

## بررسی تاثیر محلول اسیدی سه تایی بر اصلاح سطح تیتانیم

مردعلی یوسف‌پور<sup>۱\*</sup> و امیر زارعی دوست<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> استادیار، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد- صنایع، مهندسی مواد و متالورژی

<sup>۲</sup> کارشناسی ارشد دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد- صنایع، مهندسی مواد و متالورژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۸/۱۱/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۳/۳۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۰/۲۴

**چکیده** با توجه به کاربرد وسیع فلز تیتانیم در پروتزها، جدیدترین مطالعات بر خواص سطحی این فلز متمرکز شده است. بنابراین، اصلاح شیمیایی سطح می‌تواند در مورد کاشت‌های تیتانیم به منظور بهبود تماس کاشتنی- استخوان، رشد و تکثیر استخوان بر روی سطح تیتانیم و چسبندگی بالاتر استخوان به سطح کاشتنی تیتانیم اعمال شود. در این پژوهش، توپوگرافی سطح تیتانیم پولیش شده و اصلاح شیمیایی شده با مخلوط اسیدی متشکل از اسید کلریدریک، اسید فلئوئیدریک و اسید فسفریک بررسی شده است. همچنین، به منظور بررسی سطح تیتانیم، آنالیزهای SEM و AFM به عمل آمد. نتایج حاصل نشان داد که تغییر غلظت اسیدها در محلول اسیدی سه تایی فوق، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر مورفولوژی و زبری سطح داشته که بیشترین R.M.S و  $R_a$  مربوط به محلول اسیدی ۸۰ درصد اسید کلریدریک- ۱۰ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۰ درصد اسید فسفریک می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بیومواد، اصلاح سطح، تیتانیم، محلول اسیدی.

## Chemical surface modification of titanium by acid solution process

M. Yousefpour<sup>1\*</sup> and A. Zareidoost<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Engineering, Materials Group, Semnan University Engineering, Semnan, Iran

**Abstract** Considering the wide range of applications of titanium in prosthesis, the latest investigations have been focused on the surface properties of this metal. Thus, chemical surface modification of titanium implants can be used to improve Bone-to-implant contact, peri-implant bone growth and higher adhesion strength. In this study, the surface topography of polished titanium surfaces treated with mixed solution of three acids containing hydrochloric acid (HCl)-hydrofluoric acid (HF)- phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) were studied. Also, in order to investigate titanium surfaces, SEM, AFM analyses were carried out. The results revealed that acid concentrations variation in the aforementioned mixed solution of three acids, had a significant effect on the morphology and surface roughness, and the greatest R.M.S and  $R_a$  was attributed to 80% HCl- 10% HF- 10%  $H_3PO_4$ .

**Keywords** Biomaterial, Surface modification, Titanium, Acid solution.

\*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۳۱-۳۳۶۶۳۶۵، دورنگار: -، پیام نگار: myousefpour@semnan.ac.ir



## ۱- مقدمه

منظور حاصل شدن چسبندگی مطلوب با زیر لایه ضروری باشد در نتیجه ممکن است اجرای این عملیات سبب تجزیه لایه هیدروکسی آپاتیت و یا تخریب لایه در اثر بوجود آمدن لایه اکسیدی در فصل مشترک شود [۵]. برای غلبه بر مشکلات فوق، در سالهای اخیر، علاقه فزاینده‌ای در جهت تشکیل لایه سطحی زیست فعال بر روی سطح تیتانیم است که بتواند، به تشکیل لایه آپاتیت در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) و یا محیط زنده بیولوژیکی کمک نماید، وجود دارد [۵، ۱۹]. هدف از این پژوهش، مطالعه تأثیر روش شیمیایی بر نحوه اصلاح تیتانیم است. در این بررسی تأثیر محلول اسیدی سه تایی متشکل از اسید کلریک، اسید فلوئوئیدریک و اسید فسفریک بر ایجاد زبری بر روی سطح تیتانیم مورد نظر است که تأثیر بسیار مهمی در قابلیت رفتار زیست فعال شدن سطح تیتانیم می‌تواند، پدید آورد.

## ۲- مواد و روش آزمایش

## ۲-۱- آماده‌سازی

قطعاتی به ابعاد  $3 \text{ mm} \times 10 \times 20 \text{ mm}^3$  توسط عملیات برش از تیتانیم خالص تجاری تهیه شده‌اند که در جدول ۱، ترکیب شیمیایی آن آمده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی تیتانیم خالص تجاری [۲۰].

عناصر	هیدروژن	کربن	نیتروژن	اکسیژن	آهن	تیتانیم
درصد	۰/۱۵	۰/۱	۰/۰۳	۰/۱۸	۰/۲	باقیمانده
وزنی						

پس از برش قطعات، چربی‌گیری در محلول استن انجام شد. سپس با استفاده از سنباده‌های با شماره‌های به ترتیب ۶۰۰، ۵۰۰، ۳۲۰ و ۲۸۰ سطح نمونه‌ها، مورد عملیات پولیش قرار گرفت [۵].

برای حذف آلودگی‌های سطحی و بدست آوردن یک سطح تمیز برای انجام عملیات شیمیایی بر روی سطح تیتانیم، نمونه‌ها در یک محفظه التراسونیک شستشو داده شدند. به این ترتیب که نمونه‌های پولیش شده، با ۴۰ درصد حجمی هیدروکسید سدیم (NaOH) و ۵۰ درصد حجمی اسیدنیتریک

تیتانیم و آلیاژهای آن به عنوان بیومواد به دلیل داشتن خواص مکانیکی عالی، مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری بالا به طور گسترده‌ای در پزشکی و دندانپزشکی و به ویژه برای تعویض بافت سخت استفاده می‌شوند [۴-۱]. غیر از سرامیک‌های زیست فعال، شیشه زیست فعال، هیدروکسی آپاتیت و شیشه سرامیک که مستقیماً با استخوان زنده پیوند برقرار می‌کنند، تیتانیم کاشتنی به عنوان یک بیوماده نمی‌تواند مستقیماً با استخوان زنده ارتباط برقرار نماید [۵-۴]. مواد مصنوعی کاشته شده در داخل بافت استخوانی معیوب معمولاً توسط بافت رشته‌ای پوشیده می‌شود. بنابراین از محیط اطراف استخوان ایزوله می‌شوند [۷-۵]. با این وجود، تیتانیم علیرغم داشتن خواص مکانیکی مطلوب، از خاصیت قابلیت تکثیر و رشد استخوان ضعیفی برخوردار می‌باشد [۸]. بنابراین، انجام فرآیند اصلاح سطح بر روی تیتانیم برای بهبود قابلیت فوق ضروری به نظر می‌رسد زیرا، فرآیند اصلاح سطح تأثیر قابل توجهی در قابلیت همبندی استخوان با کاشتنی تیتانیم ایجاد می‌نماید [۹]. فعل و انفعال بین بیومواد و محیط بیولوژیک در فصل مشترکشان اتفاق می‌افتد [۱۰، ۱]. در واقع معلوم شده که سطوح زبر و متخلخل نسبت به یک سطح صاف، تأثیر قابل ملاحظه و مفیدی بر روی رشد و تکثیر بافت سلولی دارد. همچنین، میزان برآمدگی و فرو رفتگی سطح تیتانیم تأثیر بسزایی در چسبندگی سلول‌ها در فصل مشترک ماده کاشتنی با بافت دارد [۱۰، ۱۱]. در نتیجه، به منظور اصلاح سطح تیتانیم و آلیاژهای آن در حالت کلی می‌توان، از روشهای مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی بهره جست [۱۲، ۱۳]. از جمله این روشها می‌توان به فرآیند پلاسما اسپری، سل-ژل، اکسیداسیون آندی، الکتروفوریتیک، روشهای بیوشیمیایی، رسوب فیزیکی بخار، رسوب شیمیایی بخار، لیزر، عملیات شیمیایی با محلول قلیایی و اسیدی اشاره نمود [۱۳-۱۸]. نتیجه اجرای فرآیندهای فوق، معمولاً منجر به تشکیل لایه نازک شبه آپاتیت می‌شود. فرآیندهایی که برای ایجاد لایه نازک شبه آپاتیت بر روی زیر لایه تیتانیم به کار می‌روند. اگر، برای ایجاد لایه نیاز به دمای بالا باشد و بعد از ایجاد آن، انجام فرآیند تف‌جوشی هم به



### ۲-۳- آنالیز سطح نمونه‌های تیتانیم

برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های تیتانیم اصلاح شده در مقیاس میکرون از میکروسکوپ الکترونی (SEM) با ولتاژ ۲۰ کیلو ولت استفاده شد. همچنین توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی توپوگرافی از سطح تیتانیم در حالت دوبعدی و سه بعدی انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

در شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح تیتانیم پولیش شده، و سطح اصلاح شیمیایی شده با اسیدهای منفرد آمده است. با بررسی تصاویر این شکل مشاهده می‌شود که سطح تیتانیم پولیش شده، کاملاً صاف است و از حداقل زبری سطح برخوردار می‌باشد. به عبارت دیگر، با اجرای این عملیات سطح زبر نشده است (شکل ۱-a). وقتی که، سطح تیتانیم پولیش شده، در محلول اسید کلریدریک به مدت ۱۲۰ ثانیه و در درجه حرارت محیط قرار می‌گیرد، حضور این اسید تأثیر چندانی در ایجاد و بروز تخلخل‌های سطحی ندارد (شکل ۱-b). همچنین در تصویر شیارهایی ناشی از پولیش و کندگی‌های سطحی ناشی از خوردگی اسید به چشم می‌خورد. لذا، این اسید با شرایط ذکر شده در بالا، قابلیت ایجاد تخلخل‌های میکرون را بر روی سطح به صورت منفرد نمی‌تواند داشته باشد. اما، اسید کلریدریک نقش ویژه‌ای در ایجاد سطحی تمیز و عاری از آلودگی بر روی تیتانیم دارد [۱۲]. تحقیقات صورت گرفته در زمینه‌ی تأثیر اسید کلریدریک بر روی سطح تیتانیم نشان داده که این اسید قابلیت ایجاد زبری با مقیاس میکرون را بر روی سطح تیتانیم داشته است اما، شرایط بروز این امر در مدت زمان طولانی انفاق می‌افتد [۱۹]. شکل ۱-c، سطح تیتانیم را پس از قرار گرفتن در محلول اسید فلوئویدریک به مدت ۱۲۰ ثانیه و در درجه حرارت محیط نشان می‌دهد. این تصویر نشان می‌دهد که اسید ذکر شده در بالا بر روی سطح، ایجاد تخلخل‌های در مقیاس میکرون می‌نماید. همچنین تخلخل‌های ایجاد شده، کاملاً به شکل نامنظم بوده و از شکل هندسی خاصی پیروی نمی‌کنند. لذا بافت سطح دارای حداقل میزان فرورفتگی با شکل‌های

( $\text{HNO}_3$ ) در محفظه التراسونیک شستشو داده شده، سپس با تخلیه محلول شستشو مجدداً نمونه‌ها با آب مقطر در محفظه التراسونیک شستشو شدند و در نهایت در درجه حرارت محیط در الکل اتانول ۷۰ درصد حجمی چربیگیری شدند [۲۱].

### ۲-۲- اجرای عملیات شیمیایی بر روی سطح تیتانیم

نمونه‌های تیتانیم خالص تجاری تمیز شده، برای قرار گرفتن در محلول اسیدی متشکل از اسید کلریک، اسید فلوئویدریک و اسید فسفریک آماده شدند. برای بررسی تغییرات غلظت محلول اسیدی و تأثیر آن بر روی ایجاد زبری و توپوگرافی سطح تیتانیم، غلظت‌های مورد نظر در سه گروه دسته بندی گردیدند.

جدول ۲. گروه بندی جهت بررسی تغییرات غلظت محلول اسیدی.

گروه (۱)	گروه (۲)	گروه (۳)
Control	75% HCl - 19% HF - 3% PO <sub>4</sub>	80% HCl - 5% HF - 15% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
100% HCl	80% HCl - 6% HF - 14% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	80% HCl - 10% HF - 10% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
80% HF	85% HCl - 6% HF - 9% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	80% HCl - 15% HF - 5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	90% HCl - 6% HF - 4% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	

هر کدام از محلول‌های اسیدی فوق به حجم ده سی سی در بشرهای پلاستیکی تهیه شد و به مدت یک روز به منظور تثبیت دما نگهداری شد. سپس نمونه‌های تیتانیم خالص تجاری در هر کدام از محلول‌های اسیدی با غلظت‌های مشخص، به مدت زمان ۱۲۰ ثانیه قرار گرفت. سپس نمونه‌های تیتانیم از محلول‌های با غلظت مشخص خارج شده و با آب مقطر و سپس با استن در محفظه التراسونیک شستشو داده و بعد با استفاده از خشک کن الکتریکی سطح نمونه‌ها در هوای معمولی خشک شد و مجدداً در دسیکاتور قرار گرفتند تا بررسی‌های لازم بر روی سطح آنها، صورت گیرد.



شده در مقیاس زیر یک میکرون حاوی خطوط و شیارهای ناشی از عملیات پولیش است.

تصویر ۲-b مربوط به سطح تیتانیوم اصلاح شده با اسید کلریدریک است. این تصویر نشان می‌دهد، اسید کلریدریک در بروز تخلخل‌های در مقیاس کمتر از یک میکرون تأثیری نداشته است. اما، تصویر AFM مربوط به اسید فلئوئیدریک نشان می‌دهد که این اسید تأثیر بسزایی بر روی تشکیل تخلخل‌های در مقیاس زیر یک میکرون دارد. بعلاوه، تخلخل‌ها یک شکل بوده (زبری سطح یکسان) و به حالت مخروطی شکل روبه بالا هستند. بنابراین، اسید فلئوئیدریک هم در مقیاس میکرون و هم در مقیاس نانو سبب بروز تخلخل بر روی سطح تیتانیوم می‌شود. اسید فسفریک تأثیر آنچنانی در بروز سطحی زبر نداشته است و سطح متأثر از اسید فسفریک به شرایط قبلی مانند عملیات پولیش وابسته می‌باشد.

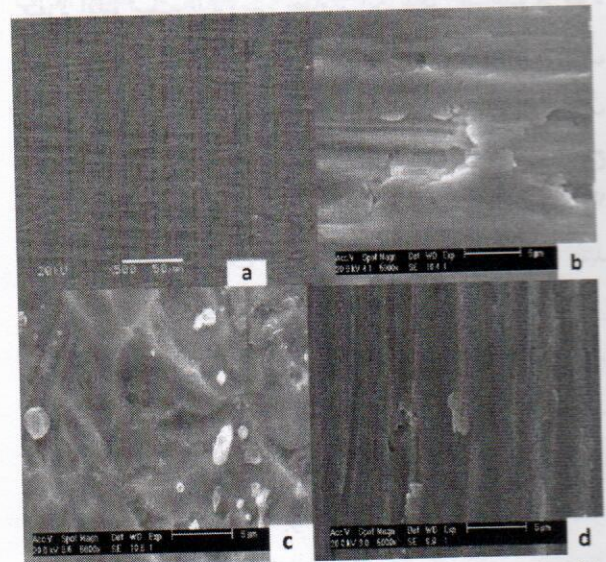
جدول زیر مقادیر R.M.S و  $R_a$  مربوط به سطح نمونه-های تیتانیوم پس از قرار گرفتن در محلول‌های گروه ۱، نشان می‌دهد.

جدول ۳. مقادیر R.M.S و  $R_a$  مربوط به سطح نمونه‌های تیتانیوم پس از قرار گرفتن در محلول‌های گروه (۱).

گروه (۱)	Rms Rough. ( $R_q$ )(nm)	Ave. Rough. ( $R_a$ )(nm)
Control	۷/۸۱۱	۵/۸۱۵
۱۰۰٪ HCl	۱۴/۹۷	۱۱/۴۰
۱۰۰٪ HF	۸/۳۶۶	۶/۶۰۴
۱۰۰٪ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	۵/۸۳۱	۴/۳۱۵

شکل زیر، تصاویر SEM از سطح تیتانیوم را در حالتی که از محلول اسیدی سه‌تایی HCl-HF-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> جهت اصلاح سطح استفاده شده است را نشان می‌دهد.

یکتواخت است. تحقیقات انجام شده در زمینه اصلاح سطح نشان می‌دهد که اسید فلئوئیدریک قابلیت ایجاد زبری در سطح تیتانیوم را در دو مقیاس نانو و میکرون دارد. همچنین زبری سطح در دو مقیاس فوق در بهبود خاصیت همبندی با استخوان ماده کاشتنی بسیار موثر است [۲۱، ۲۲]. نتایج مربوط به قرارگرفتن تیتانیوم در محلول اسید فسفریک در شکل ۱-d آمده است، که نشان می‌دهد این اسید بر روی سطح تیتانیوم تأثیر آنچنانی در بروز تخلخل‌های در مقیاس میکرون ندارد، و شیارهای ناشی از عملیات پولیش بر روی سطح مشخص است که گویای مطلب فوق می‌باشد.

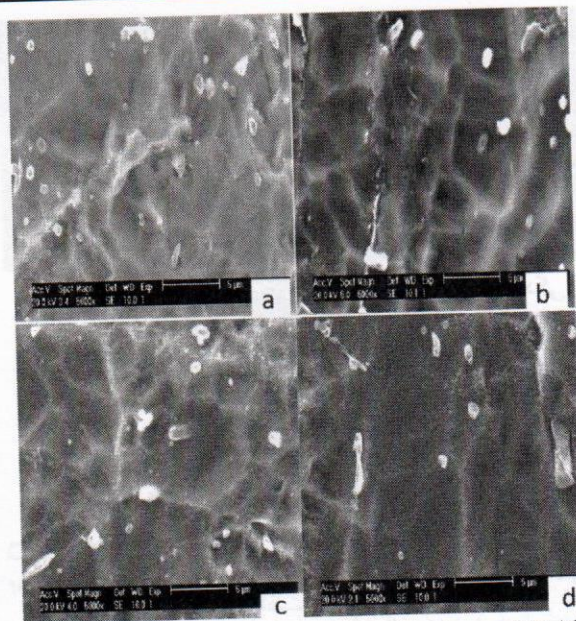


شکل ۱. تصویر میکروسکوپی الکترونی از سطح تیتانیوم (a) پولیش شده و اصلاح شیمیایی شده با (b) اسید کلریدریک (c) اسید فلئوئیدریک (d) اسید فسفریک، به مدت ۱۲۰ ثانیه و در درجه حرارت محیط.

با بررسی تصاویر حاصل، نقش هر یک از اسیدها بر روی قابلیت تشکیل تخلخل‌های در مقیاس میکرون قابل بررسی می‌باشد. بدین ترتیب، مشاهده می‌شود که تنها اسید فلئوئیدریک بر روی تشکیل تخلخل‌های در مقیاس میکرون موثر بوده است.

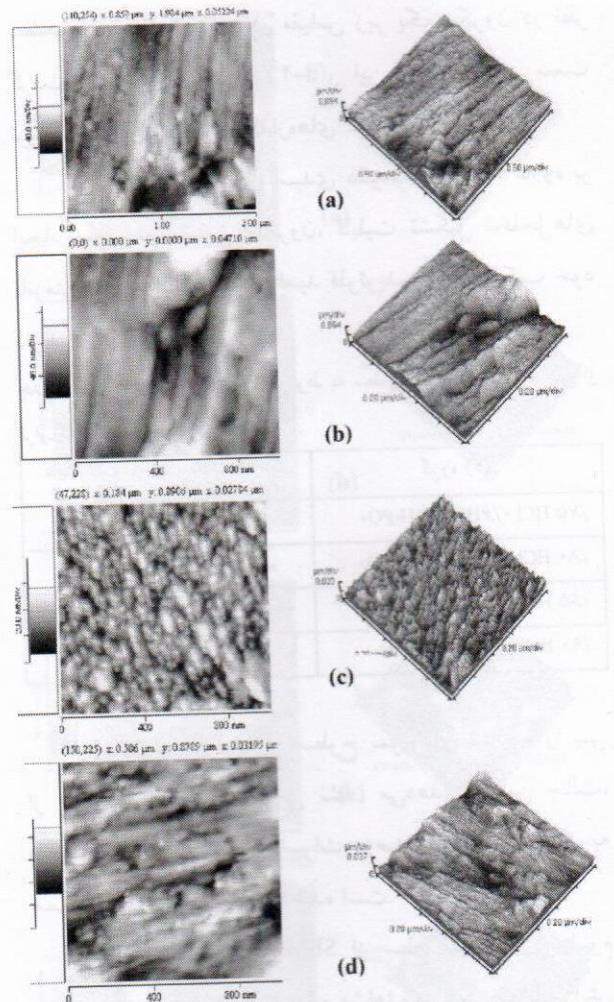
شکل ۲ مربوط به تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح تیتانیوم پولیش شده، و سطح اصلاح شیمیایی شده با اسیدهای منفرد، در دو حالت دو بعدی و سه بعدی است. با بررسی شکل ۲-a مشاهده می‌شود، که سطح تیتانیوم پولیش





شکل ۳. تصویر میکروسکوپی الکترونی روشی از سطح تیتانیوم اصلاح شده با، a ۷۵ درصد اسید کلریدریک- ۶ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۹ درصد اسید فسفوریک، b ۸۰ درصد اسید کلریدریک- ۶ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۴ درصد اسید فسفوریک، c ۸۵ درصد اسید کلریدریک- ۶ درصد اسید فلئوئیدریک- ۹ درصد اسید فسفوریک، d ۹۰ درصد اسید کلریدریک- ۶ درصد اسید فلئوئیدریک- ۴ درصد اسید فسفوریک، به مدت ۱۲۰ ثانیه و در درجه حرارت محیط.

بنابراین، مشخص است که محلول اسیدی سه تایی علاوه بر ایجاد سطحی زبر بر روی تیتانیوم، گستردگی از لحاظ اندازه تخلخل ایجاد می‌نماید. در شکل (۳-۳)، فرورفتگی‌ها به حالت هم اندازه‌تری درآمده‌اند. این موضوع نشان می‌دهد، گستردگی تخلخل‌هایی که در دو عملیات سطحی ذکر شده در بالا بیان شده است در این حالت کمتر بوده و اندازه‌ی فرورفتگی‌ها از ۰/۵ تا ۳ میکرون می‌باشد. بعلاوه، تخلخل‌ها به شکل نیم کره‌های بسیار کوچک و دارای بافت مشابه می‌باشند. از بررسی تأثیر سه محلول ذکر شده در بالا بر روی سطح تیتانیوم ملاحظه می‌شود، که تغییر غلظت اسید کلریدریک نسبت به اسید فسفوریک، اندازه‌ی تخلخل‌های سطحی را تغییر داده است. به طوری که افزایش درصد اسید کلریدریک همراه با کاهش اسید فسفوریک تخلخل‌های نیم کره‌ی سطحی به حالت پهن شده را به حالت نیم کره‌ی کامل هدایت می‌کند. شکل (۳-۴) سطحی زبر را نشان می‌دهد، که این سطح از نقطه نظر مورفولوژی سطح از هیچ شکل هندسی معینی پیروی



شکل ۴. تصویر میکروسکوپی نیروی اتمی از سطح تیتانیوم (a) پولیش شده و اصلاح شیمیایی شده با (b) اسید کلریدریک، (c) اسید فلئوئیدریک (d) اسید فسفوریک، به مدت ۱۲۰ ثانیه و در درجه حرارت محیط.

شکل (۳-۳) فرورفتگی‌هایی کروی به حالت پهن شده (کشیده) را در سطح تیتانیوم نشان می‌دهد، که به حالت دوکی شکل درآمده‌اند. همین مطلب در شکل (۳-۲)، فرورفتگی‌هایی را نشان می‌دهد که از حالت پهن شده (کشیده) تا حدودی خارج شده و تقریباً به شکل نیم کره تبدیل شده‌اند. اما، باید به گستردگی تخلخل‌های موجود بر سطح تیتانیوم حاصل از این محلول اسیدی اشاره نمود. به گونه‌ای که در شکل (۳-۲) مشخص است، اندازه تخلخل‌های کروی ایجاد شده از حدود ۰/۵ تا ۷ میکرون می‌باشد.



سطحی ریز و درشت را در مقیاس زیر یک میکرون در نظر گرفت. اما، در تصویر (۴-d)، این موضوع به سمت توپوگرافی‌های سطحی با اندازه‌های کوچک‌تر رفته است.

بنابراین، محلول‌های اسیدی ذکر شده در بالا علاوه بر ایجاد زبری در مقیاس میکرون، قابلیت تشکیل تخلخل‌های نانومتری را به علت حضور اسید فلئوئیدریک در ترکیب خود دارند.

جدول ۴. مقادیر R.M.S و  $R_a$  مربوط به سطح نمونه‌های تیتانیوم پس از قرار گرفتن در محلول‌های گروه (۲).

گروه (۲)	Rms Rough. (nm) ( $R_a$ )	Ave. Rough. (nm) ( $R_a$ )
۷۵٪ HCl - ۶٪ HF - ۱۹٪ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	۱۸/۳۳	۱۴/۰۲
۸۰٪ HCl - ۶٪ HF - ۱۴٪ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	۵/۱۴۷	۳/۸۹۱
۸۵٪ HCl - ۶٪ HF - ۹٪ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	۱۴/۸۷	۱۱/۹۵
۹۰٪ HCl - ۶٪ HF - ۴٪ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	۱۰/۰۴	۷/۸۳۳

شکل ۵، مورفولوژی سطوح نمونه‌های تیتانیوم را پس از عملیات شیمیایی سطحی نشان می‌دهد. در این حالت، درصد HCl ثابت بوده و تغییرات درصد اسید فلئوئیدریک به همراه اسید فسفریک مطالعه شده است.

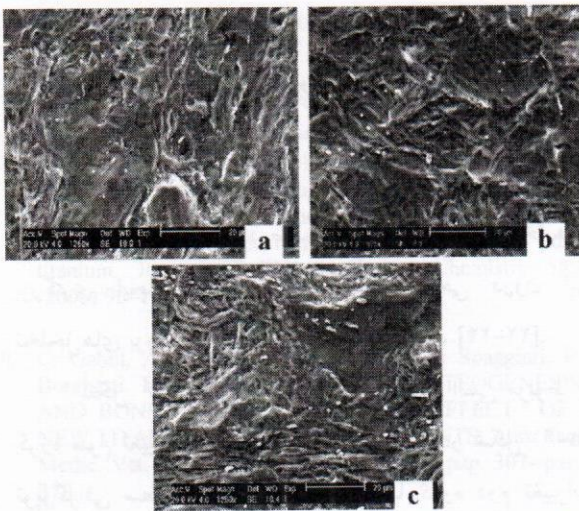
با مقایسه تصاویر SEM از سطح نمونه‌های تیتانیوم مربوط به محلول‌های گروه سوم مشاهده می‌شود، که با افزایش درصد HF در محلول اسیدی و کاهش میزان H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> محلول، مورفولوژی تخلخل‌ها از حالت کروی شکل انحراف نشان می‌دهند.

نمی‌کند و سطح دارای بافت ضعیفی از تخلخل‌های نیمه کروی است که این موضوع می‌تواند به افزایش بیشتر غلظت اسید کلریدریک و کاهش اسید فسفریک برگردد. بالاترین بافت سطحی در بین محلول‌های اسیدی گروه دوم متعلق به محلول ۸۵ درصد اسید کلریدریک - ۶ درصد اسید فلئوئیدریک - ۹ درصد اسید فسفریک است. همچنین، بیشترین گستردگی از لحاظ ابعاد تخلخل‌های موجود در سطح می‌تواند، به محلول ۸۰ درصد اسید کلریدریک - ۶ درصد اسید فلئوئیدریک - ۱۴ درصد اسید فسفریک مربوط شود.

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی را در دو حالت دوبعدی و سه‌بعدی نشان می‌دهد. همانطوری که از تصاویر برمی‌آید تغییر غلظت اسیدها نسبت به یکدیگر تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر مورفولوژی و زبری سطح دارد. در تصویر AFM شکل (۴-a)، زبری یکنواختی در سطح قابل مشاهده است و در مقیاس مورد نظر سطح دارای حداقل میزان فرورفتگی و برآمدگی است. لذا، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی چنین برمی‌آید که اندازه‌ی بیشتر تخلخل‌ها بالاتر از یک میکرون بوده و از طرف دیگر پروب میکروسکوپ نیروی اتمی در مقیاس مورد نظر درون این تخلخل‌های کشیده را جاروب می‌نماید، لذا کشیدگی و به حالت مخروطی در آمدن تخلخل‌ها سبب می‌شود که درون تخلخل‌های کشیده، تخلخل‌های با اندازه‌های کوچک‌تر کمتر باشد. بنابراین، می‌توان یک سطح همگن از زبری در مقیاس زیر میکرون در نظر داشت. همچنین به دلیل همگنی ساختار سطحی در مقیاس زیر میکرون انتظار زبری‌های پایین‌تری از آن می‌باشد. زیرا اختلاف سطح (برآمدگی و فرورفتگی) آن در حد بسیار کم است.

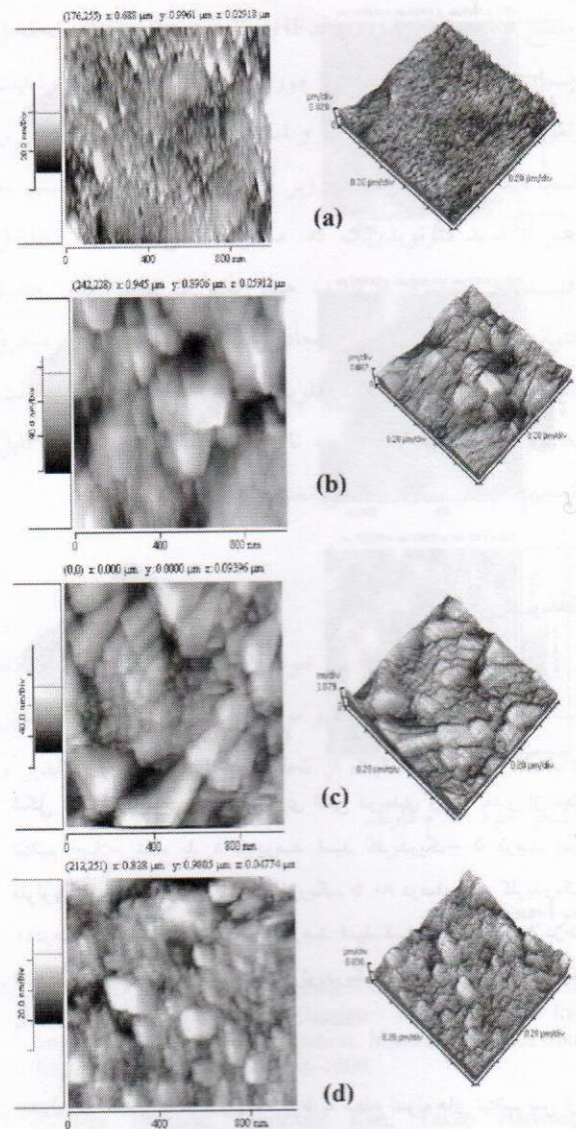
تصویر AFM مربوط به شکل (۴-b) حالت متفاوتی را با شکل (۴-c) نشان می‌دهد. این تصویر فرورفتگی و برآمدگی‌های بزرگتری را در مقیاس زیر میکرون تأیید می‌نماید. حفراتی که در شکل مشاهده می‌شوند حالت یک شکلی داشته و به شکل نیم کره هستند. در تصاویر AFM، مورفولوژی تخلخل‌ها در اشکال (۴-d-c) شبیه به هم می‌باشند که می‌توان در حالت متوسط، ابعادی از فرورفتگی و برآمدگی





شکل ۵. تصویر میکروسکوپی الکترونی روشی از سطح تیتانیوم اصلاح شده با، a ۸۰ درصد اسید کلریدریک- ۵ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۵ درصد اسید فسفریک، b ۸۰ درصد اسید کلریدریک- ۱۰ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۵ درصد اسید فسفریک، c ۸۰ درصد اسید کلریدریک- ۵ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۰ درصد اسید فسفریک، به مدت ۱۲۰ ثانیه و در درجه حرارت محیط.

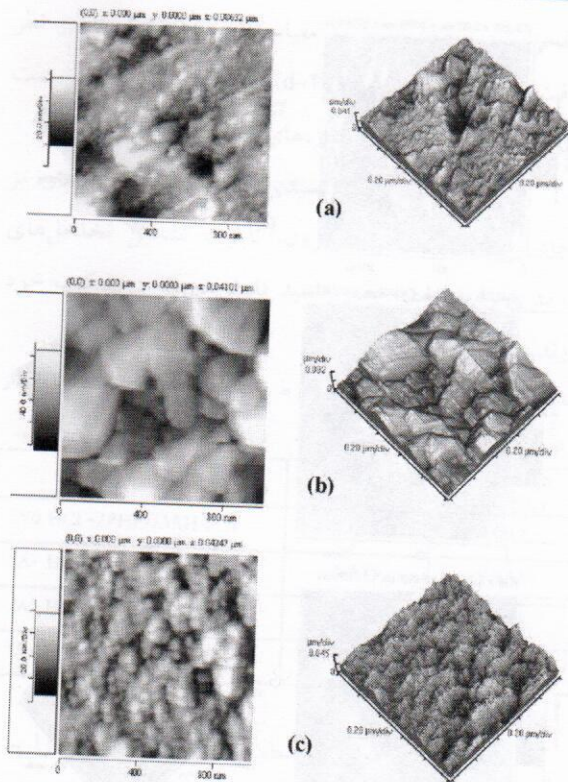
بررسی میان دو محلول اسیدی ۸۰ درصد اسید کلریدریک- ۶ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۴ درصد اسید فسفریک و ۸۰ درصد اسید کلریدریک- ۵ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۵ درصد اسید فسفریک نشان می‌دهد که تغییر اندک در غلظت اسیدها نسبت به هم مورفولوژی سطح را تغییر داده است به طوری که مشکل می‌توان تخلخل‌های نیمه کروی را که در محلول‌های گروه دوم مشاهده نمودیم، در اینجا شاهد باشیم. سطح زبر حاصل از محلول اسیدی فوق‌الذکر متعلق به گروه سوم تغییرات غلظت به شکل هم پیچیده است. اما، نکته‌ی جالب توجه این است که افزایش درصد اسید فلئوئیدریک سطح ویژه‌ای را ایجاد می‌نماید. در شکل (۵-ب)، سطح شیارهای میکرونی را نشان می‌دهد. در این حالت با افزایش درصد اسید فلئوئیدریک خوردگی از حالت متمرکز خارج شده و به جای اینکه حفرات سطحی بسیار کوچک ایجاد نماید، تخلخل‌های میکرونی با اندازه‌ی بزرگتری را دارا است که درون این حفرات و تخلخل‌های میکرونی را به شکل شیار در می‌آورد. اما، زمانی که از اسید فلئوئیدریک تنها برای زبری سطح استفاده شد در آن حالت سطح تنها دچار تخلخل میکرون شده بود، ولی تخلخل‌ها شکل هندسی خاصی را نداشتند. مشخص است که ترکیب اسید فلئوئیدریک همراه دو



شکل ۴. تصویر میکروسکوپی نیروی اتمی دو بعدی و سه بعدی از سطح تیتانیوم اصلاح شده با، a ۷۵ درصد اسید کلریدریک- ۶ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۹ درصد اسید فسفریک، b ۸۰ درصد اسید کلریدریک- ۶ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۴ درصد اسید فسفریک، c ۸۵ درصد اسید کلریدریک- ۶ درصد اسید فلئوئیدریک- ۹ درصد اسید فسفریک، d ۹۰ درصد اسید کلریدریک- ۶ درصد اسید فلئوئیدریک- ۴ درصد اسید فسفریک، به مدت ۱۲۰ ثانیه و در درجه حرارت محیط.

شکل (۵-ا)، سطحی زبر در مقیاس میکرون را نشان می‌دهد. مشخص است که محلول اسیدی سه‌تایی با ۵ درصد اسید فلئوئیدریک تخلخل‌های کوچک و با مقیاس میکرون بر روی سطح تیتانیوم ایجاد می‌نماید.





شکل ۶. تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی دوبعدی و سه بعدی از سطح تیتانیوم اصلاح شده با، a) ۵ درصد اسید کلریدریک- ۵ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۵ درصد اسید فسفوریک، b) ۸۰ درصد اسید کلریدریک- ۱۰ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۰ درصد اسید فسفوریک، c) ۸۰ درصد اسید کلریدریک- ۱۵ درصد اسید فلئوئیدریک- ۵ درصد اسید فسفوریک، به مدت ۱۲۰ ثانیه و در درجه حرارت محیط.

جدول ۵. مقادیر R.M.S و  $R_a$  مربوط به سطح نمونه های تیتانیوم پس از قرار گرفتن در محلول‌های گروه (۳).

گروه (۳)	Rms Rough. ( $R_q$ )(nm)	Ave. Rough. ( $R_a$ ) (nm)
۸۰٪ HCl - ۵٪ HF - ۱۵٪ $H_3PO_4$	۱۰/۱۰	۷/۵۳۶
۸۰٪ HCl - ۱۰٪ HF - ۱۰٪ $H_3PO_4$	۳۰/۴۹	۲۴/۶۷
۸۰٪ HCl - ۱۵٪ HF - ۵٪ $H_3PO_4$	۴۰/۶۱	۳۲/۸۴

#### ۴- نتیجه گیری

محلول اسیدی متشکل از اسیدهای سه تایی  $HCl-HF-H_3PO_4$  منجر به ایجاد تخلخل های میکرون بر روی

اسید دیگر مطرح شده تأثیر فوق العاده‌ای از نظر تنوع مورفولوژی بر روی سطح تیتانیوم ایجاد می‌نماید. شکل (۵-۳) نیز شیارهای میکرونی را در سطح نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که اسید فلئوئیدریک به شدت انرژی سطح را افزایش می‌دهد. بنابراین، افزایش درصد اسید فلئوئیدریک تخلخل‌های بزرگتری ایجاد می‌نماید که ناحیه سطحی درون این تخلخل‌های بزرگ، به شکل شیار در آمده است [۲۲-۲۴].

شکل ۶، تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی مربوط به گروه سوم تغییرات غلظت را نشان می‌دهد. در شکل (۶-۱)، توپوگرافی سطح تیتانیوم تقریباً مشابه با گروه دوم تغییرات غلظت است. در این حالت می‌توان تأثیر محلول اسیدی را بر روی توپوگرافی سطح تیتانیوم مشاهده نمود. اما، توپوگرافی سطحی که در شکل (۶-۲) آمده است، زبری بسیار بالایی را نشان می‌دهد. این امر نشان می‌دهد، که محلول اسیدی ۸۰ درصد اسید کلریدریک- ۱۰ درصد اسید فلئوئیدریک- ۱۰ درصد اسید فسفریک، به شدت سطح تیتانیوم را تحت تأثیر قرار داده است. تخلخل‌های درشت‌تری که گویای زبری بسیار بالاتری از سطح هستند، مشاهده می‌شود. همانطوری که مشخص است فرورفتگی و برجستگی‌های سطحی ایجاد شده در مقیاس زیر میکرون نسبت به نمونه‌های دیگر بالاتر بوده است. بعلاوه اینکه، این غلظت از محلول اسیدی همانطوری که در بخش قبل نیز توضیح داده شد، سطح را در مقیاس میکرون نیز به شدت متأثر می‌سازد. در شکل (۶-۳)، مورفولوژی تقریباً مشابه حالت اسید فلئوئیدریک تنها می‌باشد. در واقع، بدلیل اینکه اسید فلئوئیدریک عامل اصلی در ایجاد و بروز تخلخل‌های در مقیاس نانو- میکرون است، افزایش آن از یک حد مشخصی در محلول اسیدی سه تایی سبب می‌گردد که ایجاد مورفولوژی مشابه حالت منفرد خود در مقیاس های زیر میکرون نماید [۲۲-۲۴].



7. T. Kokubo, T. Matsushita, H. Takadama, T. Kizuki, Development of bioactive materials based on surface chemistry, *Journal of the European Ceramic Society*, (2008), JECS-7282; No. of Pages 8.
  8. Mardali Yousefpour, Abdollahe Afshar, Xiudong Yang, Xudong Li, Angcheng Yang, Yao Wu, Jiyong Chen, Xingdong Zhang, Nano-crystalline growth of electrochemically deposited apatite coating on pure titanium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 589 (2006) 96-105.
  9. C. Gabbi, A. Cacchioli, F. Ravanetti, B. Spaggiari, P. Borghetti, F.M. Martini, F. Leonardi, OSTEOGENESIS AND BONE INTEGRATION: THE EFFECT OF NEW TITANIUM SURFACE TREATMENTS, *Ann. Fac. Medic. Vet. di Parma (Vol. XXV, 2005)* - pag. 307- pag. 318.
  10. Fabio Variola, Ji-Hyun Yi, Ludovic Richert, James D. Wuest, Federico Rosei, Antonio Nanci, Tailoring the surface properties of Ti6Al4V by controlled chemical oxidation, *Biomaterials* 29 (2008) 1285-1298.
  11. E. Chang, T.M. Lee, Effect of surface chemistries and characteristics of Ti6Al4V on the Ca and P adsorption and ion dissolution in Hank's ethylene diamine tetra-acetic acid solution, *Biomaterials* 23 (2002) 2917-2925.
  12. Xuanyong Liu, Paul K. Chu, Chuanxian Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering R* 47 (2004) 49-121.
  13. Mohammad Mohsin Hossain, Wei Gao, How is the Surface Treatments Influence on the Roughness of Biocompatibility?, *Trends Biomater. Artif. Organs*, Vol 22(3) (2008) pp: 140-153.
  14. Paulo S. Vanzillotta, Marcia S. Sader, Ivan N. Bastos, Gloria de Almeida Soares, Improvement of in vitro titanium bioactivity by three different surface treatments, *Dental Materials*, (2006), 22, 275-282.
  15. Hae-Won Kim, Young-Hag Koh, Long-Hao Li, Sook Lee, Hyoun-Ee Kim, Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method, *Biomaterials* 25 (2004) 2533-2538.
  16. Maria C. Advincula, Firoz G. Rahemtulla, Rigoberto C. Advincula, Earl T. Ada, Jack E. Lemons, Susan L. Bellis, Osteoblast adhesion and matrix mineralization on sol-gel-derived titanium oxide, *Biomaterials* 27 (2006) 2201-2212.
  17. M. Takeuchi, Y. Abe, Y. Yoshida, Y. Nakayama, M. Okazaki, Y. Akagawa, Acid pretreatment of titanium implants, *Biomaterials* 24 (2003) 1821-1827.
  18. Milan Trtica, Biljana Gakovic, Dimitri Batani, Tara Desai, Peter Panjan, Bojan Radak, Surface modifications of a titanium implant by a picosecond Nd:YAG laser operating at 1064 and 532 nm, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2551-2556.
- سطح تیتانیوم می‌شود. اسید HF در بروز میکرو-نانو تخلخل بسیار موثر بود و همچنین مورفولوژی سطح را به شدت تغییر می‌دهد. اسید کلریک و اسید فسفوریک تأثیر کمتری را نسبت به اسید فلوریک در زیر کردن سطح تیتانیوم داشتند. به غیر از اسید فلئوئوریک که مسئول اصلی در ایجاد تخلخل در سطح تیتانیوم می‌باشد، هیچ یک از اسیدهای منفرد نتوانستند تأثیر مثبتی در ایجاد تخلخل‌های با مقیاس میکرو داشته باشند. حضور اسید کلریک و اسید فسفوریک با غلظت‌های متفاوت در محلول سه تایی از اسیدهای فوق تأثیر قابل توجهی را در اندازه و شکل تخلخل‌ها داشتند.
- ### تقدیر و تشکر
- نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از دانشگاه سمنان و گروه پژوهشی بایو مواد نانو ساختار زیست فعال این دانشگاه به دلیل حمایت از تحقیق و پژوهش حاضر تقدیر و تشکر خود اعلام دارند.
- ### مراجع
1. M. Ueda, M. Ikeda, M. Ogawa, Chemical-hydrothermal combined surface modification of titanium for improvement of osteointegration, *Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 994-1000.
  2. Kenichi Hamada, Masayuki Kon, Takao Hanawa, Ken'ichi Yokoyama, Youji Miyamoto, Kenzo Asaoka, Hydrothermal modification of titanium surface in calcium solutions, *Biomaterials* 23 (2002) 2265-2272.
  3. Seiji Ban, Yukari Iwaya, Hiroshi Kono, Hideo Sato, Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid, *dental materials* 22 (2006) 1115-1120.
  4. Xuanyong Liu, Ray W.Y. Poon, Sunny C.H. Kwok, Paul K. Chu, Chuanxian Ding, Plasma surface modification of titanium for hard tissue replacements, *Surface & Coatings Technology*, 186 (2004) 227-233.
  5. Mardali Yousefpour, Abdollahe Afshar, Jiyong Chen, Zhang Xingdong, Bioactive layer formation on alkaline-acid treated titanium in simulated body fluid, *Materials and Design* 28 (2007) 2154-2159.
  6. Lenka Jonasova, Frank A. muller, Ales Helebrant, Jakub Strand, peter Greil, Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium, *Biomaterials* 25 (2004) 1187-1194.



19. Mitsuru Takemoto, Shunsuke Fujibayashia, Masashi Neo, Jun Suzuki, Tomiharu Matsushita, Tadashi Kokubo, Takashi Nakamura, Osteoinductive porous titanium implants: Effect of sodium removal by dilute HCl treatment, *Biomaterials* 27 (2006) 2682-2691.
20. American Society for Testing and materials, F67-89, 1992, p. 39.
21. Sebastien F. Lamolle, Marta Monjo, Marina Rubert, Havard J. Haugen, Stale P. Lyngstadaas Jan E. Ellingsen, The effect of hydrofluoric acid treatment of titanium surface on nanostructural and chemical changes and the growth of MC3T3-E1 cells, *Biomaterials* 30 (2009) 736-742.
۲۲. م. یوسف‌پور، م. امیر زارعی دوست، امیر امانزاده، رفتار سلول استخوان ساز MG-63 بر روی سطح تیتانیم اصلاح شده با محلول اسید، موادپیشرفته در مهندسی (استقلال)، جلد ۳۰، ۱، ۱۳۹۰، صفحه ۵۶-۴۳.
۲۳. امیرزارعی دوست، یوسف‌پور، م.، بهروز قاسمی، آماده سازی سطحی ایمپلنت دندان تیتانیم به روش شیمیایی با محلول اسیدی سه تایی، مجله دانشکده دندانپزشکی مشهد، دوره ۳۵، ۲، ۱۳۹۰، صفحه ۹۸-۸۵.
24. A.Amir Zareidoost, Mardali Yousefpour, Behrooz Ghaseme, Amir Amanzadeh, The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium, *J Mater Sci: Mater Med* (2012) 23:1479-1488.