

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بهبود عملکرد زیست سازگاری آلیاژ Ti-6Al-4V با پوشش دهی گرادایانی کلسیم فسفات دو فازی به روش اسپری پلاسما

فهمیه ساجی^۱، ایمان مباحشرپور^{۲*}، لیلا نیکزاد^۳

۱- کارشناس ارشد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز، ایران.

۲- استادیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز، ایران.

۳- استادیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز، ایران.

* Iman.mobasherpour@gmail.com

چکیده

با توجه به مشکلات کاشتنی‌های فلزی، مشاهده می‌شود که یکی از تکنیک‌های اصلی در حل این مشکلات، بهبود خواص پوشش دهی کاشتنی می‌باشد. از پوشش‌هایی که در دهی اخیر مورد توجه بوده است، پوشش‌های گرادایانی کلسیم فسفات دو فازی می‌باشد. از روش پاشش پلاسما جهت پوشش دهی ایمپلنت‌ها استفاده شده و سه لایه پوشش به ترتیب شامل HAp، 50% HAp-TCP و TCP به صورت گرادایانی بر روی زیر لایه تیتانیومی اعمال شد. جهت شناسایی فازها از آزمون پراش پرتو ایکس استفاده شد. بررسی خوردگی لایه‌های اعمال شده با استفاده از محلول شبیه‌ساز بدن انجام شد و برای بررسی میزان خوردگی پوشش اعمالی از آزمون‌های الکتروشیمیایی پتانسیل مدار باز استفاده شد. جهت مشاهده مورفولوژی و ضخامت لایه‌ها قبل و بعد از قرار گرفتن در محلول شبیه‌ساز بدن از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. با توجه به نتایج آزمون خوردگی پتانسیل مدار باز و ولتاژ خوردگی به ترتیب ۰/۰۷-، ۰/۰۹- و ۰/۱۹- ولت مربوط به نمونه‌ی دارای یک لایه پوشش HAp، نمونه‌ی بدون پوشش و نمونه دارای سه لایه پوشش HAp-50% TCP شده و با حضور یون‌های کلسیم و فسفر به صورت اشباع در محلول SBF هیدروکسی آپاتیت ثانویه درون پوشش تشکیل شده است.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۲۲

پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۰۹

کلید واژگان:

پوشش گرادایانی

کلسیم فسفات دو فازی

آلیاژ Ti6Al4V

پلاسما اسپری

زیست سازگاری

Improving the Biocompatibility Performance of Ti-6Al-4V Alloy with Bi Phasic Calcium Phosphate Gradient Coating By Plasma Spray Method

Fahemeh Saji¹, Iman Mobasherpour^{2*}, Leila Nikzad³

1- MA, Department of Ceramic, Materials & Energy Research Center, Karaj, Alboorz, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Ceramic, Materials & Energy Research Center, Karaj, Alboorz, Iran.

3- Assistant Professor, Department of Ceramic, Materials & Energy Research Center, Karaj, Alboorz, Iran.

* Iman.mobasherpour@gmail.com

Article Information

Original Research Paper

Doi:

10.30495/apme.2021.1925953.2035

Keywords:

Gradient Coating

Biphasic Calcium Phosphate

Ti6Al4V Alloy

Plasma Spray

Biocompatibility

Abstract

Due to the problems of metal implants, it is observed that one of the main techniques in solving these problems is to improve the properties of implant coatings. One of the coatings that has been considered in the last decade is biphasic calcium phosphate gradient coating. Plasma spraying method was used to coating the implants and three coating layers including HAp, TCP 50%-HAp 50% and TCP were applied gradient on the titanium substrate, respectively. X-ray diffraction test was used to identify the phases. Corrosion of the applied layers was performed using body simulation solution and open circuit potential electrochemical tests were used to evaluate the corrosion of coating. Field emission scanning electron microscopy was used to observe the morphology and thickness of the layers before and after being placed in the body simulation solution. According to the results of open circuit corrosion potential test, the corrosion voltage is -0.07, -0.09 and -0.19 V for the sample with one layer of HAp coating, the sample without coating and the sample with three layers of coating HAp, TCP 50%-HAp 50% and TCP were obtained respectively. By placing the three-layer coating in SBF solution, tricalcium phosphate in the third and second layers is completely dissolved and with the presence of calcium and phosphorus ions in the form of saturated secondary hydroxyapatite is formed inside the coating.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Fahemeh Saji, Iman Mobasherpour, Leila Nikzad, Improving the Biocompatibility Performance of Ti-6Al-4V Alloy with Bi Phasic Calcium Phosphate Gradient Coating By Plasma Spray Method, New Process in Material Engineering, 2021, 15(4), 31-39.

۱- مقدمه

ماده زیست سازگار ماده‌ای است که پاسخ بیولوژیک خاصی در مرز اتصال بافت و ماده کاشتنی می‌دهد که نتیجه آن پیوند بین بافت زنده و ماده کاشتنی می‌باشد به این معنی که مرزی با استحکام مکانیکی نسبتاً قوی بین بافت زنده و ماده کاشتنی به وجود می‌آید [۱]. زیست سازگاری یک کاشتنی فلزی اهمیت بسیار بالایی دارد. زیرا این کاشتنی‌ها در محیط درون‌تنی دچار خوردگی می‌شوند که با گذشت زمان و در نتیجه‌ی خوردگی، ماده‌ی کاشتنی اضمحلال یافته که به تدریج کاشتنی را تضعیف خواهد کرد و محصولات خوردگی بر روی بافت‌ها و اندام‌های پیرامون اثرات مضر ایجاد می‌کنند [۲ و ۳].

کاشتنی‌های فلزی اولاً دچار خوردگی می‌شود و ثانیاً در برخی کاربردها دچار سایش می‌شود و پیوند ضعیفی در فصل مشترک کاشتنی و استخوان ایجاد می‌شود که در زمان‌های طولانی می‌تواند مشکلات زیادی ایجاد کند. برای غلبه بر این معایب، علاوه بر این که سعی می‌شود از ترکیبات دارای مقاومت به خوردگی بالاتر استفاده شود، با ایجاد پوشش مناسب بر سطح نیز مقاومت به خوردگی بهبود خواهد یافت [۴].

استفاده از پوشش‌های بیوسرامیکی بر روی ایمپلنت‌های دندان‌ی و ارتوپدی در سال‌های اخیر گسترش یافته است. این پوشش‌ها نظیر کلسیم فسفات، هیدروکسی آپاتیت، فلوروآپاتیت و شیشه‌سرامیک‌های زیستی برحسب نوع عملکرد و خواص مورد انتظار، به روش‌های مختلف بر روی ایمپلنت پوشش داده شده‌اند [۵-۷].

انحلال آهسته هیدروکسی آپاتیت (HAp) و انحلال به نسبت سریع‌تری کلسیم فسفات^۱ (TCP) موانع اصلی موجود برای کاربردهای پزشکی می‌باشند و همین امر منجر به تمرکز بر ایجاد کامپوزیتی متشکل از HAp و β -TCP شده که کلسیم فسفات دوفازی ((BCP را به عنوان پوشش معرفی می‌کند. اختلاط پوشش‌های کامپوزیتی HAp و β -TCP منجر به تشکیل سرامیک‌های کلسیم فسفات دوفازی ((BCP می‌شود که زیست سازگار، زیست فعال، رسانای زیستی، ایمن، قابل

پیش‌بینی و با قابلیت حمل و القاء سلول‌های بنیادی تفکیک شده می‌باشند [۸].

پوشش BCP، زمانی که در تماس با محلول شبیه‌ساز بدن قرار بگیرد، به عنوان یک مانع برای انواع خوردگی عمل می‌کند. پوشش BCP هم‌چنین در آزمون‌های برون‌تنی^۳ و در حضور سلول‌های استئوبلاست، نشان می‌دهد که وجود این پوشش باعث بهبود زیست سازگاری است و همین امر آن را گزینه‌ای ایده‌آل برای جایگزینی با بافت سخت می‌نماید.

مواد گرادایانی، عموماً کامپوزیت‌های دوفازی گوناگون و پیوسته می‌باشد. این مواد به عنوان پوشش و لایه‌های واسطه مورد استفاده می‌باشند که باعث کاهش تنش‌های حرارتی و مکانیکی- که در نتیجه‌ی عدم مطابقت خواص حاصل شده- و افزایش استحکام پیوندی شده و در مقابل محیط‌های ناسازگار از زیر لایه محافظت می‌کند.

در پژوهشی که توسط پرم آنانت و همکاران صورت گرفت پوشش BCP با ضخامت کنترل شده به روش رسوب‌دهی الکتروفوریتیک بر روی استیل زنگ نزن 316L عملیات شده، ایجاد شد. این روش به خوبی قابل کنترل بوده و پس از آن نسبت انحلال قابل پیش‌بینی می‌باشد؛ هم‌چنین باعث تشکیل سریع‌تر استخوان جدید در محل کاشتنی، در مقایسه با هر کدام از پوشش‌های HAp و β -TCP، می‌شود. پوشش BCP، زمانی که در تماس با محلول SBF قرار بگیرد، به عنوان یک مانع برای خوردگی‌ها عمل می‌کند. هم‌چنین آزمون‌های برون‌تنی و خواص مکانیکی انجام شده بر روی پوشش BCP، نشان می‌دهد که وجود این پوشش باعث بهبود زیست سازگاری شده و همین امر آن را گزینه‌ای ایده‌آل برای جایگزینی با بافت سخت می‌نماید [۹].

تیشیو ننتوان و همکاران در پژوهشی پوشش هیدروکسی آپاتیت را به روش پلاسما اسپری بر روی زیرلایه‌ای از جنس Ti6Al4V نشانده و جهت تعیین رفتار وابسته به ترکیب فاز و بلورینگی از روش‌های تفرق اشعه ایکس استفاده کردند. نتایج نشان می‌دهد که HAp به همراه محصولات تجزیه‌ی حرارتی آن شامل تتراکلسیم فسفات^۴ (TTCP)، تری کلسیم فسفات ((TCP و اکسید کلسیم در پوشش وجود دارد. شناسایی کمی فازی مورد استفاده از روش ریتولد نیز نشان

۲- مواد و روش تحقیق

از آلیاژ Ti-6Al-4V با گرید پزشکی به عنوان زیر لایه استفاده شد. بدین منظور شمش تهیه شده مورد عملیات برش با استفاده از وایرکات قرار گرفته و در نهایت نمونه‌هایی به ارتفاع 5 mm و قطر 10 mm جهت پوشش دهی آماده‌سازی شد.

پودرهای هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات جهت پوشش دهی به ترتیب دارای ART No. به شماره‌های ۲۱۹۶ و ۱۰۰۰-۱۰۲۱۴۳-۱ با برند Merck تهیه شده‌اند. از محلول حاوی ۱۰٪ وزنی چسب PVA به عنوان چسب جهت گرانوله کردن استفاده گردید. همچنین جهت انجام آزمون‌های خوردگی از محلول شبیه‌ساز بدن (SBF) تهیه شده از شرکت آپرین تهران استفاده شد.

پودرهای آماده‌سازی شده تحت پاشش پلاسما در هوا (APS) قرار گرفته و سه لایه پوشش بر زیرلایه تیتانیومی قرار گرفت. ترتیب لایه‌های پوشش داده شده عبارت است از یک لایه از HAp/۱۰٪ که بر روی زیر لایه قرار می‌گیرد، یک لایه از کامپوزیت دو فازی TCP/۵۰٪-HAp/۵۰٪ که بر روی لایه‌ی اول قرار گرفت و یک لایه از TCP/۱۰٪ که آخرین لایه از پوشش بوده و بر روی لایه‌ی دوم قرار می‌گیرد. از دستگاه شرکت METCO ساخت کشور امریکا جهت اعمال پوشش به روش پاشش پلاسما در هوا استفاده شد. تفنگ مورد استفاده در این دستگاه نیز از نوع Type 3 MB- METCO بوده و شامل کاتدی از جنس تنگستن و آندی از جنس مس بوده و با سیستم آب گرد خنک می‌شود. همچنین پارامترهای پوشش دهی در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول (۱): پارامترهای دستگاه پلاسما اسپری جهت پوشش دهی

پارامترهای فرآیند	فاصله نازل (mm)	نرخ شارژ (gr/min)	جریان (A)	Ar/H ₂	قطر نازل (mm)
میزان	۱۰۰	۱۵	۴۰۰	۸۵/۱۵	۶/۵

جهت بررسی خواص الکتروشیمیایی و مورفولوژی پوشش ایجاد شده و ارزیابی آن‌ها از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون پتانسیل مدار باز، استفاده شد.

می‌دهد که HAp و TTCP دو فاز اصلی در پوشش می‌باشند. بیشترین تغییرات در فصل مشترک پوشش-زیر لایه مشاهده شد. بررسی‌های انجام شده در رابطه با بلورینگی نشان می‌دهد که در مناطق نزدیک به سطح، بلورینگی بیشتر بوده و در فصل مشترک زیر لایه و پوشش، درصد آمورف بودن افزایش می‌یابد [۱۰].

همچنین در پژوهشی که تحت عنوان، بررسی مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری پوشش نانوکامپوزیت آلومینا سیلیکا/ هیدروکسی آپاتیت روی زیرلایه تیتانیوم به روش پلاسما اسپری، توسط خانم نسرین ابراهیمی و همکاران صورت گرفت، خواص خوردگی و زیست سازگاری ایمپلنت‌های تیتانیومی پوشش داده شده با نانوکامپوزیت آلومینا سیلیکا و هیدروکسی آپاتیت به روش پلاسما اسپری بررسی شد. بر این اساس نانوکامپوزیت آلومینا سیلیکا به عنوان لایه‌ی میانی و هیدروکسی آپاتیت به عنوان لایه‌ی بالایی بر روی تیتانیوم پوشش داده شد. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون تمام نمونه‌ها نشان داد که افزودن لایه‌ی میانی با ترکیب Al₂O₃-20%SiO₂ باعث افزایش مقاومت به خوردگی نسبت به پوشش هیدروکسی آپاتیت تک‌لایه و تیتانیوم خالص گردید. بدین ترتیب این نمونه به عنوان نمونه‌ی بهینه از لحاظ مقاومت به خوردگی انتخاب گردید، لذا فعالیت زیستی این نمونه در محلول شبیه‌ساز شده‌ی بدن بررسی شد و نتایج نشان داد که پوشش ایجاد شده زیست فعال می‌باشد. نتایج MTT نیز زیست سازگاری بالای نمونه‌ی پوشش دولایه را نسبت به نمونه‌ی تیتانیوم خالص نشان می‌دهد که حاکی از زبری سطح و آب دوستی بالای این نمونه می‌باشد [۱۱].

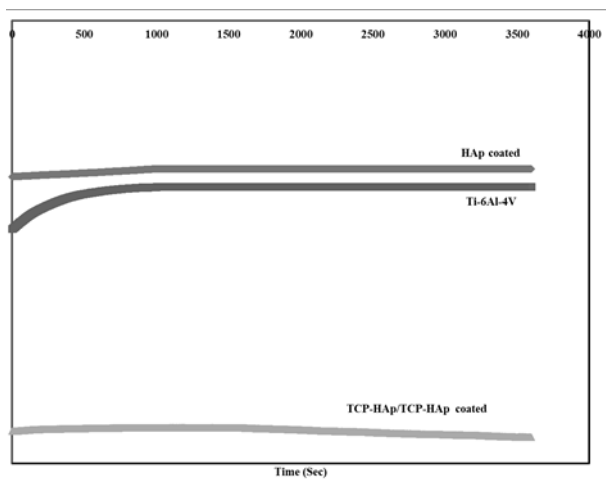
در این پژوهش پوشش گرادانی از جنس هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات بر روی کاشتنی از جنس آلیاژ Ti-6Al-4V به روش پلاسما اسپری تهیه شد و خواص زیست سازگاری و خوردگی در محلول شبیه‌ساز بدن مورد بررسی قرار گرفت. از روش پاشش پلاسما جهت پوشش دهی ایمپلنت‌ها استفاده شده و سه لایه پوشش به ترتیب شامل HAp، TCP/۵۰٪-HAp/۵۰٪ و TCP بر روی زیر لایه تیتانیومی اعمال شد.

Spectrum RXI و در محدوده‌ی عدد موج $400-4000\text{ cm}^{-1}$ در حالت عبوری صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

جهت انجام آزمون پتانسیل مدار باز هر کدام از نمونه‌های تحت آزمون به‌طور جداگانه در ظرفی محتوی محلول شبیه‌ساز بدن به مدت یک ساعت قرار داده شده و پس از آن، آزمون به مدت یک ساعت بر روی هر نمونه انجام گرفت. در این آزمون نمونه‌ها به گونه‌ای در محلول قرار داده شد که تمام نقاط نمونه در تماس کامل با محلول الکترولیت باشد. هم‌چنین باید توجه داشت که حین انجام آزمون سلول ساخته شده کاملاً ساکن بوده و هیچ‌گونه تغییر شرایط دمایی نیز نداشته باشیم. نمونه‌ی فاقد پوشش، نمونه‌ی دارای یک لایه پوشش HAp/۱۰۰٪ و نمونه‌ی دارای سه لایه پوشش مورد آزمون پتانسیل مدار باز قرار گرفت.

با توجه به نمودار شکل ۱ که مربوط به آزمون OCP می‌باشد، منحنی ایجاد شده در ولتاژ $0/07$ - ولت مربوط به نمونه‌ی دارای یک لایه پوشش HAp، منحنی موجود در $0/09$ - ولت مربوط به نمونه‌ی بدون پوشش و منحنی‌ای که در $0/19$ - ولت ایجاد شده است، مربوط به نمونه‌ی دارای سه لایه پوشش HAp، $50\%/TCP$ -HAp و $50\%/TCP$ می‌باشد که در این نمونه، اولین لایه که در تماس با محلول شبیه‌ساز بدن قرار می‌گیرد، TCP خالص است.



شکل (۱): نمودار OCP مربوط به نمونه‌های بدون پوشش، نمونه دارای یک لایه پوشش HAp و نمونه دارای سه لایه پوشش HAp، $50\%/TCP$ -HAp و $50\%/TCP$.

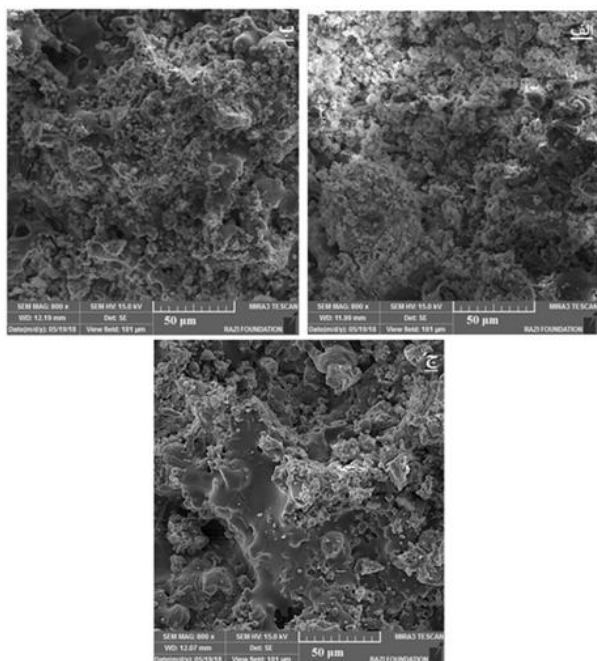
جهت بررسی ریزساختار و مورفولوژی پوشش‌های اعمال شده بر زیرلایه‌ی تیتانیومی و مقایسه‌ی آن‌ها قبل و بعد از قرار گرفتن در محلول شبیه‌ساز بدن، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. این آزمون توسط دستگاه MIRA3TEScan و تحت ولتاژ 15 KV انجام گرفت. هم‌چنین از آنالیز پراش سنجی پرتوایکس (EDS) جهت شناسایی عناصر موجود در نمونه‌ها استفاده گردید.

جهت بررسی خواص الکتروشیمیایی از دستگاه EG&G استفاده شد. پیش از انجام آزمون، جهت پایدار شدن پتانسیل باز نمونه‌ها به مدت یک روز در محلول شبیه‌ساز بدن نگهداری شدند. در آزمون پتانسیل مدار باز، جریانی از مدار عبور نمی‌کند و تنها پتانسیل است که تغییر می‌کند و پتانسیل متناظر با این حالت را پتانسیل مدار باز گویند. در این آزمون سلول الکتروشیمیایی در یک بشر تهیه شد و از الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع و از یک الکتروود پلاتینی به عنوان شمارشگر و از محلول شبیه‌ساز بدن دارای pH برابر با $7/4$ و در دمای 37°C و به حجم 200 میلی‌لیتر به عنوان الکترولیت استفاده شده و نمونه‌های تحت آزمون نیز به عنوان الکتروود کاری نیز در نظر گرفته شد که به هنگام انجام آزمون به حالت ساکن بود. علاوه بر این، الکتروودهای مرجع و شمارشگر باید حین آزمون روبروی هم و روبروی الکتروود کاری و بدون هرگونه تکان قرار بگیرد. هم‌چنین کلیه آزمون از پتانسیل -1 تا $+1$ ولت و با نرخ رویش 1 mV/s انجام گرفت.

برای تعیین فازهای به دست آمده بعد از پوشش دهی و بعد از قرارگیری در محلول شبیه‌ساز بدن از روش پراش پرتوایکس (XRD) استفاده شد. الگوهای پراش پرتوایکس با دستگاه پراش پرتوایکس Siemens تحت ولتاژ 30 Kv و جریان 25 mA صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس α Cu k با طول موج $1/5404\text{ \AA}$ استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام $0/02$ درجه و محدوده رویش بین 20 تا 50 درجه انتخاب گردید. فازهای موجود با استفاده از نرم‌افزار Xpert شناسایی شدند.

بررسی پیوندهای ترکیبات تشکیل شده توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز Perkin Elmer Spectrum دارای مدل

به هم دارند به طوری که برخی از این ذرات پس از ذوب شدن کامل، مجدد منجمد شده‌اند. برخی دیگر از ذرات اصلاً ذوب نشده و برخی نیمه ذوب شده‌اند و برخی نیز پس از ذوب شدن شکل خود را کاملاً از دست داده و در زمینه پخش شده‌اند. نمونه‌هایی که ضخامت آن‌ها توسط میکروسکوپ مشاهده شد شامل نمونه‌ی دارای یک لایه پوشش HAP/۱۰۰٪، نمونه‌ی دارای دو لایه پوشش HAP/۱۰۰٪ و TCP/۵۰٪-HAP/۵۰٪، نمونه‌ی دارای سه لایه پوشش HAP/۱۰۰٪ و TCP/۵۰٪-HAP/۵۰٪ و HAP/۱۰۰٪ و TCP/۵۰٪-HAP/۵۰٪، نمونه‌ی دارای سه لایه پوشش از قرارگیری در محلول شبیه‌ساز بدن و هم‌چنین نمونه‌ی دارای سه لایه پس از قرارگیری در محلول شبیه‌ساز بدن به مدت ۲۱ روز می‌باشد. جهت مشاهده‌ی ضخامت نمونه‌ها هرکدام از نمونه‌ها به صورت جداگانه از مقطع عرضی بریده شده و پس از آماده‌سازی توسط میکروسکوپ الکترونی مشاهده شد.

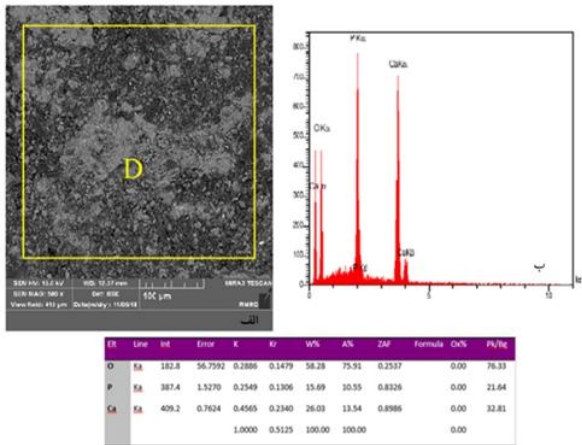


شکل (۲): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی هر سه نمونه پوشش داده شده Ti-6Al-4V؛ الف) دارای یک لایه پوشش HAP، ب) دارای دو لایه پوشش HAP و TCP/۵۰٪-HAP/۵۰٪، ج) دارای سه لایه پوشش HAP، TCP/۵۰٪-HAP/۵۰٪ و TCP.

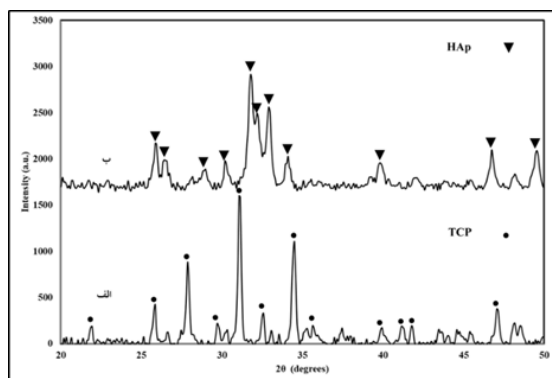
همان‌گونه که انتظار می‌رفت و با توجه به تصاویر حاصل از FESEM که در شکل ۳ آمده است، ضخامت پوشش‌ها در حد میکرون می‌باشد. با توجه به شکل ۳ الف، ضخامت اولین

با توجه به شکل ۱ می‌توان گفت لایه‌ی اول (هیدروکسی آپاتیت خالص) که در تماس مستقیم با زیر لایه بوده و لایه‌ی زیست سازگار می‌باشد؛ نباید دچار خوردگی شود که منحنی ولتاژ ۰/۰۷- و ولت مربوط به این لایه است و با توجه به آن خوردگی ناچیزی داشته که می‌توان از آن چشم‌پوشی کرده و این‌طور در نظر گرفت که این لایه دچار خوردگی نمی‌شود. منحنی ایجاد شده در ولتاژ ۰/۱۹- و ولت که مربوط به نمونه‌ی دارای سه لایه پوشش است، لایه‌ی بالایی و در تماس با محلول شبیه‌ساز بدن، تری کلسیم فسفات خالص می‌باشد و با توجه به این که این لایه زیست فعال است، باید خورده شود. این نمونه در مقایسه با نمونه‌ی دارای یک لایه هیدروکسی آپاتیت، خورده می‌شود که در منحنی به دلیل داشتن ولتاژ خوردگی بالاتر کاملاً مشهود است. علاوه بر دو نمونه‌ی مطرح شده، ایمپلنت بدون پوشش از جنس تیتانیوم خالص نیز تحت آزمون قرار گرفت و در منحنی موجود در ولتاژ ۰/۰۹- و ولت که حاصل از آن می‌باشد، مشاهده می‌شود که این نمونه نیز تقریباً دچار خوردگی نمی‌شود؛ آن هم به این دلیل است که با قرار گرفتن ایمپلنت تیتانیومی در SBF لایه‌ی روئین از جنس اکسید تیتانیوم بر سطح آن تشکیل شده و مانع خوردگی تیتانیوم می‌شود. با توجه به نمودار برای Ti-6Al-4V در شکل ۱، ابتدا برای ایمپلنت خوردگی ناچیزی آغاز شده و سپس متوقف می‌شود که می‌توان آن را به دلیل زمان مورد نیاز جهت تشکیل و کامل شده لایه‌ی روئین نسبت داد [۱۲]. نمونه‌ی دارای یک لایه پوشش HAP/۱۰۰٪، نمونه‌ی دارای دو لایه پوشش؛ یک لایه HAP/۱۰۰٪ و یک لایه HAP/۵۰٪-TCP/۵۰٪ و نمونه‌ی دارای سه لایه پوشش شامل یک لایه HAP/۱۰۰٪، یک لایه HAP/۵۰٪-TCP/۵۰٪ و یک لایه TCP/۱۰۰٪ قبل از قرارگیری در SBF و بعد از پوشش دهی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به تصاویر حاصل که در شکل ۲ ارائه شده است، برخی از ذرات به دلیل دمای بالای پاشش پلاسما ذوب شده‌اند. با توجه به شکل ۲ حاصل از میکروسکوپ الکترونی می‌توان دریافت که مورفولوژی هر سه نوع پوشش تقریباً همسان و یکنواخت است. ذرات تشکیل دهنده‌ی پوشش‌ها پس از ذوب شرایط متفاوتی نسبت

آن که نمونه‌ی دارای سه لایه پوشش به مدت ۲۱ روز در محلول شبیه‌ساز بدن قرار داشته، مشاهده می‌شود. از آنجایی که با قرار گرفتن این نمونه در SBF لایه‌ی سوم که TCP 100% می‌باشد کاملاً خورده می‌شود، پس ضخامت این نمونه پس از ۲۱ روز ماندن در SBF باید به اندازه‌ی ضخامت مربوط به نمونه‌ی دارای دو لایه پوشش باشد؛ اما با توجه به این که پس از خورده شدن تری کلسیم فسفات، هیدروکسی آپاتیت ثانویه بر سطح پوشش جوانه‌زنی و رشد می‌کند، ضخامت پوشش نمونه‌ی دارای سه لایه پوشش پس از ۲۱ روز قرار گرفتن در SBF بیشتر از ضخامت نمونه‌ی دارای دو لایه پوشش بوده و به‌طور میانگین در حدود ۲۰۰ میکرون است.

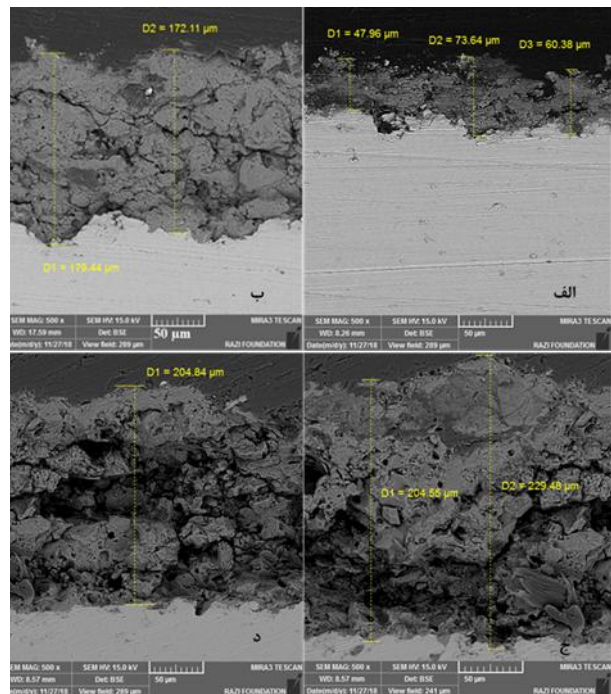


شکل (۴): تصویر میکروسکوپ الکترونی (الف) و نمودار EDS (ب) آن برای نمونه‌ی دارای سه لایه پوشش (TCP+TCP) ۵۰٪- HAp+۵۰٪ HAp پس از ۲۱ روز ماندن در SBF.



شکل (۵): الگوی پراش اشعه ایکس (الف) پوشش سه لایه (TCP)+ HAp+۵۰٪ HAp-۵۰٪ TCP (ب) بعد از پوشش دهی (ب) پوشش (TCP+TCP) ۵۰٪ HAp+۵۰٪ HAp پس از قرار گرفتن در SBF به مدت ۲۱ روز.

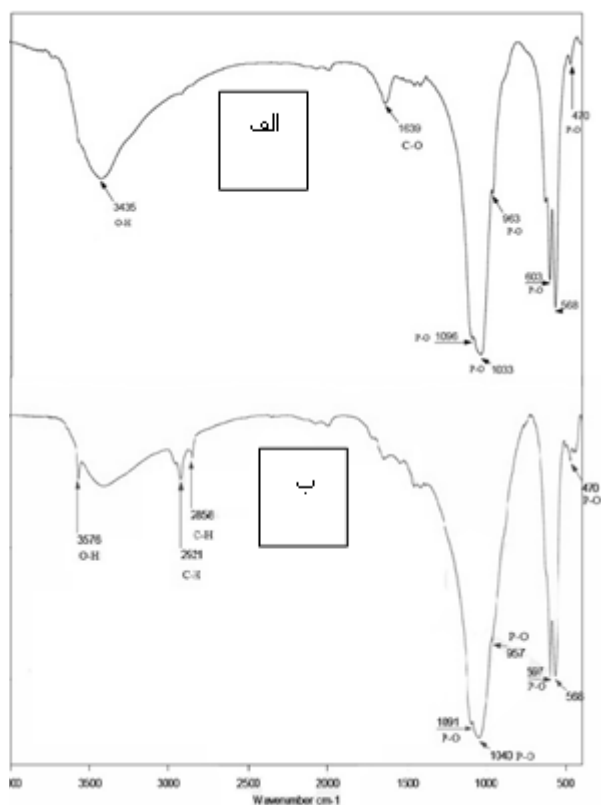
لایه‌ی پوشش که ۱۰۰ درصد هیدروکسی آپاتیت بوده و در تماس مستقیم با زیر لایه می‌باشد، به‌طور میانگین حدود ۶۰ میکرون است. شکل ۳ ب تصویری از نمونه‌ی دارای دو لایه پوشش شامل HAp/۱۰۰٪ و TCP/۵۰٪-HAp/۵۰٪ می‌باشد که با توجه به آن مجموع ضخامت این دو لایه در حدود ۱۷۰ میکرون است. شکل ۳ ج مربوط به نمونه‌ی دارای سه لایه پوشش می‌باشد که لایه‌ی آخر از صد درصد تری کلسیم فسفات تشکیل شده است. با توجه به تصویر به دست آمده، ضخامت پوشش نهایی را به‌طور تقریبی و میانگین می‌توان ۲۱۷ میکرون در نظر گرفت.



شکل (۳): تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی از سطح مقطع (الف) پوشش یک لایه هیدروکسی آپاتیت (ب) پوشش دو لایه شامل HAp/۱۰۰٪ و TCP/۵۰٪-HAp/۵۰٪ (ج) پوشش سه لایه (TCP)+ HAp+۵۰٪ HAp-۵۰٪ TCP (د) لایه‌های تشکیل دهنده‌ی پوشش (TCP+TCP) ۵۰٪ HAp+۵۰٪ HAp پس از قرار گرفتن در SBF به مدت ۲۱ روز.

از آنجایی که هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات ترکیبی نزدیک به هم داشته و از عناصر یکسان تشکیل شده‌اند، امکان تفکیک لایه‌های تشکیل دهنده‌ی پوشش وجود نداشته و تنها می‌توان مجموع ضخامت لایه‌ها را مشاهده کرد. در شکل ۳ د، ضخامت پوشش نهایی پس از

داده شده سه لایه در محلول SBF به مدت ۲۱ روز فاز مشاهده شده بر روی پوشش فاز هیدروکسی آپاتیت می باشد. می توان پیشنهاد کرد که با قرارگیری پوشش در محلول SBF تری کلسیم فسفات در لایه سوم و دوم به طور کامل حل شده و با حضور یون های کلسیم و فسفر به صورت اشباع در محلول SBF امکان جوانه زنی و رشد هیدروکسی آپاتیت فراهم شده است که در نتیجه هیدروکسی آپاتیت ثانویه درون پوشش تشکیل شده است. اضمحلال تری کلسیم فسفات پوشش داده شده در لایه سوم نشان دهنده زیست فعال بودن و تشکیل هیدروکسی آپاتیت ثانویه بر روی کاشتنی پوشش داده شده نشان دهنده زیست سازگار بودن پوشش ایجاد شده می باشد.



شکل ۶: طیف سنجی مادون قرمز الف) پوشش سه لایه (TCP)+ HAp+۵۰٪ HAp-۵۰٪/TCP بعد از پوشش دهی ب) پوشش (TCP)+TCP HAp-۵۰٪ HAp+۵۰٪) پس از قرار گرفتن در SBF به مدت ۲۱ روز.

در شکل ۶ الف طیف سنجی مادون قرمز پوشش سه لایه بعد از پوشش دهی ارائه شده است. با توجه به اینکه پوشش لایه سوم تری کلسیم فسفات می باشد پیوندهای در طول موج

انتظار می رود با قرار گرفتن نمونه ی دارای پوشش در SBF، کلسیم و فسفات بر سطح پوشش رسوب کرده و با گذشت زمان ضخامت پوشش افزایش یابد. با قرار گرفتن ایمپلنت پوشش دار سه لایه در SBF، تری کلسیم فسفات موجود در لایه ی در تماس با SBF و هم چنین لایه ی دوم خورده شده و وارد محلول شده است و سپس بر سطح پوشش به صورت هیدروکسی آپاتیت رسوب کرده است؛ با توجه به شکل ۴ الف نیز ایجاد هیدروکسی آپاتیت ثانویه مشاهده می شود که در نتیجه ی آزاد شدن برخی عناصر در SBF و رسوب بر سطح پوشش، جوانه زنی و رشد کرده است. با توجه به آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس که برای نمونه ی دارای پوشش نهایی سه لایه و پس از قرار گرفتن در محلول شبیه ساز بدن انجام گرفت و در شکل ۴ ب آمده است، نسبت کلسیم به فسفر برای آن برابر با ۱/۶۶ محاسبه شد که این میزان در مقایسه با پیش از قرار گرفتن این نمونه در SBF (که برابر با ۱/۹۱ بوده) کاهش یافته است.

قبل از قرارگیری در محلول SBF و بعد از پوشش دهی به دلیل دمای بالا در هنگام پوشش دهی امکان خروج فسفر از ساختار به دلیل فشار بخار پایین فسفر وجود دارد که این امر باعث افزایش نسبت کلسیم به فسفر در این نمونه خواهد شد. پس از قرارگیری نمونه در محلول SBF به مدت ۲۱ روز به دلیل انحلال کامل تری کلسیم فسفات در لایه رویی و ایجاد هیدروکسی آپاتیت ثانویه بر روی پوشش های ایجاد شده نسبت کلسیم به فسفر بسیار نزدیک به نسبت کلسیم به فسفات هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری (Ca/P=1.67) می باشد.

در شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس پوشش سه لایه (TCP)+ HAp+۵۰٪ HAp-۵۰٪/TCP بعد از پوشش دهی توسط پلازما اسپری و همان پوشش (TCP)+TCP HAp-۵۰٪/HAp+۵۰٪) پس از قرار گرفتن در SBF به مدت ۲۱ روز نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود بعد از پوشش دهی فاز موجود بر روی سطح پوشش فاز تری کلسیم فسفات می باشد و هیچ گونه فاز کلسیم فسفات دیگری در پوشش مشاهده نمی شود. با توجه به اینکه لایه سوم به صورت ۱۰۰ درصد تری کلسیم فسفات می باشد وجود این فاز دور از انتظار نمی باشد. پس از قرارگیری نمونه پوشش

پژوهشگاه، جهت کمک فنی، گردآوری داده‌ها و تفسیر نتایج قدردانی و تشکر می‌نمایند.

۶- مراجع

[1] L. L. Hench, "Bioceramics", Journal of the American Ceramic Society, vol. 81, no. 7, pp. 1705-1727, 1998.

[2] L. L., Hench & J. Wilson, "An introduction to bioceramics," World Scientific, 1993.

[3] R. Palanivelu, S. Kalainathan & A. R. Kumar, "Characterization studies on plasma sprayed (AT/HA) bi-layered nano ceramics coating on biomedical commercially pure titanium dental implant", Ceramics International, vol. 40, pp.7745-7751, 2014.

[4] T. Hanawa, "Functionalization of Metallic Surfaces for Biomedical Applications", Woodhead Publishing, 2015.

[5] F. Zhang, E. Kang, K. Neoh, P. Wang & K. Tan, "Surface modification of stainless steel by grafting of poly (ethylene glycol) for reduction in protein adsorption," Biomaterials, vol. 22, pp.1541-1548, 2001.

[6] C. Leyens & M. Peters, "Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications", John Wiley & Sons, 2003.

[7] م. ج. هادیان، ع. عراقی، ط. طلایی و م. ثانی، "بررسی خواص پوشش با ساختار تغییرات تدریجی اکسید تیتانیوم/هیدروکسی اپتایت، اعمال شده به روش الکتروفوریتیک بر روی آلیاژ تیتانیوم Ti-6Al-4V"، صلبانه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۲، ۱۳۹۵.

[8] S. V. Dorozhkin, "Nanodimensional and nanocrystalline apatites and other calcium orthophosphates in biomedical engineering, biology and medicine" Materials, vol. 2, pp.1975-2045, 2009.

[9] K. Prem Ananth, A. Joseph Nathanael, S. P. Jose, T. Hwan Oh, D. Mangalaraja & A. M. Ballamurugan, "Controlled electrophoretic deposition of HAp/TCP composite coatings on piranha treated 316L SS for enhanced mechanical and biological properties", Applied Surface Science, vol. 353, pp.189-199, 2015.

[10] P. Tshepo Ntsoane, M. Topic, M. Härtling, R. B. Heimann & C. Theron, "Spatial and depth-resolved studies of air plasma-sprayed

۴۷۰، ۹۶۳ و ۱۰۹۶ بر سانتیمتر مربوط به پیوند P-O بنیان فسفات بوده و پیوند در طول موج ۳۴۳۵ بر سانتیمتر مربوط به پیوند O-H ناشی از رطوبت جذب شده می‌باشد. همچنین پیوند C-O نیز مشاهده می‌شود که مربوط به ورود ناخالصی‌ها می‌باشد. در شکل ۶ ب طیف‌سنجی مادون قرمز پوشش سه لایه پس از قرارگیری در محلول SBF مشاهده می‌شود. با توجه به مقایسه دو طیف در شکل ۶ علاوه بر وجود پیوندهای P-O و پیوند O-H ناشی از رطوبت جذب شده پیوند O-H در طول موج ۳۵۷۶ بر سانتیمتر ناشی از هیدروکسیل ساختاری در هیدروکسی آپاتیت مشاهده می‌شود. وجود این پیوند نشانگر تشکیل هیدروکسی آپاتیت ثانویه بر روی سطح پوشش داده شده پس از ۲۱ روز قرارگیری در محلول SBF می‌باشد. همچنین پیوند C-H نیز مشاهده می‌شود که مربوط به ورود ناخالصی‌ها می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج آزمون خوردگی پتانسیل مدار باز ولتاژ خوردگی به ترتیب ۰/۰۷- ولت مربوط به نمونه دارای یک لایه پوشش HAp، ۰/۰۹- ولت مربوط به نمونه بدون پوشش و ۰/۱۹- ولت ایجاد شده است، مربوط به نمونه دارای سه لایه پوشش HAp، ۵۰٪/TCP-۵۰٪/HAp و TCP به دست آمد. با توجه به این نتایج نمونه سه لایه پوشش دارای کمترین مقاومت به خوردگی در محلول شبیه‌ساز بدن می‌باشد. با توجه به نتایج میکروسکوپ الکترونی و الگو پراش اشعه ایکس با قرارگیری پوشش سه لایه در محلول SBF تری کلسیم فسفات در لایه سوم و دوم به‌طور کامل حل شده و با حضور یون‌های کلسیم و فسفر به صورت اشباع در محلول SBF امکان جوانه‌زنی و رشد هیدروکسی آپاتیت فراهم شده است که در نتیجه هیدروکسی آپاتیت ثانویه درون پوشش تشکیل شده است که بهبود خاصیت زیست سازگاری را به دنبال دارد.

۵- سپاسگزاری

نگارندگان مقاله از حمایت‌های معنوی و مالی پژوهشگاه مواد و انرژی و کارشناسان آزمایشگاه مرکزی این

hydroxyapatite coatings by means of diffraction techniques: Part I", Surface & Coatings Technology, vol. 294, pp.153–163, 2016.

[11] N. Ebrahimi, M. Vaezi, A. Sedaghat & M. Mozaffari, "Study of corrosion resistance and biocompatibility of alumina-silica / hydroxyapatite nanocomposite coating on titanium substrate by plasma spray method", M.Sc. Thesis, Materials and Energy Research Institute, 2016. [In Persian].

[12] A. Rezaei, R. Behjat Golenji, F. Alipour, M. M. Hadavi & I. Mobasherpour, "Hydroxyapatite/hydroxyapatite-magnesium double-layer coatings as potential candidates for surface modification of 316 LVM stainless steel implants", Ceramics International, vol. 46, pp. 25374-25381, 2020.

۶- پی نوشت

- [1] (HAP) Hydroxyapatite
- [2] (TCP) Tri calcium phosphate
- [3] In Vitro
- [4] (TTCP) Tetra calcium phosphate
- [5] Dincer et al
- [6] DBM (Dead Burned Magnesia)