

# ایجاد پوشش‌های حاوی تیتانیا و هیدروکسی آپاتیت روی آلیاژ Ti-6Al-4V توسط فرآیند PEO و عملیات تکمیلی هیدروترمال و بررسی خواص خوردگی آن در محیط شبیه‌سازی شده بدن

مانی منتظری<sup>۱</sup>، چنگیز دهقانان<sup>۲</sup>، مهدی شکوه‌فر<sup>۳</sup>، علی برادران گورانی<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران - شماره تماس: ۰۹۱۲۳۲۱۹۵۸۷ - (E-mail: mani.37356@gmail.com)

۲- استاد دانشکده 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

## چکیده

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

پوشش‌های بیوسرامیکی حاوی تیتانیای متخلخل در کنار سطح پوشیده از هیدروکسی آپاتیت باعث افزایش چشم‌گیر مقاومت به خوردگی و زیست‌سازگاری آلیاژهای تیتانیم می‌شود. در این تحقیق ابتدا از فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) در زمان‌ها و ولتاژهای مختلف جهت ایجاد تیتانیای حاوی کلسیم و فسفر روی آلیاژ Ti-6Al-4V استفاده شد. سپس نمونه بهینه، در زمان‌های مختلف مورد عملیات هیدروترمال قرار گرفت، تا کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت در تخلخل‌های تیتانیا جوانه زند. مورفولوژی و سطح مقطع پوشش‌ها توسط میکروسکوپی الکترونی روبشی، ترکیب شیمیایی توسط آنالیز پراش اشعه ایکس، توپوگرافی توسط میکروسکوپی نیروی اتمی و سختی توسط نانوسختی سنجی تعیین شدند. همچنین رفتار خوردگی پوشش‌ها توسط آزمایش‌های پلاریزاسیون و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد، عملیات هیدروترمال روی نمونه 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 زیرلایه تیتانیمی را در محیط شبیه‌سازی شده بدن به مقدار قابل توجهی افزایش می‌دهند.

## مقدمه

آلیاژ Ti-6Al-4V معروف‌ترین آلیاژ تیتانیم می‌باشد که دارای مقاومت به خوردگی نسبتاً مناسب و سازگاری قابل قبولی با بافت‌های زنده بدن انسان از جمله بافت‌های استخوانی می‌باشد. 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 (اوشیدا ۲۰۰۷). یکی از روش‌های ایجاد لایه اکسیدی روی فلزات سبکی مانند تیتانیم، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO<sup>۱</sup>) است. استفاده از این روش به ایجاد لایه‌های اکسیدی ضخیم، متخلخل و با چسبندگی عالی روی سطح آلیاژهای تیتانیم منجر می‌شود (آنیتا و همکاران ۲۰۰۶ و گو و همکاران ۲۰۰۷). چنانچه علاوه بر ایجاد اکسید تیتانیم، هیدروکسی آپاتیت نیز روی آن تشکیل شود، سازگاری این پوشش‌ها با بافت‌های زنده بدن انسان به میزان قابل 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

<sup>۱</sup> - Plasma Electrolytic Oxidation

هیدروکسی آپاتیت دارند (سان و همکاران ۲۰۰۷ و یانگ و همکاران ۲۰۰۹). هیدروکسی آپاتیت فراوانترین ماده معدنی در بدن انسان و حیوانات است و دارای زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی می‌باشد (لیو ۱۹۹۶). 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 شده بدن، روش الکتروفورسیس، کاشت یونی و رسوب کاتدی اشاره کرد که تمام آن‌ها از ضعف پیوند بین پوشش و زیرلایه رنج می‌برند (کاسوگا و همکاران ۲۰۰۲ و مانوآ و همکاران ۲۰۰۲). در این تحقیق، 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 به شدت بالایی می‌باشند، 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 لایه اکسیدی، نمونه‌ها تحت عملیات هیدروترمال در محیط قلیایی در فشار بالا قرار گرفتند تا عناصر کلسیم و فسفر در حضور یون‌های OH باهم ترکیب شده و هیدروکسی آپاتیت روی سطح متخلخل اکسید تیتانیم جوانه زند.

## مواد و روش‌ها

جهت تهیه زیرلایه از جنس آلیاژ Ti-6Al-4V، میله‌ای به قطر ۲ سانتی‌متر از این آلیاژ انتخاب شد و توسط برش سیمی، دیسک‌هایی به ضخامت ۵ میلی‌متر بریده شدند. نمونه‌ها قبل از پوشش‌دهی از شماره ۶۰ تا ۲۵۰۰ سمباده‌زنی شدند. از اتانول ۹۵٪ جهت شستشو و چربی‌گیری نمونه‌ها استفاده شد و نمونه‌ها توسط جریان هوای گرم خشک می‌شوند. نمک‌های موجود در الکترولیت، استات کلسیم هیدراته  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  و دی‌هیدروژن فسفات سدیم هیدراته  $(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$  با غلظت به ترتیب ۰/۱۵ و ۰/۱۵ مول در لیتر انتخاب شدند که هر دو از شرکت

مرک تهیه شده و توسط هم‌زن برقی در ۳ لیتر آب مقطر حل گردیدند. کاتد، استوانه‌ای از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ انتخاب شد. آند نیز همان قطعه کاری است که توسط میله‌ی عایق شده‌ای در الکترولیت قرار گرفت. الکترولیت توسط یک پمپ به درون مبدل حرارتی وارد شده، توسط جریان آب سرد، خنک و مجدداً به ظرف باز گردانده شد. دمای الکترولیت در حین پوشش‌دهی از ۳۵ درجه 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. فرکانس پوشش‌دهی و دوره کاری ثابت و به ترتیب برابر ۱۰۰۰ هرتز و ۳۰٪ انتخاب گردید. جهت انجام عملیات هیدروترمال، از یک اتوکلاو بدون سوپاپ به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر استفاده شد. محفظه داخلی این اتوکلاو از جنس پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) و محفظه بیرونی آن از جنس آلومینیم بود. ۴۰ میلی‌لیتر آب که pH آن توسط قرص‌های NaOH به محدوده ۱۱ تا ۱۱/۵ رسیده بود، درون اتوکلاو ریخته شد و عملیات در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های مختلف انجام گردید. مورفولوژی و سطح مقطع پوشش‌ها توسط تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب شیمیایی توسط آنالیز فازی با پراش اشعه ایکس (XRD) و آنالیز عنصری با طیف‌نگاری تفکیک انرژی (EDS) تعیین شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از آزمایش‌های پلاریزاسیون و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول رینگر استفاده گردید. توپوگرافی و زبری پوشش‌ها توسط آنالیز میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) و سختی پوشش‌ها توسط نانوسختی سنجی تعیین شدند.

## نتایج و بحث

### ۱- ایجاد تیتانیای حاوی عناصر کلسیم و فسفر

شکل ۱ تصاویر SEM از سطح پوشش‌ها را در ولتاژهای مختلف پس از ۵ دقیقه فرآیند PEO نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود با افزایش ولتاژ پوشش‌دهی و در نتیجه افزایش انرژی

جرقه‌ها، اندازه حفرات افزایش یافت. همچنین حضور یک فاز در پوشش‌ها مشاهده گردید. آنالیز XRD از سطح نمونه پوشش داده شده در ۵۰۰ ولت که در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود، حضور تنها اکسیدهای تیتانیوم در شکل روتیل و بروکیت را نشان می‌دهد. این در حالی است که آنالیز EDS از سطح پوشش این نمونه (شکل ۲-ب) حضور عناصر کلسیم و فسفر را علاوه بر تیتانیوم و اکسیژن نشان می‌دهد. در نتیجه به نظر می‌رسد، کلسیم و فسفر اصطلاحاً در اکسید تیتانیوم، آلیاژی شده‌اند. حضور عناصر آلومینیم و وانادیم در پوشش به دلیل اکسیداسیون آنهاست که به دلیل درصد اندک این اکسیدها، آنالیز XRD حضور آن‌ها را نشان نمی‌دهد.

شکل ۳ تغییرات درصد اتمی عناصر کلسیم و فسفر با افزایش ولتاژ پوشش و افزایش چشم‌گیر درصد این دو عنصر را با افزایش ولتاژ نشان می‌دهد. با افزایش ولتاژ و افزایش انرژی جرقه‌ها، ذوب لایه 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 این ولتاژ انجام شد. شکل ۴ افزایش اندازه حفرات را با افزایش زمان نشان می‌دهد. با افزایش ضخامت پوشش با افزایش زمان، انرژی لازم جهت شکست لایه اکسیدی افزایش یافته و جرقه‌ها پُر انرژی شده و ایجاد حفرات درشت‌تری نمودند. 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 نقاط خاصی باقی مانده و حالت منفجر شده به خود می‌گیرند. تخریب لایه 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، افزایش ضخامت پوشش از زمان ۱۵ دقیقه به زمان ۲۰ دقیقه محسوس نیست. با افزایش ضخامت لایه اکسیدی، جرقه‌ها انرژی کافی را جهت شکست آن نداشته و در نتیجه نرخ افزایش ضخامت با افزایش زمان نزولی است.

## ۲- عملیات هیدروترمال

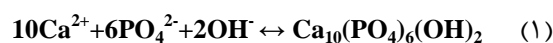
پوشش ایجاد شده در ولتاژ ۵۰۰ ولت و زمان ۱۵ دقیقه به علت داشتن درصد بالای عناصر کلسیم و فسفر، حفرات درشت، ضخامت بیشتر و سطح تخریب نشده، جهت انجام عملیات هیدروترمال انتخاب شد. با انجام عملیات هیدروترمال در زمان‌های مختلف مشاهده شد که، فاز ثانویه‌ای روی تخلخل‌ها را پوشانده که با افزایش زمان عملیات، میزان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

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

سطح مقطع پوشش پس از ۱۰ ساعت عملیات هیدروترمال (شکل ۸) حضور دو فاز را در پوشش مشخص می‌کند. آنالیز EDS مشخص می‌کند که فاز روشن‌تر به علت داشتن عناصر کلسیم و فسفر بالا و درصد ناچیزی تیتانیوم، 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 هیدروترمال به تشکیل گروه‌های هیدروکسیل روی لایه اکسیدی برمی‌گردد. زمانی که لایه متخلخل تیتانیا در معرض محیط قلیایی در دما و فشار بالا قرار می‌گیرد، گروه‌های Ti-OH روی سطح و درون تخلخل‌ها تشکیل می‌شوند. اغلب محققین روی جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت تحت تأثیر گروه‌های هیدروکسیل Ti-OH اتفاق نظر دارند (مانوآ و همکاران ۲۰۰۲ و لیو و همکاران ۲۰۰۵). نقش گروه‌های هیدروکسیل، اتصال یون‌های فسفر به این گروه‌ها و سپس اتصال یون‌های کلسیم به یون‌های فسفر است. از طرف دیگر ساختار متخلخل اکسید تیتانیوم علاوه بر اینکه محل‌های مناسب برای جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت است، به نفوذ عناصر کلسیم و فسفر جهت تشکیل این فاز در حضور گروه‌های Ti-OH کمک می‌کند. به‌طوری که پس از مصرف شدن کلسیم و فسفر موجود در سطح و تشکیل هیدروکسی

آپاتیت طبق 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 (لیو و همکاران ۲۰۰۵).



شکل ۹ سطح پوشش‌ها را قبل و بعد از ۱۰ ساعت عملیات هیدروترمال در بزرگ‌نمایی بالا نشان می‌دهد. تصویر ب، تشکیل کریستال‌های نانوساختار هیدروکسی آپاتیت را پس از عملیات هیدروترمال بر روی زمینه تیتانیا که در تصویر الف مشاهده شد، به وضوح نمایش می‌دهد. با دقت در تصویر ب مشخص می‌شود که اغلب کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت دارای مقیاس نانومتری (ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر) هستند. این امر با توجه به اینکه جوانه‌زنی و رشد کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت در اثر عملیات هیدروترمال و دمای نسبتاً پایین رخ می‌دهد، قابل پیش‌بینی بود. همچنین کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت دارای شکل کلوخه‌ای بوده و علت این امر به زمان عملیات هیدروترمال مربوط می‌شود. به طوری که زمان زیاد فرآیند، امکان رشد کریستال‌ها را در تمام جهات پس از جوانه‌زنی و کلوخه‌ای شدن آن‌ها را فراهم کرده است.

### ۳- رفتار خوردگی در محیط شبیه‌سازی بدن انسان

شکل ۱۰ منحنی‌های پلاریزاسیون را در الکترولیت شبیه‌سازی شده بدن نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با انجام ۱۵ دقیقه عملیات پوشش‌دهی به روش PEO و تشکیل اکسید تیتانیم، منحنی نسبت به زیرلایه به سمت جریان‌های کمتر خوردگی و پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر رفته است. با انجام عملیات هیدروترمال و تشکیل هیدروکسی آپاتیت با اینکه پتانسیل خوردگی به دلیل حضور این فاز به مقادیر منفی‌تر تغییر یافته است، به نظر می‌رسد سرعت خوردگی کاهش یافته است. با مقایسه داده‌های به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون در جدول ۱، این تغییرات بهتر مشخص می‌شود.

شکل ۱۱ منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمایش EIS را نشان می‌دهند. منحنی نایکوئیست زیرلایه تیتانیمی حضور تنها یک حلقه خازنی را نشان می‌دهد که

مربوط به لایه دوگانه تشکیل شده روی سطح فلز است. اما با انجام عملیات PEO دو حلقه در منحنی مشاهده می‌شود، که حلقه موجود در فرکانس‌های بالا، بسیار کوچکتر از حلقه موجود در فرکانس‌های میانی است. این دو حلقه مربوط به ماهیت دولایه پوشش‌های PEO می‌باشد که حلقه بزرگتر (فرکانس‌های میانی) مربوط به لایه‌ای با مقاومت و فشردگی بیشتر چسبیده به زیرلایه و حلقه کوچکتر (فرکانس‌های بالا) مربوط به لایه‌ای متخلخل و با مقاومت کمتر رویی است (بارچیچ و همکاران ۲۰۰۸). در فرآیند PEO لایه رویی به علت تشکیل مداوم جرقه‌ها متخلخل بوده، اما این تخلخل‌ها به سطح زیرلایه نمی‌رسند. با انجام ۱۰ ساعت عملیات هیدروترمال منحنی‌ها همچنان ماهیت دو حلقه‌ای خود را حفظ کرده‌اند، با این تفاوت که حلقه کوچک مربوط به لایه متخلخل به‌طور مشخصی بزرگتر شده است. این امر افزایش مقاومت لایه متخلخل را در اثر پُر شدن تخلخل‌ها توسط هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد. داده‌های به دست 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 لایه دوگانه روی سطح فلز و  $R_{ct}$  مقاومت پلاریزاسیون سطح فلز بدون پوشش،  $CPE_1$  و  $R_1$  المان فاز ثابت و مقاومت مربوط به لایه متخلخل نمونه پوشش‌دار و  $CPE_2$  و  $R_2$  المان فاز ثابت و مقاومت مربوط به لایه فشرده نمونه‌های پوشش‌دار می‌باشند.

### ۴- توپوگرافی و نانوسختی

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

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 هیدروترمال 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 هیدروترمال، میزان سطح پوشیده شده از هیدروکسی آپاتیت افزایش یافت. تشکیل هیدروکسی آپاتیت در تخلخل‌های تیتانیا پس از ۱۰ ساعت عملیات هیدروترمال، 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- Anita, V., Saito, N. and Takai, O. 2006. Micro-arc plasma treatment of titanium and aluminum surfaces in electrolytes. *Thin Solid Films*. 506-507: 364-368.
- 2- Barchiche, C.E., Rocca, E. and Hazan, J. 2008. Corrosion behaviour of Sn-containing oxide layer on AZ91D alloy formed by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 202:4145-4152.
- 3- Gu, W.C., Lv, G.H., Chen, H., Chen, G.L., Feng, W.R., Zhang, G.L. and Yang, S.Z. 2007. Investigation of morphology and composition of plasma electrolytic oxidation coatings in systems of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH}$  and  $(\text{NaPO}_3)_6\text{-NaOH}$ . *Journal of Materials Processing Technology*. 182: 28-33.
- 4- Kasuga, T., Kondo, H. and Nogami, M. 2002. Apatite formation on  $\text{TiO}_2$  in simulated body fluid. *Journal of Crystal Growth*. 235: 235-240.
- 5- Liu, D.M. 1996. Fabrication and characterization of porous hydroxyapatite granules. *Biomaterials*. 17:1955-1957.

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

### نتیجه‌گیری

ایجاد پوشش‌های تیتانیای حاوی عناصر کلسیم و فسفر با انجام فرآیند PEO در الکترولیت مناسب امکان‌پذیر است. با افزایش ولتاژ پوشش‌دهی درصد عناصر

- 6- Liu, F., Wang, F., Shimizuc, T., Igarashic, K. and Zhao, L. 2005. Formation of hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation and hydrothermal treatment. *Surface & Coatings Technology*. 199:220-224.
- 7- Manoa, T., Ueyamab, Y., Ishikawac, K., Matsumuraa, T. and Suzukic, K. 2002. Initial tissue response to a titanium implant coated with apatite at room temperature using a blast coating method. *Biomaterials*. 23:1931-1936.
- 8- Oshida, Y. 2007. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. Elsevier BV. First edition.
- 9- Sun, J., Han, Y. and Huang, X. 2007. Hydroxyapatite coatings prepared by micro-arc oxidation in Ca- and P-containing electrolyte. *Surface & Coatings Technology*. 201:5655-5658.
- 10- Yang, X., Yu, S. and Li, W. 2009. Preparation of bioceramic films containing hydroxyapatites on Ti-6Al-4V alloy surfaces by the micro-arc oxidation technique. *Materials Research Bulletin*. 44: 947-949.

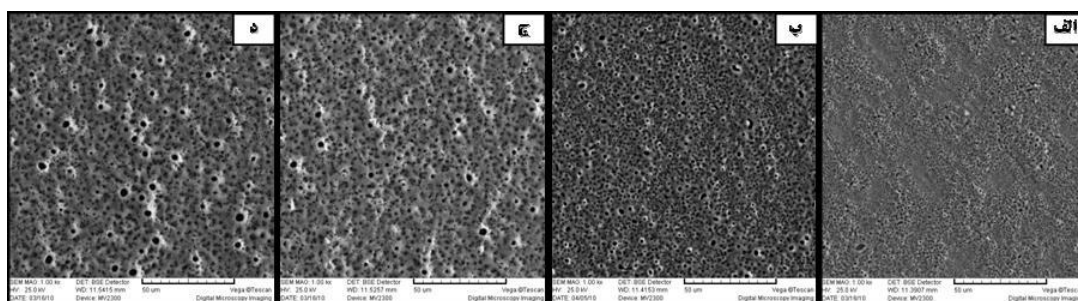
## شکل‌ها و جدول‌ها

جدول ۱- داده‌های حاصل از آزمایش پلاریزاسیون نمونه‌ها قبل و بعد از عملیات هیدروترمال

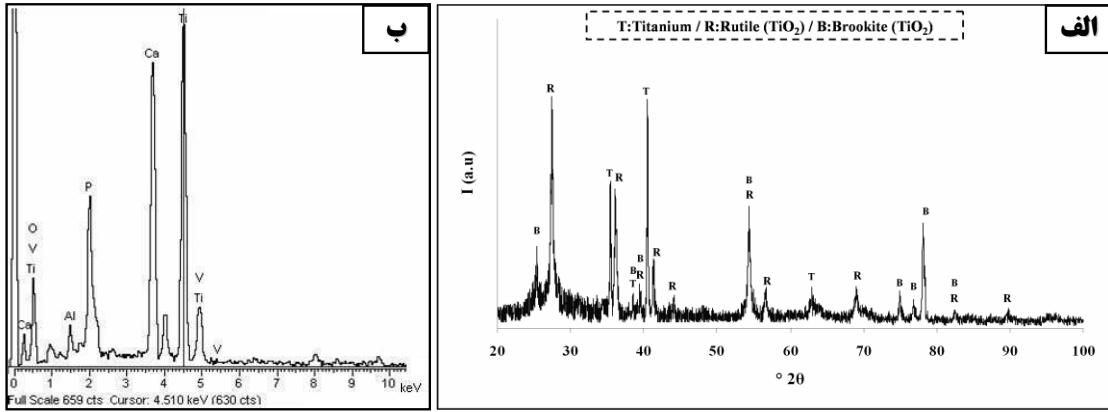
نمونه	$E_{corr}$ (V)	$J_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (Ω.cm <sup>2</sup> )
Ti-6Al-4V	-۰/۳۴۱	$۱/۰ \times ۱۰^{-۶}$	$۵/۰ \times ۱۰^۴$
پس از PEO قبل از هیدروترمال	۰/۱۵۰	$۵/۲ \times ۱۰^{-۸}$	$۷/۱ \times ۱۰^۵$
پس از ۱۰ ساعت هیدروترمال	-۰/۰۵۶	$۳/۷ \times ۱۰^{-۸}$	$۹/۷ \times ۱۰^۵$

جدول ۲- داده‌های حاصل از آنالیز EIS نمونه‌ها قبل و بعد از عملیات هیدروترمال

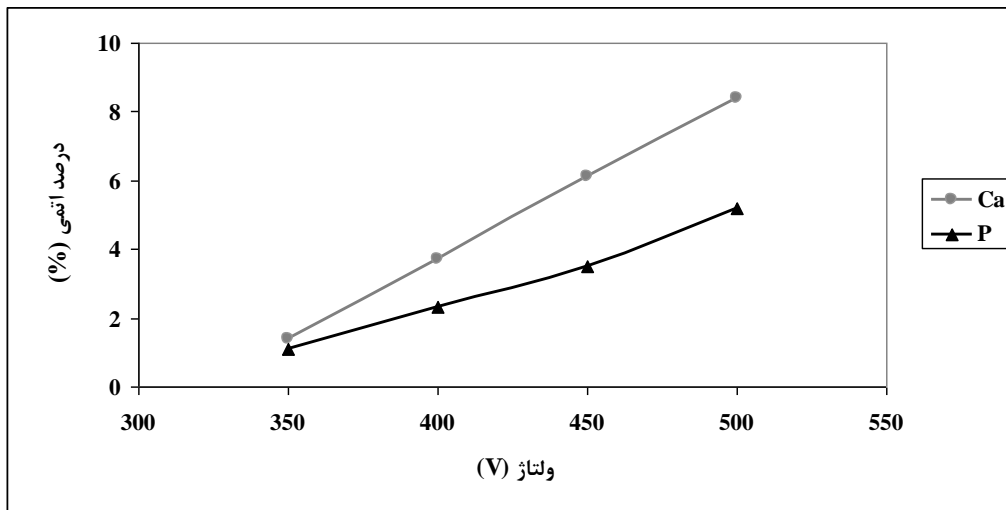
نمونه	$R_s$ (Ω)	$CPE_{1-P}$	$CPE_{1-T}$ (F/cm <sup>2</sup> )	$R_1$ (Ω.Cm <sup>2</sup> )	$CPE_{2-P}$	$CPE_{2-T}$ (F/cm <sup>2</sup> )	$R_2$ (Ω.Cm <sup>2</sup> )	$R_2+R_2$ (Ω.Cm <sup>2</sup> )
Ti-6Al-4V	۳۵۰	۰/۶۶	$۹/۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۱/۱ \times ۱۰^۵$	-	-	-	-
پس از PEO قبل از هیدروترمال	۲۳۵	۰/۵۵	$۲/۰ \times ۱۰^{-۶}$	$۳/۹ \times ۱۰^۴$	۰/۵۴	$۹/۵ \times ۱۰^{-۶}$	$۱/۶ \times ۱۰^۶$	$۱/۶ \times ۱۰^۶$
پس از ۱۰ ساعت هیدروترمال	۲۱۷	۰/۸۷	$۲/۲ \times ۱۰^{-۶}$	$۱/۸ \times ۱۰^۵$	۰/۶۹	$۷/۹ \times ۱۰^{-۶}$	$۱/۶ \times ۱۰^۶$	$۱/۸ \times ۱۰^۶$



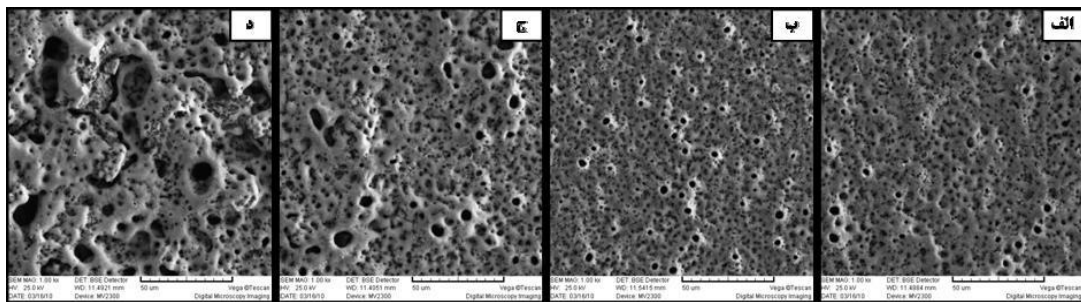
شکل ۱- تصاویر SEM از سطح پوشش‌ها در زمان ۵ دقیقه و ولتاژهای الف (۳۵۰، ب) ۴۰۰، ج) ۴۵۰ و د) ۵۰۰ ولت.



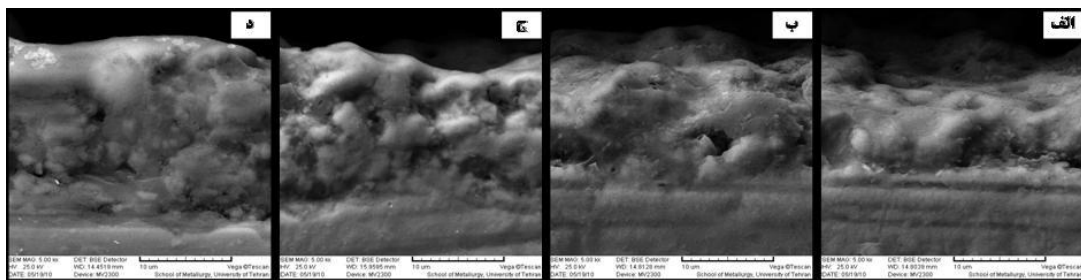
شکل ۲- آنالیزها از سطح پوشش ایجاد شده در ۵۰۰ ولت و زمان ۵ دقیقه (الف) آنالیز XRD و (ب) آنالیز EDS



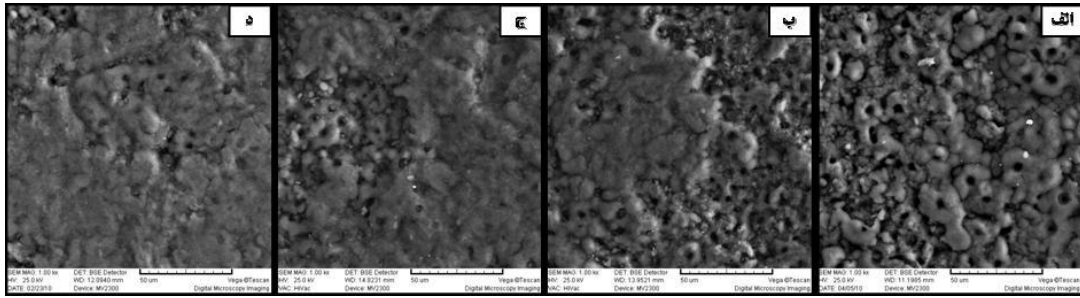
شکل ۳- تغییرات درصد اتمی عناصر کلسیم و فسفر موجود در تیتانیا با ولتاژ پوشش دهی.



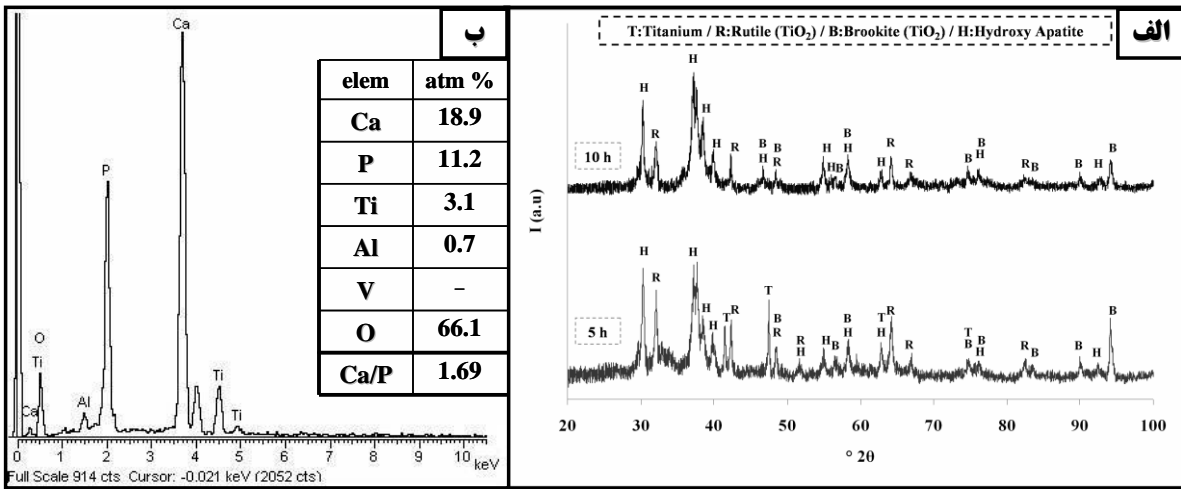
شکل ۴- تصاویر SEM از سطح پوششها در ولتاژ ۵۰۰ ولت و زمانهای الف(۵، ب)۱۰، ج)۱۵ و د) ۲۰ دقیقه.



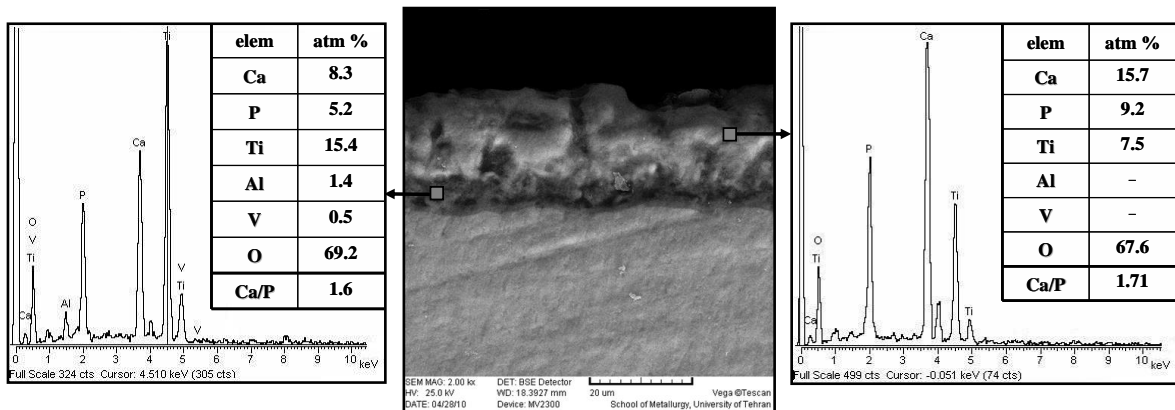
شکل ۵- تصاویر SEM از سطح مقطع پوششها در ولتاژ ۵۰۰ ولت و زمانهای الف(۵، ب)۱۰، ج)۱۵ و د) ۲۰ دقیقه.



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

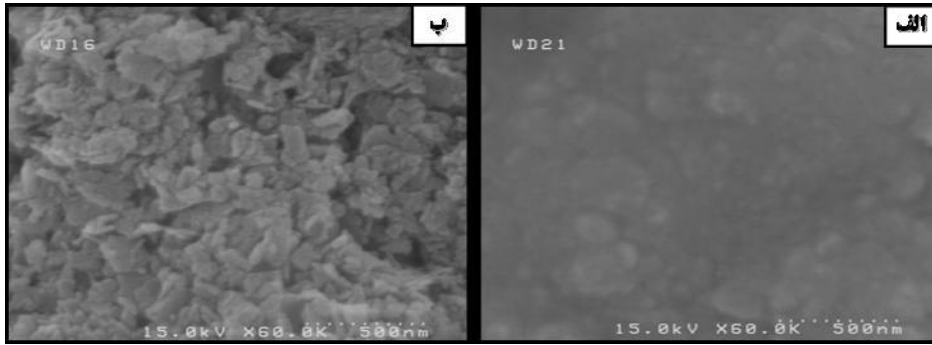


شکل ۷- الف) آنالیز XRD از سطح پوشش ایجاد شده پس از ۵ و ۱۰ ساعت عملیات هیدروترمال و ب) آنالیز EDS از سطح پوشش ایجاد شده پس از ۱۰ ساعت عملیات هیدروترمال.

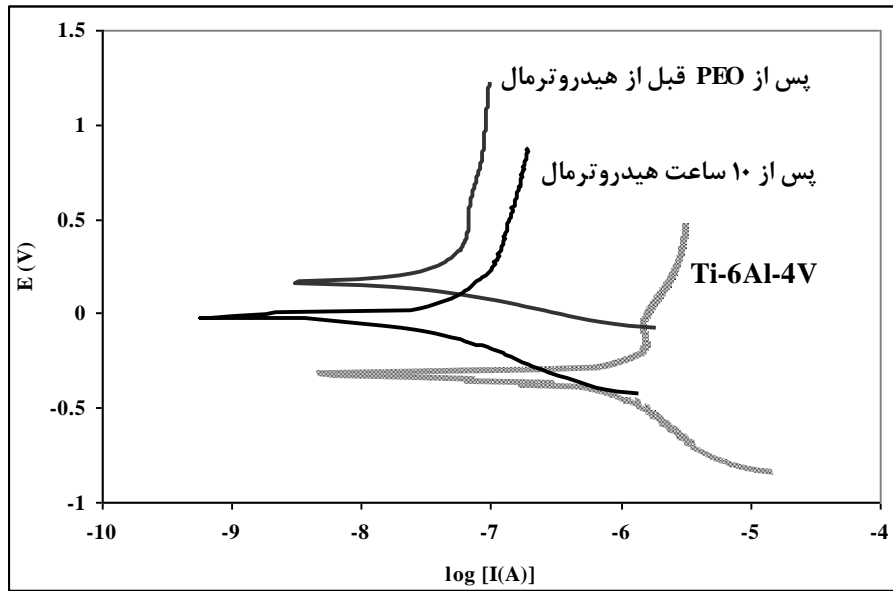


شکل ۸- تصویر SEM از سطح مقطع پوشش پس از ۱۰ ساعت عملیات هیدروترمال و آنالیز EDS مربوط به دو نقطه‌ی آن.

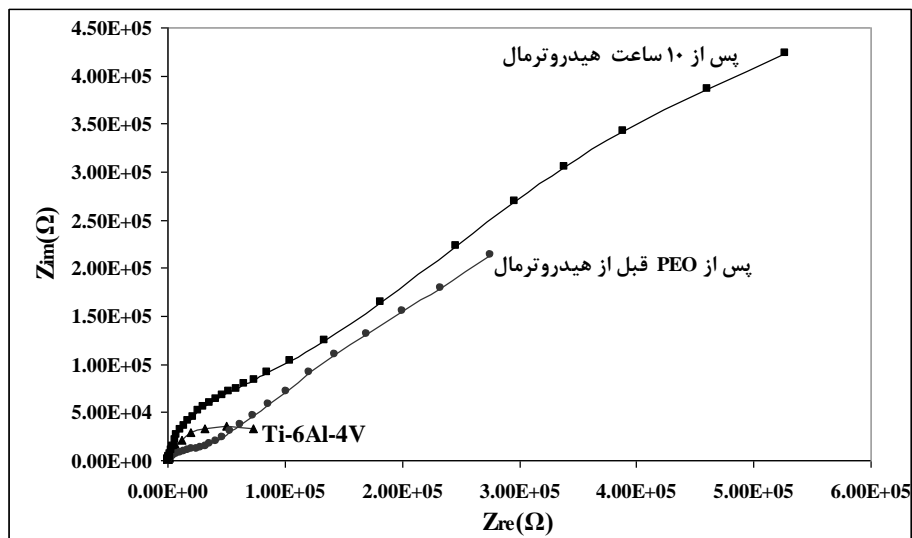




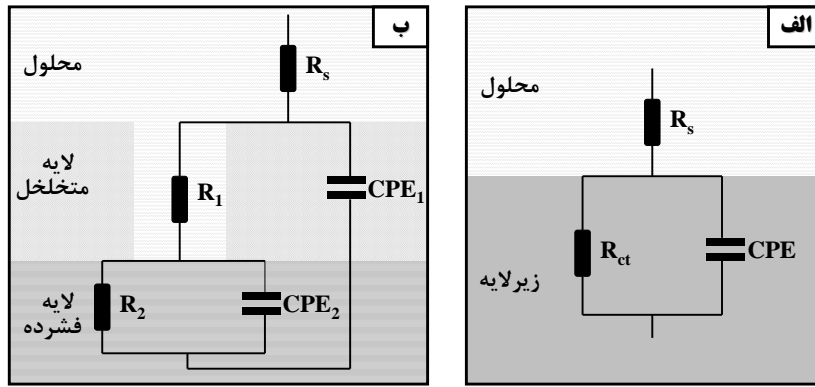
شکل ۹- تصاویر SEM از سطح پوشش الف) پس از PEO و قبل از هیدروترمال و ب) پس از ۱۰ ساعت عملیات هیدروترمال.



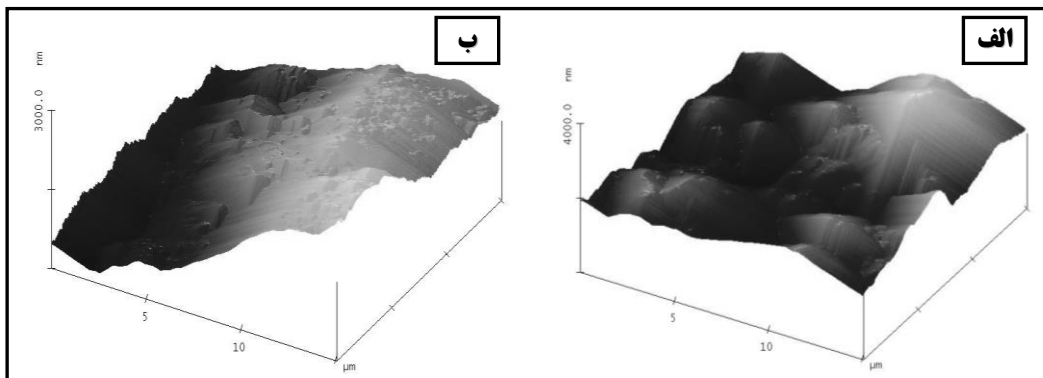
شکل ۱۰- منحنی‌های پلاریزاسیون در محلول رینگر برای زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده.



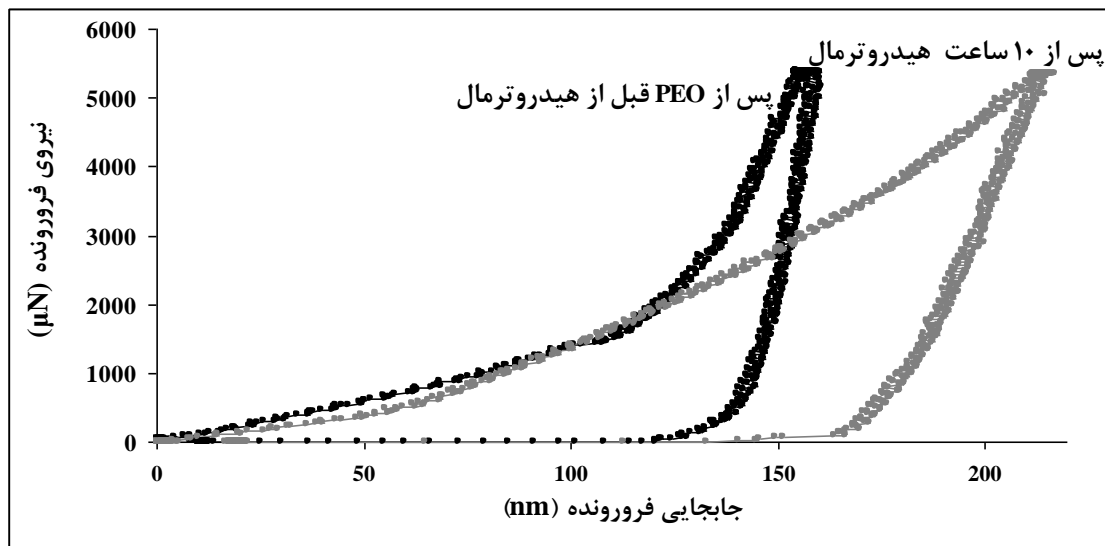
شکل ۱۱- منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمایش EIS در محلول رینگر برای زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده.



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



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



شکل ۱۴- منحنی نیروی فرورونده بر حسب جابجایی فرورونده در نانوسختی سنجی قبل و بعد از عملیات هیدروترمال.

# Applying Titania and Hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V by PEO and hydrothermal processes and investigating its corrosion behavior in simulated body environment

Mani Montazeri<sup>1</sup>, Changiz Dehghanian<sup>2</sup>, Mahdi shokouhfar<sup>3</sup>, Ali Baradaran Goorani<sup>4</sup>

1- M.Sc. in Metallurgical and Materials Engineering, faculty of engineering, University of Tehran, Tehran, Iran (E-mail: [mani.37356@gmail.com](mailto:mani.37356@gmail.com))

2- Professor of Metallurgical and Materials Engineering Department, faculty of engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

3- M.Sc. in Metallurgical and Materials Engineering, faculty of engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

4- M.Sc. in Metallurgical and Materials Engineering, faculty of engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

## Abstract

Titania porous bioceramic coating covered by hydroxyapatite causes the substrate to be more corrosion resistant and biocompatible. In this study, Ca and P contained titania was coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by applying plasma electrolytic oxidation (PEO) with changing parameters such as time and voltages. After obtaining optimized sample, then it was treated hydrothermally at different time intervals until hydroxyapatite crystals were nucleated on titania porosities. Morphology and cross section, chemical composition, topography and hardness of the coating were investigated by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Atomic force microscope (AFM)

and nano indentation test, respectively. Also, the corrosion behaviors of the coating were studied by polarization and electrochemical impedance spectroscopy. According to the obtained results, hydrothermal treatment on optimized sample causes the formation of hydroxyapatite crystals in Titania porosities. These crystals are in nanometric dimensions and lumped shape. In addition, the coating on the substrate caused an increase in corrosion resistance of the sample in simulated body environment considerably..

**Keywords:** Plasma electrolytic oxidation (PEO), hydrothermal treatment, Ti-6Al-4V, Hydroxyapatite, Corrosion properties.

