

Research Paper

Electrochemical deposition of calcium phosphate coating on the Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) composite produced by spark plasma sintering

Zahra Naghdi Chavan¹, Mazyar Azadbeh^{1*}, Mohammad Reza Etminanfar¹, Leila Fathyunes²

1. Faculty of Material Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

2. Department of Materials Science and Engineering, University of Bonab, Bonab, Iran.

Received: 2022/06/27

Revised: 2023/01/30

Accepted: 2023/02/06

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2023.30608.1961](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.30608.1961)

Keywords:

Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) composite, Spark plasma sintering, Calcium phosphate coating, Electrochemical deposition.

Abstract

Introduction: In the present study, the Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) composite produced by spark plasma sintering (SPS) with different amounts of ceramic reinforcements ($0.5 \leq X \leq 4$) was chosen as substrate for development of new biomaterials. The aim of this study was applying the calcium phosphate (CaP) coating with appropriate quality and phase composition on the Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) composite materials for biomedical application.

Methods: The Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) composites were sintered by SPS method, at an initial pressure of 10 MPa, an intermediate pressure of 20 MPa and a final pressure of 50 MPa at 1150 °C. Then the CaP coating was applied on the substrates by electrochemical deposition method at three different DC current densities of 0.5, 0.6 and 0.7 mA.cm⁻² for 30 minutes. Optical electron microscopy (OM) was used to study the pore structure of the substrates containing the different amounts of ceramic reinforcements. To take a look at the physical properties of the substrates, the sintering density became measured based at the Archimedes method. A tensile test became additionally performed to check the tensile strength of the porous substrates. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy distribution spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy were also used to investigate the morphology, chemical and phase composition of the obtained coatings, respectively.

Wettability of the CaP coatings was also investigated using the static droplet contact angle method. At last, the apatite forming ability test of the coated sample were carried out in SBF solution.

Findings: By increasing the percentage of ceramic reinforcements because of the removal of porosity, the density and tensile strength of the substrates have raised. Comparing the SEM images showed that, besides the applied current density, the properties of the substrate, such as the percentage of porosity and hydrophilic behavior had an impact on the morphology of the coatings. Moreover, by increasing the current density from 0.5 to 0.6 and 0.7 mA.cm⁻², the apparent quality of the coating decreased and the amount of porosity in the coating increased. In addition, the Ca/P ratio in the coating applied on the 1.0-T1150 and 2.0-T1150 samples at the current density of 0.5 mA.cm⁻² was measured to be 1.60 and 1.67, respectively, which is close to that of the natural apatite. Furthermore, the results of XRD and FTIR analysis revealed that the coatings formed on these samples at 0.5 mA.cm⁻² were mainly containing hydroxyapatite (HA) phase. In addition, after the sample was immersed in simulated body solution (SBF) for 3, 5 and 7 days, a layer of apatite spheres was formed on the surface, indicating the high mineralization ability of the coated sample and hence the prepared sample has a sensible bioactivity.

Citation: Naghdi Chavan. Z, Azadbeh. M, Etminanfar. Mr, Fathyunes. L. Electrochemical deposition of calcium phosphate coating on the Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) composite produced by spark plasma sintering. Quarterly Journal of New Materials. 2022; 13 (48): 32-52.

***Corresponding author:** Mazyar Azadbeh

Address: Faculty of Material Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Tell: +98-9122500420

Email: azadbeh@sut.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Recently, greater than 90 percent of the aged of world's populations be afflicted by bone-related trauma, inclusive of osteoporosis, bone cancers, rheumatoid arthritis, or accidents, which require spinal, hip, and knee replacements. Thus, a big achievement in bone implant improvement is expected in 2030. Implants are biocompatible metallic or non-metallic parts used to repair or replace damaged parts of bone or the other body tissues. Ti and its alloys have received considerable attention as biomedical materials used in load-bearing implants such as artificial hip joints, bone plates and screws, spinal instruments, and dental implants. The main advantages of Ti-based biomaterials are the acceptable biocompatibility, high corrosion resistance and strength-to-weight ratio. However, a large difference in the elastic modulus between the implant materials and the host bone is associated with stress shielding resulting in the bone resorption around implant, loosening or fracture of the implant. Therefore, it is very important to reduce the elastic modulus of Ti alloys to overcome this problem. β -Ti alloys because of offering better biocompatibility and lower elastic modulus have attracted more attention from scientists. Accordingly, binary, ternary or quaternary Ti alloys containing non-toxic β -stabilizer elements of Nb, Ta, Zr, Mo and Sn, such as Ti-Zr, Ti-Mo, Ti-Ta, Ti-Ta-Zr, Ti-Nb-Hf, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Sn, Ti-Nb-Ta-Zr, Ti-Fe-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe, Ti-Mo-Nb-Si, Ti-Mo-Ga, Ti-Mo-Ge and Ti-Mo-Al, have been developed for biomedical applications. In this regard, Ti-Mo-based alloys have been viewed by researchers as new biomaterials to replace the Cp-Ti and Ti6Al4V alloys, owing to having similar properties to natural bone and being safe for living body.

Moreover, various reinforcements such as TiB₂, TiC, TiN, B₄C, Al₂O₃ and SiC have been used in the medical Ti-based composites to improve their strength, corrosion resistance and fatigue resistance. Among them, TiB₂ is currently considered as one of the most compatible reinforcement for Ti due to its high strength, excellent thermodynamic

stability, similar density and thermal coefficient to the Ti matrix.

Today, β -type Ti alloys are manufactured using powder metallurgy (PM). PM is a powerful near-net shape forming method to produce Ti alloys. This method is capable in achieving the chemical homogeneity in composition and controlling the size of pores. The porous structure is a field of growing interest for biomaterials since porosity reduces the elastic modulus and improves the bone tissue in-growth into the implant.

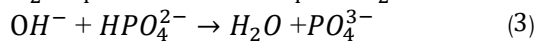
Bio-metals, despite having good mechanical properties, are bio-inert with long healing period. Besides, the foreign body reaction to bioinert materials isolates them from the rest of the body. Therefore, a low ability of bioinert implants to bond to bone causes their loosening and motion under load. Surface chemistry, roughness, and topography are effective factors in the integration of bone with implants, and therefore, surface modification of the metallic implants with bioactive materials plays an important role in preventing loosening of them. The calcium phosphate (CaP) bio-active ceramics are able to form a direct chemical bond with hard tissues. Among them; hydroxyapatite (HA), Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, is the most stable biological material with the structural and chemical similarity to the mineral component of bone. The chemical composition of HA determines its resistance to dissolution in the physiological environments.

Applying the CaP coating on the load-bearing metallic implant combines the good mechanical properties with bioactivity. There are various methods to apply the CaP coatings, the most common being sol-gel, electrophoresis, plasma spray and electrochemical. The electrochemical method was used in this study because of offering several advantages, e.g. low cost, ability to form a coating on different shapes substrates with porous structure, and good control on the chemical composition, thickness and morphology of the coating. The electrochemical deposition takes place in an electrochemical cell containing anode, cathode and electrolyte. The cathode is the substrate where the deposition of ions takes

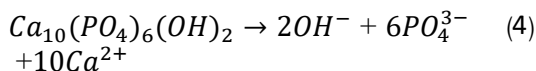
place through the chemical reaction by the action of the electrical current from an external source. The water-based electrolyte containing calcium and phosphate ions is used to apply the CaP coating. The hydroxyl ions formed during the water reduction, according to reaction 1, increase the pH in the vicinity of the cathode.



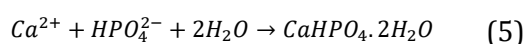
The presence of $(\text{OH})^-$ ions could convert acidic phosphate hydrogen ions supplied by $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ precursor to PO_4^{3-} ions in keeping with reactions 2 and 3.



A local increase in the pH at the cathode causes the calcium phosphates (CaPs) become insoluble and due to their tendency to heterogeneous nucleation, they precipitate preferentially on the cathode surface. During electrochemical deposition, numerous forms of the calcium phosphate phases could be formed. A sufficient concentration of OH^- and PO_4^{3-} is needed to deposit HA phase through reaction 4.



However, the hydrogen phosphates could not be fully converted to the phosphates if pH is not high enough. Under this condition, other CaP phases like double hydrous dicalcium phosphate (DCPD) or brushite, anhydrous calcium phosphate (DCPA), octacalcium phosphate (OCP) could be deposited. In case, if hydrogen phosphate ions cannot be converted into phosphate, within the presence of hydrogen phosphates, different phases of calcium phosphate, for example, brushite, are formed consistent with reaction 5. Within the conversion of hydrogen phosphate to phosphate, two local pH scale factors around the cathode and also the deposition rate are often considered. With the increase in deposition speed, there'll not be enough time for this transformation.



In the electrochemical method, three types of direct current (DC), pulsed (PC) and reverse pulsed current (PRC) will be used, and also the applied current density and conditions have an effect on the composition and morphology of the CaP coating, in order that actions are performed on the CaP undercoating. In the current research, a different metallic element composite substrate made by spark plasma sintering method, including different amounts of reinforcement, was used for the first time to modify the surface by CaP coating.

The focus of this study was on the combined effects of substrate surface conditions (porosity and hydrophilicity) and DC current density on the morphology and chemical composition of the resulting CaP coatings. Considering the porous nature of the elements made by the metallurgy technique and therefore the amendment of surface conditions within the presence of various amounts of reinforcement, it looks that this study is important.

Materials and Methods

The Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) composite was sintered by SPS method, at an initial pressure of 10 MPa, an intermediate pressure of 20 MPa and a final pressure of 50 MPa at 1150 °C. Then, the composite samples with an area of 1 cm² and a thickness of 3 mm were designated according to Table 1. These samples were used as cathode and graphite as the anode in the electrochemical cell. The water-based electrolyte was prepared by mixing components listed in Table 2. The electrochemical deposition was carried at three different DC current densities of 0.5, 0.6 and 0.7 mA/cm² for 30 min.

The surface morphology of the coatings was examined by scanning electron microscope (SEM: Vega Tescan, Cam Scan MV2200) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS). Before the SEM observations, the samples were sputter-coated with a thin layer of gold to avoid charge accumulation.

In the following, XRD analysis was used to study the phase composition of the coating, and the diffraction patterns were obtained by the Advance BRUKER-D8 Germany device with Cu-K α radiation at 40 KV and 40 mA for

2 θ values between 20 and 70 degrees, step size of 0.01 and a time of 0.4 seconds. The chemical bands of the coatings were studied with Fourier transform infrared spectra (FTIR: Unicam 4600 FTIR spectrophotometer) between 400 to 4000 cm⁻¹. For this purpose, the powdery sample which was scratched from the coating was blended with KBr and pressed as disc.

Wettability of the CaP coatings was investigated using the static droplet contact angle method with the aid of contact angle measuring device (Sharif solar, CA-500M, Iran). The optical microscope (OLYMPUS-PMG3, Olympus, Japan) was also used to study the pore structure of the composite substrates containing different amounts of reinforcements. To check the physical properties of the substrates, the sintering density was measured according to the ASTM C373 standard by Archimedes method. Also, to check the tensile strength of the sintered substrates, a tensile test was performed by STM-250 machine with a strain rate of 0.5 mm/min. The substrates were subjected to a tensile test according to the ASTM-B925 standard with a size of 3x5x15 mm. Also, the bioactive behavior was evaluated by the apatite growth ability on the surface of the coated sample inside simulated body solution (SBF) during 3, 5 and 7 days immersion. SBF solution was prepared according to Kokubo method.

Findings

Using different amounts of ceramic reinforcements ($0.5 \leq X \leq 4$) affected the porosity percentage and wettability of the composite substrate produced by SPS.

As can be seen from the SEM images, the CaP coatings formed on the composite substrates were porous containing the plate-shaped crystals. These crystals had grown almost perpendicular to the substrate, which is a common phenomenon for coatings obtained by electrochemical deposition method.

The morphology of the CaP coatings applied on the Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) showed dependence on the applied current density and properties of the substrate. In fact, the chemical composition, microstructure and surface energy of the substrate could affect the crystal size, density and chemical

composition of the coating obtained at the same electrodeposition condition. Moreover, increasing the applied current density caused a drop in the apparent quality and density of the coating.

According to EDS results, the Ca/P ratio in coating applied at 0.5 mA cm⁻² on the 1.0-T1150 and 2.0-T1150 samples was 1.60 and 1.67, respectively, which is close to that of the natural apatite. The results of XRD analysis of the coatings formed on these substrates at a current density of 0.5 mA.cm⁻² again confirmed the formation of the dominant phase of HA. Note that due to the porous nature of the coating, substrate-related peaks can also be seen in the diffraction pattern. The FTIR results also showed that among the composite samples, the coating applied at 0.5 mA.cm⁻² on the 2.0-T1150 sample has higher intensity phosphate band (1040 cm⁻¹) than the hydrogen phosphate band (1107 cm⁻¹), which confirms providing the favorable conditions for the HA formation. At the end, the ability to create apatite on the surface of the coated samples were investigated. The importance of this study is as a result of it shows the ability of the prepared sample to bond with bone tissues. One in all the first tests that's usually performed to envision the bioactivity and ability to form apatite is immersion in SBF solution. This solution has associate ion concentration almost up to the ion concentration in human plasma and is concentrated with calcium and phosphorus ions. The SEM images were taken from the surface of the 2.0-T1150 sample coated at a current density of 0.5 mA.cm⁻² after 3,5 and 7-day immersion period. From this figure, it's clear that spherical apatite particles covered the surface of the coating after exposure to SBF solution, that indicates proper bioactivity.

Discussion

Since in this study, no surface activation pretreatment has been performed, so the dominant parameters affecting the morphology of the coating applied under the same electrochemical deposition conditions were related to the properties of the substrate. Accordingly, the porosity percentage, chemical composition and the

degree of hydrophilicity of the substrate surface could alter the coating's morphology. The distribution and percentage of porosity of the substrate could affect its wettability as well as the surface energy. The nucleation rate is inversely related to the surface energy. Therefore, with increasing the percentage of reinforcement in the substrate, the nucleation rate will increase as a result of decreasing the surface energy. Hence, the presence of TiC and TiB₂ reinforcements in the substrate is effective in the improving the density of the coating and reducing the size of CaP crystals.

In addition, a large overpotential achieved by applying a higher current density leads to greater nuclear distribution at the initial stage of electrodeposition and the grain size refinement. Raising the current density of electrodeposition also leads to the generation of more hydrogen bubbles on the cathodically polarized substrate, and so, more pores in the coating.

Conclusion

In this study, the CaP coatings were successfully developed on the Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) substrates using DC electrochemical deposition at three different current densities of 0.5, 0.6 and 0.7 mA.cm⁻². In addition to the applied current density, the surface characteristics of the substrates, which was affected by the reinforcement content, changed the morphology of the coating. In the low amounts of reinforcement (0.5-T1150 & 1.0-T1150), the percentage of porosity in the substrate was higher and these pores could be suitable places for the heterogeneous nucleation of the CaP crystals. While in substrates with a higher percentage of reinforcement (2.0-T1150 & 4.0-T1150), the reduction of surface energy had a positive role in increasing the nucleation rate. Moreover, coatings applied at higher current densities didn't have the desired quality and phase composition.

Changing the substrate and the applied current density modified the Ca/P ratio within the ensuing coating, and the resulting coatings at a current density of 0.5 mA.cm⁻² on the 1.0-T1150 and 2.0-T1150 substrates had the ratio close to HA (1.67). Also, the

results of XRD and FTIR analysis showed that the dominant phase deposited on totally different composite substrates is HA stable phase. At last, immersion of the coated sample in SBF solution showed its appropriate ability to create apatite spheres during 3, 5 and 7 days, and so its favorable bioactivity.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

This research was financially supported by Sahand University of Technology.

Authors' contributions

Manufacturing and producing of Ti substrates: Maziyar Azadbeh

Design and conceptualization: Maziyar Azadbeh, Mohammad reza Etminanfar

Perform tests: Zahra Naghdi chavan

Methodology and data analysis: Zahra Naghdi Chavan, Mohammad reza Etminanfar, Maziyar Azadbeh, Leila Fathyunes

Supervision and final writing: Zahra Naghdi Chavan, Maziyar Azadbeh, Leila Fathyunes

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

پوشش دهی الکتروشیمیایی کلسیم فسفات بر روی زیرلایه کامپوزیتی Ti-10 Mo-X (TiC & TiB₂) تهیه شده به روش تفجوشی قوس پلاسما

زهرا نقدی چوان^۱، مازیار آزادبه^{۲*}، محمد رضا اطمینان فر^۳، لیلا فتح یونس^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

۲. استادیار، مهندسی مواد دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

۳. استادیار، مهندسی مواد دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

۴. استادیار، مهندسی مواد دانشگاه بناب، بناب، ایران

چکیده

مقدمه: در پژوهش کنونی کامپوزیت Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) ساخته شده به روش متالورژی پودر با مقادیر مختلف تقویت کننده‌های سرامیکی $0.5 \leq X \leq 4$ برای توسعه زیست مواد جدید انتخاب شد. هدف از این مطالعه، ایجاد پوشش کلسیم فسفات (CaP) با کیفیت و ترکیب فازی مطلوب بر روی کامپوزیت مذکور جهت کاربردهای پزشکی است.

روش: کامپوزیت Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) به روش تفجوشی قوس پلاسما تحت فشار اولیه ۱۰ MPa، فشار میانی ۲۰ MPa و فشار نهایی ۵۰ MPa در دمای ۱۱۵۰°C تفجوشی شد. سپس پوشش CaP به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی در چگالی جریان‌های مختلف $0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ mA.cm⁻² توسط جریان DC به مدت زمان ۳۰ دقیقه بر روی این کامپوزیت اعمال شد. از میکروسکوپ الکترونی نوری (OM) جهت بررسی توزیع تخلخل در زیرلایه استفاده شد. به منظور بررسی خواص فیزیکی زیرلایه‌ها نیز ابتدا چگالی تفجوشی و سپس چگالی نسبی بر اساس روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. همچنین برای بررسی استحکام کششی زیرلایه‌های تفجوشی شده، آزمون کشش انجام شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی توزیع انرژی پرتو ایکس (EDS) و پراش اشعه ایکس (XRD) و آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) به ترتیب جهت بررسی مورفولوژی، ترکیب شیمیایی، ساختار فازی و شناسایی پیوندها در پوشش استفاده شد. ترشوندگی پوشش‌های CaP با استفاده از روش اندازه‌گیری زاویه تماس قطره ساکن انجام شد. همچنین ارزیابی زیست فعالی با غوطه‌وری نمونه‌های پوشش‌دار در محلول شبیه سازی بدن (SBF) انجام گرفت.

یافته‌ها: با افزایش درصد تقویت کننده‌های سرامیکی به دلیل حذف تخلخل، چگالی و استحکام کششی زیرلایه‌ها افزایش یافت. بررسی ریزساختار پوشش‌ها نیز نشان داد که علاوه بر دانسیته جریان اعمالی، ویژگی‌های زیرلایه نظیر درصد تخلخل‌ها و میزان آب دوستی که تحت تاثیر درصد تقویت کننده مورد استفاده می‌باشد، بر روی مورفولوژی پوشش CaP تاثیر می‌گذارد. با افزایش چگالی جریان اعمالی، از کیفیت ظاهری پوشش کاسته شد و مقدار تخلخل افزایش یافت. همچنین مقدار عددی نسبت کلسیم به فسفر در پوشش حاصل تحت چگالی جریان اعمالی 0.5 mA.cm⁻² بر روی زیرلایه‌های 1.0-T1150 و 2.0-T1150 به ترتیب $1/60$ و $1/67$ به دست آمد که تقریباً برابر با نسبت موجود در استخوان طبیعی می‌باشد. نتایج آنالیزهای (FTIR) و (XRD) نیز نشان داد که پوشش ایجاد شده بر روی زیرلایه‌های کامپوزیتی مذکور عمدتاً حاوی فاز هیدروکسی آپاتیت (HA) می‌باشد. همچنین پس از ۳، ۵ و ۷ روز غوطه‌وری نمونه پوشش‌دار در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF)، لایه متشکل از کره‌های آپاتیت تشکیل شد که نشان دهنده قابلیت بالای مینرالیزاسیون آپاتیت در سطح نمونه می‌باشد و لذا نمونه پوشش‌دار تهیه شده زیست فعالی مناسبی دارد.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج مطالعات، چگالی جریان 0.5 mA.cm⁻² برای دستیابی به پوششی با کیفیت مناسب و نسبت Ca/P مشابه با استخوان انتخاب شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۰۶

تاریخ داوری: ۱۴۰۱/۱۱/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۷

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2023.30608.1961](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.30608.1961)

واژه‌های کلیدی:

کامپوزیت Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂)، تفجوشی قوس پلاسما، پوشش کلسیم فسفات، پوشش دهی الکتروشیمیایی.

* نویسنده مسئول: مازیار آزادبه

نشانی: گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

تلفن: ۰۹۱۲۲۵۰۰۴۲۰

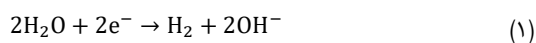
پست الکترونیکی: azadbeh@sut.ac.ir

مقدمه

زمینه تیتانیوم، مورد توجه محققین است [۱۰]. امروزه آلیاژهای تیتانیوم نوع β به روش متالورژی پودر (PM) تولید می‌شوند. بزرگ‌ترین مزیت متالورژی پودر، نزدیک بودن شکل و ابعاد قطعه به فرم نهایی، یکنواختی در میکروساختار و ترکیب است. مزیت دیگر کنترل آسان‌تر تخلخل‌های کاشتنی تولیدی با این روش است که در رشد داخلی استخوان و ادغام آن با کاشتنی موثر خواهد بود [۷]. از آنجاییکه کاشتنی‌های فلزی دارای ماهیت زیست خنثی هستند، بنابراین پاسخ سیستم ایمنی بدن میزبان، احاطه کردن آن‌ها توسط یک بافت فیبری است تا این مواد خارجی را از بافت‌های اطراف جدا کند. در نتیجه مواد فلزی زیست خنثی فصل مشترک‌های ضعیفی را با بافت‌های اطراف تشکیل می‌دهند که سبب لق شدن کاشتنی به خصوص در نواحی تحت بارگذاری شدید می‌شود. شیمی سطح، زبری و توپوگرافی از عوامل موثر در یکپارچگی استخوان با کاشتنی هستند و لذا اصلاح سطح کاشتنی‌های فلزی توسط مواد زیست فعال نقش مهمی در جلوگیری از لق شدن آن‌ها دارد [۱۱ و ۱۲].

سرامیک‌های کلسیم فسفاتی (CaP) به خصوص هیدروکسی آپاتیت (HA) با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ، از مهمترین مواد زیستی می‌باشند که به دلیل شباهت ساختاری و شیمیایی با بخش معدنی استخوان در ساخت کاشتنی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند و می‌توانند پیوند مستحکمی با بافت‌های استخوانی اطراف برقرار کنند [۱۳ و ۱۴]. عمده‌ترین دلیلی که HA را برای کاربردهای پزشکی و دندان پزشکی مناسب می‌سازد، خواص زیستی منحصر به فرد آن است. چرا که علاوه بر سازگاری با بافت بدن، دارای ویژگی زیست فعالی نیز بوده و از این رو می‌تواند به طور مستقیم با سلول‌های بدن ارتباط برقرار کند [۱۵ و ۱۶]. ترکیب شیمیایی HA تعیین کننده مقاومت در برابر انحلال آن در محیط‌های فیزیولوژیکی است [۱۸ و ۱۹]، و از آنجاییکه در مکان‌های تحت بار استحکام مکانیکی ضعیفی دارد، از این رو به عنوان پوشش روی زیرلایه فلزی رسوب داده می‌شود [۱۶ و ۲۰].

روش‌های مختلفی برای اعمال پوشش‌های CaP بر روی تیتانیوم و آلیاژهای آن وجود دارد که متداول ترین آن‌ها شامل سل-ژل [۲۱]، الکتروفوریتیک [۲۲]، پلاسما اسپری [۲۳] و الکتروشیمیایی [۲۴] می‌باشند. در این میان، روش الکتروشیمیایی به دلیل دارا بودن مزایایی از قبیل ساده و ارزان بودن و نیز قابلیت پوشش‌دهی اشکال پیچیده [۲۵ و ۲۶] در این پژوهش استفاده شد. اساس روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی بدین صورت است که قطعه کار به همراه آند وارد الکترولیت پایه آبی شامل یون‌های کلسیم و فسفات می‌شود. در ادامه با اعمال جریان، در اثر احیای آب مطابق واکنش ۱ یون‌های هیدروکسید $(\text{OH})^-$ در مجاورت کاتد آزاد شده که سبب افزایش pH در مجاورت کاتد می‌شوند.



وجود یون‌های $(\text{OH})^-$ می‌تواند مطابق واکنش‌های ۲ و ۳ سبب تبدیل یون‌های هیدروژن فسفات اسیدی به فسفات PO_4^{3-} شود.

بیش از ۹۰ درصد جمعیت سالخورده جهان از آسیب‌های استخوانی نظیر سرطان استخوان، درد رماتیسم، ورم مفاصل و شکستگی‌های ناشی از تصادفات رنج می‌برند. با افزایش سن، اختلالات مربوط به استخوان‌ها و مفاصل نظیر درد و عملکرد نادرست آن‌ها افزایش می‌یابد که منجر به رشد تقاضا برای عمل‌های جراحی جایگزینی می‌گردد [۱ و ۲]. بنابراین آینده روشنی در توسعه کاشتنی‌های استخوانی تا سال ۲۰۳۰ پیش بینی می‌شود [۱]. کاشتنی‌ها، قطعات فلزی یا غیر فلزی زیست سازگار هستند که برای مساعدت در ترمیم یا جایگزینی بخش‌های آسیب دیده استخوان یا سایر بافت‌های بدن استفاده می‌شوند [۳ و ۴]. در میان فلزات، تیتانیوم و آلیاژهای آن به دلیل دارا بودن ترکیبی از خواص مناسب نظیر نسبت استحکام به وزن بالا، و زیست سازگاری به طور گسترده در اتصالات مفاصل، صفحات استخوانی، پیچ‌ها، تجهیزات نخاعی و کاشتنی‌های دندانی به کار گرفته می‌شوند [۶]. اما از مشکلات مربوط به آلیاژهای تیتانیوم، مدول الاستیک بالای آن‌ها است. تفاوت زیاد میان مدول الاستیک تیتانیوم با گروه‌های استخوانی سبب جذب استخوان در اطراف کاشتنی تیتانیوم یا شل شدن کاشتنی در نتیجه ایجاد پدیده مضر سپر تنش می‌شود. جهت رفع این مشکل، تمرکز بر روی ساخت آلیاژهای تیتانیوم با عناصر غیر سمی صورت گرفته است. برای این منظور، آلیاژهای نوع β تیتانیوم در ترکیب با عناصر غیر سمی در حال توسعه‌اند [۷] و عناصری نظیر Ta، Nb، Sn و Mo انتخابی مطمئن برای حضور در بدن هستند. به‌طوریکه آلیاژهای تیتانیوم که اخیراً به عنوان زیست مواد معرفی شده‌اند، شامل مقادیر زیادی از عناصر مذکور هستند [۸]. در این راستا، امروزه آلیاژهای پایه Ti-Mo به عنوان زیست مواد جدید مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند و به خاطر ویژگی‌های مشابه با استخوان طبیعی، در آینده‌ای نه چندان دور جایگزین آلیاژهایی مانند تیتانیوم خالص تجاری و Ti-6Al-4V خواهند شد [۶]؛ چرا که در آلیاژهای Ti-6Al-4V رهایش یون‌هایی نظیر Al و V در طولانی مدت مشکلاتی را برای سلامتی بدن انسان به همراه دارد [۷ و ۹]. آلیاژهای تیتانیوم که اخیراً به عنوان زیست مواد معرفی شده‌اند، عبارتند از Ti-Nb-، Ti-Ta-Zr، Ti-Ta، Ti-Mo، Ti-Zr، Ti-Mo-، Ti-Fe-Ta، Ti-Nb-Ta-Zr، Ti-Nb-Sn، Ti-Nb-Zr، HF، Ti-Mo-Al و Ti-Mo-Ge، Ti-Mo-Ga، Ti-Mo-Nb-Si، Zr-Fe آلیاژها زیست سازگاری بسیار مناسبی جهت کاربرد در حوزه ارتوپدی و دندان پزشکی دارند [۸]. از طرفی، کامپوزیت‌های زمینه تیتانیوم در نتیجه دارا بودن استحکام، مقاومت به خوردگی و مقاومت به خستگی بالا کاربرد گسترده‌ای دارند. تاکنون افزودنی‌های مختلفی نظیر TiB₂، TiC، TiN، B₄C، Al₂O₃ و SiC به عنوان تقویت کننده در کامپوزیت‌های پایه تیتانیوم پزشکی استفاده شده است. در حال حاضر در میان این تقویت کننده‌ها، TiB₂ به عنوان مهم‌ترین پیش ساز سازگار برای تیتانیوم شناخته شده و به دلیل استحکام بالا، پایداری ترمودینامیکی عالی و نیز دانسیته و ضریب انبساط گرمایی مشابه با

1-Powder Metallurgy
2-Hydroxyapatite

مواد و روش‌ها

در ابتدا کامپوزیت Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) به روش تفجوشی قوس پلاسما تحت فشار اولیه ۱۰ MPa، فشار میانی ۲۰ MPa و فشار نهایی ۵۰ MPa در دمای ۱۱۵۰°C تفجوشی شد. سپس نمونه‌های کامپوزیتی Ti-10Mo-X (TiC & TiB₂) با مساحت ۱ cm² و ضخامت ۳ mm مطابق جدول ۱ کد گذاری شدند.

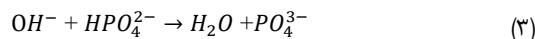
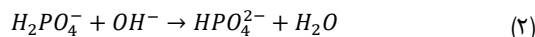
جدول ۱- کد گذاری نمونه‌ها

کد نمونه	ترکیب شیمیایی	دمای تفجوشی
0.5-T1150	Ti-10%Mo-0.5%TiB ₂ -0.5%TiC	1150°C
1.0-T1150	Ti-10%Mo-1.0%TiB ₂ -1.0%TiC	1150°C
2.0-T1150	Ti-10%Mo-2.0%TiB ₂ -2.0%TiC	1150°C
4.0-T1150	Ti-10%Mo-4.0%TiB ₂ -4.0%TiC	1150°C

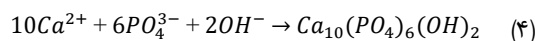
قبل از پوشش دهی، ابتدا سیم مسی به نمونه‌ها متصل شد و توسط مانع عایق کاری شدند، به طوری که تنها یک سطح در تماس با الکترولیت پوشش دهی باشد. سپس سطح نمونه‌ها توسط ورق سمباده استاندارد شماره‌های P ۸۰-P ۶۰۰ سمباده‌زنی شدند و چربی‌گیری و حذف سایر آلودگی‌های سطحی نیز به ترتیب توسط استون و آب دیونیزه داخل حمام آلتراسونیک به مدت زمان ۱۲ دقیقه انجام شد. در ادامه، پوشش دهی در دمای حدود ۶۵ °C و به مدت ۳۰ دقیقه تحت چگالی جریان DC با مقادیر مختلف ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ mA.cm⁻² همزمان با دمش پیوسته گاز آرگون به داخل الکترولیت انجام شد. ترکیب الکترولیت مورد استفاده جهت پوشش دهی در جدول ۲ گزارش شده است. همچنین شکل ۱ طرحواره سلول رسوب دهی را نشان می‌دهد.

جدول ۲- ترکیب الکترولیت رسوب دهی

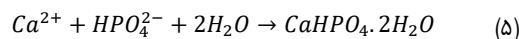
مقدار ماده	فرمول شیمیایی	ترکیب شیمیایی
۰/۰۰۸۴ M	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	کلسیم نیترات چهار آب
۰/۰۰۵ M	NH ₄ (H ₂ PO ₄)	آمونیم دی هیدروژن فسفات
۰/۱ M	NaNO ₃	نیترات سدیم
۰/۶ mL	H ₂ O ₂	آب اکسیژنه
۱۰ mL در ۰/۱ g	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	تریس



در pH بالای ایجاد شده در مجاورت کاتد، کلسیم فسفات‌ها به حالت نامحلول در می‌آیند و به خاطر تمایل به جوانه‌زنی هتروژن، این رسوبات ترجیح می‌دهند که روی سطح کاتد رشد کنند [۲۷، ۲۸ و ۲۹]. در طول پوشش دهی، انواع مختلفی از فازهای کلسیم فسفاتی شامل دی کلسیم فسفات دو آب (DCPD) یا همان بروشایت، کلسیم فسفات بدون آب (DCPA)، اکتا کلسیم فسفات (OCP) و هیدروکسی آپاتیت (HA) در پوشش تشکیل می‌شوند [۳۰]. حضور یون‌های فسفات برای تشکیل HA مطابق واکنش ۴ ضروری می‌باشد. [۲۹].



در صورتیکه، یون‌های هیدروژن فسفات نتوانند به فسفات تبدیل شوند، در حضور آن‌ها سایر فازهای کلسیم فسفات برای مثال بروشایت مطابق واکنش ۵ تشکیل می‌شوند. در تبدیل هیدروژن فسفات به فسفات می‌توان دو فاکتور pH موضعی اطراف کاتد و بحث سرعت رسوب دهی را در نظر گرفت. با افزایش سرعت رسوب دهی، زمان کافی برای این تبدیل وجود نخواهد داشت [۳۱].



در روش الکتروشیمیایی از سه نوع جریان مستقیم (DC)^۴، پالسی (PC) و جریان پالس معکوس^۶ (PRC) می‌توان استفاده کرد. چگالی جریان اعمالی و شرایط سطح، ترکیب و مورفولوژی پوشش CaP حاصل را تحت تاثیر قرار می‌دهند، به طوری که تاکنون مطالعات متعددی در این زمینه بر روی پوشش CaP اعمالی روی زیرلایه آلیاژی منیزیم [۳۲]، نایتینول [۳۳] و فولاد زنگ نزن ۳۱۶ [۳۴] انجام شده است. در پژوهش کنونی زیرلایه متفاوت کامپوزیت تیتانیوم تولید شده به روش تفجوشی قوس پلاسما که شامل مقادیر مختلف تقویت کننده بود، برای اولین بار جهت اصلاح سطح توسط پوشش CaP استفاده شد. تمرکز این مطالعه بر روی تاثیر توام شرایط سطح زیرلایه (تخلخل و آب دوستی) و چگالی جریان DC اعمالی بر روی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش‌های CaP حاصل بود. با توجه به ماهیت متخلخل قطعات تولیدی به روش متالورژی پودر و تغییر شرایط سطح در حضور مقادیر مختلف تقویت کننده، به نظر می‌رسد که انجام این مطالعه حائز اهمیت باشد.

4-Direct current

5-Pulse current

6-Pluse reserve current

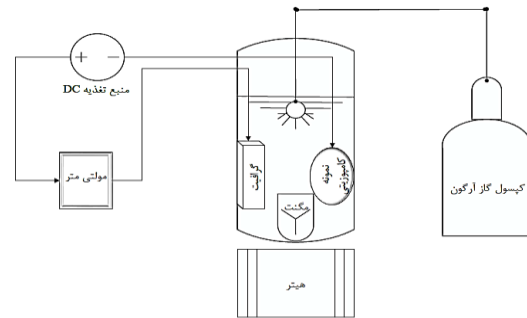
1-Dicalcium phosphate

2-Dicalcium phosphate anhydrous

3-Octacalcium phosphate

می‌دهد. همانطور که از این تصاویر می‌توان مشاهده کرد، پوشش CaP تشکیل شده بر روی زیرلایه‌های کامپوزیتی متخلخل بوده و حاوی بلورهای صفحه‌ای شکل است. این بلورها تقریباً عمود بر زیرلایه رشد کرده‌اند که پدیده‌ای رایج برای رسوبات تشکیل شده به روش الکتروشیمیایی است. از طرفی مقایسه مورفولوژی پوشش‌های تشکیل شده بر روی زیرلایه‌های حاوی مقادیر مختلف تقویت کننده نشان می‌دهد که با افزایش درصد این تقویت کننده‌ها در زیرلایه کامپوزیتی، پوشش CaP تشکیل شده در چگالی جریان اعمالی 0.5 mA.cm^{-2} متراکم‌تر می‌شود. به طوریکه پوشش تشکیل شده بر روی زیرلایه 2.0-T1150 در شکل ۲-ج دارای تراکم بالا می‌باشد و همچنین پوشش تشکیل شده بر روی زیرلایه 4.0-T1150 در شکل ۲-د به طور کامل سطح زیر لایه کامپوزیتی را پوشانده و مورفولوژی متراکم و در عین حال ریزدانه‌ای را نشان می‌دهد.

از آنجاییکه در پژوهش حاضر هیچگونه عملیات فعال سازی سطح نظیر عملیات قلیایی، ماسه پاشی و غیره انجام نشده است، لذا پارامترهای غالب که بر مورفولوژی پوشش اعمالی تحت شرایط یکسان رسوبدهی الکتروشیمیایی تاثیر می‌گذارند، مربوط به ویژگی‌های زیرلایه نظیر میزان تخلخل، ترکیب شیمیایی (درصد تقویت کننده) و میزان آب دوستی سطح است. از این رو در ادامه جهت تحلیل بیشتر مورفولوژی پوشش‌های به دست آمده، ویژگی زیرلایه‌ها نظیر تخلخل و آب دوستی مورد بررسی قرار گرفت. در جدول ۳ چگالی و خواص مکانیکی زیرلایه‌های تفجوشی شده آورده شده است. مشاهده شده است که با افزایش درصد تقویت کننده‌های سرامیکی به دلیل حذف تخلخل، چگالی و استحکام کششی زیرلایه‌ها افزایش یافته است.



شکل ۱- طرحواره سلول رسوبدهی

جهت مطالعه مورفولوژی پوشش‌ها از مدل SEM Cam Scan MV2300 ساخت شرکت Vega Tescan کشور چک استفاده شد. به علت رسانایی الکتریکی پایین پوشش‌ها، نمونه‌ها قبل از قرارگیری در محفظه SEM، با لایه نازکی از طلا پوشش‌دهی شدند. آنالیز EDS برای مشخص کردن ترکیبات عنصری نمونه‌ها استفاده شد. در ادامه، برای مطالعه فاز پوشش از آنالیز XRD استفاده شد و الگوی پراش توسط دستگاه مدل AdvanceBRUKer-D8Germany با تابش پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ در 40 kV و 40 mA برای مقادیر 2θ بین 20 تا 70 درجه با اندازه گام 0.01 و زمان 0.4 ثانیه ثبت شد. برای ارزیابی ترکیب شیمیایی پوشش، مد عبوری آنالیز FTIR با استفاده از دستگاه Unicam4600 در محدوده طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ و با نرخ 1 cm^{-1} انجام شد. برای این منظور پوشش از روی سطح زیر لایه خراشیده و به نسبت یک به صد با KBr خالص مخلوط شد. سپس قرص‌های تهیه شده از این مخلوط پودری برای آنالیز FTIR استفاده شدند.

ترشوندگی پوشش‌های CaP با استفاده از روش اندازه‌گیری زاویه تماس قطره ساکن^۱ بررسی شدند. بدین منظور از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس Sharif Solar مدل CA-500A ساخت کشور ایران استفاده گردید. از میکروسکوپ نوری مدل Olympus PMG3 ساخت کشور ژاپن نیز جهت بررسی اندازه و توزیع تخلخل زیرلایه استفاده شد. به منظور بررسی خواص فیزیکی زیرلایه‌ها نیز ابتدا چگالی تفجوشی و سپس چگالی نسبی بر اساس استاندارد ASTM C373 به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. همچنین برای بررسی استحکام کششی زیرلایه‌های تفجوشی شده، آزمون کشش توسط دستگاه STM-250 با نرخ کرنش 0.5 mm/min انجام شد. زیرلایه‌ها طبق استاندارد ASTM-B925 با اندازه $3 \times 5 \times 15 \text{ mm}$ تحت آزمون کشش قرار گرفته‌اند. همچنین، رفتار زیست‌فعالیت توسط قابلیت رشد آپاتیت روی سطح نمونه پوشش‌دار داخل محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF)^۲ در مدت زمان غوطه‌وری ۳، ۵ و ۷ روز ارزیابی شد. محلول SBF مطابق روش کوکوبو^۳ تهیه شد [۳۵].

نتایج و بحث

شکل ۲ تصاویر SEM پوشش اعمالی در چگالی جریان 0.5 mA.cm^{-2} بر روی نمونه‌های کامپوزیتی تفجوشی شده در دمای 1150°C را نشان

جدول ۳- چگالی و خواص مکانیکی زیرلایه‌های

تفجوشی شده در دمای 1150°C

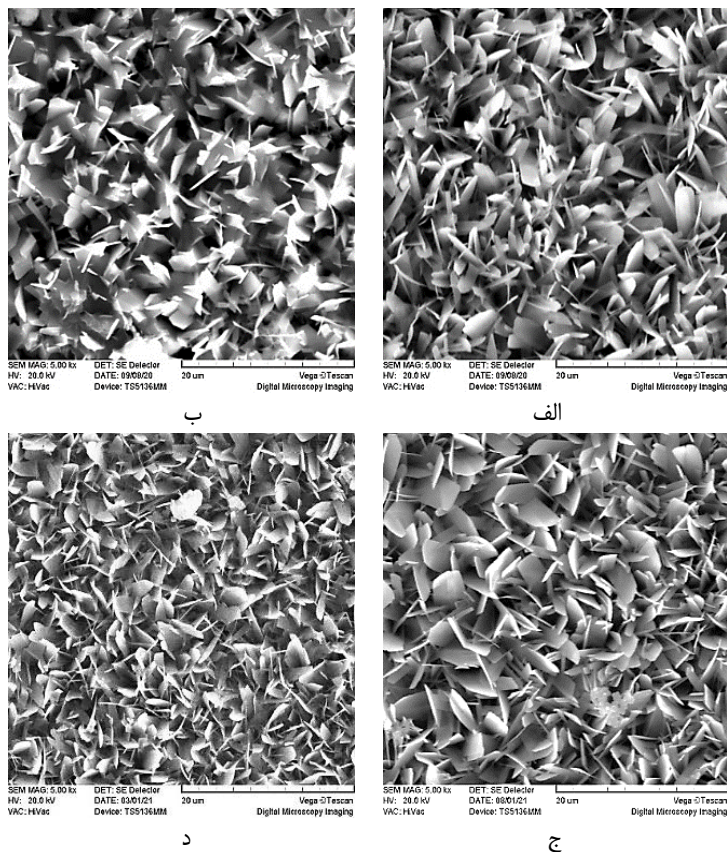
کد نمونه	چگالی تفجوشی (g.cm ⁻³)	چگالی نسبی (%)	استحکام کششی (MPa)
0.5-T1150	۴/۲۴	۸۹/۸۳	۳۰۳±۴۵
1.0-T1150	۴/۳۷	۹۲/۱۹	۳۶۱±۱۰
2.0-T1150	۴/۴۵	۹۴/۰۸	۴۴۸±۱۲
4.0-T1150	۴/۴۶	۹۴/۴۹	۴۶۸±۱۸

تصاویر تهیه شده از سطح زیرلایه‌های مختلف توسط میکروسکوپ نوری نیز در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همچنین در جدول ۴ درصد تخلخل ذاتی و زاویه ترشوندگی زیرلایه‌ها گزارش شده است.

³ -Kokubo

¹ -Sessile drop technique

² -Simulated Body Fluid



شکل ۲- تصاویر SEM پوشش اعمالی در چگالی جریان 5 mA.cm^{-2} (روی نمونه الف) 0.5-T1150، (ب) 1.0-T1150، (ج) 2.0-T1150، و (د) 4.0-T1150

به طور کلی مطابق نتایج به دست آمده، درصد تخلخل زیرلایه با افزایش ذرات تقویت کننده کاهش پیدا کرده است. قابلیت ترشوندگی زیرلایه می‌تواند مورفولوژی پوشش را تحت تاثیر قرار دهد. ترشوندگی مواد به توپوگرافی سطح و ترکیب شیمیایی آن بستگی دارد. توزیع و درصد تخلخل‌های زیرلایه نیز می‌توانند قابلیت ترشوندگی را تحت تاثیر قرار دهند. با توجه به نتایج جدول ۴، به استثنای زیرلایه 0.5-T1150، با افزایش درصد تقویت کننده‌ها به دلیل کاهش درصد تخلخل‌ها، زاویه ترشوندگی افزایش می‌یابد. در ارتباط با زیرلایه 0.5-T1150، حضور مقادیر کم تقویت کننده TiB_2 که قابلیت ترشوندگی خوبی نیز دارد، می‌تواند دلیل دستیابی به زاویه ترشوندگی بالاتر در مقایسه با زیرلایه‌های 1.0-T1150 و 2.0-T1150 باشد. از طرفی نتیجه تحقیقات زانگ^۱ و همکارانش در ارتباط با تاثیر مورفولوژی منافذ بر روی زاویه تماس فیلم متخلخل نشان داد که منافذ گسترده و بهم پیوسته مولکول‌های آب بیشتری از منافذ کوچک و ایزوله جذب می‌کنند [۳۷]. لذا زاویه ترشوندگی بالای به دست آمده برای نمونه 0.5-T1150 می‌تواند در ارتباط با عدم گستردگی کافی حفرات برخلاف درصد بالای تخلخل در این نمونه باشد. با افزایش زاویه ترشوندگی، انرژی سطحی کاهش یافته و سطح آب گریزتر خواهد شد.

با توجه به زاویه ترشوندگی (θ)، مقادیر انرژی سطحی زیرلایه‌ها (ξ) نیز مطابق رابطه ۱ محاسبه شد. در این معادله مقدار تجربی بدست آمده برای کشش سطحی آب (γ)، برابر با $72/8 \text{ mN/m}$ است [۳۶].

$$\xi = \gamma \cos \theta$$

رابطه ۱

درصد تخلخل ذاتی زیرلایه مطابق رابطه ۲ محاسبه شد:

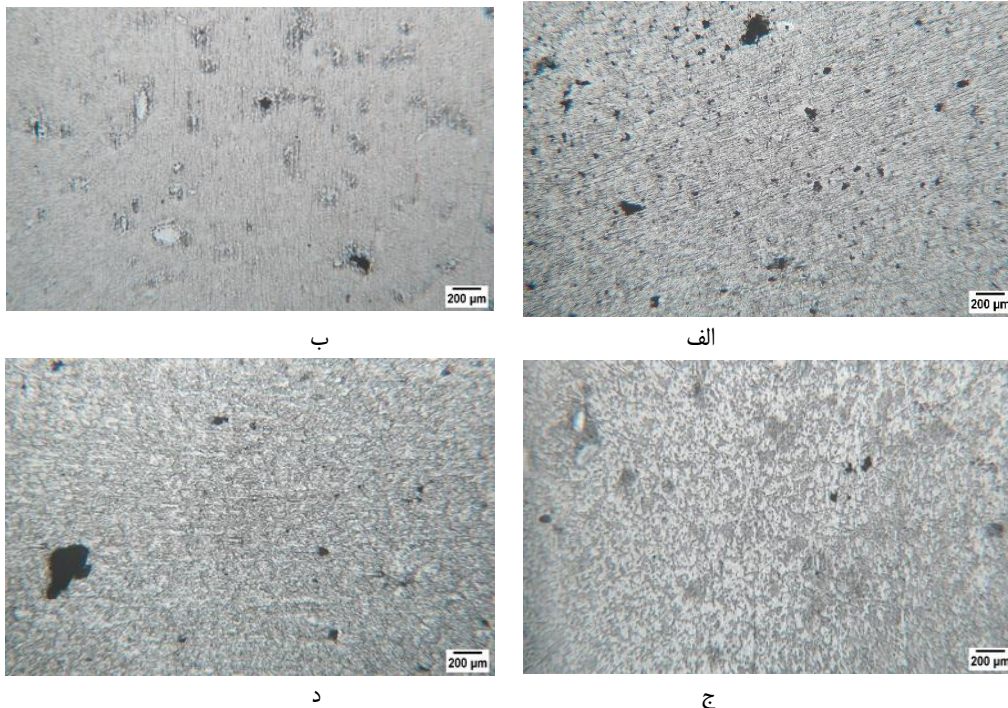
$$\text{درصد تخلخل} = \text{چگالی نسبی} - 100$$

رابطه ۲

جدول ۴- تخلخل و ترشوندگی زیرلایه‌های کامپوزیتی

کد نمونه	درصد تخلخل	زاویه ترشوندگی	انرژی سطحی (mN/m)
0.5-T1150	۱۵/۱۷	$32/34^\circ$	۶۱/۵۱
1.0-T1150	۷/۸۱	$26/91^\circ$	۶۴/۹۲
2.0-T1150	۵/۹۲	$28/41^\circ$	۶۴/۰۳
4.0-T1150	۵/۵۱	$54/91^\circ$	۴۱/۸۵

1-Xiong



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نوری زیرلایه کامپوزیتی (الف) 0.5-T1150، (ب) 1.0-T1150، (ج) 2.0-T1150، و (د) 4.0-T1150

افزایش جوانه‌زنی ناهمگن بلورهای CaP ایفا می‌کنند. درحالی‌که در درصد‌های بیشتر تقویت کننده، تغییر در میزان آب دوستی زیرلایه و در نتیجه کاهش انرژی سطحی نقش مهمی در افزایش مراکز جوانه‌زنی غیرهمگن دارند. همچنین مقایسه مورفولوژی پوشش‌ها در شکل ۲ نشان می‌دهد که تاثیر مقدار تقویت کننده‌ها در افزایش نرخ جوانه‌زنی بلورهای CaP بیشتر از تاثیر درصد تخلخل زیرلایه است.

شکل ۴ نیز تصاویر پوشش اعمالی در چگالی جریان ۰/۶ mA.cm⁻² را نشان می‌دهد. مقایسه مورفولوژی پوشش اعمالی بر روی زیرلایه‌های 1.0-T1150 و 0.5-T1150 در شکل‌های ۲ (الف-ب) و ۴ (الف-ب) نشان می‌دهد که با افزایش چگالی جریان اعمالی، پوشش حاصل ریزدانه‌تر می‌شود. این مشاهدات می‌تواند به تاثیر افزایش جریان اعمالی بر روی نرخ جوانه‌زنی بلورها مربوط باشد.

مطابق رابطه ۳، با افزایش میزان اورولتاژ (η)، نرخ جوانه زنی در مراحل اولیه پوشش‌دهی افزایش می‌یابد. همچنین معادله تافل (رابطه ۴) نشان می‌دهد که افزایش جریان اعمالی (i) سبب ایجاد اورولتاژ بیشتر در کاتد می‌شود [۳۹] که با افزایش نرخ جوانه‌زنی همراه است.

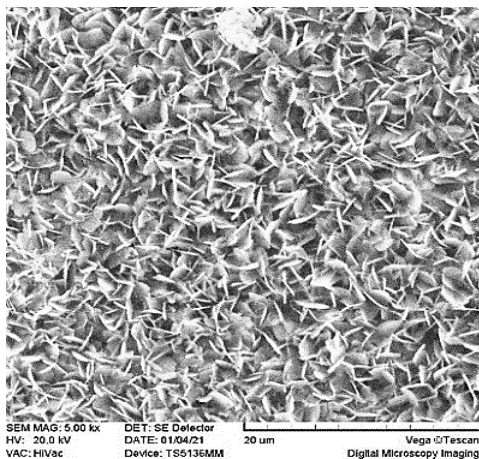
$$\eta = \alpha + \beta \log j \quad \text{رابطه ۴}$$

رابطه ۳، ارتباط بین نرخ جوانه‌زنی بلورهای CaP، (v) با انرژی سطحی (E) و اورولتاژ اعمالی (η) را نشان می‌دهد [۳۸].

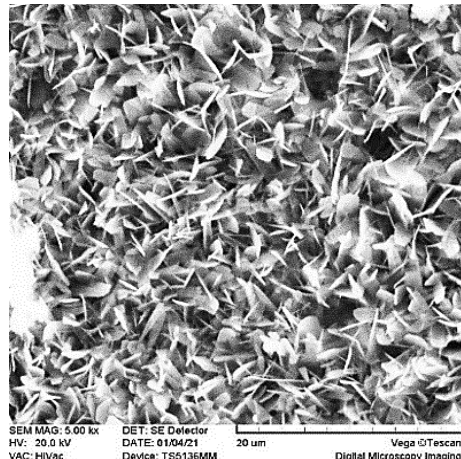
$$v = K_1 \exp\left(\frac{-E^2}{|\eta|}\right) \quad \text{رابطه ۳}$$

با توجه به این رابطه، نرخ جوانه‌زنی ارتباط عکس با انرژی سطحی دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش درصد تقویت کننده در نمونه به دلیل اینکه انرژی سطحی کاهش می‌یابد، نرخ جوانه‌زنی افزایش خواهد داشت که در بهبود تراکم پوشش و کاهش اندازه بلورها موثر است. لذا حضور تقویت کننده‌های TiC و TiB₂ می‌تواند با تغییر ویژگی آب دوستی و کاهش انرژی سطحی تاثیر مثبتی در افزایش نرخ جوانه‌زنی پوشش در طول رسوب‌دهی الکتروشیمیایی داشته باشد. از طرفی این تقویت کننده‌ها به جوانه‌زنی ناهمگن کمک کرده و موانع جوانه‌زنی را کاهش می‌دهند. در مقابل، دیاتو^۱ و همکاران نشان دادند که هندسه تخلخل، جوانه‌زنی را تسهیل می‌دهد [۳۹]. لذا وجود خلل و فرج نیز می‌تواند مکان‌های مناسب برای جوانه‌زنی ناهمگن را فراهم کند و انرژی لازم برای تشکیل جوانه پایدار را کاهش دهد. نتیجه بررسی مورفولوژی پوشش‌های اعمالی در دانسیته جریان ثابت ۰/۵ mA.cm⁻² بر روی زیرلایه‌های کامپوزیتی مختلف در شکل ۲ نشان می‌دهد که در حضور مقادیر کم تقویت کننده در زیرلایه، با توجه به مقدار بالای تخلخل، این خلخل و فرج هستند که نقش اصلی را در

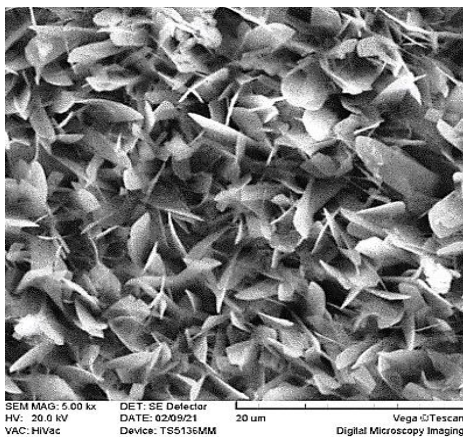
1-Diao



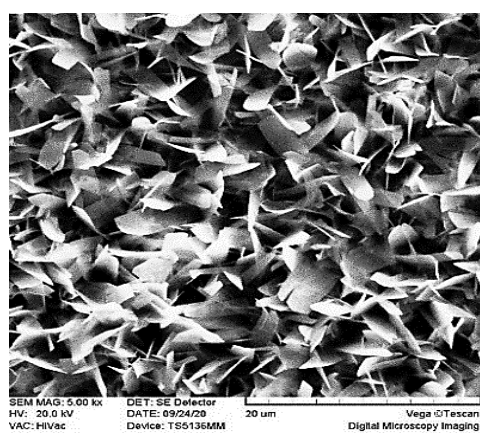
ب



الف



د

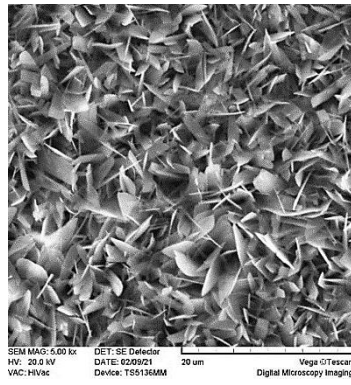


ج

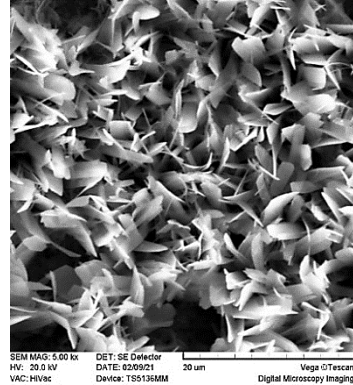
شکل ۴- تصاویر SEM پوشش اعمالی در چگالی جریان 0.6 mA.cm^{-2} (روی نمونه الف) 0.5-T1150، (ب) 1.0-T1150، (ج) 2.0-T1150، و (د) 4.0-T1150

به طور کلی، مقایسه مورفولوژی پوشش‌های اعمالی تحت چگالی جریان‌های مختلف و بر روی زیرلایه‌ها با درصد تقویت کننده متفاوت نشان می‌دهد که علاوه بر ویژگی‌های زیرلایه، مقدار چگالی جریان اعمالی نیز بر روی جوانه‌زنی و رشد و در نتیجه تراکم و اندازه بلورها در پوشش حاصل تاثیر می‌گذارد. مطابق نتایج به دست آمده، در چگالی جریان پایین 0.5 mA.cm^{-2} یک پوشش همگن با کیفیت ظاهری بهتر تشکیل می‌شود، در حالیکه رسوب‌دهی در چگالی جریان‌های بالاتر سبب عدم یکنواختی در مورفولوژی پوشش، کاهش کیفیت و همچنین افزایش تعداد و اندازه تخلخل‌ها می‌شود. در ادامه، نتایج آنالیز EDS پوشش‌های اعمالی تحت چگالی جریان‌های مختلف بر روی زیرلایه‌های کامپوزیتی مورد مطالعه، در شکل‌های ۶-۸ و همچنین به صورت نسبت Ca/P در جدول ۵ گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد مقدار Ca/P در پوشش حاصل تحت چگالی جریان 0.5 mA.cm^{-2} بر روی زیرلایه‌های 1.0-T1150 و 2.0-T1150 به ترتیب برابر با $1/60$ و $1/67$ می‌باشد که در حدود نسبت موجود در آپاتیت استخوان است.

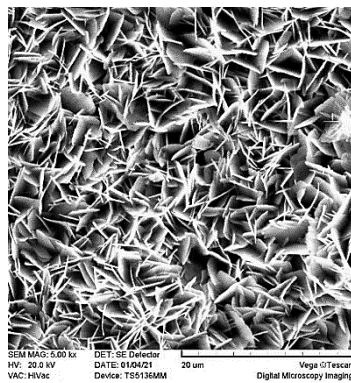
با توجه به حضور مراکز کمتر جوانه‌زنی در زیرلایه‌های حاوی درصد پایین تقویت کننده (0.5-T1150 و 1.0-T1150)، تاثیر افزایش چگالی جریان بر روی بالاتر رفتن نرخ جوانه‌زنی پوشش روی این زیرلایه‌ها قابل توجه‌تر است. در حالیکه در پوشش حاصل بر روی زیرلایه 4.0-T1150 (شکل ۴-د)، افزایش چگالی جریان سبب رشد بیشتر بلورها شده است. از طرفی حجم بالاتر گاز هیدروژن تولیدی اطراف کاتد در طول پوشش‌دهی الکتروشیمیایی تحت چگالی جریان 0.6 mA.cm^{-2} افزایش تخلخل و تخریب کیفیت پوشش را به همراه دارد. مطابق تصاویر SEM ارائه شده در شکل ۵، با افزایش چگالی جریان به 0.7 mA.cm^{-2} مجدداً از کیفیت ظاهری پوشش کاسته شده، اندازه حفرات و تعداد آن‌ها افزایش می‌یابد. از طرفی شکل ۵ (الف و ب) نشان می‌دهد که نرخ رشد بلور در پوشش حاصل بر روی زیرلایه‌ها با مقادیر پایین تقویت کننده (0.5-T1150 و 1.0-T1150) افزایش قابل توجه‌تری دارد که در نتیجه مورفولوژی درشت دانه‌تری در مقایسه با چگالی جریان‌های اعمالی پایین‌تر (شکل ۴ الف و ب) حاصل می‌شود که نشان دهنده ورود به مرحله رشد پوشش است.



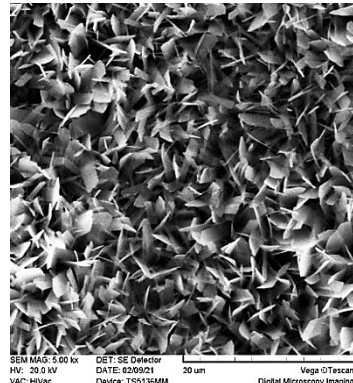
ب



الف

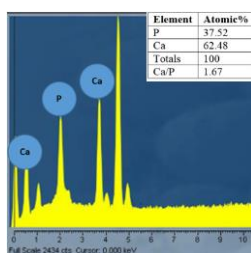
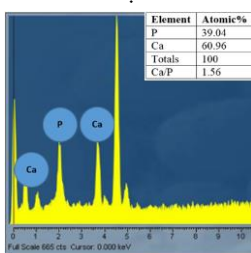
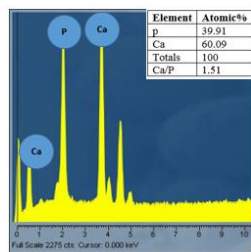
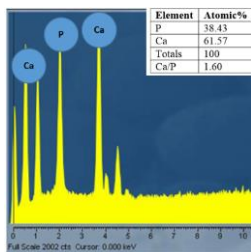


د



ج

شکل ۵- تصاویر SEM پوشش اعمالی در چگالی جریان 0.7 mA.cm^{-2} (روی نمونه الف) 0.5-T1150، (ب) 1.0-T1150، (ج) 2.0-T1150 و (د) 4.0-T1150



د

ج

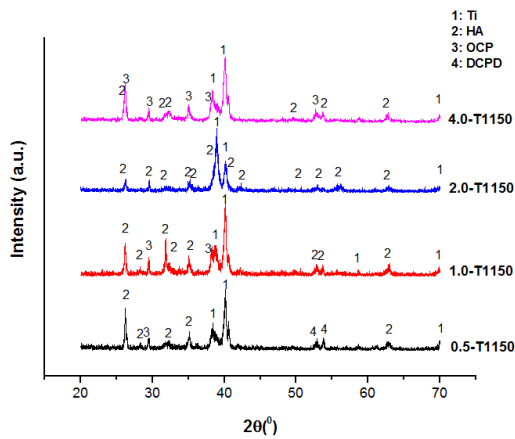
شکل ۶- آنالیز EDS نمونه‌های کامپوزیتی پوشش داده شده در چگالی جریان 0.5 mA.cm^{-2} (الف) 0.5-T1150 (ب) 1.0-T1150 (ج) 2.0-T1150 و (د) 4.0-T1150

در حالیکه با افزایش چگالی جریان اعمالی، این نسبت کاهش می‌یابد که برخلاف نتایج ارائه شده توسط گیپ^۱ و همکاران است [۳۵]. دلیل این اختلاف احتمالاً به سینتیک تشکیل پوشش بر روی زیرلایه‌های کامپوزیتی مربوط می‌باشد. به طوریکه با توجه به نقش تقویت کننده و تخلخل زیرلایه‌های کامپوزیتی در افزایش سرعت جوانه‌زنی و رشد بلورهای پوشش، در چگالی جریان‌های بالاتر با افزایش قابل توجه نرخ جوانه‌زنی و رشد، فرصت کافی برای تبدیل یون‌های هیدروژن فسفات به فسفات و نیز رسوب بلورها با نسبت $1/67$ وجود ندارد که سبب دستیابی به نسبت مولی کمتر Ca/P در پوشش حاصل شده است.

جدول ۵- نسبت Ca/P حاصل از آنالیز EDS برای پوشش‌های اعمالی بر روی زیرلایه‌های کامپوزیتی Ti-10Mo-X(TiC & TiB₂) تحت چگالی جریان مختلف

کد نمونه چگالی جریان	0.5-T1150	1.0-T1150	2.0-T1150	4.0-T1150
۰/۵	۱/۵۱	۱/۶۰	۱/۶۷	۱/۵۶
۰/۶	۱/۴۸	۱/۵۴	۱/۵۵	۱/۵۱
۰/۷	۱/۴۷۳۱	۱/۴۷۳۴	۱/۵۳	۱/۴۴

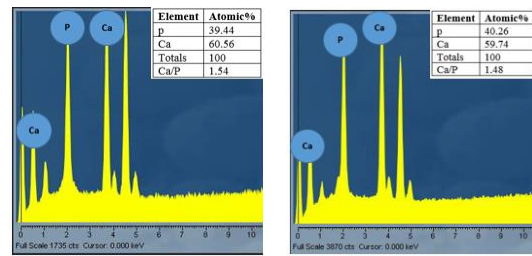
HA نشان می‌دهد که نشان دهنده تشکیل فاز غالب HA در پوشش اعمالی است. لازم به ذکر است که با توجه به ماهیت متخلخل پوشش، پیک‌های مربوط به زیرلایه نیز در الگوی پراش مشاهده می‌شوند.



شکل ۹- الگوی XRD نمونه‌های کامپوزیتی پوشش داده شده در چگالی جریان 0.5 mA.cm^{-2} .

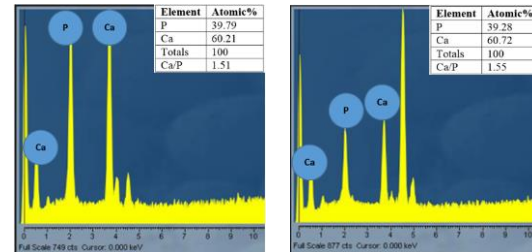
HA در مقایسه با سایر فازهای کلسیم فسفات پایداری بالایی در محیط‌های فیزیولوژیکی دارد که در نتیجه می‌تواند مکان‌های جوانه‌زنی برای مینرال‌های استخوانی در مایعات بدن را فراهم کند. همچنین در کاربردهای کلینیکی واکنش‌های التهابی ایجاد نمی‌کند [۴۲] و برای حفظ پیوند با استخوان در طولانی مدت مناسب می‌باشد [۴۰]. نسبت Ca/P در HA برابر با $1/67$ گزارش شده است. برخی گزارشات نیز در ارتباط با افزایش رشد سلولی در نسبت Ca/P نزدیک $1/7$ وجود دارد [۴۱ و ۴۲]. لذا می‌توان نتیجه گرفت که افزایش نسبت Ca/P در پوشش به حدود $1/7$ و تشکیل فاز غالب HA می‌تواند برای افزایش پایداری پوشش و رفتار زیستی آن مفید باشد.

شکل ۱۰ نتایج FTIR پوشش‌های اعمالی را بر روی زیرلایه‌های کامپوزیتی مختلف نشان می‌دهد. باندهای ارتعاشی در طول موج‌های 1049 cm^{-1} ، 569 cm^{-1} و 607 cm^{-1} مربوط به گروه‌های فسفاتی (PO_4^{3-}) هستند که نشان‌دهنده حضور HA در پوشش است [۴۳، ۴۴ و ۴۵]. همچنین باندهای ارتعاشی 1392 cm^{-1} ، 870 cm^{-1} نشانگر حضور گروه کربناتی (CO_3^{2-}) در پوشش است که از طریق واکنش CO_2 هوا با یون‌های OH^- در طول فرآیند پوشش‌دهی الکتروشیمیایی ایجاد می‌شوند [۴۶ و ۴۷]. باند ارتعاش ضعیف در طول موج 1107 cm^{-1} نیز مربوط به گروه هیدروژن فسفات (HPO_4^{2-}) است که بیانگر حضور مقادیر اندکی از سایر فازهای کلسیم فسفاتی علاوه بر HA در پوشش می‌باشد. باند 1646 cm^{-1} را نیز می‌توان به حضور آب جذب شده در پوشش نسبت داد [۴۸]. بررسی طیف‌های حاصل از آنالیز FTIR نشان می‌دهد که فاز غالب تشکیل شده در تمامی پوشش‌ها HA است. که تصدیقی بر نتایج حاصل از آنالیز XRD بود. چنانچه در بخش مقدمه نیز اشاره شد، در طول رسوب‌دهی الکتروشیمیایی امکان تشکیل انواع



ب

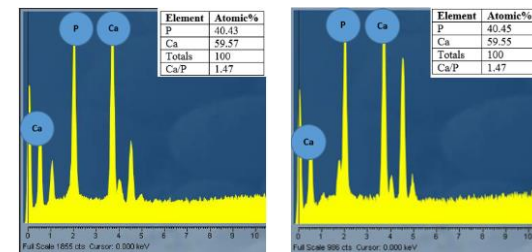
الف



د

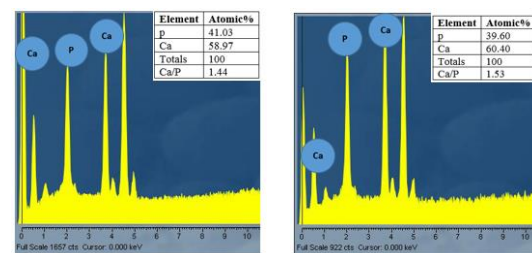
ج

شکل ۷- آنالیز EDS نمونه‌های کامپوزیتی پوشش داده شده در چگالی جریان 0.6 mA.cm^{-2} (الف) 0.5-T1150 (ب) 1.0-T1150 (ج) 2.0-T1150 و (د) 4.0-T1150



ب

الف



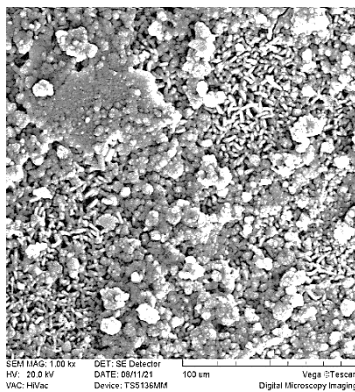
د

ج

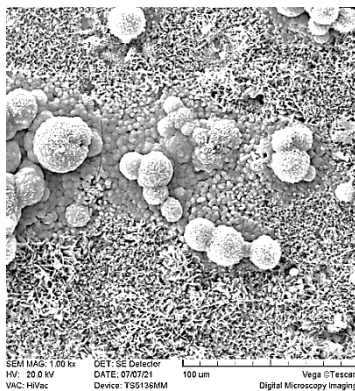
شکل ۸- آنالیز EDS نمونه‌های پوشش داده شده در چگالی جریان 0.7 mA.cm^{-2} (الف) 0.5-T1150 (ب) 1.0-T1150 (ج) 2.0-T1150 و (د) 4.0-T1150

از آنجاییکه کیفیت پوشش اعمالی در چگالی جریان 0.5 mA.cm^{-2} مطلوب بوده و همچنین نسبت Ca/P نزدیک به آپاتیت استخوان است، لذا در ادامه این چگالی جریان برای مطالعات بیشتر انتخاب شد. شکل ۹ الگوی پراش حاصل از آنالیز XRD را بر روی زیرلایه‌های کامپوزیتی Ti-10Mo-X(TiC & TiB₂) پوشش داده شده تحت چگالی جریان

فازهای کلسیم فسفات وجود دارد و در بیشتر مطالعات انجام گرفته تلاش بر حضور فاز غالب HA در پوشش بوده که در محیط بدن از پایداری بیشتری برخوردار است [۴۹]. اگر بتوان این فاز را در چگالی جریان پایین بر روی سطح رسوب داد، علاوه بر کیفیت بالای پوشش حاصل در این چگالی جریان، ترکیب فازی مطلوب نیز حاصل می‌شود. مقایسه طیف‌های حاصل از آنالیز FTIR نشان می‌دهد که برای پوشش اعمالی بر روی زیرلایه کامپوزیتی 2.0-T1150، شدت باند ظاهر شده در طول موج 1040 cm^{-1} مربوط به گروه فسفاتی در مقایسه با شدت باند مربوط به گروه هیدروژن فسفاتی در 1107 cm^{-1} بالاتر از پوشش‌های تشکیل شده بر روی سایر زیرلایه‌ها است که در تایید نتایج حاصل از آنالیز EDS نشان دهنده فراهم شدن شرایط مساعدتر جهت تشکیل فاز HA روی زیرلایه 2.0-T1150 در چگالی جریان $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ است.



الف



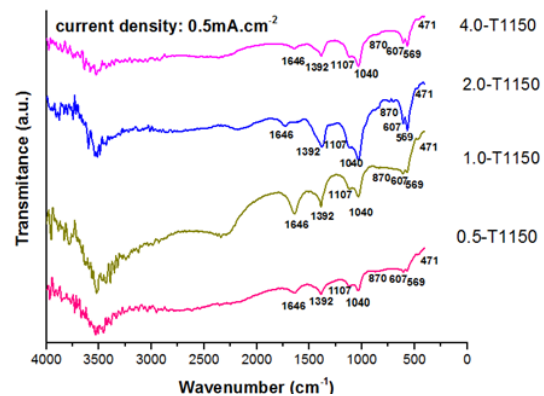
ب



ج

شکل ۱۱- تصاویر SEM از لایه آپاتیت تشکیل شده بر روی نمونه پوشش‌دار 2.0-T1150 در مدت زمان غوطه‌وری (الف) ۳، (ب) ۵ و (ج) ۷ روز در محلول SBF

کیم^۱ و همکاران مکانیزم تشکیل آپاتیت بر روی سطح پوشش CaP را در محیط SBF بدین صورت تشریح کردند که به محض غوطه‌وری در محلول SBF، گروه‌های فسفاتی و هیدروکسیلی موجود در پوشش به سمت سطح جهت‌گیری می‌کنند، لذا این سطح دارای بار منفی می‌شود. در ادامه یون‌های Ca^{2+} موجود در محلول SBF توسط نیروهای الکترواستاتیکی جذب سطح با بار منفی شده و تشکیل لایه آمورف



شکل ۱۰- طیف FTIR پوشش‌های اعمالی در چگالی جریان $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

در انتها با در نظر گرفتن نتایج حاصل از آنالیز EDS، XRD و FTIR نمونه پوشش‌دار 2.0-T1150 برای مطالعات بیشتر در زمینه قابلیت تشکیل آپاتیت انتخاب شد. اهمیت این بررسی به این دلیل است که نشان دهنده توانایی ماده برای مینرالیزاسیون و پیوند با بافت‌های استخوان می‌باشد. یکی از آزمون‌های اولیه که عموماً برای بررسی زیست‌فعالی و قابلیت تشکیل آپاتیت انجام می‌گیرد، غوطه‌وری در محلول SBF است. این محلول دارای غلظت یونی تقریباً برابر با غلظت یون در پلاسمای خون انسان است و با یون‌های کلسیم و فسفر فوق اشباع شده است [۵۰]. شکل ۱۱ تصاویر SEM تهیه شده از سطح نمونه‌ی پوشش‌دار 2.0-T1150 در چگالی جریان $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ را پس از دوره غوطه‌وری ۳، ۵ و ۷ روز نشان می‌دهد.

از تصاویر به دست آمده مشاهده می‌شود که ذرات کروی آپاتیت پس از قرار گرفتن در معرض محلول SBF بر روی سطح پوشش تشکیل شده‌اند و با افزایش زمان غوطه‌وری بر تعداد و تراکم کره‌های آپاتیتی افزوده شده است.

1- Kim

دارای مقادیری نزدیک به HA استوکیومتری (۱/۶۷) بودند. همچنین نتایج آنالیز XRD و FTIR نشان داد که فاز غالب رسوب کرده بر روی زیرلایه‌های مختلف کامپوزیتی تحت این چگالی جریان فاز پایدار HA می‌باشد. غوطه وری نمونه در محلول SBF نیز نشان داد که نمونه پوشش دار قابلیت تشکیل کره‌های آپاتیت در طول بازه‌های زمانی مختلف ۳، ۵ و ۷ روز را دارد که نشان دهنده زیست فعالی مطلوب آن می‌باشد.

کلسیم فسفاتی غنی از کلسیم را می‌دهند. سپس، یون‌های PO_4^{3-} جذب یون‌های Ca^{2+} موجود در سطح شده و از آنجاییکه حلالیت آپاتیت در آب نسبت به سایر ترکیبات کلسیم فسفاتی کمتر است، لذا لایه تشکیل شده با تغییر فاز به آپاتیت به لحاظ ترمودینامیکی پایدار می‌شود [۵۱]. محققین دیگری نیز به این نکته اشاره کرده اند که با توجه به انرژی آزاد گیبس فرآیند رسوب آپاتیت از محلول SBF، تشکیل آن در مقایسه با سایر فازهای CaP محتمل تر است. بنابراین با قرارگیری نمونه زیست فعال در محلول SBF، رسوب تشکیل شده در نهایت آپاتیت خواهد بود [۵۲].

نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر نشان داد که می‌توان به کمک روش الکتروشیمیایی در چگالی جریان پایین DC به پوششی که حاوی عمدتاً فاز HA است با کیفیت ظاهری مطلوب بر روی زیرلایه کامپوزیتی (TiC & TiB₂-X(Ti-10Mo) دست یافت. تحت شرایط پوشش‌دهی یکسان، با تغییر مقدار تقویت کننده‌های سرامیکی (TiC & TiB₂) در زیرلایه، مورفولوژی متفاوتی برای پوشش حاصل شد که نشان دهنده تأثیر ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های سطح زیرلایه در جوانه‌زنی و رشد پوشش است. در حضور مقادیر پایین تقویت کننده (0.5-T1150 و 1.0-T1150)، درصد تخلخل در زیرلایه بالا بود و این خلل و فرج نقش اصلی را در فراهم کردن مکان‌های مناسب برای جوانه‌زنی CaP ایفا کردند. در حالیکه در نمونه‌های با درصد بیشتر تقویت کننده، (2.0-T1150 و 4.0-T1150)، کاهش انرژی سطحی نقش مثبتی در افزایش جوانه زنی داشت. افزایش چگالی جریان از ۰/۵ به ۰/۶ و ۰/۷ mA.cm⁻²، سبب دستیابی به اورولتاژ بیشتر در کاتد شد که متقابلاً نرخ جوانه زنی را به خصوص در زیرلایه‌های حاوی درصد کمتر تقویت کننده افزایش داد. اما پوشش‌های حاصل در چگالی جریان بالا کیفیت مطلوب نداشته و درصد و اندازه تخلخل در این پوشش‌ها به دلیل تولید حجم بالای گاز هیدروژن در طول رسوب‌دهی الکتروشیمیایی اطراف کاتد، افزایش یافت. تغییر زیرلایه و چگالی جریان اعمالی، نسبت Ca/P را در پوشش حاصل تغییر داد و پوشش‌های حاصل در چگالی جریان ۰/۵ mA.cm⁻²

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند انجام شد.

مشارکت نویسندگان

ساخت و تولید زیرلایه‌های تیتانیوم: مازیار آزادبه
طراحی و ایده‌پردازی: مازیار آزادبه، محمد رضا اطمینان فر
انجام آزمایش‌ها: زهرا نقدی جوان
تحلیل داده‌ها و نتایج: زهرا نقدی جوان، محمد رضا اطمینان فر، مازیار آزادبه، لیلا فتح بونس
نظارت و نگارش نهایی: زهرا نقدی جوان، مازیار آزادبه، لیلا فتح بونس

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است

References

- [1] Y. Parcharoen, P. Termsuksawad, and S. Sirivisoot, Improved Bonding Strength of Hydroxyapatite on Titanium Dioxide Nanotube Arrays following Alkaline Pretreatment for Orthopedic Implants, *J. Nanomater*, 2016, vol. 2016, pp. 1-13.
- [2] A. Arifin, A. B. Sulong, N. Muhamad, J. Syarif, M. I. Ramli, Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: a review, *Materials & Design*, 2014, 55, 165-175.
- [3] R. J. Narayan, *ASM Handbook, Volume 23, Materials for Medical Devices*, Materials Park: ASM International, 2012.
- [4] T.V. Vijayaraghavan, A. Bensalem, Electrodeposition of apatite coating on pure titanium and titanium alloys, *Journal of materials science letters*, 1994, 13.24: 17821785.
- [5] ف. حیدری " ساخت و مقایسه داربست های هیدروکسی آپاتیت طبیعی و مصنوعی ساخته شده به روش فشار ایزواستاتیک سرد" فصل نامه علمی-پژوهشی مواد نوین، دوره ۹، شماره ۳۳، مهر ۱۳۹۷، صفحه ۱۱۳-۱۲۴
- [6] M. S. Bălțatu, P. Vizureanu, M. H. Tierean, M. G. Minciuță, and D. Achiței, Ti-Mo Alloys used in medical applications, in *Advanced Materials Research*, 2015, vol. 1128, pp. 105111.
- [7] Y. Liu, W.F. Wei, K.C. Zhou. L.F. Chen, & H. P. Tang, Microstructures and mechanical behavior of PM Ti-Mo alloy. *Journal of Central South University of Technology*, 2003, 10(2), 81-86.
- [8] M. Niinomi, Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Sci. Technol. Adv. Mater*, 2003, vol. 4, no. 5, p. 445.
- [9] B. S. Sung, T. E. Park, Y. H. Yun, Microstructures and electrochemical behavior of Ti-Mo alloys for biomaterials, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015.
- [10] A. SABAHI NAMINI, M. AZADBEH, Microstructural characterisation and mechanical properties of spark plasma-sintered TiB₂-reinforced titanium matrix composite, *Powder Metallurgy*, 2017, 60.1: 2232.
- [11] L. Fathyunes, J. Khalil-Allafi, S. O. R. Sheykholeslami, and M. Moosavifar, Biocompatibility assessment of graphene oxide-hydroxyapatite coating applied on TiO₂ nanotubes by ultrasound-assisted pulse electrodeposition, *Mater. Sci. Eng. C*, Jun. 2018, vol. 87, pp. 10-21.
- [12] L. Fathyunes, Effect of ultrasonic waves on the electrochemical deposition of calcium phosphate/nano-sized silica composite coating. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021 14, 2345-2356.
- [13] M. Kalantar, M. Mojahedian, and M. N. Vahidi, Crystal and Phase Evolution of Sol-Gel Derived Hydroxyapatite Synthesis with Various Ca/P Ratios, *Journal of Metallurgical and Materials Engineering*, 2016, 27.2.
- [14] A. J. Ruys, M. Wei, C. C. Sorrell, M.R. Dickson, A. Brandwood, & B. K. Milthorpe, Sintering effects on the strength of hydroxyapatite. *Biomaterials*, 1995, 16(5), 409415.
- [15] M. F. Chen, X. J. Yang, Y. Liu, S. L. Zhu, Z. D. Cui, H. C. Man, Study on the formation of

an apatite layer on NiTi shape memory alloy using a chemical treatment method. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 173(2-3), 229234.

[16] F. Barrere, P. Layrolle, C. A. Van Blitterswijk, and K. De Groot, Biomimetic coatings on titanium: a crystal growth study of octacalcium phosphate, *J. Mater. Sci. Mater. Med*, 2001, vol. 12, no. 6, pp. 529534.

[۱۷] م. منتظری، ج. دهقانان، م. شکوه فر، ع. برادران گورانی " ایجاد پوشش‌های حاوی تیتانیا و هیدروکسی آپاتیت روی و عملیات تکمیلی PEO توسط فرآیند Ti-6Al-4V آلیاژ هیدروترمال و بررسی خواص خوردگی آن در محیط شبیه‌سازی فصل نامه علمی-پژوهشی مواد نوین، دوره ۱، شماره "شده بدن ۱، مهر ۱۳۸۹، صفحه ۱-۱۰.

[18] M. P. DaSilva, J. H. C. Lima, G. A. Soares, C. N. Elias, M.C. De Andrade, S. M. Best, I. R. Gibson, Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 137(2-3), 270276.

[19] A. K. Nayak, Hydroxyapatite synthesis methodologies: an overview. *International Journal of ChemTech Research*, 2010, 2(2), 903907.

[20] M. Manso, C. Jimenez, C. Morant, P. Herrero, J. M. Martinez-Duart, Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions. *Biomaterials*, 2000, 21(17), 1755-1761.

[21] A. Montenero, G. Gnappi, F. Ferrari, M. Cesari, E. Salvioli, L. Mattogno, M. Fini, Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrate, *Journal of Materials science*, 2000, 35(11), 2791-2797.

[22] J. Ma, C. Wang, and K. W. Peng, Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite scaffold, *Biomaterials*, Sep. 2003, vol. 24, no. 20, pp. 3505-3510.

[23] Y. C. Tsui, C. Doyle, and T. W. Clyne, Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part 2: optimisation of coating properties, *Biomaterials*, Nov. 1998, vol 19, no. 22, pp. 2031-2043.

[24] T. M. T. Dinh, T. T. Nguyen, T. N. Pham, T. P. Nguyen, T. T. T. Nguyen, T. Hoang, C. Drouet, Electrodeposition of HAp coatings on Ti6Al4V alloy and its electrochemical behavior in simulated body fluid solution, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 7(2), 025008.

[25] L. Y. Huang, K. W. Xu, J. Lu, A study of the process and kinetics of electrochemical deposition and the hydrothermal synthesis of hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2000 11(11), 667-673.

[26] M. R. Etminanfar, J. Khalil-Allafi, A. Montaseri, and R. Vatankhah-Barenji, "Endothelialization and the bioactivity of Ca-P coatings of different Ca/P stoichiometry electrodeposited on the Nitinol superelastic alloy," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 62, pp. 28-35, May 2016.

[27] D.-Y. Lin and X.-X. Wang, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on CoNiCrMo substrate in dilute solution, *Surf. Coat. Technol*, Jul. 2010, vol. 204, no. 20, pp. 3205-3213

[28] Z. S. Seyedraoufi, S. Mirdamadi, Effects of pulse electrodeposition parameters and alkali treatment on the properties of nano hydroxyapatite coating on porous Mg-Zn scaffold for bone tissue engineering

- application. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 148(3), 519-527.
- [29] R. Drevet, H. Benhayoune, L. Wortham, S. Potiron, J. Douglade, and D. Laurent-Maquin, Effects of pulsed current and H₂O₂ amount on the composition of electrodeposited calcium phosphate coatings, *Mater. Charact.*, Aug. 2010, vol. 61, no. 8, pp. 786–795.
- [30] X. Lu, Y. Leng, and Q. Zhang, Electrochemical deposition of octacalcium phosphate micro-fiber/chitosan composite coatings on titanium substrates, *Surf. Coat. Technol.*, Mar, 2008, vol. 202, no. 13, pp. 31423147.
- [31] L. Fathyunes, J. Khalil-Allafi, F. Marashi-Najafi, Effect of pulsed current densities on co-electrodeposition of Graphene Oxide/Calcium-Phosphate coatings and their biocompatibility. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 2019, 52(1), 57-68.
- [32] N. Aboudzadeh, C. Dehghanian, M. A. Shokrgozar, Effect of electrodeposition parameters and substrate on morphology of Si-HA coating, *Surface and Coatings Technology*, 2019, 375, 341-351.
- [33] M. R. Etminanfar, J. Khalil-Allafi, On the electrodeposition of Ca-P coatings on nitinol alloy: a comparison between different surface modification methods. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25(2), 466-473.
- [34] D. Gopi, J. Indira, L. Kavitha, A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(11-12), 2859-2869.
- [35] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*, 2006, 27(15), 2907-2915.
- [36] M. Prodana, M. Duta, D. Ionita, D. Bojin, M. S. Stan, A. Dinischiotu, I. Demetrescu, A new complex ceramic coating with carbon nanotubes, hydroxyapatite and TiO₂ nanotubes on Ti surface for biomedical applications, *Ceramics International*, 2015, 41(5), 6318-6325.
- [37] B. Xiong, J. Li, C. He, X. Tang, Z. Lv, X. Li, X. Yan, Effect of pore morphology and surface roughness on wettability of porous titania films, *Materials Research Express*, 2020, 7(11), 115013.
- [38] T. T. Li, L. Ling, M. C. Lin, Q. Jiang, Q. C. Lin, W. Lou, J. H. Lin, Effects of ultrasonic treatment and current density on the properties of hydroxyapatite coating via electrodeposition and its in vitro biomineralization behavior. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 105, 110062.
- [39] Y. Diao, T. Harada, A. S. Myerson, T. Alan Hatton, B. L. Trout, The role of nanopore shape in surface-induced crystallization, *Nature materials*, 2011, 10(11), 867-871.
- [40] F. Marashi-Najafi, J. Khalil-Allafi, M. R. Etminanfar, and R. Faezi-Alivand, Corrosion resistance and in vitro evaluation of the pulsed current electrodeposited hydroxyapatite coatings on Nitinol shape memory alloy, *Mater. Corros.*, Nov. 2017, vol. 68, no. 11, pp. 1237–1245.
- [41] J. Jeong, J. H. Kim, J. H. Shim, N. S. Hwang, C.Y. Heo, Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration. *Biomaterials research*, 2019, 23(1), 111.
- [42] R. A. Surmenev, M. A. Surmeneva, A. A. Ivanova, Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis—a review. *Acta biomaterialia*, 2014, 10(2), 557-579.

[43] R. N. Panda, M. F. Hsieh, R. J. Chung, and T. S. Chin, FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique, *J. Phys. Chem. Solids*, Feb. 2003, vol. 64, no. 2, pp. 193–199.

[44] J. X. Zhang, M. Iwasa, and D. L. Jiang, Size-Controlled Hydroxyapatite Nanoparticles as Self-Organized Organic-Inorganic Composite Materials, Oct. 2006.

[45] Z. S. Kubro, K. Dahlan, and S. T. Wahyudi, Phase characterization and electrical properties of fluorhydroxyapatite : influence of molarity variation and microwave irradiation, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng*, Jun. 2020, vol. 858, no. 1, p. 012011.

[46] R. Štulajterová and L. Medvecký, Effect of calcium ions on transformation brushite to hydroxyapatite in aqueous solutions, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp*, Mar. 2008, vol. 316, no. 1–3, pp. 104–109.

[47] B. O Asimeng, J. R. Fianko, E. E. Kaufmann, E. K. Tiburu, C. F. Hayford, P. Anani, O. K. Dzikunu, Preparation and characterization of hydroxyapatite from *Achatina achatina* snail shells: effect of carbonate substitution and trace elements on defluoridation of water, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2018, 6(3), 205-212

[48] S. Best, B. Sim, M. Kayser, S. Downes, The dependence of osteoblastic response on variations in the chemical composition and physical properties of hydroxyapatite. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1997, 8(2), 97-103.

[49] F. Monchau, P. Hivart, B. Genestie, F. Chai, M. Descamps, H. F. Hildebrand, Calcite as a bone substitute. Comparison with hydroxyapatite and tricalcium phosphate with regard to the osteoblastic activity. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33(1), 490-498.

[50] M. Bohner and J. Lemaitre, Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution?, *Biomaterials*, Apr. 2009, vol. 30, no. 12, pp. 2175–2179.

[51] H. M. Kim, T. Himeno, M. Kawashita, T. Kokubo, T. Nakamura, The mechanism of biomineralization of bone-like apatite on synthetic hydroxyapatite: an in vitro assessment. *Journal of the Royal Society Interface*, 2004, 1(1), 17-22.

[52] K. Ishikawa, S. Takagi, L. C. Chow, Y. Ishikawa, E. D. Eanes, and K. Asaoka, Behavior of a calcium phosphate cement in simulated blood plasma in vitro, *Dent. Mater*, Jan. 1994, vol. 10, no. 1, pp. 26–32.