

رفتار الکتروشیمیایی و چسبندگی پوشش‌های الکتروفوریتیک نانوساختار HA-TiO₂

حمیدرضا فرنوش*^۱

۱- استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران

*farnoush@kashanu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۱۱، تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۲/۲۳)

چکیده

در این پژوهش، پوشش‌های کامپوزیتی از نانوذرات HA/TiO₂ با ترکیب ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی TiO₂ به روش لایه نشانی الکتروفوریتیک در ولتاژ ۲۰ ولت و زمان ۳ دقیقه ایجاد شدند. برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) در دمای ۳۷°C، آزمون خوردگی به روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شد. به منظور بررسی تشکیل آپاتیت بر سطح پوشش‌ها و تاثیر حضور اکسید تیتانیم، پوشش‌ها از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. نحوه تغییرات پارامترهای مدار معادل با تشکیل آپاتیت در زمان‌های مختلف محاسبه شده و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. کمترین مقدار چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) در مقابل بیشترین مقدار پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) در نمونه کامپوزیتی با ۲۰٪ وزنی TiO₂ مشاهده شد. بر اساس آنالیز شیمیایی ICP از غلظت یون کلسیم موجود در داخل محلول SBF مشاهده شد که سرعت انحلال در داخل محلول برای نمونه HA در مقایسه با سایر نمونه‌ها بیشتر است و با افزایش مقدار فاز هیدروکسی آپاتیت در ساختار پوشش، انحلال بیشتری صورت می‌گیرد. بعد از ۱۵ روز غوطه‌وری، مقدار غلظت یون کلسیم داخل SBF برای نمونه کامپوزیتی با ۲۰٪ وزنی TiO₂ تقریباً ثابت می‌ماند که نشان دهنده رسیدن سریعتر به شرایط پایدار و کامل شدن تشکیل آپاتیت بر سطح این پوشش‌ها است. همچنین استحکام چسبندگی پوشش‌ها با افزودن تیتانیا در نمونه با ۲۰٪ وزنی TiO₂، تقریباً ۲ برابر افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی:

لایه نشانی الکتروفوریتیک، هیدروکسی آپاتیت، تیتانیا، چسبندگی، خوردگی.

۱- مقدمه

های مربوط به ایمپلنت‌های با پوشش HA، موفقیت بالینی استفاده از آن را با کمتر از ۲ درصد شکست در طول ۱۰ سال نشان می‌دهد [۱]. جایگزین کردن پوشش‌های HA به جای مشتقات استخوانی به دلیل شرکت کردن HA در بازسازی استخوان، عمر ایمپلنت را افزایش می‌دهد. در ۴ دهه اخیر تحقیقات مداومی درباره فصل مشترک پوشش-بافت و مشکلات مرتبط با فرآیند پوشش‌دهی و بهبود بخشیدن خواص

تحکیم بخشیدن بیولوژیکی فرآیندی برای ایجاد پیوند مستحکم با استخوان میزبان توسط رشد روی سطح و یا درونی ماده استخوانی است [۱]. در اواخر دهه ۱۹۶۰ میلادی، مفهوم تحکیم بخشیدن بیولوژیکی ایمپلنت‌های تحت بار با استفاده از پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت (HA) و فسفات کلسیم مطرح شد. از زمانی که فرلانگ و اوسبورن^۱ برای اولین بار آزمایش‌های بالینی خود را در سال ۱۹۸۵ آغاز کردند، تا به امروز گزارش

جوشی و سرد شدن منجر به ایجاد ترک در پوشش می شود [۳۳]. تیتانیا (TiO_2) و هیدروکسی آپاتیت یک ترکیب مناسب از لحاظ زیست فعالی و استحکام مکانیکی برای مواد گرید اندامی ایجاد می کنند [۳۴]. به طور خاص، پوشش کامپوزیتی HA/TiO_2 برای بهبود خواص زیست فعالی ایمپلنت های تیتانیومی مورد استفاده قرار می گیرد [۳۵-۳۶]. تیتانیا به عنوان یک اکسید فلزی، ضمن اینکه چسبندگی بالایی با استخوان ایجاد می کند، باعث رشد سلول هم می شود. پوشش تیتانیا وقتی بین تیتانیوم و هیدروکسی آپاتیت قرار می گیرد، می تواند پیوند بین پوشش و زیرلایه را بهبود بخشیده و باعث افزایش مقاومت خوردگی تیتانیوم شود [۳۴]. از طرفی تیتانیا، به دلیل نفوذپذیری و زیست سازگاری خوبی که دارد، باعث افزایش عمر سلول زنده نیز می شود [۳۵-۳۶]. در عین حال ساختار کامپوزیتی HA/TiO_2 می تواند باعث بهبود خواص مکانیکی و کاهش عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه شود. در این پژوهش، لایه نشانی الکتروفوریتیک از سوسپانسیون های حاوی ترکیبات نانوذرات HA/TiO_2 ، برای ایجاد پوشش های کامپوزیتی با ۰، ۱۰ و ۲۰ Wt% تیتانیا بر زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده شد. با استفاده از ساختار کامپوزیتی پوشش می توان از تغییرات شدید تنش های حرارتی و مکانیکی در فصل مشترک پوشش/زیرلایه جلوگیری کرد. نانوذرات مواد پوشش دمای چگالش را کاهش می دهند. در ادامه چسبندگی، رفتار خوردگی در محلول شبیه سازی شده بدن و زیست فعالیت پوشش ها مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از ورق ۳ میلیتری از آلیاژ Ti-6Al- (Grade 5) 4V، نمونه هایی به ابعاد $3 \times 20 \times 100$ mm^۳ به عنوان زیرلایه تهیه شد. همچنین از پودرهای هیدروکسی آپاتیت (Merck (2196, USA) با اندازه ذرات کمتر از ۲۵۰ نانومتر و اکسید تیتانیوم (Degussa P25, Germany) با اندازه متوسط ذرات ۲۱ نانومتر و سطح ویژه $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (شامل ۷۰٪ آاناتاز و ۳۰٪ روتایل)

پوشش برای ماکزیمم عملکرد بافت انجام شده است. از آنجا که سرامیک های HA و فسفات کلسیم ترد هستند و نمی توان از آن ها در کاربردهای تحت بار استفاده کرد، از لایه نشانی این پوشش ها بر زیرلایه های ایمپلنت فلزی استفاده می شود [۲-۴]. تیتانیوم و آلیاژهای تیتانیوم به دلیل داشتن ظرفیت تحمل بار و مقاومت خوردگی بالا به طور وسیعی در پروتزهای اورتوپدی و دندان استفاده می شوند [۲-۴]. با این وجود در این فلزات به دلیل تشکیل طبیعی فیلم اکسید بر آن ها، خواص استخوان سازی ضعیفی را از خود نشان می دهند. پوشش دهی هیدروکسی-آپاتیت بر سطح فلزی می تواند ترکیب مناسبی را برای زیست-فعال و خواص مکانیکی ایمپلنت ایجاد کند. تا به امروز روش های مختلفی برای پوشش دهی HA بر تیتانیوم استفاده شده است، از آن جمله می توان به افشاندن پلاسمایی [۵-۸]، سل-ژل [۹-۱۱]، الکتروفوریتیک [۱۲-۱۵]، لایه نشانی الکتروشیمیایی [۱۶-۲۰]، بیومیمتیک [۲۱-۲۶] و اکسیداسیون میکروکوس [۲۷] اشاره کرد، که در این میان افشاندن پلاسمایی توسعه زیادی یافته است. اگرچه پوشش های حاصل از افشاندن پلاسمایی، با مشکل عدم یکنواختی و میزان بالای کریستال شدن فاز HA روبرو هستند [۲۸-۳۱]. همچنین به دلیل دمای بالای فرآیند، ساختار HA تغییر می کند و چسبندگی بین پوشش و زیرلایه تضعیف می شود. علاوه بر این افشاندن پلاسمایی تجهیزات گرانی دارد و برای پوشش دهی زیرلایه با شکل هندسی پیچیده استفاده نمی-شود [۲۸-۳۱]. در لایه نشانی الکتروفوریتیک (EPD)، ذرات پودری باردار معلق در حلال بر زیرلایه هادی با بار مخالف به وسیله یک میدان الکتریکی DC رسوب می کنند [۳۲]. به دلیل سادگی فرآیند، امکانات ساده و کم هزینه و شکل دادن پوشش با شکل هندسی پیچیده، EPD به طور وسیعی برای تولید پوشش های فسفات کلسیم بر زیرلایه فلزی در کاربردهای ایمپلنت استفاده می شود [۳۲]. با این حال استحکام چسبندگی پوشش HA بر زیرلایه با افزایش ضخامت پوشش، کاهش می یابد، که به دلیل اختلاف ضریب انبساط حرارتی HA و تیتانیوم زیرلایه (به ترتیب $K^{-1} \times 10^{-6} \times 14-16$ و $K^{-1} \times 10^{-6} \times 8/9$) به هنگام تف

برای تهیه کامپوزیت پوشش استفاده شد. اتانول با خلوص بالا (Merck, USA ۹۹/۹٪) به عنوان مایع سوسپانسیون و ید (I₂, Merck, USA) به عنوان پراکنده ساز برای تهیه سوسپانسیون استفاده شد. برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی از پودرهای هیدروکسی آپاتیت و اکسید تیتانیم، سوسپانسیون‌هایی با غلظت های ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی از اکسید تیتانیم تهیه شد. ابتدا پراکنده ساز ید با غلظت ۱ g/L به حلال اتانول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. ید با ایجاد بار مثبت بر روی سطح ذرات در سوسپانسیون، علاوه بر افزایش پایداری سوسپانسیون، امکان انجام فرآیند الکتروفوریتیک را فراهم می آورد. سپس ۱ گرم از پودرهای HA (H)، HA-10، HA-20 wt. % TiO₂ (H10T) و wt. % TiO₂ (H20T) به ۵۰ میلی لیتر از اتانول اضافه شد. سوسپانسیون‌ها به مدت یک ساعت در دستگاه التراسونیک در معرض امواج التراسونیک با فرکانس ۵۰ kHz قرار می گیرند و سپس به طور مستقیم برای فرآیند لایه نشانی استفاده می شوند. قبل از لایه نشانی، چربی-گیری زیرلایه های تیتانیومی با استفاده از استون در دستگاه التراسونیک به مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. در ادامه اسیدشویی در محلول حاوی ۱۰٪ اسیدنیتریک و ۳٪ اسید هیدروفلوئوریک در دمای محیط و به مدت ۲ دقیقه، انجام شد. در انتها نمونه‌ها در آب مقطر شستشو شدند. الکتروود کاری از آلیاژ Ti-6Al-4V و الکتروود کمکی از جنس فولاد زنگ نزن به صورت موازی با هم درون یک محفظه استوانه ای پلکسی گلاس به فاصله ۱ سانتی متر قرار گرفت. سطح اثر کاتد به اندازه ۱ cm² محدود شد. از منبع ولتاژ DC الکتروفورز (Consort EV 215) با قدرت تفکیک جریان در حد mA برای اعمال ولتاژ استفاده شد. لایه نشانی الکتروفوریتیک در ولتاژ ۲۰ V به مدت ۱۲۰ در سوسپانسیون‌های کامپوزیتی HA/TiO₂ با غلظت ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد اکسید تیتانیوم انجام شد. بعد از انجام فرآیند الکتروفوریتیک، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شدند. سپس به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد داخل کوره تحت اتمسفر آرگون با سرعت گرم شدن

۱۰ °C/min عملیات حرارتی شده و با همان سرعت در داخل کوره خشک شدند. برای شناسایی ساختار فازی لایه پوشش، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, Philips PW 1480) با مشخصات، طول موج CuK α ($\lambda=1/54.0 \text{ \AA}$)، ولتاژ ۳۵ kV، جریان ۲۸/۵ mA، سرعت ۲ °/min، اندازه گام ۰/۰۲° و زاویه پراش (۲ θ) بین ۱۰ تا ۹۰ درجه استفاده شد. برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در ساختار پوشش، از روش طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR, Nicolet Nexus 670) در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ و با سرعت روبش ۱۶ cm⁻¹ استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری زاویه تماس و بررسی تریذیری پوشش‌ها و زیرلایه از دستگاه زاویه یاب (KSV CAM 200 goniometer) مجهز به دوربین عکس برداری با سرعت بالا استفاده شد. یک قطره از آب مقطر به حجم ۳ μ L بر سطح پوشش‌ها و زیرلایه انداخته شد و با استفاده از دوربین از دورین از منطقه تماس قطره با سطح نمونه‌ها تصویربرداری شد. با بررسی ۱۰ تصویر متوالی ثبت شده در ۱۰ ثانیه از عکس برداری به وسیله نرم افزار KSV CAM، زاویه تماس میانگین نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. به منظور اندازه‌گیری استحکام اتصال پوشش به زیرلایه از آزمون (PosiTest, Defelsko) Pull-off استفاده شد. از محاسن این روش می‌توان به سادگی و عدم نیاز به تجهیزات اضافی اشاره نمود. یک قطعه استوانه‌ای آلومینیومی با قطر ۱۰ mm به وسیله رزین اپوکسی بر روی سطح پوشش چسبانده شده و به مدت یک شبانه روز خشک می‌شود. استحکام چسبندگی بر اساس نیروی لازم برای جدا شدن پوشش از زیرلایه، گزارش می‌شود. به منظور بررسی انحلال و تشکیل آپاتیت بر سطح پوشش، نمونه‌ها در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) با pH=۷/۴ به مدت ۲۱ روز غوطه ور شدند. سطح پوشش برابر با ۱ cm² انتخاب شد و بقیه نمونه توسط لاک پوشانده شد. دمای محلول با استفاده از حمام آب، در دمای ۳۷ °C تنظیم شد. بعد از آزمون غوطه وری، نمونه‌ها خارج و به وسیله آب مقطر شسته شدند. سپس در دمای اتاق خشک شدند. در هر ۲۴ ساعت غوطه وری محلول‌های SBF به

زمان‌های مختلف به وسیله مدل محاسبه شده و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

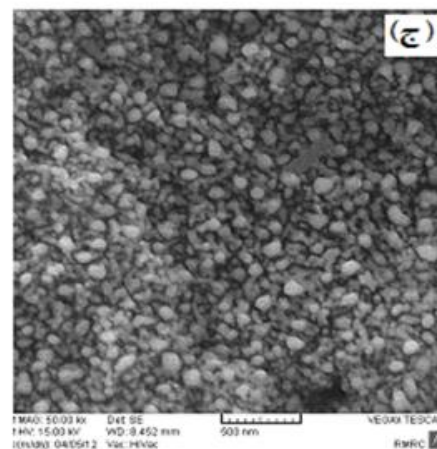
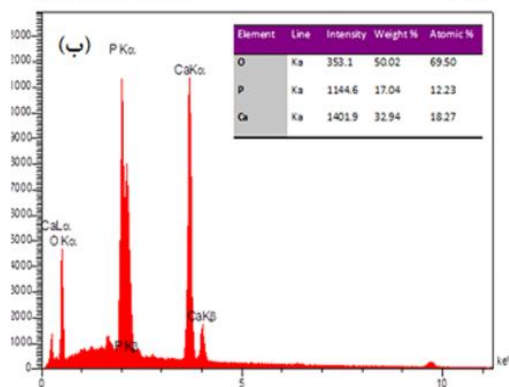
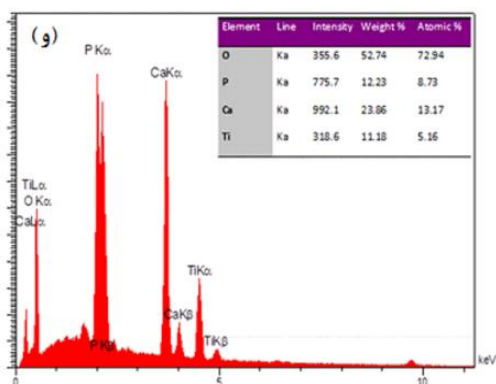
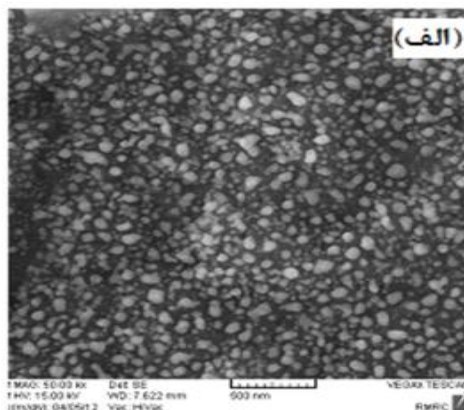
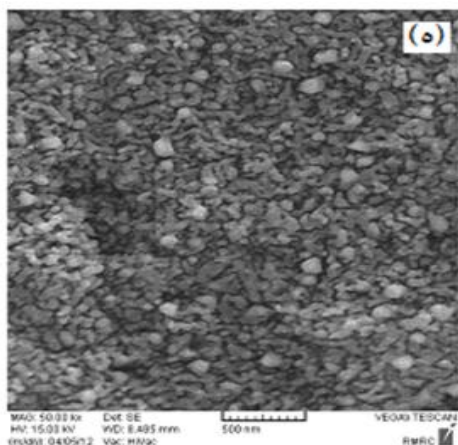
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی

منحنی‌های شکل (۱) (الف)، (ج) و (ه) مورفولوژی و ریزساختار پوشش‌های H، H10T و H20T را نشان می‌دهد. ساختار پوشش هیدروکسی آپاتیت، در مقایسه با پوشش‌های کامپوزیتی، ساختاری غیریکنواخت تر دارد. در حالی که با افزایش میزان اکسید تیتانیم موجود در پوشش کامپوزیتی، ساختاری نسبتاً یکنواخت با میزان کمتری از ذرات آگلومره به وجود می‌آید. ولتاژ اعمال شده بر ذرات اکسید تیتانیم باعث کمتر شدن نیروی اعمالی به ذرات و آگلومره‌های درشت هیدروکسی آپاتیت شده و در نتیجه سرعت حرکت آگلومره‌ها کاهش می‌یابد. لذا در مدت زمان پوشش دهی، آگلومره‌ها به میزان کمتری در ساختار پوشش قرار می‌گیرند. اگر نقاط سیاهرنگ موجود در ساختارها به عنوان تخلخل در نظر گرفته شوند، می‌توان مشاهده نمود که با افزایش میزان اکسید تیتانیم پوشش، از تخلخل ساختارها کاسته می‌شود. دلیل این مطلب می‌تواند ناشی از حضور ذرات اکسید تیتانیم در پوشش و قرارگیری در فضاهای خالی بین ذرات هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. آنالیز طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) در سطح پوشش‌های H، H10T و H20T در شکل (۱) (ب)، (د) و (و) آورده شده است. بر اساس آنالیز تفکیک انرژی (EDS) درصد وزنی اکسید تیتانیم برای نمونه‌های H10T و H20T به ترتیب $9/01\%$ و $18/68\%$ به دست آمد، که تطابق خوبی با میزان اکسید تیتانیم موجود در سوسپانسیون مورد استفاده برای تولید آن پوشش از خود نشان می‌دهد.

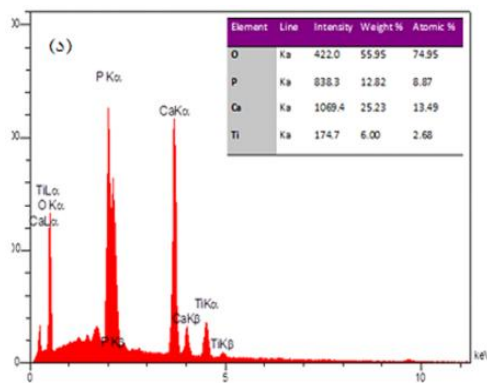
وسيله آناليز پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES, VISTA-) به منظور تعیین میزان یون کلسیم وارد شده به محلول SBF مورد بررسی قرار گرفتند. میزان کلسیم آزاد شده بر حسب زمان برای نمونه‌های مختلف رسم شد و با یکدیگر مقایسه گردید.

برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) در دمای 37°C ، آزمون خوردگی به روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به وسیله Gamry PCI4/750 انجام شد. آزمون‌ها در یک سلول سه الکترودی انجام شد که شامل الکتروود کاری، الکتروود کمکی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L و الکتروود اشباع کالومل بود. تمامی پتانسیل‌ها نسبت به الکتروود اشباع کالومل، به عنوان الکتروود مرجع اندازه‌گیری می‌شد. ابتدا نمونه‌ها درون محلول SBF به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شدند تا پتانسیل مدار باز (OCP) آن‌ها ثابت شود. سپس برای آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پتانسیل از 200 mV کمتر از OCP با نرخ 3 mVs^{-1} افزایش یافت. روبش پتانسیل تا چگالی جریان آندی $0/3\text{ mA/cm}^2$ ادامه پیدا کرد. از منحنی پلاریزاسیون، پارامترهای خوردگی به وسیله برون‌یابی تافل و به کمک نرم افزار Gamry Echem Analyst v.5.68 به دست آمد. به منظور بررسی تشکیل آپاتیت بر سطح پوشش‌ها و تاثیر حضور اکسید تیتانیم در پوشش‌ها، از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی درون محلول شبیه سازی شده بدن در دمای 37°C استفاده شد. اندازه‌گیری‌های امپدانس در پتانسیل مدار باز سیستم و با استفاده از یک موج سینوسی با دامنه 10 mV در محدوده فرکانس $10\text{ kHz} - 0/01\text{ Hz}$ استفاده شد. نتایج طیف امپدانس با متوسط‌گیری از چهار سیکل در هر فرکانس بدست آمد. منحنی‌های نایکوئیست و بود^۲ مربوط به زمانهای مختلف غوطه‌وری رسم شده و با یکدیگر مقایسه گردید. آنالیز منحنی-های امپدانس به وسیله نرم افزار Gamry Echem Analyst v.5.68 انجام گرفته و مدل مدار معادل مورد نیاز برای سیستم انتخاب شد. نحوه تغییرات پارامترهای مدار با تشکیل آپاتیت در

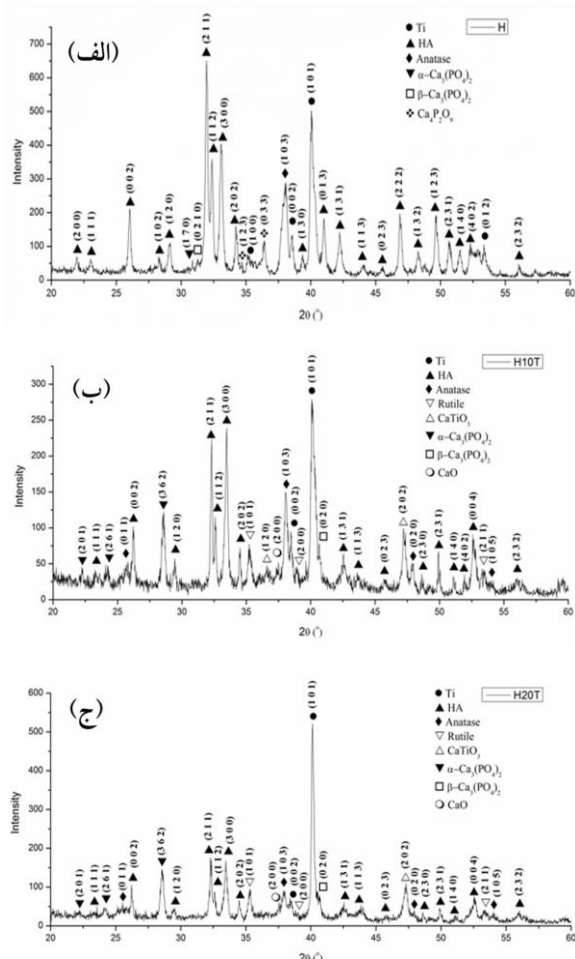


شکل (۱): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنخ تفرقی انرژی (EDS) از سطح پوشش‌های: (الف، ب): H، (ج، د): H10T و (ه، و): H20T

شکل (۲) طیف‌های XRD از سطح نمونه‌های H، H10T و H20T را بعد از عملیات تف‌جوشی نشان می‌دهد. براساس الگوهای پراش در تمامی نمونه‌ها، انعکاس‌های اصلی مربوط به HA در زوایای (2θ) ۲۵/۹، ۳۱/۹، ۳۲/۳ و ۳۳° ظاهر می‌شود و پیک‌های مشخصه زیرلایه Ti در زوایای (2θ) ۳۵/۵، ۳۸/۷، ۴۰/۶ و ۵۳/۴ قابل تشخیص هستند. در نمونه‌های کامپوزیتی، انعکاس‌های اصلی اکسید تیتانیوم به صورت فاز آاناتاز در زوایای (2θ) ۲۵/۴، ۳۷/۵، ۳۸، ۴۷/۹، ۵۴ و ۵۵/۲ و به صورت فاز روتایل در زوایای (2θ) ۲۷/۵، ۳۵/۲، ۳۸/۹ و ۵۴/۵ قابل مشاهده است. وجود انعکاس‌های تتراکلسیم فسفات (Ca₃(PO₄)₂) و بتا-تری کلسیم فسفات (Ca₄P₂O₉)، آلفا-تری کلسیم فسفات (Ca₃(PO₄)₂) در الگوی پراش نمونه H بعد از عملیات تف‌جوشی، نشان دهنده تجزیه هیدروکسی آپاتیت در

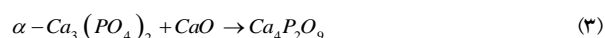
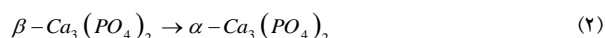
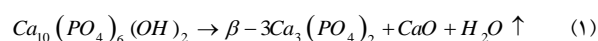


کلسیم فسفات جلوگیری می‌کند [۳۹]. به طور کلی HA در محیط فیزیولوژیک بدن پایدارترین فاز است و کمترین نرخ انحلال ($k_{sp} = 2/35 \times 10^{-59}$) را دارد [۴۱]. اما به دلیل تجزیه هیدروکسی آپاتیت در دمای بالا به فازهایی مانند TCP و TTCP سرعت انحلال افزایش می‌یابد [۴۲]. میزان انحلال یون‌های کلسیم و فسفات از فازهای مختلف به ترتیب $\text{HA} \gg \text{TCP} - \beta$ می‌باشد [۴۳-۴۴]. دمای پایین فرآیند الکتروفوریتیک و نیز دمای پایین عملیات تف‌جوشی بعدی، یکی از مزیت‌های روش الکتروفوریتیک در مقایسه با روشهایی نظیر پاشش پلاسمایی می‌باشد. که این موضوع باعث می‌شود تنها تجزیه جزئی از مواد پوشش به وجود آید [۳۲].

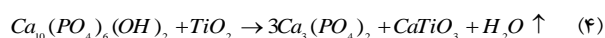


شکل (۲): الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های: (الف): H، (ب): H10T و (ج): H20T

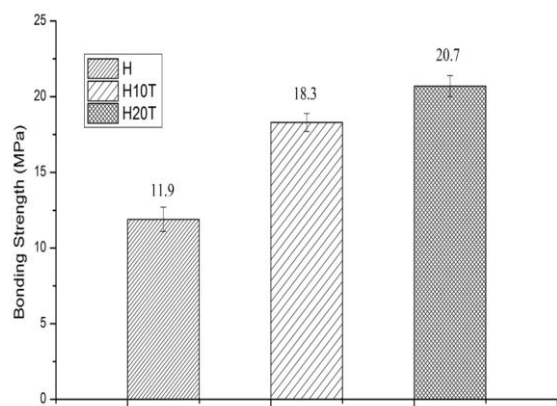
اثر عملیات تف‌جوشی است (شکل (۲) (الف)). از آنجا که پوشش هیدروکسی آپاتیت در تماس با فلز زیرلایه است، به دلیل مهاجرت یون‌های تیتانیوم در فصل مشترک زیرلایه-پوشش، دمای تجزیه هیدروکسی آپاتیت خالص به زیر دمای 850°C کاهش می‌یابد [۳۳]. با این حال با توجه به شدت پیک‌های مربوط به TCP و TTCP این مقدار تجزیه فازی جزئی است. واکنش‌های تجزیه فازی هیدروکسی آپاتیت خالص به صورت زیر بیان می‌شود [۳۷-۳۸]:



در الگوهای پراش نمونه‌های کامپوزیتی بعد از عملیات تف‌جوشی (شکل (۲) (ب))، به دلیل تجزیه جزئی هیدروکسی آپاتیت، انعکاس‌هایی از TCP، تیتانات کلسیم (CaTiO_3) و مقدار بسیار کمی CaO ظاهر شده است. در مقایسه با الگوهای پراش قبل از عملیات تف‌جوشی میزان فاز روتایل در ساختار پوشش افزایش یافته است. تبدیل فازی آناتاز به روتایل در بازه دمایی بین 400°C تا 1000°C اتفاق می‌افتد، که این دما به ریزساختار ذرات آناتاز، مقدار ناخالصی، انحراف از استکیومتری و اندازه ذرات بستگی دارد [۳۹]. هیدروکسی آپاتیت از لحاظ شیمیایی، تمایل بیشتری برای واکنش با اکسید تیتانیم با ساختار آناتاز در مقایسه با روتایل دارد. بنابراین بخشی از آناتاز به روتایل تبدیل شده و بقیه آن در واکنش با هیدروکسی آپاتیت سهم است [۴۰]. واکنش شیمیایی بین هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا به صورت زیر موجب تجزیه فاز HA به فاز تری کلسیم فسفات می‌شود:



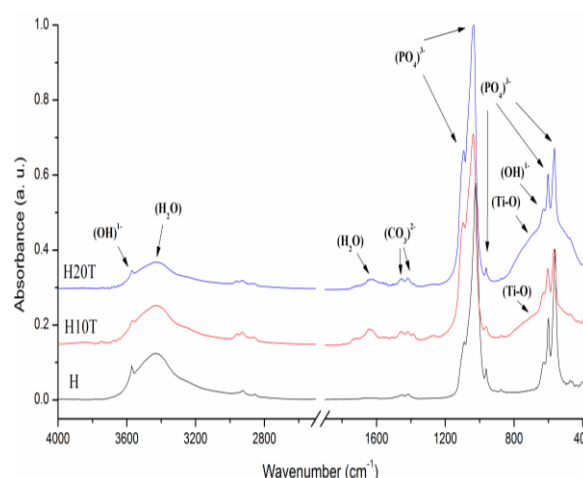
با مقایسه شدت پیک‌ها در نمونه‌های کامپوزیتی می‌توان دریافت که در الگوی پراش نمونه‌های کامپوزیتی بر خلاف نمونه H اثری از فاز TTCP یافت نمی‌شود. در واقع افزودن تیتانیا به ساختار پوشش هیدروکسی آپاتیت از تجزیه فازی آن به ترا



شکل (۴): نمودار استحکام پیوند پوشش به زیرلایه

استحکام چسبندگی نمونه‌های HA-TiO₂ در مقایسه با نمونه HA، تقریباً ۲ برابر شده است. قبلاً در مورد استحکام چسبندگی پوشش‌های الکتروفوریتیک HA مقدار ۷-۱۱ MPa گزارش شده است [۴۵]. افزایش چسبندگی در نمونه‌های HA-TiO₂ به دلیل کاهش عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی بین زیرلایه تیتانیومی و پوشش HA است [۴۶, ۱۵]. در نتیجه پوشش با مقدار کمتری ریزترک و استحکام چسبندگی بالاتری به دست می‌آید. علاوه بر این شکل (۴) نشان می‌دهد که با افزایش میزان اکسید تیتانیم موجود در پوشش، استحکام پیوند پوشش به زیرلایه فلزی افزایش می‌یابد. به طوری که استحکام چسبندگی از ۱۱/۹ MPa برای پوشش هیدروکسی آپاتیت تا ۱۸/۳ و ۲۰/۷ MPa به ترتیب برای پوشش H10T و H20T تغییر می‌کند. ژنگ^۳ استحکام اتصال پوشش‌های ایجاد شده به روش پلاسما اسپری را بر روی زیرلایه‌ای از آلیاژ تیتانیم، برابر با ۱۲ MPa گزارش کرده است [۴۷]. لیو و همکاران^۴ نیز استحکام پیوند پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر روی زیرلایه‌ای از جنس تیتانیم را که توسط فرآیند الکتروفوریتیک ایجاد شده و در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد عملیات حرارتی شده‌اند برابر با ۱۶ MPa گزارش کرده‌اند [۴۸]. عامل موثر در افزایش استحکام پیوند با افزایش میزان اکسید تیتانیم موجود در پوشش، میکروساختار پوشش می‌باشد. با افزایش میزان اکسید تیتانیم در پوشش، چگالی فشردگی پوشش افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با

شکل (۳) طیف‌های FT-IR را برای نمونه‌های H، H10T و H20T نشان می‌دهد. پیک‌های ارتعاشی در عدد‌های موج ۵۷۰، ۶۰۲، ۱۰۴۷ و ۱۰۹۰ cm⁻¹ در تمامی نمونه‌ها مربوط به گروه بنیادین PO₄³⁻ می‌شود. پیک‌های پهن در عدد موج‌های مربوط به آب جذب شده ۱۶۳۰ و ۳۴۲۳ cm⁻¹ و پیک‌های ارتعاشی از نوع انقباضی در عدد موج‌های ۶۳۲ و ۳۵۷۲ cm⁻¹ مربوط به گروه هیدروکسیل و پیک‌های کوچک موجود در عدد موج‌های ۱۴۲۰ و ۱۴۷۰ cm⁻¹ مربوط به گروه کربناتی (CO₃²⁻) است که احتمالاً نتیجه‌ی جذب CO₂ از محیط بر سطح ذرات هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. شدت این پیک‌ها به قدری ضعیف هستند که بیانگر مقادیر ناچیز کربنات در ساختار پوشش است. اعوجاج موجود در محدوده عدد موج ۹۵۰-۶۵۰ cm⁻¹ در نمونه‌های H10T و H20T مربوط به وجود پیوندهای Ti-O اثر افزودن تیتانیا به هیدروکسی آپاتیت می‌شود. وجود پیوندهای Ti-O در اثر افزودن تیتانیا به هیدروکسی آپاتیت می‌شود.

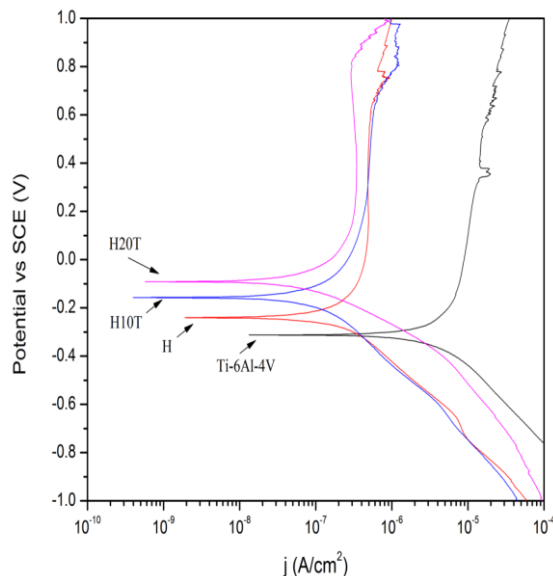


شکل (۳): طیف‌های FT-IR برای نمونه‌های H، H10T و H20T

۳-۲- استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه

مقادیر متوسط استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه در شکل (۴) نشان داده شده است.

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{i_{corr}} \quad (5)$$



شکل (۵): منحنی های پلاریزاسیون پوشش ها

افزایش ذرات اکسید تیتانیم، کاهش تخلخل های موجود در پوشش می تواند سبب افزایش استحکام پیوند پوشش به زیرلایه شود. مطلب دیگری که می توان به آن اشاره کرد، میل ترکیبی بالای ذرات TiO_2 برای واکنش با زیرلایه از یک سو و از سویی دیگر با هیدروکسی آپاتیت می باشد که در نهایت منجر به افزایش استحکام پیوند پوشش کامپوزیتی به زیرلایه می شود [۴۹].

۳-۳- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

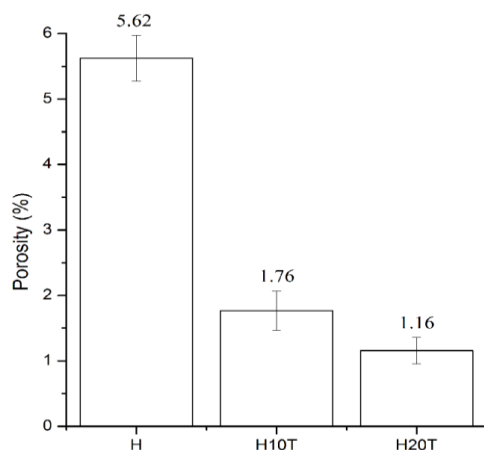
منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول SBF برای نمونه های لایه نشانی شده در شکل (۵) نشان داده شده است. پارامترهای خوردگی استخراج شده از این منحنی ها، با استفاده از روش برون یابی تافل و نرم افزار Gamry Echem Analyst v.5.68 محاسبه شده و در جدول ۱ مشاهده می شود. علاوه بر این مقاومت پلاریزاسیون (R_p) برای هر یک از نمونه ها بر اساس رابطه استرن-گری^۵ به صورت رابطه رو به رو محاسبه شد [۵۰]:

جدول (۱): نتایج بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون

نمونه	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (V/decade)	β_c (V/decade)	R_p ($\Omega.cm^2$)
Ti-6Al-	-۳۲۷	۲/۷۶	۰/۴۳۵	۰/۱۹۱	۲۰۹۰۷
H	-۲۴۰	۰/۱۵۱	۰/۲۹۹	۰/۱۱۲	۲۳۴۶۰۸
H10T	-۱۵۷	۰/۱۱۰	۰/۳۶۱	۰/۱۸۴	۴۸۱۷۳۵
H20T	-۹۲	۰/۰۸۵	۰/۳۵۵	۰/۱۴۳	۵۲۱۴۲۱

بدن می شود. خوردگی پوشش هیدروکسی آپاتیت در محلول SBF می تواند ناشی از ساختار و مورفولوژی سطح پوشش هیدروکسی آپاتیت باشد که شامل یک سطح حفره دار و نیز تعدادی ریزترک می باشد. بنابراین، این پوشش به تنهایی نمی تواند باعث کاهش میزان خوردگی و آزاد شدن یون از کاشتنی به داخل محلول فیزیولوژیک شود. واکنش های الکتروشیمیایی در فصل مشترک زیرلایه و لایه هیدروکسی آپاتیت شامل دو

زیرلایه اولیه Ti-6Al-4V بالاترین چگالی جریان خوردگی ($2/76 \mu A/cm^2$) را در محلول شبیه سازی شده بدن از خود نشان می دهد. وجود پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی زیرلایه، منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک زیرلایه بدون پوشش را به سمت مقادیر چگالی جریان های کمتر و پتانسیل های نجیب تر سوق می دهد (جدول (۱)). این مطلب به این مفهوم است که وجود پوشش هیدروکسی آپاتیت باعث افزایش مقاومت به خوردگی زیرلایه اولیه Ti-6Al-4V در محلول شبیه سازی شده



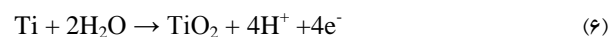
شکل (۶): درصد تخلخل در پوشش‌های H، H10T و H20T

وجود تخلخل کمتر در پوشش باعث می‌شود تا از تماس بین زیرلایه و محلول شبیه سازی شده کاسته شده و متعاقب آن از میزان ورود یون‌های فلزی به داخل محلول SBF جلوگیری شود. همچنین با افزودن تیتانیا در نمونه H20T، می‌توان از ریزترک‌های به وجود آمده در اثر تنش‌های کششی حرارتی در فصل مشترک زیرلایه-پوشش که ناشی از اختلاف ضریب انبساط حرارتی زیرلایه و پوشش است، کاست. بنابراین کمترین مقدار چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) در مقابل بیشترین مقدار پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) در نمونه H20T مشاهده شده است.

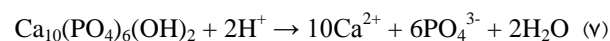
۳-۴- انحلال و تشکیل آپاتیت بر سطح پوشش‌ها

شکل ۷ آنالیز شیمیایی ICP از غلظت یون کلسیم موجود در داخل محلول SBF را برای نمونه‌های H، H10T و H20T در بازه زمان نگهداری ۱ تا ۲۱ روز نشان می‌دهد. غلظت یون کلسیم داخل محلول در ۲ روز ابتدایی غوطه‌وری افزایش می‌یابد، که نشان دهنده حل شدن فاز هیدروکسی آپاتیت در داخل محلول SBF است. در واقع میزان ورود یون از یک ماده به درون محلول پیرامون خود شاخصی از میزان اضمحلال آن ماده در آن محیط است. به دلیل تجزیه هیدروکسی آپاتیت در دمای بالا به فازهایی مانند TTCP و TCP سرعت انحلال افزایش می‌یابد. میزان انحلال یون‌های کلسیم و فسفات از فازهای مختلف به ترتیب

مرحله می‌شود. در ابتدا یون‌های هیدروژن (H^+) در سطح فصل مشترک تولید می‌شوند:



و در ادامه اضمحلال هیدروکسی آپاتیت در حضور غلظت بالای H^+ اتفاق می‌افتد:

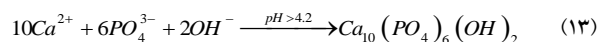


مقدار پایین pH در فصل مشترک، به دلیل عدم جریان یافتن و خارج شدن یون‌های H^+ منجر به اضمحلال بیشتر هیدروکسی آپاتیت می‌شود. بنابراین می‌توان گفت پوشش هیدروکسی-آپاتیت، اگرچه باعث کاهش چگالی جریان خوردگی می‌شود، اما به دلیل تماس سطح زیرلایه با محلول شبیه سازی شده از طریق حفرات و میکروترک‌ها میزان کاهش چگالی جریان خوردگی کمتر می‌باشد. افزایش میزان اکسید تیتانیم در پوشش، باعث کاهش میزان چگالی جریان خوردگی می‌شود. این کاهش چگالی جریان خوردگی با افزایش میزان اکسید تیتانیم موجود در پوشش، می‌تواند ناشی از کاهش تخلخل‌های موجود در پوشش و نیز افزایش چگالی فشرده‌گی پوشش باشد. میزان تخلخل موجود در پوشش‌ها با استفاده از نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به صورت زیر محاسبه می‌شود [۵۱-۵۲]:

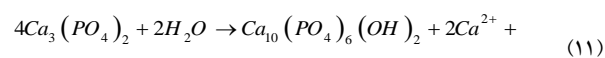
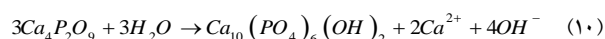
$$F = \left(\frac{R_{p,b}}{R_{p,c}} \right) \times 10^{-4} \left| \frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a} \right| \quad (۸)$$

که در آن F میزان کسر تخلخل، $R_{p,b}$ مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه بدون پوشش، $R_{p,c}$ مقاومت پلاریزاسیون نمونه لایه نشانی شده، ΔE_{corr} اختلاف پتانسیل خوردگی نمونه‌های بدون پوشش و با پوشش و β_a شیب آندی تافل برای نمونه بدون پوشش است. شکل ۶ نمودار درصد تخلخل موجود در ساختار پوشش‌های H، H10T و H20T را نشان می‌دهد.

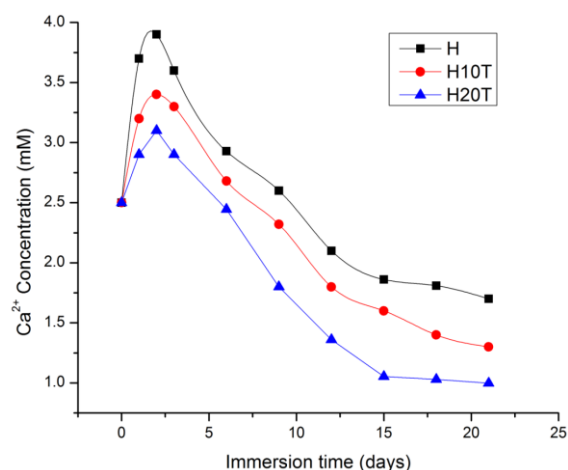
و رشد آپاتیت، یون‌های کلسیم و فسفات موجود در محلول SBF مصرف می‌شوند. تقلیل یون کلسیم بعد از دو روز غوطه‌وری برای تمامی نمونه‌ها با سرعت انجام می‌پذیرد. سرعت انحلال برای نمونه H در مقایسه با سایر نمونه‌ها بیشتر است. با افزایش مقدار فاز هیدروکسی آپاتیت در ساختار پوشش انحلال بیشتری صورت می‌گیرد و فاز تیتانیا در محلول SBF حل نمی‌شود. علاوه بر این حضور فاز تیتانیا باعث کاهش تخلخل در پوشش‌های کامپوزیتی می‌شود [۳۱]. هر چه میزان تخلخل‌های پوشش کمتر باشد، سطح تماس بین محلول و ذرات هیدروکسی آپاتیت کاهش یافته و در نتیجه میزان کمتری یون وارد محلول می‌شود [۳۱]. علاوه بر این مشاهده می‌شود که برای هر یک از پوشش‌ها با افزایش زمان غوطه‌وری از میزان انحلال در بازه‌های زمانی مشخص کاسته می‌شود. بطوری که میزان افزایش یون کلسیم در محلول با افزایش زمان غوطه‌وری در ۱ روز بیشتر از افزایش یون کلسیم در محلول با افزایش زمان غوطه‌وری از ۱ روز به ۲ روز می‌باشد. علت این مطلب، احتمالاً ناشی از انحلال سریعتر هیدروکسی آپاتیت بی شکل در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت کریستالی می‌باشد [۴۱-۴۲]. در زمانهای اولیه غوطه‌وری میزان فاز بی شکل در پوشش بیشتر بوده که در نتیجه سبب افزایش میزان انحلال می‌شود. به تدریج با حل شدن فاز هیدروکسی آپاتیت بی شکل از میزان فاز بی شکل کاسته شده و در نتیجه سرعت انحلال کاهش می‌یابد که اثر آن را می‌توان در کاهش میزان ورود یون کلسیم به محلول در بازه‌های زمانی مشخص دریافت. در ادامه به دلیل اشباع شدن محلول SBF از یون‌های کلسیم و PO_4^{3-} ، تشکیل لایه آپاتیت بر سطح پوشش رخ می‌دهد. افزایش غلظت یونی، افزایش حاصل ضرب اکتیویته یونی (IAP) را برای آپاتیت به دنبال دارد و باعث تشکیل آپاتیت مطابق با واکنش زیر می‌شود [۵۳]:



واکنش‌های انحلال CaO، TTCP و TCP به صورت زیر است [۴۴]:



اولین فازهایی که در محلول SBF در همان ساعت‌های اولیه نگهداری حل می‌شوند، CaO و فاز آمورف موجود در ساختار پوشش هستند و بعد از آن فازهای TTCP و TCP به ترتیب شروع به حل شدن می‌کنند [۴۳-۴۴]. یکی از دلایل انحلال بیشتر نمونه H در مقایسه با نمونه‌های کامپوزیتی می‌تواند وجود فاز TTCP در ساختار پوشش H بعد از تف جوشی باشد. همچنین در نمونه H20T، به دلیل مقدار کمتر TCP تشکیل شده در ساختار پوشش، انحلال کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها انجام می‌شود.



شکل (۷): تغییرات غلظت یون کلسیم در داخل محلول SBF بعد از آزمون غوطه‌وری برای پوشش‌ها در زمان‌های مختلف نگهداری

بعد از ۲ روز غوطه‌وری، از سرعت انحلال کاسته و غلظت یون کلسیم شروع به کاهش می‌کند که بیانگر رسوب‌گذاری پیوسته لایه آپاتیت مشابه با ساختار استخوان است. در واقع با جوانه زنی

داخل SBF برای نمونه H20T تقریباً ثابت می‌ماند که نشان دهنده رسیدن سریعتر به شرایط پایدار و کامل شدن تشکیل آپاتیت بر سطح این پوشش‌ها است. در واقع در زمان غوطه‌وری نمونه‌های کامپوزیتی در اثر آزاد شدن یون‌های Ca^{2+} ، تبادل یونی داخل SBF با ایجاد یون‌های H_3O^+ در محلول فوق اشباع و تشکیل گروه‌های پیوندی Ti-OH بر سطح پوشش کامپوزیتی همراه می‌شود [۴۰ و ۵۵]. سپس مولکول‌های آب موجود در SBF با گروه‌های Ti-OH واکنش می‌دهد. حضور این گروه‌ها باعث تحریک و تشکیل جوانه‌های ابتدایی آپاتیت می‌شود و یون‌های کلسیم آزاد شده با افزایش حاصلضرب اکتیویته یونی (IAP) داخل SBF، تشکیل این جوانه‌ها را تسریع می‌بخشد [۴۰ و ۵۵]. همچنین برای جوانه زنی غیر همگن، که جوانه‌ها در سطح یک جامد تشکیل می‌شوند، باید انرژی آزاد سطحی بین جوانه و جامد را مورد توجه قرار داد. به دلیل وجود نانوذرات TiO₂ در پوشش‌های کامپوزیتی، انرژی آزاد سطحی کاهش می‌یابد و اندازه بحرانی برای تشکیل جوانه‌های آپاتیت بر سطح پوشش‌ها کاهش می‌یابد و به عبارت دیگر جوانه‌زنی آسانتر انجام می‌گیرد [۵۶].

۳-۵- رفتار ترشوندگی پوشش‌ها

چسبندگی ماکرومولکول‌های بیولوژیکی مانند پروتئین‌ها بر سطح ایمپلنت‌ها متأثر از رفتار آبدوست و آب‌گریزی سطح ایمپلنت است، همچنین تریذیری از فاکتورهای مهم کاشت سلولی است [۵۷]. شکل (۸)، شکل ظاهری قطره آب به همراه تغییرات زاویه تماس در سطح را برای نمونه‌های بعد از لایه نشانی الکتروفوریتیک نشان می‌دهد. زاویه تماس بر روی سطح بر اساس شکل ظاهری قطره محاسبه می‌شود و به خواص ماده قطره، اتمسفر اطراف قطره و از همه مهمتر به خواص سطحی که روی آن قرار می‌گیرد [۵۸]، بستگی دارد. براساس تعریف و گالر^۶ از طبقه‌بندی سطح آبدوستی و آب‌گریزی، زاویه تماس ۶۵ درجه را به عنوان مرز بین این دو ویژگی معرفی کرد [۵۷]. سطح آبدوست به چسبندگی، مهاجرت و تکثیر سلولی کمک می‌کند

نیروی محرکه ترمودینامیکی برای رسوبگذاری آپاتیت بر اساس تغییرات انرژی آزاد در محلول‌های فوق اشباع محاسبه می‌شود [۵۴]:

$$\Delta G = -\frac{RT}{n} \ln(S) = -\frac{RT}{n} \ln\left(\frac{IAP}{K_{sp}}\right) \quad (14)$$

در رابطه بالا R ثابت گازها، T دما، S درجه فوق اشباع، K_{sp} ثابت انحلال ($= 10^{-59} \times 2/37$) و n تعداد یون‌های موجود در یک مولکول آپاتیت (n=۱۸) است. درجه فوق اشباع (S) با افزایش غلظت یون‌های داخل SBF افزایش می‌یابد. در ۲ روز ابتدایی غوطه‌وری آزاد شدن یون‌های کلسیم و فسفات منجر به افزایش درجه فوق اشباع می‌شود و مطابق با رابطه (۱۴) انرژی آزاد برای تشکیل جوانه آپاتیت و رشد آن کاهش می‌یابد.

آنالیز سینتیکی برای سرعت جوانه زنی آپاتیت (J) بر اساس مدل کلاسیک جوانه زنی غیر همگن به صورت زیر بیان می‌شود [۵۴]:

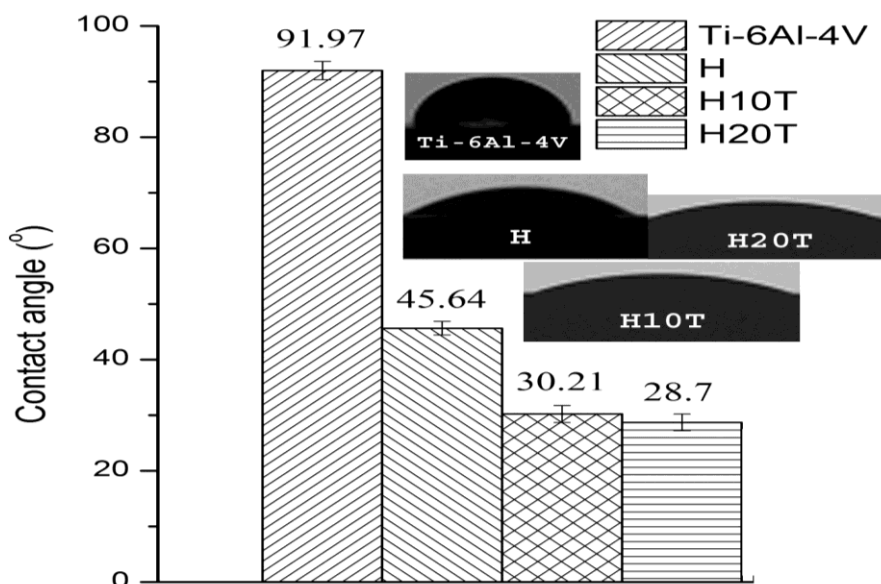
$$J = K \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = K \exp\left(-\frac{16\pi v^2 \gamma^3 f(\theta)}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (15)$$

که در آن k ثابت بولتزمن، K فاکتور سینتیکی، T دمای مطلق، ΔG انرژی فعالسازی جوانه زنی، γ کشش فصل مشترک آپاتیت و محلول ($10/4 \text{ mJ m}^{-2}$)، S درجه فوق اشباع و $f(\theta)$ تابع زاویه تماس جوانه آپاتیت بر سطح پوشش است. حجم مولکولی آپاتیت (v)، برابر با $263/24 \text{ \AA}^3$ است. فاکتور هندسی ($16\pi/3$) برای جوانه کروی شکل تعریف شده است [۵۴]. تابع زاویه تماس ($f(\theta)$) برای جوانه‌زنی غیر همگن به صورت زیر تعریف می‌شود [۵۴]:

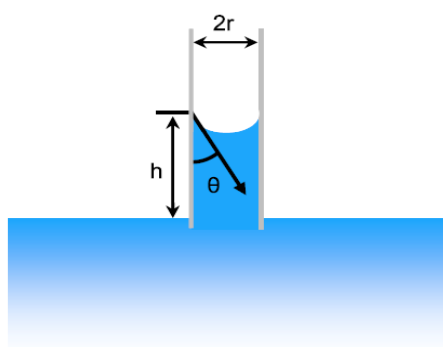
$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (16)$$

مقدار $f(\theta)$ با توجه به اندازه زاویه تماس $0^\circ < \theta < 180^\circ$ ، بین ۰ تا ۱ تغییر می‌کند. زمانی که $\theta = 180^\circ$ باشد، جوانه زنی از نوع همگن است. در رابطه (۱۶) هر چقدر زاویه تماس کمتر باشد، سینتیک جوانه‌زنی آپاتیت تسریع می‌یابد. با توجه به نمودار شکل (۷) بعد از ۱۵ روز غوطه‌وری مقدار غلظت یون کلسیم

[۵۷]. توپوگرافی سطح تأثیر بسزایی بر زاویه تماس و میزان ترپذیری می‌گذارد.



شکل (۸): زاویه تماس و شکل ظاهری قطره آب بر سطح نمونه‌ها



شکل (۹): نمای شمایی از استوانه موینگی داخل سیال

همچنین رفتار فوق آبدوست در نمونه‌های لایه نشانی یافته می‌تواند به دلیل وجود نانوذرات تیتانیا و تشدید اثر کاپیلاری در نمونه H20T باشد [۵۹]. در واقع هر چه میزان تخلخل‌های ریزتر در ساختار پوشش افزایش یابد، ارتفاع موینگی (h) در تماس با سیال بیشتر می‌شود. این مسئله بر اساس رابطه زیر بیان می‌شود:

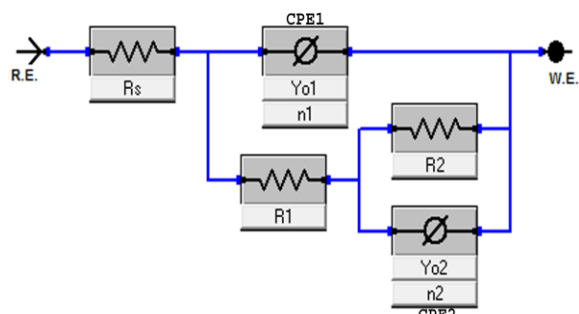
$$h = \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{\Delta \rho g r} \quad (17)$$

در رابطه بالا γ_{lv} کشش سطحی بین سطح سیال و اتمسفر اطراف، $\Delta \rho$ اختلاف چگالی سیال و اتمسفر اطراف، g شتاب ثقل، θ زاویه تماس بین استوانه موینگی و سیال و r شعاع استوانه موینگی است. اگر تخلخل موجود در ساختار پوشش مانند شکل (۹) به صورت یک استوانه موینگی در نظر گرفته شود با کاهش شعاع موینگی، ارتفاع موینگی افزایش می‌یابد و رفتار ترپذیری بهبود می‌یابد. بخشی از دلیل تسریع در سینتیک جوانه‌زنی و رشد لایه آباتیت بر سطح پوشش H20T به دلیل افزایش ترپذیری و تأثیر آن در رابطه (۱۵) است.

۳-۶- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی نایکوئیست مربوط به پوشش‌ها پس از ۷ و ۲۱ روز غوطه‌وری در محلول شبیه سازی شده بدن در شکل (۱۰) نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان اکسید تیتانیم در نمونه‌های کامپوزیتی، مقاومت پوشش افزایش یافته که می‌تواند نشان‌دهنده کاهش تخلخل پوشش‌ها در نتیجه وجود ذرات اکسید تیتانیم باشد. به عبارت دیگر، حضور پوشش کامپوزیتی، فرآیند نفوذ یون‌ها در پوشش را کاهش داده و از این طریق باعث کاهش سرعت خوردگی زیرلایه در محیط فیزیولوژیک

برای تفسیر رفتار یک سیستم الکتروشیمیایی با استفاده از طیف امپدانس، در نظر گرفتن یک مدل فیزیکی برای واکنش‌های الکتروشیمیایی که بر روی الکتروود انجام می‌شود، لازم است. سیستم الکتروشیمیایی می‌تواند با استفاده از یک مدار معادل با مدل فیزیکی در نظر گرفته شده، مورد بررسی قرار گیرد. در این پژوهش از مدار شکل (۱۱) برای بررسی رفتار سیستم استفاده شد.



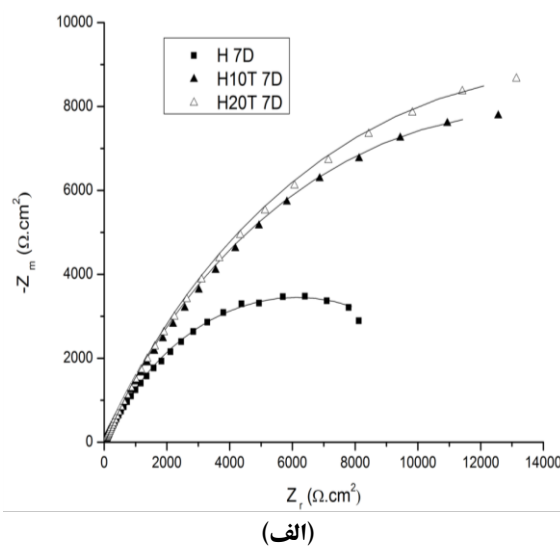
شکل (۱۱): مدار معادل در نظر گرفته شده برای بررسی طیف امپدانس

این مدل، برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی یک فلز پوشیده شده با یک لایه متخلخل مورد بررسی قرار می‌گیرد. مدار معادل شامل اجزاء: R_s مقاومت محلول SBF، CPE1 در گستره فرکانس بالا مربوط به عنصر فازی ثابت در پوشش بیرونی متخلخل، R_1 مقاومت مربوط به نفوذ الکترولیت از طریق حفرات موجود در پوشش، R_2 مقاومت انتقال بار به زیرلایه و CPE2 عنصر فازی ثابت در فرکانس‌های پایین مربوط به اثر لایه مضاعف الکتریکی در فصل مشترک سطح زیرلایه و الکترولیت می‌شود. عنصر فازی ثابت (CPE) که در مدار معادل استفاده شده است، بیانگر یک عنصر نفوذی در فرآیند الکتروشیمیایی است که ماهیتی چندگانه دارد و به صورت زیر تعریف می‌شود:

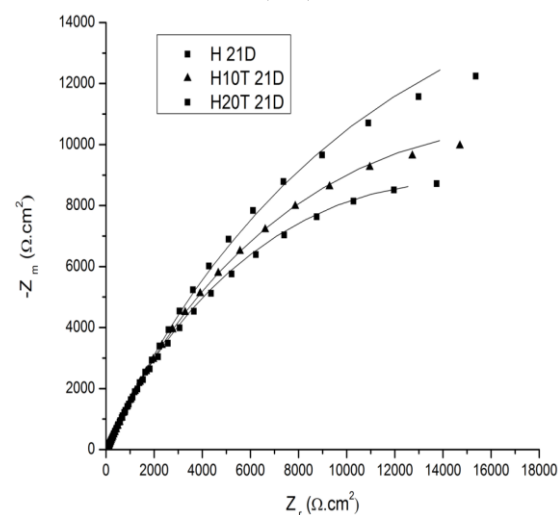
$$Z_{CPE} = \frac{1}{[Y_0(j\omega)^n]} \quad (18)$$

که در آن ω فرکانس زاویه‌ای ($\omega = 2\pi\nu$)، Y_0 و n ($0 \leq n \leq 1$) ثابت هستند. زمانی که مقدار n ، ۱ باشد، این عنصر فازی به یک خازن خالص و زمانی که n صفر باشد، به یک مقاومت خالص تبدیل

می‌شود. با مقایسه منحنی‌های موجود در شکل (۱۰) مربوط به پوشش‌های مختلف، می‌توان ملاحظه نمود که تاثیر مثبت حضور اکسید تیتانیم بر تشکیل رسوبات بر روی پوشش نشان‌دهنده بالاتر بودن زیست‌فعالیت پوشش‌های کامپوزیتی در مقایسه با پوشش هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. به نحوی که رسوبات با پر کردن حفرات مانع از تماس مستقیم محلول با زیرلایه شده، در نتیجه ادامه فرآیند خوردگی مستلزم نفوذ یون‌ها از داخل پوشش می‌باشد.



(الف)



(ب)

شکل (۱۰): منحنی نایکوئیست پوشش‌ها پس از: (الف): ۷ و (ب): ۲۱ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن

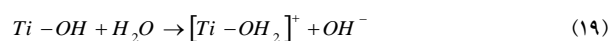
هیدروکسی آپاتیت، در درون حفره‌ها دانست. رسوب ذرات درون حفره‌های موجود در پوشش سرامیکی، باعث افزایش مقدار R می‌شود. همچنین ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان اکسید تیتانیم موجود در پوشش کامپوزیتی، مقدار R_1 افزایش می‌یابد. این مطلب می‌تواند ناشی از کاهش تخلخل‌های موجود در پوشش با افزایش میزان اکسید تیتانیم و کاهش ریزترک‌ها و ریزحفرات داخل ساختار پوشش باشد. پیش از این مشاهده شده است که اکسید تیتانیم در پوشش‌های کامپوزیتی با تسریع جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح نمونه پس از غوطه‌وری در محلول شبیه سازی شده بدن، باعث افزایش زیست سازگاری پوشش می‌شود [۴۰].

می‌شود. با استفاده از مدار معادل شکل (۱۱) و نرم افزار Gamry Echem Analyst v.5.68، طیف‌های امپدانس بدست آمده با مدل تطبیق داده شد و مقادیر اجزاء مدار برای پوشش‌ها بدست آمد (جدول (۲)). مقدار کوچک χ^2 در جدول (۲)، نشان دهنده تطبیق مناسب داده‌های طیف امپدانس با مدل ارائه شده است. با مقایسه مقادیر ثابت‌های به دست آمده برای هر کدام از پوشش‌ها در زمانهای ۷ و ۲۱ روز غوطه‌وری، می‌توان مشاهده نمود که مقادیر خازن مربوط به Y_{01} و Y_{02} تغییر چندانی نمی‌کنند و فقط به میزان کمی افزایش در Y_{01} و کاهش در Y_{02} دیده می‌شود. در حالیکه با افزایش زمان غوطه‌وری، مقاومت نفوذ الکترولیت از طریق حفرات (R_1) و انتقال بار (R_2)، افزایش نسبتاً شدیدی را از خود نشان می‌دهد. این مطلب را می‌توان ناشی از رسوب ذرات

جدول (۲): پارامترهای به دست آمده از مدل استفاده شده در طیف امپدانس

نمونه	Chi-squared (χ^2)	n_2	$Y_{02}(F)$	$R_2(\Omega)$	n_1	$Y_{01}(F)$	$R_1(\Omega)$	$R_s(\Omega)$
H 7D	$2/72 \times 10^{-4}$	۰/۶۳۴	$2/85 \times 10^{-4}$	$1/23 \times 10^4$	۰/۸۶۴	$4/22 \times 10^{-5}$	۶۵/۱۵	۱۸/۵
H10T 7D	$4/13 \times 10^{-4}$	۰/۶۴۳	$2/59 \times 10^{-4}$	$2/74 \times 10^4$	۰/۸۷۵	$4/50 \times 10^{-5}$	۶۹/۷۱	۱۱/۳
H20T 7D	$3/06 \times 10^{-4}$	۰/۶۴۹	$2/49 \times 10^{-4}$	$3/03 \times 10^4$	۰/۸۵۹	$4/50 \times 10^{-5}$	۷۰/۵۵	۱۶/۳
H 21D	$4/31 \times 10^{-4}$	۰/۶۷۰	$2/22 \times 10^{-4}$	$2/87 \times 10^4$	۰/۸۰۸	$7/23 \times 10^{-5}$	۱۱۴/۹	۱۴/۵۷
H10T 21D	$2/01 \times 10^{-4}$	۰/۶۵۹	$1/93 \times 10^{-4}$	$3/49 \times 10^4$	۰/۷۹۸	$7/57 \times 10^{-5}$	۱۲۱/۴	۲۷/۱
H20T 21D	$4/05 \times 10^{-4}$	۰/۶۴۷	$1/71 \times 10^{-4}$	$4/92 \times 10^4$	۰/۷۵۹	$1/05 \times 10^{-4}$	۱۷۶	۲۲

شبیه سازی شده بدن، این لایه آپاتیت ایجاد شده کل سطح را می‌پوشاند [۴۰، ۵۵]. از طرف دیگر تیتانیای موجود در ساختار پوشش در محیط آبی هیدروکسیله شده و Ti-OH را تشکیل می‌دهد [۴۰، ۵۵]، که می‌تواند در نقش مکان‌های مناسب برای هسته‌زایی آپاتیت بر روی سطح عمل کند. گروه‌های Ti-OH به صورت زیر با مولکول‌های آب واکنش می‌دهد و باعث ایجاد بار مثبت در سطح می‌شود [۶۰]:



در ادامه کاتیون‌های Ca^{2+} موجود در محلول فوق اشباع SBF می‌توانند به بار منفی گروه‌های OH⁻ متصل گردند و گروه‌های

پیشنهاد شده است که یونهای Ca^{2+} و PO_4^{3-} در اثر انحلال پوشش وارد محلول SBF می‌شوند. در نتیجه یک حالت فوق اشباع از این یون‌ها در داخل محلول شبیه سازی شده بدن به وجود می‌آید. سپس در اثر تبادل یونهای Ca^{2+} در ساختار پوشش با H_3O^+ موجود در محلول، گروه‌های Ti-OH بر روی سطح بوجود می‌آید. این گروه‌ها باعث تسهیل فرآیند جوانه‌زنی آپاتیت می‌شوند و یونهای Ca^{2+} و PO_4^{3-} جوانه‌های هیدروکسی آپاتیت را در اثر افزایش فعالیت یونی این یون‌های در اثر انحلال آپاتیت به وجود می‌آورند. هنگامی که جوانه آپاتیت بوجود آمد، می‌تواند با استفاده از یون‌های موجود در محلول رشد کند. در نتیجه پس از مدتی غوطه‌وری در محلول

حاصل از منحنی‌های نایکوئیست پوشش‌ها پس از غوطه‌وری به مدت ۲۱ روز در محلول شبیه سازی شده بدن، نشان داد که با افزایش میزان اکسید تیتانیم در نمونه‌های کامپوزیتی، مقاومت پوشش افزایش یافته است که نشان دهنده بالاتر بودن زیست‌فعالیت پوشش‌های کامپوزیتی در مقایسه با پوشش هیدروکسی آپاتیت است.

۵- مراجع

- [1] S. R. Paital & N. B. Dahotre, "Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials , performance factors , and methodologies", Scanning, Vol. 66, pp. 1-70, 2009.
- [2] Y. h. Jeong, H. c. Choe, W. A. Brantley & I. b. Sohn, "Surface & Coatings Technology Hydroxyapatite thin film coatings on nanotube-formed Ti – 35Nb – 10Zr alloys after femtosecond laser texturing", Surface & Coatings Technology, 2012.
- [3] X. Zhang, Q. Li, L. Li, P. Zhang, Z. Wang & F. Chen, "Fabrication of hydroxyapatite / stearic acid composite coating and corrosion behavior of coated magnesium alloy", Materials Letters, Vol. 88, pp. 76-78, 2012.
- [4] H. Farnoush, A. Abdi Bastami, A. Sadeghi, J. Aghazadeh Mohandesi & F. Moztaezadeh, "Tribological and corrosion behavior of friction stir processed Ti-CaP nanocomposites in simulated body fluid solution", Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Vol. 20, pp. 90-97, 2013.
- [5] A. Kobayashi & B. Subramanian, "Hydroxyapatite and YSZ reinforced hydroxyapatite coatings by gas tunnel type plasma spraying" pp. 213-216, 2013.
- [6] M. Mittal, S. K. Nath & S. Prakash, "Improvement in mechanical properties of plasma sprayed hydroxyapatite coatings by Al₂O₃ reinforcement", Materials Science and Engineering, Vol. 33C, pp. 2838-2845, 2013.
- [7] B. Pateyron, L. Pawłowski, N. Calve, G. Delluc & A. Denoirjean, "Modeling of phenomena occurring in plasma jet during suspension spraying of hydroxyapatite coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 214, pp. 86-90, 2013.

فسفات به کاتیون‌های $[Ti-OH_2]^+$ متصل شوند و در نتیجه به عنوان یک عامل در جهت هسته‌زایی آپاتیت عمل کنند [۴۰ و ۵۵]. تیتانیای موجود در ساختار پوشش به دو صورت آاناتاز و روتایل است، که هر دو دارای شبکه کریستالی تتراگونال هستند. با این تفاوت که هماهنگی بهتر صفحات کریستالی آپاتیت با فاز آاناتاز باعث به وجود آمدن مکان‌های مرجحی برای جوانه‌زنی کریستال‌های آپاتیت می‌شود [۶۱]. در مقایسه با روتایل، سطح آاناتاز، مقدار بیشتری از یون‌های OH⁻ و PO₄³⁻ را از محلول SBF به خود جذب می‌کند. گزارش شده است که برای ایجاد لایه آپاتیت بر سطح فاز روتایل، زمان طولانی‌تری احتیاج است [۶۱]. علاوه بر این وجود نانوذرات تیتانیا در ساختار پوشش، به دلیل داشتن سطح ویژه بالاتر می‌تواند مکان‌های مناسب بیشتری را جهت هسته‌زایی آپاتیت فراهم نماید.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش از لایه نشانی الکتروفورتیک برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی لایه‌ای از نانوذرات HA/TiO₂ با ترکیب ۱۰، ۲۰ و ۴۰ درصد وزنی TiO₂ بر روی زیرلایه آلایز Ti-6Al-4V استفاده شد. با افزایش میزان TiO₂ موجود در ساختار پوشش، استحکام چسبندگی از ۱۱/۹ MPa برای پوشش هیدروکسی-آپاتیت تا ۱۸/۳ MPa و ۲۰/۷ MPa به ترتیب برای پوشش‌های H10T و H20T افزایش یافت. کمترین مقدار چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) در مقابل بیشترین مقدار پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) در نمونه H20T مشاهده شد. بر اساس آنالیز شیمیایی ICP از غلظت یون کلسیم موجود در داخل محلول SBF مشاهده شد که بعد از ۱۵ روز غوطه‌وری مقدار غلظت یون کلسیم داخل SBF برای نمونه H20T تقریباً ثابت می‌ماند که نشان دهنده رسیدن سریعتر به شرایط پایدار و کامل شدن تشکیل آپاتیت بر سطح این پوشش‌ها است. با افزودن نانوذرات تیتانیا در ساختار پوشش، رفتار فوق آبدوست در نمونه‌های H20T مشاهده شد که با تشدید اثر کاپیلاری و میزان تخلخل‌های ریزتر در ساختار پوشش همراه است. نتایج

- [17] D. H. Li, J. Lin, D. Y. Lin & X. X. Wang, "Synthesis and characterization of silicon-substituted hydroxyapatite coating by electrochemical deposition on Ti substrate", *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 27, pp. 1027-1032, 2011.
- [18] D. H. Li, J. Lin, D. Y. Lin & X. X. Wang, "Synthesized silicon-substituted hydroxyapatite coating on titanium substrate by electrochemical deposition", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 22, pp. 1205-1211, 2011.
- [19] X. Lu, B. Zhang, Y. Wang, X. Zhou, J. Weng, S. Qu, B. Feng, F. Watari, Y. Ding & Y. Leng, "Nano-Ag-loaded hydroxyapatite coatings on titanium surfaces by electrochemical deposition", *Journal of the Royal Society Interface*, Vol. 8, pp. 529-539, 2011.
- [20] Y. Wang, X. Lu, D. Li, B. Feng, S. Qu & J. Weng, "Hydroxyapatite/chitosan composite coatings on titanium surfaces by pulsed electrochemical deposition", *Acta Polymerica Sinica*, Vol. pp. 1244-1252, 2011.
- [21] B. Antebi, X. Cheng, J. N. Harris, L. B. Gower, X. D. Chen & J. Ling, "Biomimetic collagen-hydroxyapatite composite fabricated via a novel perfusion-flow mineralization technique", *Tissue Engineering - Part C: Methods*, Vol. 19, pp. 487-496, 2013.
- [22] Q. Cai, Q. Feng, H. Liu & X. Yang, "Preparation of biomimetic hydroxyapatite by biomineralization and calcination using poly(L-lactide)/gelatin composite fibrous mat as template", *Materials Letters*, Vol. 91, pp. 275-278, 2013.
- [23] G. Ciobanu & O. Ciobanu, "Investigation on the effect of collagen and vitamins on biomimetic hydroxyapatite coating formation on titanium surfaces", *Materials Science and Engineering*, Vol. 33C, pp. 1683-1688, 2013.
- [24] H. Deplaine, M. Lebourg, P. Ripalda, A. Vidaurre, P. Sanz-Ramos, G. Mora, F. Prösper, I. Ochoa, M. Doblaré, J. L. Gómez Ribelles, I. Izal-Azcárate & G. Gallego Ferrer, "Biomimetic hydroxyapatite coating on pore walls improves osteointegration of poly(L-lactic acid) scaffolds", *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, Vol. 101 B, pp. 173-186, 2013.
- [8] Y. C. Yang & C. Y. Yang, "Mechanical and histological evaluation of a plasma sprayed hydroxyapatite coating on a titanium bond coat", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 6509-6516, 2013.
- [9] S. Adibnia, A. Nemati, M. H. Fathi & S. Baghshahi, "Synthesis and characterization of sol-gel derived Hydroxyapatite- Bioglass composite nanopowders for biomedical applications", *Tissue Engineering*, Vol. 12, pp. 51-57, 2012.
- [10] A. Yelten, S. Yilmaz & F. N. Oktar, "Sol – gel derived alumina – hydroxyapatite – tricalcium phosphate porous composite powders", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 2659-2665, 2012.
- [11] A. Abdi Bastami, H. Farnoush, A. Sadeghi & J. Aghazadeh Mohandesi, "Sol-gel derived nanohydroxyapatite film on friction stir processed Ti-6Al-4V substrate", *Surface Engineering*, Vol. 29, pp. 205-210, 2013.
- [12] H. Farnoush, J. A. Mohandesi & D. H. Fatmehsari, "Effect of particle size on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings: A kinetic study based on a statistical analysis", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 10, pp. 87-96, 2013.
- [13] H. Farnoush, J. Aghazadeh Mohandesi, D. Haghshenas Fatmehsari & F. Moztarzadeh, "Modification of electrophoretically deposited nano-hydroxyapatite coatings by wire brushing on Ti-6Al-4V substrates", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 4885-4893, 2012.
- [14] H. Farnoush, J. Aghazadeh Mohandesi, D. Haghshenas Fatmehsari & F. Moztarzadeh, "A kinetic study on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite-titania nanocomposite based on a statistical approach", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 6753-6767, 2012.
- [15] H. Farnoush, A. Sadeghi, A. Abdi Bastami, F. Moztarzadeh & J. Aghazadeh Mohandesi, "An innovative fabrication of nano-HA coatings on Ti-CaP nanocomposite layer using a combination of friction stir processing and electrophoretic deposition", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 1477-1483, 2013.
- [16] C. Gu, Q. Fu, H. Li, J. Lu & L. Zhang, "Study on special morphology hydroxyapatite bioactive coating by electrochemical deposition", pp. 256-260, 2013.

- Journal of the European Ceramic Society, Vol. 28, pp. 2161-2169, 2008.
- [35] H. Zhou & J. Lee, "Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering", *Acta biomaterialia*, Vol. 7, pp. 2769-2781, 2011.
- [36] S. V. Dorozhkin, "Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates", *Acta biomaterialia*, Vol. 6, pp. 715-734, 2010.
- [37] S. F. Ou, S. Y. Chiou & K. L. Ou, "Phase transformation on hydroxyapatite decomposition", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 3809-3816, 2013.
- [38] T. Wang, A. Dorner-reisel & E. Mu, "Thermogravimetric and thermokinetic investigation of the dehydroxylation of a hydroxyapatite powder", Vol. 24, pp. 693-698, 2004.
- [39] M. Gaona, R. S. Lima & B. R. Marple, "Nanostructured titania / hydroxyapatite composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying", *Materials Science and Engineering*, Vol. 458A, pp. 141-149, 2007.
- [40] W. Que, K. A. Khor, J. L. Xu & L. G. Yu, "Hydroxyapatite / titania nanocomposites derived by combining high-energy ball milling with spark plasma sintering processes", *Materials Research*, Vol. 28, pp. 3083-3090, 2008.
- [41] S. Bose & S. Tarafder, "Acta Biomaterialia Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering : A review", *Acta Biomaterialia*, Vol. 8, pp. 1401-1421, 2012.
- [42] S. V. Dorozhkin, "Bioceramics of calcium orthophosphates", *Biomaterials*, Vol. 31, pp. 1465-1485, 2010.
- [43] R. G. Carrodegua & S. D. Aza, "Acta Biomaterialia a -Tricalcium phosphate : Synthesis , properties and biomedical applications", *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, pp. 3536-3546, 2011.
- [44] T. Laonapakul, A. Rakngarm & Y. Otsuka, "Failure behavior of plasma-sprayed HAp coating on commercially pure titanium substrate in simulated body fluid (SBF) under bending load", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 15, pp. 153-166, 2012.
- [25] F. Peng, M. T. Shaw, J. R. Olson & M. Wei, "Influence of surface treatment and biomimetic hydroxyapatite coating on the mechanical properties of hydroxyapatite/poly(L-lactic acid) fibers", *Journal of Biomaterials Applications*, Vol. 27, pp. 641-649, 2013.
- [26] M. Wu, Q. Wang, X. Liu & H. Liu, "Biomimetic synthesis and characterization of carbon nanofiber/hydroxyapatite composite scaffolds", *Carbon*, Vol. 51, pp. 335-345, 2013.
- [27] H. Farnoush, F. Muhaffel & H. Cimenoglu, "Fabrication and characterization of nano-HA-45S5 bioglass composite coatings on calcium-phosphate containing micro-arc oxidized CP-Ti substrates", *Applied Surface Science*, Vol. 324, pp. 765-774, 2015.
- [28] L. Mohan, D. Durgalakshmi, M. Geetha, T. S. N. S. Narayanan & R. Asokamani, "Electrophoretic deposition of nanocomposite (HAp + TiO₂) on titanium alloy for biomedical applications", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3435-3443, 2012.
- [29] M. Sadat-shojai, M. t. Khorasani, E. Dinpanah-khoshdargi & A. Jamshidi, "Acta Biomaterialia Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures", *Acta Biomaterialia*, Vol. pp., 2013.
- [30] R. M. Trommer, L. A. Santos & C. P. Bergmann, "Alternative technique for hydroxyapatite coatings", Vol. 201, pp. 9587-9593, 2007.
- [31] Y. Yang, K. h. Kim & J. L. Ong, "A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process — an alternative to plasma spraying", *Science*, Vol. 26, pp. 327-337, 2005.
- [32] A. R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li & I. Zhitomirsky, "Electrophoretic deposition of biomaterials", *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society*, Vol. 7, Suppl 5, pp. S581-613, 2010.
- [33] M. Wei, A. J. Ruys, M. V. Swain, B. K. Milthorpe & C. C. Sorrell, "Hydroxyapatite-coated metals : Interfacial reactions during sintering", Vol. 6, pp. 101-106, 2006.
- [34] V. Cannillo, L. Lusvardi & A. Sola, "Production and characterization of plasma-sprayed TiO₂ – hydroxyapatite functionally graded coatings",

- composite coatings in simulated body fluid”, *Biomaterials*, Vol. 25, pp. 3177-3185, 2004.
- [54] X. Lu & Y. L. Å, “Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid”, *Biomaterials*, Vol. 26, pp. 1097-1108, 2005.
- [55] C. E. Wen, “Hydroxyapatite / titania sol – gel coatings on titanium – zirconium alloy for biomedical applications q”, *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, pp. 403-410, 2007.
- [56] B. Zhang & C. Tat, “Hydroxyapatite-anatase-carbon nanotube nanocomposite coatings fabricated by electrophoretic codeposition for biomedical applications”, *Journal of Materials*, Vol. pp. 2249-2259, 2011.
- [57] H. C. Man, K. Y. Chiu, F. T. Cheng & K. H. Wong, “Adhesion study of pulsed laser deposited hydroxyapatite coating on laser surface nitrided titanium”, *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp. 5496-5501, 2009.
- [58] C. Kim, M. R. Kendall, M. A. Miller, C. L. Long, P. R. Larson, M. Beth, A. S. Madden & A. C. Tas, “Comparison of titanium soaked in 5 M NaOH or 5 M KOH solutions”, *Materials Science & Engineering C*, Vol. 33, pp. 327-339, 2013.
- [59] Y. Yuan & T. R. Lee, “Contact Angle and Wetting Properties”, in: G. Bracco, B. Holst (Eds.) *Surface Science Techniques*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 3-34, 2013.
- [60] T. Sun & M. Wang, “Applied Surface Science Low-temperature biomimetic formation of apatite / TiO₂ composite coatings on Ti and NiTi shape memory alloy and their characterization”, Vol. 255, pp. 396-400, 2008.
- [61] O. Yamamoto, K. Alvarez, T. Kikuchi & M. Fukuda, “Fabrication and characterization of oxygen-diffused titanium for biomedical applications”, *Acta Biomaterialia*, Vol. 5, pp. 3605-3615, 2009.
- [45] C. T. Kwok, P. K. Wong, F. T. Cheng & H. C. Man, “Applied Surface Science Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition”, *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 6736-6744, 2009.
- [46] H. Farnoush, A. Abdi, A. Sadeghi, J. Aghazadeh & F. Moztaazadeh, “Tribological and corrosion behavior of friction stir processed Ti-CaP nanocomposites in simulated body fluid solution”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 20, pp. 90-97, 2013.
- [47] X. B. Zheng & C. X. Ding, “Characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite/TiO₂ composite coatings”, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 9, pp. 520-525, 2000.
- [48] X. F. Xiao, R. F. Liu & X. L. Tang, “Electrophoretic deposition of silicon substituted hydroxyapatite coatings from n-butanol-chloroform mixture”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 19, pp. 175-182, 2008.
- [49] X. F. Xiao, R. F. Liu & Y. Z. Zheng, “Characterization of hydroxyapatite / titania composite coatings codeposited by a hydrothermal – electrochemical method on titanium”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 4406-4413, 2006.
- [50] A. L. G. M. Stern, “Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 104, pp. 56-63, 1957.
- [51] Y. Gu, S. Bandopadhyay, C. F. Chen, Y. Guo & C. Ning, “Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 543, pp. 109-117, 2012.
- [52] M. Mehdipour, A. Afshar & M. Mohebbali, “Applied Surface Science Electrophoretic deposition of bioactive glass coating on 316L stainless steel and electrochemical behavior study”, *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 9832-9839, 2012.
- [53] Y. W. Gu, K. A. Khor, D. Pan & P. Cheang, “Activity of plasma sprayed yttria stabilized zirconia reinforced hydroxyapatite / Ti – 6Al – 4V

۶- پی نوشت

- [1] Furlong and Osborn
 [2] Nyquist and Bode
 [3] Zheng
 [4] Liu et al.

[5] Stern-Geary

[6] Vogler