

## بهبود رفتار خوردگی و چسبندگی پوشش شیشه زیست فعال بر روی تیتانیم خالص تجاری با استفاده از ترکیب روش های اکسیداسیون میکرو قوس و لایه نشانی الکتروفوریتیک

حمیدرضا فرنوش\*

دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، کاشان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۱/۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۲/۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۲/۷

**چکیده** در این پژوهش، ابتدا پوشش اکسید تیتانیم متخلخل حاوی کلسیم فسفات (CaP) بر روی زیر لایه تیتانیم خالص تجاری (CP-Ti) به وسیله فرآیند اکسیداسیون میکرو قوس (MAO) در ولتاژهای مختلف ۳۰۰، ۳۳۰ و ۳۶۰ V به مدت پنج دقیقه ایجاد شد. سپس، پوشش شیشه زیست فعال 45S5 (BG) به وسیله فرآیند لایه نشانی الکتروفوریتیک (EPD) بر روی زیر لایه اصلاح شده، تشکیل شد. ترکیب فازی، عوامل ساختاری، ریزساختار و ترکیب شیمیایی میان لایه MAO ایجاد شده در ولتاژهای مختلف و پوشش BG، به ترتیب به وسیله پراش اشعه ایکس (XRD)، طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیفسنجی تفرق انرژی (EDS) بررسی شد. رفتار حرارتی پوشش BG به وسیله آنالیز هم زمان گرماسنجی افتراقی (DSC) و توزین حرارتی (TG) مطالعه شد. میکروساختار به دست آمده بعد از اصلاح CP-Ti به روش MAO در ولتاژ ۳۶۰ V، نشان داد که لایه سطحی میکرومتخلخل  $TiO_2$  به طور گسترده ای با خوشه های به هم پیوسته هیدروکسی آپاتیت (HA) با نسبت کلسیم به فسفر نزدیک به استخوان تشکیل می شود. اندازه گیری های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) و آزمون ریزخراش نشان دادند که استفاده از پوشش BG بر روی CP-Ti اصلاح شده با استفاده از ترکیب روش های MAO و EPD باعث افزایش مقاومت به خوردگی و چسبندگی پوشش به زیر لایه می شود.

**کلمات کلیدی:** اکسیداسیون میکرو قوس، لایه نشانی الکتروفوریتیک، شیشه زیست فعال، خوردگی، استحکام چسبندگی.

## Corrosion and Bonding Strength Enhancements in Bioglass Coating on CP-Ti by Using a Combination of Micro-arc Oxidation and Electrophoretic Deposition

Hamidreza Farnoush\*

University of Kashan, Faculty of Engineering, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Kashan, Iran.

**Abstract** In the present study, micro-arc oxidation (MAO) was first applied under the voltages of 300, 330 and 360V for 5 min to form a porous calcium-phosphate containing titanium oxide layer on CP-Ti. Subsequently, 45S5 Bioglass (BG) film was deposited on the MAO layer by electrophoretic deposition (EPD) technique. The phase, structural agents, microstructure and composition of MAO interlayer and BG film were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy, respectively. Thermal behavior of the as-deposited BG coating was analyzed by simultaneous differential scanning calorimetry and thermal gravimetry. The microstructure of oxidized samples showed that the micro-porous  $TiO_2$  surface layer was widely covered with interconnected HA clusters with Ca/P ratio similar to human bone after MAO treatment under 360 V. The results of potentiodynamic polarization measurements in simulated body fluid solution and micro-scratch tests depicted that the combination of MAO treatment at 360 V and EPD of BG on CP-Ti could effectively increase the corrosion resistance as well as the bonding strength between coating and substrate.

**Keywords:** Micro-arc oxidation, Electrophoretic deposition, Bioglass, Corrosion, Bonding strength.

## ۱- مقدمه

شیشه زیست‌فعال، ماده سرامیکی زیست‌سازگار با قابلیت ایجاد ارتباط استخوان-بافت است که به‌طور عمده به عنوان جایگزین در ارتوپدی، دندان‌پزشکی، جراحی فک و صورت و مهندسی بافت استفاده می‌شود [۱]. محدودیت‌های عمده BG برای استفاده در پزشکی پایین بودن استحکام کششی، مقاومت به خستگی و مدول الاستیک آن است. از سوی دیگر، تیتانیم خالص تجاری (CP-Ti) به دلیل داشتن خواص مکانیکی مطلوب، چگالی کم، پایداری شیمیایی مناسب، مقاومت به خوردگی بالا، مدول الاستیک پایین و زیست‌سازگاری خوب، ماده مورد توجهی برای کاربردهای پزشکی است [۲، ۳]. اگرچه برای افزایش بیشتر خواص زیست‌سازگاری آن از پوشش‌های بیوسرامیک و یا شیشه روی زیرلایه تیتانیم استفاده می‌شود [۴، ۵]. لایه‌نشانی الکتروفوریتیک (EPD) یک روش مطلوب از نظر اقتصادی است که برای تولید انبوه و یکنواخت پوشش از مواد زیست‌فعال بر روی زیرلایه با هندسه‌های مختلف با موفقیت انجام شده است [۱۰-۶]. اساس فرآیند EPD مهاجرت ذرات کلئیدی باردار درون سوسپانسیون تحت اثر میدان الکتریکی و راسب شدن آن‌ها روی سطح الکترود با بار مخالف است [۶]. هم‌چنین، اکسیداسیون میکرووقوس (MAO) به‌طور موثری برای ایجاد لایه اکسید تیتانیم بر روی سطح CP-Ti مورد استفاده قرار گرفته است [۱۱]. هم‌چنین، ترکیبات شیمیایی حاوی کلسیم و فسفر می‌توانند از طریق الکترولیت وارد ساختار اکسیدی شوند. باید متذکر شد که به دلیل ماهیت متخلخل لایه‌های  $TiO_2$  تشکیل شده به روش MAO، خطر کاهش مقاومت به خوردگی وجود دارد. علاوه بر این، به دلیل تفاوت در ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه در حین سرد شدن نمونه، تنش‌های کششی باقیمانده می‌تواند باعث تولید ترک‌ها و لایه‌لایه شدن پوشش شود. یکی از روش‌های مقابله با این مشکل می‌تواند استفاده از میان‌لایه بین CP-Ti و پوشش BG باشد. بنابراین، میان‌لایه، قدرت پیوند پوشش BG را بهبود می‌بخشد و اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین BG ( $14.8 \times 10^{-6} / ^\circ C$ ) و CP-Ti ( $9.8 \times 10^{-6} / ^\circ C$ ) را کاهش می‌دهد. در این تحقیق با استفاده از روش اکسیداسیون میکرووقوس (MAO) و لایه‌نشانی

الکتروفوریتیک (EPD)، پوشش BG بر روی زیرلایه اصلاح شده CP-Ti حاوی اکسید تیتانیم و کلسیم فسفات ایجاد شد و در ادامه، چسبندگی و رفتار خوردگی آن‌ها در محیط شبیه-سازی شده بدن مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- روش تحقیق

نمونه‌های دیسکی شکل CP-Ti با قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت چهار میلی‌متر برای انجام فرآیند MAO تحت ولتاژ ثابت تهیه شدند. قبل از فرآیند MAO زیرلایه CP-Ti، به وسیله کاغذ سنباده شماره ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ پولیش شدند. پس از آن با مواد شوینده شسته شده و در نهایت، در استون اولتراسونیک و به وسیله آب مقطر روغن زدایی شدند. قرص‌های CP-Ti به عنوان آند و ظرف استوانه‌ای از فولاد زنگ‌نزن به عنوان کاتد در الکترولیت آبی حاوی هیدرات استات کلسیم  $(Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O, VWR International)$ ،  $Na_2HPO_4$  و فسفات هیدروژن دی سدیم بدون آب  $LLC$  (VWR) International قرار گرفتند. دمای الکترولیت در  $20 \pm 2$  °C ثابت نگه داشته شد و از یک سیستم خنک‌کننده هنگام فرآیند MAO به منظور جلوگیری از تبخیر محلول و تنظیم سرعت واکنش، در الکترولیت استفاده گردید. فرآیند اکسیداسیون با اعمال ولتاژهای ۳۰۰، ۳۳۰ و ۳۶۰ V در نیم سیکل مثبت و ۷۰ V در نیم سیکل منفی انجام شد (به ترتیب MAO 300 Ti, MAO 330 Ti و MAO 360 Ti). بسامد پالس و چرخه کاری به ترتیب ۶۲۵ Hz و ۶۰٪ انتخاب شدند. در فرآیند EPD، پودر شیشه زیست‌فعال (BG, MO-SCI) 45S5 (Healthcare, USA) با اندازه ذرات کمتر از  $2 \mu m$  به عنوان ماده پوشش استفاده شد. سوسپانسیون با اضافه کردن ۲/۵٪ پودر BG به ۵۰ mL از ایزوپروپانول (Merck, USA) تهیه شد. سپس، سوسپانسیون تهیه شده به مدت پنج دقیقه به‌طور مغناطیسی هم‌زده شد و در حمام اولتراسونیک ۵۰ Hz برای ۳۰ دقیقه قرار گرفت. زیرلایه اصلاح شده CP-Ti به روش اکسیداسیون میکرووقوس به عنوان الکترود کاری (کاتد) و فولاد زنگ‌نزن L ۳۱۶ به عنوان الکترود کمکی (آند) در فاصله ۱۰ mm نسبت به هم در سوسپانسیون قرار گرفتند. یک طرف از سطح کاتد با نوار چسب عایق شد. فرآیند EPD به روش کاتدی به مدت ۱۲۰ s و تحت ولتاژ ثابت ۳۰V انجام گرفت.

256) با شعاع رأس  $200 \mu\text{m}$  استفاده شد. در آزمون ریزخراش، نیروی پیش‌رونده از نیروی  $0.5\text{N}$  تا بیشینه  $10\text{N}$  با سرعت  $1\text{ mm/min}$  و طول رویش  $2\text{ mm}$  تغییر کرد.

### ۳- نتایج و بحث

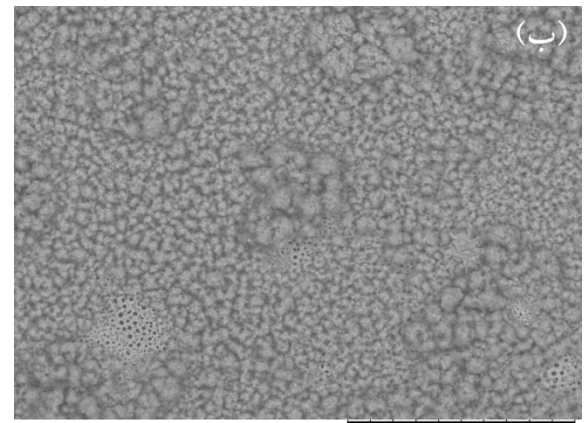
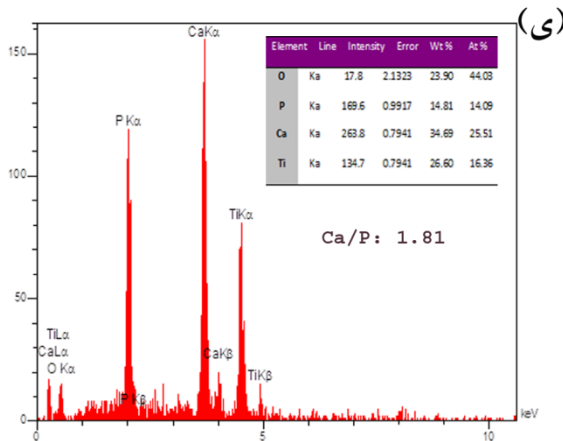
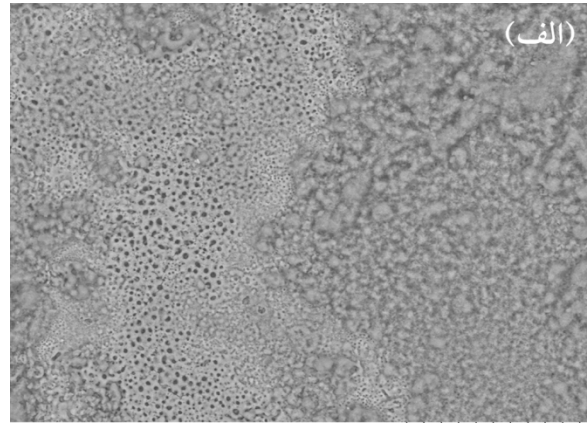
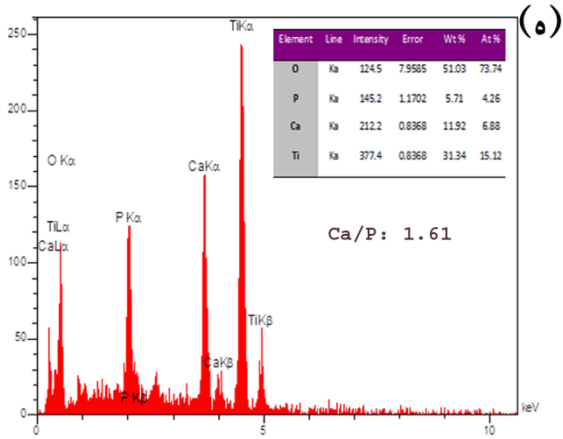
ریزساختار و آنالیز عنصری سطح نمونه CP-Ti بعد از اعمال MAO در ولتاژهای مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. سطح نمونه اکسید شده در  $300\text{ V}$  دارای ریزساختار متخلخل و با زبری کمتری نسبت به دیگر نمونه‌ها است (شکل ۱ الف)). منافذ خالی به‌طور یکنواخت بر روی سطح توزیع شده‌اند و اندازه منافذ در محدوده  $300\text{ nm}$  تا  $3\text{ }\mu\text{m}$  تغییر می‌کند. لایه‌ای نازک از HA بر روی سطح تیتانیم MAO 300 Ti ظاهر شده است. با این حال ولتاژ برای پوشش کل سطح نمونه کافی نبوده است. با افزایش ولتاژ اعمالی بالاتر از  $330\text{ V}$ ، میزان رسوب HA بر روی لایه  $\text{TiO}_2$  مطابق با شکل ۱ (ب) افزایش می‌یابد. ضخامت و اندازه خوشه‌های HA با افزایش ولتاژ بیشتر شده به‌طوری‌که به یک‌دیگر اتصال می‌یابند. زمانی‌که ولتاژ تا  $360\text{ V}$  افزایش می‌یابد (شکل ۱ ج))، لایه متخلخل  $\text{TiO}_2$  به‌طور گسترده با خوشه‌های رشد یافته HA پوشیده می‌شود. اندازه خوشه‌های HA در محدوده زیر  $100\text{ }\mu\text{m}$  است.

آنالیز عنصری نمونه‌ها در شکل ۱ (د، ه و ی) نشان می‌دهد که تمام لایه‌های اکسیدی حاوی کلسیم، فسفر، تیتانیم و اکسیژن می‌باشد. شایان ذکر است که غلظت کلسیم و فسفر و نسبت کلسیم به فسفر در لایه‌های اکسیدی با ولتاژ اعمال شده افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل تشکیل ترکیب زیست‌فعال HA باشد.

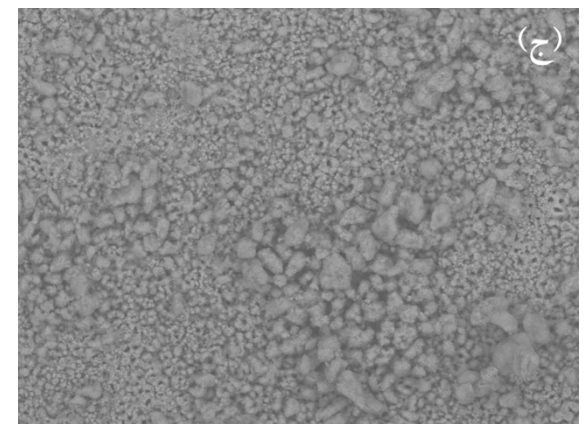
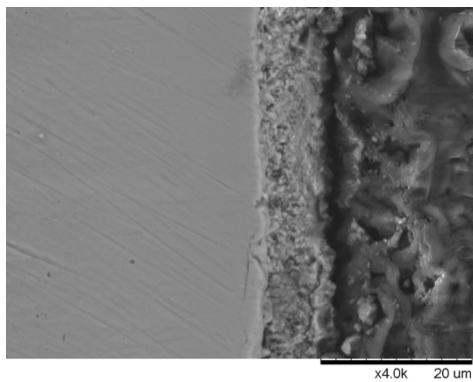
شکل ۲ سطح مقطع نمونه MAO 360 Ti را نشان می‌دهد که در آن لایه یکنواخت MAO حاوی کلسیم فسفات با میانگین ضخامت  $8\text{ }\mu\text{m}$  بر روی CP-Ti تشکیل شده است. مقدار میانگین زبری سطح  $R_a$  برای نمونه‌های اکسید شده در ولتاژ  $330\text{ V}$ ،  $360\text{ V}$  و به ترتیب  $1.67 \pm 0.18$ ،  $1.67 \pm 0.18$  و  $1.69 \pm 0.18$  و  $39.49 \pm 0.39$ ،  $6.49 \pm 0.39$  اندازه‌گیری شد. شکل‌گیری ابتدایی پوشش اکسیدی برای نمونه MAO 300 Ti نشان می‌دهد که به دلیل نازک بودن پوشش اکسیدی، سطح، زبری اندکی دارد. ولتاژ به‌طور فزاینده‌ای باعث افزایش زبری سطح، در اثر افزایش

بعد از ته‌نشین شدن، پوشش خام در دمای اتاق و در هوا به مدت  $24\text{ h}$  خشک شد. عملیات تف‌جوشی پوشش BG (نمونه BG/MAO Ti) در اتمسفر آرگون، در دمای  $800^\circ\text{C}$  با نرخ گرمایش و سرمایش یکسان  $10^\circ\text{C/min}$  و زمان نگهداری  $1/5$  صورت گرفت. مورفولوژی و ریزساختار پوشش BG و میان‌لایه اکسیدی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Hitachi, TM-1000) و طیف‌سنجی تفرق انرژی (EDS) بررسی شد. ترکیب فازی پوشش به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, GBC, MMA 027) و با استفاده از اشعه  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154\text{ nm}$ ) در ولتاژ  $35\text{ kV}$  و جریان  $28/5\text{ mA}$  با دامنه رویش  $10^\circ-90^\circ$ ، اندازه گام  $0.2^\circ$  و سرعت رویش  $2^\circ/\text{min}$  تعیین شد. ساختار پوشش با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR, Nicolet Nexus 670) در محدوده عدد موج  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  ارزیابی شد. زبری سطحی میانگین ( $R_a$ ) به وسیله دستگاه پروفیلومتری (Veeco, Dektak 6M) تحت نیروی  $5\text{ mg}$  با مسافت رویش  $2000\text{ }\mu\text{m}$  به‌دست آمد. آنالیز هم‌زمان گرماسنجی افتراقی و توزین حرارتی (DSC-TG) در هوا به وسیله دستگاه (SDT-Q600 (TA Instruments, USA) برای تعیین رفتار گرمایی پوشش در دمای بالا انجام شد. محدوده دمایی گرمایش از دمای اتاق تا  $1350^\circ\text{C}$  در نرخ گرمایش  $10^\circ\text{C/min}$  انتخاب شد. رفتار الکتروشیمیایی خوردگی نمونه‌ها در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) [۱۲]، در دمای  $37^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=7.4$  به وسیله دستگاه پتانسیواستات GamryPCI4/750 ارزیابی شد. همه پتانسیل‌ها نسبت به الکتروود اشباع کالومل اندازه‌گیری شد. میله پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی در اندازه‌گیری‌ها استفاده شد. برای اطمینان از تثبیت پتانسیل مدار باز (OCP)، نمونه‌ها به مدت دو دقیقه در محلول SBF غوطه‌ور شدند. سپس، افزایش پتانسیل با نرخ  $3\text{ mVs}^{-1}$  از  $3\text{ mV}$  زیر OCP تا چگالی جریان آندی  $0.3\text{ mA/cm}^2$  ادامه یافت. پارامترهای خوردگی به روش برون‌یابی تافل از نمودار پلاریزاسیون به وسیله نرم‌افزار تحلیل گر Gamry Echem v.5.68 محاسبه شد. آزمون ریزخراش برای بررسی چسبندگی پوشش‌ها به وسیله دستگاه CSM Instruments Micro Scratch Tester انجام شد. از حالت نیروی پیش‌رونده برای آزمون ریزخراش با فرورونده مخروطی شکل راکول (Rockwell T-) بعد از

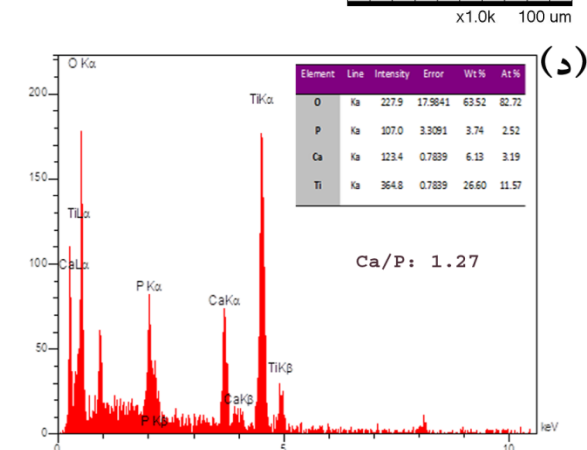
جرقه‌ها و هم‌چنین، چگالی جریان در سطح نمونه‌ها می‌شود [۱۳، ۱۴].



شکل ۱. ریزساختار و آنالیز عنصری لایه اصلاح شده CP-Ti در روش MAO در ولتاژهای (الف) و (د) ۳۰۰، (ب) و (ه) ۳۳۰ و (ج) و (ی) ۳۶۰ V.



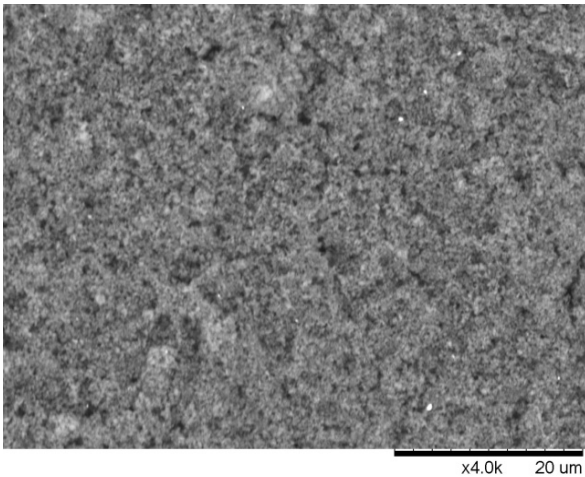
شکل ۲. میکروگراف از سطح مقطع لایه ایجاد شده در نمونه MAO 360Ti.



طیف‌های FT-IR برای نمونه‌های MAO در ۳۰۰، ۳۳۰ و ۳۶۰ V در شکل ۳ نشان داده شده است. همه نمونه‌ها یک باند با گستره وسیع مربوط به آب جذب شده در  $3800\text{ cm}^{-1}$  - را نشان می‌دهند [۱۵]. هم‌چنین، این طیف وجود باندهای  $\text{CO}_3^{2-}$  در  $1558$  و  $1457$  و  $1421\text{ cm}^{-1}$  را تأیید می‌کند [۱۶]. باندهای ارتعاشی  $\text{PO}_4^{3-}$  به وضوح در  $600$ ،  $477$ ،  $558$  و  $1025\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است [۱۷، ۱۸].

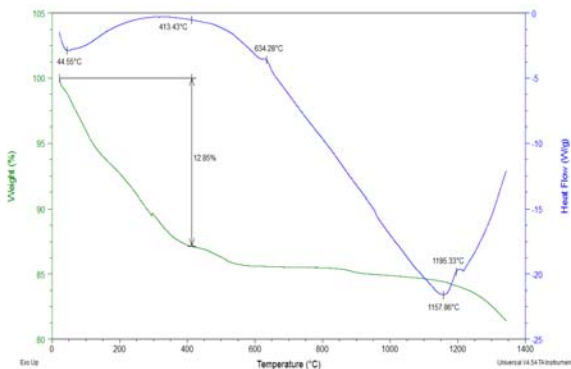
همچنین، پیکهای مربوط به HA در زوایای پراش ۲۵/۹، ۳۱/۷، ۳۲/۱ و ۳۲/۸<sup>۰</sup> در تمامی نمونه‌ها قابل شناسایی است.

مورفولوژی سطحی نمونه‌های MAO 360 Ti بعد از فرآیند EPD در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با استفاده از فرآیند EPD، فیلم BG عاری از ترک بر روی لایه اکسیدی میکرومتخلخل ایجاد شده است.



شکل ۵. تصویر SEM از سطح نمونه MAO 360 Ti بعد از پوشش‌دهی

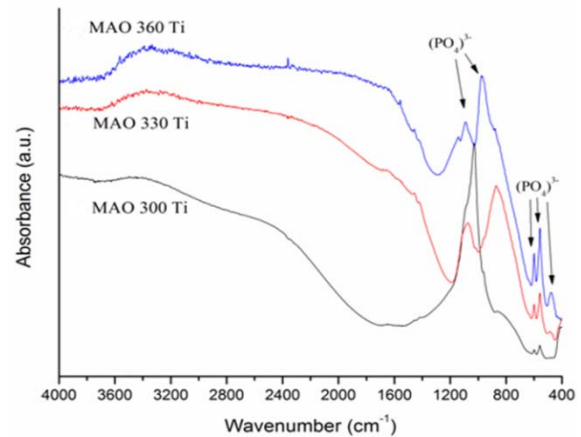
BG



شکل ۶. نمودارهای DSC-TG برای پوشش شیشه زیست فعال 45S5

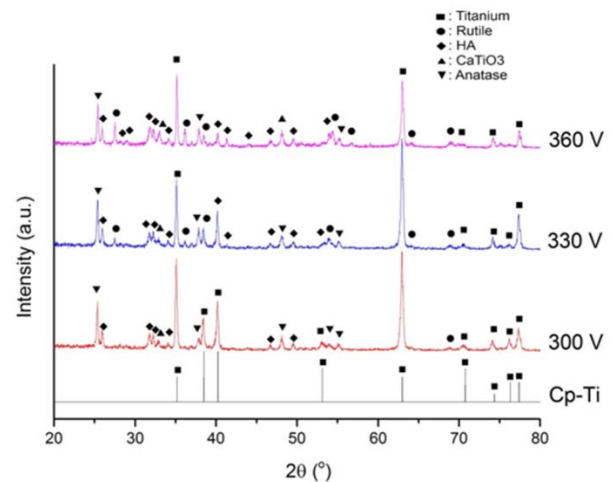
آنالیز هم‌زمان گرماسنجی افتراقی (DSC) و توزین حرارتی (TG) برای مطالعه پایداری حرارتی و تعیین محدوده دمایی تفجوشی پوشش‌ها به کار می‌رود. نمودار DSC-TG برای پوشش BG در شکل ۶ نشان داده شده است. نخستین پیک گرماگیر DSC در دمای ۴۴/۵ °C ظاهر شده که در اثر تبخیر آب جذب شده سطحی رخ می‌دهد. با افزایش دما تا ۴۱۳ °C، در ابتدا از دست دادن وزن به دلیل حذف آب جذب شده و از دست دادن آب شبکه‌ای است که منجر به کاهش وزن ۱۲/۸۵٪ می‌شود. مطابق با شکل ۶ دمای تبدیل شیشه در

شدت این پیوندها در طیف FT-IR به وسیله افزایش ولتاژ MAO+ نشان‌دهنده میزان بیشتر متبلور شدن ترکیب زیست‌سازگار کلسیم فسفات است.



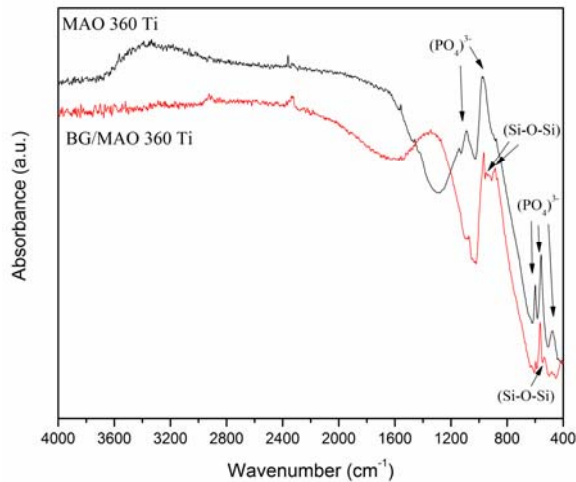
شکل ۳. طیف‌های FT-IR برای نمونه‌های MAO 330 Ti, MAO 300 Ti و MAO 360 Ti

الگوهای XRD از نمونه‌های MAO در ولتاژ ۳۰۰، ۳۳۰ و ۳۶۰ V در شکل ۴ ارائه شده است. آنالیز XRD نشان داد که پوشش‌های اکسیدی به‌طور عمده شامل روتایل، آاناتاز و HA هستند. علاوه بر این، پیک‌های تیتانیم در الگوی XRD با توجه به نازک بودن ضخامت پوشش اکسیدی و نفوذ اشعه X در زیرلایه قابل مشاهده است. با این حال شدت پیک‌های تیتانیم با افزایش ولتاژ و به عبارت دیگر، افزایش ضخامت لایه اکسیدی کاهش می‌یابد. پیک آاناتاز در همه ولتاژهای اعمالی شناسایی شد، در حالی‌که با افزایش ولتاژ اکسیداسیون، فاز روتایل به عنوان فاز غالب در ترکیب فازی پوشش MAO ظاهر می‌شود.



شکل ۴. الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) برای نمونه‌های MAO در ولتاژهای ۳۰۰، ۳۳۰ و ۳۶۰ V

BG/MAO 360 Ti اختصاص دارد. آب جذب شده در عدد موج  $3354 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. ارتعاش کششی گروه  $\text{OH}^-$  در  $2334$  و  $2920 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. باند پهن ارتعاشی در  $1344 \text{ cm}^{-1}$  به کربنات ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ارتباط دارد که در اثر جذب  $\text{CO}_2$  اتمسفری بر سطح ذرات BG ایجاد می‌شود.



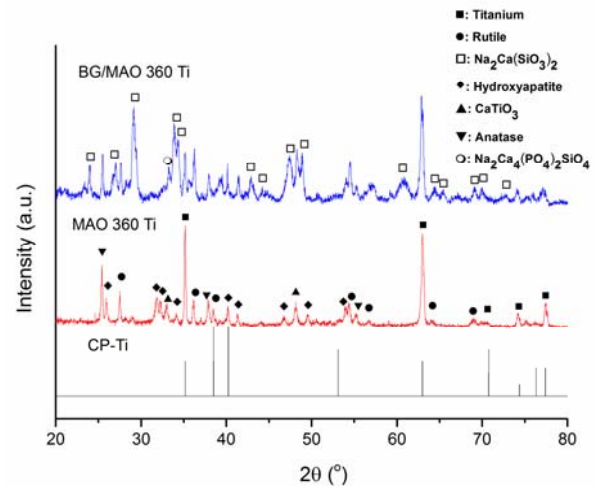
شکل ۸. طیف‌های نمونه‌های MAO 360 Ti قبل و بعد از پوشش‌دهی BG.

نتایج آزمون‌های خوردگی در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) به صورت نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۹ نشان داده شده است. پارامترهای خوردگی به دست آمده از نمودار پلاریزاسیون با استفاده از روش حداقل مربعات تافل، در جدول ۱ گزارش شده است. علاوه بر این، مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) به‌طور تقریبی از معادله استرن-گری به دست می‌آید [۱۹]:

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{I_{corr}} \quad (۱) \quad \text{معادله}$$

نتایج آزمون خوردگی مربوط به نمونه پوشش داده شده به روش EPD بیانگر کاهش چگالی جریان خوردگی ( $I_{corr}$ ) و نرخ خوردگی (CR) و افزایش در پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) و مقاومت پلاریزاسیون خطی ( $R_p$ ) برای نمونه BG/MAO360 Ti در مقایسه با نمونه BG/CP-Ti است. این نتایج را می‌توان به وجود میان‌لایه MAO در نمونه BG/MAO 360 Ti CP-Ti، کاهش اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین CP-Ti و BG و ایجاد پوشش با ریزترک کمتر ارتباط داد. وجود ریزترک‌ها در پوشش BG، مسیریابی را برای تماس محیط خورنده با سطح زیرلایه ایجاد می‌کند. با اعمال فرآیند MAO، میان‌لایه اکسیدی حاوی کلسیم فسفات به صورت مانع نفوذی عمل کرده و از

حدود  $634^\circ\text{C}$  است. فرآیند متبلور شدن شیشه از دمای  $1185^\circ\text{C}$  شروع می‌شود و باعث ایجاد پیک گرمای DSC در دمای  $1195^\circ\text{C}$  می‌شود. با گرمایش بیشتر از  $1220^\circ\text{C}$  فازهای کریستالی BG ذوب می‌شوند.



شکل ۷. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های MAO 360 Ti قبل و بعد از پوشش‌دهی BG.

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه MAO 360 Ti قبل و بعد از فرآیند EPD در شکل ۷ نشان داده شده است. لایه اکسیدی تشکیل شده روی سطح نمونه CP-Ti توسط فرآیند MAO شامل روتایل (JCPDS # 21-1276) و آناتاز (JCPDS # 21-1272) است. از آن جایی که فازهای غنی از Ca و P با لایه اکسیدی ترکیب می‌شوند (شکل ۷ الف)، پیک های HA (CaTiO<sub>3</sub>, JCPDS card # 9-432) و کلسیم تیتانات (JCPDS # 22-0153) در الگوی پراش ظاهر شده است. شناسایی پیک‌های تیتانیم (JCPDS # 44-1294) در  $35/2^\circ$  و  $0^\circ$   $65 = 2\theta$ ، نفوذ اشعه ایکس از میان لایه  $\text{TiO}_2$  به داخل زیرلایه را نشان می‌دهد. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه BG/MAO 360 Ti جوشی شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  نشان دهنده حضور سیلیکات کلسیم سدیم (Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, JCPDS # 77-2189) و مقدار کمی فسفات سیلیکات کلسیم (Na<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, JCPDS # 32-1053) است. طیف‌های FT-IR از نمونه‌های MAO 360 Ti و BG/MAO 360 Ti در شکل ۸ نشان داده شده است. در هر دو نمونه، اعداد موج  $600$ ،  $562$ ،  $475$ ،  $974$  و  $1086 \text{ cm}^{-1}$  به گروه‌های عاملی فسفات ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) مربوط می‌شود. باندهای ارتعاشی در  $528 \text{ cm}^{-1}$  و پیک‌های جفت در  $884$  و  $946 \text{ cm}^{-1}$  به گروه‌های سیلیکاتی Si-O-Si در نمونه

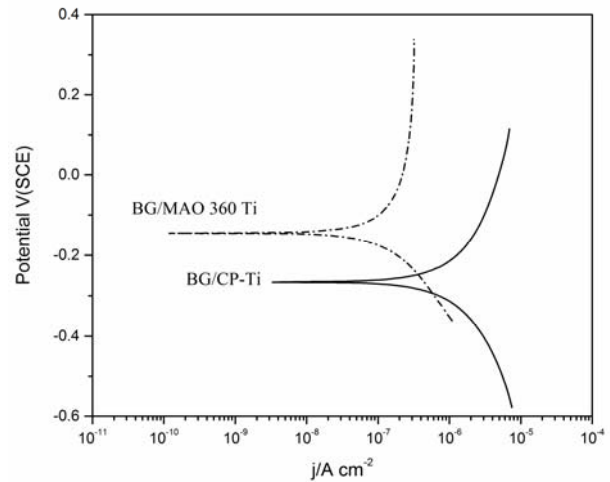
به منظور مقایسه استحکام چسبندگی پوشش‌ها به وسیله آزمون ریزخراش، فشار تماسی بحرانی براساس تئوری هرترز محاسبه شد [۲۰]:

$$p_c = \frac{2}{3} \left( \frac{6L_c E^* R}{\pi^3 R^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{معادله (۲)}$$

که در آن  $L_c$ ، نیروی بحرانی در آزمون ریزخراش،  $R$ ، شعاع رأس فرورونده و  $E^*$ ، مدول یانگ مؤثر است که از رابطه زیر به دست می‌آید [۲۱]:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \quad \text{معادله (۳)}$$

انتقال یون‌های کلرید و مولکول‌های آب از میان پوشش جلوگیری کرده و مانع از انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک پوشش و فلز می‌شود.

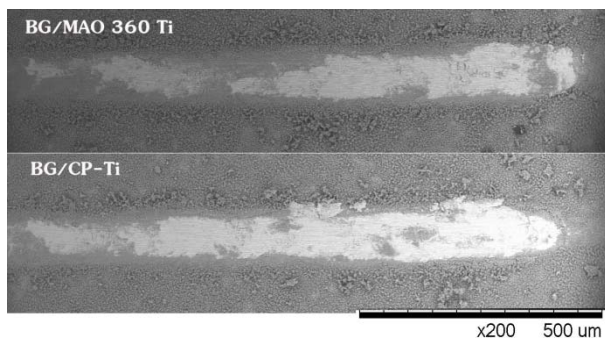


شکل ۹. نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های BG/CP-Ti و BG/MAO 360 Ti

جدول ۱. پارامترهای خوردگی نمونه‌های BG/MAO 360 Ti و BG/CP-Ti

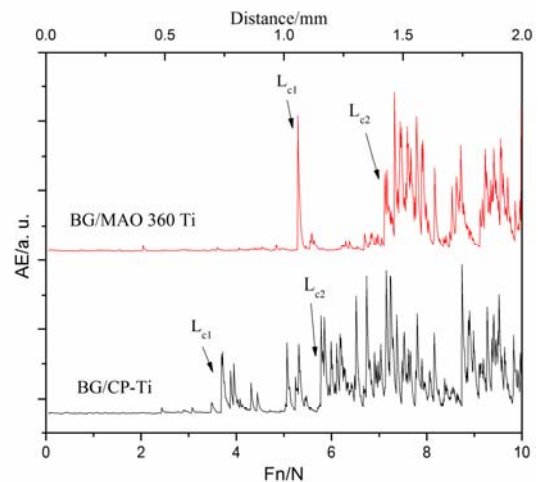
نمونه	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$\beta_a$ (V decade $^{-1}$ )	$\beta_c$ (V decade $^{-1}$ )	$R_p$ ( $\Omega cm^2$ )	CR (mm year $^{-1}$ )
BG/CP-Ti	-۰٫۲۶۶	۱٫۷۵	۰٫۴۹۷	۰٫۳۴۰	۱۲۰٫۳	۱٫۵۲
BG/MAO 360 Ti	-۰٫۱۴۵	۰٫۰۵۳	۰٫۲۷۲	۰٫۰۹۹	۵۹۵۴۲۴	۰٫۰۴۶

یک نیروی بحرانی ( $L_{c1}$ ) مشخص، تخریب در سطح پوشش آغاز می‌شود. در ابتدا، ترک‌هایی در سطح ظاهر می‌شوند و در ادامه در نیروی بحرانی دیگر ( $L_{c2}$ )، لایه رسوبی از سطح کنده می‌شود.



شکل ۱۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (در حالت BSE) از سطح ساییده شده بعد از آزمون ریزخراش برای نمونه‌های BG/CP Ti و BG/MAO 360 Ti

مطابق با شکل ۱۰، می‌توان با استفاده از بررسی تغییرات تشعشع اکوستیک (% AE) برحسب مسافت (و یا نیروی عمودی Fn)، مقادیر  $L_{c1}$  و  $L_{c2}$  را استخراج نمود. اثر این



شکل ۱۰. تغییرات تشعشع اکوستیک (% AE) برحسب مسافت و نیروی پیش‌رونده عمودی (Fn) برای نمونه‌های BG/CP Ti و BG/MAO 360 Ti

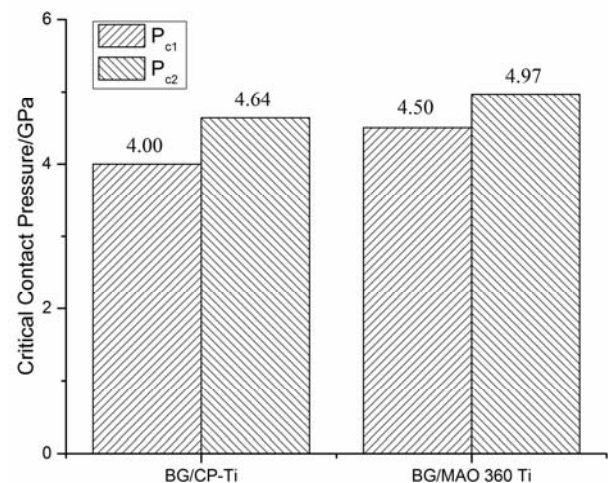
که در آن  $E$  و  $\nu$ ، به ترتیب مدول یانگ و ضریب پواسون و اندیس  $i$  و  $s$  به ترتیب نشان‌دهنده فرورونده و زیرلایه است. به هنگام آزمون ریزخراش با نیروی پیش‌رونده، تغییر شکل پلاستیک در سطح لایه رسوبی و در تماس با رأس فرورونده به وجود می‌آید. تا این‌که با افزایش نیروی عمودی در

پوشش دهی BG روی نمونه های MAO 360 Ti چگالی جریان خوردگی و نرخ خوردگی به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافت و پتانسیل خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون افزایش یافت. مقادیر نیروی بحرانی در آزمون ریزخراش برای آغاز ایجاد ترک ( $L_{c1}$ ) و جدا شدن لایه رسوبی از سطح ( $L_{c2}$ )، با اعمال میان لایه MAO در ساختار پوشش BG/MAO 360 Ti افزایش یافت و بیشترین مقدار برای مسافت بحرانی و نیروی عمودی تا قبل از تخریب حاصل شد. با استفاده از تئوری هرترز جهت محاسبه فشار تماسی بحرانی در آزمون ریزخراش، چسبندگی پوشش ها با هم مقایسه شد و بیشترین مقدار فشار تماسی بحرانی ( $P_{c1}=4.50$  GPa و  $P_{c2}=4.97$  GPa) در نمونه BG/MAO 360 Ti به دست آمد.

## مراجع

- Farag, M.M., Rüssel, C., Glass-ceramic scaffolds derived from Bioglass® and glass with low crystallization affinity for bone regeneration, *Materials Letters*, 73 (2012) 161-165.
- Farnoush, H., Abdi.Bastami, A., Sadeghi, A., Aghazadeh Mohandesi, J., Tribological and corrosion behavior of friction stir processed Ti-CaP nanocomposites in simulated body fluid solution, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 20 (2013) 90-97.
- Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., Gogia, A.K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants A review, *Progress in Materials Science*, 54(3) (2009) 397-425.
- Sola, A., Bellucci, D., Cannillo, V., Cattini, A., Bioactive glass coatings: a review, *Surface Engineering*, 27(8) (2011) 560-572.
- Abdi Bastami, A., Farnoush, H., Sadeghi, A., Aghazadeh Mohandesi, J., Sol-gel derived nanohydroxyapatite film on friction stir processed Ti-6Al-4V substrate, *Surface Engineering*, 29(3) (2013) 205-210.
- Boccaccini, A.R., Keim, S., Ma, R., Li, Y., Zhitomirsky, I., Electrophoretic deposition of biomaterials, *Journal of The Royal Society Interface*, 7 (2010) 581-613.
- Farnoush, H., Mohandesi, J.A., Fatmehsari, D.H., Moztaazadeh, F., Modification of electrophoretically deposited nano-hydroxyapatite coatings by wire brushing on Ti-6Al-4V substrates, *Ceramics International*, 38 (2012) 4885-4893.
- Farnoush, H., Aghazadeh Mohandesi, J., Haghshenas Fatmehsari, D., Moztaazadeh, F., A kinetic study on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite-titania nanocomposite based on a statistical approach, *Ceramics International*, 38(8) (2012) 6753-6767.
- Farnoush, H., Mohandesi, J.A., Fatmehsari, D.H., Effect of Particle Size on the Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings: A Kinetic Study Based on a Statistical Analysis, *International Journal of Applied Ceramics Technology*, 10(1) (2013) 87-96.
- Farnoush, H., Sadeghi, A., Abdi Bastami, A., Moztaazadeh, F., Aghazadeh Mohandesi, J., An innovative fabrication of nano-HA coatings on Ti-CaP nanocomposite layer using a combination of friction stir

تشعشعات تا قبل از یک مسافت بحرانی در تمامی نمونه ها به شکل هموار است و بعد از آن دچار نوسانات شدیدی می شود. شکل ۱۱ مقادیر فشار تماسی بحرانی برای آغاز ایجاد ترک ( $P_{c1}$ ) و جدا شدن لایه رسوبی از سطح ( $P_{c2}$ ) را برای نمونه ها نشان می دهد. هم چنین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح ساییده شده بعد از انجام آزمون ریزخراش در شکل ۱۲ آورده شده است. با توجه به مسافت طی شده برای آغاز ترک و جدا شدن لایه رسوبی از سطح می توان مشاهده کرد که در نمونه BG/MAO 360 Ti این مقدار مسافت بحرانی بیشتر است و یا به عبارت دیگر، نیروی عمودی بیشتری را تا قبل از تخریب تحمل کرده است. این مقدار فشار تماسی بحرانی ( $P_{c2}=4.97$  GPa و  $P_{c1}=4.50$  GPa) به دست آمده برای نمونه BG/MAO 360 Ti با مقدار سختی استخوان انسان (بین ۰/۵ تا ۰/۷۵ GPa) قابل مقایسه است [۲۲].



شکل ۱۲. فشار تماسی بحرانی ( $P_{c2}$  و  $P_{c1}$ ) را برای نمونه های BG/CP-Ti و BG/MAO 360 Ti

## ۴- نتیجه گیری

پوشش شیشه زیست فعال بر روی زیرلایه اصلاح شده CP-Ti حاوی اکسید تیتانیم و کلسیم فسفات با استفاده از ترکیب روش های اکسیداسیون میکروفوس و لایه نشانی الکتروفوریتیک ایجاد شد. با بررسی اثر ولتاژ اعمالی در فرآیند MAO، مشاهده شد که بعد از اصلاح CP-Ti به روش MAO در ولتاژ ۳۶۰ V، لایه سطحی میکرومتخلخل  $TiO_2$  به ضخامت حدود ۸  $\mu m$  به طور گسترده ای با خوشه های به هم پیوسته هیدروکسی آپاتیت (HA) ایجاد می شود. براساس رفتار الکتروشیمیایی خوردگی در SBF در دمای ۳۷ °C، بعد از



- processing and electrophoretic deposition, *Ceramics International*, 39(2) (2013) 1477-1483.
11. Cimenoglu, H., Gunyuz, M., Kose, G.T., Baydogan, M., Uğurlu, F., Sener, C., Micro-arc oxidation of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys for biomedical applications, *Materials Characterization*, 62(3) (2011) 304-311.
  12. Kokubo, T., Takadama, H., How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials*, 27(15) (2006) 2907-2915.
  13. Abbasi, S., Bayati, M.R., Golestani-Fard, F., Rezaei, H.R., Zargar, H.R., Samanipour, F., Shoaie-Rad, V., Micro arc oxidized HAp-TiO<sub>2</sub> nanostructured hybrids layers part I: Effect of voltage and growth time, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 5944-5949.
  14. Lü, W.-l., Chen, T.-j., Ma, Y., Xu, W.-j., Yang, J., Hao, Y., Effects of increase extent of voltage on wear and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on AZ91D alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(1) (2008) s354-s360.
  15. Müller, L., Müller, F.A., Preparation of SBF with different content and its influence on the composition of biomimetic apatites, *Acta Biomaterialia*, 2 (2006) 181-189.
  16. Tao, X.J., Li, S.J., Zheng, C.Y., Fu, J., Guo, Z., Hao, Y.L., Yang, R., Guo, Z.X., Synthesis of a porous oxide layer on a multifunctional biomedical titanium by micro-arc oxidation, *Materials Science and Engineering: C*, 29 (2009) 1923-1934.
  17. Liu, X., Mou, Y., Wu, S., Man, H.C., Synthesis of silver-incorporated hydroxyapatite nanocomposites for antimicrobial implant coatings, *Applied Surface Science*, 273 (2013) 748-757.
  18. Ryu, H.S., Song, W.-H., Hong, S.-H., Biomimetic apatite induction of P-containing titania formed by micro-arc oxidation before and after hydrothermal treatment, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 1853-1858.
  19. Stern, M., Geary, A.L., Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *Journal of Electrochemical Society*, 104(1) (1957) 56-63.
  20. Barnes, D., Johnson, S., Snell, R., Best, S., Using scratch testing to measure the adhesion strength of calcium phosphate coatings applied to poly(carbonate urethane) substrates, *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 6(0) (2012) 128-138.
  21. Nath, S., Dey, A., Mukhopadhyay, A.K., Basu, B., Nanoindentation response of novel hydroxyapatite-mullite composites, *Materials Science and Engineering A*, 513-514(0) (2009) 197-201.
  22. Forsgren, J., Svahn, F., Jarmar, T., Engqvist, H., Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates, *Acta Biomaterialia*, 3(6) (2007) 980-984.