

## اصلاح سطح داربست‌های تیتانیومی تولیدشده به روش ذوب الکترونی توسط

## اچ شیمیایی

حسام رضوانی سیجانی<sup>۱\*</sup>، فخرالدین اشرفی‌زاده<sup>۱</sup>، مسعود عطاپور<sup>۱</sup>، عبدالله صبوری<sup>۲</sup><sup>۱</sup>دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱، ایران<sup>۲</sup>مرکز ساخت افزایشی، دانشکده مدیریت و مهندسی تولید، دانشگاه پلی‌تکنیک تورین، تورین، ایتالیا

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۴/۳۰ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۵/۳۰)

## چکیده

اصلاح سطح هدفمند راهکاری اثربخش برای بهبود عملکرد داربست‌های فلزی به‌شمار می‌آید. هدف از مطالعه حاضر ارزیابی نقش اصلاح سطح به روش اچ شیمیایی بر رفتار الکتروشیمیایی و رهایش یون داربست‌های از جنس آلیاژ Ti-6Al-4V ساخته شده به روش ذوب با پرتو الکترونی (EBM) بود. بدین منظور، نمونه‌ها ابتدا برای حذف ذرات تف‌جوشی نشده و/یا با پیوند ضعیف، تحت عملیات ذره‌پاشی با پودر Ti-6Al-4V توسط هوای فشرده قرار گرفتند. در ادامه، داربست‌ها به طور هدفمند تحت عملیات اچ شیمیایی قرار گرفتند تا سطح آنها به یک زبری مشخص برسد. یافته‌ها مؤید آن بود که با اچ شیمیایی به خوبی می‌توان به میزان حداکثری، ذرات پودری چسبیده به سطح را حذف کرد. نتایج نشان داد که بسته به نوع و اندازه شبکه داربست، انتخاب زمان اچ شیمیایی از اهمیت زیادی برخوردار است به گونه‌ای که هر چقدر تراکم داربست بیشتر بوده و/یا میله‌های داربست ضخیم‌تر باشند، زمان اچ طولانی‌تری لازم است. رفتار خوردگی داربست‌ها در محلول شبیه‌ساز محیط بدن (PBS) در دمای ۳۷ °C نشان داد که اچ شیمیایی، رفتار خوردگی داربست‌ها را به دلیل ایجاد یک سطح صاف و هموار و تسهیل در ایجاد یک لایه روئین و پایدار بهبود می‌بخشد. میزان رهایش یون‌های تیتانیوم و وانادیوم نیز پس از انجام عملیات اچ شیمیایی به میزان چشم‌گیری کاهش یافت.

**کلمات کلیدی:** ساخت افزایشی؛ ذوب با پرتو الکترونی؛ داربست‌های Ti-6Al-4V؛ اچ شیمیایی؛ عملکرد الکتروشیمیایی.

## Abstract

Surface modification is an effective strategy for enhancing the performance of metallic scaffolds. The aim of the present study was to evaluate the role of surface modification through chemical etching on the electrochemical behavior and ion release of Ti-6Al-4V scaffolds fabricated via electron beam melting (EBM). Initially, all as-built samples underwent blasting with ELI Ti-6Al-4V powder. Subsequently, the scaffolds were chemically etched for the maximum removal of weakly bonded, unmelted, or partially melted powder particles attached to the scaffold surface and to achieve a specific surface roughness. The findings indicated that chemical etching effectively removed surface-attached powder particles to a maximum extent. The results showed that, depending on the type and size of the scaffold's cell, the duration of chemical etching is of great importance. The denser the scaffold and/or the thicker the scaffold struts, the longer the required etching time. The corrosion behavior of the scaffolds in phosphate-buffered saline (PBS) at 37°C demonstrated that chemical etching improves corrosion resistance by creating a smooth surface and facilitating the formation of a passive and stable oxide layer. The release of Ti and V ions also significantly decreased after the chemical etching process.

**Keywords:** Additive manufacturing; Electron beam melting; Ti-6Al-4V scaffolds; Chemical etching; Electrochemical performance

**Corresponding author E-mail:** h.rezvanisichani@ma.iut.ac.ir

## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، روش‌های ساخت افزایشی (AM)<sup>۱</sup> به ویژه روش‌های مبتنی بر ذوب هدفمند و لایه به لایه بستر پودر با کمک یک منبع پر انرژی مانند روش‌های ذوب گزینشی لیزری (SLM)<sup>۲</sup> و ذوب با پرتو الکترونی (EBM)<sup>۳</sup> به دلیل امکان ساخت ساختارهای هندسی پیچیده و سرعت بالا به شدت برای ساخت داربست‌های فلزی کاربرد پیدا کرده‌اند. انتخاب یک ماده مناسب برای ساخت داربست‌های بدن اولین گام در مسیر ساخت آن است. تاکنون، گستره وسیعی از مواد فلزی و غیرفلزی (سرامیکی و پلیمری) برای ساخت داربست‌های بدن مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در گروه فلزات، تیتانیوم و آلیاژهای آن به دلیل استحکام کافی، وزن پایین، مقاومت به خوردگی مطلوب و زیست‌سازگاری قابل قبول جایگاه بالایی را در ساخت داربست‌های بدن به خود اختصاص داده‌اند. با این حال، استحکام ناکافی تیتانیوم خالص سبب شد که آلیاژهای آن به ویژه آلیاژ Ti-6Al-4V برای ساخت داربست‌های فلزی بیش از پیش مورد توجه قرار گیرند [۱، ۲].

علاوه بر ساخت یک داربست با هندسه هدفمند، انجام عملیات پس‌پردازش و پیش از کاشت در بدن نیز می‌تواند سبب ارتقاء عملکرد داربست شود. واضح است که سطح یک داربست بیشترین نقش را در سازگار نمودن آن با محیط مجاور در بدن ایفا می‌کند [۳]. از این رو، اصلاح سطح داربست‌ها یکی از راهکارهایی است که همواره در مسیر دستیابی به بهترین عملکرد از دیدگاه مکانیکی و زیستی مورد توجه بوده است. تاکنون، روش‌های مختلفی از جمله روش‌های مکانیکی، پاشش پلاسمایی<sup>۴</sup>، رسوب‌دهی فیزیکی بخار (PVD)<sup>۵</sup> و رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD)<sup>۶</sup> برای اصلاح سطح کاشتنی‌های متراکم با هدف تغییر مشخصه‌های سطحی از جمله زبری، مورفولوژی، سختی، سفتی و تخلخل‌های

سطحی مورد استفاده قرار گرفته است [۳-۵]؛ لیکن این گروه از روش‌ها به دلیل ناتوانی در اصلاح سطح ساختارهای متخلخل پیچیده برای داربست‌ها چندان قابل اتکا نیست. بر همین اساس، استفاده از روش‌های مبتنی بر واکنش‌های شیمیایی در محیط‌های آبی نظیر اچ شیمیایی و پولیش الکتروشیمیایی به عنوان روش‌های امیدبخش با قابلیت مهندسی سطح تمامی سطوح داخلی و خارجی داربست توجه محققین را به خود جلب کرده‌اند [۳، ۶-۸]. در این راستا، اصلاح سطح به ویژه برای داربست‌های ساخته شده با روش‌های مبتنی ذوب بستر پودر (PBF)<sup>۷</sup> از اهمیت زیادی برخوردار است. در واقع، به عنوان یک محدودیت چالش‌برانگیز، پس از ساخت داربست‌ها با روش‌های AM مبتنی بر ذوب بستر پودر نظیر EBM، ذرات پودری تف‌جوشی نشده/نیمه ذوب شده/ذوب جزئی شده فراوانی به سطح نواحی داخلی و بیرونی داربست چسبیده‌اند که منجر به تفاوت در ابعاد هندسی داربست با مدل اولیه شده و همچنین زبری سطحی داربست را به میزان زیادی افزایش می‌دهند [۹-۱۲]. از این رو، حضور آنها روی سطح داربست می‌تواند چالش‌های مختلفی را از دیدگاه مکانیکی و زیستی برای داربست به دنبال داشته باشد. مطالعات مؤید آن بود که حضور این ذرات چسبیده به سطح، می‌تواند به عنوان مکان‌های تمرکز تنش عمل کرده و خواص مکانیکی داربست را تضعیف کنند [۱۳-۱۶]. با این حال، ارزیابی‌ها نشان از نتایج متناقض از نقش این ذرات چسبیده به سطح بر رفتار زیستی از دیدگاه چسبندگی و تکثیر سلولی، رهایش یون‌های مضر و رشد فیلم باکتریایی مضر داشت. برخی از مطالعات گزارش کردند که حضور آنها روی سطح داربست منجر به بهبود چسبندگی سلولی شده، در حالی که، برخی دیگر، تأیید کردند که حضور آنها روی سطح داربست، میزان رهایش یون‌های مضر در محیط اطراف بافت را افزایش داده و رشد

<sup>5</sup> Physical vapor deposition

<sup>6</sup> Chemical vapor deposition

<sup>7</sup> Powder bed fusion

<sup>1</sup> Additive manufacturing

<sup>2</sup> Selective laser melting

<sup>3</sup> Electron beam melting

<sup>4</sup> Plasma spraying

۴V با دو معماری مختلف از دیدگاه نوع و اندازه شبکه بود. بدین منظور، داربست‌هایی با دو نوع شبکه رومبیک دودکاهدرون (RD)<sup>۱</sup> و الماسی (DO)<sup>۲</sup> با اندازه شبکه متفاوت طراحی و به روش EBM ساخته شدند. در ادامه، نقش عملیات اچ شیمیایی هدفمند بر رفتار الکتروشیمیایی و رهایش یون داربست‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این پژوهش می‌تواند نقش معماری و اصلاح سطح در تعیین عملکرد داربست‌ها را به عنوان یک چشم‌انداز مؤثر، روشن سازد.

## ۲- مواد و روش‌ها

پودر Ti-6Al-4V با گرید آرکام<sup>۳</sup> ELI به عنوان ماده اولیه برای تولید داربست‌ها با فرایند EBM استفاده شده است. ترکیب شیمیایی پودر آرکام<sup>۴</sup> استفاده شده در جدول ۱ ارائه شده که نشان‌دهنده مقادیر کاهش‌یافته عناصر اکسیژن، نیتروژن، کربن و آهن در مقایسه با ترکیب استاندارد است. پودر Ti-6Al-4V مصرفی دارای ذرات کروی با قطری در محدوده ۴۰-۱۰۶ μm و با اندازه قطر میانگین تقریباً ۷۵ μm بود.

فیلم باکتریایی مضر روی سطح داربست را تسهیل و تسریع می‌کند که می‌تواند خطرات جبران‌ناپذیری را برای بیمار در پی داشته باشند [۱۷، ۱۸].

تحقیقات گسترده‌ای برای تقلید خواص مکانیکی استخوان از طریق طراحی داربست‌ها صورت گرفته است؛ لیکن، به عنوان یک چالش اصلی در زیست‌پزشکی، بررسی عملکرد الکتروشیمیایی داربست‌ها نیز بسیار حائز اهمیت است، چرا که بدن انسان به دلیل حضور یون‌های مختلف مانند یک محلول آبی خورنده عمل می‌کند. از سویی دیگر، با توجه به سطح بالای تماس داربست‌ها با الکترولیت‌های بدن، رفتار الکتروشیمیایی آنها اهمیت بیشتری پیدا می‌کند، زیرا می‌تواند منجر به انتشار یون‌های مضر و واکنش‌های بیولوژیکی نامطلوب شود. با این حال، ارزیابی رفتار خوردگی در داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده به روش‌های ساخت افزایشی هنوز به‌طور کامل مورد مطالعه قرار نگرفته است و نیاز به تحقیقات بیشتر در این زمینه احساس می‌شود. در این زمینه، اصلاح سطح داربست‌ها و حضور ذرات چسبیده به سطح می‌تواند نقش مهمی را ایفا کند. بر همین اساس، هدف از پژوهش حاضر، ارزیابی نقش اصلاح سطح به روش اچ شیمیایی بر عملکرد الکتروشیمیایی داربست‌های Ti-6Al-

جدول ۱- ترکیب شیمیایی پودر Ti-6Al-4V ELI استفاده شده در فرایند EBM (بر اساس درصد وزنی)

Ti	H	N	O	Fe	C	V	Al	پودر Ti-6Al-4V
باقی	> ۰/۱۲	۰/۰۵	> ۰/۱۳	> ۰/۲۵	> ۰/۰۸	۳/۴-۵/۵	۵/۶-۵/۵	استاندارد (ELI)
باقی	۰/۰۰۲	۰/۰۱	۰/۰۹	۰/۱۹	۰/۰۲	۳/۸۶	۶/۱۴	آرکام (ELI)

شدند که حروف معرف نوع شبکه و عدد نمایانگر اندازه شبکه است. شایان ذکر است ابعاد میله‌ها و حفرات به گونه‌ای طراحی شده است که میزان تخلخل در تمامی داربست‌ها حدوداً ۸۰٪ باشد. بر اساس مدل‌های طراحی شده، سطح در

در پژوهش حاضر، دو نوع داربست با شبکه‌های متفاوت شامل RD و DO، هرکدام با دو اندازه شبکه ۳ mm و ۵ mm بر اساس طرح‌واره‌های CAD طراحی و ساخته شد. نمونه‌ها با کدهای RD3، RD5، DO3 و DO5 نام‌گذاری

<sup>۳</sup> Extra-low interstitials grade Arcam Ti-6Al-4V

<sup>۴</sup> Arcam

<sup>۱</sup> Rhombic dodecahedron

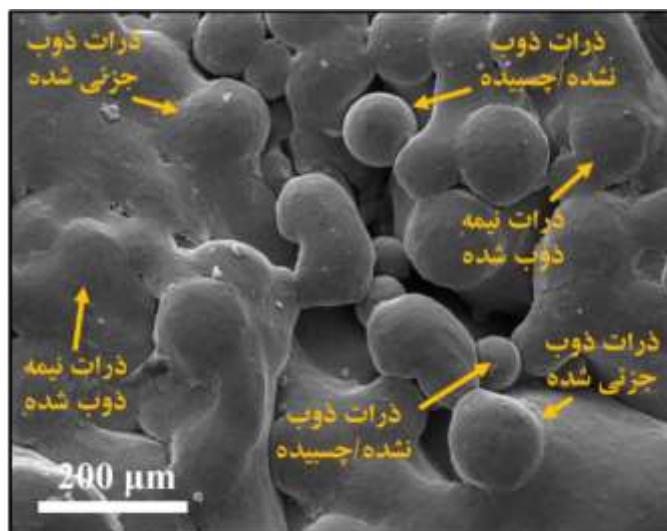
<sup>۲</sup> Diamond

ذرات بر رفتار الکتروشیمیایی و رهایش یون، داربست‌ها با انجام عملیات اچ شیمیایی با استفاده از محلول اچ حاوی ml ۲ اسید HF، ۲۰ ml اسید HNO<sub>3</sub> و ۷۸ ml آب دو بار تقطیر در مدت زمان‌های اچ متفاوت بسته به نوع و اندازه شبکه اصلاح سطح شدند. همچنین، به منظور دسترسی محلول اچ به نواحی مرکزی داربست‌ها، حین فرایند اچ شیمیایی، از یک هم‌زن مغناطیسی آزمایشگاهی برای هم‌زدن محلول استفاده شد. در پایان عملیات اچ شیمیایی، داربست‌ها تحت شستشوی نهایی با آب دو بار تقطیر با استفاده از دستگاه آلتراسونیک رومیزی به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند.

دسترس داربست‌ها به‌عنوان عامل مهمی برای عملکرد داربست‌ها، به ترتیب زیر است:

$$RD3 (5268.31 \text{ mm}^2) > DO3 (3958.88 \text{ mm}^2) > RD5 (3013.85 \text{ mm}^2) > DO5 (2770.59 \text{ mm}^2)$$

پس از ساخت، نمونه‌ها با هدف حذف ذرات تف‌جوشی نشده و ذرات با پیوند ضعیف از طریق پاشش پودر Ti-6Al-4V همراه با هوای فشرده تحت عملیات ذره‌پاشی قرار گرفتند. با این حال، هنوز، حضور ذرات نیمه ذوب شده/ذوب جزئی شده/ذرات ذوب نشده چسبیده به سطح در نواحی داخلی و خارجی ساختار داربست مشهود بود (شکل ۱). بر همین اساس، به منظور ارزیابی اثرات نقش این



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۱</sup> از سطح داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده به روش EBM پس از ذره‌پاشی.

مربعیات برای پروفیل زبری<sup>۲</sup> و پارامتر R<sub>a</sub> (میانگین انحراف از خط میانی پروفیل<sup>۵</sup>)، اندازه‌گیری شدند. مقدار میانگین همراه با انحراف معیار استاندارد این پارامترها به عنوان معیاری برای زبری سطح داربست‌ها گزارش شد. برای تعیین میزان تخلخل داربست‌ها از رابطه (۱) استفاده شد [۱۹].

زبری سطح نمونه‌ها با استفاده از زبری‌سنج لیزری<sup>۲</sup> (شرکت فناوری کهربا) با دقت ۱۰ μm اندازه‌گیری شد. قابل توجه است که برای هر بار زبری‌سنجی، ۸ میله از مناطق مختلف داخلی و خارجی داربست انتخاب شد. پارامتر R<sub>z</sub> (بیشترین قله به دره در سطح<sup>۳</sup>)، پارامتر R<sub>q</sub> (میانگین انحراف جذر

<sup>۱</sup> Scanning electron microscopy

<sup>۲</sup> Laser profilometer

<sup>۳</sup> The maximum peak-to-valley height within the surface

<sup>۴</sup> The root mean square deviation from the profile

<sup>۵</sup> The arithmetic mean deviation from the mean line

سطح نمونه‌ها بر رفتار خوردگی، یک ابعاد مساوی از نمونه-ها با فرض بالک بودن آنها در معرض محلول خورنده قرار گرفته و سطح آنها به عنوان، ناحیه کاری در نظر گرفته شد. طرح‌واره سیستم استفاده شده برای در معرض قرار دادن نمونه‌ها در محلول PBS در کار قبلی [۲۰] نشان داده شده است. پیش از انجام آزمون خوردگی، نمونه‌ها به مدت زمان ۱۲ ساعت در محلول PBS در دمای ۳۷ °C جهت پایداری-سازی پیش از آزمون، غوطه‌ور گردیدند و سپس آزمون پتانسیل مدار باز (OCP) روی آنها انجام شد. مقدار تغییرات پتانسیل با زمان در مدت زمان ۴۰۰۰ s ثبت گردید تا نهایتاً تغییرات پتانسیل به کمتر از ۵۰ mV بر دقیقه برسد. آزمون-های امپدانس الکتروشیمیایی با دامنه فرکانس ۱۰ kHz تا ۱۰۰ mHz با دامنه پتانسیل ۱ mV نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شدند. داده‌های حاصل با کمک نرم‌افزارهای زدویو<sup>۶</sup> و پاورسویت<sup>۸</sup> ترسیم و مدار معادل حاصل گردید. علاوه بر این، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نیز در محدوده ۲۵۰-۱ mV/s انجام شد. با استفاده از طیف‌سنجی جرمی پلانسمای جفت‌شده القایی<sup>۹</sup> (MS-ICP)، میزان رهائش یون‌های Ti و V از داربست‌های Ti-6Al-4V پیش و پس از اصلاح سطح، پس از ۲۱ روز غوطه‌وری در ۲۰ mL محلول PBS در دمای ۳۷ °C اندازه‌گیری شد.

$$P = 1 - \frac{V_p}{V} \quad (1)$$

در این رابطه،  $V_p$  و  $V$  به ترتیب معرف حجم داربست و حجم مکعب بالک با در نظر گرفتن ابعاد یکسان با داربست بوده و بر اساس چگالی تئوری Ti-6Al-4V ( $4.43 \text{ gr/cm}^3$ ) محاسبه شده است. برای ارزیابی دقت ساخت و اثر اچ شیمیایی بر معماری داربست‌ها، از دستگاه تصویربرداری استریوسکوپ<sup>۱</sup> و مقایسه تصاویر با طرح‌واره CAD استفاده شد. علاوه بر این، مورفولوژی سطح داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده با استفاده از SEM (Philips XL30) مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS)<sup>۲</sup> ارزیابی شد.

با هدف ارزیابی رفتار خوردگی داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده، از سیستم سه الکتروود رایج متشکل از الکتروود شمارنده پلاتین، الکتروود مرجع Ag/AgCl اشباع تجاری و داربست‌های Ti-6Al-4V به عنوان الکتروود کاری استفاده شد. در این راستا، آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی<sup>۳</sup> و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۴</sup> (EIS) روی داربست‌ها انجام شدند. تمامی آزمون‌ها با استفاده از سیستم الکتروشیمیایی پتانسیواستات/گالوانواستات AMETEK مدل پاراستات ۲۲۷۳<sup>۵</sup> (EG&G, USA) در محلول PBS با pH برابر با ۷/۴ (مطابق با ترکیب شیمیایی جدول ۲) در دمای ۳۷ °C انجام شدند. شایان ذکر است که به منظور ارزیابی اثر

جدول ۲- ترکیب شیمیایی PBS استفاده شده برای ارزیابی رفتار خوردگی و رهائش یون داربست‌های Ti-6Al-4V

KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	KCl	NaCl	PBS
۰/۲۴	۱/۴۲	۰/۲	۸	مقدار (g.L <sup>-1</sup> )

<sup>6</sup> Open potential circuit

<sup>7</sup> ZView®

<sup>8</sup> Powersuite

<sup>9</sup> Inductively coupled plasma mass spectrometry

<sup>1</sup> Stereoscope

<sup>2</sup> Energy-dispersive spectroscopy

<sup>3</sup> Polarization potentiodynamic

<sup>4</sup> Electrochemical Impedance Spectroscopy

<sup>5</sup> PARASTAT 2273

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- وفاداری هندسی داربست‌ها به طرح‌واره اولیه

به منظور ارزیابی دقت ساخت و نزدیک بودن پارامترهای هندسی داربست‌های ساخته شده پیش/پس از اصلاح سطح با طرح‌های CAD، برخی از پارامترهای هندسی آنها مورد مقایسه قرار گرفت. در جدول ۳ پارامترهای هندسی داربست‌های ساخته شده پیش/پس از اصلاح سطح با اچ شیمیایی نشان داده شده است. بررسی ضخامت میله‌ها در نقاط مختلفی از داربست‌های ساخته شده نشان داد که ضخامت آنها در مقایسه با طرح‌های اولیه بیشتر بود. چنین انحراف از حالت طراحی در مطالعات دیگر نیز مشاهده شده و بیان گردید که حضور ذرات ذوب نشده/ذوب جزئی شده چسبیده به سطح دلیل این اختلاف در ضخامت میله‌ها است [۹، ۱۰]. نتایج نشان داد که بدون در نظر گرفتن نوع شبکه، هر چه اندازه شبکه بزرگتر شده، انحراف ضخامت میله‌ها از حالت طراحی بیشتر شده است. می‌توان بیان کرد که با افزایش ضخامت میله‌ها، بر اساس طرح اولیه، یعنی هر چه شبکه بزرگتر شده است، ضخامت میله‌ها نیز افزایش یافته، مساحت حوضچه مذاب بیشتر شده و در نتیجه ذرات بیشتری از مجاورت حوضچه مذاب تحت تأثیر دمای مذاب به دیواره‌های میله‌ها چسبیده‌اند [۹]؛ از این رو، در پایان ذرات ذوب چسبیده به سطح بیشتری مشاهده می‌شوند. یکی از اثرات دیگر حضور چنین ذراتی در سطح میله‌ها، تغییر در وزن داربست‌های تولیدی در مقایسه با وزن داربست‌های طراحی شده است که نتایج نشان داد، این تغییر وزن برای داربست‌های با شبکه کوچکتر (RD3 و DO3) بیشتر از داربست‌های با شبکه بزرگتر (RD5 و DO5) است. در واقع، با وجود اینکه اشاره شد تعداد ذرات پودری چسبیده به سطح

میله‌ها در داربست‌های با شبکه بزرگتر در واحد سطح بیشتر است، لیکن با توجه به سطح بیشتر داربست‌های با شبکه کوچکتر، در کل ساختار، ذرات بیشتری به سطح داربست‌های با شبکه کوچکتر چسبیده و در نتیجه انحرافات وزنی آنها در مقایسه با طرح‌های اولیه بیشتر است. به طور خلاصه، تغییر نوع شبکه تأثیر چندانی بر میزان انحراف از طرح‌های اولیه داربست‌های Ti-6Al-4V نداشت، با این حال، به نظر می‌رسد که برای شبکه RD در مقایسه با شبکه DO میزان انحراف از طرح‌های CAD بیشتر بود که این موضوع می‌تواند به دلیل پیچیده‌تر بودن ساختار آن باشد. بدون در نظر گرفتن نوع شبکه، مشخص شد که با افزایش اندازه شبکه، میزان انحراف از طرح‌های CAD بسته به پارامتر مورد بررسی متفاوت است، به عنوان مثال، با افزایش اندازه شبکه، انحراف ضخامت میله‌ها از طرح CAD بیشتر می‌گردد، لیکن میزان تخلخل در مقایسه با طرح‌های CAD انحراف کمتری از خود نشان می‌دهد. با این وجود، مقایسه پارامترهای هندسی پیش/پس از اصلاح سطح با اچ شیمیایی مؤید آن بود که این پارامترهای هندسی پس از اچ شیمیایی به پارامترهای مربوطه در طرح‌واره‌های CAD نزدیک‌تر شده‌اند که این می‌تواند به دلیل حذف حداکثری ذرات پودری چسبیده به سطح باشد که به عنوان معیار اصلی برای اختلاف در پارامترهای هندسی پس از ساخت شناخته می‌شوند. داده‌ها مؤید آن است که داربست‌های با شبکه بزرگتر (تراکم کمتر) بیشتر تحت تأثیر اچ شیمیایی قرار گرفته‌اند و اختلاف زیاد آنها با طرح‌واره‌های CAD در مقایسه با داربست‌های با شبکه کوچکتر، پس از اچ شیمیایی به میزان زیادی کاهش یافته است. این می‌تواند به دلیل حرکت راحت‌تر محلول در داخل ساختار آنها و سطح کمتر آنها در مقایسه با داربست‌های با شبکه کوچکتر باشد.

جدول ۳- پارامترهای هندسی داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده و پس از اصلاح سطح با اچ شیمیایی

پارامترهای هندسی داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده						
ذوب	ابعاد (mm <sup>3</sup> ) <sup>۲</sup>	اندازه حفره (mm)	ضخامت میله- ها (mm)	طول میله‌ها (mm)	تخلخل (%)	وزن (g)
RD3	۱۵/۳۲ × ۱۵/۲۳ × ۱۴/۸۷	۲/۹۵ ± ۰/۰۲	۰/۶۴ ± ۰/۰۶	۱/۰۹ ± ۰/۰۲	۷۴/۷۱ ± ۲	۳/۷۸ ± ۰/۱۶
RD5	۱۵/۳۴ × ۱۵/۳۸ × ۱۴/۸۳	۴/۹۴ ± ۰/۰۴	۰/۹۱ ± ۰/۰۸	۲/۱۱ ± ۰/۰۳	۷۸/۸۵ ± ۳	۳/۳۱ ± ۰/۲۴
DO3	۱۵/۲۳ × ۱۵/۳۶ × ۱۴/۸۸	۲/۹۶ ± ۰/۰۳	۰/۷۲ ± ۰/۰۶۵	۲/۰۶ ± ۰/۰۶	۷۵/۶۵ ± ۲	۳/۶۴ ± ۰/۱۲
DO5	۱۵/۳۰ × ۱۵/۲۸ × ۱۴/۸۵	۴/۹۲ ± ۰/۰۶	۱/۱۸ ± ۰/۱۱	۲/۳۰ ± ۰/۰۴	۷۸/۵۹ ± ۳	۳/۲۰ ± ۰/۱۵
پارامترهای هندسی داربست‌های Ti-6Al-4V پس از اصلاح سطح با اچ شیمیایی						
ذوب	ابعاد (mm <sup>3</sup> ) <sup>۲</sup>	اندازه حفره (mm)	ضخامت میله- ها (mm)	طول میله‌ها (mm)	تخلخل (%)	وزن (g)
RD3	۱۵/۳۰ × ۱۵/۲۰ × ۱۴/۸۳	۲/۹۸ ± ۰/۰۴	۰/۵۷ ± ۰/۰۴	۱/۰۸ ± ۰/۰۴	۷۷/۶۵ ± ۳	۳/۴۵ ± ۰/۱۱
RD5	۱۵/۳۰ × ۱۵/۳۲ × ۱۴/۷۹	۵/۰۱ ± ۰/۰۳	۰/۷۵ ± ۰/۰۶	۲/۱۲ ± ۰/۰۴	۸۱/۰۲ ± ۴	۲/۹۴ ± ۰/۱۶
DO3	۱۵/۰۸ × ۱۵/۲۸ × ۱۴/۸۱	۲/۹۹ ± ۰/۰۵	۰/۶۶ ± ۰/۰۶	۲/۰۴ ± ۰/۰۸	۷۸/۸۸ ± ۲	۳/۲۵ ± ۰/۱۴
DO5	۱۵/۲۵ × ۱۵/۲۰ × ۱۴/۸۰	۵/۰۲ ± ۰/۰۲	۰/۹۸ ± ۰/۱۰	۲/۲۸ ± ۰/۰۶	۸۰/۹۸ ± ۲	۳/۱۰ ± ۰/۱۴

<sup>۱</sup> ابعاد به صورت X × Y × Z ارائه شده است و Z جهت ساخت است.

<sup>۲</sup> محاسبه ابعاد از مکان‌های مختلف داربست در هر جهت انجام و میانگین به عنوان مقدار اندازه بعد گزارش شد.

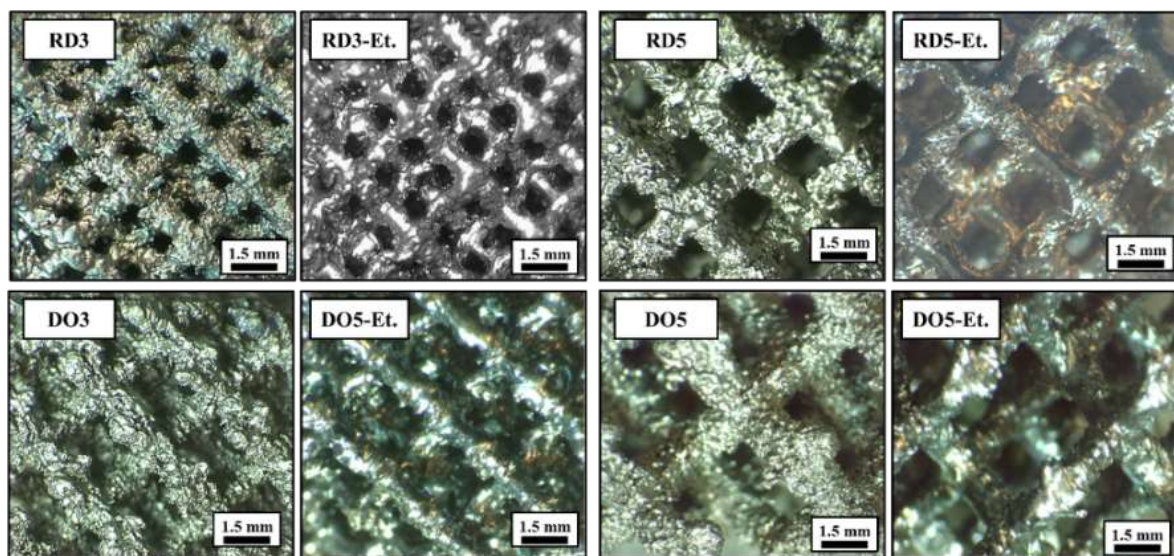
## ۲-۳- مورفولوژی سطح داربست‌ها

تصاویر استریوسکوپ داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده پیش/پس از اصلاح سطح با اچ شیمیایی در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲ می‌توان مشاهده کرد که پس از اچ شیمیایی، بسیاری از ذرات چسبیده به سطح شامل ذرات نیمه ذوب شده/ذوب جزئی شده متصل به سطح و ناهمگونی‌های ناشی از آنها، حذف شده است. به منظور ارزیابی دقیق‌تر، شکل ۳ (الف) تصاویر SEM حاصل از مورفولوژی سطح داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده به روش EBM پیش/پس از اچ شیمیایی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳ (الف)، پس از پایان ساخت، یک سطح زبر برای هر یک از میله‌های منفرد مشاهده شده است که در نمونه‌های ساخته شده به روش EBM رایج است. به طور

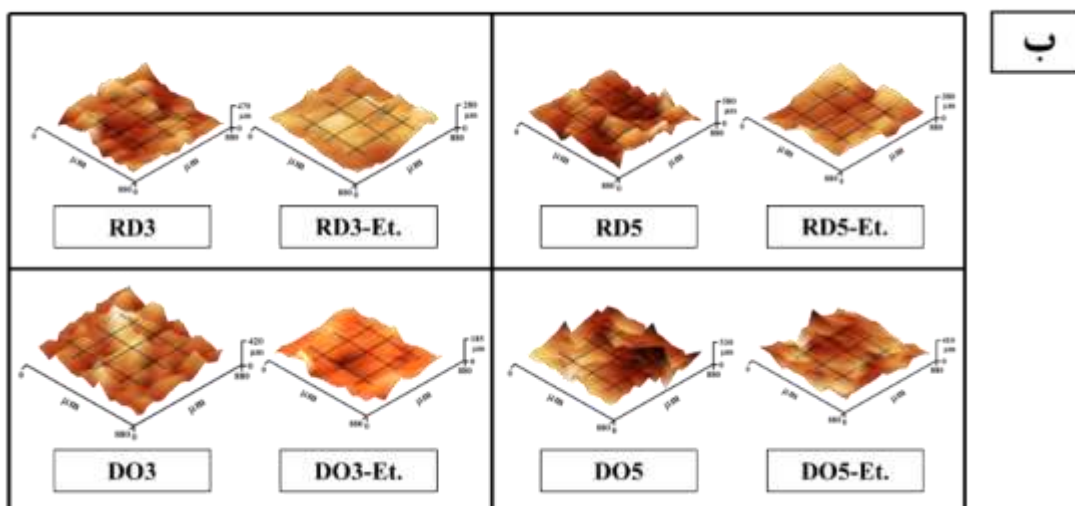
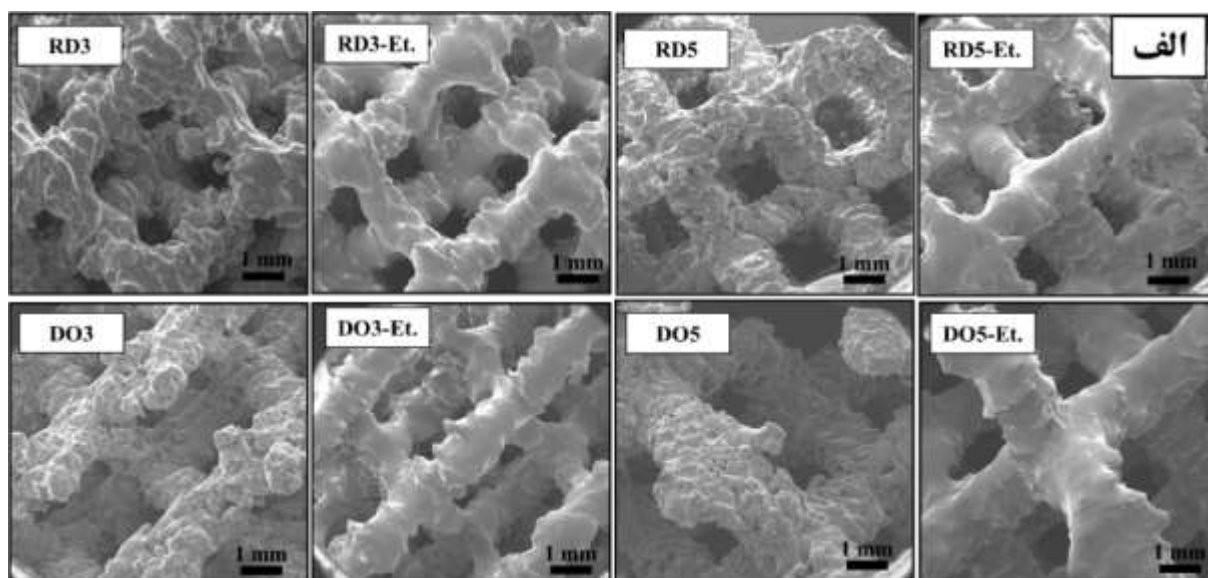
کلی، همانگونه که پیش از این اشاره شده، به دلیل ماهیت فرایند EBM حضور ذرات ذوب نشده/ذوب جزئی شده/ذرات با پیوند ضعیف روی سطح میله‌ها اجتناب‌ناپذیر است [۹، ۱۰، ۲۱]. به منظور حذف حداکثری این ذرات، در پژوهش حاضر، عملیات‌های پس‌پردازش شامل ذره‌پاشی و اچ شیمیایی روی داربست‌ها انجام شد. با توجه به شکل ۲ (الف) مشخص است که با انجام این عملیات پس‌پردازش، امکان حذف حداکثری ذرات چسبیده به سطح و بهبود سطح میله‌ها فراهم گردید. در کل، می‌توان ادعا کرد که پس از عملیات پس‌پردازش، کیفیت کلی سطوح به میزان چشم‌گیری بهبود یافته است. با این حال، باید به این نکته اشاره کرد که فرایند اچ شیمیایی داربست‌ها به دقت بسیار زیادی از نظر میزان زمان غوطه‌وری نمونه در محلول اچ نیاز دارد.

در شکل ۳ (ب) و مشخصه‌های زبری مستخرج در جدول ۴ ارائه شده است. نتایج نشان داد که با انجام عملیات‌های پردازش تکمیلی، زبری میانگین ( $R_a$ ) سطح به طور چشم‌گیری کاهش یافته است به گونه‌ای که برای نمونه‌های DO3 و DO5 به ترتیب زبری از حدود  $76/16 \mu m$  به  $26/14 \mu m$  و از  $100/30 \mu m$  به  $14/23 \mu m$  و برای نمونه‌های RD3 و RD5 به ترتیب زبری از حدود  $85/26 \mu m$  به  $24/16 \mu m$  از  $96/18 \mu m$  به  $17/20 \mu m$  کاهش یافت که نشان‌دهنده اثر مثبت اچ بر بهبود کیفیت سطح داربست‌ها و حذف حداکثری ذرات مزاحم بود. این داده‌ها به خوبی مشخص کرد که انتخاب زمان اچ به شدت به معماری داربست از دیدگاه نوع و اندازه شبکه وابسته است. در کل، شایان ذکر است که زمان اچ داربست‌ها به گونه‌ای تنظیم شد که برای تمامی داربست‌ها میزان زبری میانگین در انتهای عملیات اچ شیمیایی در محدوده  $14-26 \mu m$  باشد.

زیرا، زمان کوتاه غوطه‌وری ممکن است بازدهی عملیات را به ویژه در ساختارهای با اندازه شبکه کوچک که حفره‌های ریزتری دارند کم کرده و در مقابل، زمان‌های زیاد غوطه‌وری می‌تواند منجر به آسیب دیدن میله‌های داربست به ویژه در سطوح خارجی گردد. علاوه بر این، نتایج نشان داد که در داربست‌های با شبکه بزرگتر نسبت به داربست‌های با شبکه کوچکتر، به زمان اچ شیمیایی کمتری برای دستیابی به یک سطح هدفمند نیاز بود که این می‌تواند ناشی از حرکت راحت‌تر محلول در سطوح داخلی و امکان حذف راحت‌تر این ذرات چسبیده به سطح باشد. بر همین اساس، زمان اچ برای داربست‌های RD3، RD5، DO3 و DO5 به ترتیب برابر با ۱۹، ۱۱، ۱۵ و ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در کل، سعی شد که زبری تمامی داربست‌ها را تا حد ممکن به یکدیگر نزدیک کرد تا هم اثر نوع و اندازه شبکه و هم نقش اچ شیمیایی بر عملکرد داربست‌ها به طور دقیق مشخص گردد. زبری سطح میله‌ها پیش/پس از انجام عملیات پس-پردازش اچ شیمیایی اندازه‌گیری شد که پروفیل زبری حاصل



شکل ۲- تصاویر استریوسکوپ داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده به روش EBM پیش/پس از عملیات اچ شیمیایی.



شکل ۳- (الف) تصاویر SEM حاصل از مورفولوژی سطح و (ب) پروفیل زبری داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده به روش EBM پیش/پس از اچ شیمیایی.

جدول ۴- مشخصه‌های زبری حاصل از داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده به روش EBM پس از ساخت و پس از انجام عملیات پردازش تکمیلی اچ شیمیایی

پس از اچ شیمیایی			پس از ساخت			داربست
$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_q$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_q$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	
$50 \pm 7$	$26 \pm 3$	$24 \pm 4$	$356 \pm 21$	$89 \pm 7$	$85 \pm 6$	RD3
$49 \pm 4$	$20 \pm 1$	$17 \pm 3$	$461 \pm 35$	$101 \pm 9$	$96 \pm 9$	RD5
$51 \pm 8$	$25 \pm 6$	$26 \pm 5$	$304 \pm 18$	$81 \pm 8$	$76 \pm 5$	DO3
$39 \pm 6$	$16 \pm 6$	$14 \pm 4$	$525 \pm 31$	$107 \pm 12$	$100 \pm 8$	DO5

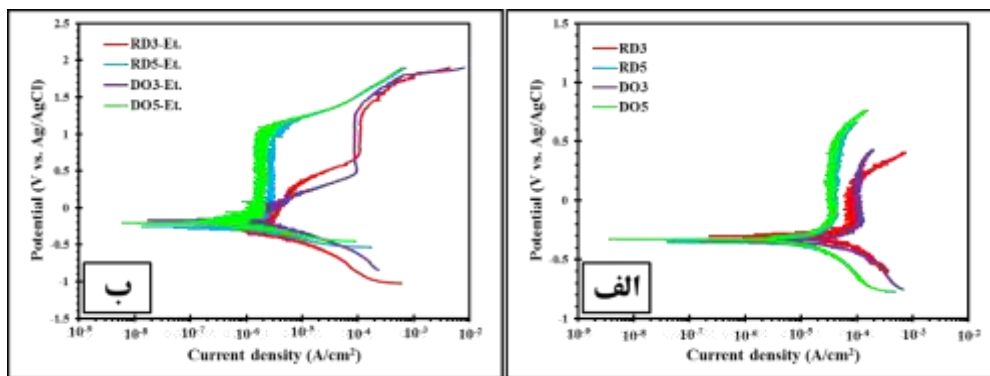
### ۳-۳- رفتار الکتروشیمیایی داربست‌ها

وقوع خوردگی می‌تواند منجر به وارد شدن یون‌های فلزی به محیط مجاور داربست در بدن شده و به طور بالقوه سبب واکنش‌های نامطلوب و حتی التهاب و عفونت بافت گردد [۲۰، ۲۲]. اطمینان از عملکرد بهینه خوردگی داربست‌ها برای حفظ زیست‌سازگاری داربست‌ها و حفظ سلامت بافت‌های مجاور بسیار حائز اهمیت است. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده به روش EBM در محلول PBS در دمای °C ۳۷ پیش/پس از اچ شیمیایی در شکل ۴ نشان داده شده است. مقادیر پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ )، چگالی جریان خوردگی ( $i_{corr}$ )، پتانسیل شکست ( $E_b$ )، چگالی جریان روئین شدن ( $i_p$ )، پتانسیل روئین شدن ( $E_p$ ) و طول ناحیه روئین پایدار ( $\Delta E = E_b - E_p$ ) از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استخراج و در جدول ۵ ارائه شده است. یادآوری می‌شود که در منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک هر چه چگالی جریان خوردگی کم‌تر و هر چقدر پتانسیل خوردگی و پتانسیل شکست بیشتر باشد، مقاومت به خوردگی بیشتر است. در واقع، چگالی جریان خوردگی کم‌تر نشان‌دهنده سینتیک خوردگی آهسته‌تر بوده و پتانسیل خوردگی بیشتر نشان‌دهنده تمایل به خوردگی کم‌تر از دیدگاه ترمودینامیکی است. همچنین، مقدار  $E_p$  نشان‌دهنده پتانسیل شروع روئین شدن بوده و هر چقدر مقدار آن کمتر باشد، یعنی روئین شدن راحت‌تر رخ داده است. مقدار  $E_b$  نیز نشان‌دهنده پتانسیل بحرانی است که فیلم روئین شروع به شکست می‌کند و هر چقدر بالاتر باشد، پایداری فیلم روئین تشکیل شده روی سطح بیشتر است. مقدار  $i_p$  نیز معرف چگالی جریان روئین شدن بوده و جریانی است که فیلم روئین روی سطح داربست تشکیل شده و از سطح محافظت می‌کند. کوچکتر

بودن مقدار  $i_p$  بیانگر نرخ انحلال کمتر فیلم روئین است. با توجه به داده‌های مستخرج، مشخص است که بدون در نظر گرفتن نوع شبکه و انجام عملیات اچ شیمیایی، داربست‌ها رفتار خوردگی نسبتاً یکسانی از خود نشان داده و هر چه اندازه شبکه کوچکتر شد، مقاومت به خوردگی داربست‌ها کاهش یافت. علاوه بر این، از منحنی‌های تافل می‌توان پی برد که شیب ناحیه کاتدی برای تمامی داربست‌ها تقریباً مشابه است که می‌تواند بیانگر وقوع یک واکنش کاتدی یکسان برای آلیاژ در محیط PBS باشد. برای تمامی گروه‌ها، در ناحیه آندی سه ناحیه متمایز مشتمل بر ناحیه فعال، ناحیه روئین و ناحیه روئین گذرا مشاهده می‌شود. تا پیش از روئین شدن، شیب ناحیه آندی (ناحیه فعال) بیشتر از شیب ناحیه کاتدی است که این می‌تواند دلیلی برای وقوع واکنش‌های آندی بیشتر روی سطح داربست‌ها باشد. در کل، ماهیت مواد فلزی به گونه‌ای است که تمایل دارند به سمت شرایط ترمودینامیکی پایدارتر سوق پیدا کنند، چنین رخدادی برای آلیاژ Ti-6Al-4V با تشکیل لایه روئین انجام می‌گیرد. حین فرایند پلاریزاسیون آندی، تیتانیوم در ناحیه پتانسیل فعال، شروع به حل شدن کرده و یون‌های  $Ti^{4+}$  وارد محلول می‌شوند. در این مرحله، جریان خوردگی به طور نمایی با افزایش پتانسیل، افزایش می‌یابد. در ادامه، یون‌های  $Ti^{4+}$  در تماس با آب، فیلم  $TiO_2$  را روی سطح تشکیل می‌دهند که سبب کند شدن نرخ انحلال فلز می‌گردد. با ادامه پلاریزاسیون آندی، انحلال فلز در اثر پوشش کل سطح آلیاژ با لایه روئین به شدت آهسته شده و در ناحیه روئین، جریان مستقل از تغییرات پتانسیل می‌شود که می‌تواند نشان‌دهنده این باشد که سطح داربست به طور کامل با فیلم روئین محافظ پوشیده شده است. با این حال، ماهیت متفاوت فیلم روئین تشکیل شده روی سطح داربست‌های Ti-6Al-4V

به طور چشم‌گیری، عملکرد خوردگی آنها را از دیدگاه چگالی جریان خوردگی، تشکیل سریع‌تر فیلم محافظ و پایداری ناحیه روئین بهبود بخشیده است. مشخص است که نوع شبکه اثر چندانی بر اثرگذاری مثبت اچ شیمیایی بر رفتار خوردگی نداشته است، و در هر دو نوع شبکه، در اندازه شبکه‌های یکسان، مقدار بهبود مقاومت به خوردگی پس از اچ شیمیایی تقریباً یکسان است. این در حالی است که در هر نوع شبکه، بهبود در رفتار خوردگی برای داربست‌های با اندازه شبکه کوچکتر بسیار محسوس‌تر بوده است. دلایل در ادامه شرح داده خواهد شد.

می‌تواند بر ناحیه آندی منحنی‌های تافل اثرگذار باشد. بسته به شرایط محیطی، فیلم اکسیدی تشکیل شده روی سطح Ti-6Al-4V متشکل از دو ساختار (i) لایه متراکم داخلی و (ii) لایه متخلخل بیرونی است [۲۳-۲۵]. برای داربست‌ها پیش‌پس از اچ شیمیایی، در منحنی‌های تافل، منطقه روئین در نمونه‌های با سطح در دسترس کمتر (داربست‌های با اندازه شبکه بزرگتر) در محدوده پتانسیل بیشتری پایدار است که این بیانگر شکست فیلم اکسیدی و حفره دار شدن در این گروه از نمونه‌ها در پتانسیل‌های بیشتر و رفتار روئین‌شدن بهتر است. از سویی دیگر، در هندسه‌های مشابه، نتایج نشان داد که اصلاح سطح داربست‌های Ti-6Al-4V با اچ شیمیایی



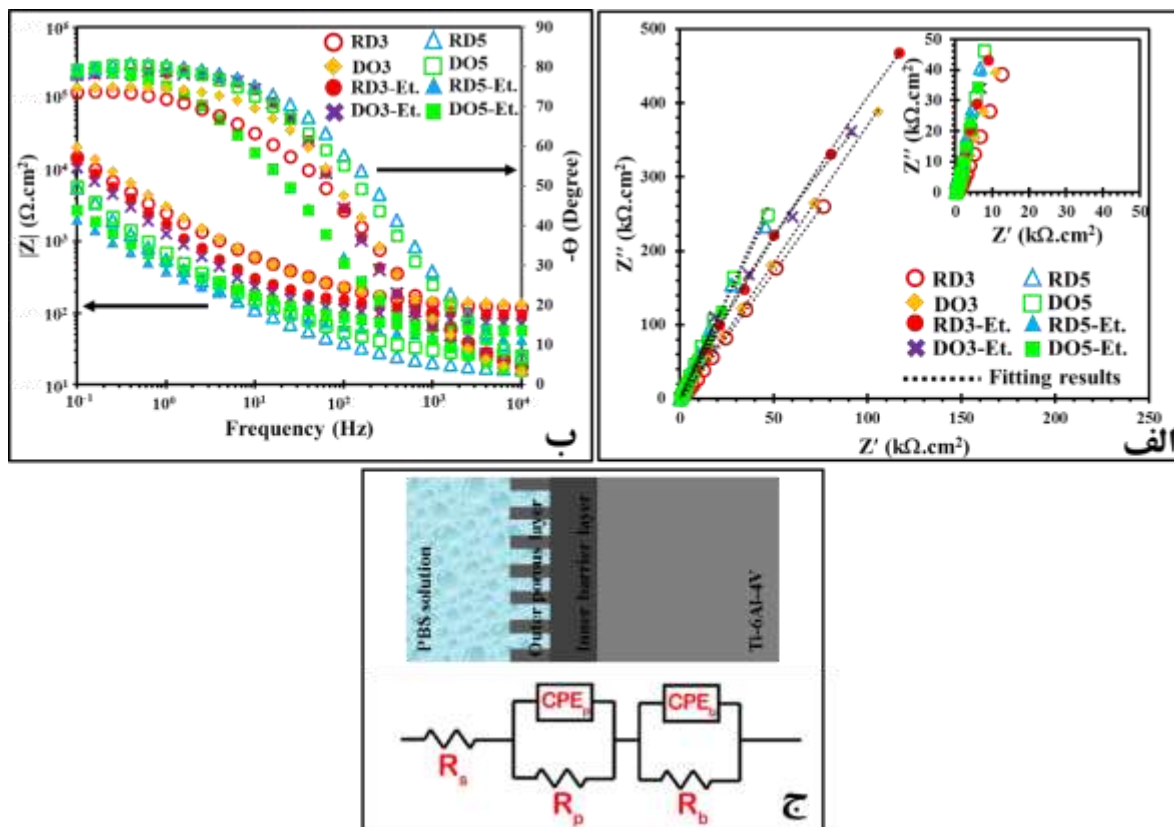
شکل ۴- نمودارهای پلاریزاسیون-پتانسیودینامیک داربست‌های Ti-6Al-4V پس از غوطه‌وری به مدت ۱ روز در محلول PBS در دمای ۳۷ °C: (الف) پیش و (ب) پس از اصلاح سطح به روش اچ شیمیایی.

جدول ۵- مشخصه‌های خوردگی داربست‌های Ti-6Al-4V پس از غوطه‌وری به مدت ۱ روز در محلول PBS در دمای ۳۷ °C پیش‌پس از اصلاح سطح به روش اچ شیمیایی (استخراج داده‌ها از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک)

$\Delta E$ (V vs. Ag/AgCl)	$i_p$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_b$ (V vs. Ag/AgCl)	$E_p$ (V vs. Ag/AgCl)	$E_{corr}$ (V vs. Ag/AgCl)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\frac{A}{B}$
۰/۲۹	۸۸/۶۵	۰/۱۱	-۰/۱۸	-۰/۳۵	۴۷/۸۳	RD3
۰/۴۷	۸۸/۳۰	۱/۱۳	۰/۶۶	-۰/۳۷	۱/۶۳	RD3-El.
۰/۵۴	۴۱/۰۰	۰/۴۲	-۰/۱۲	-۰/۳۴	۱۲/۸۳	RD5
۱	۲/۲۴	۰/۸۶	-۰/۱۴	-۰/۲۶	۰/۵۸	RD5-El.
۰/۴۲	۱۱۷/۱۹	۰/۲۶	-۰/۱۶	-۰/۳۵	۳۴/۰۶	DO3
۰/۸۳	۸۱/۹۰	۱/۱۷	۰/۴۴	-۰/۱۷	۱/۷۲	DO3-El.
۰/۵۹	۳۸/۴۸	۰/۴۴	-۰/۱۵	-۰/۳۳	۹/۳۹	DO5
۱/۳۲	۱/۱۴	۱/۰۹	-۰/۱۳	-۰/۲۳	۰/۳۲	DO5-El.

است. همچنین، نمودارهای باد-فاز و باد-زد نیز به ترتیب بر اساس تغییرات فاز و تغییرات اندازه امپدانس بر حسب فرکانس رسم می‌شوند. در نمودارهای باد-زد، تقاطع منحنی با محور عمودی بیانگر امپدانس نمونه و در نمودارهای باد-فاز، محدوده فرکانس و زاویه‌ای که منحنی با تغییرات فرکانس ثابت می‌ماند، نشانی بر تشکیل یا عدم تشکیل لایه روئین است [۲۴].

به منظور بررسی پاسخ الکتروشیمیایی داربست‌ها در محلول PBS در دمای  $37^\circ\text{C}$ ، آزمون EIS روی داربست‌ها پیش/پس از اصلاح سطح با اچ شیمیایی انجام شد. در شکل ۵ (الف و ب) نمودارهای EIS داربست‌های Ti-6Al-4V در محلول PBS در دمای  $37^\circ\text{C}$  به شکل نمودارهای نایکوئیست<sup>۱</sup>، باد-فاز<sup>۲</sup> و باد-زد<sup>۳</sup> ارائه شده است. در نمودار نایکوئیست که در آن، جزء موهومی نسبت به جزء حقیقی رسم می‌شود، هر چه قطر نیم‌دایره بزرگتر باشد، مقاومت به خوردگی بهتر



شکل ۵- (الف و ب) منحنی‌های نایکوئیست و باد-فاز و باد-زد همراه با (ج) مدار معادل ترسیم شده برای داربست‌های Ti-6Al-4V پس از غوطه‌وری به مدت ۱ روز در محلول PBS در دمای  $37^\circ\text{C}$  (پیش/پس از اصلاح سطح با اچ شیمیایی).

در منحنی باد-زد داربست‌ها قابل تشخیص است به گونه‌ای که در فرکانس‌های بالا ( $10^2 - 10^4$  Hz) یک ناحیه مسطح با شیب حدوداً صفر و در فرکانس‌های متوسط و پایین ( $10^0 - 10^2$  Hz)

بدون در نظر گرفتن هندسه داربست و عملیات اصلاح سطح، مشخص است که رفتار کلی الکتروشیمیایی داربست‌ها یکسان است. با توجه به شکل ۵ (ب)، دو ناحیه متمایز

<sup>3</sup> Bode-Z plot

<sup>1</sup> Nyquist plot

<sup>2</sup> Bode-Phase plot

روئین تشکیل شده روی سطح و تفاوت با سطح صاف یک خازن ایده آل بود. شایان ذکر است که CPE تحت رابطه  $Z_{CPE}=1/[Q(J\omega)^n]$  تعریف شده که در آن  $Z_{CPE}$  امپدانس المان فاز و  $Q$  پیش‌فاکتور فیلم روئین هستند و  $n$  نیز بسته به غیریکنواختی سطح، در محدوده ۰ تا ۱ تغییر می‌کند [۲۶، ۲۷]. در جدول ۶ نتایج حاصل از فیت کردن نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی ارائه شده است. با توجه به مقدار  $\chi^2$  می‌توان ادعا کرد که همبستگی خوبی بین نتایج آزمایشات و داده‌های شبیه‌سازی شده وجود دارد. با توجه به داده‌های حاصل مشخص است که مقاومت لایه متراکم داخلی ( $R_b$ ) برای تمامی داربست‌ها از مقاومت لایه متخلخل خارجی ( $R_p$ ) به طور چشم‌گیری بیشتر است. بر همین اساس، می‌توان بیان کرد که در داربست‌های Ti-6Al-4V، لایه متراکم داخلی بیشترین نقش را در محافظت از نمونه‌ها بر عهده داشته است. مقدار  $n$  نیز به ناهمگنی سطح نسبت داده شده و مشخص است که مقدار  $n_2$  تقریباً نزدیک به ۱ بوده که یک رفتار خازنی ایده‌آل را برای لایه متراکم نشان می‌دهد.

۱۰-۱-۱۰) یک ناحیه خطی با شیب حدوداً ۱- مشاهده می‌شود. ناحیه اول را می‌توان به پاسخ مقاومت محلول و ناحیه دوم را به مشارکت مقاومت فیلم سطحی در امپدانس نسبت داد. با توجه به منحنی‌های نایکوئیست، تمامی داربست‌ها یک قوس خازنی ناقص با شعاع تقریباً بزرگ از خود نشان داده‌اند. همچنین، در نمودار باد-فاز، حداکثر زاویه در محدوده فرکانس  $70^\circ$  تا  $80^\circ$  مشاهده شده که می‌تواند بیانگر رفتار ممانعت‌کنندگی پوشش مقاوم در برابر خوردگی باشد. منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی با مدل مدار معادل نشان داده شده در شکل ۵ (ج)  $R_s(CPE_p-R_p)(CPE_b-R_b)$  مطابقت داشت. بر اساس این مدل، فرض بر این است که لایه اکسیدی تشکیل شده روی سطح نمونه‌ها متشکل از دو لایه متخلخل خارجی و لایه متراکم داخلی است. در این مدل،  $R_s$  معرف مقاومت جبران نشده محلول و  $R_p$  و  $R_b$  به ترتیب نشان‌دهنده مقاومت لایه متخلخل و لایه متراکم است،  $CPE_b$  و  $CPE_p$  نیز به ترتیب با المان فاز ثابت برای لایه‌های متخلخل خارجی و متراکم داخلی مرتبط هستند. استفاده از CPE به جای یک خازن ایده‌آل به دلیل ماهیت ناهمگن لایه

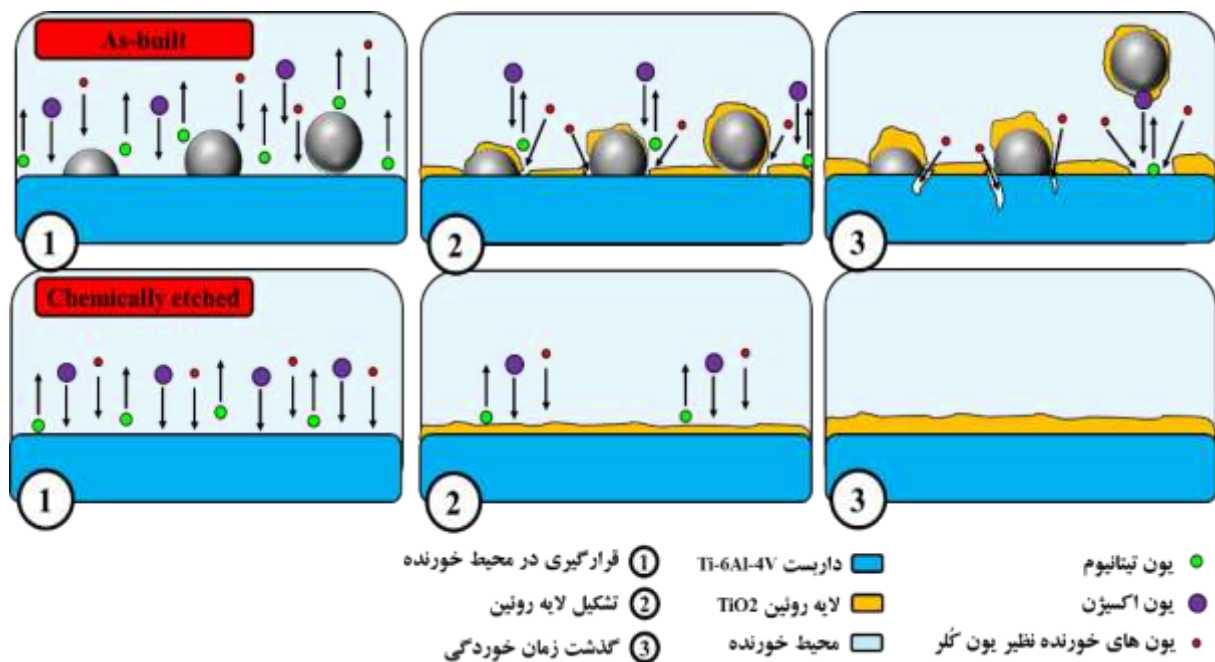
جدول ۶- مشخصه‌های خوردگی استخراج شده از داده‌های EIS برای داربست‌های Ti-6Al-4V پس از غوطه‌وری به مدت ۱ روز در محلول PBS در دمای  $37^\circ\text{C}$  (پیش‌پس از اصلاح سطح با اج شیمیایی)

داربست	$R_s (\Omega.cm^2)$	$R_p (\Omega.cm^2)$	$CPE_p (\Omega^{-1}.cm^{-2}.S^n)$	$n_1$	$R_b (\Omega.cm^2)$	$CPE_b (\Omega^{-1}.cm^{-2}.S^n)$	$n_2$	$X^2$
RD3	۱۲۰/۷۹	۲۶/۴۱	$2/87 \times 10^{-10}$	۰/۸۷	$2/84 \times 10^6$	$2/61 \times 10^{-10}$	۰/۸۵	۰/۰۰۰۲
RD3-Et.	۷۱/۳۲	۲۱/۳۸	$2/79 \times 10^{-10}$	۰/۸۵	$4/73 \times 10^6$	$2/95 \times 10^{-10}$	۰/۸۸	۰/۰۰۰۴
RD5	۱۷/۱۷	۱۸۳/۶۵	$7/27 \times 10^{-10}$	۰/۶۲	$3/68 \times 10^6$	$8/23 \times 10^{-10}$	۰/۸۱	۰/۰۰۰۳
RD5-Et.	۵۴/۶۷	۲۷۱/۸۰	$8/39 \times 10^{-10}$	۰/۵۵	$5/54 \times 10^6$	$9/91 \times 10^{-10}$	۰/۹۰	۰/۰۰۰۲
DO3	۱۳۴/۸۲	۳۱/۷۸	$2/90 \times 10^{-10}$	۰/۸۵	$3/13 \times 10^6$	$2/55 \times 10^{-10}$	۰/۷۹	۰/۰۰۰۴
DO3-Et.	۹۴/۴۲	۲۹/۴۹	$2/71 \times 10^{-10}$	۰/۸۲	$5/73 \times 10^6$	$2/38 \times 10^{-10}$	۰/۸۸	۰/۰۰۰۹
DO5	۲۵/۴۴	۱۹۳/۴۱	$8/36 \times 10^{-10}$	۰/۵۵	$5/10 \times 10^6$	$9/96 \times 10^{-10}$	۰/۸۹	۰/۰۰۰۲
DO5-Et.	۴۱/۶۸	۱۸۲/۳۰	$9/20 \times 10^{-10}$	۰/۵۶	$6/28 \times 10^6$	$13/09 \times 10^{-10}$	۰/۹۰	۰/۰۰۰۳

جریان یافته و یون‌های محلول در ساختار به دام می‌افتند و از سویی دیگر، تأمین اکسیژن برای تشکیل لایه روئین با ضخامت کافی و پایدار محدود می‌گردد که همگی مقاومت به خوردگی را کاهش می‌دهند. این در حالی است که در داربست‌های با اندازه شبکه بزرگتر، محلول به آسانی در داخل داربست حرکت کرده و نه تنها اکسیژن کافی برای روئین شدن را فراهم می‌کند، بلکه از تغییر غلظت ریزمحیط-ها در داخل داربست نیز ممانعت به عمل می‌آورد که خطر رخ دادن خوردگی برای این گروه از داربست‌ها را کاهش می‌دهد. از سویی دیگر، نتایج نشان داد که صرف‌نظر از هندسه داربست، انجام عملیات اچ شیمیایی سبب شد که رفتار الکتروشیمیایی داربست‌ها بهبود یابد. می‌توان ادعا کرد که رفتار ضعیف‌تر نمونه‌های اچ نشده در مقایسه با گروه دیگر، به دلیل حضور ذرات ذوب نشده/ذوب جزئی شده/ذرات نیمه ذوب شده چسبیده به سطح است. (۱) حضور این ذرات، سطح در معرض محلول خورنده را بیشتر می‌کند. (۲) حضور این ناهمگونی‌های سطحی نه تنها می‌تواند اثر منفی بر ایجاد یک لایه محافظ یکپارچه و پایدار در هنگام قرارگیری داربست‌ها در محیط خورنده داشته باشد، بلکه شکست لایه روئین در حضور این ذرات مضر سطحی نیز سریع‌تر رخ داده و سطح تمیز مجدداً در معرض محلول خورنده قرار می‌گیرد. (۳) جدایش این ذرات از سطح حین قرارگیری در محلول خورنده می‌تواند سطح تازه‌ای از داربست را در معرض خوردگی قرار داده و نرخ خوردگی را افزایش دهد. (۴) همچنین، بدیهی است که محل‌هایی که این ذرات روی سطح وجود دارند به دلیل عدم یکپارچگی با سطح می‌توانند مستعد راکد شدن محلول خورنده باشند که خوردگی حفره‌ای و شیاری در این مکان‌ها را تسهیل کرده و مقاومت به خوردگی را تضعیف می‌کند. برای درک

بررسی اثر نوع شبکه و اندازه آن بر رفتار خوردگی داربست-ها نشان داد که نوع شبکه تأثیر چندانی بر رفتار خوردگی آنها نداشته، لیکن کاهش در اندازه شبکه منجر به کاهش مقاومت به خوردگی داربست‌ها شده است که این را می‌توان از مجموع مقاومت‌های  $R_p$  و  $R_b$  (مقاومت پلاریزاسیون) که نشان‌دهنده مقاومت فیلم اکسیدی بوده، استنتاج کرد. همچنین، با توجه به منحنی‌های باد-فاز با یک نگاه دقیق‌تر می‌توان پی برد که محدوده فرکانس برای زاویه فاز ماکزیمم برای داربست‌های با اندازه شبکه بزرگتر در مقایسه با داربست‌های با اندازه شبکه کوچکتر، وسیع‌تر بوده و برای داربست‌های با اندازه شبکه کوچکتر در فرکانس‌های پایین یک افت در مقدار زاویه رخ داده است که نشانی بر ناپایدار بودن لایه روئین، عملکرد ضعیف‌تر آن و همچنین نرخ انحلال بالاتر است که با ناحیه روئین کوچکتر در منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در تطابق است. علاوه بر این، مشخص است که پس از اچ شیمیایی، رفتار الکتروشیمیایی داربست‌ها بدون در نظر گرفتن معماری آنها، به خوبی بهبود یافته است. برای این تغییرات در رفتار خوردگی با تغییر در معماری و همچنین اصلاح سطح می‌توان دلایل مختلفی را بیان کرد. (۱) در داربست‌های با اندازه شبکه کوچکتر، سطح وسیع‌تری در مقایسه با داربست‌های با اندازه شبکه بزرگتر در معرض محلول قرار گرفته و در نتیجه واکنش‌های الکتروشیمیایی بیشتری بین داربست و الکترولیت رخ داده که منجر به افزایش نرخ خوردگی گردیده است. (۲) منطقی است که باور شود ساختار هندسی داربست‌های با اندازه شبکه کوچکتر در مقایسه با داربست‌های با اندازه بزرگتر، بسیار پیچیده‌تر هستند زیرا در چنین ساختارهایی هم حفره‌ها ریزتر و هم میله‌ها به هم نزدیکتر می‌باشند. در نتیجه، در این ساختارهای پیچیده، از یک سو، محلول PBS به سختی

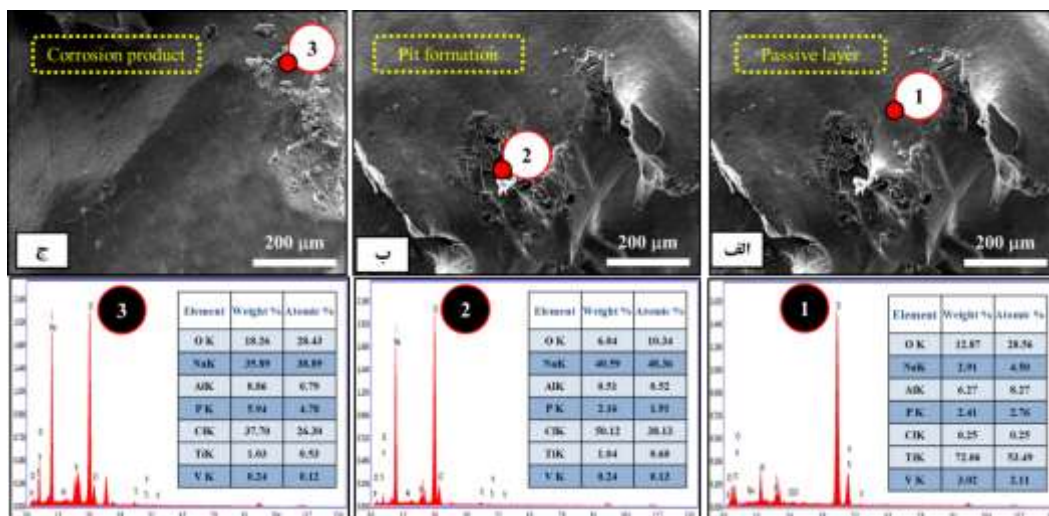
بهبتر اثر ذرات سطحی بر عملکرد خوردگی، در شکل ۶، شماتیکی از رخدادهای ممکن هنگام قرارگیری داربست‌های اصلاح سطح نشده/شده در محیط خورنده به نمایش در آمده است.



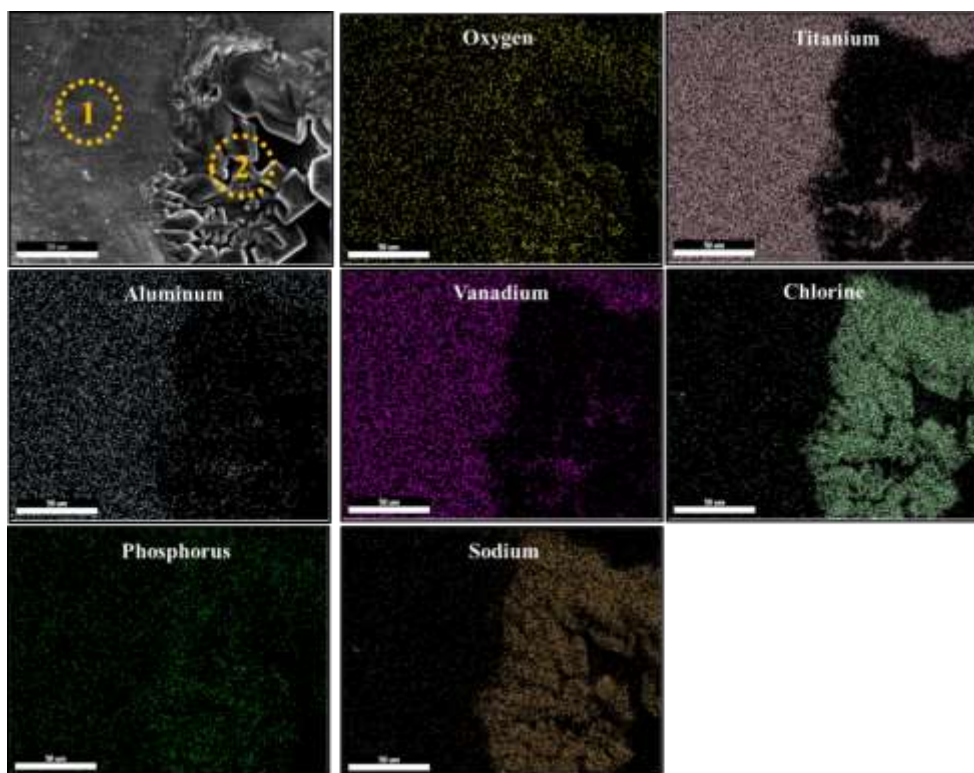
شکل ۶- شماتیک پیشنهادی برای نقش ذرات چسبیده به سطح در رفتار خوردگی داربست‌های Ti-6Al-4V در محیط خورنده.

داربست‌ها در حالت اچ نشده با شدت بیشتری روی نواحی گسترده‌تری از داربست رخ می‌دهد. نقشه توزیع آنالیز شیمیایی EDS از سطح داربست DO5-Et در شکل ۸ به منظور بررسی دقیق‌تر رفتار خوردگی داربست‌ها نشان داده شده است. با توجه به نقشه آنالیز شیمیایی، در ناحیه ۱ (مشخص شده روی شکل ۸)، توزیع یکنواختی از عناصر Ti و O همراه با عناصر V و Al مشاهده شده که می‌تواند نشانی بر تشکیل یکنواخت لایه محافظ TiO<sub>2</sub> روی سطح داربست باشد. گزارش شده است که در محیط‌هایی نظیر PBS، یون Cl<sup>-</sup> بیشترین نقش را در تخریب لایه روئین بر عهده دارد که آنالیز EDS حضور یون‌های Cl<sup>-</sup> روی سطح را نشان داده که می‌تواند نشانی بر تخریب لایه اکسیدی به دلیل حمله یون-های Cl<sup>-</sup> باشد (ناحیه ۲ در شکل ۸).

با توجه به مورفولوژی سطح داربست‌ها پس از خوردگی (شکل ۷) می‌توان ادعا کرد که مکانیزم خوردگی پیشنهادی در تمامی نمونه‌ها، شامل سه رخداد مجزا شامل (۱) تشکیل لایه روئین، (۲) شکست موضعی لایه روئین و تشکیل حفره‌ها و (۳) ایجاد محصولات خوردگی در دهانه حفره‌ها است. در شکل ۷ این سه مرحله از فرایند خوردگی برای داربست‌های Ti-6Al-4V همراه با آنالیز شیمیایی نواحی منتخب نشان داده شده است. در مرحله اول، تشکیل لایه روئین روی سطح نمونه در نواحی گسترده‌ای از سطح مشهود است (شکل ۷ (الف)). در ادامه، در حضور یون Cl<sup>-</sup>، لایه روئین شکست و حفره خوردگی تشکیل می‌شود (شکل ۷ (ب)). در نهایت محصولات خوردگی در دهانه حفره تشکیل شده‌اند (شکل ۷ (ج)). بر اساس نتایج می‌توان ادعا کرد که مرحله شکست و تشکیل حفره روی سطوح



شکل ۷- مراحل مختلف خوردگی داربست‌های Ti-6Al-4V در محلول PBS در دمای ۳۷ °C: (الف) تشکیل لایه روئین، (ب) تشکیل حفره و شکست لایه محافظ و (ج) تشکیل محصولات خوردگی همراه با آنالیز شیمیایی EDS نقطه‌ای از نواحی منتخب.



شکل ۸- نقشه توزیع آنالیز شیمیایی EDS از مورفولوژی سطح داربست DO5-Et خورده شده در محلول PBS در دمای ۳۷ °C.

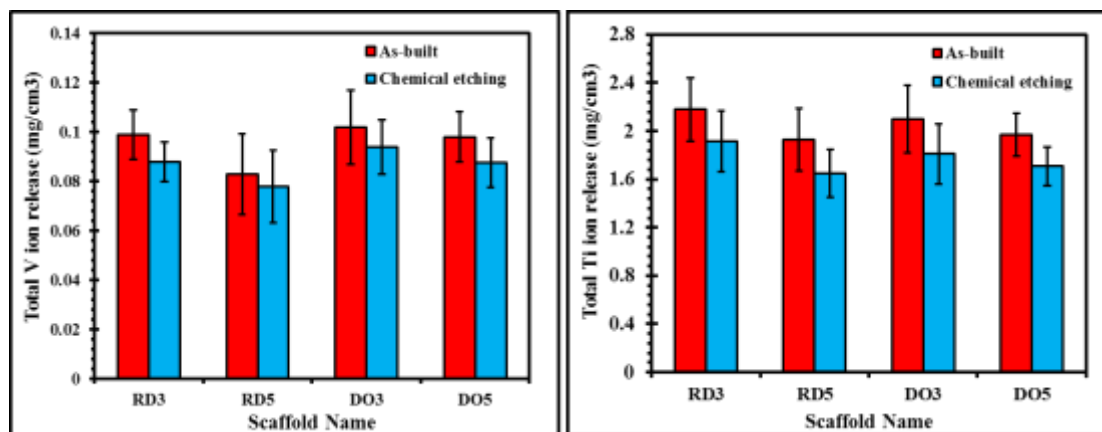
#### ۳-۴- رهایش یون داربست‌های Ti-6Al-4V

در محلول PBS در دمای ۳۷ °C پس از گذشت ۲۱ روز نشان داده شده است. همانگونه که از شکل ۹ مشخص است، نوع شبکه اثر قابل توجهی بر رهایش یون داربست‌ها نداشته

در شکل ۹ میزان رهایش یون‌های Ti و V از داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده به روش EBM پس از غوطه‌وری

این برهمکنش افزایش یافته، احتمال آزاد شدن یون‌ها از داربست را افزایش می‌دهد. همچنین، جدایش ذرات از سطح نیز می‌تواند سطح در دسترس بیشتری را در معرض محلول قرار داده و میزان رهایش یون را تا حد زیادی افزایش دهد. این قرار گرفتن در معرض بیشتر مواد خورنده می‌تواند منجر به افزایش خوردگی شده و به طور بالفعل، سبب آزاد شدن بیشتر یون‌ها از داربست گردد. در کل، ارزیابی رهایش یون در داربست‌ها نشان داد که انجام عملیات اچ سطحی می‌تواند میزان رهایش یون‌های مضر در بدن را برای داربست‌ها کاهش داده و میزان سازگاری داربست در محیط بدن را ارتقاء دهد که این می‌تواند برای سلامت بیماران از اهمیت زیادی برخوردار باشد.

است، در حالی که بدون در نظر گرفتن نوع شبکه، با کاهش اندازه شبکه، میزان رهایش یون در محلول PBS تا حدی بیشتر شده است. این را می‌توان به سطح وسیع‌تری که در معرض محلول است، نسبت داد. ارزیابی‌ها مؤید آن است که میزان رهایش یون از داربست‌ها پس از اصلاح سطح با اچ شیمیایی و حذف حداکثری ذرات چسبیده به سطح به طور مطلوبی کاهش یافته است. شایان ذکر است که شیمی سطح مواد زیستی در واقع یک عامل اساسی مؤثر بر رهایش یون در محیط خورنده است، لیکن، سطح در دسترس بیشتر و امکان آسان‌تر جدایش ذرات از سطح می‌تواند اثر آن را تقویت کند. در واقع، یک سطح بزرگتر، مکان‌های بیشتری را برای تعامل بین داربست و محیط اطراف فراهم می‌کند.



شکل ۹- میزان رهایش کل یون‌های Ti و V از داربست‌های Ti-6Al-4V ساخته شده به روش EBM پس از ۲۱ روز غوطه‌وری در محلول PBS در دمای ۳۷ °C (پیش/پس از اصلاح سطح با اچ شیمیایی).

تماس کمتر سطح با الکترولیت و امکان بهتر تأمین اکسیژن برای داربست، مقاومت به خوردگی ارتقا می‌یابد. علاوه بر این، پس از اچ شیمیایی، رفتار الکتروشیمیایی داربست، صرف‌نظر از معماری آن، بهبود چشم‌گیری نشان می‌دهد که این را می‌توان به تشکیل آسان‌تر لایه روئین و پایداری بیشتر آن روی سطح هموارتر داربست پس از اچ شیمیایی نسبت داد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش حاضر را می‌توان در موارد زیر خلاصه نمود.  
 ۱- انجام عملیات اچ شیمیایی، با حذف ذرات چسبیده به سطح، انطباق هندسی و نزدیکی به طرح‌های اولیه را به طور اثربخشی افزایش می‌دهد؛ زمان مؤثر اچ شیمیایی به نوع و اندازه شبکه وابسته است.  
 ۲- با افزایش اندازه شبکه به دلیل کاهش سطح در دسترس،

- Wang, T., Liu, Y., Ouyang, J., et al., "Surface modification of titanium manufactured through selective laser melting inhibited osteoclast differentiation through mitogen-activated protein kinase signaling pathway.", *Journal of biomaterials applications*, Vol. 35, No. 2, pp. 169–181, 2020.
- [9] Takezawa, A., Yonekura, K., Koizumi, Y., Zhang, X., Kitamura, M., "Isotropic Ti-6Al-4V lattice via topology optimization and electron-beam melting", *Additive Manufacturing*, Vol. 22, pp. 634–642, 2018.
- [10] Atee, A., Li, Y., Fraser, D., Song, G., Wen, C., "Anisotropic Ti-6Al-4V gyroid scaffolds manufactured by electron beam melting (EBM) for bone implant applications", *Materials and Design*, Vol. 137, pp. 345–354, 2018.
- [11] Pal, S., Finšgar, M., Bončina, T., Lojen, G., Brajlili, T., Drstvenšek, I., "Effect of surface powder particles and morphologies on corrosion of Ti-6Al-4 V fabricated with different energy densities in selective laser melting", *Materials and Design*, Vol. 211, 2021.
- [12] Hu, J., Xue, J., Liu, L., Liu, Y., Li, M., Wang, F., Peng, W., "Study on the effect of dynamic chemical polishing treatment on porous titanium alloy scaffolds fabricated using laser powder bed fusion", *Materials and Design*, Vol. 237, No. December 2023, pp. 112580, 2024.
- [13] Downing, D., Leary, M., McMillan, M., Alghamdi, A., Brandt, M., "Heat transfer in lattice structures during metal additive manufacturing: numerical exploration of temperature field evolution", *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 26, No. 5, pp. 911–928, 2020.
- [14] Safdar, A., He, H.Z., Wei, L.Y., Snis, A., Chavez De Paz, L.E., "Effect of process parameters settings and thickness on surface roughness of EBM produced Ti-6Al-4V", *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 18, No. 5, pp. 401–408, 2012.
- [15] de Damborenea, J.J., Arenas, M.A., Larosa, M.A., Jardini, A.L., de Carvalho Zavaglia, C.A., Conde, A., "Corrosion of Ti-6Al-4V pins produced by direct metal laser sintering", *Applied Surface Science*, Vol. 393, pp. 340–347, 2017.
- [16] de Formanoir, C., Suard, M., Dendievel, R., Martin, G., Godet, S., "Improving the mechanical efficiency of electron beam melted titanium lattice structures by chemical etching", *Additive Manufacturing*, Vol. 11, pp. 71–76, 2016.
- [17] Yang, Y., He, C., Dianyu E, Yang, W., Qi, F.,
- ۳- اچ شیمیایی میزان رهایش یون‌های Ti و V پس از غوطه- وری داربست به مدت ۲۱ روز در محیط PBS را به‌طور محسوسی کاهش می‌دهد؛ این امر از جنبه استفاده از داربست‌ها در محیط بدن عامل کلیدی محسوب می‌شود.
- مراجع
- [1] Ahmadi, S.M., Kumar, R., Borisov, E. V, Petrov, R., Leeflang, S., Li, Y., Tümer, N., Huizenga, R., et al., "From microstructural design to surface engineering: A tailored approach for improving fatigue life of additively manufactured meta-biomaterials", *Acta Biomaterialia*, Vol. 83, No. 1, pp. 153–166, 2019.
- [2] Elkazaz, M., Koptan, M., Alshatoury, H., Alkoshha, H., Abou-Madawi, A., "Cervical Intervertebral Cages: Past, Present, Innovations, and Future Trends with Review of the Literature.", *Egyptian Spine Journal*, Vol. 35, No. 1, pp. 2–29, 2020.
- [3] Maleki, E., Bagherifard, S., Bandini, M., Guagliano, M., "Surface post-treatments for metal additive manufacturing: Progress, challenges, and opportunities", *Additive Manufacturing*, Vol. 37, pp. 101619, 2021.
- [4] McGaffey, M., zur Linden, A., Bachynski, N., Oblak, M., James, F., Weese, J.S., "Manual polishing of 3D printed metals produced by laser powder bed fusion reduces biofilm formation", *PLOS ONE*, Vol. 14, No. 2, pp. e0212995, 2019.
- [5] Bandekhoda, M.R., Mosallanejad, M.H., Atapour, M., Iuliano, L., Saboori, A., "Investigation on the Potential of Laser and Electron Beam Additively Manufactured Ti–6Al–4V Components for Orthopedic Applications", *Metals and Materials International*, 2023.
- [6] Soro, N., Saintier, N., Attar, H., Dargusch, M.S., "Surface and morphological modification of selectively laser melted titanium lattices using a chemical post treatment", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 393, No. April, pp. 125794, 2020.
- [7] Moore, B., Asadi, E., Lewis, G., "Deposition Methods for Microstructured and Nanostructured Coatings on Metallic Bone Implants: A Review", *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2017, pp. 5812907, 2017.
- [8] Yang, J., Yu, X., Zhang, Z., Xu, R., Wu, F.,

- 7721, 2023.
- [23] Chen, L.Y., Zhang, H.Y., Zheng, C., Yang, H.Y., Qin, P., Zhao, C., Lu, S., Liang, S.X., et al., "Corrosion behavior and characteristics of passive films of laser powder bed fusion produced Ti-6Al-4V in dynamic Hank's solution", *Materials and Design*, Vol. 208, 2021.
- [24] Gai, X., Liu, R., Bai, Y., Li, S., Yang, Y., Wang, S., Zhang, J., Hou, W., et al., "Electrochemical behavior of open-cellular structured Ti-6Al-4V alloy fabricated by electron beam melting in simulated physiological fluid: the significance of pore characteristics", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 97, pp. 272–282, 2022.
- [25] Gai, X., Bai, Y., Li, S., Hou, W., Hao, Y., Zhang, X., Yang, R., Misra, R.D.K., "In-situ monitoring of the electrochemical behavior of cellular structured biomedical Ti-6Al-4V alloy fabricated by electron beam melting in simulated physiological fluid", *Acta Biomaterialia*, Vol. 106, pp. 387–395, 2020.
- [26] Berbel, L.O., Banczek, E. do P., Karousis, I.K., Kotsakis, G.A., Costa, I., "Determinants of corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy dental implants in an in vitro model of peri-implant inflammation", *PLoS ONE*, Vol. 14, No. 1, 2019.
- [27] Hemmasian, A., Zeng, C., Guo, S., Raush, J., "Corrosion behavior of additively manufactured Ti-6Al-4V parts and the effect of post annealing", *Additive Manufacturing*, Vol. 28, No. March, pp. 252–258, 2019.
- Xie, D., Shen, L., Peng, S., et al., "Mg bone implant: Features, developments and perspectives", *Materials and Design*, Vol. 185, pp. 108259, 2020.
- [18] Chen, C., Hao, Y., Bai, X., Ni, J., Chung, S.M., Liu, F., Lee, I.S., "3D printed porous Ti-6Al-4V cage: Effects of additive angle on surface properties and biocompatibility; bone ingrowth in Beagle tibia model", *Materials and Design*, Vol. 175, 2019.
- [19] Liu, Z., Gong, H., Gao, J., Liu, L., "Topological design, mechanical responses and mass transport characteristics of high strength-high permeability TPMS-based scaffolds", *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol. 217, 2022.
- [20] Sichani, H.R., Atapour, M., Ashrafizadeh, F., Galati, M., Saboori, A., "Mechanical, electrochemical and permeability behaviour of Ti6Al-4V scaffolds fabricated by electron beam powder bed fusion for orthopedic implant applications: The role of cell type and cell size", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 28, No. August 2023, pp. 3240–3257, 2024.
- [21] Galati, M., Iuliano, L., "A literature review of powder-based electron beam melting focusing on numerical simulations", *Additive Manufacturing*, Vol. 19, pp. 1–20, 2018.
- [22] Ebrahimi, M., Kermanpur, A., Kharaziha, M., "The effects of pore size and heat treatment on compression and corrosion behaviors of Ti-6Al-4V sheet-based gyroid implants fabricated by laser powder-bed fusion process", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 26, pp. 7707–