



نشریه علوم و مهندسی سطح

بررسی میکروساختار و خواص سطحی پوشش نانولوله اکسید تیتانیوم آندایز شده روی Ti-3Cu

مرتضی مردانی کمالی^۱، علی اکبر قادی^{۱*}، محسن قنبری حقیقی^۲

۱. گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۲. گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، کرج، ایران

چکیده

واژگان کلیدی:

در این پژوهش نانولوله‌های اکسید تیتانیوم روی زیرلایه Ti-3Cu با استفاده از روش آندایز در دو ولتاژ ۲۰ و ۴۰ ولت ایجاد شد. ریزساختار پوشش نانولوله‌های اکسید تیتانیوم و تأثیر آن بر آب‌دوستی سطح، همچنین حضور مس در پوشش و تأثیر آن بر خواص ضدباکتریایی سطح پوشش در اثر افزایش ولتاژ آندایز مورد بررسی قرار گرفت. بررسی ریز ساختار، آنالیز عنصری، آنالیز فازی به ترتیب با میکروسکوپ الکترونی (FESEM)، طیف سنجی توزیع انرژی (EDS) و پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شد. نتایج نشان دادند نانولوله‌های اکسید تیتانیوم منظم، به هم فشرده و بصورت عمودی روی زیرلایه تشکیل شده‌اند. با افزایش ولتاژ آندایز قطر داخلی نانولوله‌ها افزایش محسوس داشت که باعث کاهش محسوس زاویه ترشوندگی و افزایش آب دوستی سطح نانولوله‌های اکسید تیتانیوم شد. همچنین مس از زیرلایه به نانولوله‌های اکسید تیتانیوم مهاجرت کرد و با افزایش ولتاژ آندایز میزان مس در پوشش اکسید تیتانیوم بیشتر شد. در نتیجه خواص ضدباکتریایی پوشش افزایش یافت.

نانولوله‌های اکسید تیتانیوم

ولتاژ

مس

آب دوستی

خواص ضد باکتریایی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۷/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۹/۱

DOI: 10.22034/ISSST.2025.2074030.1665

Investigation of microstructural and surface properties of anodized titanium oxide nanotube coating on Ti-3Cu

Abstract

In this study, titanium oxide nanotubes were fabricated on a Ti-3Cu substrate using the anodization method at two voltages, 20 V and 40 V. The microstructure of the titanium oxide nanotube coating and its effect on the surface hydrophilicity, as well as the presence of copper in the coating and its influence on the antibacterial properties of the surface, were investigated under different anodizing voltages. Microstructural, elemental, and phase analyses were carried out using field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD), respectively. The results showed that well-ordered, densely packed, and vertically aligned titanium oxide nanotubes were successfully formed on the substrate. Increasing the anodizing voltage significantly enlarged the inner diameter of the nanotubes, leading to a noticeable decrease in the wettability angle and thus enhanced surface hydrophilicity of the titanium oxide nanotube layer. Moreover, copper migrated from the Ti-3Cu substrate into the titanium oxide nanotubes, and the extent of Cu increased with higher anodizing voltage, resulting in improved antibacterial properties of the titanium oxide nanotube coating.

Keywords: Titanium oxide nanotube, Voltage, Copper, Hydrophilicity, Antibacterial properties

* Corresponding author E-mail: mousavi@scu.ac.ir.

۱- مقدمه

مولیبدن آب‌دوستی آلیاژهای آندایز شده را تغییر می‌دهد [۱۳].

مس به عنوان عامل ضدباکتری به آلیاژهای تیتانیوم اضافه می‌شود. حضور مس در آلیاژهای Ti-Cu بدون پوشش باعث مهار تشکیل بیوفیلم و ایجاد خاصیت ضدباکتریایی قوی می‌شود. عملکرد این آلیاژها تحت تأثیر عواملی مانند غلظت مس، ساختار سطحی و شرایط آزمایش قرار دارد [۱۴، ۱۵]. کاوا^۱ و همکاران با استفاده از اکسیداسیون آندی روی آلیاژ Ti-5Cu، بهبود خواص ضدباکتریایی این آلیاژ را گزارش کردند. لایه متخلخل حاصل از CuO و TiO_2 مقاومت به خوردگی و زیست‌سازگاری را افزایش داد و با آزادسازی کنترل‌شده یون‌های مس، باکتری‌ها را بدون آسیب به سلول‌های انسانی از بین برد [۱۶]. لیو^۲ و همکاران با ایجاد پوشش $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ بر سطح آلیاژ Ti-5Cu از طریق اکسیداسیون آندی، افزایش زبری و آب‌دوستی سطح را گزارش کردند که بهبود چسبندگی سلولی را در پی دارد. پوشش ایجاد شده به طور مؤثری خواص ضدباکتریایی و زیست‌سازگاری را بهبود بخشید [۱۷]. شی^۳ و همکاران در تحقیقی دیگر نشان دادند که اصلاح سطح آلیاژ Ti-3Cu با زبر کردن و اکسیداسیون آندی به طور قابل توجهی خواص ضدباکتریایی و مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشد. زبر کردن سطح، آب‌دوستی و چسبندگی سلولی را افزایش می‌دهد، اکسیداسیون آندی لایه‌های اکسیدی محافظ TiO_2 ، Cu_2O ، CuO تشکیل داده و آزادسازی یون‌های Cu را کنترل می‌کند. این روش برای کاربردهای ایمپلنت‌های ارتوپدی، به ویژه در کاهش عفونت و بهبود ادغام استخوانی، بسیار مناسب است [۱۸]. ژانگ^۴ و همکاران تأثیر زبری سطح بر خواص ضدباکتریایی و استخوان‌زایی آلیاژهای Ti-Cu با محتوای مس ۳٪، ۵٪ و ۷٪ را بررسی کردند. اصلاح سطح با HF و اکسیداسیون آندی، زبری مناسبی مشابه ایمپلنت‌های بالینی ایجاد کرد. آلیاژ Ti-3Cu بهترین تعادل را بین خواص ضدباکتریایی قوی، سازگاری زیستی بالا و

آلیاژهای تیتانیوم به دلیل زیست‌سازگاری و توانایی اتصال به استخوان برای ایمپلنت‌های ارتوپدی و دندان‌سازی بسیار مورد توجه هستند. پوشش‌های نانولوله‌های اکسید تیتانیوم با مساحت سطح بالا و ساختار منظم خود، باعث افزایش بیشتر ادغام استخوانی می‌شود [۱، ۲]. ساختار متخلخل این پوشش‌ها بارگذاری و آزادسازی کنترل‌شده عوامل درمانی را به صورت موضعی امکان‌پذیر می‌کند تا به طور مؤثر عفونت‌ها را در محل کاشت درمان کند [۳، ۴]. آندایز یک تکنیک کلیدی برای تشکیل نانولوله‌های اکسید تیتانیوم روی آلیاژهای تیتانیوم است که امکان کنترل ویژگی‌های نانولوله مانند قطر، طول و چگالی منافذ را با تنظیم شرایط آندایز مانند ولتاژ اعمالی و ترکیب الکترولیت فراهم می‌کند. پارامترهای مختلف می‌توانند بر مورفولوژی و خواص سطحی نانولوله‌ها تأثیر بگذارند [۵، ۶]. وجود عناصر آلیاژی در زیرلایه تیتانیومی بر تشکیل موفقیت‌آمیز نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم آندایز شده، مورفولوژی و خواص این نانولوله‌ها تأثیر می‌گذارد. توپوگرافی، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سطح نانولوله، که تحت تأثیر ترکیب زیرلایه قرار دارد، می‌تواند بر پاسخ سلول‌های استخوانی، از جمله چسبندگی که برای کارایی بهتر ایمپلنت مهم است، تأثیر بگذارد [۷، ۸]. عناصری مانند نایوبیوم، تانتالیوم و زیرکونیوم در آلیاژهای تیتانیوم می‌توانند ویژگی‌های ریزساختاری و واکنش‌پذیری نانولوله‌های اکسید تیتانیوم را در طول آندایز به طور قابل توجهی تغییر دهند و منجر به تغییراتی در سینتیک رشد و خواص نانولوله شوند [۹-۱۱]. آلومینیوم و وانادیوم می‌توانند با کاهش سرعت رشد نانولوله، بر تشکیل نانولوله‌های اکسید تیتانیوم تأثیر منفی بگذارند [۱۲]. افزودن مولیبدن طول نانولوله‌ها را افزایش و قطر داخلی و خارجی آنها را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، محتوای

³ Xie⁴ Zhang¹ Cao² Liu

تیتانیومی به‌عنوان آند و الکتروود از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ به عنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفت. به‌منظور یکنواخت نگه‌داشتن ترکیب الکتروولیت و حفظ دمای محلول از همزن مغناطیسی استفاده شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی الکتروولیت مورد استفاده جهت انجام فرآیند آندایزینگ

ترکیب شیمیایی	مقدار
اتیلن گلیکول (EG)	۹۵ درصد حجمی
آب مقطر	۴/۵ درصد حجمی
آمونیم فلوراید (NH ₄ F)	۰/۵ درصد حجمی

میکروساختار پوشش‌های اکسید تیتانیوم حاصل از فرآیند آندایز با میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM) بنیاد علوم کاربردی رازی مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز عنصری پوشش نیز با طیف سنجی توزیع انرژی (EDS) متصل به میکروسکوپ الکترونی اندازه گیری شد. جهت بررسی فازهای موجود در پوشش از آنالیز پراش پرتو ایکس پژوهشکده مواد و انرژی ساخت شرکت فیلیپس مدل PW۳۷۱۰ استفاده شد. برای ارزیابی میزان جذب یا دفع مایعات توسط این پوشش‌ها، آزمون ترشوندگی مطابق با روش استاندارد ASTM D7334-08 با استفاده از آب مقطر انجام شد. در این آزمون، ابتدا نمونه‌ها به ترتیب با استون و آب مقطر شسته و سپس خشک شدند. سپس قطرات بسیار کوچک آب مقطر روی سطح نمونه قرار گرفت و تصویربرداری با زاویه عمود (۹۰ درجه) نسبت به سطح نمونه‌ها انجام گرفت. با بهره‌گیری از نرم‌افزار ImageJ، زاویه تماس هر قطره اندازه‌گیری شد. میانگین زوایای به‌دست‌آمده برای هر سطح، به‌عنوان زاویه ترشوندگی گزارش شد.

انعطاف‌پذیری مکانیکی نشان داد. این آلیاژ با کمترین چسبندگی باکتریایی، رشد سلولی بالا و مرگ سلولی پایین، گزینه‌ای نویدبخش برای ایمپلنت‌های دندان‌دانی است. محتوای مس بالاتر مانند Ti-7Cu ممکن است سمیت سلولی را افزایش دهد [۱۹]. آندایز تیتانیوم و سپس رسوب یا ادغام مس روی یا درون لایه آندایز شده می‌تواند خواص پوشش را در زمینه‌هایی مانند مقاومت در برابر خوردگی، خواص ضد باکتری و چسبندگی سلولی برای کاربردهای زیست پزشکی افزایش دهد [۲۰]. در تحقیقات ذکر شده پوشش اکسید تیتانیوم تشکیل شده روی آلیاژهای Ti-Cu دارای ساختار نانولوله نبوده است [۱۶-۱۹]. ایجاد ساختارهای مرکب متشکل از نانولوله‌های اکسید تیتانیوم و مهاجرت عناصری مانند مس از زیرلایه به آن می‌تواند خواص ویژه و هدفمندی را در سطح آلیاژ ایجاد کند. از این رو، نوآوری این تحقیق در ایجاد پوشش نانولوله‌های اکسید تیتانیوم بر روی زیرلایه‌ی آلیاژ Ti-3Cu به‌منظور بررسی امکان مهاجرت یون‌های مس از زیرلایه به پوشش است. در این پژوهش، تأثیر میزان ولتاژ آندیزاسیون بر میزان حضور مس در پوشش و خواص آنتی‌باکتریال آن مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین، تأثیر افزایش ولتاژ بر ریزساختار پوشش نانولوله‌های اکسید تیتانیوم و ارتباط آن با ویژگی ترشوندگی سطح از دیگر اهداف این پژوهش محسوب می‌شود.

۲- مواد و روش آزمایش‌ها

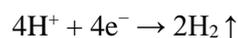
زیرلایه از جنس آلیاژ Ti-3Cu (ترکیب شیمیایی ۹۷ درصد وزنی تیتانیوم و ۳ درصد وزنی مس) با ابعاد ۱۰×۲۰×۲ میلی‌متر آماده‌سازی شد. نمونه‌ها پیش از فرآیند آندایز جهت ایجاد سطح صاف و صیقلی، سمباده‌زنی و پولیش شدند. سپس نمونه‌ها با محلول استون و آب مقطر شستشو گردید. نمونه‌های آماده‌شده در محلول الکتروولیت (مطابق ترکیب شیمیایی در جدول ۱) در دو ولتاژ ۲۰ و ۴۰ ولت به مدت ۲ ساعت آندایز شدند. در این فرآیند، نمونه

اکسیدی واکنش داده و اکسید تیتانیوم تشکیل می دهند. سپس در مرحله دوم با نام انحلال به کمک میدان الکتریکی، کاتیون تیتانیوم به سمت فصل مشترک اکسید-الکترولیت مهاجرت کرده تا در الکترولیت تخلیه شوند. علاوه بر این، میدان الکتریکی مورد استفاده پیوند بین اکسیژن و تیتانیوم را قطبی می کند و قدرت پیوند را ضعیف می کند. بنابراین، کاتیون های تیتانیوم بیشتر آزاد می شوند و در الکترولیت حل می شوند. به همین ترتیب، آنیون های اکسید تولید شده در این مرحله به سمت فصل مشترک فلز-اکسید جابجا می شوند تا از طریق تبادل یونی با فلز تشکیل اکسید تیتانیوم دهند. در مرحله سوم با نام انحلال شیمیایی، هم کاتیون تیتانیوم و هم اکسید تیتانیوم با تبادل یونی یکنواخت توسط یون های فلورید (F^-) در الکترولیت حل می شوند و تشکیل نانولوله های اکسید تیتانیوم می دهد. واکنش های شیمیایی اصلی در تشکیل نانولوله های اکسید تیتانیوم با الکترولیت فلورید آمونیوم (NH_4F) به شرح زیر است [۲۱].

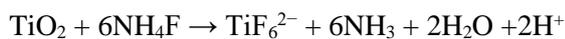
واکنش آندی:



واکنش کاتدی:



واکنش تشکیل نانو لوله:



در فرآیند آندایزینگ، میدان الکتریکی به صورت یکنواخت توزیع می شود و رشد نانولوله ها به شکل هم جهت پیش می رود. این امر منجر به تشکیل منافذ دایره ای می شود، زیرا شکل دایره ای پایدارترین و کم انرژی ترین حالت است. الکترولیت های رایج مانند اتیلن گلیکول با فلورید آمونیوم، باعث تشکیل نانولوله های دایره ای می شوند. نانولوله های شش ضلعی تنها تحت شرایط ویژه مانند آندایزینگ با کمک اولتراسونیک و افزودنی هایی خاص تشکیل می شوند [۲۲، ۲۳]. قسمت بالایی نانولوله ها باز بوده، در حالی که

جهت بررسی خواص آنتی باکتریال سطح، استاندارد ISO 22196 به کار گرفته شد. برای این منظور نمونه ها ابتدا توسط محلول ۰.۷٪ اتانول استریل شدند. باکتری E.Coli با غلظت $2/5 \times 10^5$ Cell/m.l آماده سازی و به میزان ۰/۴ میلی لیتر روی سطح قرار گرفت و سپس سطح نمونه توسط لامل پوشانده شد و به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد قرار گرفت. نمونه ها پس از خروج از انکوباتور توسط محلول بافر فسفات سالین شستشو داده شد تا تمام باکتری ها از روی سطح به درون ظرف ریخته شد. باکتری های شسته شده در محیط کشت مناسب در انکوباتور در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت کشت داده شدند. پس از زمان مذکور، محیط های کشت داده شده مورد بررسی های چشمی قرار گرفته و تعداد کلونی های باکتری رشد یافته شمارش و مقایسه گردید.

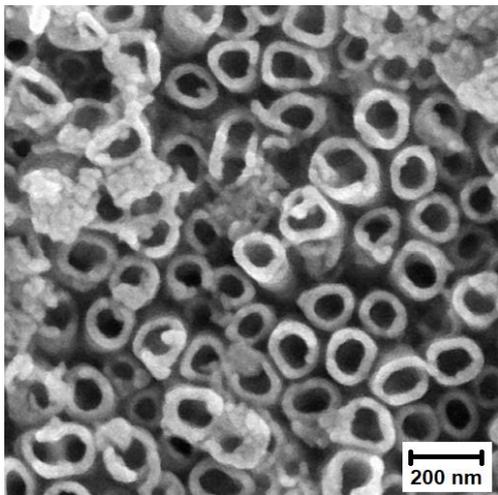
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریز ساختار نانولوله های اکسید تیتانیوم

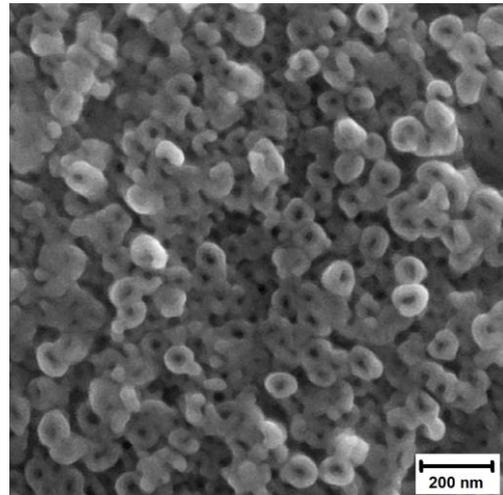
در شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی الکترونی ریز ساختار پوشش آندایز شده روی زیرلایه Ti-3Cu در دو ولتاژ ۲۰ و ۴۰ ولت به مدت ۲ ساعت نشان داده شده است. نتایج مربوط به قطر داخلی نانولوله ها و ضخامت دیواره نانو لوله های به صورت میانگین در جدول ۲ گزارش گردید. تصاویر میکروسکوپی الکترونی نشان داد دی اکسید تیتانیوم به شکل نانو لوله های منظم، به هم فشرده و بصورت عمودی روی زیرلایه تشکیل شده اند. مکانیزم تشکیل نانولوله های اکسید تیتانیوم از طریق آندایز به سه مرحله اصلی تقسیم می شود. ابتدا در مرحله اول با نام اکسیداسیون به کمک میدان الکتریکی، لایه اکسید اولیه روی تیتانیوم با تبادل یونی آنیون های اکسید (O^{2-}) و هیدروکسید (OH^-) با سطح فلز تشکیل می شود، پس از تشکیل لایه اکسید اولیه، آنیون ها از لایه اکسید اولیه به سمت فصل مشترک فلز-اکسید نفوذ کرده و با کاتیون تیتانیوم (Ti^{4+}) در پایین لایه

همچنین، در برخی موارد مشاهده شد که از بدنه‌ی یک نانولوله، نانولوله‌ی دیگری منشعب شده و رشد کرده است. میانگین ضخامت دیوار نانولوله‌ها در ولتاژهای ۲۰ و ۴۰ ولت در مدت ۲ ساعت آندایز به ترتیب برابر با ۲۴، ۲۵ نانومتر و میانگین قطر داخلی نانولوله‌ها در ولتاژهای ۲۰ و ۴۰ در مدت ۲ ساعت آندایز به ترتیب برابر با ۳۴، ۹۲ نانومتر اندازه گیری شد.

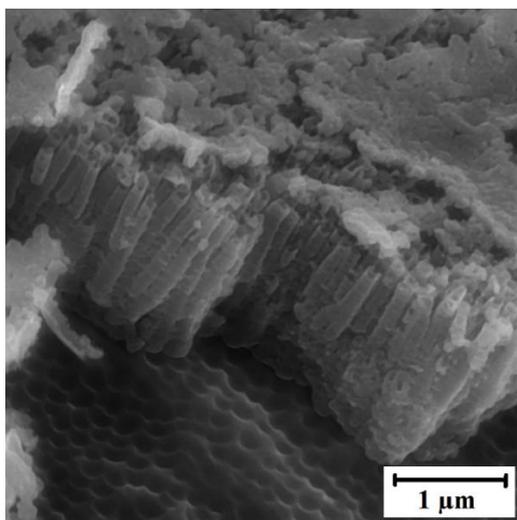
ناحیه‌ی پایینی آنها بسته است و قطر بیشتری نسبت به بخش بالایی دارد. همچنین سطح لوله دارای حلقه‌هایی (موج‌ها) در دیواره بیرونی بودند که ناشی از انحلال دیواره نانو لوله‌ها در حین فرآیند آندایز است. یکی دیگر از پدیده‌هایی که در بررسی میکروساختار نانولوله‌ها مشاهده شد، چسبیدن نانولوله‌ها به یکدیگر بود. به این صورت که چند نانولوله مجاور، در نواحی دیواره به‌طور کامل به هم متصل می‌شوند.



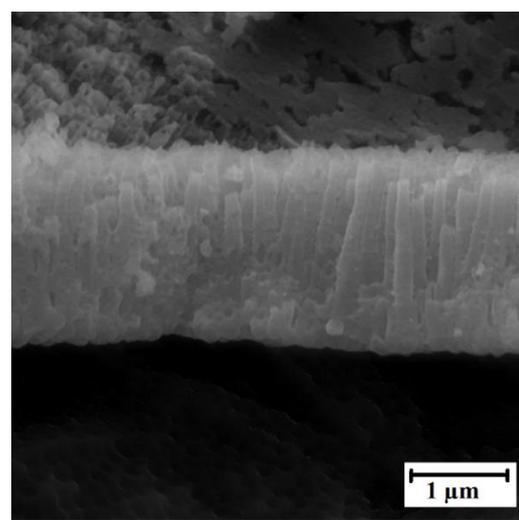
ب



الف



د



ج

شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از الف) سطح نمونه آندایز شده در ۲۰ ولت ب) سطح نمونه آندایز شده در ۴۰ ولت، ج) د) سطح مقطع نمونه آندایز شده در ۴۰ ولت.

جدول ۲. میانگین ابعاد نانولوله آندایز شده در ۲۰ و ۴۰ ولت با توجه به تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی

ولتاژ	قطر داخلی نانولوله‌ها (نانومتر)		ضخامت دیواره نانولوله‌ها (نانومتر)	
	۲۰ ولت	۴۰ ولت	۲۰ ولت	۴۰ ولت
۱	۳۱±۱	۱۰۲±۱	۲۳±۱	۲۹±۱
۲	۳۹±۱	۱۲۶±۱	۲۳±۱	۳۲±۱
۳	۳۲±۱	۷۵±۱	۲۵±۱	۲۲±۱
۴	۳۹±۱	۷۱±۱	۲۴±۱	۱۸±۱
۵	۳۰±۱	۸۵±۱	۲۴±۱	۲۳±۱
میانگین	۳۴±۱	۹۲±۱	۲۴±۱	۲۵±۱

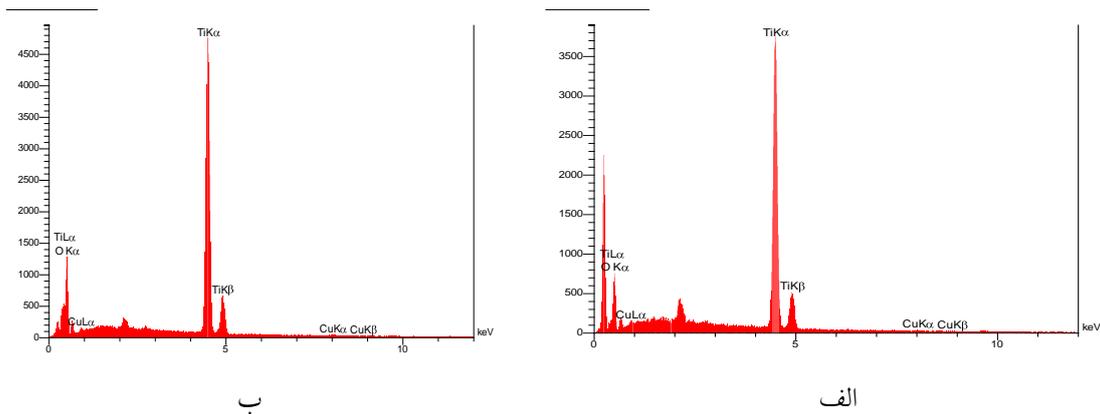
قطر داخلی نانولوله‌ها تقریباً به طور خطی با افزایش ولتاژ، افزایش پیدا می‌کند. این به دلیل این است که میدان الکتریکی قوی‌تر، سرعت حل شدن و گسترش دهانه لوله‌ها را بیشتر می‌کند. زمانی که ولتاژ اعمال شده به نانولوله‌های تیتانیوم افزایش می‌یابد، تبادل یونی بین الکتروولیت و نانولوله‌ها افزایش می‌یابد. این تبادل یونی ممکن است منجر به تغییرات شیمیایی و فیزیکی در سطح نانولوله‌ها و الکتروولیت شود. بنابراین قطر داخلی نانولوله افزایش می‌یابد [۲۴، ۲۵]. ضخامت دیواره نانولوله‌ها هم با افزایش ولتاژ افزایش می‌یابد اما ضخامت دیواره معمولاً کمتر از قطر داخلی به ولتاژ وابسته است و بیشتر به ترکیب الکتروولیت، دما و مدت آندایز بستگی دارد. با افزایش ولتاژ، دیواره‌ها تغییر چندانی نمی‌کنند [۲۶].

آندیزاسیون، اختلاف پتانسیل بین زیرلایه و الکتروولیت موجب فعال شدن واکنش‌های اکسایش-کاهش در سطح مشترک زیرلایه-پوشش می‌شود. در زیرلایه $Ti-3Cu$ ، یون‌های مس در نواحی نزدیک به سطح زیرلایه تشکیل می‌شوند. این یون‌های مس تحت تأثیر میدان الکتریکی قوی ناشی از ولتاژ آندیزاسیون، از زیرلایه به سمت سطح پوشش در حال رشد مهاجرت می‌کنند. مسیر مهاجرت معمولاً از طریق کانال‌های بین‌دانه‌ای، حفرات یا نقص‌های بلوری موجود در لایه‌ی اکسیدی تیتانیوم صورت می‌گیرد. در نهایت، یون‌های مس پس از رسیدن به نواحی نزدیک سطح پوشش، در حضور اکسیژن یا گونه‌های اکسیدی، ترکیبات اکسیدی مس را در پوشش تشکیل می‌دهند [۱۶].

جدول ۳. آنالیز عنصری از پوشش آندایز شده (برحسب درصد وزنی)

ولتاژ	O	Ti	Cu
۲۰ ولت	۳۵,۴	۶۳,۸	۰,۸
۴۰ ولت	۴۰,۸	۵۸,۱	۱,۱

جهت بررسی حضور عنصر مس از زیرلایه به پوشش‌های تشکیل شده، آنالیز عنصری (EDS) از پوشش‌های تشکیل شده انجام شد. نتایج این آنالیز در جدول ۳ و شکل ۲ ارائه شده است. این نتایج نشان می‌دهد عنصر مس از زیرلایه به درون نانولوله‌ها مهاجرت کرده و با افزایش ولتاژ، میزان حضور مس در پوشش افزایش می‌یابد. در طی فرآیند

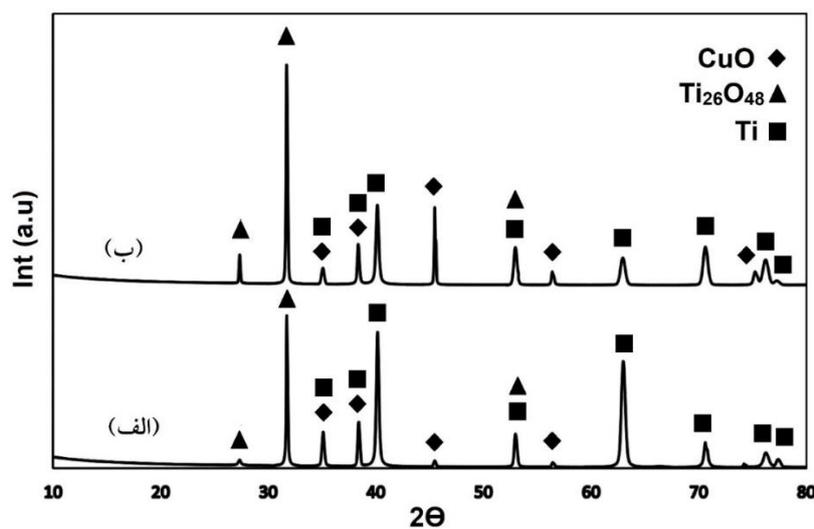


شکل ۲. آنالیز عنصری EDS از پوشش های آندایز شده در الف) ۲۰ ولت، ب) ۴۰ ولت.

۲-۳- بررسی فازی پوشش

های آندایز شده در هر دو ولتاژ محسوب می شود. شدت پیک های مربوط به اکسید تیتانیوم و اکسید مس در پوشش آندایز شده با ولتاژ ۴۰ ولت، نسبت به ولتاژ ۲۰ ولت بیشتر است که نشان دهنده ی افزایش مقدار این فازها در پوشش تشکیل شده در ولتاژ ۴۰ ولت می باشد. بنابراین با افزایش ولتاژ مقدار فازهای تشکیل شده اکسید تیتانیوم و مس در پوشش افزایش می یابد.

در شکل ۳ نتایج الگوی پراش اشعه ایکس XRD مربوط به پوشش های آندایز تشکیل شده در دو ولتاژ ۲۰ و ۴۰ ولت نشان داده شده است. با توجه به مشاهده ی پیک های تیتانیوم در الگوهای پراش پرتو ایکس، می توان نتیجه گرفت که به دلیل نازک بودن پوشش، زیرلایه نیز در الگوی پراش مشارکت داشته است. وجود پیک های فازی اکسید تیتانیوم و اکسید مس نشان دهنده تشکیل این دو اکسید پوشش



شکل ۳. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس از پوشش آندایز شده در الف) ۲۰ ولت، ب) ۴۰ ولت.

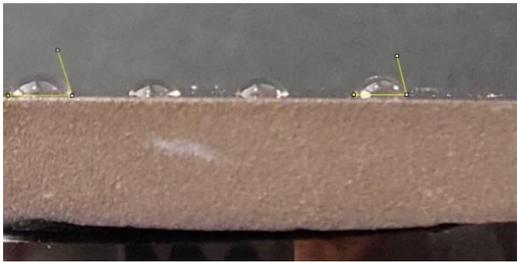
۳-۳- خاصیت آب دوستی سطح

تصاویر آزمون به همراه محاسبه زاویه ترشوندگی برای نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای ۲۰ و ۴۰ ولت، به ترتیب در شکل ۴ و جدول ۴ ارائه شده است. مقایسه سطح نمونه‌های آندایز شده با نمونه بدون پوشش نشان می‌دهد که فرآیند آندایز به طور کلی موجب کاهش چشمگیر زاویه ترشوندگی می‌گردد. همچنین بر اساس نتایج، در نمونه‌های آندایز شده با افزایش ولتاژ از ۲۰ به ۴۰ ولت، کاهش قابل توجهی در زاویه ترشوندگی مشاهده می‌شود. همان‌طور که در بررسی ریزساختاری مشاهده شد، افزایش ولتاژ آندی منجر به افزایش قطر داخلی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم می‌شود. از سوی دیگر، افزایش قطر داخلی این نانولوله‌ها موجب کاهش زاویه تماس (زاویه ترشوندگی) و در نتیجه افزایش آب‌دوستی سطح می‌گردد. این پدیده عمدتاً به افزایش مساحت سطح مؤثر و تقویت نیروهای موئینگی نسبت داده می‌شود که امکان نفوذ بهتر مایع به درون ساختار نانولوله‌ها را فراهم می‌سازد [۲۷،۲۸]. بنابراین ایجاد نانولوله‌های اکسید تیتانیوم با ویژگی آب‌دوستی بالا در آلیاژهای تیتانیوم-مس می‌تواند جذب سلولی و فرآیند استخوان‌سازی اطراف ایمپلنت را تسریع کند و کارایی زیستی این مواد را بهبود دهد [۱۶،۱۷].

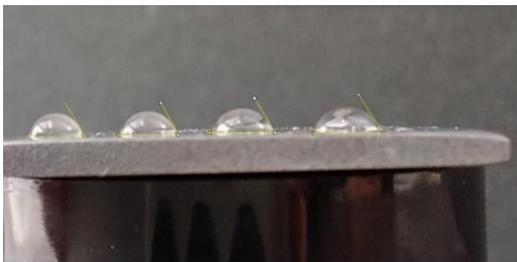
۳-۴- خواص ضد باکتریایی سطح

در شکل ۵ نمونه‌های باکتری جدا شده از سطح پس از ۲۴ ساعت نگهداری و کشت در محیط مناسب نمایش داده شده است. کلونی‌های باکتری با فلش روی محیط کشت مشخص شده‌اند. در این بررسی، براساس استانداردهای موجود، فقط کلونی‌های باکتری قابل مشاهده با چشم غیر مسلح شمارش شده‌اند. در تمامی نمونه‌ها، تعداد کلونی‌های باکتری بسیار کمتر از نمونه شاهد کشت مثبت است. در نمونه آندایز شده در ۲۰ ولت، تعداد کلونی‌های باکتری بیشتری نسبت به نمونه آندایز شده در ۴۰ ولت مشاهده

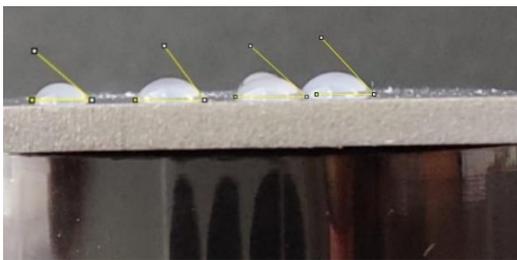
می‌شود که نشان دهنده مقاومت کمتر در برابر رشد باکتری است.



الف



ب



شکل ۴. تصویر آزمون زاویه ترشوندگی سطح نمونه الف) بدون پوشش، ب) آندایز شده در ۲۰ ولت ج) ۴۰ ولت.

جدول ۴. میانگین زاویه ترشوندگی سطح نمونه الف) بدون پوشش، ب) آندایز شده در ۲۰ ولت ج) ۴۰ ولت.

نوع نمونه	زاویه ترشوندگی (درجه)
الف	۷۵±۱
ب	۶۰±۱
ج	۴۶±۱

می‌شود. بنابراین با افزایش ولتاژ آندایز، که منجر به افزایش قطر داخلی نانولوله‌ها می‌گردد، چسبندگی باکتری‌ها و در نتیجه چگالی باکتری‌های سطح افزایش می‌یابد. با این حال، نتایج این پژوهش نشان داد که با افزایش ولتاژ، خاصیت ضدباکتریایی سطح بهبود می‌یابد. علت این رفتار، افزایش میزان حضور مس در پوشش در ولتاژهای بالاتر است، زیرا مس خود دارای خاصیت ضدباکتریایی قوی است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن عناصری مانند مس به پوشش، تأثیر بیشتری بر خاصیت ضدباکتریایی سطح نسبت به تغییرات ریزساختاری دارد.

بنابراین نمونه ای که با ولتاژ بیشتری آندایز شده دارای خواص ضدباکتریایی بهتری هستند. همانطوری که بیان شد با افزایش ولتاژ میزان حضور مس در پوشش آندایز اکسید تیتانیوم بیشتر می‌شود بنابراین مس می‌تواند به عنوان یک ماده ضدباکتریایی عمل کرده و باعث افزایش خواص ضدباکتریایی پوشش شود.

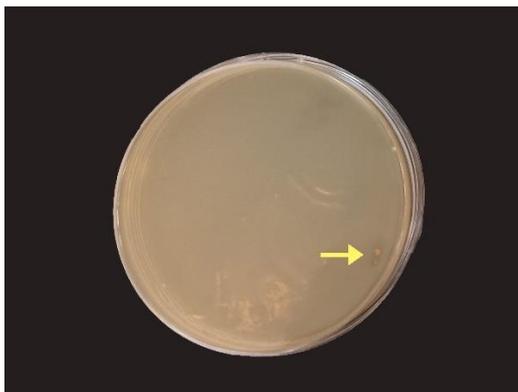
همان طوری که بیان شد با افزایش قطر داخلی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم، زاویه‌ی ترشوندگی کاهش یافته و در نتیجه، خاصیت آب‌دوستی سطح افزایش می‌یابد. در چنین شرایطی، چسبندگی باکتری‌ها به سطح نانولوله‌ها بیشتر



ب



الف



د



ج

شکل ۵. نتایج تست آنتی باکتریال الف) C+ محیط کشت مناسب، ب) C- محیط کشت نامناسب، ج) نمونه آندایز شده در ۲۰ ولت، د) در ۴۰ ولت.

Des. 196 (2020) 109086.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109086>.

۴- نتیجه گیری

[3] P. Osak, S. Skwarek, D. Łukowiec, G. Przeliorz, B. Łosiewicz, Preparation and characterization of oxide nanotubes on titanium surface for use in controlled drug release systems, *Materials* 17 (2024) 3753. <https://doi.org/10.3390/ma17153753>.

فرایند آندایز روی قطعه ی آلیاژی Ti-3Cu برای تشکیل نانولوله های اکسید تیتانیوم در دو ولتاژ ۲۰ و ۴۰ ولت به مدت ۲ ساعت انجام شد.

[4] A.K. Baranwal, G. Keerthiga, L. Mohan, S.D. Dutta, P. Gupta, K.-T. Lim, T.S. Santra, Controlled and localized drug delivery using Titania nanotubes, *Mater. Today Commun.* 32 (2022) 103843. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103843>.

پوشش اکسید تیتانیوم به شکل نانو لوله های منظم، به هم فشرده و بصورت عمودی روی زیرلایه تشکیل شد.

[5] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 74 (2013) 377–406. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>.

با افزایش ولتاژ آندایز، قطر داخلی نانولوله ها و ضخامت دیواره نانو لوله ها افزایش داشت. افزایش قطر داخلی و ضخامت دیواره نانولوله ها به ترتیب با افزایش ولتاژ زیاد و بسیار اندک بود.

[6] K. Indira, U.K. Mudali, T. Nishimura, N. Rajendran, A review on TiO₂ nanotubes: Influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications, *J. Bio- Tribo-Corros.* 1 (2015). <https://doi.org/10.1007/s40735-015-0024-x>.

مهاجرت عنصر مس از زیرلایه به نانولوله های اکسید تیتانیوم در حین فرایند آندایزینگ اتفاق افتاد. افزایش ولتاژ منجر به افزایش مقدار مس در داخل نانولوله ها شد.

[7] I.P. Torres-Avila, R.M. Souza, A. Chino-Ulloa, P.A. Ruiz-Trabolsi, R. Tadeo-Rosas, R. Carrera-Espinoza, E. Hernández-Sánchez, Effect of anodization time on the adhesion strength of titanium nanotubes obtained on the surface of the Ti-6Al-4V alloy by anodic oxidation, *Crystals* 13 (2023) 1059. <https://doi.org/10.3390/cryst13071059>.

با افزایش ولتاژ و افزایش قطر داخلی نانولوله ها زاویه ترشوندگی کاهش می یابد در نتیجه آب دوستی سطح افزایش می یابد.

[8] T. Dikova, D.P. Hashim, N. Mintcheva, Morphology and structure of TiO₂ nanotube/carbon nanostructure coatings on titanium surfaces for potential biomedical application, *Materials* 17 (2024) 1290. <https://doi.org/10.3390/ma17061290>.

با افزایش ولتاژ میزان مس در پوشش آندایز اکسید تیتانیوم بیشتر می شود و خواص ضدباکتریایی پوشش افزایش می یابد.

[9] L. Fanton, A. Cremasco, M.G. Mello, R. Caram, Anodization growth of TiO₂ nanotubes on Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy: effects of anodization time, strain hardening, and crystallographic texture, *J. Mater. Sci.* 54 (2019)

مراجع

[1] S. Minagar, C.C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, C. Wen, A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2875–2888. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.005>.

[2] C. Pan, T. Liu, Y. Yang, T. Liu, Z. Gong, Y. Wei, L. Quan, Z. Yang, S. Liu, Incorporation of Sr²⁺ and Ag nanoparticles into TiO₂ nanotubes to synergistically enhance osteogenic and antibacterial activities for bone repair, *Mater.*

- coating on Ti-Cu alloy and its influence on the cell compatibility and antibacterial properties, *Surf. Coat. Technol.* 421 (2021) 127438. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127438>.
- [18] Y. Xie, M. Lu, X. Mao, H. Yu, E. Zhang, Enhancing the antibacterial properties and biocompatibility of Ti-Cu alloy by roughening and anodic oxidation, *Metals* 12 (2022) 1726. <https://doi.org/10.3390/met12101726>.
- [19] W. Zhang, S. Zhang, H. Liu, L. Ren, Q. Wang, Y. Zhang, Effects of surface roughening on antibacterial and osteogenic properties of Ti-Cu alloys with different Cu contents, *J. Mater. Sci. Technol.* 88 (2021) 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.067>.
- [20] S. Durdu, S. Tosun, E. Yalcin, K. Cavusoglu, A. Altinkok, H. Sagecan, İ. Yurtsever, M. Usta, Characterization and investigation of properties of copper nanoparticle coated TiO₂ nanotube surfaces on Ti6Al4V alloy, *Mater. Chem. Phys.* 292 (2022) 126741. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126741>.
- [21] T.M. David, P.R. Dev, P. Wilson, P. Sagayaraj, T. Mathews, A critical review on the variations in anodization parameters toward microstructural formation of TiO₂ nanotubes, *Electrochem. Sci. Adv.* 2 (2022). <https://doi.org/10.1002/elsa.202100083>.
- [22] A. Jędrzejewska, K. Arkusz, Mechanism and growth kinetics of hexagonal TiO₂ nanotubes with an influence of anodizing parameters on morphology and physical properties, *Sci. Rep.* 14 (2024) 24721. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-76336-7>.
- [23] K. Arkusz, A. Jędrzejewska, P. Siwak, M. Jurczyk, Electrochemical and mechanical properties of hexagonal titanium dioxide nanotubes formed by sonoelectrochemical anodization, *Materials* 17 (2024) 2138. <https://doi.org/10.3390/ma17092138>.
- [24] T. Hoseinzadeh, Z. Ghorannevis, M. Ghorannevis, A.H. Sari, M.K. Salem, Effects of various applied voltages on physical properties of TiO₂ nanotubes by anodization method, *J Theor* 13724–13739. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03870-5>.
- [10] E.-S. Kim, Y.-H. Jeong, H.-C. Choe, W.A. Brantley, Formation of titanium dioxide nanotubes on Ti–30Nb–xTa alloys by anodizing, *Thin Solid Films* 549 (2013) 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.058>.
- [11] H. Tsuchiya, T. Akaki, J. Nakata, D. Terada, N. Tsuji, Y. Koizumi, Y. Minamino, P. Schmuki, S. Fujimoto, Anodic oxide nanotube layers on Ti–Ta alloys: Substrate composition, microstructure and self-organization on two-size scales, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1528–1533. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.11.011>.
- [12] D. Tang, Y. Wang, Y. Zhao, Y. Yang, L. Zhang, X. Mao, Effect of the composition of Ti alloy on the photocatalytic activities of Ti-based oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 319 (2014) 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.149>.
- [13] M.G. Mello, M.O. Taipina, G. Rabelo, A. Cremasco, R. Caram, Production and characterization of TiO₂ nanotubes on Ti-Nb-Mo-Sn system for biomedical applications, *Surf. Coat. Technol.* 326 (2017) 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.027>.
- [14] P. Mahmoudi, M.R. Akbarpour, H.B. Lakeh, F. Jing, M.R. Hadidi, B. Akhavan, Antibacterial Ti-Cu implants: A critical review on mechanisms of action, *Mater. Today Bio* 17 (2022) 100447. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2022.100447>.
- [15] Z. Liu, Y. Liu, S. Liu, D. Wang, J. Jin, L. Sun, Q. Wang, Z. Yi, The effects of TiO₂ nanotubes on the biocompatibility of 3D printed Cu-bearing TC4 alloy, *Mater. Des.* 207 (2021) 109831. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109831>.
- [16] S. Cao, Z.-M. Zhang, J.-Q. Zhang, R.-X. Wang, X.-Y. Wang, L. Yang, D.-F. Chen, G.-W. Qin, E.-L. Zhang, Improvement in antibacterial ability and cell cytotoxicity of Ti–Cu alloy by anodic oxidation, *Rare Metals* 41 (2022) 594–609. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01806-0>.
- [17] S. Liu, Z. Zhang, J. Zhang, G. Qin, E. Zhang, Construction of a TiO₂/Cu₂O multifunctional

Appl Phys 11 (2017) 243–248.
<https://doi.org/10.1007/s40094-017-0257-9>.

[25] E. Isik, L.B. Tasyurek, I. Isik, N. Kilinc, Synthesis and analysis of TiO₂ nanotubes by electrochemical anodization and machine learning method for hydrogen sensors, *Microelectron. Eng.* 262 (2022) 111834.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2022.111834>.

[26] Y.V. Yuferov, I.D. Popov, F.M. Zykov, A.Y. Suntsov, I.V. Baklanova, A.V. Chukin, A.I. Kukhareenko, S.O. Cholakh, I.S. Zhidkov, Study of the influence of anodizing parameters on the photocatalytic activity of preferred oriented TiO₂ nanotubes self-doped by carbon, *Appl. Surf. Sci.* 573 (2022) 151366.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151366>.

[27] G. Liu, K. Du, K. Wang, Surface wettability of TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical anodization, *Appl. Surf. Sci.* 388 (2016) 313–320.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.010>.

[28] M. Kulkarni, Y. Patil-Sen, I. Junkar, C.V. Kulkarni, M. Lorenzetti, A. Iglič, Wettability studies of topologically distinct titanium surfaces, *Colloids Surf. B Biointerfaces* 129 (2015) 47–53.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.03.024>.