



## اثر ولتاژهای آندی بر خواص رنگی آلیاژ Ti-6Al-4V

عبداله افشار<sup>۱\*</sup>، مهدی یاری<sup>۲</sup>، علی کرمبخش<sup>۳</sup>

- ۱- استاد، دانشکده مهندسی مواد، واحد دانشگاه علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵  
۲- دانشجوی دکتری، واحد دانشگاه علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵  
۳- کارشناس ارشد، گروه خوردگی و حفاظت مواد، واحد دانشگاه علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵  
تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۸/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۹/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۹/۳۰

### چکیده

در این تحقیق، آندایز رنگی آلیاژ Ti-6Al-4V در محلول اسید فسفریک با غلظت ۰.۴ مولار در ولتاژهای ۱۰-۱۲۰ ولت با استفاده از جریان مستقیم انجام شد. از تحلیل پراش اشعه ایکس برای تعیین ساختار استفاده گردید. ساختار لایه آندایز شامل فاز Ti از زمینه فلزی و فاز TiO<sub>2</sub> به شکل آناتاز بود و با تغییر ولتاژ آندایز، رنگ و ساختار لایه اکسید تغییری نمی‌کند. تغییرات رنگ لایه آندایز در ولتاژهای مختلف، توسط معادله اختلاف رنگ ۱۹۷۶  $\Delta E$  CIE L\*a\*b قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول رینگر و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (۱۵۰ میلی‌مولار) اندازه‌گیری شد و مشخص گردید که پایدارترین رنگ در ولتاژ ۵۰ ولت با  $\Delta E=1.57$  و ناپایدارترین رنگ مربوط به نمونه ۸۰ ولت با  $\Delta E=8.7$  بوده است. بیشترین میزان روشنایی رنگ مربوط به نمونه ۵۰ ولت و کمترین میزان روشنایی مربوط به نمونه ۲۰ ولت بوده است.

واژه‌های کلیدی: آندایز، محلول رینگر، رنگ سنجی، ایمپلنت، مواد زیستی.

## The Effect of Anodizing Voltages on Properties of the Colored Ti-6Al-4V Alloy

A. Afshar\*, M. Yari, A. Karambakhsh

Materials Engineering Department, Research & Science Branch, Islamic Azad university (IAU),  
P. O. Box: 14515-775, Tehran, Iran.

### Abstract

In this research, color anodizing of Ti-6Al-4V alloy was done in phosphoric acid solution with concentration of 0.4 M at different voltages (10-120V) with a DC power supply. Structure of oxide layer was surveyed by X-ray diffraction. The structure of anodized layer in phosphoric acid solution with all applied voltages is consist of Ti from substrate and TiO<sub>2</sub> (anatase). Due to change of anodizing voltages, the structure and color of anodized layer do not change. Color properties of barrier anodic oxide film has studied with  $\Delta E$  CIE L\*a\*b 1976 equation. Color stability of anodized samples was surveyed by immersion in the Ringer's + 150 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution. It can be seen that the most stable color is the sample anodized in 50V with  $\Delta E=1.57$  and the sample anodized in 80V is the unstable color with  $\Delta E=8.7$ . The maximum lightness of color is related to 20V sample and the minimum lightness is related to 50V sample. J. Color Sci. Tech. 2(2008), 181-190. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

**Key words:** Anodizing, Ringer's solution, Colorimetry, Implant, Biomaterial.

## ۱- مقدمه

فلز تیتانیوم به عنوان ایمپلنت به جای آلیاژهای کبالت-کروم و فولاد در جراحی‌ها کاربرد زیادی پیدا کرده است. گزارش‌هایی در خصوص استفاده از آلیاژهای تیتانیوم در جراحی‌ها از سال ۱۹۶۰ میلادی وجود دارد اما از حدود دهه هفتاد میلادی روند رو به رشد آن بیشتر شده است [۱]. فلز تیتانیوم و آلیاژهایش به دلیل زیست‌سازگاری (توانایی یک ماده برای ایجاد پیوند مناسب با بافت‌های بدن که در داخل بدن انسان عواقبی نظیر آلرژی یا اثرات ناسازگار دیگری ندارد) و مقاومت خوردگی خوب و ایجاد پیوند مناسب، در ایمپلنت‌های ارتوپدی و دندان‌های استفاده می‌شوند. زیرا تیتانیوم جز مواد زیستی خنثی می‌باشد که نه تنها از نظر شیمیایی قادر به ایجاد پیوند با استخوان نیست بلکه به طور عادی هم رشد استخوان را ترغیب نمی‌کند [۲].

اگرچه فلز تیتانیوم خالص تجاری با ساختار  $\alpha$  متداول‌ترین ماده مورد استفاده به جای ایمپلنت‌های دندان‌های است اما این ماده دارای استحکام کافی نیست و به جای آن اغلب از آلیاژ  $\text{Ti-6Al-4V}$  و یا آلیاژهای جدیدتر که خواص مکانیکی بهتری هم دارند استفاده می‌شود [۳]. شکل‌گیری استخوان اطراف یک ایمپلنت فلزی، فرآیند پیچیده‌ای است که در حد ابعاد میکرومتر و نانومتری اتفاق می‌افتد. به منظور ایجاد پیوند استخوانی سریع‌تر بین استخوان با ایمپلنت چندین عملیات سطحی انجام می‌شود که از آن جمله، عملیات آندایز می‌باشد [۴]. اهمیت و کاربرد لایه‌های آندی بر روی فلز تیتانیوم به خاطر کاربردهای آن به عنوان فوتوکاتالیست، دی‌الکترونیک و مواد زیستی می‌باشد [۵]. هیچکدام از سرامیک‌هایی که در بدن استفاده می‌شوند دارای چقرمگی شکستی به اندازه آلیاژهای تیتانیوم نیستند، بخصوص آلیاژ  $\text{Ti-6Al-4V}$  به دلیل داشتن عناصر آلیاژی دارای خواص مکانیکی بالایی نیز می‌باشد. اما به نظر می‌رسد آلیاژ مذکور به دلیل نداشتن مقاومت خوردگی بالا، دچار خوردگی شده و عناصر آلیاژی آلومینیوم و وانادیوم از این آلیاژ جدا شده و در بدن فرد میزبان قرار می‌گیرد و آزادسازی این عناصر از ایمپلنت به داخل بدن به خاطر اثرات سمی‌شان مطلوب نمی‌باشد. اکسیداسیون آندی آلیاژ مذکور در یک الکترولیت به خاطر ایجاد یک لایه مانع بین آلیاژ و محیط اطراف، بدون تأثیر گذاشتن بر زیست‌سازگاری آن روش مطلوبی می‌باشد. همچنین این احتمال وجود دارد که در حین این عملیات، انحلال انتخابی عناصر آلیاژی به دلیل خاصیت آمفوتری که دارند رخ دهد. اصولاً پایداری لایه‌های رویینی که از طریق اکسیداسیون آندی شکل می‌گیرد پایدارتر از لایه‌های اکسیدی است که در معرض هوا روی سطح آلیاژ تشکیل می‌شود [۶]. مشخص کردن نحوه عملکرد ایجاد رنگ و حالت‌هایی که منجر به تولید رنگ‌های یکنواخت بر روی سطوح تیتانیوم بعد از آندایز می‌شود، توضیحی بر آندایز خود رنگ می‌باشد.

در سال ۱۹۸۲ آندایز خود رنگ تیتانیوم مطرح شد. بر این اساس دو تئوری برای توضیح پدیده ایجاد رنگ بر روی سطوح تیتانیوم آندایز

شده بیان شد:

۱- ایجاد رنگ می‌تواند به علت عیوب استوکیومتری موجود در ترکیب لایه اکسید باشد.

۲- ایجاد رنگ می‌تواند به علت پدیده تداخل امواج در لایه‌های بلوری باشد [۷].

اکنون مشخص شده است که علت اصلی ایجاد رنگ، پدیده تداخل امواج در لایه اکسید انتقالی تیتانیوم می‌باشد [۸]. با انجام فرآیند آندایز، ضخامت لایه اکسید نسبت به میزان طبیعی خود افزایش یافته، به ضخامت مورد نظر می‌رسد (البته این افزایش ضخامت لایه اکسید از طریق اکسیداسیون حرارتی نیز قابل دسترس است، اما در این روش ضخامت لایه غیر یکنواخت و کنترل دقیق ضخامت لایه و رنگ حاصل بسیار دشوار است). بسته به میزان ضخامت لایه، رنگ حاصل تغییر می‌یابد که این امر نتیجه آندایز خود رنگ تیتانیوم می‌باشد [۹]. وقتی که آلیاژهای تیتانیوم در معرض هوا قرار داده می‌شوند یک لایه اکسید روی سطح آنها تشکیل می‌شود که دارای رنگ خاصی نیست. اما وقتی که با انجام آندایز، ضخامت لایه زیادتر می‌شود، در روی سطح آلیاژ لایه‌های اکسید رنگی دیده می‌شود. عوامل آندایز که منجر به ایجاد اکسیدهای رنگی می‌شوند، پتانسیل اعمالی و الکترولیت می‌باشند [۱۰].

اصول رنگ‌سنجی توسط یک کمیته بین‌المللی با عنوان CIE<sup>۱</sup> و بر پایه آزمایشات بصری ایجاد شد. سیستم رنگ‌سنجی CIE تنها سیستم بین‌المللی متریک مورد توافق برای اندازه‌گیری رنگ می‌باشد. به منظور تشخیص صحیح رنگ اشیا و تفاوت رنگ آنها با هم، CIE فضاهای سه بعدی و یکنواخت رنگ را پیشنهاد کرده است، که فضای رنگ CIELAB [CIE(L a b)] و فضای رنگ CIELUV [CIE(L u v)] می‌باشند و ساختارهای مشابهی دارند. سه مشخصه رنگ به صورت نوع فام<sup>۲</sup>، میزان اشباع یا رنگینی<sup>۳</sup> و روشنی<sup>۴</sup> در فضای سه‌بعدی در شکل ۱ نشان داده شده است.

در کاربردهای تجسمی، فضای CIELAB بیشتر مصرف می‌شود و عمومی‌تر است. در فضای CIE LAB، L نشان‌دهنده روشنایی یا شفافیت می‌باشد که مقدار آن از صفر (سیاه) تا صد (سفید) متغیر است. a و b مختصات رنگین می‌باشند. a بر محور قرمز (مثبت) تا سبز (منفی) و مقدار صفر برای خاکستری و b نیز بر محور زرد (مثبت) تا آبی (منفی) و مقدار صفر برای خاکستری دلالت دارند. با فاصله گرفتن از نقطه مرکزی (۰، ۰) = (a, b)، اشباع رنگ نیز بیشتر می‌شود. شکل ۱ فضای رنگ‌سنجی CIE LAB را نشان می‌دهد.

1- Commission internationale de l clairage

2- Hue

3- Chroma

4- Lightness

جدول ۱: ترکیب شیمیایی آلیاژ Ti-۶Al-۴V Grade ۵.

Cr	Mo	Mn	Fe	Al	V	Ti	آلیاژ
۰,۴۵	۰,۳	۰,۱۲	۰,۱۷	۶,۰	۴,۱	۸۹,۳	Ti-۶Al-۴V

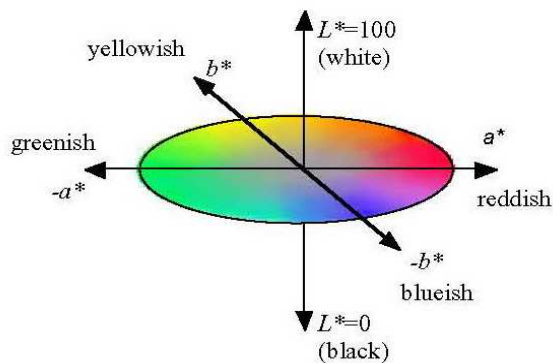
نمونه‌های مورد نظر برای انجام آزمایش، از یک ورق آلیاژ Ti-۶Al-۴V Grade ۵ با ضخامت ۱ میلی‌متر تهیه شدند. ترکیب شیمیایی آلیاژ مذکور با کمک آنالیز کوانتومتری مشخص گردید که طبق جدول ۱ ارائه شده است.

ابتدا آلیاژ مذکور با استفاده از دستگاه برش و در ابعاد ۳۰ × ۲۰ میلی‌متر مربع بریده و در بالای نمونه‌ها با کمک پایه دریل سوراخی به قطر ۲ میلی‌متر ایجاد شد. سپس برای برقراری اتصال نمونه به منبع تغذیه، از رابطی هم‌جنس با آلیاژ Ti-۶Al-۴V استفاده گردید و اتصال سیم به نمونه از طریق سوراخ ایجاد شده صورت گرفت تا بدین ترتیب علاوه بر برقراری اتصال الکتریکی، از خوردگی گالوانیک در محل اتصال خودداری شود. آنگاه سطح نمونه‌ها با کمک سنباده‌های حاوی ذرات SiC با شماره ۶۰۰ الی ۲۵۰۰ سنباده زده شدند تا سطوحی کاملاً صاف و بدون شیار به دست آید و سپس نمونه‌ها توسط محلول استون خالص چربی‌گیری شدند. بعد از چربی‌گیری، نمونه‌ها با آب دو بار تقطیر شده کاملاً شسته شدند تا هیچ اثری از محلول چربی‌گیری روی نمونه باقی نماند.

در فرآیند آندایز تیتانیم و آلیاژهایش، می‌توان کاتد را از جنس پلاتین، تیتانیم و یا فولاد ضد زنگ انتخاب کرد که در این تحقیق کاتد از فولاد زنگ نزن نوع ۳۰۴ انتخاب شد. شکل کاتد به صورت مکعب مستطیل و ابعاد آن ۵۰ × ۵۰ × ۱۰۰ میلی‌متر مکعب بود. آند از جنس آلیاژ Ti-۶Al-۴V و منبع تغذیه با جریان برق مستقیم (DC) انتخاب شدند.

به منظور بررسی ساختار بلوری یا آمورف بودن پوشش آندایز ایجاد شده روی نمونه‌ها، از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. لایه‌های ایجاد شده در برخی ولتاژهای آندایز بررسی شدند و اکسیدهای موجود شناسایی شدند.

بعد از انجام آندایز و ایجاد لایه‌های رنگی، رنگ به دست آمده در ولتاژهای مختلف در سیستم فضا رنگ ۱۹۷۶ CIE L\* a\* b\* بررسی شد. در این آزمایش با اندازه‌گیری ضرایب  $a^*$ ،  $b^*$  و  $L^*$  می‌توان مختصات رنگی هر نمونه را در محورهای قرمزی - سبزی، زردی - آبی و سطح روشنایی مشخص کرد. سپس به منظور بررسی پایداری رنگ



شکل ۱: فضای سه‌بعدی رنگ CIELAB [۱۱].

کمیت اشباع رنگ با استفاده از معادله ۱ اندازه‌گیری می‌شود و بیانگر عبارت مقدار رنگ<sup>۱</sup> می‌باشد.

$$\text{Chromaticity} = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (1)$$

اختلاف رنگ در فضای CIE LAB از طریق فواصل هندسی بین نقاط، در فضای سه بعدی محاسبه می‌شود ( $\Delta E$ )، که معادله ۲ این موضوع را نشان می‌دهد.

$$\Delta E_{ab} = \left[ (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

معادله فوق، فرمول اختلاف رنگ " CIE ۱۹۷۶ (L a b) " نامیده می‌شود که برای بررسی پایداری رنگ و میزان تغییرات آن استفاده می‌شود [۱۱].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

در این تحقیق از محلول اسید فسفریک با غلظت ۰,۴ مولار به همراه آب دوبر تقطیر برای انجام عملیات آندایز استفاده شد. اسید فسفریک مورد استفاده از شرکت مرک و با خلوص ۸۵٪ بود. از دستگاه XRD SEIFERT مدل ۳۰۰۳ PTS با ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و آمپراژ ۳۰ میلی‌آمپر و دستگاه اسپکتروفوتومتر CE-۷۰۰۰A نیز استفاده شد.

### ۲-۲- روش کار

در این تحقیق آندایز رنگی آلیاژ Ti-۶Al-۴V مورد بررسی قرار گرفت. آماده‌سازی نمونه‌ها و محلول‌های آندایز طی مراحل صورت گرفت که در ذیل ارائه شده‌اند.

1- Chromaticity  
2- X-ray diffraction

قبل از غوطه‌ور شدن در محلول فوق‌الذکر مقایسه شدند. میزان تغییر رنگ نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای مختلف بعد از خارج شدن از محلول، به کمک معادله اختلاف رنگ  $\Delta E_{94}$  اندازه‌گیری شد تا در نهایت پایدارترین رنگ مشخص شود. ترکیب شیمیایی محلول رینگر در جدول ۲ ارائه شده است.

### ۳- نتایج و بحث

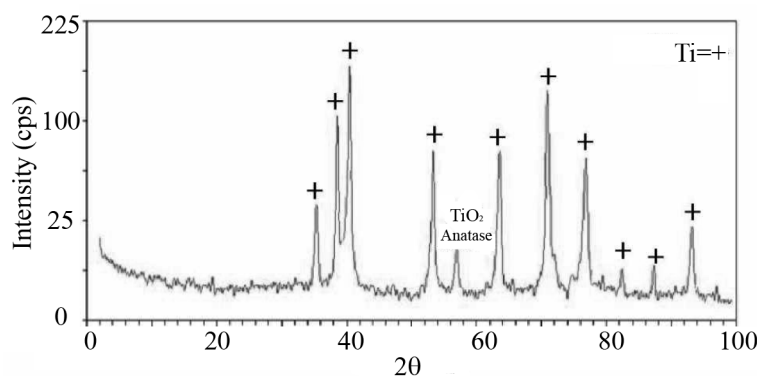
#### ۳-۱- نتایج تحلیل پراش اشعه ایکس

در این تحقیق، به منظور بررسی آمورف و یا بلوری بودن لایه آندایز و بررسی فازهای بلوری موجود در لایه آندایز شده، از نمونه‌های موجود تحت شرایط یکسان تحلیل پراش اشعه ایکس گرفته شد. نتایج تحلیل پراش اشعه ایکس در نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای مختلف و در زمان ۳۰ ثانیه و غلظت اسید فسفریک ۰,۴ مولار در شکل‌های ۲ تا ۴ نشان داده شده است. آند استفاده شده از جنس مس می‌باشد.

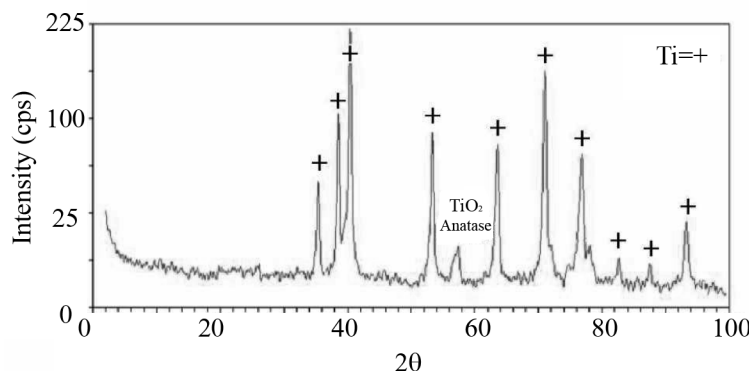
جدول ۲: ترکیب شیمیایی محلول رینگر [۱۰]

ترکیبات	غلظت (g/L)
NaCl	۶,۸۰
KCl	۰,۴۰
CaCl <sub>2</sub>	۰,۲۰
MgSO <sub>4</sub> .۷H <sub>2</sub> O	۰,۲۰
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	۰,۱۴
NaHCO <sub>3</sub>	۲,۲۰
گلوکز	۱,۰۰

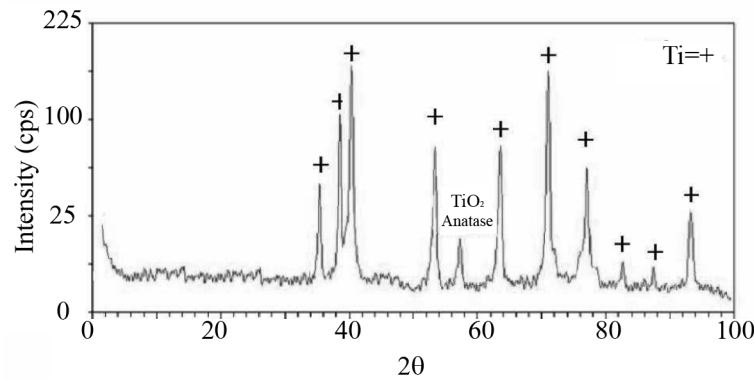
نمونه‌ها، نمونه‌های آندایز رنگی شده در ولتاژهای مختلف از ۱۰-۱۲۰ ولت، در محلول رینگر و ۵۰ میلی‌مولار، به مدت ۳ هفته غوطه‌ور شدند و بعد از آن از محلول خارج شده و دوباره مختصات  $a^*$ ،  $b^*$  و  $L^*$  نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند و با مختصات رنگ نمونه‌ها



شکل ۲: طیف پراش اشعه ایکس نمونه آندایز شده در ولتاژ ۱۰ ولت، زمان ۳۰ ثانیه و غلظت اسید فسفریک ۰,۴ مولار.



شکل ۳: طیف پراش اشعه ایکس نمونه آندایز شده در ولتاژ ۳۰ ولت، زمان ۳۰ ثانیه و غلظت اسید فسفریک ۰,۴ مولار.



شکل ۴: طیف پراش اشعه ایکس نمونه آندایز شده در ولتاژ ۵۰ ولت، زمان ۳۰ ثانیه و غلظت اسید فسفریک ۴۰ مولار.

پوشش‌هایی که از اکسید  $Ti_2O_3$  تشکیل شده‌اند، مقدار انحلال کمتری را نشان می‌دهند [۱۲].

همچنین یکی از مزایای بلوری بودن ساختار پوشش آندایز به دست آمده این است که اگر در آینده این پوشش‌های آندایز در محلول SBF قرار داده شوند، پوشش آپاتیتی که بر روی آنها تشکیل می‌شود یک پوشش یکنواخت و متراکم خواهد بود، در حالی که در مورد پوشش‌های آندایز که دارای ساختار آمورف هستند روی آنها پوشش یکنواختی از آپاتیت تشکیل نمی‌شود [۱۳].

محلول SBF یکی از محلول‌های شبیه‌سازی شده بدن می‌باشد که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۳ ذکر شده است. پوشش آپاتیت یکی از پوشش‌های زیست‌فعال است که معمولاً بر روی ایمپلنت‌های تیتانیومی اعمال می‌شود و باعث افزایش زیست‌سازگاری و بهبود پیوند بافت‌های استخوانی با ایمپلنت کار گذاشته شده در داخل بدن می‌شود.

جدول ۳: ترکیب شیمیایی محلول SBF [۱۴]

ترکیبات	غلظت (g/L)
NaCl	۸,۰۰
KCl	۰,۴۰
CaCl <sub>2</sub>	۰,۱۸
NaHCO <sub>3</sub>	۰,۳۵
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	۰,۴۸
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	۰,۱۰
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	۰,۰۶
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	۰,۱۰
گلوکز	۱,۰۰

از طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های آندایز شده می‌توان نتیجه گرفت که ساختار لایه آندایز بلوری می‌باشد. طیف پراش اشعه ایکس مربوط به ساختار لایه آندایز، عمدتاً از فلز پایه  $Ti$  و اکسید  $TiO_2$  به صورت آنتاز تشکیل شده است. فاز  $TiO_2$  به صورت آنتاز در زاویه  $56^\circ$  و فاز  $Ti$  در زوایای  $40,3$ ،  $38,4$ ،  $35$ ،  $63,6$ ،  $53,2$  و  $71$ ،  $76,9$ ،  $82,6$ ،  $87,6$  و  $93,2^\circ$  ظاهر شده است که مربوط به فلز پایه می‌باشد. همچنین در این تحقیق فاز روتیل تشکیل نشده است و در طیف‌های پراش اشعه ایکس گرفته شده، در زاویه‌های  $27,4$  و  $24,6^\circ$  که مربوط به تشکیل فازهای آنتاز و روتیل می‌باشند، پیک ظاهر نشده است. از نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس مربوط به تمام نمونه‌ها می‌توان فهمید که ساختار لایه آندایز با افزایش ولتاژ، ثابت می‌ماند. شدیدترین پیک ظاهر شده مربوط به فاز  $Ti$  در زاویه  $40,3^\circ$  است. همچنین با تحلیل پراش اشعه ایکس مشخص شد که در لایه آندایز شده اکسیدهای آلومینیوم و وانادیوم حضور ندارند که این امر می‌تواند دو دلیل داشته باشد، یا مقدار آنها آنقدر ناچیز است که با تحلیل پراش اشعه ایکس نمی‌توان حضور آنها را ثابت نمود و یا اینکه این اکسیدها در حین آندایزینگ تشکیل نشده و یا از بین رفته‌اند.

به دست آوردن ساختار بلوری آنتاز دارای اهمیت زیادی می‌باشد، زیرا این ساختار بلوری دارای کاربردهای فوتوکاتالیزی بسیاری می‌باشد. در این مورد جذاب‌ترین کاربردهای آن، یکی مربوط به خاصیت بسیار خوب آب دوست بودن آن است که منجر به خاصیت ضد مات کنندگی شیشه‌ها می‌شود و دیگر خاصیت خود تمیزکاری<sup>۳</sup> است که می‌تواند در کاربردهای وابسته به معماری به کار برده شود [۱۰].

ساختار  $Ti_2O_3$  نسبت به دیگر ساختارهای اکسیدهای تیتانیوم (مثل  $TiO$ ) عیوب ساختاری کمتری دارد و ثابت شده است

- 1- Substrate
- 2- Superhydrophilicity
- 3- Self-Cleaning

نمونه‌ها را نشان می‌دهد. به عنوان مثال نمونه‌ای که در ولتاژ ۲۰ ولت آندایز شده است دارای رنگ آبی پررنگ است، حال از روی مؤلفه‌های  $a^*$  و  $b^*$  هم می‌توان فهمید که رنگ آن آبی است. مقدار  $a^*$  برابر ۸ و مقدار  $b^*$  برابر ۳۸- می‌باشد. یعنی مقداری رنگ قرمز، با مقدار زیادی رنگ آبی مخلوط شود که نتیجه آن رنگ بنفش (آبی پررنگ) می‌شود. یا نمونه‌هایی که در ولتاژهای ۹۰ و ۱۰۰ ولت آندایز شده‌اند دارای رنگ سبز هستند، حال از روی مؤلفه‌های  $a^*$  و  $b^*$  هم می‌توان فهمید که رنگ آنها سبز است. مقدار  $a^*$  آنها یک عدد منفی بزرگ است که به رنگ سبز دلالت دارد و مقدار  $b^*$  آنها عددی نزدیک به صفر است و رنگ آنها سبز تیره یا سبز مایل به خاکستری می‌باشد. همان طور که قبلاً گفته شد نمونه‌ای با مختصات  $(a, b) = (0, 0)$  دارای رنگ خاکستری است. نمونه‌ای هم که در ۱۲۰ ولت آندایز شده دارای مختصاتی برابر  $(a, b) = (1, -3)$  می‌باشد که به صفر مختصات نزدیک و رنگ ظاهریش هم خاکستری است.

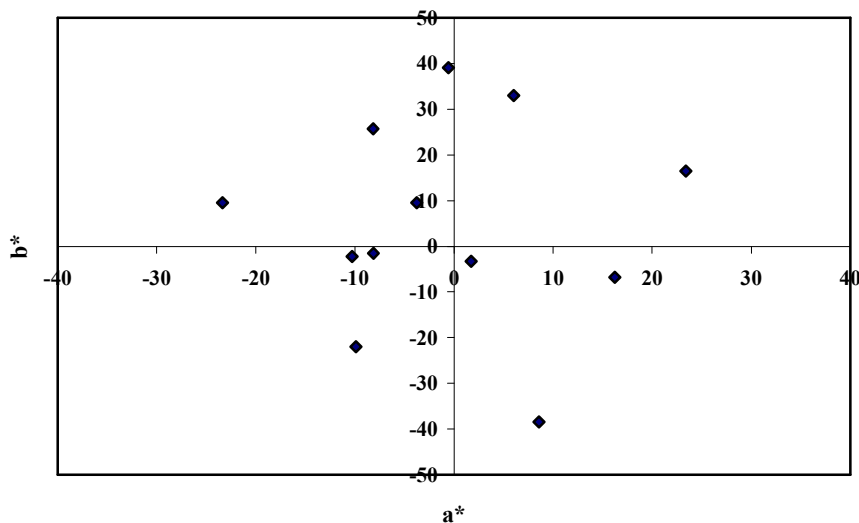
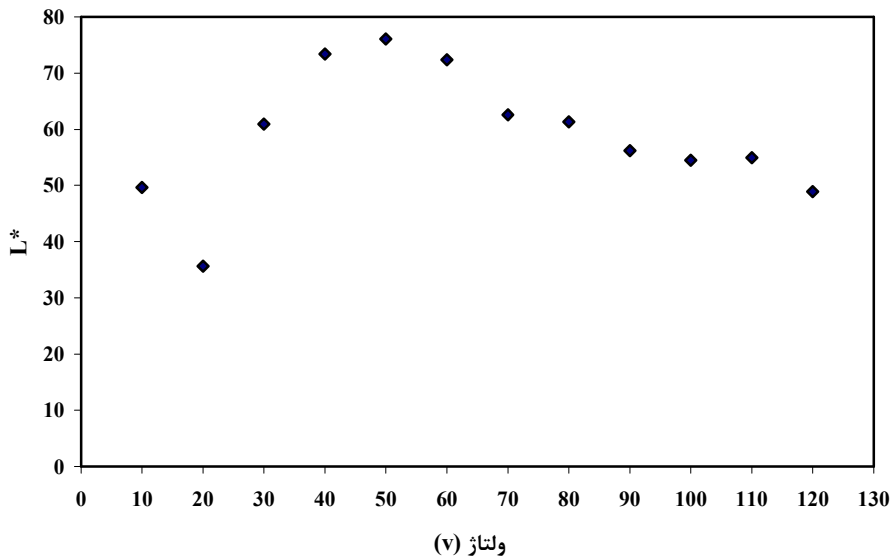
### ۲-۳- بررسی تغییرات رنگ لایه در محلول رینگر و $H_2O_2$

به منظور بررسی پایداری رنگ، نمونه‌های آندایز رنگی شده در ولتاژهای مختلف از ۱۰-۱۲۰ ولت، در محلول رینگر و  $H_2O_2$  ۵۰ میلی‌مولار، به مدت ۳ هفته غوطه‌ور شدند و سپس از محلول خارج و دوباره مختصات  $a^*$ ،  $b^*$  و  $L^*$  نمونه‌ها اندازه‌گیری و با مختصات  $a^*$ ،  $b^*$  و  $L^*$  نمونه‌ها قبل از غوطه‌ور شدن در محلول فوق‌الذکر مقایسه شدند. میزان تغییر رنگ نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای مختلف بعد از خارج شدن از محلول، به کمک معادله اختلاف رنگ  $\Delta E$  اندازه‌گیری شد. جدول ۴ مقادیر مختصات  $a^*$ ،  $b^*$ ،  $L^*$  را برای نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای مختلف قبل و بعد از خارج ساختن از محلول رینگر و  $H_2O_2$  ۱۵۰ میلی‌مولار را نشان می‌دهد.

در این تحقیق، در شکل‌های ۵ تا ۸ سه مشخصه رنگ به صورت: ۱- نوع رنگ، ۲- میزان اشباع و ۳- روشنایی، بعد از اعمال پوشش آندایز و قبل از غوطه‌وری در محلول رینگر و  $H_2O_2$  ۱۵۰ میلی‌مولار بررسی شده است. شکل ۵ (نمودار  $a^*-b^*$ )، رنگ ظاهری تک تک

جدول ۴: نتایج حاصل از آزمایش رنگ‌سنجی در فضای  $L^*a^*b^*$  CIE برای نمونه‌های Ti-6Al-4V آندایز شده در ولتاژهای متفاوت، در زمان ۳۰ ثانیه و غلظت ۰٫۴ مولار بعد از مدت ۳ هفته غوطه‌وری در محلول رینگر و  $H_2O_2$  ۵۰ میلی‌مولار

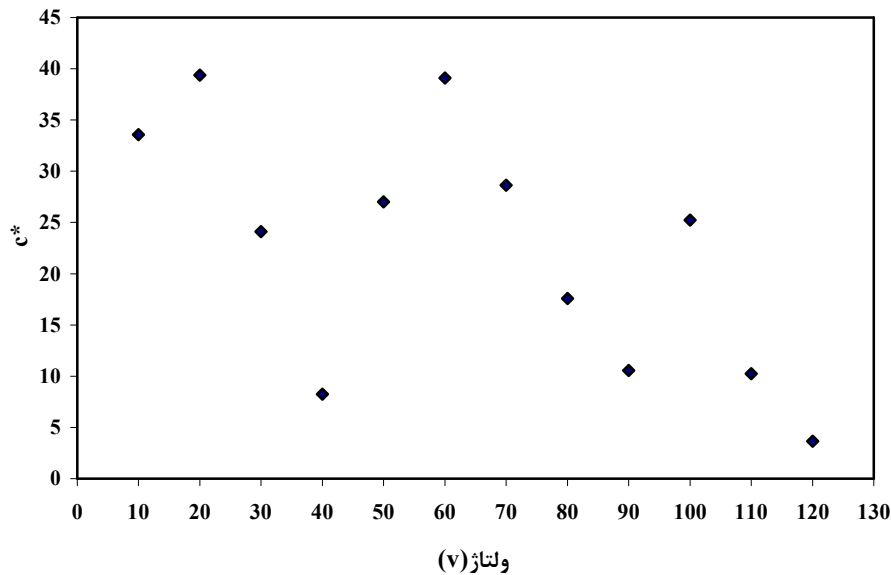
ولتاژ آندایز (V)	بعد از غوطه‌وری			قبل از غوطه‌وری		
	$L_2^*$	$a_2^*$	$b_2^*$	$L_1^*$	$a_1^*$	$b_1^*$
۱۰	۵۰٫۸۶۷	۴٫۹۹۹	۲۵٫۱۸۴	۴۹٫۶۳۱	۶٫۰۴۵	۳۳٫۰۲۸
۲۰	۳۷٫۸۸۴	۸٫۹۶۳	-۳۱٫۸۶۰	۳۵٫۶۴۷	۸٫۶۰۲	-۳۸٫۴۳۳
۳۰	۵۹٫۲۱۱	-۹٫۷۳۶	-۲۱٫۷۳۰	۶۰٫۹۲۹	-۹٫۹۰۷	-۲۱٫۹۸۷
۴۰	۷۳٫۵۳۸	-۷٫۸۲۴	-۳٫۱۳۰	۷۳٫۳۷۸	-۸٫۱۲	-۱٫۵۰۹
۵۰	۷۶٫۰۳۳	-۷٫۸۷۸	۲۳٫۳۶۶	۷۶٫۰۸۸	-۸٫۱۷۶	۲۵٫۷۴۴
۶۰	۷۱٫۹۶۱	۰٫۳۰۴	۳۶٫۲۴۷	۷۲٫۳۸	-۰٫۵۶۸	۳۹٫۱
۷۰	۵۸٫۹۴۳	۲۱٫۹۹۶	۱۴٫۴۷۸	۶۲٫۶۱۴	۲۳٫۴۰۴	۱۶٫۴۷۹
۸۰	۶۹٫۴۷۸	۱۳٫۸۹۱	-۸٫۹۶۷	۶۱٫۳۵۳	۱۶٫۲۲۴	-۶٫۷۶۴
۹۰	۶۱٫۰۰۸	-۸٫۶۵۱	-۲٫۹۰۳	۵۶٫۱۳۲	-۱۰٫۳۱	-۲٫۲۲
۱۰۰	۵۶٫۲۲۶	-۱۸٫۶۹۱	۸٫۵۶۹	۵۴٫۴۸	-۲۳٫۳۶	۹٫۵۶۴
۱۱۰	۵۳٫۵۲۸	-۶٫۰۴۷	۵٫۲۱۲	۵۴٫۹۲۸	-۳٫۷۶	۹٫۵۴۳
۱۲۰	۵۵٫۹۵۲	۲٫۵۴۷	۱٫۷۸۲	۴۸٫۸۷۹	۱٫۷۱۶	-۳٫۲۲۳

شکل ۵: نمودار  $a^*$  بر حسب  $b^*$ .شکل ۶: نمودار ولتاژ بر حسب روشنایی ( $L^*$ ).

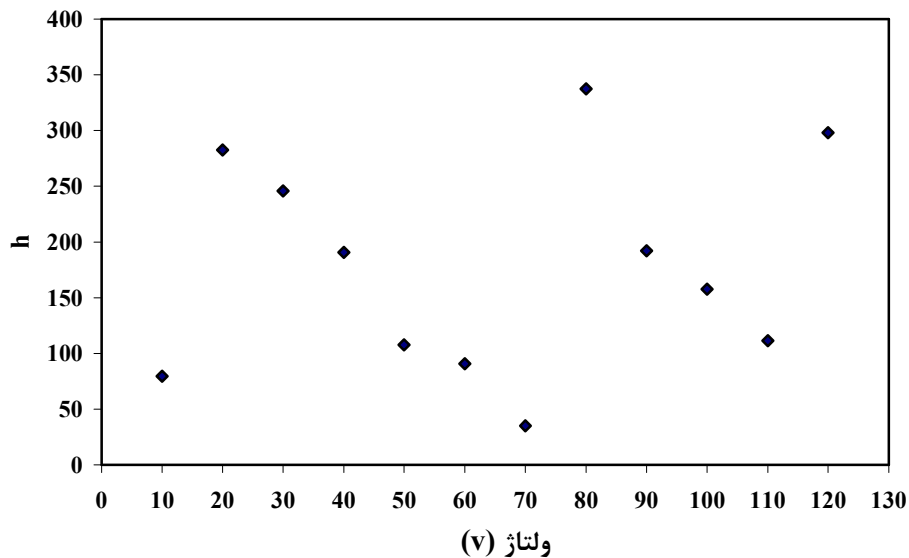
ون گیلز<sup>۱</sup> و همکارانش نشان دادند که تیتانیوم آندایز شده مقدار اشباع رنگ ( $c^*$ ) بسیار زیادتری را نسبت به آلومینیوم آندایز شده دارد ولی مقدار روشنایی رنگ ( $L^*$ ) برای آلومینیوم بیشتر از تیتانیوم می باشد. به عنوان مثال میزان  $L^*$  برای آلومینیوم حدود ۹۰٪ و برای تیتانیوم حدود ۵۰٪ است و مقدار  $c^*$  برای آلومینیوم حدود ۴-۰ و برای تیتانیوم حدود ۴۰-۱۰ می باشد که نشان می دهد میزان روشنایی رنگ های حاصل از آندایز آلومینیوم بیشتر از تیتانیوم است، ولی میزان پر رنگ بودن رنگ های حاصل از تیتانیوم آندایز شده بیشتر از آلومینیوم آندایز شده می باشد.

$L^*$  میزان روشنایی رنگ را نشان می دهد. مطابق شکل ۶ بیشترین مقدار  $L^*$  مربوط به نمونه ای است که در ولتاژ ۵۰ ولت آندایز شده است و رنگ آن هم زرد طلائی می باشد. کمترین میزان روشنایی مربوط به نمونه ای است که در ولتاژ ۲۰ ولت آندایز شده است و رنگ آن آبی تیره است.  $c^*$  میزان اشباعیت یا پر رنگ بودن یک رنگ را نشان می دهد. مطابق شکل ۷ بیشترین مقدار  $c^*$  مربوط به نمونه ای است که در ولتاژهای ۶۰ و ۲۰ ولت آندایز شده اند و رنگ آن ها به ترتیب آبی تیره و طلائی پر رنگ می باشد. کمترین میزان  $c^*$  هم مربوط به نمونه ای است که در ولتاژهای ۴۰ و ۱۲۰ ولت آندایز شده است.

1- Van Gils



شکل ۷: نمودار ولتاژ بر حسب میزان رنگ (C\*).



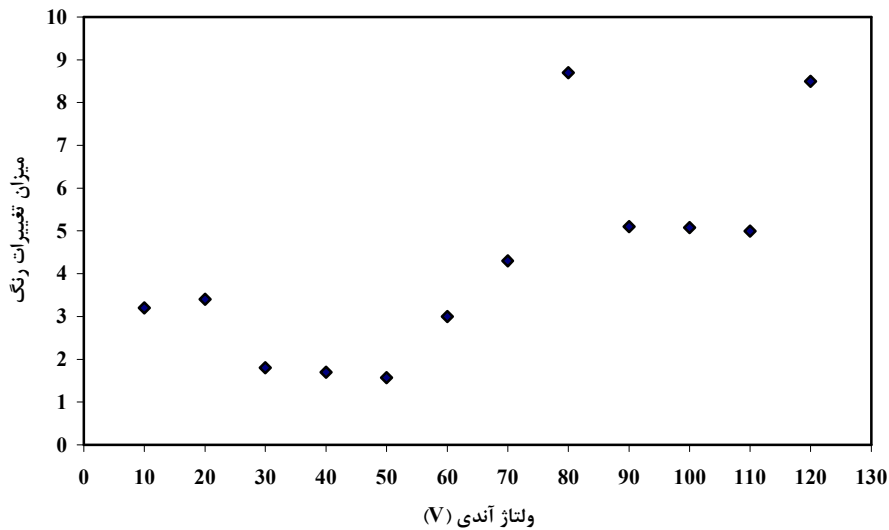
شکل ۸: نمودار ولتاژ بر حسب زاویه فام (h°).

رنگ ایجاد شده بر روی نمونه‌ها را نسبت به ولتاژ آندایز نشان می‌دهد. در میان نمونه‌های آندایز شده در محلول اسید فسفریک و در ولتاژهای ۱۰ الی ۱۲۰ ولت، کمترین میزان تغییر رنگ مربوط به نمونه آندایز شده در ولتاژ ۵۰ ولت و با مقدار تغییر رنگ  $\Delta E=1,57$ ، و بیشترین میزان تغییر رنگ در نمونه آندایز شده در ولتاژ ۸۰ ولت و با مقدار تغییر رنگ  $\Delta E=8,7$  مشاهده شد.

به طور کلی نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای بالاتر از ۷۰ ولت دارای پایداری رنگ کمتری بودند. بیشترین پایداری رنگ مربوط به نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای ۳۰-۵۰ ولت می‌باشد.

شکل ۸ زاویه فام را بر حسب ولتاژ آندایز نشان می‌دهد.  $h^\circ$  زاویه فام می‌باشد و از رابطه  $\tan h = b^*/a^*$  به دست می‌آید. نمونه‌هایی که با افزایش ولتاژ همچنان دارای زاویه فام یکسانی هستند، نشان می‌دهد که دارای رنگ‌های مشابهی می‌باشند. به عنوان مثال در این تحقیق مطابق شکل ۸ نمونه‌هایی که در ولتاژ ۴۰ و ۹۰ ولت آندایز شده‌اند، دارای زاویه فام مشابهی به ترتیب برابر ۱۹۰/۵ و ۱۹۲/۵ می‌باشند و در شکل ظاهری هم این دو نمونه دارای رنگ سبز هستند، البته میزان پر رنگ و روشنایی رنگ آن‌ها به پارامترهای دیگر بستگی دارد. با توجه به جدول ۴ و همچنین با استفاده از رابطه ۲، میزان تغییر رنگ ایجاد شده بر روی هر نمونه به دست آمد. شکل ۹ میزان تغییر





شکل ۹: میزان تغییر رنگ ( $\Delta E$ ) نسبت به ولتاژ آندایز در محلول رینگر و  $H_2O_2$  ۵۰ میلی مولار برای نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای مختلف در زمان ۳۰ ثانیه و غلظت ۰,۴ مولار.

مربوط به نمونه‌ای است که در ولتاژ ۵۰ ولت آندایز شده است و رنگ آن هم زرد طلایی می‌باشد. در این تحقیق، نمونه‌هایی که در ولتاژهای ۴۰ و ۹۰ ولت آندایز شده‌اند، دارای زاویه فام مشابهی به ترتیب برابر ۱۹۰,۵ و ۱۹۲,۵ می‌باشند و در شکل ظاهری هم این دو نمونه دارای رنگ سبز هستند. بیشترین مقدار  $C^*$  مربوط به نمونه‌ای است که در ولتاژهای ۶۰ و ۲۰ ولت آندایز شده‌اند و رنگ آن‌ها به ترتیب آبی تیره و طلایی پر رنگ می‌باشد. در میان نمونه‌های آندایز شده در محلول اسید فسفریک و در ولتاژهای ۱۰-۱۲۰ ولت، بعد از غوطه‌وری به مدت ۳ هفته در محلول رینگر و  $H_2O_2$  ۱۵۰ میلی مولار، کمترین میزان تغییر رنگ مربوط به نمونه آندایز شده در ولتاژ ۵۰ ولت و با مقدار تغییر رنگ  $\Delta E=1,57$ ، و بیشترین میزان تغییر رنگ در نمونه آندایز شده در ولتاژ ۸۰ ولت و با مقدار تغییر رنگ  $\Delta E=8,7$  مشاهده شد. تغییر رنگ زیاد در ولتاژهای خیلی کم مثل ولتاژ ۱۰ و ۲۰ ولت به دلیل نازک بودن خیلی زیاد پوشش است (ضخامت پوشش در حد ۳۰ نانومتر است). همچنین تغییر رنگ زیاد در ولتاژهای بالاتر از ۸۰ ولت به دلیل متخلخل بودن پوشش است. در ولتاژهای میانی حدود ۵۰-۳۰ ولت ضخامت پوشش مناسب است اما تخلخل ندارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

طیف رنگ‌های تشکیل شده از ولتاژ ۱۰-۱۲۰ ولت بسیار مشابه با طیف امواج مرئی است و از ولتاژ ۱۲۰ ولت به بالا رنگ‌های حاصل از آندایز نمونه‌ها به رنگ خاکستری در می‌آید. بر طبق نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس ساختار لایه آندایز به صورت بلوری بوده و عمدتاً از اکسید  $TiO_2$  به صورت آاناتاز و فاز  $Ti$  از فلز زمینه تشکیل شده است. با تغییر پارامتر ولتاژ آندایز، ساختار بلوری ثابت مانده است. فاز  $TiO_2$  بر روی ایمپلنت‌های از جنس تیتانیوم و آلیاژهای آن باعث می‌شود که وقتی ایمپلنت در داخل بدن کار گذاشته شد، برقراری پیوند بین بافت‌های استخوانی و ایمپلنت افزایش پیدا کند. همچنین باعث می‌شود که مقاومت خوردگی بهبود پیدا کند. به دست آوردن ساختار بلوری آاناتاز دارای اهمیت زیادی می‌باشد، زیرا این ساختار بلوری دارای کاربردهای فوتوکاتالیزی و خاصیت خود تمیزکاری می‌باشد. در مورد رنگ‌سنجی نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای مختلف می‌توان نتیجه گرفت که محدوده روشنایی یا  $L^*$  نمونه‌های تیتانیومی که از ولتاژ ۱۰-۱۲۰ ولت آندایز شده‌اند، از حدود ۸۰-۳۵ می‌باشد و تقریباً بیش از ۹۰٪ نمونه‌ها دارای  $L^*$  بالاتر از ۵۰ هستند. بیشترین مقدار  $L^*$

## ۵- مراجع

1. J. E. G. Gonzales, Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant application. *Electroanal. Chem.* 471(1999), 109-115.
2. Y. J. Park, K. Ha Shin, H. J. Song, Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate. *Appl. Surf. Sci.* 253(2007), 6013-6018.
3. H. J. Songa, M. K. Kima, G. Chun, The effect of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characterization. *Surf. Coat. Technol.* 201(2007), 8738-8745.
4. P. S. Vanzillotta, G. A. Soares, I. N. Bostos, N. K. Kuromoto, Potentialities of some surface characterization techniques for the development of titanium biomedical alloys. Physics Department, UFPR, Curitiba PR, Brazil, 2(2003).
5. H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys. *Corros. Sci.* 45(2003), 2063-2073.
6. M. Lewandowska, Nanoscale characterization of anodic oxide films on Ti-6Al-4V alloy. *Thin Solid Films.* 515(2007), 6460-6464.
7. M. Degrez, R. Winand, J. L. Delplancke, A. Fontana, Self-colour anodizing of titanium. *Surf. Technol.* 16(1982), 153-162.
8. A. Perez, J. M. Fernandez, P. Serra, J. L. Morenza, Coloring of titanium through laser oxidation: comparative study with anodizing. *Surf. Coat. Technol.* 187(2004), 106-112.
9. Y. Jeong, T. Albertsson, Y. Jeong, B. Carina, The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Med. Eng. Phys.* 23(2001), 329-346.
10. M. Diamanti, Interference colors of thin oxide layers on Titanium. *Color Res. Appl.* 33(2008), 221-228.
11. Ohno, Y, CIE fundamental for color measurements, Optical Technology Division, National Institute of Standards Technology, Gaithersburg, MD 20899 USA, (2000).
12. R. Narayan, S. K. Seshadri, phosphoric acid anodization of Ti-6Al-4V structural and corrosion aspects. *Corros. Sci.* 49(2007), 542-558.
13. M. Kawashita, T. Xiong, T. Kokubo, T. Nakamura, Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. *Dental Materials*, Available online 2 July 2008.
14. S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran. Corrosion behavior of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta.* 52(2006), 839-846.