

پوشش هیدروکسی آپاتیت - آلومینا کامپوزیتی بر روی آلیاژ NiTi با استفاده از

روش پوشش دهی الکتروفوریتیک

ویدا خلیلی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بناب، بناب

حسین ملکی قلعه، جعفر خلیل علافی

مرکز تحقیقات مواد پیشرفته و فرآوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

مهدی جاویدی

محمد حسین سیادتی

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۲/۱۷ - پذیرش مقاله: ۹۶/۰۶/۰۷)

چکیده

در این پژوهش ترکیب پودر هیدروکسی آپاتیت و آلومینا با نسبت وزنی ۵۰-۵۰ به روش الکتروفوریتیک بر روی آلیاژ حافظه دار NiTi پوشش داده شد. محلول سوسپانسیون مورد استفاده n-بوتانول و تری اتانول آمین بود. عملیات رسوب گذاری در ۶۰ ولت به مدت ۱۲۰ ثانیه بر روی کاتد انجام گرفت. پس از رسوب گذاری، جهت خشک شدن پوشش، نمونه ها در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. سپس عملیات تف جوشی نمونه ها به مدت ۲ ساعت در کوره تحت اتمسفر آرگون در دمای ۸۵۰°C انجام شد. رفتار زیست فعالی، خوردگی و آزادسازی یون نیکل در محلول شبیه سازی بدن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهند پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت - آلومینا به عنوان مانع خوبی در برابر نفوذ یون های نیکل در محیط بدن عمل کرده و رفتار خوردگی نمونه های حاوی پوشش کامپوزیتی بهبود یافته است. همچنین استحکام چسبندگی پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت - آلومینا 22.4 ± 1.8 MPa بدست آمد.

واژه های کلیدی: آلیاژ حافظه دار NiTi، پوشش دهی الکتروفوریتیک، هیدروکسی آپاتیت - آلومینا، خوردگی، سازگاری بیولوژیکی.

Hydroxyapatite-Alumina Composite Coating on NiTi Alloy by Electrophoretic Deposition Process

Vida Khalili

Department of Materials Engineering, Engineering Faculty, University of Bonab, Bonab, Iran

Hossein Maleki-Ghaleh, Jafar Khalil-Allafi

Research Center for Advanced Materials and Mineral Processing, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Mohammad-Hossein Siadati

Faculty of Mechanical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

Mehdi Javidi

Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

(Received 7 May 2017, accepted 29 August 2017)

Abstract

Mixed powder of Hydroxyapatite-alumina particles (50 Hydroxyapatite -50 alumina wt%) were coated on NiTi alloy using electrophoretic deposition method. Suspension of powders was made using a mixture of n-butanol and triethanol amine (TEA). Electrophoretic deposition was performed at 120 s and 60 V on the cathode. After deposition, the samples were dried at room temperature for 24 hours. The samples were then sintered at 850 °C in argon atmosphere for 2 hours. The bioactivity and corrosion behaviors and nickel ion release were investigated in a simulated body fluid (SBF). The results showed that the hydroxyapatite-alumina coating acts as a good barrier against the transmission of nickel ions in the body environment. Furthermore, corrosion behavior of the coated samples were improved. The bonding strength of the hydroxyapatite-alumina coating was measured about 22.4 ± 1.8 MPa.

Keywords: NiTi Shape Memory Alloy, Electrophoretic Deposition, Hydroxyapatite-Alumina, Corrosion, Biocompatibility.

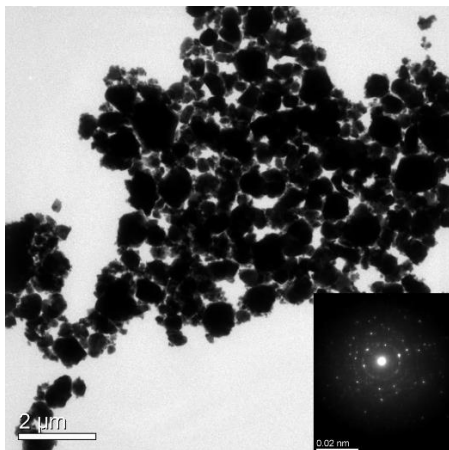
E-mail of Corresponding author: V.khalili@bonabu.ac.ir.

مقدمه

آلیاژهای حافظه‌دار NiTi به دلیل ویژگی‌های منحصر بفردی که دارند در زمینه پزشکی و ساخت کاشت‌نی‌های ارتوپدی، کاشت‌نی‌های دندانی و مفاصل مصنوعی کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. از جمله این ویژگی‌ها می‌توان به اثر حافظه‌داری شکلی، سوپر الاستیسیته بالا، مقاومت به خستگی بالا و رفتار مکانیکی مشابه آلیاژ NiTi با بافت استخوانی در مقایسه با سایر کاشت‌نی‌های فلزی از قبیل $TiAl_6V_4$ ، تیتانیم، CrCo و فولادهای زنگ نزن اشاره کرد [۳۱]. نزدیک بودن رفتار مکانیکی (مدول الاستیسیته) آلیاژ حافظه‌دار NiTi با بافت استخوانی در مقایسه با سایر کاشت‌نی‌های فلزی، موجب توزیع مناسب بار در فصل مشترک کاشت‌نی و بافت استخوانی اطراف آن می‌شود، در نتیجه رشد استخوان و متعاقباً جوش خوردن به بافت استخوانی تسریع می‌شود [۴]. با تمام این ویژگی‌های مثبت، مشکل بزرگ NiTi یعنی میزان نیکل بالا در سطح آن را نمی‌توان در کاربردهای زیست پزشکی در نظر نگرفت. یون نیکل نه تنها مشکلات آلرژیکی مانند التهاب و تاول زدن پوست را به همراه دارد، بلکه تکثیر سلولهای استخوان ساز را در سطح NiTi به منظور کاربرد در کاشت‌نی‌های دائم تضعیف می‌نماید [۵، ۶]. اصلاح سطح آلیاژ NiTi با ایجاد پوشش‌های زیستی جهت برخورداری همزمان خصوصیات زیرلایه فلزی (رفتار مکانیکی مناسب) و ارتقای رفتار بیولوژیکی سطح فلز به عنوان گزینه‌ای برتر مطرح است [۷، ۸]. بدین منظور تحقیقات بسیاری جهت ایجاد پوشش‌های زیستی همچون پوشش‌های کلسیم فسفاتی و اکسیدی بر روی سطح آلیاژ NiTi انجام شده است [۷، ۸]. در این میان هیدروکسی آپاتیت به عنوان یک ماده زیستی که از قابلیت زیستی بالایی برخوردار هستند، علاوه بر اصلاح بیولوژیکی سطح همچون بهبود رفتار توسعه سلول‌های استخوان‌ساز در سطح کاشت‌نی جهت جوش خوردن به بافت استخوانی، تغییر در خصوصیات

الکتروشیمیایی سطح کاشت‌نی در محیط بدن و ارتقا مقاومت به خوردگی NiTi را نیز به همراه دارد [۹]. با استفاده از پوشش‌های کلسیم فسفاتی بر روی آلیاژ حافظه‌دار NiTi، علاوه بر ارتقا رفتار مقاومت به خوردگی و کاهش آزاد سازی یون نیکل در محیط بدن، می‌توان از امتیاز زیست فعالی آن نیز بهره گرفت [۱۰]. زیست فعالی سطح کاشت‌نی موجب تشکیل ترکیبات کلسیم فسفات در فصل مشترک کاشت‌نی و بافت استخوان، پس از کاشت نمونه در محیط بدن می‌شود و این امر موجب یکنواختی فصل مشترک کاشت‌نی و بافت استخوانی و جوش خوردن مناسب کاشت‌نی به بافت استخوانی می‌شود [۱۱]. پلاسما اسپری به عنوان یک روش معمول جهت پوشش‌دهی سرامیک‌های زیستی بر روی کاشت‌نی‌های فلزی رایج است [۱۲]. از طرفی پوشش‌های حاصل از فرآیند پلاسما اسپری، به دلیل ایجاد تنش‌های پسماند در پوشش و فصل مشترک فلز-پوشش، میکروترک‌ها، غیریکنواختی سطح پوشش و ساختار لایه لایه، کیفیت پایینی از پوشش را نتیجه می‌دهد [۱۳]. کیفیت پوشش تاثیر بسزایی در عملکرد پوشش و طول عمر آن دارد. همچنین روش‌های دیگر پوشش‌دهی سرامیک‌ها بر روی کاشت‌نی‌های فلزی همچون سل-ژل، همانند سازی شده زیستی (بیومیمتیک)، self-propagating high-temperature synthesis، کند و پاش مگنترونی، لیزر و رسوب‌دهی الکترولیتی بوده که از محدودیت‌هایی همچون زمان زیاد پوشش‌دهی، هزینه بالای فرآیند پوشش‌دهی و کیفیت پایین برخوردارند [۹، ۱۰]. در این میان روش پوشش‌دهی الکتروفورتیک (EPD) به عنوان روش برتر به دلیل برخورداری از مزایایی همچون سادگی، کنترل ضخامت، یکنواختی پوشش، دمای پایین فرآیند، پایین بودن هزینه‌ی تجهیزات، پوشش‌دهی زیرلایه با شکل‌های گوناگون و پیچیده، خلوص بالای رسوب‌گذاری و تولید فیلم‌های نازک به شکل کامپوزیتی است، مطرح است [۹، ۱۰]. دوچین و همکارانش برای اولین بار ایجاد پوشش

داده شده است. پور آلومینا با اندازه متوسط ذرات $0.3 \mu\text{m}$ (Alpha Al_2O_3 Merck, Germany) استفاده شد. آلیاژ NiTi/۵۰ درصد اتمی Ni تهیه شده به روش ذوب القایی به عنوان زیرلایه به کار برده شد. خواص فیزیکی و مکانیکی آلیاژ حافظه دار NiTi در جدول ۱ نشان داده شده است [۱۷].



شکل ۱. تصویر TEM مربوط به هیدروکسی آپاتیت استخراج شده.

جدول ۱. خواص فیزیکی و مکانیکی آلیاژ حافظه دار NiTi [۱۷].

خواص	دانشیه [g/cm ³]	مدول یانگ (آستیت) [GPa]	استحکام کشش نهایی (کاملاً آنیل شده) [MPa]	ضریب انبساط حرارتی (آستیت) [10 ⁻⁶ /K]
مقدار	۶/۴۵	۷۰-۸۰	۹۰۰	۱۰-۱۱

سوسپانسیون با افزودن ۲ گرم پودر هیدروکسی آپاتیت و ۲ گرم پودر آلومینا به ۵۰ میلی لیتر n- بوتانول تهیه شد. پراکنده ساز به کار برده شده، تری اتانول آمین (TEA) بود که به میزان ۱۸ میلی لیتر در لیتر به سوسپانسیون اضافه شد. به منظور پراکنده سازی ذرات جامد در سوسپانسیون، سوسپانسیون به مدت ۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی و ۶۰ دقیقه در پراکنده ساز آلتراسونیک قرار گرفت. قبل از هر مرحله رسوب گذاری، سوسپانسیون به مدت ۱۰ دقیقه بر

زیست سرامیکی را بر روی کاشتنی تیتانیم، به روش پوشش دهی EPD انجام دادند [۱۴]. رسوب گذاری الکتروفرونتیکی، یک روش کلوئیدی است که در آن پوشش با اعمال میدان الکتریکی، از سوسپانسیون پایدار کلوئیدی ایجاد می شود. میدان الکتریکی موجب حرکت ذرات باردار الکتریکی در سوسپانسیون به سمت الکترود با بار مخالف می شود و بر روی آن رسوب می نمایند [۱۵]. محدودیت عمده EPD در فرآیند پوشش دهی، سست بودن پیوند ذرات در پوشش تر است، که این مشکل را نیز می توان با عملیات تف جوشی بر طرف کرد، به عبارت دیگر با عملیات تف جوشی پوشش تراکم می شود [۱۶]. ضریب انبساط حرارتی زیرلایه NiTi پایین تر از HA است ($\alpha_{\text{NiTi}}=11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{HA}}=14.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [۱۷]. بنابراین عدم انطباق حرارتی زیادی در فصل مشترک در حین سرمایش وجود خواهد داشت که می تواند منجر به ایجاد ترک در پوشش می شود [۱۸]. حضور آلومینا در پوشش، در مرحله سرمایش نمونه از دمای بالا پس از تف جوشی، ضریب انبساط حرارتی پوشش سرامیکی را به زیرلایه NiTi نزدیک می کند ($\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}=8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). از این رو عدم انطباق حرارتی در فصل مشترک در حین سرمایش، به میزان زیادی کاهش می یابد [۱۹]. هدف از این پژوهش ایجاد پوشش کامپوزیتی به عنوان سدی در برابر نفوذ یون های نیکل از زیرلایه NiTi در محیط بدن است، بنحوی که پوشش رفتار زیست فعال مطلوبی داشته باشد.

مواد و روش آزمایش ها

پودر کامپوزیتی انتخاب شده برای این پژوهش هیدروکسی آپاتیت طبیعی و آلومینا است. روش استخراج پودر هیدروکسی آپاتیت طبیعی استفاده شده، در کار قبلی آورده شده است [۲۰]. در شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) گرفته شده از پودر استخراج شده با ابعاد تقریبی $1 \mu\text{m}$ و مورفولوژی نسبتاً کروی نشان

رفتار خوردگی نمونه بدون پوشش NiTi و نمونه پوشش داده شده با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک با نرخ اسکن ۱ میلی ولت و ۳۰۰ میلی ولت قبل و بعد از پتانسیل تبادلی، مطابق با استاندارد ISO 10993-15 مورد ارزیابی قرار گرفت. محلول سرم فیزیولوژیکی موسوم به محلول رینگر با ترکیب $8/6 \text{ g/lit}$ NaCl، $0/33 \text{ g/lit}$ CaCl \cdot 2H $_2$ O و $0/33 \text{ g/lit}$ KCl در دمای $37 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ به عنوان الکترولیت مصرف شد. پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی به روش برون یابی خطی تافل منحنی های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی محاسبه شدند. آزادسازی یون نیکل برای نمونه های بدون پوشش و دارای پوشش پس از آزمون پلاریزاسیون توسط آنالیز AAS (nov AA 300 Analytic jena) مطالعه و مقایسه گردید.

برای بررسی زیست فعالی کاشتنی NiTi حاوی پوشش کامپوزیتی و تشکیل لایه آپاتیتی در سطح پوشش، در این پژوهش آزمون های برون تنی در محلول SBF انجام گردید. محلول SBF که غلظت یون های موجود در آن نزدیک به غلظت یون های پلاسمای خون بدن است، بر اساس دستورالعمل کوکوبو تهیه گردید. از آنجایی که محلول SBF نسبت به آپاتیت، فوق اشباع است یک روش تهیه نامناسب منجر به رسوب آپاتیت در داخل محلول خواهد شد. بنابراین برای تهیه SBF باید از نمک هایی با خلوص بسیار بالا استفاده کرد که در جدول ۲ مقادیر وزنی نمک های مورد نیاز برای تهیه یک لیتر از آن آورده شده است [۲۱]. این نمک ها به همان ترتیبی که در جدول ۲ ارائه شده است، یکی پس از دیگری در آب یون زدایی شده روی گرمکن با سرعت 60 rpm حل شدند.

روی همزن مغناطیسی قرار داده می شد تا از ته نشینی ذرات جلوگیری شود. سطح نمونه ها پس از سمباده زنی تا مش ۱۰۰۰، به مدت ۲۰ دقیقه به ترتیب در استون، اتانول و در داخل حمام آلتراسونیک جهت چربی زدایی قرار گرفتند و پس از آن با آب مقطر شستشو داده شده و در هوا خشک شدند.

سلول الکتروفوریتیک، با استفاده از یک بشر ۱۵۰ میلی لیتر مجهز به نگه دارنده (برای ثابت نگه داشتن موقعیت الکترودها)، گرافیت به عنوان آند با ابعاد $30 \times 20 \times 10$ میلی متر و نمونه NiTi به عنوان کاتد با سطح مقطع ۱ سانتی متر مربع آماده شد. فاصله بین الکترودها ۱۰ میلی متر تنظیم شد. ولتاژ مورد استفاده در حین فرآیند پوشش دهی به مدت ۱۲۰ ثانیه با استفاده از یک منبع تغذیه DC (MASTECH, DC power supply HY30001E, 9225, China) ۶۰ ولت انتخاب شد. پس از رسوب گذاری، نمونه ها در دسیکاتور به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

به منظور افزایش میزان چسبندگی، تراکم و کاهش تخلخل پوشش تر، نمونه های پوشش داده شده پس از این که به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شدند، به منظور تف جوشی در یک کوره تحت اتمسفر گاز خنثی (آرگون) در دمای $850 \text{ }^\circ\text{C}$ به مدت ۲ ساعت در کوره تیوبی قرار گرفتند. نرخ گرمایش ۲ درجه سانتی گراد بر ثانیه انتخاب شد و پس از تف جوشی نمونه ها تحت محیط گاز خنثی در کوره سرد شدند.

جهت بررسی مورفولوژی سطحی پوشش کامپوزیتی پس از تف جوشی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Cam Scan MV2200 ساخت شرکت Vega Tescan کشور چک استفاده شد. به منظور جلوگیری از باردار شدن سطح نمونه ها و به علت هدایت الکتریکی پایین پوشش ها، ابتدا سطح آن ها با لایه بسیار نازکی از طلا پوشش داده شد. آنالیز عنصری نیز با استفاده از EDS انجام گرفت.

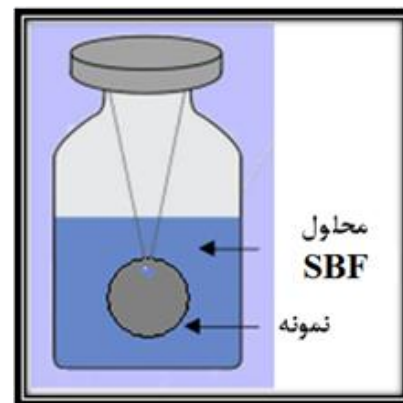
جدول ۲: ترکیب محلول محیط شبیه سازی بدن [۲۱].

نمک	مقدار
NaCl	۸/۰۳۶ g
NaHCO ₃	۰/۳۲۵ g
KCl	۰/۲۲۵ g
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	۰/۲۳۰ g
MgCl ₂ .6H ₂ O	۰/۳۱۱ g
1 M HCl	۴۰ ml
CaCl ₂	۰/۲۹۳ g
Na ₂ SO ₄	۰/۱۷۲ g
Tris	۵/۱۰۶۳ g

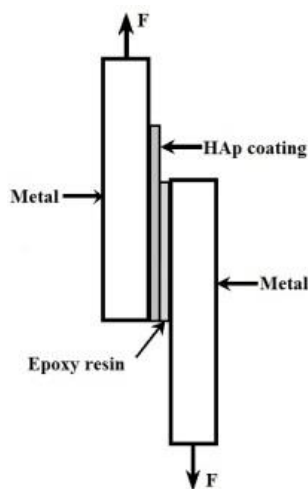
که در آن S سطح مقطع نمونه غوطه ور شده در داخل محلول SBF است. محلول مورد استفاده هر یک روز یکبار با محلول جدید تعویض می گردید. در نهایت نمونه NiTi حاوی پوشش کامپوزیتی پس از ۱۲ روز از محلول بیرون آورده شده و با آب یون زدایی شده شستشو داده شد و در دسیکاتور به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و توسط آنالیز SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور ارزیابی استحکام چسبندگی پوشش HA و پوشش HA-Al₂O₃ بر روی زیرلایه NiTi، آزمون استحکام برشی مطابق با استاندارد ASTM F1044-05 انجام شد. در این آزمون پوشش سرامیکی از روی زیرلایه با استفاده از یک عامل اتصال، تحت اعمال نیرو جدا می شود. نمونه NiTi حاوی پوشش سرامیکی با رزین اپوکسی پوشانده می شود و به نمونه NiTi متصل می شود (شکل ۳). سپس نمونه های متصل شده به هم، داخل یک آون قرار گرفته و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰°C قرار می گیرند. در نهایت آزمون استحکام چسبندگی با استفاده از دستگاه تست کشش (TI-model Zwick/Roel Company.FR010TH.A50) تحت بار ۱۰KN و سرعت حرکت ۱ mm/min انجام شد.

برای این که درجه حرارت داخل محلول در دمای ۳۷°C ثابت بماند، یک حمام آبی تهیه شد و محلول SBF داخل این حمام قرار گرفت و pH محلول نیز با اضافه کردن بافر تریس و اسید کلریدریک یک مولار در مقدار ۷/۴ تنظیم شد. نگهداری SBF در ظرف پلاستیکی در دمای ۵°C درون یخچال انجام شد. برای انجام آزمون برون تنی، نمونه NiTi حاوی پوشش کامپوزیتی در دمای ۳۷°C در محلول SBF مطابق شکل ۲ غوطه ور شد.



شکل ۲. نحوه غوطه وری نمونه ها در محلول SBF



شکل ۳. طرحواره ای از تست استحکام چسبندگی (مطابق با استاندارد

ASTM-F1044) [۹].

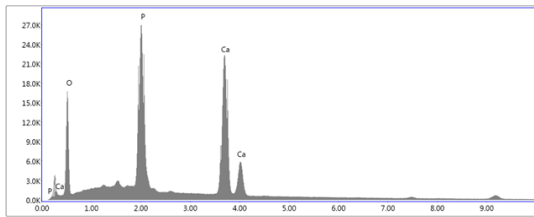
میزان حجم محلول فوق اشباع برای جوانه زنی و تشکیل آپاتیت بر روی نمونه ها از رابطه ۱ بدست می آید [۹].

$$S/V=0.05 \text{ cm}^3$$

رابطه ۱

نتایج و بحث

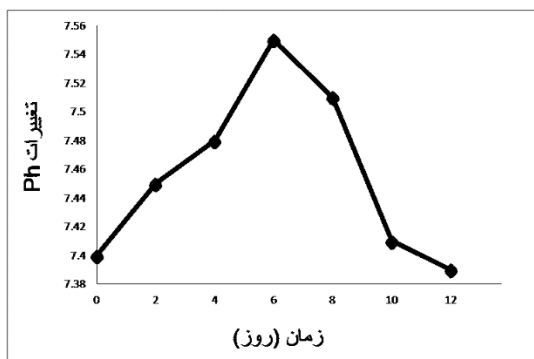
مورفولوژی پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت - آلومینا پس از تفجوشی در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود تصاویر یک پوشش بدون ترک و کاملاً پیوسته را نشان می دهند. متوسط ضخامت پوشش حاصل، حدود ۱۰۰ میکرون است.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
O K	36.76	56.72	152.6	9.91	0.07	1.10	0.95	0.18	1.00
P K	23.93	19.08	504.3	2.58	0.21	0.95	1.01	0.91	1.02
Ca K	39.31	24.21	462	2.14	0.36	0.93	1.03	0.97	1.01

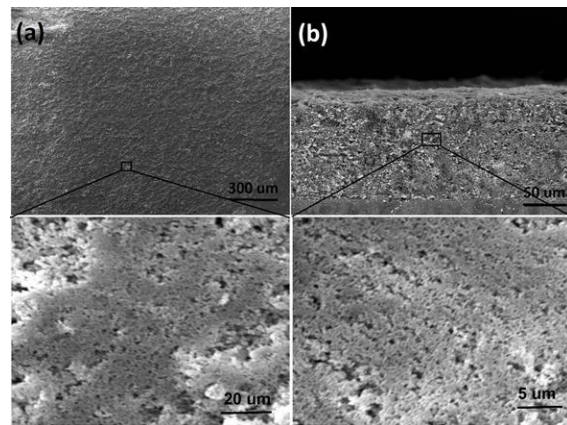
شکل ۶. آنالیز تفکیک انرژی رسوبات تشکیل شده بر روی پوشش کامپوزیتی HA-Al₂O₃ در محیط SBF پس از ۱۲ روز.

شکل ۷ تغییرات pH محلول SBF را که نمونه حاوی پوشش در آن غوطه ور بود، با گذر زمان نشان می دهد.



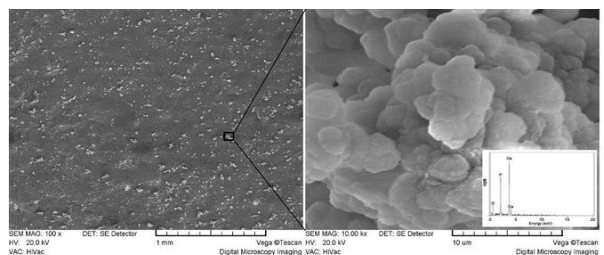
شکل ۷. تغییرات pH در محلول SBF با گذر زمان غوطه وری نمونه حاوی پوشش کامپوزیتی HA-Al₂O₃.

همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود مقدار pH قبل از غوطه وری نمونه ها در SBF، ۷/۴ است که با غوطه وری نمونه ها در SBF در مرحله اولیه، به دلیل تراکم OH⁻ بر روی سطح پوشش افزایش می یابد. سپس مقدار pH به یک مقدار ماکزیمم (تقریباً ۷/۶۵) در روز ششم می رسد. این مقدار بالاتر از pH نرمال پلاسماي خون انسان است. با این حال با گذر زمان غوطه وری، مقدار pH به تدریج کاهش می یابد. پس از گذشت ۱۲ روز میزان pH در SBF به محدوده ۷/۴ می رسد که با مقدار pH نرمال پلاسماي خون انسان برابر است. زمانی که پوشش کامپوزیتی در SBF غوطه ور می شود، یون های Ca²⁺ از سطح پوشش وارد

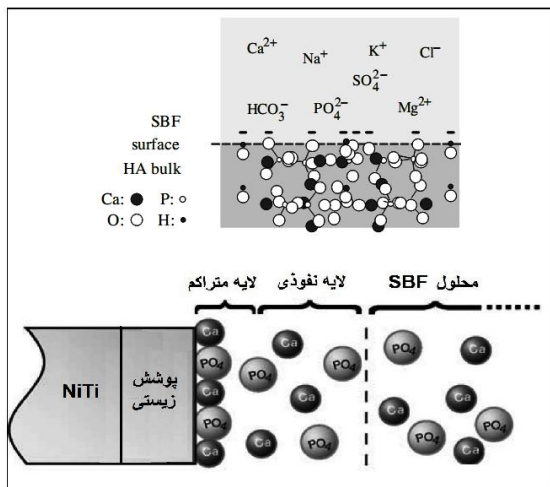


شکل ۴. مورفولوژی پوشش کامپوزیتی HA-Al₂O₃. (a) سطح پوشش (b) سطح مقطع پوشش.

شکل ۵ تشکیل رسوبات آپاتیت بیولوژیک بر سطح پوشش کامپوزیتی پس از ۱۲ روز غوطه وری در SBF را نشان می دهد. این نشان دهنده زیست فعال بودن پوشش است. آنالیز تفکیک انرژی رسوبات در شکل ۶، نسبت کلسیم به فسفر را در حدود ۱/۶۴ نشان می دهد، که بیانگر نزدیک بودن نسبت آن به فاز هیدروکسی آپاتیت است.



شکل ۵. رشد رسوبات کلسیم فسفات بر روی پوشش کامپوزیتی HA-Al₂O₃ در محیط SBF پس از ۱۲ روز.



شکل ۸. تشکیل رسوب آپاتیت از یونهای P و Ca در فصل مشترک پوشش زیست فعال و SBF [۲۴، ۲۵].

طیف FTIR رسوبات کلسیم-فسفاتی تشکیل شده روی پوشش کامپوزیتی HA-Al₂O₃ پس از ۱۰ روز غوطه‌وری در محلول SBF، در شکل ۹ ارایه شده است. پیک‌های شدید موجود در محدوده ۵۰۰-۱۱۰۰ cm⁻¹ مربوط به گروه‌های پیوندی PO₄³⁻ در ساختار هستند. مدهای خمشی و کششی PO₄³⁻ نیز به ترتیب در ۴۱۲ و ۵۸۰ cm⁻¹ ظاهر شده‌اند. پیک جذب موجود در ۳۵۷۳ cm⁻¹ متعلق به مد کششی گروه OH⁻¹ است. پیک‌های جذب گروه CO₃⁻² نیز در ۱۴۲۲ و ۱۴۵۸ cm⁻¹ ایجاد شده‌اند که جایگزینی برخی از گروه‌های فسفاتی ساختار کریستالی ترکیبات کلسیم-فسفاتی با این گروه را نشان می‌دهند. تیزی همه پیک‌های ظاهر شده در طیف جذب FTIR نشان دهنده کریستالیت‌ها بالای رسوبات تشکیل شده روی سطح پوشش پس از غوطه‌وری در محلول SBF است.

محیط SBF می‌شوند و به تدریج با جذب گروه‌های هیدروکسیل در سطح پوشش، میزان تراکم OH⁻ افزایش می‌یابد. گروه‌های OH⁻ با Ca²⁺ و H⁺ در سطح پوشش مبادله می‌شود، که افزایش مقدار pH را نتیجه می‌دهد. انباشت یون OH⁻ بر روی سطح پوشش جهت جوانه‌زنی آپاتیت ضروری است [۲۲]. حل شدن مواد سطح پوشش و تشکیل لایه آپاتیت بر روی همان سطح یک فرآیند دینامیکی برای تشکیل آپاتیت است. همانطور که غلظت یونهای P و Ca به مقدار ماکزیمم می‌رسند مقدار pH نیز به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد و در این حالت ترکیبات Ca-P خود به خود تشکیل می‌شوند و مقدار pH کاهش می‌یابد. زمانی که یک تعادل میان حل شدن و رسوب‌گذاری برقرار شود مقدار pH ثابت می‌شود [۲۴، ۲۳].

لی و همکارانش [۲۵] رفتار زیستی پوشش‌های زیست‌فعال را در محیط SBF بررسی نمودند. آنها تشکیل یک لایه مضاعف در فصل مشترک پوشش و محیط SBF پیشنهاد کردند. سطح زیست‌فعال زمانی که در SBF قرار می‌گیرد، طی تبدلات یونی بین پوشش و محلول، به طور منفی باردار می‌شود. سطح باردار شده منفی، موجب می‌شود یونهای Ca²⁺ محلول در فصل مشترک تجمع یابند، به طوری که میزان تجمع Ca بستگی به شدت بار منفی سطح دارد. محلول در اطراف سطح باردار شده منفی اشباع می‌شود و به دلیل پایدار بودن فاز هیدروکسی آپاتیت نسبت به سایر فازهای کلسیم فسفات، تشکیل رسوب آپاتیت از یونهای P و Ca در فصل مشترک روی می‌دهد (شکل ۸).

جدول ۳. نتایج عددی به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون.

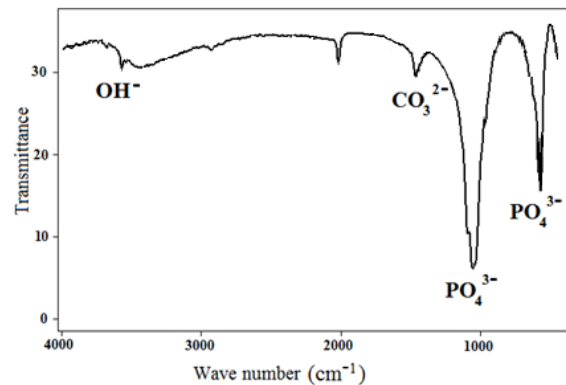
NiTi+HA-Al ₂ O ₃	NiTi	نمونه
-۱۴۷	-۳۲۱	E _{corr} (mV)
۳/۸۰۹ E ⁻⁵	۲/۱ E ⁻³	i _{corr} (mA/cm ²)

پتانسیل خوردگی نمونه NiTi پوشش داده شده، در محلول رینگر نسبت به نمونه NiTi بدون پوشش در حدود ۲۷۷ میلی‌ولت نوبل تر است. با توجه به جدول ۳ و شکل ۹ ملاحظه می‌شود که NiTi بدون پوشش، چگالی جریان خوردگی بیشتری در محلول رینگر نشان می‌دهد. منحنی پلاریزاسیون مربوط به نمونه پوشش داده در مقایسه با منحنی نمونه بدون پوشش، به سمت بالا و چپ منتقل شده است. نتایج پژوهش حاضر نشان داد که پوشش کامپوزیتی HA-Al₂O₃ اثر مطلوبی بر مقاومت خوردگی زیرلایه فلزی داشته و چگالی جریان خوردگی زیرلایه NiTi را نیز کاهش می‌دهد. این نیز به معنای افزایش مقاومت خوردگی کاستنی و متعاقب آن کاهش نرخ آزاد شدن یون‌های فلزات و اثرات مخرب آن‌ها بر بافت‌های بدن انسان است [۲۶]. میزان تخلخل پوشش‌ها (P) با استفاده از نتایج پلاریزاسیون و رابطه ۲ محاسبه می‌شود [۲۷].

$$P = \left(\frac{R_{p,s}}{R_{p,c}} \right) \times 10^{-\left| \frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a} \right|} \quad \text{رابطه ۲}$$

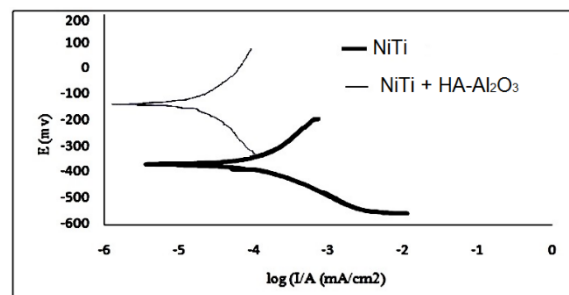
که در آن R_{p,c} و R_{p,s} به ترتیب مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه NiTi بدون پوشش و نمونه پوشش‌دهی شده، ΔE_{corr} اختلاف پتانسیل خوردگی بین نمونه حاوی پوشش و زیرلایه و β_a شیب تافل آندی زیرلایه NiTi است که در اینجا β_a = 180 mV/decade است. نتایج محاسبات با استفاده از رابطه ۲ نشان می‌دهد که میزان تخلخل پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-آلومینا تقریباً ۱۱/۵ درصد کمتر از پوشش هیدروکسی آپاتیت خالص است.

در جدول ۴ میزان آزادسازی یون نیکل در محلول رینگر پس از تست خوردگی آورده شده است. همانگونه که در



شکل ۹. طیف FTIR رسوبات کلسیم فسفاتی تشکیل شده روی پوشش کامپوزیتی HA-Al₂O₃ پس از ۱۲ روز غوطه‌وری در محلول SBF

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده با HA-Al₂O₃ در شکل ۹ نشان داده شده است. در آزمون‌های خوردگی i_{corr} به عنوان معیاری از نرخ خوردگی مورد بررسی قرار می‌گیرد. از این رو پس از رسم نمودارهای پلاریزاسیون و برون‌یابی شیب تافل آندی و کاتدی از منحنی‌های فوق می‌توان E_{corr} و i_{corr} را محاسبه نمود و رفتار خوردگی نمونه را مورد بررسی قرار داد. چگالی جریان خوردگی نمونه‌های مختلف به کمک روش برون‌یابی تافل وبا استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون (شکل ۱۰) مشخص گردید. این نتایج به همراه پتانسیل‌های خوردگی، در جدول ۳ آورده شده است.



شکل ۱۰. نمودارهای پلاریزاسیون تافل، NiTi و NiTi پوشش داده شده با HA-Al₂O₃ مشاهده می‌شود که نمونه پوشش‌دهی شده دارای جریان خوردگی کمتر و پتانسیل بالاتری است.

جدول ۴ مشاهده می‌شود، با اعمال پوشش کامپوزیتی HA-Al₂O₃ بر روی سطح آلیاژ NiTi، میزان یون نیکل به میزان ۱۰ برابر در محیط آزمون خوردگی کاهش یافته است. پوشش کامپوزیتی HA-Al₂O₃ بر روی زیرلایه فلزی NiTi موجب کاهش حضور یون‌ها در محیط آزمون خوردگی به میزان قابل توجهی می‌شود.

جدول ۴: آزادسازی یون نیکل در محلول پس از تست خوردگی.

NiTi	NiTi+HA-Al ₂ O ₃	نمونه
۱/۰۲۴	۰/۱۰۹۴	غلظت یون نیکل (mg/L)

در کار حاضر، استحکام چسبندگی اندازه‌گیری شده برای پوشش هیدروکسی آپاتیت، $18/1 \pm 3/1$ MPa و برای نمونه حاوی پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-آلومینا برابر $22/4 \pm 1/8$ MPa است. پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-آلومینا در مقایسه با پوشش هیدروکسی آپاتیت، استحکام چسبندگی بهتری به زیرلایه نشان می‌دهد. پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-آلومینا به دلیل کاهش تنش‌های حرارتی در فصل مشترک پوشش با حضور آلومینا ($\alpha_{Al_2O_3} = 8.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ $\alpha_{NiTi} = 11 \times 10^{-6} K^{-1}$ ، $\alpha_{HA} = 14.3 \times 10^{-6} K^{-1}$) از استحکام چسبندگی بیشتری نسبت به پوشش هیدروکسی آپاتیت برخوردار است [۱۹]، [۱۷].

متراکم بودن پوشش و عدم وجود تنش‌های حرارتی باقیمانده در فصل مشترک پوشش سرامیکی و زیرلایه فلزی به واسطه انطباق خوب ضریب انبساط حرارتی آنها، تأثیر چشمگیری در استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه دارد. چرا که در حین عملیات تف‌جوشی، پوشش سرامیکی بر روی زیرلایه فلزی دچار انقباض می‌شود، و انقباض پوشش موجب تضعیف خواص مکانیکی پوشش خواهد شد [۱۶].

آنچه در کار حاضر به آن پرداخته شد، ارتقا چسبندگی پوشش به زیرلایه با استفاده از کنترل پارامترهای انتخاب مواد، همچون ضریب انبساط حرارتی و در عین حال حفظ خواص زیست فعالی پوشش نهایی است. حضور آلومینا در پوشش حاصل از فرآیند EPD تأثیر به‌سزایی در افزایش چسبندگی پوشش زیستی داشت. کوی و همکارانش رفتار چسبندگی پوشش HA ایجاد شده بر روی آلیاژ NiTi را با کامپوزیتی نمودن آن با ذرات زیرکونیا و تیتانیا به روش پوشش‌دهی الکترولیتی مورد بررسی قرار دادند [۲۸ و ۲۹]. میزان چسبندگی HA به زیرلایه NiTi، $13/4$ MPa است. آن‌ها به منظور ارتقا چسبندگی پوشش به زیرلایه از کامپوزیتی نمودن پوشش HA با ذرات اکسید تیتانیم و اکسید زیرکونیا استفاده کردند و استحکام چسبندگی پوشش کامپوزیتی را به ترتیب به $23/7$ MPa و $24/2$ MPa ارتقا دادند [۲۸ و ۲۹].

نتیجه‌گیری

- ۱- اعمال پوشش کامپوزیتی HA-Al₂O₃ بر روی آلیاژ NiTi، مقاومت به خوردگی زیرلایه فلزی را افزایش می‌دهد.
- ۲- وجود پوشش کامپوزیتی HA-Al₂O₃ منجر به کاهش ۱۰ برابری یون نیکل آزاد شده از زیرلایه NiTi در محیط آزمون خوردگی می‌شود.
- ۳- رشد ترکیبات Ca-P بر روی پوشش کامپوزیتی HA-Al₂O₃ بیانگر زیست‌فعالیت پوشش در محیط SBF است.
- ۴- استحکام چسبندگی با حضور آلومینا در پوشش هیدروکسی آپاتیت از $18/1 \pm 3/1$ MPa به $22/4 \pm 1/8$ MPa افزایش یافت.

مراجع

1. M. H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, S. B. Bhaduri, *Manufacturing and processing of NiTi implants: A review*, Progress in Materials Science, 57 (2012) 911-946.

12. E. Mohseni, E. Zalnezhad, A. R. Bushroa, *Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 48 (2014) 238-257.
13. C. H. U. N. Chen, S. Ding, *Effect of heat treatment on characteristics of plasma sprayed hydroxyapatite coatings*, Materials transactions, 47 (2006) 935-940.
14. P. Ducheyne, W. Van-Raemdonck, J. C. Heughebaert, M. Heughebaert, *Structural analysis of hydroxyapatite coatings on titanium*, Biomaterials, 7 (1986) 97-103.
15. A. R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li, I. Zhitomirsky, *Electrophoretic deposition of biomaterials*, Journal of the Royal Society Interface, 7 (2010) 581-613.
16. M. Javidi, S. Javadpour, M. E. Bahrololoom, J. Ma, *Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel*, Materials Science and Engineering: C, 28 (2008) 1509-1515.
17. A. R. Boccaccini, C. Peters, J. A. Roether, D. Eifler, S. K. Misra, E. J. Minay, *Electrophoretic deposition of polyetheretherketone (PEEK) and PEEK/Bioglass coatings on NiTi shape memory alloy wires*, Journal of materials science, 41 (2006) 8152-8159.
18. J. Breme, Y. Zhou, L. Groh, *Development of a titanium alloy suitable for an optimized coating with hydroxyapatite*, Biomaterials, 16 (1995) 239-244.
19. C. Nils, S. Wu, D. Holz, *Reaction bonding of aluminum oxide (RBAO) composites: processing, reaction mechanisms and properties*, Journal of the European Ceramic Society, 14 (1994) 97-109.
20. H. Maleki-Ghaleh, J. Khalil-Allafi, V. Khalil, M. Javidi, *Electrophoretic deposition of Hydroxyapatite on NiTi shape memory alloy*, Iranian journal of surface science and engineering, 13 (2012) 25-32.
21. O. Ayako, H. M. Kim, T. Furuya, T. Kokubo, T. Miyazaki, T. Nakamura, *Preparation and assessment of revised simulated body fluids*, Journal of Biomedical Materials Research Part A, 65 (2003) 188-195.
22. L. Panjian, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, K. de Groot, *The role of hydrated silica, titania, and alumina in inducing apatite on implants*, Journal of Biomedical Materials Research, 28 (1994) 7-15.
2. S. Kucharski, N. Levintant-Zayonts, J. Luckner, *Mechanical response of nitrogen ion implanted NiTi shape memory alloy*, Materials & Design, 56 (2014) 671-679.
3. A. Runciman, D. Xu, A. R. Pelton, R.O. Ritchie, *An equivalent strain/Coffin-Manson approach to multiaxial fatigue and life prediction in superelastic Nitinol medical devices*, Biomaterials, 32 (2011) 4987- 4993.
4. M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia, *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants: A review*, Progress in Materials Science, 54 (2009) 397-425.
5. J. Khalil-Allafi, B. Amin-Ahmadi, M. Zare, *Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications*, Materials Science and Engineering: C, 30(2010) 1112-1117.
6. E. Czarnobilska, K. Obtulowicz, K. Wsolek, J. Piętowska, R. Śpiewak, U. J. Krakowie, Z.A.K. Środowiskowej, *Mechanizmy alergii na nikiel*. Przegl Lek, 64 (2007) 502-505.
7. J. L. Xu, F. Liu, F. P. Wang, D. Z. Yu, L. C. Zhao, *Formation of Al₂O₃ coatings on NiTi alloy by micro-arc oxidation method*, Current Applied Physics, 9 (2009) 663-666.
8. D. Roman, J. C. Bernardi, C. D. Boeira, F. S. Souza, A. Spinelli, C. A. Figueroa, R. L. Basso, *Nanomechanical and electrochemical properties of ZrN coated NiTi shape memory alloy*, Surface and Coatings Technology, 206 (2012) 4645-4650.
9. H. Maleki-Ghaleh, V. Khalili, J. Khalil-Allafi, M. Javidi, *Hydroxyapatite coating on NiTi shape memory alloy by electrophoretic deposition process*, Surface and Coatings Technology, 208 (2012) 57-63.
10. H. Maleki-Ghaleh, J. Khalil-Allafi, V. Khalili, M. S. Shakeri, M. Javidi, *Effect of hydroxyapatite coating fabricated by electrophoretic deposition method on corrosion behavior and nickel release of NiTi shape memory alloy*, Materials and Corrosion, 64 (2013) 1-8.
11. K. W. K. Yeung, R. Y. L. Chan, K. O. Lam, S. L. Wu, X. M. Liu, C. Y. Chung, K. M. C. Cheung, *In vitro and in vivo characterization of novel plasma treated nickel titanium shape memory alloy for orthopedic implantation*, Surface and Coatings Technology, 202 (2007) 1247-1251.

23. L. Maria, K. Cholewa-Kowalska, A. Laczka-Osyczka, M. Tworzydło, B. Turyna, *Gel-derived materials of a CaO-P2O5-SiO2 system modified by boron, sodium, magnesium, aluminum and fluorine compounds*, Journal of biomedical materials research, 52 (2000) 601-612.
24. P. Sepulveda, J. R. Jones, L. L. Hench, *In vitro dissolution of melt-derived 45S5 and sol-gel derived 58S bioactive glasses*, Journal of Biomedical materials research, 61 (2002) 301-311.
25. P. Li, Q. Yang, F. Zhang, T. Kokubo, *The effect of residual glassy phase in a bioactive glass-ceramic on the formation of its surface apatite layer in vitro*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 3 (1992) 452-456.
26. M. Metikos-Huković, A. Kwokal, J. Piljac, *The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution*, Biomaterials, 24 (2003) 3765-3775.
27. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, *An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behavior*, Corrosion Science, 45 (2003) 1257-1273.
28. D. Qiu, A. Wang, Y. Yin, *Preparation and Characterization of Hydroxyapatite/Titania Composite Coating on NiTi Alloy by Electrochemical Deposition*, Surface and Coating Technology, 205 (2011) 3280-3284.
29. D. Qiu, A. Wang, Y. Yin, *Characterization and Corrosion Behavior of Hydroxyapatite Zirconia Composite Coating on NiTi Fabricated by Electrochemical Deposition*, Applied Surface Science, 257 (2010) 1774-1778.