولیت) و هدایت (مقاومت) محلول الکترولیت، متفاوت است [۳]. در جدول ۴ این مشخصات نشان داده شده است. الکترولیت فسفات‌ی در مقایسه با الکترولیت سیلیکاتی هدایت کمتر و مقاومت بیشتری داشته در نتیجه ولتاژ جرقه بالاتری نیز دارد [۱۷] بنابراین تفاوت نمونه CPS با نمونه SCP در نمودار ولتاژ-زمان در این است که در مرحله دوم به دلیل ضخامت کمتر لایه اول لذا مقاومت کمتر و بالاتر بودن هدایت الکترولیت مرحله دوم (سیلیکات) نسبت به الکترولیت مرحله اول (کلسیم فسفات) ولتاژ اعمالی برای شروع جرقه در مرحله دوم، کمتر بوده و برابر با ولتاژ شروع جرقه در الکترولیت مرحله دوم (۲۷۰ ولت) است (جدول ۴).

شکل ۲ تصاویر SEM سطح نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. مورفولوژی پوشش‌ها نشان‌دهنده وجود حفره‌ها از سایز ۰/۲-۳ میکرون بر روی سطح است که به دلیل ماهیت فرآیند PEO ایجاد شده‌اند. مورفولوژی حاصل از الکترولیت سیلیکاتی به صورت برجستگی‌های گل مانند است و حفره‌ها در سطح این برجستگی‌ها نیز حضور دارند درحالی‌که مورفولوژی پوشش حاصل از الکترولیت کلسیم فسفات‌ی سطحی نسبتاً هموار داشته و حفره‌ها به‌طور تقریباً یکنواخت در سطح نمونه توزیع شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با تغییر نوع الکترولیت، مورفولوژی پوشش حاصل نیز تغییر می‌کند.

مورفولوژی حاصل از پوشش‌های دوم مرحله‌ای مشابه با مورفولوژی مرحله اول پوشش‌دهی است، بدین صورت که در پوشش دوم مرحله‌ای سیلیکاتی - کلسیم فسفات‌ی (مرحله اول: پوشش‌دهی در الکترولیت سیلیکاتی) (شکل ۲ ب) مشابه با پوشش تک‌مرحله‌ای سیلیکاتی (شکل ۲ الف)، برجستگی‌های گل مانند به همراه حفره‌ها قابل مشاهده هستند و در پوشش دوم مرحله‌ای کلسیم فسفات‌ی - سیلیکاتی (مرحله اول: پوشش‌دهی در الکترولیت کلسیم فسفات‌ی) (شکل ۲ د) برخلاف پوشش تک‌مرحله‌ای سیلیکاتی (شکل ۲ ج) حفره‌ها در سطحی نسبتاً صاف حضور دارند. در واقع می‌توان گفت که در پوشش‌های دوم مرحله‌ای (شکل ۲ ب و د) مورفولوژی مرحله اول غالب است چراکه ضخامت بیشتری داشته و از طرف دیگر در مرحله دوم پوشش‌دهی به دلیل کمتر بودن تماس زیرلایه با الکترولیت، مانع بودن لایه اول و کاهش تعداد الکترون‌های انتقالی از زیرلایه و نیز کافی نبودن زمان مرحله دوم امکان ایجاد مورفولوژی جدید وجود نداشته است (مقادیر ضخامت و زبری در جدول ۵ ارائه شده است). ضخامت پوشش‌ها نیز پس از مرحله دوم از ۱۶ میکرون به ۱۷/۳ میکرون در نمونه SCP و از ۵/۶ میکرون به ۶/۱ میکرون در نمونه CPS افزایش یافته است. البته لازم به ذکر است که ضخامت اندازه‌گیری شده توسط روش جریان گردابی کمتر از مقادیر اندازه‌گیری شده با میکروسکپ SEM است به این دلیل که روش جریان گردابی برای سطوح پوشش کاملاً یکنواخت و صاف مناسب است. همچنین این روش ناحیه نسبتاً وسیعی از سطح نمونه را

جدول ۴ - هدایت الکترولیت‌های سیلیکاتی و کلسیم فسفاتی و ولتاژهای مشخصه فرآیند

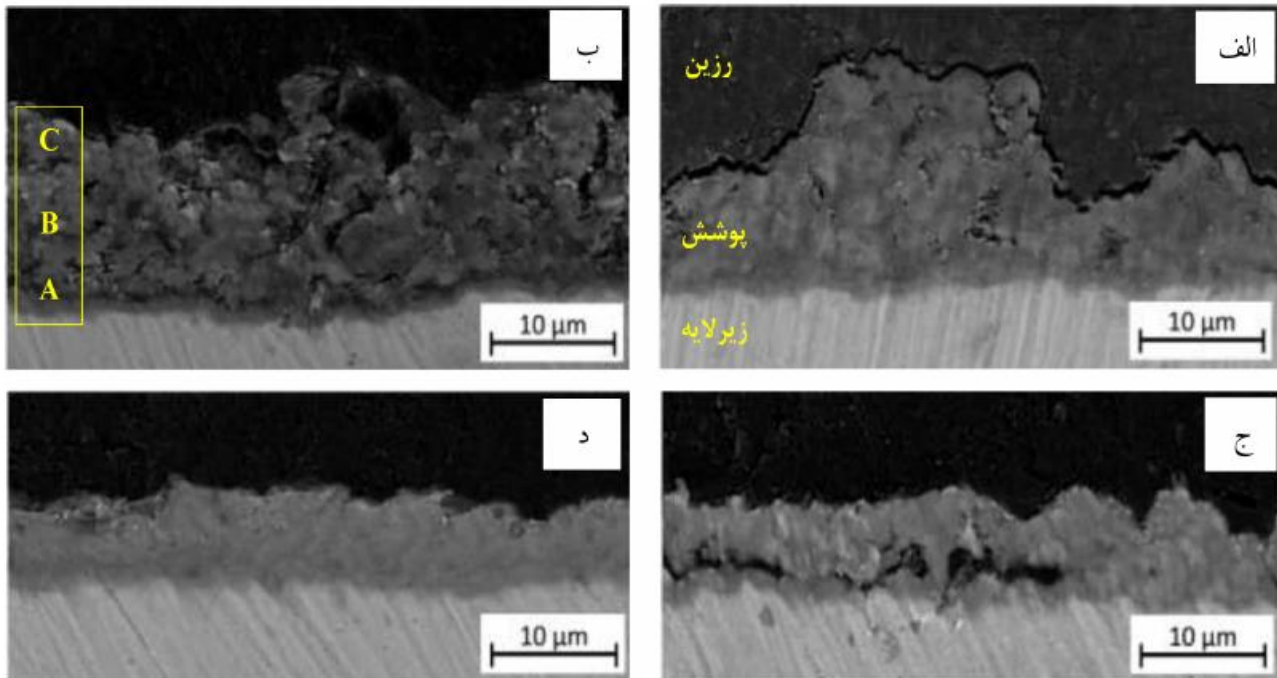
الکترولیت	هدایت (k) mS/cm	pH	$V_s (\pm 1V)$	$V_b (\pm 1V)$	$V_c (\pm 1V)$	$V_f (\pm 1V)$
سیلیکاتی	۳۱/۹	۱۲/۸	۲۲۰	۲۷۰	۲۸۰	۳۰۶
کلسیم فسفاتی	۷/۲	۷/۸	۲۹۰	۳۰۰	۳۲۵	۳۲۶



شکل ۲ - تصاویر SEM سطح نمونه‌های پوشش داده شده به روش PEO: (الف) تک‌مرحله‌ای سیلیکاتی (S)، (ب) دومرحله‌ای سیلیکاتی - کلسیم فسفاتی (SCp)، (ج) تک‌مرحله‌ای کلسیم فسفاتی (Cap)، (د) دومرحله‌ای کلسیم فسفاتی - سیلیکاتی (CpS).

جدول ۵ - ضخامت و زبری پوشش‌های حاصل از روش PEO در الکترولیت‌های مختلف

نام نمونه	متوسط ضخامت (میکرون)	زبری (Ra) (میکرون)
تک‌مرحله‌ای سیلیکاتی (S)	۱۶	۶/۲
تک‌مرحله‌ای کلسیم فسفاتی (Cap)	۵/۶	۰/۳۴
دومرحله‌ای سیلیکاتی - کلسیم فسفاتی (SCp)	۱۷/۳	۵/۷۲
دومرحله‌ای کلسیم فسفاتی - سیلیکاتی (CpS)	۶/۱	۰/۵۱



شکل ۲ - مورفولوژی مقاطع عرضی نمونه‌های پوشش داده شده به روش PEO: (الف) تک مرحله‌ای سیلیکاتی (S)، (ب) دومرحله‌ای سیلیکاتی - کلسیم فسفات (SCp)، (ج) تک مرحله‌ای کلسیم فسفات (Cap)، (د) دومرحله‌ای کلسیم فسفات - سیلیکاتی (CpS).

از الکترولیت کلسیم فسفات به روش تک مرحله‌ای (Cap) غالباً دارای فازهای کریستالی بوده و علاوه بر فازهای آاناتاز و روتایل دارای فاز تری کلسیم فسفات $(Ca_3(PO_4)_2, TCP)$ و کلسیم تیتانات $(CaTiO_3)$ است. در پوشش حاصل از الکترولیت سیلیکاتی به روش تک مرحله‌ای (S) فازی به صورت قله‌ای پهن بین زاویه حدود ۲۵-۲۰ درجه دیده می‌شود که مربوط به حضور فاز غیر کریستالی (آمورف) SiO_2 است [۲۷]. پوشش حاصل از روش دومرحله‌ای کلسیم فسفات - سیلیکاتی (CpS) نسبتاً کریستالی بوده و مقدار ناچیزی فاز غیر کریستالی (آمورف) دارد که ناشی از پوشش دهی در الکترولیت سیلیکاتی در مرحله دوم و تشکیل فاز SiO_2 است.

هیچ فاز کریستالی دارای ترکیبی از Ca و Si در پوشش‌های دومرحله‌ای دیده نمی‌شود. در این پوشش فاز $CaTiO_3$ و مقادیر اندکی HA نیز تشکیل یافته است. در پوشش حاصل از روش دومرحله‌ای سیلیکاتی - کلسیم فسفات (SCp) فاز آمورف (حضور نقطه ماکزیمم در زاویه حدود ۲۰ درجه) به همراه فازهای کریستالی مونیت $(CaHPO_4)$ و HA حضور دارند. بخش عمده فاز آمورف ناشی از رسوب سطحی سیلیکا است. معمولاً عناصر P، Ca و Si به شکل ترکیبات غیر کریستالی (آمورف) در زمینه TiO_2 حضور دارند. فازهای کریستالی شامل کلسیم و فسفر بسیار اندک بوده و قله فاز مونیت نیز در زاویه حدود ۲۹ درجه نسبتاً پهن است [۲۷].

دومرحله‌ای CpS در مقایسه با حالت تک مرحله‌ای Cap، مقدار کلسیم از ۱/۲ به ۰/۶ کاهش یافته است که می‌تواند ناشی از تشکیل لایه جدید دارای سیلیسیم بر روی سطح باشد. سیلیسیم تمایل به حضور در سطح دارد [۲۶]. مقدار تیتانیوم نیز پس از انجام مرحله دوم با افزایش ضخامت پوشش و تشکیل پوشش جدید، کاهش یافته است.

در نمونه‌های دومرحله‌ای به دلیل اینکه لایه دوم به صورت مجزا از لایه اول دیده نمی‌شود، آنالیز EDS نقطه‌ای در سه نقطه از مقطع، به منظور بررسی عملکرد مرحله دوم انجام گرفت که نتایج آن در جدول ۷ ارائه شده است. آنالیز نقطه‌ای مشخص کننده حضور لایه دوم است. در نمونه SCp عنصر کلسیم ناشی از الکترولیت مرحله دوم حضور دارد اما به دلیل رشد لایه دوم در میان برجستگی‌های گل مانند و کم بودن زمان تغییر زیادی در فواصل مختلف از فصل مشترک مشاهده نمی‌شود. در نمونه CpS مقدار سیلیسیم از عمق به سطح افزایش یافته است که به دلیل تشکیل لایه دوم و نفوذ Si به سمت بیرون است [۲۲].

در شکل ۴ نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) ارائه شده است. در تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) سطوح تمامی پوشش‌ها فاز آاناتاز (نقطه ماکزیمم مشخصه ۲۵/۳ درجه)، روتایل (نقطه ماکزیمم مشخصه ۲۷/۷ درجه) و Ti ناشی از زیرلایه قابل مشاهده است. پوشش حاصل

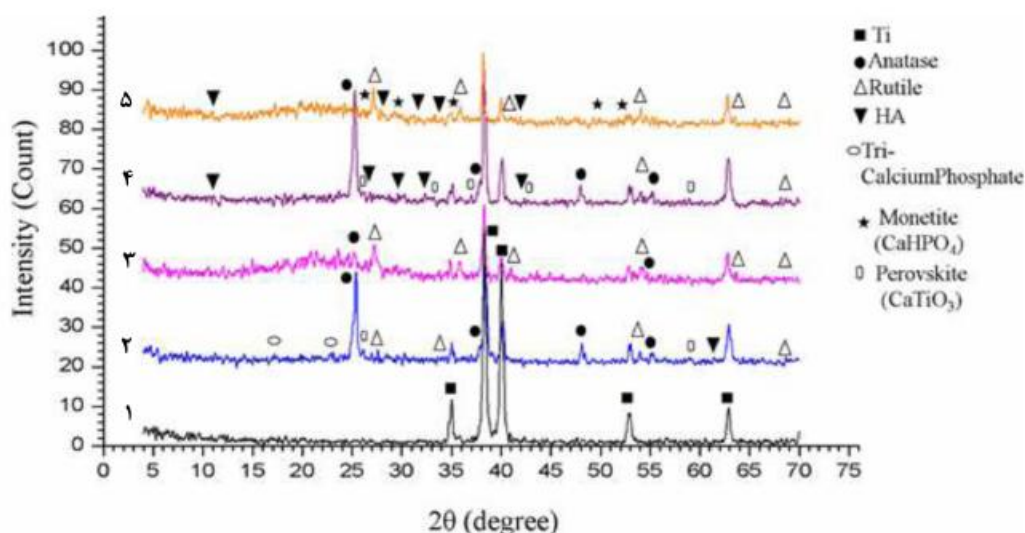
جدول ۶ - طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS) پوشش‌های PEO تک‌مرحله‌ای سیلیکاتی (S)، دومرحله‌ای سیلیکاتی کلسیم فسفات (SCp)، تک‌مرحله‌ای کلسیم فسفات (Cap)، دومرحله‌ای کلسیم فسفات سیلیکاتی (CpS)

پوشش/عنصر (درصد اتمی)	O	Na	Si	P	Ca	Ti	K	Ca/P
S	۷۱/۷	۰/۹	۱۵/۴	۲/۲	-	۷/۹	۰/۸	-
SCp	۵۶/۷	۲/۰	۱۴/۹	۸/۹	۰/۳	۷/۴	۰/۷	۰/۱۳
Cap	۵۶/۱	-	-	۱۰	۱/۲	۳۲/۸	-	۰/۱۲
CpS	۵۷/۲	۰/۱	۱/۶	۹/۴	۰/۶	۳۱/۷	۰/۰۳	۰/۰۶

جدول ۷ - طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS) نقطه‌ای در سه نقطه از مقطع پوشش‌های PEO تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای

پوشش/عنصر (درصد اتمی)	O	Na	Si	P	Ca	Ti	K	Ca/P
S (A)	۶۲/۲	۱/۷	۸/۷	۳/۹	-	۲۲/۲	۱/۲	-
S (B)	۶۱/۹	۱/۴	۱۰/۱	۴/۵	-	۲۱/۳	۰/۹	-
S (C)	۷۱/۷	۰/۹	۱۵/۴	۲/۲	-	۷/۹	۰/۸	-
SCp (A)	۵۶/۳	۰/۶	۱۴	۴/۱	۰/۳	۲۴/۷	۰/۲	۰/۰۶
SCp (B)	۶۲	۰/۲	۱۵/۲	۴/۶	۰/۳	۱۷/۸	-	۰/۰۶
SCp (C)	۷۱/۴	۰/۳	۱۹/۶	۳/۵	۰/۳	۴	۰/۸	۰/۱
Cap (A)	۵۵	-	-	۸/۹	۰/۷	۳۵/۵	-	۰/۰۷
Cap (B)	۵۳/۳	۰/۶	-	۱۰/۵	۰/۷	۳۴/۷	-	۰/۰۶
Cap (C)	۶۲/۳	۰/۳	-	۸/۷	۱/۱	۲۷/۴	۰/۲	۰/۱۳
CpS (A)	۶۳/۳	۰/۰۱	۱/۷	۶/۴	۱/۱	۲۷/۵	-	۰/۱۶
CpS (B)	۶۴	۰/۵	۲/۱	۶	۰/۸	۲۶/۶	-	۰/۱۴
CpS (C)	۶۰/۷	۲/۵	۹/۲	۸/۴	۲	۱۶/۶	۰/۶	۰/۲۳

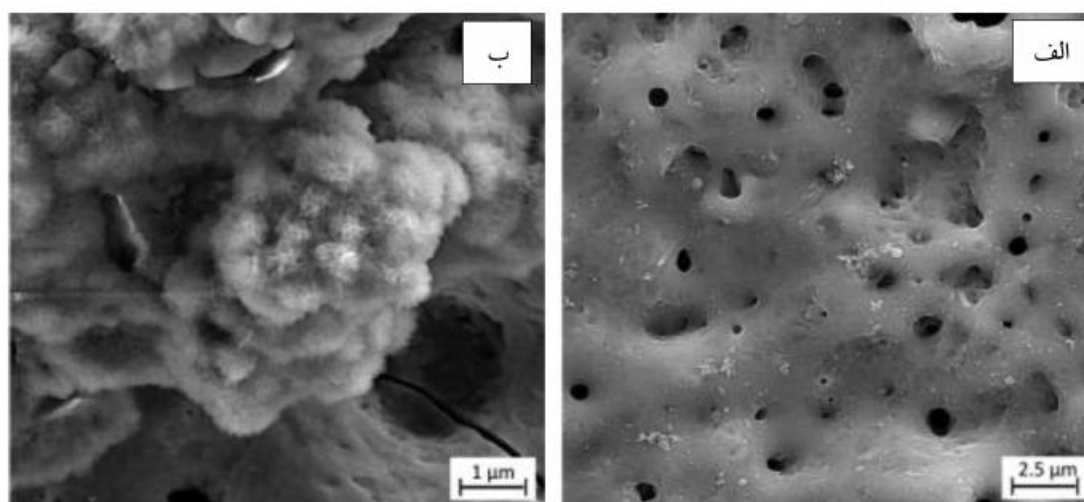
* A: نقطه نزدیک فصل مشترک، B: نقطه میانی، C: نقطه نزدیک سطح در مقطع پوشش‌ها



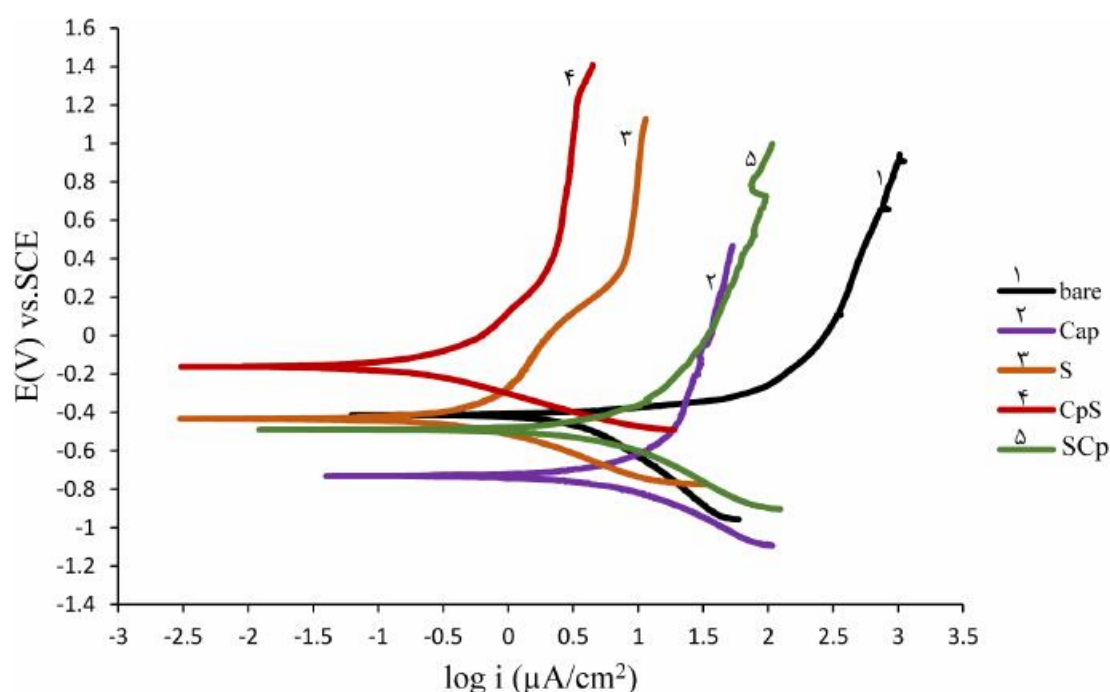
شکل ۸ - ترکیب فاز پوشش‌های اکسیدی ایجاد شده از روش‌های تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای: (۱) زیرلایه تیتانیوم بدون پوشش، (۲) Cap، (۳) SCp، (۴) SCp، (۵) CpS.

در شکل ۵ تصویر میکروسکپ SEM پوشش CpS (شکل ۲-د) در دو بزرگنمایی بیشتر نشان داده شده است که حضور ذراتی بر روی سطح به وضوح قابل مشاهده است. آنالیز EDS نقطه‌ای و مورفولوژی کرم مانند [۲۸] بیانگر حضور هیدروکسی آپاتایت استخوانی است (شکل ۵-ب) که با یافته‌های آنالیز پراش اشعه ایکس با وجود ضعیف بودن قله هیدروکسی آپاتایت مطابقت دارد. شکل ۶، منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌ها را پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) در کنار

اندیس‌گذاری الگوهای اشعه ایکس توسط نرم‌افزار X'pert انجام گرفت، کلیه قله‌ها به ترتیب مطابق JCPDS-Card No.00-044-1294 (تیتانیم)، JCPDS-Card No.00-004-0477 (آنتاز)، JCPDS - Card No. 01 - 076 - 0326 (روتایل)، JCPDS-Card No.00-002-0786 (تری کلسیم فسفات)، JCPDS-Card No.01-076-032 (هیدروکسی آپاتایت)، JCPDS - Card No. 00 - 003 - 0398 (مونیت)، JCPDS-Card No.01-082-0232 (Perovskite) بودند.



شکل ۵ - تصویر میکروسکپ SEM پوشش CpS در دو بزرگنمایی بالاتر.



شکل ۶ - منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش (bare) به همراه دارای پوشش تک‌مرحله‌ای کلسیم فسفات (Cap)، سیلیکاتی (S) و دومرحله‌ای کلسیم فسفات - سیلیکاتی (CpS) و دومرحله‌ای سیلیکاتی - کلسیم فسفات (SCp) پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول SBF.

جدول ۸ - داده‌های الکتروشیمیایی به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون پوشش‌های تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول SBF

نمونه	$i_{corr} \pm 0.1$ ($\mu A/cm^2$)	$E_{corr} \pm 3$ (mV)	$R_p(\Omega)$	$Ba \pm 0.003$ (V/dec)	$Bc \pm 0.003$ (V/dec)
bare	۳/۴	-۴۱۲	۷۵۰۵	۰/۱۴	۰/۳۶
Cap	۲/۶	-۷۳۲	۹۹۳۸	۰/۲۶	۰/۱۸
CpS	۰/۰۹	-۱۶۱	۲۷۳۵۷۰	۰/۱۶	۰/۱۲
S	۰/۲۴	-۴۳۵	۱۰۴۳۶۰	۰/۲۷	۰/۱۳
SCp	۱/۹۸	-۴۹۰	۱۲۷۸۱	۰/۲۵	۰/۱۶

که این رابطه تخمین درستی از میزان تخلخل پوشش‌های دومرحله‌ای ارائه نمی‌دهد، به این دلیل که تشکیل پوشش جدید در مرحله دوم احتمالاً منجر به پر شدن تخلخل‌های پیشین و ایجاد تخلخل‌های جدید می‌گردد.

$$P = \left[\left(\frac{R_{ps}}{R_{pc}} \right) * 10^{-\left(\frac{|\Delta E_{corr}|}{\beta_a} \right)} \right] * 100 \quad (1)$$

در این رابطه، P میزان تخلخل کل پوشش (برحسب درصد)، Rps مقاومت پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش، Rpc مقاومت پلاریزاسیون نمونه دارای پوشش، ΔE_{corr} اختلاف پتانسیل خوردگی بین نمونه پوشش داده شده و بدون پوشش و β_a شیب تافل آنودی نمونه بدون پوشش است.

با توجه به رابطه فوق، پوشش دومرحله‌ای SCp بالاترین میزان تخلخل و پوشش دومرحله‌ای CpS کمترین میزان تخلخل را دارد. تصاویر سطح و مقطع پوشش‌ها بیانگر پوشش تقریباً یکنواخت با حفره‌های داخلی کمتر، فشردگی بیشتر و چسبندگی مناسب در پوشش ایجاد شده CpS (شکل ۳-د) است. درحالی‌که در تصویر مقطع نمونه SCp نیز حفره‌های درشت مشهودند (شکل ۳-ب) اما در تصویر SEM از سطح آن (شکل ۲-ب) به دلیل برجستگی‌های موجود تخلخل‌های داخلی قابل تشخیص نیستند. لذا پوشش دومرحله‌ای CpS بالاترین مقدار پتانسیل خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون و کمترین دانسیته جریان را دارد که نشان‌دهنده تمایل به خورده شدن بسیار کم این پوشش و بهبود خواص خوردگی آن است.

تیتانیوم زیرلایه به عنوان مرجع نمایش می‌دهد. مقایسه بین داده‌های به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها، در جدول ۸ ارائه شده است.

با توجه به منحنی‌های به دست آمده و داده‌های استخراج شده از منحنی پلاریزاسیون، مشاهده می‌شود که نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به زیرلایه بدون پوشش دانسیته جریان خوردگی کمتری دارند که نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی و پایداری شیمیایی بالاتر آن‌هاست. جریان خوردگی تمامی پوشش‌ها نسبت به زیرلایه بدون پوشش کاهش یافته و مقاومت پلاریزاسیون نسبت به زیرلایه افزایش یافته است.

پوشش دومرحله‌ای CpS (کلسیم فسفاتی - سیلیکاتی) نسبت به پوشش تک‌مرحله‌ای خود، Cap (کلسیم فسفاتی)، جریان خوردگی بسیار کمتری دارد که احتمالاً به دلیل کوچک‌تر بودن حفره‌های پوشش دومرحله‌ای است. درحالی‌که پوشش دومرحله‌ای SCp (مرحله اول: الکترولیت سیلیکاتی، مرحله دوم: الکترولیت کلسیم فسفاتی) نسبت به پوشش تک‌مرحله‌ای خود، S (الکترولیت سیلیکاتی)، جریان خوردگی بالاتری دارد که دلیل آن می‌تواند ناشی از بزرگ‌تر شدن حفره‌ها، کاهش چسبندگی لایه اول ناشی از اعمال ولتاژ بالا به صورت ناگهانی در مرحله دوم پوشش دهی باشد. میزان تخلخل پوشش یکی از ویژگی‌های مهم است که بر روی خواص مقاومت به خوردگی پوشش بسیار مؤثر است. یکی از روش‌های تعیین میزان تخلخل پوشش روش الکتروشیمیایی است. در این پژوهش، برای مقایسه و ارزیابی تخلخل پوشش‌های PEO از تصاویر SEM و نیز معادله پیشنهادی (رابطه ۱) توسط لیل (Lale) و همکارانش [۲۵] استفاده شد. البته لازم به ذکر است

نتیجه‌گیری

- ۱- پوشش حاصل از هر دو روش تک‌مرحله‌ای و دو مرحله‌ای PEO در الکترولیت‌های سیلیکاتی و کلسیم فسفات‌ی، متخلخل و دولایه است و روش دو مرحله‌ای سبب افزایش ضخامت پوشش می‌شود.
- ۲- در روش PEO دو مرحله‌ای ابتدا در الکترولیت سیلیکاتی سپس در الکترولیت کلسیم فسفات‌ی (پوشش SCp) ضخامت نسبتاً قابل توجه لایه اول (۱۶ میکرون) احتمالاً مانع تماس زیرلایه با الکترولیت در مرحله دوم پوشش دهی و در نتیجه انتقال کمتر الکترون بین زیرلایه و الکترولیت و در نهایت سبب کاهش سرعت انتقال الکترون‌ها می‌شود. افزایش ولتاژ شکست در مرحله دوم منجر به درشت‌تر شدن جرقه‌ها و حفره‌های موجود در پوشش نسبت به حالت تک‌مرحله‌ای و تضعیف خواص خوردگی می‌گردد.
- ۳- در هر دو پوشش دو مرحله‌ای CpS و SCp در مقایسه با پوشش‌های تک‌مرحله‌ای خود (به ترتیب Cap و S)، فازهای کلسیم فسفات‌ی جدید به ویژه هیدروکسی آپاتایت ایجاد می‌شود که این فازها در بهبود خواص زیستی مفید واقع شده‌اند.
- ۴- پوشش حاصل از روش PEO چه به صورت تک‌مرحله‌ای و چه به صورت دو مرحله‌ای خواص مقاومت به خوردگی در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) زیرلایه تیتانیوم را بهبود بخشید. دلیل این امر تشکیل لایه‌ای مانع و ضخیم بر روی سطح است که سطح زیرلایه را از محلول جدا می‌کند.
- ۵- پوشش به دست آمده از روش دو مرحله‌ای در حالت کلسیم فسفات‌ی - سیلیکاتی (CpS)، خاصیت مقاومت به خوردگی در محلول SBF، پس از یک ساعت خوطه‌وری را بیشتر بهبود بخشیده و بیشترین حفاظت را ایجاد می‌کند.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت دانشگاه صنعتی شریف در انجام این تحقیق توسط گرنت شماره ۹۴۰۳۰۶ کمال تشکر و قدردانی را داریم.

مراجع

- [1] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, and A. Baradaran, "Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II," *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, Pp. 2416-2423.
- [2] L.-H. Li, Y.-M. Kong, H.-W. Kim, Y.-W. Kim, H.-E. Kim, S.-J. Heo, et al., "Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation," *Biomaterials*, Vol. 25, 2004 Pp. 2867-2875.
- [3] V. K, R. N, S. D, S. M, B. Ac, M. V, et al., "Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti," *Electrochimica Acta*, Vol. 105, 2013, Pp. 468-480.
- [4] L. Le Guehenec, A. Soueidan, P. Layrolle, and Y. Amouriq, "Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration," *Dent Mater*, Vol. 23, 2007, Pp. 844-54.
- [5] A. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. Dowey, "Plasma electrolysis for surface engineering," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, 1999, Pp. 73-93.
- [6] S. Abbasi, M. R. Bayati, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaei, H. R. Zargar, F. Samanipour, et al., "Micro arc oxidized HAp - TiO₂ nanostructured hybrid layers-part I: Effect of Voltage and growth time," *Applied Surface Science*, Vol. 257, 2011, Pp. 5944-5949.
- [7] W. Zhang, K. Du, C. Yan, and F. Wang, "Preparation and characterization of a novel Si-incorporated ceramic film on pure titanium by plasma electrolytic oxidation," *Applied Surface Science*, Vol. 254, 2008 Pp. 5216-5223.

- [8] H. Hu, X. Liu, and C. Ding, "Preparation and cytocompatibility of Si-incorporated nanostructured TiO₂ coating," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, 2010, Pp. 3265-3271.
- [9] Q. Wang, H. Hu, Y. Qiao, Z. Zhang, and J. Sun, "Enhanced Performance of Osteoblasts by Silicon Incorporated Porous TiO₂ Coating," *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 28, 2012, Pp. 109-117.
- [10] D. Babilas, K. Szulzarska, A. Krzakała, A. Maciej, R. P. Socha, G. Dercz, et al., "Plasma electrolytic oxidation of a Ti-15Mo alloy in silicate solutions," *Materials Letters*, Vol. 100, 2013, Pp. 252-256.
- [11] L. Wang, L. Shi, J. Chen, Z. Shi, L. Ren, and Y. Wang, "Biocompatibility of Si-incorporated TiO₂ film prepared by micro-arc oxidation," *Materials Letters*, Vol. 116, 2014, Pp. 35-38.
- [12] F. Einkhah, K. M. Lee, M. A. F. Sani, B. Yoo, and D. H. Shin, "Structure and corrosion behavior of oxide layer with Zr compounds on AZ31 Mg alloy processed by two-step plasma electrolytic oxidation," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 238, 2014, Pp. 75-79.
- [13] S. Tsunekawa, Y. Aoki, and H. Habazaki, "Two-step plasma electrolytic oxidation of Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn for wear-resistant and adhesive coating," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, 2011, Pp. 4732-4740.
- [14] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium," *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, Pp. 6767-6778.
- [15] A. Madhan Kumar, S. H. Kwon, H. C. Jung, and K. S. Shin, "Corrosion protection performance of single and dual Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coating for aerospace applications," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 149-150, 2015, Pp. 480-486.
- [16] S. Abbasi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, and S. M. M. Mirhosseini, "MAO-derived hydroxyapatite/TiO₂ nanostructured multi-layer coatings on titanium substrate," *Applied Surface Science*, Vol. 261, 2012, Pp. 37-42.
- [17] E. Matykina, F. Monfort, A. Berkani, P. Skeldon, G. E. Thompson, and P. Chapon, "Tracing locations of new coating material during spark anodizing of titanium," *Philosophical Magazine*, Vol. 86, 2006, Pp. 49-66.
- [18] R. Arrabal, E. Matykina, P. Skeldon, G. E. Thompson, and A. Pardo, "Transport of Species during Plasma Electrolytic Oxidation of WE43-T6 Magnesium Alloy," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 155, 2008, p. C101.
- [19] R. F. Zhang, "Film formation in the second step of micro-arc oxidation on magnesium alloys," *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, Pp. 1285-1290.
- [20] G. Wei-Chao, L. Guo-Hua, C. Huan, C. Guang-Liang, F. Wen-Ran, Z. Gu-Ling, et al., "Investigation of morphology and composition of plasma electrolytic oxidation coatings in systems of Na₂SiO₃-NaOH and (NaPO₃)₆-NaOH," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 182, 2007, Pp. 28-33.
- [21] T. Kokubo and H. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?," *Biomaterials*, Vol. 27, May 2006, Pp. 2907-15.
- [22] S. Aliasghari, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings," *Applied Surface Science*, Vol. 316, 2014, Pp. 463-476.

- [23] J. A. Curran, H. Kalkanç, Y. Magurova, and T. W. Clyne, "Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2007, Pp. 8683-8687.
- [24] S. Aliasghari, T. Hashimoto, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Effect of Chloride Ions in Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium," *ECS Electrochemistry Letters*, Vol. 3, 2014, Pp. C17-C20.
- [25] Y. Gao, A. Yerokhin, and A. Matthews, "DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: In-vitro corrosion studies," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 234, 2013, Pp. 132-142.
- [26] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, B. Kasalica, I. Belča, A. Žekić, et al., "Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate," *Applied Surface Science*, Vol. 265, 2013, Pp. 226-233.
- [27] Y. Zhang, E. Matykina, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Calcium and titanium release in simulated body fluid from plasma electrolytically oxidized titanium," *J Mater Sci Mater Med*, Vol. 21, Jan 2010, Pp. 81-8.
- [28] H. Hu, Y. Qiao, F. Meng, X. Liu, and C. Ding, "Enhanced apatite-forming ability and cytocompatibility of porous and nanostructured TiO₂/CaSiO₃ coating on titanium," *Colloids Surf B Biointerfaces*, Vol. 101, Jan 1 2013, Pp. 83-90.