

لایه نشانی ترکیب کلسیم فسفاتی بر آلیاژ نایتینول متخلخل به منظور کاربردهای ارتوپدی

ناهید حسن زاده نعمتی^{۱*}، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲، نگار افرا^۳

تاریخ دریافت: ۲۸ آبان ۹۲ تاریخ پذیرش: ۵ بهمن ۹۲

چکیده

آلیاژ نایتینول متخلخل به علت برخورداری از خواص منحصر به فرد ویژه ای مانند حافظه داری، دانسیته پایین و جذب انرژی بالا اخیراً کاربردهای وسیعی در صنعت و پزشکی پیدا کرده است. اما آنچه استفاده از آن را در ساخت کاشتنی های پزشکی همراه با چالش کرده است، احتمال رهایش Ni بیشتر در مقایسه با نوع غیر متخلخل می باشد. در پژوهش حاضر برای کاهش این پدیده لایه نشانی ترکیبات کلسیم فسفاتی بر آلیاژ از طریق روش غوطه وری مورد توجه قرار گرفته است. برای این منظور نمونه های آلیاژی ساخت ایران در محلول اسیدی $30\% \text{HNO}_3$ و به دنبال آن در محلول های NaOH با غلظت $1/2$ مولار و SBF غوطه ور شدند. تعدادی از نمونه ها هم بدون هیچگونه عملیات اسیدی و بازی با زمان های برابر با نمونه های اصلاح شده به مدت ۳ و ۵ روز در محلول SBF فرآوری شدند. کلیه نمونه ها با استفاده از تصاویر SEM، میکروسکوپ نوری و آنالیز کیفی (EDS) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که لایه ای کلسیم فسفاتی نمونه هایی را که مرحله اصلاح شیمیایی را پشت سر گذاشته بودند را فرا گرفته بود. لایه زیست فعال مذکور در مورد بقیه نمونه ها ایجاد نشد. نتایج بدست آمده می تواند در کاربردهای ارتوپدی مورد توجه قرار گیرد.

واژگان کلیدی: نایتینول متخلخل، لایه نشانی، اصلاح شیمیایی، لایه زیست فعال، ارتوپدی

۱. مقدمه

آلیاژ NiTi سازگاری مناسبی با بافت بدن دارد [۵].

ساختار متخلخل فلز مذکور امکان رشد بافت استخوانی و انتقال مایعات حیاتی را از طریق حفره های موجود فراهم نموده، بدین ترتیب ارتباط مستحکمی بین کاشتنی و بافت های استخوانی و غیر استخوانی مجاور برقرار می کند و احتمال پس زدن ایمپلنت توسط بدن را کاهش می دهد [۶]. هم چنین در مقایسه با آلیاژ NiTi بدون تخلخل می توان خواص مکانیکی آلیاژ را برای تطابق با بافت

آلیاژ حافظه دار NiTi به دلیل برخورداری از خواص حافظه داری [۱،۲]، سوپر الاستیسیته، مقاومت به خوردگی عالی و هم چنین سازگاری زیستی [۳] کاربردهای وسیعی در پزشکی پیدا کرده است. اخیراً استفاده از نوع متخلخل این آلیاژ برای ساخت پروتزهای بافت سخت بدن مانند بافت استخوان و ریشه های دندانی توجه محققین زیادی را به خود جلب کرده است [۴].

^۱ استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، nahid_hasanzadeh@yahoo.com

^۲ استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران.

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران.

اسید فلئوئوریک ۴۰٪ و ۹۹۴ml آب مقطر پولیش شیمیایی و پس از خارج شدن از محلول مورد نظر به مدت ۵ دقیقه با آب مقطر شستشو داده شدند [۸]. برای بررسی اثر اصلاح شیمیایی، ۲ تا از نمونه‌های آلیاژی در بشر حاوی HNO₃ ۳۰٪ در آونی که با دمای ۱±۶۰ °C تنظیم شده بود به مدت ۲۰ ساعت قرار داده شدند. نمونه‌ها پس از خارج سازی از محلول اسیدی به مدت ۱۰ دقیقه با آب مقطر شستشو و در آون با دمای ۸۰ °C خشک شدند. سپس نمونه‌های مذکور در محلول بازی NaOH ۱/۲ مولار در حال جوش به مدت ۲ ساعت روی هیتر قرار گرفتند، پس از اتمام زمان مورد نظر نمونه‌ها خارج شده و بعد از شستشو با آب در آون خشک گردیدند. در آخر تمامی نمونه‌ها به جز نمونه شاهد (نمونه کد ۱) در محلول SBF (دمای ۳۷°C) غوطه‌ور شدند. بدین ترتیب از نمونه‌های اصلاح شیمیایی نشده یکی به مدت ۳ روز (نمونه کد ۲) و دیگری به مدت ۵ روز (نمونه کد ۳)، از نمونه‌های اصلاح شده نیز کد نمونه‌های ۴ و ۵ به ترتیب ۳ و ۵ روز در محلول SBF غوطه‌ور شدند. برای بررسی سطح و وضعیت حفره‌ها از میکروسکوپ الکترونی SEM و میکروسکوپ نوری مجهز به نرم‌افزار Olysia M3 استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) و نوری تمامی نمونه‌ها به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ آورده شده است. نمونه ۱ (شکل ۱-الف) آلیاژ متخلخلی است که هیچ‌گونه عملیاتی از جمله اصلاح شیمیایی سطح و همچنین غوطه‌وری در محلول SBF بر روی آن انجام نشده است. تخلخل به وضوح در تصاویر دیده می‌شوند و با توجه به آنالیز تصاویر میکروسکوپ نوری (شکل ۲-الف) میانگین درصد تخلخل این نمونه ۵۸/۳۱٪ می‌باشد.

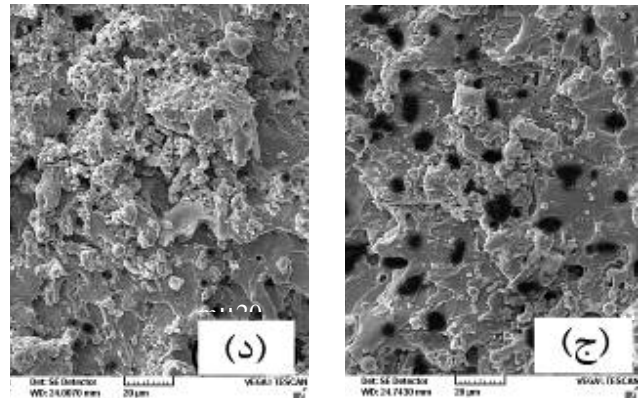
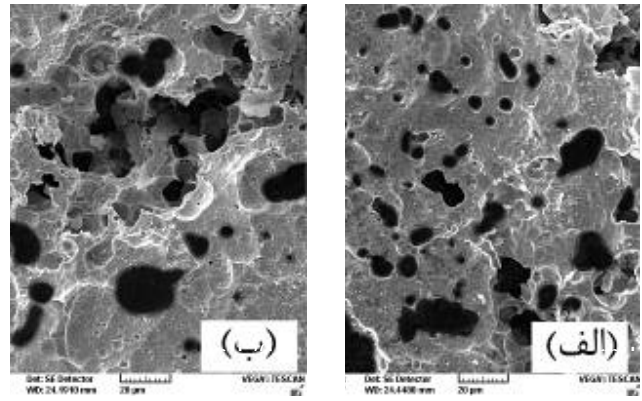
استخوانی از طریق کنترل تخلخل ساختار، چگالی و اندازه حفره‌ها ارتقا داد [۷]. اما آنچه که استفاده از نایتینول متخلخل را همراه با چالش کرده است، احتمال رهایش Ni بیشتر در مقایسه با نوع غیر متخلخل می‌باشد [۸]. برای کاهش این رخداد می‌توان لایه‌ای رویین یا زیست فعال روی سطح آلیاژ ایجاد نمود [۸] تا مانع آزادسازی یون‌ها و اتم‌های فلزی مضر در بافت میزبان شد. برای این منظور روش‌های متعددی مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله آن‌ها می‌توان به روش سل ژل برای ایجاد پوشش TiO₂ بر روی آلیاژ هوشمند نایتینول اشاره نمود [۹]. در پژوهشی دیگر نقش پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی آلیاژ نایتینول در بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش رهایش یون مضر نیکل مورد توجه قرار گرفته است. شباهت هیدروکسی آپاتیت به فاز معدنی بدن موجب رشد استخوان بروی ایمپلنت نایتینولی می‌شود که همین امر استفاده از این آلیاژ پوشش داده شده در کاربردهای ارتوپدی افزایش می‌دهد [۱۰].

از آنجایی که اصلاح شیمیایی سطح مانند استفاده از محلول‌های اسیدی، بازی و پیرو آن غوطه‌وری آلیاژ در محلول SBF (محلول شبیه‌سازی شده بدن) برای نایتینول غیر متخلخل کارگشا بوده و از میزان نیکل سطح کاسته است [۱۱]. در پژوهش حاضر برای آلیاژ متخلخل نیز مورد آزمون واقع شد. اثر نفوذ محلول‌های شیمیایی مورد استفاده بر میزان تخلخل از مباحث نو و جدیدی است که در این مقاله بررسی شده و از طریق میکروسکوپ الکترونی و نوری متصل به نرم‌افزار سنسجس تخلخل ارایه شده است.

۲. روش کار

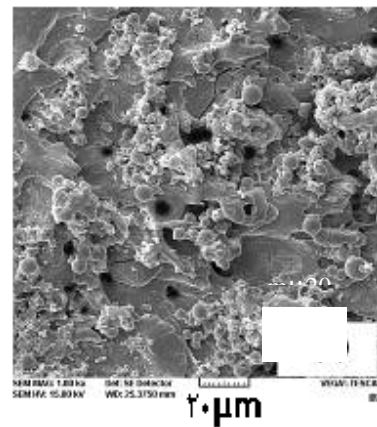
ابتدا نمونه استوانه‌ای NiTi متخلخل (ساخت داخل تهیه شده به روش متالورژی پودر) به قطر ۱۲ و ارتفاع ۵ mm با استفاده از دستگاه وایرکات به ۵ نمونه دیسکی شکل برابر برش داده شد. برای از بین بردن آلودگی‌ها و اکسیدهای احتمالی سطحی، تمامی نمونه‌های آلیاژی با محلولی حاوی ۴ml اسید نیتریک ۴۰٪، ۲ml

همان‌طور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM کد نمونه‌های ۲ و ۳ (شکل‌های ۱-ب و ۱-ج) پیداست، روی سطح را رسوبات ناشی از غوطه‌ور شدن آلیاژ در محلول SBF فرا گرفته است. مدت زمان بیشتر غوطه‌وری موجب پوشش بیشتر تخلخل شده است. این نتیجه در آنالیز تصاویر میکروسکوپ نوری (شکل‌های ۲-ب و ۲-ج) و دستیابی به درصدهای تخلخل ۵۲/۱۵٪ و ۵۱/۱۵٪ به ترتیب برای کد نمونه‌های ۲ و ۳ منعکس شده است. آنالیز EDS نمونه‌های مذکور (جدول ۱) نشان می‌دهد که پوشش ایجاد شده بر سطح (شکل ۳-الف و ۳-ب) حاوی عناصر Na, Cl, Ca و P است که نسبت Ca/P در مورد نمونه ۲ برابر ۰/۳۷ و در مورد نمونه ۳ عدد ۰/۹۸ می‌باشد. میزان $Ca/P < 1/6$ نشان دهنده این است که هنوز رسوبات کلسیم فسفاتی روی سطح نمونه تشکیل نشده است [۸].

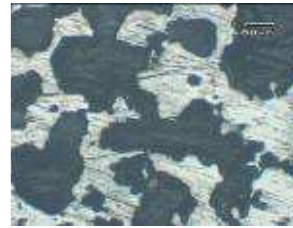
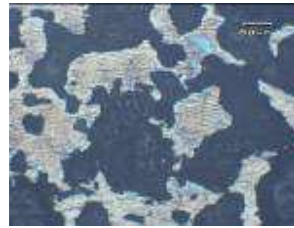
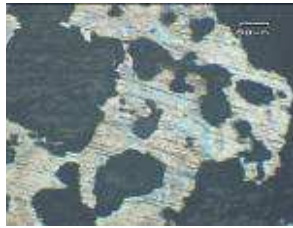


جدول ۱- نتایج آنالیز طیف های EDS (درصد اتمی) از کد نمونه های ۱-۵.

عناصر	کد ۱	کد ۲	کد ۳	کد ۴	کد ۵
سدیم	-	۱/۵۰	۱/۹۱	۱/۵۴	۳/۷۵
فسفر	-	۰/۲۷	۰/۶۴	۱/۴۲	۰/۶۴
کلر	-	۰/۸۴	۲/۷۲	۱/۵۰	۲/۴۸
کلسیم	-	۰/۱۰	۰/۶۳	۱/۹۱	۳/۳۴
تیتانیوم	۴۹/۵۴	۴۹/۵۹	۴۹/۶۶	۵۱/۶۷	۵۴/۴۱
نیکل	۴۸/۴۰	۴۵/۳۰	۴۲/۱۰	۳۴/۵۴	۳۰/۱۶
اکسیژن	-	-	-	۴/۹۰	۲/۹۵



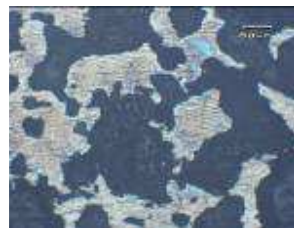
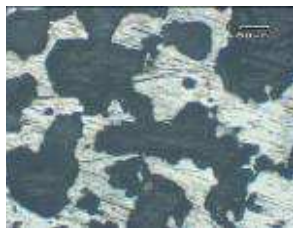
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از نمونه های کد (الف) ۱، (ب) ۲، (ج) ۳، (د) ۴ و (ه) ۵ (×۱۰۰۰).



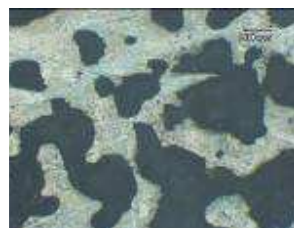
(الف)



(ب)



(ج)



(د)



(ه)

شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ نوری از سه ناحیه مختلف کد نمونه های (الف) ۱ (x۵۰)، (ب) ۲ (x۵۰)، (ج) ۳ (x۵۰)، (د) ۴ (x۵۰) و (ه) ۵ (x۵۰).

سطح می‌شوند [۴۸].

در مورد نمونه ۵ که هم اصلاح شیمیایی شده و هم مدت زمان بیشتری در محلول SBF غوطه‌ور بوده، همان‌طور که از مقایسه شکل‌های ۳-ج و ۳-د دیده می‌شود ذرات کروی کلسیم فسفاتی در این نمونه نسبت به نمونه ۴ بیشتر به چشم می‌خورد و هم‌چنین در این تصاویر با توجه به افزایش زمان غوطه‌وری آلیاژ در محلول SBF، لایه کلسیم فسفاتی یکنواخت‌تری در سطح و داخل حفره‌ها شکل گرفته است که این لایه می‌تواند به عنوان یک مانع شیمیایی در برابر رهائش یون سمی نیکل در کاشت‌ها عمل کند.

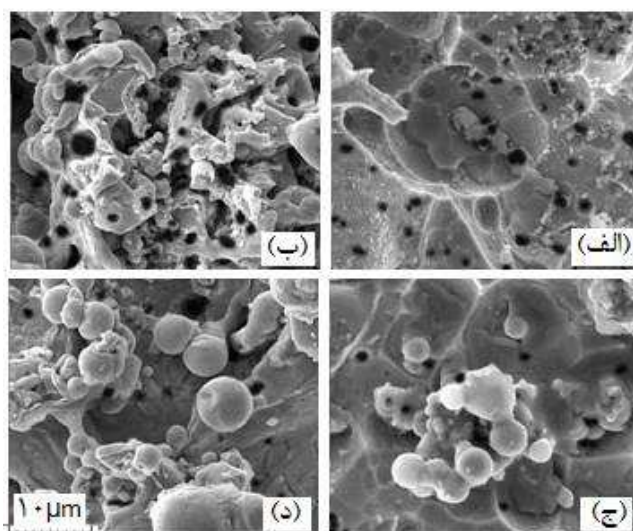
آزاد شدن ذرات یا یون نیکل از سطح در محیط فیزیولوژیک، زمانی که یک کاشت‌نی از جنس آلیاژ NiTi در بدن قرار می‌گیرد باعث ایجاد پاسخ‌های آلرژیک می‌گردد [۱۲]. با توجه به نتایج منعکس در جدول ۱، اصلاح سطح آلیاژ به وسیله HNO_3 و NaOH باعث شده است تا از میزان Ni سطح که عنصری سمی و خطرناک می‌باشد، در سطح نمونه ۴، $20/6\%$ و در سطح نمونه ۵، $26/41\%$ نسبت به نمونه ۱ کاسته شود. این کاهش در مورد نمونه ۵ چشمگیرتر است و باعث افزایش زیست‌سازگاری می‌گردد [۴].

با توجه به آنالیز تصاویر میکروسکوپ نوری (شکل‌های ۲-د و ۲-ه) میانگین درصد تخلخل نمونه کد ۴، $50/54\%$ و کد ۵، $38/33\%$ است که کمتر از نمونه‌هایی می‌باشد که اصلاح سطح نشده‌اند. این کاهش نشان می‌دهد که ذرات کلسیم - فسفاتی هم درون حفره‌ها و هم‌چنین بر روی سطح حضور دارند.

نتیجه‌گیری

۱- ایجاد لایه اکسیدی و هم‌چنین گروه Ti-OH روی سطح در اثر غوطه‌وری آلیاژ در اسید باعث افزایش استحکام لایه پوشش و زمینه شده است.

۲- غوطه‌وری نمونه‌های آلیاژی در محلول‌های اسیدی و پیرو آن در محلول بازی NaOH ، موجب تشکیل لایه زیست فعال



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از پوشش ایجاد شده بر سطح کد نمونه‌های (الف) ۲، (ب) ۳، (ج) ۴ و (د) $5(4000\times)$.

نمونه‌های ۴ و ۵ نمونه‌هایی بودند که عملیات اصلاح شیمیایی سطح روی آنها انجام شده و سپس در محلول SBF به ترتیب ۳ و ۵ روز غوطه‌ور شده بودند. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نمونه‌های مذکور به ترتیب با بزرگ‌نمایی‌های ۱۰۰۰ و ۴۰۰۰ برابر در اشکال ۱ و ۳ آورده شده است. ذرات کروی کلسیم فسفاتی روی آلیاژ که در شکل‌های ۳-ج و ۳-د به وضوح دیده می‌شوند در نتیجه اصلاح شیمیایی آلیاژ بر آن تشکیل شده‌اند. هویت این ذرات با استفاده از آنالیز طیف‌های EDS که در جدول ۱ گزارش شده است، قابل استنتاج می‌باشد. مشاهدات نشان داد که از میزان نیکل روی سطح کاسته شده و بدین ترتیب احتمال رهائش Ni کاهش پیدا می‌کند.

به طور کلی زمانی که از محلول HNO_3 استفاده می‌شود، یک لایه اکسید تیتانیوم TiO_2 در سطح شکل می‌گیرد. سپس زمانی که از محلول NaOH استفاده می‌شود گروه‌های زیادی از Ti-OH در سطح ایجاد می‌شوند. با غوطه‌ور شدن آلیاژ در محلول SBF این گروه‌ها نقش بسیار مهمی را در جذب یون‌های Ca^{2+} و HPO_4^{2-} پیدا می‌کنند که در نهایت منجر به شکل‌گیری هیدروکسی آپاتیت در

فصلنامه فرایندهای نوین در ساخت و تولید- سال دوم- شماره چهارم- زمستان ۱۳۹۲

تیتانات سدیم حاوی یون‌های قلیایی روی سطح شده است که این عامل به تشکیل لایه کلسیم - فسفاتی پس از قرار گرفتن نمونه در محلول SBF سرعت می‌بخشد.

۳- با افزایش زمان غوطه‌وری آلیاژ در محلول SBF، رسوبات کروی کلسیم فسفاتی (هیدروکسی آپاتیت) بیشتری روی سطح نمونه ایجاد می‌شود که موجب کاهش درصد نیکل موجود بر روی سطح و زیست فعال شدن آلیاژ می‌گردد، بدین ترتیب قابلیت کاربری موفقیت‌آمیزتر آلیاژ متخلخل در کاربردهای ارتوپدی افزایش می‌یابد.

۴- کاهش درصد تخلخل در نتیجه لایه نشانی حاکی از حضور لایه کلسیم فسفاتی بر سطوح دیواره حفره‌ها می‌باشد.