

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

آلیاژسازی مکانیکی و ساخت قطعات آلیاژی Mn4-Zn از طریق SPS به منظور استفاده در کاشتنی‌های کوتاه‌مدت

### مقاله پژوهشی

ناهید حسن‌زاده نعمتی<sup>۱\*</sup>، محمد بابایی<sup>۲</sup>، عرفان چیذری<sup>۳</sup>، داود ملک پژو<sup>۴</sup>

- ۱- استادیار، گروه مهندسی پزشکی-بیومواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پزشکی- بیومواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.
- ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پزشکی- بیومواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.
- ۴- دانشجوی دکتری تخصصی، گروه مهندسی پزشکی- بیومواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

Hasanzadeh@yahoo.com\*

### چکیده

آلیاژهای بر پایه روی (Zn) با کنترل فرآیند تولید قابلیت ظهور طیف گسترده‌ای از خواص موردنیاز برای کاربرد در کاشتنی‌های کوتاه‌مدت درون تنی را دارند. برای این منظور در پژوهش حاضر پودر آلیاژی با ترکیب Zn-4%Wt Mn از طریق آلیاژسازی مکانیکی در سه زمان ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ساعت تهیه و قطعات آلیاژی از طریق فرآیند تف جوشی جرقه پلاسما (SPS) ساخته شدند. عملیات حرارتی قطعات تولیدی در سه دمای ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام گردید. نمونه‌ها با استفاده از آزمون‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، خوردگی پلاریزاسیون دینامیکی و ارزیابی زنده‌مانی سلولی MTT مشخصه یابی شدند. همچنین مورفولوژی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد افزایش زمان آسیاب به ۳۰ ساعت، ترکیبی همگن‌تر ایجاد نموده، همین‌طور نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۲۵۰°C دارای بالاترین میزان مقاومت به خوردگی است. زنده‌مانی سلولی نمونه عملیات حرارتی شده در این دما نسبت به نمونه‌های دیگر زنده‌مانی بیشتری نشان داد. انتظار می‌رود نتایج این مطالعه در کاربردهای کوتاه‌مدت درون تنی مورد استفاده قرار گیرد.

### اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۲۸

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۱۵

### کلید واژگان:

آلیاژ روی- منگنز  
تف جوشی جرقه پلاسما  
آلیاژسازی مکانیکی  
زیست‌تخریب‌پذیر عملیات حرارتی

## Mechanical Alloying and Fabrication of Zn-4Mn Fragments Produced By SPS Method for Using in Short-Term Implants

Nahid Hassanzadeh Nemati<sup>1\*</sup>, Mohammad Babaei<sup>2</sup>, Erfan Chizari<sup>3</sup>, Davoud Malek Pajouh<sup>4</sup>

1- Assistant Professor, Department of Medical Engineering-Biomaterials, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran.

2- M.Sc. student, Department of Medical Engineering-Biomaterials, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran.

3- M.Sc. student, Department of Medical Engineering-Biomaterials, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran.

4- Ph.D. student, Department of Medical Engineering-Biomaterials, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran.

\* Nahid\_Hassanzadeh@yahoo.com & hasanzadeh@srbiau.ac.ir

### Article Information

Original Research Paper

Dor:

20.1001.1.24233226.1401.16.4.2.5

### Keywords:

Zinc-Manganese Alloy  
Spark Plasma Sintering  
Mechanical Alloying  
Biodegradable  
Heat Treatment

### Abstract

Zn-based alloys (Zn) with control of the production process have the potential to give rise to a wide range of properties required for use in short-term implants. For this purpose, in the present study, a Zn-4wt%Mn alloy was prepared by mechanical alloying in three times of 10, 20 and 30 hours. Then some blocks were made by Spark plasma sintering (SPS) process. Heat treatment of manufactured parts was performed at three temperatures of 150, 200 and 250 ° C. The samples were characterized using XRD, dynamic polarization corrosion test and MTT cell viability evaluation. Also, the surface morphology of the samples was determined using scanning electron microscopy (SEM). The results showed that increasing the milling time to 30 hours created a more homogeneous composition, and the heat treated sample at 250 ° C had the highest corrosion resistance. Cell viability of the heat treated samples at this temperature showed higher viability than other samples. The results of this study are expected to be used in short-term implants.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Nahid Hassanzadeh Nemati, Mohammad Babaei, Erfan Chizari, Davoud Malek Pajouh, Mechanical Alloying and Fabrication of Zn-4Mn Fragments Produced By SPS Method for Using in Short-Term Implants, New Process in Material Engineering, 2023, 16(4), 17-25.

## ۱- مقدمه

امروزه فلزات زیست سازگار و آلیاژهای آن، کاربردهای بسیاری در زمینه‌های ارتوپدی و قلبی و عروقی پیدا کرده‌اند و به دلیل اهمیت این مواد، تحقیقات زیادی در این زمینه صورت گرفته است. آلیاژهای زیست‌تخریب‌پذیر باید دارای ویژگی‌هایی از جمله سمی نبودن، سازگاری با محیط بیولوژیک بدن، زیست‌سازگاری بالا و نرخ خوردگی پایین در محیط بدن باشند. اگر این آلیاژها حاوی عناصر موجود در بدن نیز باشند، در این صورت گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای بیولوژیکی خواهند بود. تا به امروز تحقیقات بسیاری بر روی آلیاژهای پایه منیزیم و آهن به‌عنوان فلزات زیست‌تخریب‌پذیر صورت گرفته است که نتایج این تحقیقات نشان‌دهنده‌ی غیریکنواخت و بالا بودن نرخ تخریب و خوردگی این آلیاژها است، به همین علت آلیاژهای پایه روی با نرخ تخریب پایین‌تر و در نتیجه مقاومت مکانیکی بهتر، گزینه‌های مناسب‌تری برای کاربردهای زیست‌تخریب‌پذیر هستند [۱-۲].

روی یک عنصر کمیاب و ضروری برای متابولیسم و رشد بسیاری از موجودات، به‌عنوان یک عامل و سازنده بسیاری از آنزیم‌ها مانند لاکتات دهیدروژناز، الکل دهیدروژناز و DNA و RNA پلیمرها، در فرآیندهای مختلف فیزیولوژیکی نقش مهمی دارد [۳-۵]. آلیاژهای روی نسبت به آلیاژهای پایه منیزیم در مایعات بدن سرعت تخریب کندتری دارند، این بدان معنی است که مقاومت مکانیکی آن‌ها می‌تواند برای مدت‌زمان قابل‌توجهی حفظ شود [۱، ۶-۹]. روی و آلیاژهای آن پتانسیل کاربرد بسیار خوبی به‌عنوان مواد زیست‌تخریب‌پذیر دارند [۳-۱۴]. ساختار کریستالی روی، هگزگونال فشرده است که منجر به محدود شدن سیستم‌های لغزش می‌شود. از دست رفتن زودرس یکپارچگی مکانیکی، غلظت‌های بالای موضعی یون‌ها، التهاب یا حتی خرابی مواد کاشته شده از جمله معضلات فلز روی است [۱۰، ۱۵، ۱۶]. ترکیبات سه‌تایی چهارتایی از Zn با عناصر دیگر در حال حاضر مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۷]. در سال ۲۰۱۱، واجتک و همکاران<sup>۱</sup> [۱۸]، مطالعاتی بر روی

زیست‌تخریب‌پذیری فلز روی با خلوص ۹۹/۹۵٪ انجام دادند که این تحقیق را می‌توان اولین تحقیق و آغازی برای تحقیقات دیگر در زمینه زیست‌تخریب‌پذیری ایمپلنت‌های آلیاژهای روی برشمرد. اگرچه آن‌ها هیچ آزمایش زیست‌سازگاری را انجام ندادند، ولی اشاره کردند که مقدار یون Zn آزاد شده از طریق خوردگی، در مقایسه با حداکثر میزان قابل‌تحمل بیولوژیکی، ناچیز است. Zn با داشتن سرعت خوردگی بالاتر از آهن و محصول خوردگی زیست‌سازگار شبیه به منیزیم، فاقد اثر سمیت است. آن‌ها نتیجه گرفتند که اگر از این فلزات به‌عنوان یک ایمپلنت استفاده شود، با احتمال بالایی واکنش سمی ایجاد نخواهد شد بنابراین جایگزین مناسبی برای آلیاژهای زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه Mg می‌باشد [۱۸]. از طرفی خواص مکانیکی Zn خالص و یا تغییر شکل یافته‌ی آن برای برآوردن نیاز ایمپلنت بسیار ضعیف است [۱۴، ۱۹-۲۰].

منگنز (Mn) یک عنصر ضروری برای سیستم ایمنی بدن و انواع آنزیم‌ها در سرم خون می‌باشد. با توجه به تحقیقات انجام شده توسط دانشمندان، در مطالعه‌ی بقا و همکاران، فلز روی خالص، آلیاژ Zn-4Mn با ۴ درصد وزنی منگنز و (Zn-24Mn) با ۲۴ درصد وزنی منگنز مورد بررسی قرار گرفت [۲]. در تحقیقی، تولید آلیاژ Mg-Zn-Ca-Gd با ترکیب شیمیایی Mg65Zn30Ca4Gd1 به‌منظور استفاده در کاربردهای کوتاه‌مدت پزشکی از طریق فرآیند آلیاژسازی مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت [۲۲]. در تحقیقی دیگر آلیاژ Zn-Mg از طریق فرآیند آلیاژسازی مکانیکی و زینترینگ، به‌منظور بهبود خواص مکانیکی سنتز شد [۲۳]. همچنین در پژوهشی آلیاژ Mg-Zn-Ca با ترکیب شیمیایی Mg-Zn-Ca-10Carb-630 از طریق متالورژی پودر و به‌صورت متخلخل به‌منظور استفاده در کاربرد استخوانی ایجاد شد [۲۴]؛ و برای تولید کامپوزیت متخلخل آلیاژی Mg-Zn-Mn-HA از روش آلیاژ سازی مکانیکی به همراه فرآیند تولیدی SPS استفاده شد [۲۵]. ترکیب آلیاژی زیست‌تخریب‌پذیر Zn-0.8Mn-0.4Ca از طریق فرآیند اکستروژن گرم (hot extrusion) و سپس نورد کالیبر گرم

کوتاه‌مدت ساخته شود. نمونه‌های تهیه شده تحت آنالیز XRD قرار گرفتند و پس از انتخاب نمونه‌ی بهینه، به منظور افزایش خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری آن را در سه دمای مختلف عملیات حرارتی کرده و آزمون‌های XRD، خوردگی، سمیت سلولی و بررسی مورفولوژی سطح توسط SEM روی آن‌ها انجام شد.

## ۲- روش تحقیق

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل پودر Zn با خلوص ۹۹٪ و اندازه ذرات ۱۰ میکرون (سازنده، کمپانی Merck کشور آلمان)، پودر Mn با خلوص ۹۹٪ و اندازه ذرات ۶۳ میکرون (سازنده، کمپانی Merck کشور آلمان) بود.

در این مطالعه ابتدا پودرهای Mn و Zn برای تهیه ترکیب Zn-۴/Wt Mn توزین و در دستگاه آسیاب گلوله‌ای آلیاژسازی مکانیکی شدند. نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ در نظر گرفته شد. از آنجایی یکی از اهداف بررسی تأثیر زمان آسیاب بر آلیاژسازی مکانیکی بوده است، لذا فرآیند آسیاب کاری در سه زمان متفاوت ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ساعت و با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه انجام شد. برای جلوگیری از گرم شدن کاپ‌های آسیاب در حین انجام فرآیند بعد از هر ۱ ساعت آسیاب کاری دستگاه به مدت ۱۵ الی ۲۰ دقیقه خاموش شد تا حرارت ایجاد شده در ساختار کریستالی و فازی پودر تغییری ایجاد نکند. بررسی فازی آلیاژ پودرهای ایجاد شده توسط آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) در فاصله زاویه‌ای،  $2\theta$  بین ۹۰-۳۰ درجه انجام شد. در این آنالیز  $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$  و  $\text{step size} = 0.05 \text{ deg}$  و لامپ دستگاه Cu LFF بود.

برای ساخت نمونه از روش زینترینگ قوس پلاسما (SPS) استفاده شد. هرکدام از پودرهای آلیاژسازی شده در زمان‌های مختلف ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ساعت و با ترکیب Wt Zn-۴/Mn به صورت جداگانه در دستگاه زینترینگ قوس پلاسما قرار گرفته و نمونه‌ها تهیه شد. فرآیند تحت شرایط دمایی ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، حداکثر سرعت گرمایش ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، پهنای پالس اعمالی ۱ تا ۷۸۰ میلی‌ثانیه، دقت سیستم کنترل موقعیت فک ۱۰۰ میکرون و

(Warm Caliber Rolling) به‌عنوان یک کاندیدای مناسب برای ساخت پیچ‌های استخوانی تخریب پذیر، یا استنت‌های داخل عروقی ایجاد شد [۲۶].

هدف اصلی از اضافه کردن عناصر آلیاژی به فلز روی تغییر خواص مکانیکی و خواص زیستی در برابر خوردگی می‌باشد [۱۷]. آلیاژسازی مکانیکی<sup>۲</sup> (MA) یک روش فرآوری پودری خشک و پر انرژی است که امکان تولید مواد همگن از مخلوط پودری اولیه را فراهم می‌کند. این فرایند، سنتز آلیاژهای جدیدی را امکان‌پذیر می‌سازد که با هیچ روش دیگری امکان تولید آن‌ها وجود ندارد و یا اینکه تولید آن‌ها به روش دیگر دشوار است [۲۷]. از آنجا که این فرآیند در حالت جامد انجام می‌شود، امکان تولید آلیاژهای جدید از مخلوط مواد اولیه با نقطه ذوب پایین و بالا را فراهم نموده است. این مکانیزم منجر به ایجاد ساختار لایه‌ای از عناصر اولیه می‌شود [۲۸]. روش SPS یک تکنولوژی جدید و سریع زینترینگ است که قابلیت اتصال ذرات را در مواد هادی و غیر هادی دارا است. در ابتدا انرژی خام به صورت لحظه‌ای توسط یک میدان الکترومغناطیسی ایجاد می‌شود و یا اینکه این انرژی به صورت یک انرژی گرمایی خواهد بود که توسط قطع و وصل شدن مداوم پالس‌های جریان الکتریکی DC برای تولید جرقه و حرارت موضعی با ولتاژ پایین تولید می‌شود. علاوه بر این یک نیروی فشاری تک‌محوری نیز اعمال می‌گردد [۲۸-۳۰]. عملیات حرارتی شامل گرم کردن و سرد کردن زمان‌بندی شده فلزات برای به دست آوردن خواص مکانیکی، فیزیکی، شیمیایی و به‌طور ویژه متالورژیکی مناسب است. هدف از این کار منسجم کردن مولکولی، تنش‌زدایی و حذف تنش‌های ناشی از عملیات و فرایندهای تولید، ایجاد خواص جدید در آلیاژ مانند انعطاف، ضربه‌پذیری بالا، مقاومت در برابر فرسایش، خوردگی و تخریب، افزایش سختی سطح، بهبود خواص الکتریکی و مغناطیسی می‌باشد [۳۱].

در این پژوهش تلاش شد آلیاژی بر پایه فلز روی و ۴٪ وزنی منگنز Zn-4Mn با روش آلیاژسازی مکانیکی و زینترینگ قوس پلاسما با هدف استفاده در کاشتنی‌های

ایکس (XRD seifert, pts-3003) کشور سازنده، آلمان استفاده شد. اندازه کریستال‌ها با کمک نرم‌افزار HighScore Plus و با استفاده از قانون شرر از طریق رابطه (۱) به دست آمد.

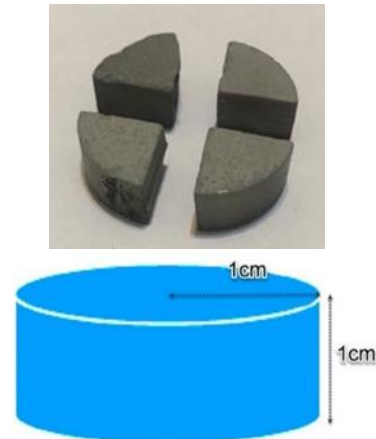
$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{رابطه (۱)}$$

D اندازه کریستال،  $\lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$  پهنای پیک در نیمه ارتفاع (رادیان) و  $\theta$  زاویه براگ می‌باشد. عملیات حرارتی نمونه‌ها در کوره (Exciton, Ex-1200) کشور سازنده، ایران، انجام شد و بررسی پتانسیل خوردگی پتانسیل دینامیک با EG&G، 2738، کشور سازنده آمریکا، صورت گرفت. پلاتین به عنوان الکترود شمارنده (Counter Electrode) نمونه‌های تهیه شده به عنوان الکترود کار (working Electrode) و کالومل ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) را به عنوان الکترود مرجع (Reference Electrode) و محلول شیبیه‌سازی شده بدن به عنوان الکترولیت در نظر گرفته شد. قبل از شروع الکترودها با آب مقطر تمیز گردید، برای تمیز کردن الکترود کار علاوه بر آب مقطر از استون نیز استفاده شد. نتایج داده‌ها در نمودار تافل نشان داده شد. محدوده پتانسیل از ۲۵۰- تا ۳۵۰+ و نرخ اسکن ۱ میلی ولت بر ثانیه در نظر گرفته شد. در هر مرحله پتانسیل خوردگی ( $E_{\text{corr}}$ ) و جریان خوردگی ( $I_{\text{corr}}$ ) از شکاف تافل برای هر نمونه محاسبه شد. سپس نرخ خوردگی از طریق رابطه (۲) محاسبه شده است (در این رابطه نرخ خوردگی با  $\text{mm/yr}$  با CR، جریان خوردگی با  $\mu\text{A}$  با  $I_{\text{corr}}$ ، وزن اکسی والان با  $\text{g}$  با EW و دانسیته با  $\text{g/cm}^3$  با  $\rho$  نشان داده شده است.  $K_1$  نیز یک عدد ثابت و معادل  $(3.27 \times 10^{-3} \text{ mm g/}\mu\text{A cm yr})$  است.

$$CR = K_1 \frac{I_{\text{corr}} EW}{\rho} \quad \text{رابطه (۲)}$$

آزمون MTT توسط آزمایشگاه ژن پژوهان ابن سینا انجام پذیرفت. در این آزمون از کیت MTT Cell Viability Assay Kit Made by DNAbiotech Iran استفاده شده است، رده‌ی سلولی مورد استفاده نیز سلول‌های فیروبلاستی L929 خریداری شده از انستیتو پاستور ایران بود. در ابتدا

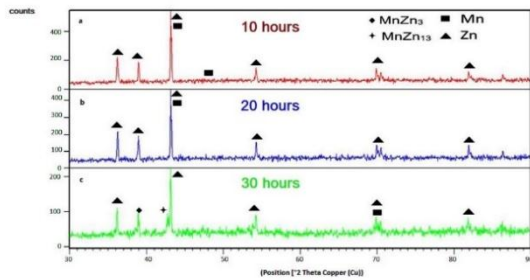
فشار زینترینگ ۴۰ مگا پاسکال در شرایط خلأ با فشار ۰/۵ میلی بار به مدت ۱۵ دقیقه در قالب‌های پلی گرافیتی انجام گرفت. نمونه‌ها به شکل استوانه به شعاع ۱۰ میلی‌متر و ارتفاع ۱۰ میلی‌متر تهیه شد، شکل ۱ و پس از اتمام فرآیند قطعه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق خنک شد.



شکل (۱): ابعاد نمونه‌های ساخته شده.

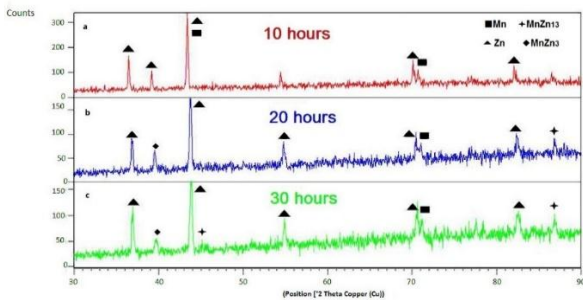
سپس نمونه‌ای که ۳۰ ساعت آسیاب و از روش SPS به شکل نهایی درآمده، به عنوان مطلوب‌ترین نمونه به چهار تکه یکسان تقسیم شد، یک قطعه به عنوان نمونه شاهد مورد استفاده قرار گرفت و سه نمونه دیگر در دماهای ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت در کوره تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. به علت پایین بودن دما برای کنترل تلورانس دمایی، کوره ۴ ساعت قبل از انجام عملیات حرارتی روشن شد تا دماهای مورد نظر ثابت شود و در پایان عملیات خنک‌سازی نمونه‌ها تحت دمای اتاق و در هوا صورت پذیرفت.

برای تهیه پودر آلیاژی از آسیاب گلوله‌ای کشور سازنده، ایران استفاده شد. نمونه‌ها با دستگاه اسپارک پلاسما زینترینگ (SPS KPF, nanozint 10i) کشور سازنده، ایران، تولید شد. نمونه‌های تولید شده پس از سنباده‌زنی به ترتیب با کاغذهای سنباده ۴۰۰، ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰، پولیش شدند و تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO, I440 SEM) کشور سازنده انگلیس انجام شد. برای بررسی ساختار نمونه‌ها از طیف‌سنج پراش اشعه



شکل (۲): طیف XRD مربوط به پودرهای Mn-4 Zn آسیاب شده در زمان‌های: (a) ۱۰، (b) ۲۰ و (c) ۳۰ ساعت.

طیف XRD پس از قطعه‌سازی توسط فرآیند اسپارک پلاسما زینترینگ (SPS) در شکل ۳ نشان داده شده و در مقایسه با قبل از انجام فرآیند پیک‌های آلیاژی بیشتری مشاهده می‌شود، طبق گراف مذکور ترکیب آلیاژی  $MnZn_{13}$  و  $MnZn_3$  در پودر ۲۰ ساعت آسیاب شده هم دیده می‌شود که قبل از فرآیند SPS و آلیاژسازی به مدت ۲۰ ساعت ایجاد نشده بود.



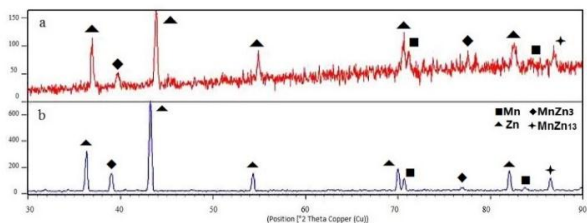
شکل (۳): طیف XRD مربوط به قطعات ساخته شده Zn-4 Mn با روش SPS از پودرهای: (a) ۱۰، (b) ۲۰ و (c) ۳۰ ساعت آسیاب شده.

با توجه به داده‌های به دست آمده از شکل ۳ و رابطه (۱) اندازه کریستال‌ها برای هر دو قطعه آلیاژی آسیاب شده در مدت‌زمان‌های ۲۰ و ۳۰ ساعت در بازه ۲۰ تا ۵۰ نانومتر و مقدار میانگین به ترتیب معادل  $34/6$  و  $33/8$  نانومتر می‌باشد. لذا پس از ساخت نمونه با روش SPS ریزساختاری همگن و اندازه کریستال‌های یکسان‌تری ایجاد شد که می‌توان نتیجه گرفت فشار اعمالی و دمای تنظیم شده در این فرآیند باعث شده‌اندازه‌های کریستالی یکنواخت‌تری حاصل شود. با استفاده از روش SPS اتصال و جوش بین ذرات پودری اتفاق می‌افتد.

قطعات آلیاژی Zn-4Mn در تماس با اشعه ماوراءبنفش و سپس با اتانول ۷۰٪ استریل شد. با توجه به استانداردهای ISO 10993-5 و ISO 10993-12 و با توجه به نسبت سطح آلیاژ و حجم محلول شستشو، ۱ سانتیمتر مکعب محیط کشت آگار حاوی ۱۰٪ FBS، به یک چاه از هر ۶ چاهک ظرف اضافه شد. پس از ۷۲ ساعت انکوباسیون در ۳۷ درجه سانتی‌گراد و ۵٪ کربن دی‌اکسید، محیط کشت حاوی عصاره آگار آلیاژ جمع‌آوری شد. پس از به دست آوردن محلول همگن، عصاره با غلظت ۵٪ رقیق شد [۱۷، ۲۳، ۳۳]. استفاده از سلول L929 و همچنین عصاره‌های ۵۰٪ و ۱۰۰٪ طبق پیشنهاد مقاله‌ی فوق بوده که در این آزمون از آن‌ها استفاده شده است. این آزمایش در مدت‌زمان‌های ۳، ۱ و ۷ روز انجام پذیرفت. برای انجام این آزمون چگالی سلول  $5 \times 10^3$  سلول در ۳۰ میلی‌لیتر برای هر چاه در یک صفحه کشت ۹۶ خانه‌ای تنظیم شده است.

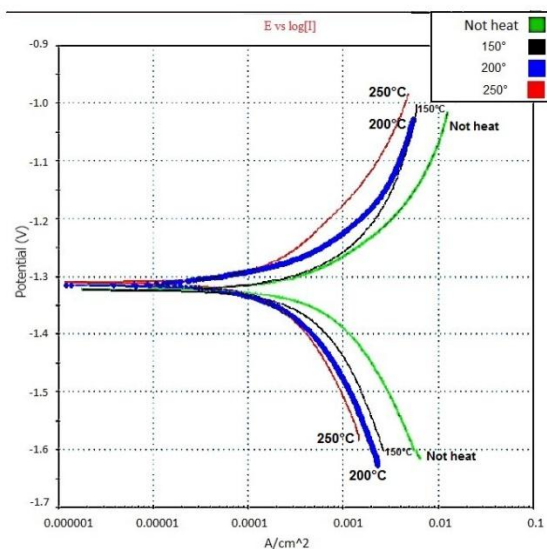
### ۳- نتایج و بحث

نتایج XRD پودر آلیاژسازی شده در سه زمان مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۳۰ ساعت در شکل ۲ آورده شده و تکامل ساختاری پودر در مراحل مختلف آلیاژسازی نشان داده شده است. پیک‌های Zn و Mn را می‌توان در الگوی XRD به‌عنوان پودر مخلوط مشاهده کرد. طبق گراف مذکور تشکیل ترکیبات فازی  $MnZn_{13}$  و  $MnZn_3$  و دیاگرام فازی دو فلز استفاده شده [۲]، در نتیجه آلیاژسازی در مدت‌زمانی ۳۰ ساعت آسیاب مشاهده می‌شود. با استفاده از قانون شر از طریق رابطه (۱) اندازه کریستال‌ها در بازه ۱۲/۵ تا ۶۴/۲ و میانگین ۴۵ نانومتر به دست آمد. علاوه بر این عدم حضور پیک‌های مربوط به منگنز و ظهور پیک‌های شارپ مربوط به ترکیبات بین فلزی منگنز و روی نشان از آلیاژسازی است.



شکل (۵): طیف XRD از (a) قطعه بدون عملیات حرارتی (b) قطعه بعد از عملیات حرارتی.

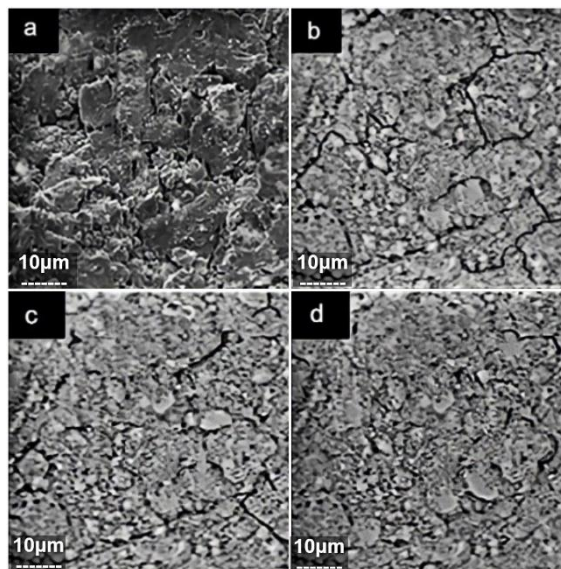
با بررسی منحنی‌های آزمون خوردگی شکل ۶ که از سه نمونه عملیات حرارتی شده و یک نمونه عملیات حرارتی نشده گرفته شده است، نتایج (جدول ۱) حاصل شده از آزمون و رابطه (۲) نشان داد که نمونه‌ای که در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شده دارای کمترین میزان خوردگی و نمونه بدون عملیات حرارتی دارای نرخ خوردگی بیشتری است. نمونه‌های عملیات حرارتی شده، به ترتیب تحت دمای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به نمونه عملیات حرارتی نشده میزان خوردگی کمتر را تجربه کرده‌اند.



شکل (۶): مقایسه نمودار خوردگی تافل از چهار نمونه بدون عملیات حرارتی و نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف.

با مقایسه تصاویر SEM شکل ۴ قطعات عملیات حرارتی شده، نمونه‌ی تحت عملیات حرارتی ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل مورفولوژی بهتر و ترک‌های کمتر نسبت به نمونه‌های دیگر با استفاده از آنالیزهای بعدی، مشخصه‌یابی تکمیلی شد. در آنالیز XRD گرفته شده از آن که در شکل ۵ آمده مشاهده گردید که نمونه‌ها با انجام عملیات حرارتی دارای ساختار منظم و یکنواخت‌تری شده‌اند. حضور دو پیک مربوط به ترکیبات  $MnZn_3$  و  $MnZn_{13}$  در کنار پیک شاخص روی حکایت از ایجاد ترکیب آلیاژی دارد.

همچنین الگوی XRD قطعه عملیات حرارتی شده در شکل ۵ نشان می‌دهد که استحاله‌های ریزساختاری پس از عملیات حرارتی پیشروی خوبی داشته‌اند. پیک‌های کوتاه که به شکل نویز بوده محو شدند و پیک‌های باریک و با شدت بیشتری در الگوی فاز زمینه مشاهده شدند. پیک‌های ترکیبات آلیاژی فازهای ثانویه نیز مشخص‌تر شدند.



شکل (۴): تصویر SEM از چهار نمونه (a) آلیاژ بدون عملیات حرارتی (b) عملیات حرارتی ۱۵۰°C (c) عملیات حرارتی ۲۰۰°C (d) عملیات حرارتی ۲۵۰°C.



#### ۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل از آزمون XRD نمونه‌ها، آلیاژ سازی پس از ۳۰ ساعت آسیاب اتفاق افتاده است و اندازه کریستال‌ها پس از قطعه‌سازی به روش SPS کوچک‌تر (به ۳۳/۸ نانومتر کاهش یافته است) و یکسان‌تر شده است که می‌توان نتیجه گرفت فشار اعمالی ۴۰ مگا پاسکال و اعمال حرارت مسبب آن بوده است.

تصاویر SEM نشان داد که نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد دارای ترک‌های کمتر می‌باشد که باعث مقاومت به خوردگی بالاتر آن نسبت به سایر نمونه‌ها شده است.

به‌طور کلی نتایج حاصل حاکی از آن است که آلیاژ روی-منگنز Zn-۴Mn تولید شده از آلیاژسازی مکانیکی و روش ساخت SPS به همراه فرآیند تکمیلی عملیات حرارتی می‌تواند برای کاربردهای کوتاه‌مدت درون تنی مورد توجه قرار گیرد.

#### ۵- مراجع

[1] E. Mostaed, M. Sikora-Jasinska, J. W. Drelich & M. Vedani, "Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications," (in eng), Acta Biomater, vol. 71, pp. 1-23, 2018.

[2] P. S. Bagha, S. Khaleghpanah, S. Sheibani, M. Khakbiz & A. Zakeri, "Characterization of nanostructured biodegradable Zn-Mn alloy synthesized by mechanical alloying," Journal of Alloys and Compounds, vol. 735, pp. 1319-1327, 2018.

[3] K. Soetan, C. Olaiya & O. Oyewole, "The importance of mineral elements for humans, domestic animals and plants-A review," African journal of food science, vol. 4, no. 5, pp. 200-222, 2010.

[4] D. Zhu & et al, "Mechanical strength, biodegradation, and in vitro and in vivo biocompatibility of Zn biomaterials," ACS applied materials & interfaces, vol. 11, no. 7, pp. 6809-6819, 2019.

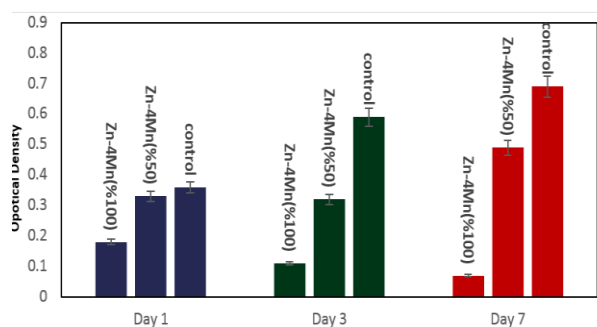
[5] Y. Yang & et al, "Metal organic frameworks as a compatible reinforcement in a biopolymer bone scaffold," Materials Chemistry Frontiers, vol. 4, no. 3, pp. 973-984, 2020.

جدول (۱): مقایسه نتایج آزمون خوردگی نمونه‌ها

دمای عملیات حرارتی (سانتی‌گراد)	پتانسیل خوردگی (V)	شدت جریان خوردگی ( $A/cm^2 \cdot 10^6$ )	نرخ خوردگی (mm/yr)
بدون عملیات حرارتی	-۱/۳۳	۱۰۰	۰/۹۹
۱۵۰	-۱/۳۴	۸۰	۰/۸۲
۲۰۰	-۱/۳۲	۷۰	۰/۷۰
۲۵۰	-۱/۳۱	۶۵	۰/۶۳

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود عصاره ۵۰٪ قطعه آلیاژی انتخابی در روز هفتم شاهد رفتاری شبیه به روز اول با اندکی تغییر بوده است که چگالی سلولی بهتری را دارا بوده است؛ اما در مقایسه با آزمون انجام شده با عصاره ۱۰۰٪ می‌توان نتیجه گرفت که با توجه به ضریب خوردگی بالای آلیاژ Zn-۴Mn با افزایش زمان، غلظت یون‌های روی و اکسید روی از میزان تحمل سلولی فراتر رفته و باعث کاهش رشد و فعالیت سلول‌ها می‌شود. در عصاره‌ی ۱۰۰٪ این آلیاژ این امر به‌طور کامل مشخص می‌باشد.

اما در خصوص عصاره ۵۰٪ با روند رو به رشد میزان زنده‌مانی سلولی در مدت‌زمان‌های بالاتر به نظر می‌رسد با انجام آزمون‌های بالینی می‌توان به قابلیت کاربری قطعه ساخته شده در کاربردهای کوتاه‌مدت کاشتنی‌ها امیدوار گردید.



شکل (۷): نمودار آزمون MTT نمونه‌ها در روزهای ۱، ۳ و ۷ با غلظت‌های مختلف.

- [15] M. Sikora-Jasinska, E. Mostaed, A. Mostaed, R. Beanland, D. Mantovani & M. Vedani, "Fabrication, mechanical properties and in vitro degradation behavior of newly developed ZnAg alloys for degradable implant applications," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 77, pp. 1170-1181, 2017.
- [16] L. Yang & et al, "Influence of Mg on the mechanical properties and degradation performance of as-extruded ZnMgCa alloys: In vitro and in vivo behavior," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 95, pp. 220-231, 2019.
- [17] J. Venezuela & M. Dargusch, "The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: A comprehensive review," *Acta biomaterialia*, vol. 87, pp. 1-40, 2019.
- [18] D. Vojtěch, J. Kubásek, J. Šerák & P. Novák, "Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation," *Acta biomaterialia*, vol. 7, no. 9, pp. 3515-3522, 2011.
- [19] J. Cheng, B. Liu, Y. Wu & Y. Zheng, "Comparative in vitro study on pure metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W) as biodegradable metals," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, no. 7, pp. 619-627, 2013.
- [20] Z. Liu, R. Li, R. Jiang, X. Li & M. Zhang, "Effects of Al addition on the structure and mechanical properties of Zn alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 687, pp. 885-892, 2016.
- [21] J. Kubasek & D. Vojtěch, "Zn-based alloys as an alternative biodegradable materials," *Proc. Metal*, vol. 5, pp. 23-25, 2012.
- [22] S. Lesz, B. Hrapkowicz, M. Karolus, and K. Gołombek, "Characteristics of the Mg-Zn-Ca-Gd alloy after mechanical alloying," *Materials*, vol. 14, no. 1, p. 226, 2021.
- [23] L. Guleryuz, R. Ipek, I. Aritman & S. Karaoglu, "Microstructure and mechanical properties of Zn-Mg alloys as implant materials manufactured by powder metallurgy method," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1809, no. 1: AIP Publishing LLC, p. 020020, 2017.
- [24] D. Annur, F. P. Lestari, A. Erryani & I. Kartika, "Study of sintering on Mg-Zn-Ca alloy system," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1964, no. 1: AIP Publishing LLC, p. 020029, 2018.
- [6] P. K. Bowen, J. Drelich & J. Goldman, "Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents," *Advanced materials*, vol. 25, no. 18, pp. 2577-2582, 2013.
- [7] H. Gong, K. Wang, R. Strich & J. G. Zhou, "In vitro biodegradation behavior, mechanical properties, and cytotoxicity of biodegradable Zn-Mg alloy," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 103, no. 8, pp. 1632-1640, 2015.
- [8] E. Dayaghi & et al, "Magnesium-zinc scaffold loaded with tetracycline for tissue engineering application: In vitro cell biology and antibacterial activity assessment," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 102, pp. 53-65, 2019.
- [9] H. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, M. Kasiri-Asgarani, S. Jabbarzare, N. Iqbal & M. A. Kadir, "Deposition of nanostructured fluorine-doped hydroxyapatite-polycaprolactone duplex coating to enhance the mechanical properties and corrosion resistance of Mg alloy for biomedical applications," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 60, pp. 526-537, 2016.
- [10] G. Li & et al, "Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: perspective from biomechanical compatibility," *Acta biomaterialia*, vol. 97, pp. 23-45, 2019.
- [11] W. Wang & et al, "Bone regeneration of hollow tubular magnesium-strontium scaffolds in critical-size segmental defects: effect of surface coatings," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 100, pp. 297-307, 2019.
- [12] T. Hu, C. Yang, S. Lin, Q. Yu & G. Wang, "Biodegradable stents for coronary artery disease treatment: Recent advances and future perspectives," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 91, pp. 163-178, 2018.
- [13] Y. M. Gao Chengde, S. Cijun, P. Shuping & D. Youwen, "Nano-SiC reinforced Zn biocomposites prepared via laser melting: Microstructure, mechanical properties and biodegradability," *J. Mater. Sci. Technol*, vol. 35, no. 11, pp. 2608-2617, 2019.
- [14] H. Bakhsheshi-Rad & et al, "Thermal characteristics, mechanical properties, in vitro degradation and cytotoxicity of novel biodegradable Zn-Al-Mg and Zn-Al-Mg-xBi alloys," *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, vol. 30, no. 3, pp. 201-211, 2017.



[30] D. V. Dudina, B. B. Bokhonov & E. A. Olevsky, "Fabrication of porous materials by spark plasma sintering: a review," *Materials*, vol. 12, no. 3, p. 541, 2019.

[31] B. N. Du, Z. Y. Hu, L. Y. Sheng, D. K. Xu, Y. X. Qiao, B. J. Wang ... & T. F. Xi, "Microstructural characteristics and mechanical properties of the hot extruded Mg-Zn-Y-Nd alloys," *Journal of Materials Science & Technology*, 60, pp.44-55, 2021.

[32] *Biological Evaluation of Medical Devices*, ISO 10993-12, 2012.

[33] *Biological Evaluation of Medical Devices*, ISO 10993-5, 2009.

## ۶- پی‌نوشت

[1] Vojtech et al

[2] Mechanical Alloyin

[25] C. Prakash, S. Singh, K. Verma, S. S. Sidhu 7S. Singh, "Synthesis and characterization of Mg-Zn-Mn-HA composite by spark plasma sintering process for orthopedic applications," *Vacuum*, vol. 155, pp. 578-584, 2018.

[26] Z.-Z. Shi, H.-Y. Li, J.-Y. Xu, X.-X. Gao & X.-F. Liu, "Microstructure evolution of a high-strength low-alloy Zn-Mn-Ca alloy through casting, hot extrusion and warm caliber rolling," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 771, p. 138626, 2020.

[27] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials," *Research*, vol. 2019, 2019.

[28] M. Tokita, "Development of Advanced Spark Plasma Sintering (SPS) Systems and its Industrial Applications," in *Pulse Electric Current Synthesis and Processing of Materials*, pp. 51-59, 2006.

[29] U. Anselmi-Tamburini, "Spark Plasma Sintering," in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, M. Pomeroy Ed. Oxford: Elsevier, pp. 294-310, 2021.