

بررسی رفتار خوردگی آلیاژ منیزیمی AZ91 با پوشش پلیمری - ذرات تقویت کننده بغدادیت جهت کاربرد به عنوان کاشتنی استخوانی

فرزاد سلیمانی^{۱*}، رحمت الله عمادی^۲

^۱ دکتری، عضو هیات علمی، دانشگاه پیام نور، ایران، تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

* نویسنده مسئول: f.soleymani52@pnu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۸/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۱۸

چکیده

هدف اصلی از تحقیق حاضر اعمال پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون/کیتوسان-۱٪ بغدادیت به روش غوطه‌وری بر روی آلیاژ AZ91 آندایز شده به منظور بهبود مقاومت به خوردگی، زیست فعالی و زیست سازگاری این آلیاژ است. نتایج حاصل از آزمون خوردگی نشان دهنده بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش چگالی جریان خوردگی (کاهش ۱۰^۳ برابری) آلیاژ AZ91 آندایز شده در اثر اعمال پوشش پلیمری-سرامیکی است. همچنین اعمال پوشش پلیمری-سرامیکی منجر به افزایش زبری سطح از ± 0.02 تا 0.329 ± 0.034 (AZ91) به 7.792 ± 0.034 میکرومتر شده است. به منظور ارزیابی توانایی تشکیل آپاتیت روی نمونه‌ها، از آزمون مایع شبیه ساز بدن (SBF) استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که تشکیل لایه آپاتیت روی سطح نمونه می‌تواند به عنوان معیاری از زیست فعالی در نظر گرفته شود.

کلیدواژه: پوشش پلیمری؛ آلیاژ منیزیم؛ بغدادیت؛ زیست فعالی؛ خوردگی؛ مایع شبیه ساز بدن

Evaluation the Corrosion Behavior of Mg Alloy AZ91 with Polymer Coating-Reinforced Baghdadite Nano-Particles for Using as Bone Implants

F. Soleimani^{1*}, R. Emadi²

1. Ph.D., faculty member, Payam Noor University, Tehran, Iran.

2. Department of Materials engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

* **Corresponding Author:** f.soleymani52@pnu.ac.ir

Submission: 2018, 11, 13 **Acceptance:** 2019, 03, 04

Abstract

The main objective of the present study was to apply a polymer coating made of Polycaprolactone/chitosan (PCL/Ch) /1%wt. Baghdadite to an anodized AZ91 alloy through the immersion method in an attempt to improve these alloy's resistance to corrosion, bioactivity, and biocompatibility. The results of the corrosion test were indicative of an improvement in the corrosion resistance and a 10^3 -fold decrease in the corrosion current density of the anodized AZ91 alloy as a result of applying the polymer-ceramic coating. Moreover, applied the polymer-ceramic coating increased the roughness of AZ91 from 0.329 ± 0.02 to $7.792 \pm 0.34 \mu\text{m}$. Simulated body fluid (SBF) was used to evaluate the apatite formation ability of the samples. The results showed the formation of an apatite layer on the sample surface which can be considered as a bioactivity criterion.

Keywords: Polymer Coating, Mg alloy; Baghdadite; Bioactivity; Corrosion; Simulated Body fluid

۱- مقدمه

فلزات به عنوان یکی از انواع بیومواد مصرفی در پزشکی، در شکل‌ها و انواع مختلفی برای تهیه کاشتنی‌ها در بدن موجود زنده استفاده می‌شوند. فلزاتی که در قدیم به صورت سنتی در بدن موجود زنده مورد استفاده قرار می‌گرفتند زیست‌خنثی بوده و دارای پایداری بالایی در محیط بدن بوده‌اند. این خود منجر به بروز مشکلاتی از جمله پدیده استرس شیلدینگ، عدم تحریک بافت به رشد و آزادسازی یون‌های فلزی در محیط بدن و ایجاد التهاب و آماس در بدن موجود زنده می‌شود. ضمن آنکه این ایمپلنت‌ها سنگین وزن هستند. به همین دلیل علم پزشکی به سمت استفاده از موادی که با تخریب خود منجر به رشد بافت می‌شوند پیش رفته است [۲-۱].

اخیراً منیزیم و آلیاژهای آن به دلیل خواص مکانیکی نزدیک به استخوان، آزادسازی یون منیزیم در داخل استخوان و قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری آن در محیط شبیه سازی شده بدن، به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است [۳-۴]. اما خوردگی بالای منیزیم و آلیاژهای آن در محیط شبیه سازی شده بدن و آزاد شدن قابل ملاحظه یون‌های فلزی در زمان‌های اولیه کشت، بزرگترین چالش محققان برای استفاده از منیزیم در کاربردهای ارتوپدی می‌باشد [۴]. در دهه‌های اخیر مطالعات بسیاری روی روش اصلاح سطح منیزیم و آلیاژهای آن به منظور استفاده در کاربردهای پزشکی، انجام شده است. همانطور که قبلاً بیان شد، فلزات از مواد ایده آل برای کار در بدن فاصله بسیار دارند. اما می‌توان روش‌های اصلاح سطح را با هدف بهبود خواص زیست‌سازگاری، اتصال به استخوان، کاهش سایش و یا خوردگی و رهایش مواد با قابلیت سمیت زایی به بدن، جلوگیری از تشکیل لخته و ... به کار گرفت. از جمله روش‌هایی که در دهه‌های اخیر جهت بهبود سطحی آلیاژهای منیزیم مورد استفاده قرار گرفته است می‌توان به خشن کردن سطح، اعمال پوشش‌های پلیمری، سرامیکی، پوشش‌های کامپوزیتی، تکنیک‌های پیشرفته برای اتصال غیر مستقیم مولکول‌های بیولوژیک مانند هپارین بر سطح فلز برای اجتناب از لخته زایی، روش‌های شیمیایی و یا

حرارتی و اصلاح سطح با پرتوهای لیزر، یونی و ... تحت پلاسما [۴-۵]. رویکرد جدید، برای افزایش طول عمر کاشتنی‌های فلزی، اعمال پوشش با ساختار نانو بر روی سطوح این کاشتنی‌ها می‌باشد. بر این اساس از مواد عایق همچون سرامیک‌ها، پلیمرها و یا کامپوزیتی از این مواد استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر گزارشات بسیاری مبتنی بر استفاده از این مواد بر روی آلیاژهای فلزی به ویژه آلیاژهای پایه منیزیم گزارش شده است. برای مثال اعمال پوشش‌های سرامیکی پایه سیلیکا، پایه فسفات و پایه کلسیم فسفاتی بر روی آلیاژهای پایه منیزیم گزارش شده است. اما اعمال این پوشش‌های سرامیکی بر روی سطح همواره همراه با ترک و تخلخل بوده است، لذا خوردگی به صورت حفره-ای در آلیاژ رخ می‌دهد [۶-۸].

به منظور کاهش میزان تخلخل در پوشش‌های اعمالی، اخیراً از کامپوزیت پلیمر-سرامیک استفاده شده است. استفاده از این نوع پوشش‌های کامپوزیتی علاوه بر کاهش میزان تخلخل و ترک در سطح پوشش منجر به بهبود خواص زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری آلیاژ می‌شود. در برخی موارد تنها از پوشش‌های پلیمری بر روی آلیاژهای پایه منیزیم استفاده شده است. در یکی از تحقیقات انجام شده در زمینه پوشش‌های پلیمری، آلیاژ منیزیم AZ31 را با استفاده از روش الکتروریسی با پلیمر پلی‌کاپرولاکتون به منظور کنترل تخریب آلیاژ منیزیم در محیط شبیه سازی شده بدن پوشش دهی کردند. نتایج حاصل از خوردگی و مشاهده کاهش وزن نمونه‌ها، نشان داد که زیرلایه AZ31 آچ شده با نیتریک اسید و پوشش داده شده نانوفیبر پلی‌کاپرولاکتون مقدار تخریب و زیست‌سازگاری سطح آلیاژ AZ31 را به مقدار قابل توجهی بهبود داده است. همچنین نتایج کشت سلولی، نشان داد که میزان زنده ماندن و تکثیر سلولی بر روی سطح نمونه-های پوشش داده شده، نسبت به نمونه AZ31 بدون پوشش بیشتر است. دلیل این امر کنترل در رهایش یون Mg در محیط اطراف کاشتنی بوده و در نتیجه منجر به بهبود شرایط خوردگی در محیط فیزیولوژیک بدن شده است [۹]. اما بزرگترین ضعف این نوع از پوشش‌ها کم بودن زیست‌فعالی

آن‌ها بوده در نتیجه اتصال کاشتنی به بافت میسر نمی‌شود. بنابراین کامپوزیتی از این مواد شرایط بهتری از لحاظ زیست-فعال و زیست‌سازگاری برای کاشتنی فراهم می‌کند [۱۰-۱۱].

در بیشتر اصلاح سازی‌های سطحی انجام شده روی آلیاژهای منیزیم، بهبود خواص زیست‌سازگاری، مکانیکی و خوردگی پوشش با هزینه‌های تولید کم و قابلیت تولید در مقیاس صنعتی کمتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۲-۱۴]. در این پژوهش هدف، به کارگیری پوشش کامپوزیتی پلیمر-سرامیک (پلی کاپرولاکتون/کیتوسان/بغدادیت) جهت اصلاح سازی سطح آلیاژ منیزیم AZ91، با هزینه تولید پایین و سرعت تولید بالا، استفاده از کمترین تجهیزات، امکان استفاده در مقیاس صنعتی بوده است. در این تحقیق بهبود خواص زیستی، خوردگی و زیست‌تخریب پذیری زیر لایه قبل و پس از پوشش‌دهی با پوشش کامپوزیتی پلیمر-سرامیک مورد ارزیابی قرار گرفت. در واقع از این روش جهت بهبود سطح این آلیاژ (بهبود خوردگی و زیست‌فعال) برای استفاده به عنوان ایمپلنت‌های موقت استخوانی استفاده می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- ساخت نانو پودر بغدادیت

به منظور تولید نانو پودر بغدادیت از روش سل-ژل استفاده شد [۱۵]. در این روش زیرکونیم اکسی نترات (۹۹٪/Aldrich)، کلسیم نترات (۹۹٪/Merck)، و تنوس (۹۸٪/Samchun) با نسبت استوکیومتری ۱:۳:۲ به عنوان مواد اولیه جهت ساخت نانو پودر بغدادیت استفاده شدند. در این روش ابتدا تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS)، اتانول و اسید نیتریک با نسبت مولی ۱۶:۰:۸ با یکدیگر مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی، مخلوط شدند. سپس به ترتیب مواد اولیه به محلول اضافه

شدند و برای ۵ ساعت در دمای اتاق همزده شد (۱۰۰۰ دور بر دقیقه). بعد از آن سل شفاف به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و ۴۸ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی-گراد نگهداری شد تا کاملاً خشک شود. ژل خشک شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد. سپس پودر حاصل به مدت ۲ ساعت به وسیله آسیاب گلوله-ای (Retsch, pm 100) با نسبت گلوله به پودر ۵ به ۱ در کاپ زیرکونیایی و سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه آسیاب شد تا پودر همگن‌تری حاصل شود [۱۵].

۲-۲- آماده‌سازی آلیاژ منیزیم

در این پژوهش، از آلیاژ منیزیم تجاری AZ91 با ترکیب شیمیایی ذکر شده در جدول ۱، به عنوان زیرلایه استفاده شد. همانطور که مشخص است آماده سازی سطح، نقش موثری در بهبود خواص پوشش ایجاد شده از جمله چسبندگی پوشش به زیر لایه خواهد داشت. به همین منظور نمونه‌هایی به ابعاد ۱۰×۱۰×۲ میلی‌متر از ورق AZ91 با استفاده از وایرکات تهیه شد. سطح نمونه‌ها توسط سنباده‌های ۳۲۰-۱۲۰۰-۶۰۰ و ۲۴۰۰ سنباده زنی شد. سپس به منظور رفع آلودگی و چربی زدایی از سطح زیر لایه‌ها، نمونه‌ها در محیط استون به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک قرار داده شدند. در نهایت زیرلایه‌ها در دمای محیط خشک و آماده پوشش‌دهی شدند.

۲-۳- عملیات پوشش‌دهی

در این تحقیق از دو مرحله جهت پوشش‌دهی آلیاژ AZ91 استفاده شده است. در ادامه به توضیح اعمال پوشش میکروجرقه به عنوان پوشش اول و اعمال پوشش کامپوزیتی پلیمری سرامیکی به عنوان پوشش ثانویه پرداخته می‌شود.

۲-۳-۱- اعمال لایه اکسیدی با استفاده از روش

اکسیداسیون میکروجرقه (MAO)

به منظور انجام فرایند اکسیداسیون میکروجرقه از الکترولیت با ترکیب سیلیکاتی با پیش ساز فلوئور استفاده شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ91.

عنصر	آلومینیوم	روی	منگنز	مس	آهن	منیزیم
درصد وزنی	۸/۶۳	۰/۵۹	۰/۱۷	<۰/۰۵	<۰/۰۵	بقیه

به این منظور محلول حاوی ۱۰۰ گرم در لیتر هیدروکسید سدیم (NaOH)، ۱۰۰ گرم در لیتر سیلیکات سدیم (Na₂SiO₃) و ۵ گرم بر لیتر سدیم فلوراید (NaF) (به دلیل کاهش میزان ولتاژ اعمالی در حین فرایند اکسیداسیون میکرو جرقه) در آب دوبار تقطیر، تهیه شد. پس از تهیه محلول یک نواخت، فرایند اکسیداسیون میکرو جرقه با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم انجام گرفت.

نمونه‌های منیزیم تهیه شده، در نقش آند قرار گرفته و یک نمونه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال به ابعاد ۱۰×۱۰×۲ میلی‌متر در نقش کاتد انتخاب گردید. فاصله کاتد و آند از هم ۲۰ میلی‌متر انتخاب شد. فرایند اکسیداسیون میکرو جرقه تحت ۶۰ ولت و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. انتخاب زمان و ولتاژ بر مبنای انجام آزمون‌های سعی و خطای اولیه از بین چندین ولتاژ و زمان مختلف انتخاب شد. تمامی فرایندهای پوشش دهی در دستگاه پتانسیواستاتی با مدل IPC-SL20200J (ساخت ایران) انجام شد. پس از انجام آزمون و تشکیل پوشش بر روی نمونه‌های آلیاژ منیزیم، به منظور حذف آلودگی‌های سطحی، نمونه‌ها را با آب مقطر شست و شو داده و در محیط خشک شدند.

۲-۳-۲- اعمال پوشش پلیمری - سرامیکی

در این تحقیق از مخلوط پلیمر پلی کاپرولاکتون^۲ با وزن ملکولی ۶۰۰۰۰ گرم بر مول و کیتوسان^۳ با وزن ملکولی ۵۰۰۰۰ گرم بر مول به منظور اعمال پوشش پلیمری جهت اصلاح‌سازی خوردگی آلیاژ AZ91 استفاده شد. به این منظور نسبت وزنی ۹۰٪ از پلی کاپرولاکتون و ۱۰٪

کیتوسان انتخاب شد. به منظور انحلال کیتوسان از اسید استیک خالص و جهت انحلال پلی کاپرولاکتون از اسید فرمیک استفاده شد. ابتدا اسید استیک و اسید فرمیک به نسبت ۳ به ۱ با یکدیگر مخلوط شدند سپس پلیمر پلی کاپرولاکتون و کیتوسان با نسبت مشخص شده در دمای محیط به محلول اضافه شد و به مدت ۵ ساعت در دمای محیط بر روی هم زن مغناطیسی با دور ۱۱۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد. پس از انحلال کامل، نانو ذرات تقویت کننده بغدادیت (۱٪ وزنی) به محلول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی هم زن مغناطیسی هم زده شد سپس به منظور توزیع بهتر ذرات بغدادیت، محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت جریان امواج آلتراسونیک (JP-010S) قرار داده شد. سپس نمونه‌ها با روش غوطه وری پوشش داده شدند و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفتند تا خشک شوند.

۲-۴- ارزیابی پوشش‌های اعمالی

۲-۴-۱- بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها

به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها آزمون‌های الکتروشیمیایی خوردگی پلاریزاسیون و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات با مدل PARATAT 2273 انجام شد. به این منظور از یک سلول الکتروشیمیایی حاوی سه الکترود که نمونه‌ها در موقعیت الکترود کاری، الکترود پلاتین در موقعیت الکترود شمارنده و الکترود کالومل اشباع شده در موقعیت الکترود مرجع قرار گرفتند. تمامی آزمون‌های خوردگی پس از رسیدن به حالت پایا پس از ۶۰ دقیقه انجام شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی در سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه انجام شد و محدوده فرکانس برای آزمون EIS بین

³ Chitosan² Polycaprolactone

۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز انتخاب شد. محاسبه بهره حفاظت خوردگی با

$$IE\% = \frac{i_{corr}(AZ91) - i_{corr}}{i_{corr}(AZ91)} \quad ۱$$

توجه به معادله ۱ انجام گرفت.

(۱)

700PC) هر سه روز یکبار انجام گرفت. برای اندازه گیری pH سه نمونه در فالكون های جداگانه برای هر زمان غوطه- وری قرار داده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های AZ91 و نمونه آندایز شده پس از پوشش دهی با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون- کیتوسان در حضور ۱٪ بغدادیت را نشان می- دهد. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه AZ91 پیک های متناظر با فاز منیزیم (JCPDS: 00-004-0770) را نشان می دهد. الگوی پراش پرتو ایکس در حضور پوشش پلیمری همراه با یک درصد بغدادیت نمونه AZ91 در تطابق خوبی با کارت های استاندارد منیزیم، منیزیم اکسید (JCPDS: 01-077-2364) و فورستریت (JCPDS: 01-085-1364) است. همچنین پیک های مربوط با کارت استاندارد بغدادیت (JCPDS 00-047-1854) در زوایای ۳۰-۳۳ درجه مشاهده می شود که نشان دهنده حضور ذرات بغدادیت در پوشش است. پیک های حاصل از الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه با پوشش پلیمری با ترکیب پلی کاپرولاکتون (۹۰٪ وزنی)- کیتوسان (۱۰٪ وزنی) حضور پیک های پلی کاپرولاکتون و کیتوسان را در زوایای ۲۱/۶ و ۲۳ درجه نشان می دهد. همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل (۲)) مربوط به سطح نمونه آندایز شده مشاهده می شود حضور MgO و ذرات فورستریت که با پیکان در شکل نشان داده شده است، می تواند به عنوان یک لایه محافظ و لایه میانی جهت چسبندگی بهتر پوشش به زیر لایه عمل کند. نتایج حاصل در تطابق کامل با تحقیقات دیگر پژوهشگران بر روی آندایز آلیاژ AZ91 بوده است [۱۷-۱۶].

در تحقیقی که توسط گل شیرازی و همکاران [۱۸] بر روی آندایز نمونه AZ91 انجام شد مشاهده شد که اعمال شرایط

۲-۴-۲- بررسی رفتار زبری سنجی نمونه ها

به منظور بررسی زبری سطح قبل و بعد از پوشش دهی از دستگاه زبری سنجی Mitutoyo مدل (SJ-210) استفاده شد و متوسط زبری سطح (R_a) گزارش شد. به منظور اطمینان از نتایج، تمامی آزمایشات سه بار تکرار شدند.

۲-۴-۳- بررسی فازی

به منظور ارزیابی فازی نمونه ها از آزمون پراش پرتو ایکس (X' pert Philips) استفاده شد. در این فرایند از لامپ Cu K α با ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر با طول گام ۰/۰۵ و زمان توقف در هر گام ۱ ثانیه بود. الگوی پراش پرتو ایکس در بازه ۲۵ بین ۲۰ تا ۷۰ درجه ثبت شد و به طور کامل با کارت های استاندارد مقایسه شد.

۲-۴-۴- بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها قبل و بعد از خوردگی و همچنین تصویر از سطح مقطع نمونه ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با ولتاژ کاری ۳۰ Kv استفاده شد. همچنین تحلیل عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) انجام گردید.

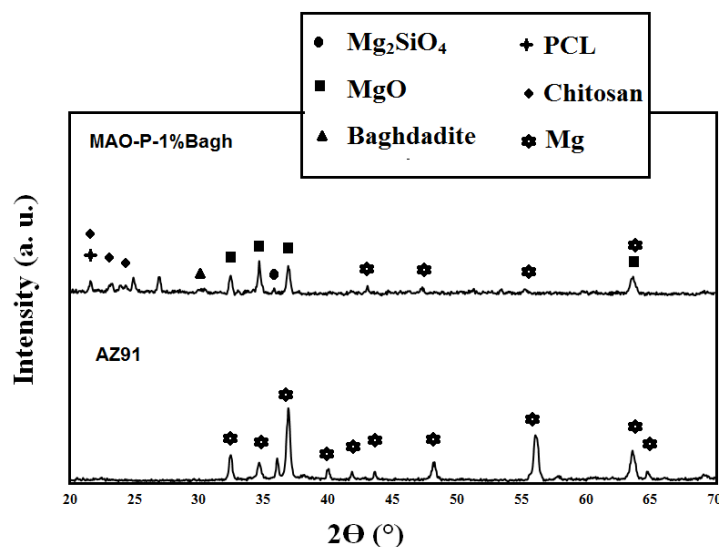
۲-۴-۵- بررسی رفتار زیست فعالی

آزمون غوطه وری در مایع شبیه سازی شده در بدن (SBF) به منظور بررسی زیست فعالی داربست ساخته شده، انجام شد. به منظور بررسی خواص زیست فعالی داربست های ساخته شده و تشخیص حضور لایه آپاتیت از روش های طیف سنجی فرو سرخ (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تحلیل عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. تغییرات pH در مایع شبیه سازی شده بدن به وسیله دستگاه سنجش pH (مدل PL-

وزنی)- کیتو سان (۱۰٪ وزنی) در حضور ۱٪ وزنی بغدادیت به ترتیب در شکل ۲ (الف-ب) نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر شکل ۲ (الف) مربوط به نمونه MAO مشخص است در اثر اعمال فرایند اکسیداسیون میکروجرقه یک لایه اکسیدی با مورفولوژی متخلخل بر روی سطح ایجاد شده است. در واقع دلیل ایجاد این نوع مورفولوژی بر روی سطح، ایجاد حباب‌های گازی در حین فرایند پلازما منجر به ایجاد یک لایه اکسید منیزیم بر روی سطح می‌شود. این لایه ایجاد شده بر روی سطح آلایژ AZ91 از دو قسمت متراکم داخلی و متخلخل خارجی ایجاد شده است [۱۹]. قسمت متراکم داخلی منجر به اتصال پوشش اکسیدی ایجاد شده به زیرلایه منیزیمی شده و کاملاً متراکم و بدون هیچ تخلخلی است. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود، لایه سطحی پر از تخلخل و ترک بوده که منحصراً به دلیل آزاد شدن حباب‌های گازی و تنش‌های حرارتی است. ایجاد چنین لایه‌ای از رسیدن محلول خورنده به زیرلایه تا حد زیادی جلوگیری می‌کند. اما الکترولیت از لایه متخلخل خارجی می‌تواند به زیرلایه برسد و در نتیجه در نهایت منجر به خوردگی زیرلایه شود [۱۸-۱۹]. بدین جهت اعمال این نوع پوشش به تنهایی نمی‌تواند منجر به بهبود رفتار خوردگی آلایژهای منیزیمی شود.

مختلف ولتاژ و زمان مختلف اعمال ولتاژ، همچنین انتخاب ترکیب فلوئور در کنار ترکیبات سیلیکاتی در ساخت الکترولیت پوشش‌دهی منجر به ایجاد لایه‌ای با ضخامت مناسب و حضور ذرات فورستریت-فلورید بر روی سطح اکسید منیزیم شده است. در این تحقیق مشاهده شد که با افزایش ولتاژ و زمان اعمال، ضخامت پوشش اکسیدی بر روی سطح نمونه منیزیمی افزایش یافته است و در نتیجه سرعت خوردگی بهبود یافته و مقاومت به خوردگی افزایش یافته است. در اثر حل شدن منیزیم از لایه خارجی زیرلایه AZ91 در تماس با محلول الکترولیت و واکنش با یون O^{2-} لایه MgO بر روی سطح تشکیل می‌شود [۱۶].

بر طبق مطالعات محققان حضور فاز SiO_3^{2-} در محلول الکترولیت حاصل از حل شدن Na_2SiO_3 در آب بوده است و در اثر هیدرولیز شدن توسط آب به $Si(OH)_4$ تبدیل می‌شود. در نهایت در اثر اعمال میدان الکتریکی قوی و آندایز در دمای بالا به SiO_2 تبدیل می‌شود. در حین فرایند آندایز پلاسمایی گفته شده است که MgO و SiO_2 به صورت موضعی به صورت مذاب درآمده و در نهایت در محیط آبی الکترولیت سرد می‌شود و فورستریت ایجاد می‌شود [۱۶-۱۸]. تصاویر میکرو سکوپ الکترونی روبشی مربوط به سطوح نمونه‌ها در اثر اعمال فرایند اکسیدان میکروجرقه و پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون (۹۰٪)



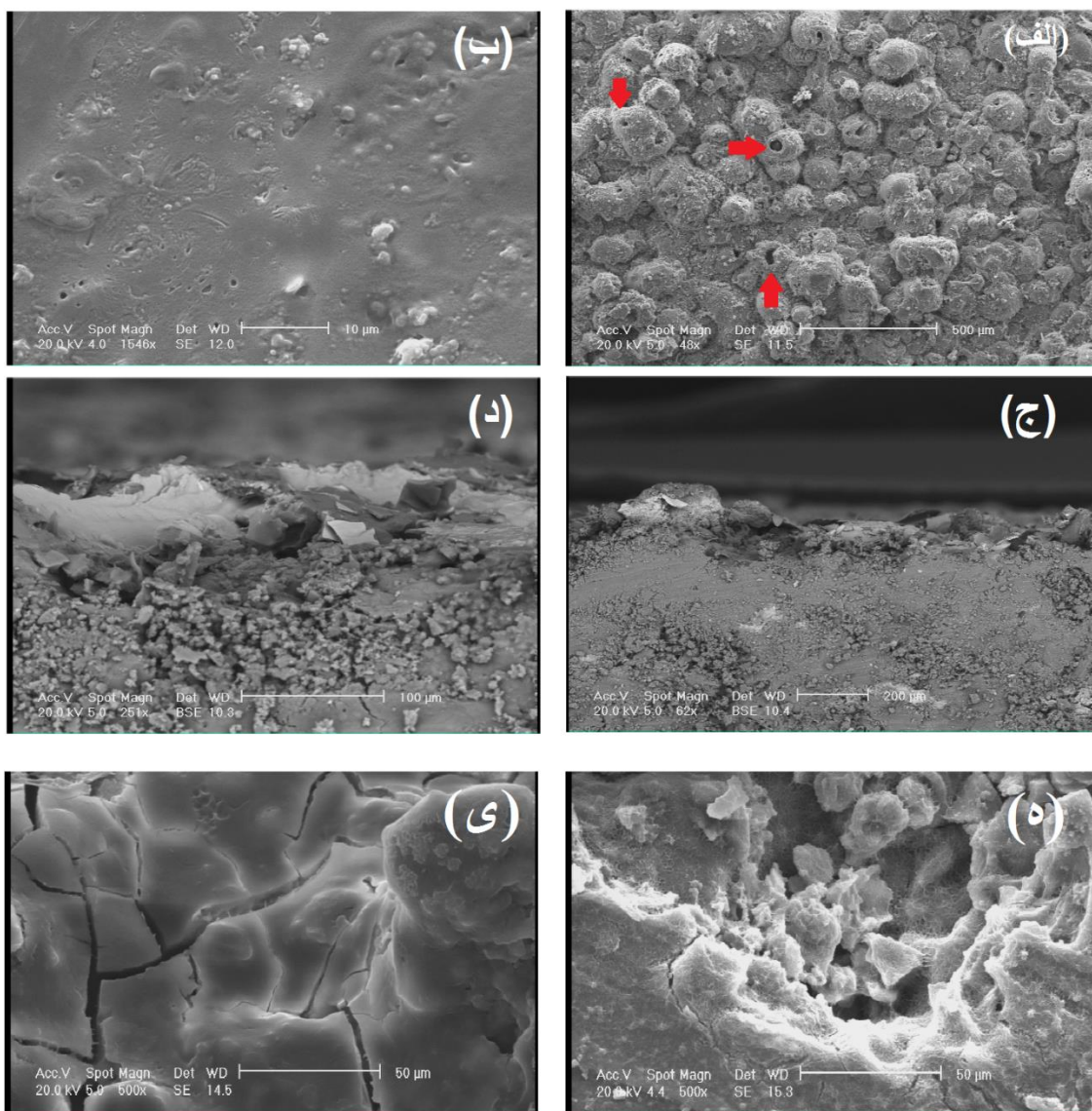
شکل ۱. الکوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه AZ91 و نمونه با پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت.

بدین ترتیب با اعمال پوشش های کامپوزیتی پلیمری - سرامیکی می توان این تخلخل ها را کاهش داد و در نتیجه زمان لازم جهت نفوذ الکترولیت خورنده به زیر لایه افزایش پیدا می کند.

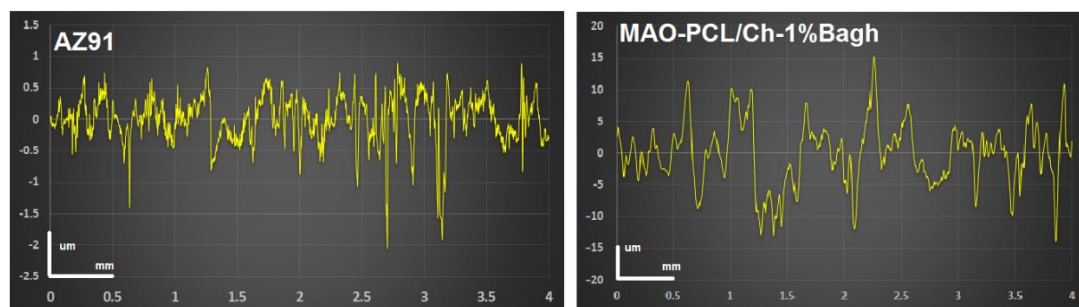
روش های متفاوتی برای بهبود انحلال فلزات و رفتار زیست- سازگاری آن ها پیشنهاد شده است که ایجاد پوشش های پلیمری - سرامیکی (کامپوزیت زمینه پلیمری) از جمله این روش های بهبود است. تا کنون انواع گوناگونی از پوشش های زمینه پلیمری برای بهبود خواص منیزیم و آلیاژهای آن مورد تحقیق قرار گرفته است که شامل پلیمرهایی مانند پلی کاپرولاکتون، ژلاتین، کیتوسان، هیالورونیک اسید و... است. عموماً به منظور بهبود خواص بیولوژیکی و چسبندگی پوشش پلیمری، از ذرات تقویت کننده سرامیکی در پوشش نیز استفاده می شود. از جمله بیوسرامیک های مورد استفاده در پوشش می توان به آلومینا، زیرکونیا، سیلیس، هیدروکسی آپاتیت، فورستريت، انستاتیت، بغدادیت و شیشه های زیستی اشاره کرد [۱۹].

همانطور که در شکل (۲ب)) مشاهده می شود اعمال پوشش پلیمری همراه با ۱٪ بغدادیت منجر به پر شدن تخلخل ها و ترک های سطحی ناشی از آندایز شده است. حضور ذرات بغدادیت بدون هیچ گونه آگلومره شدن در سطح نمونه ها قابل مشاهده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه منیزیمی با پوشش پلیمری-۱٪ بغدادیت در شکل (۲ج-د)) در دو بزرگنمایی نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر مشاهده می شود میزان ضخامت پوشش MAO کمتر از ۱۰۰ میکرومتر بوده است. همچنین پوشش پلیمری اعمالی با ذرات تقویت کننده بغدادیت به صورت یک لایه نازک، تمامی سطح را فرا گرفته و ضخامتی در حدود کمتر از ۵۰ میکرومتر را دارا می باشد. نتایج مربوط به زبری سنجی سطح (آنالیز پروفیلومتری) مربوط به نمونه AZ91، نمونه با

پوشش پلیمری با ذرات تقویت کننده بغدادیت در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمون زبری سنجی (تصاویر آنالیز پروفیلومتری) نشان می دهد که اعمال پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت بر روی زیر لایه منجر به افزایش زبری سطح از ۴/۷۴۳ میکرومتر به ۷/۷۹۲ میکرومتر شده است. یکی از مهمترین نکات کلیدی در مورد پوشش های اعمالی روی ایمپلنت های فلزی آن است که بافت بتواند به داخل پوشش نفوذ کند و در نتیجه پیوند مناسبی بین کاشتنی و بافت حاصل شود و این در صورتی امکان پذیر است که زبری سطح پوشش ها مناسب باشد و در نتیجه بافت بتواند به پوشش بچسبد. همانطور که مشاهده می شود سطح بدون هیچ گونه عملیات سطحی زبری بالایی نداشته است. در حالی که افزودن نانو ذرات بغدادیت منجر به افزایش زبری سطح شده و سطح ناهموار و متخلخلی را ایجاد می کند که مناسب جهت تثبیت زیستی، چسبندگی اولیه و رشد بافت خواهد بود [۱۶]. به منظور بررسی سرعت خوردگی و مقاومت به خوردگی نمونه های AZ91 و پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و ارزیابی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول شبیه ساز بدن (SBF) با pH= ۷/۴ در دمای ۲۵ درجه استفاده شد. منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در شکل ۴ می تواند معیاری از سرعت خوردگی نمونه ها قبل و بعد از پوشش دهی باشد. به طور کلی گفته می شود که هرچه چگالی جریان خوردگی پایین تر و پتانسیل خوردگی بالاتر باشد مقاومت به خوردگی نمونه بیشتر خواهد بود. با توجه به شکل ۴ چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی (E_{corr}, I_{corr}) مربوط به نمونه AZ91 بدون هیچ پوششی $10^{-4} \times 2$ آمپر بر سانتی متر مربع بوده و با اعمال پوشش چگالی جریان خوردگی به $10^{-7} \times 4/2$ آمپر بر سانتی متر مربع کاهش پیدا کرده است.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه (الف) نمونه AZ91 آندایز شده و (ب) با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون- کیتوسان-۱٪ بغدادیت، (ج-د) از سطح مقطع نمونه با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت در بزرگنمایی های مختلف، (ه) نمونه AZ91 و (ی) نمونه با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت پس از آزمون خوردگی.



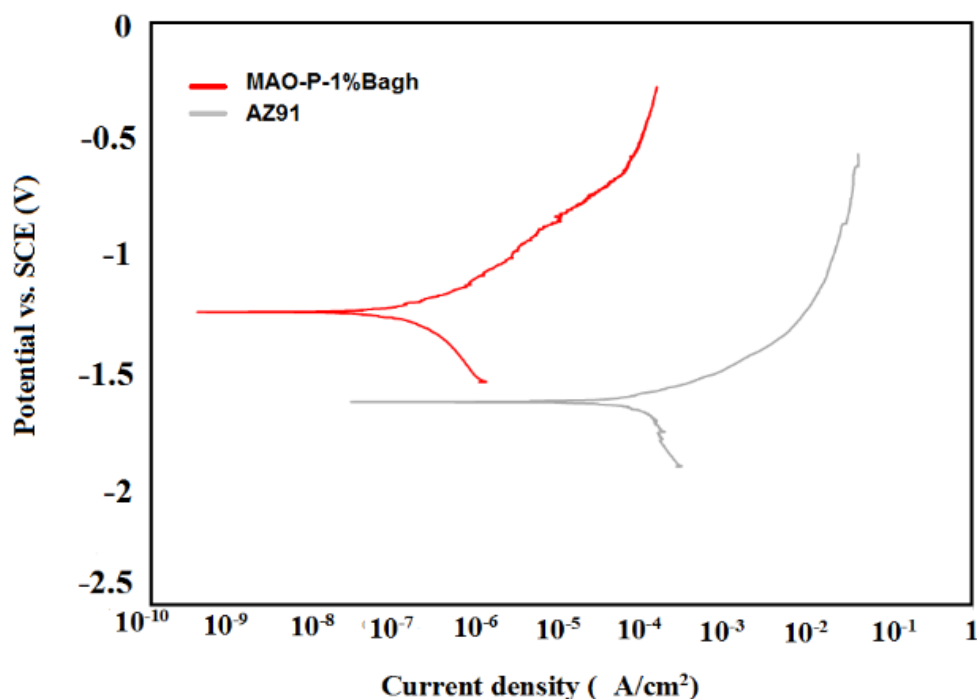
شکل ۳. نمودار زبری سطح (آنالیز پروفیلومتری) مربوط به نمونه AZ91، نمونه با پوشش پلیمری با ذرات تقویت کننده بغدادیت.

همچنین پتانسیل خوردگی برای نمونه AZ91 ۱/۷۱- ولت گزارش شده است در صورتی که با اعمال پوشش MAO و کامپوزیت پلیمر/بغدادیت روند افزایشی در پتانسیل خوردگی دیده می شود. با توجه به نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی می توان به این نتیجه رسید که افزودن یک درصد وزنی نانوذرات بغدادیت در پوشش منجر به ایجاد تخلخل و ترک در پوشش نشده و در نتیجه بهبود در مقاومت به خوردگی در این نمونه ها در مقایسه با نمونه AZ91 بدون پوشش مشاهده می شود. پارامترهای حاصل از آزمون پلاریزاسیون (نمودار تافل) در جدول ۲ ارائه شده است.

همانطور که مشاهده می شود تغییر در شیب کاتدی و آندی در اثر اعمال پوشش پلیمری-سرامیکی نشان دهنده تغییر در مکانیزم های واکنش های کاتدی و آندی بوده است. در واقع اعمال این نوع از پوشش، نوع خوردگی که حفره دار شدن برای آلیاژ AZ91 بوده است (شکل ۱(ه)) را تغییر داده و حفره دار شدن برای نمونه حاوی پوشش اتفاق نیفتاده است (شکل ۱(ی)). همچنین بهره حفاظت خوردگی نشان دهنده تاثیر شگرف پوشش اعمالی در کاهش خوردگی بوده است. همچنین محاسبه مقاومت پلاریزاسیون گواهی بر این مدعا بوده است.

جدول ۲. پارامترهای حاصل از منحنی های پلاریزاسیون نمونه های AZ91 و MAO-P-1%Bagh.

نمونه	I_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	شیب کاتدی (V/dec)	شیب آندی (V/dec)	مقاومت پلاریزاسیون (Ω cm ²)	بهره حفاظت خوردگی (%)
AZ91	2×10^{-4}	-۱/۷۱	-۰/۰۸	۰/۰۶۲	$2/8 \times 10^3$	-
MAO-P-1%Bagh	$4/2 \times 10^{-4}$	-۱/۳	-۱/۲۵	۰/۴۳	$3/5 \times 10^6$	۹۹



شکل ۴. نتایج حاصل از آزمون خوردگی پلاریزاسیون مربوط به نمونه‌های AZ91 و نمونه با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت.

زیر لایه بدون پوشش می‌باشد. نتایج خوردگی نشان می‌دهد که نمونه پوشش داده با کیتوسان (AZ31G6) دارای بالاترین مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد و سینتیک خوردگی را به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود داده است. از مقایسه نتایج خوردگی این تحقیق با تحقیق انجام شده توسط پزو و همکاران می‌توان به این نتیجه رسید که اعمال پوشش کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-ذرات بغدادیت ۱۰۰۰ برابر بیشتر توانسته سرعت خوردگی را کاهش دهد. به منظور بررسی بیشتر جزئیات نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی از مدارهای معادل الکتریکی شبیه سازی شده با نرم افزار Zview برای نمونه‌های بدون پوشش، با پوشش MAO و پوشش کامپوزیت پلیمر-بغدادیت استفاده شده است که در شکل ۵ (ج-د) نشان داده شده است و اطلاعات عددی آن در جدول ۳ نشان داده شده است. در این مدل‌ها R_{coat} ، R_a ، R_s به ترتیب مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار و مقاومت پوشش است. CPE_{dl} ، CPE_{coat} عناصر ثابت زمانی هستند که به ترتیب به رفتار خازنی لایه دو گانه و ظرفیت خازنی پوشش ربط داده می‌شود. با توجه به نتایج جدول ۳، مقاومت کل نمونه‌ها ($R_t = R_a + R_{coat}$) در اثر اعمال پوشش پلیمری/MAO/نانوذرات بغدادیت نسبت به نمونه بدون پوشش افزایش یافته است. مقاومت تک تک پوشش‌ها (چه پوشش پلیمری و چه پوشش MAO) در نمونه‌های مختلف افزایش پیدا کرد است. در نمونه‌های مختلف نشان دادن رفتار بهتر خازنی در اثر اعمال این پوشش در قیاس با نمونه بدون پوشش نیز گواهی دیگر بر بهبود رفتار خوردگی در اثر اعمال پوشش پلیمری با ذرات تقویت کننده بغدادیت است. در اجزای سازنده مدار همانطور که قبلاً نیز اشاره شد R_L و R_L به ترتیب میزان القا و مقاومت حلقه در فرکانس پایین است. مقادیر n_1 و n_2 نیز انحراف معیار پارامترهای CPE_{coat} ، CPE_{dl} است. دلیل این انحراف از میزان واقعی

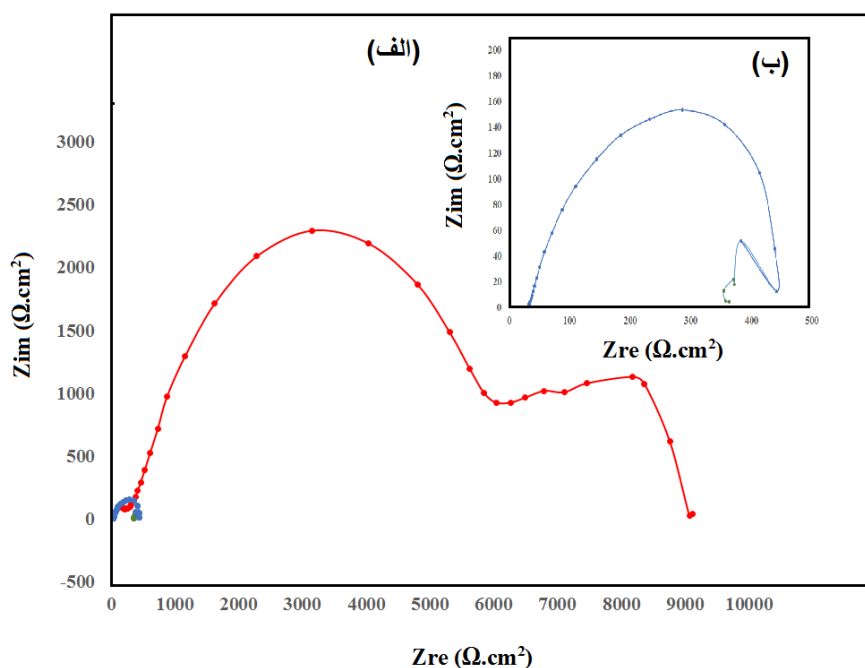
بر طبق نمودارهای ارزیابی امپدانس الکتروشیمیایی که در شکل ۵ (الف-ب) نشان داده شده است، اعمال پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت بر روی زیر لایه AZ91، تغییرات چشمگیری در مقاومت به خوردگی این آلایژ ایجاد کرده است. نمودار نایکوئیست مربوط به نمونه AZ91 بدون پوشش دارای یک شبه-حلقه ظرفیت (از فرکانس بالا تا متوسط) و یک شبه-حلقه القایی (در فرکانس پایین) بوده که به ترتیب به انتقال بار و فرایند جذب و واجذب آنیون در سطح نمونه منیزیمی بدون پوشش نسبت داده می‌شود. مشاهده حلقه ظرفیت از فرکانس‌های بالا تا متوسط در AZ91 به دلیل حضور لایه اکسیدی است که می‌تواند تا حدودی از خوردگی فلز محافظت کند اما این کافی نبوده است. حضور حلقه القایی (L_1 ، R_L) در مدار معادل الکتریکی مربوط به نمونه AZ91 نشان از رفتار ضعیف لایه اکسیدی ایجاد شده بر سطح دارد که منجر به ایجاد خوردگی موضعی در سطح آلایژ می‌شود. با توجه به منابع گفته می‌شود که هرچه میزان امپدانس در محدوده فرکانس پایین بالاتر باشد در نتیجه میزان مقاومت به خوردگی ماده بالاتر خواهد بود.

در سال ۲۰۱۸ پزو و همکارانش [۲۱] به منظور کنترل خوردگی آلایژ منیزیم AZ31، کیتوسان را با گنپین گراس لینک کردند و روی سطح آن پوشش دادند. نقش کیتوسان در کاهش نرخ خوردگی زیر لایه AZ31 به کمک پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس اندازه گیری شد. نتایج خوردگی نشان می‌داد که نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه پوشش داده شده با کلاژن کراس لینک شده به سمت راست جا به جا شده بود که نشان می‌داد پوشش پلیمری باعث کاهش نرخ خوردگی نمونه پوشش داده شده، شده است. نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس نشان می‌داد که زیر لایه AZ31 پوشش داده شده با کیتوسان دارای مقاومت بالاتری نسبت به

می تواند به دلیل غیر یکنواختی و زبری سطحی الکترودها در مقیاس میکرومتری باشد.

جدول ۳. اطلاعات عددی مستخرج از نرم افزار Zview

نمونه	R_L (Ω cm^2)	L_1 (H/c m^2)	n_2	CPE_{dl} (μs s/cm^2)	n_1	CPE_{coat} (μs s/cm^2)	R_t (Ω cm^2)	R_{coat} (Ω cm^2)	R_a (Ω cm^2)	R_s (Ω cm^2)
AZ91	۱۰۳۲	۹/۷۴	۰/۶۹۲	$10^{-5} \times$ ۲/۳۰۵۵	-	-	۱۶۵۱	-	۱۶۵۱	۱۶۲/۱
MAO/P -1wt. %Bagh	-	-	۰/۷۷	$10^{-7} \times$ ۹/۴۷۹۲	۰/۵۱	$10^{-8} \times$ ۶/۳۰۲۴	۳۵۵۲۴	۱۸۷۰	۳۳۶۵۴	۷۰۰



شکل ۵. نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (نایکوئیست) الف) مربوط به نمونه‌های AZ91، با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان، با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت، ب) مربوط به نمونه AZ91، مدار معادل الکتریکی شبیه‌سازی شده با نرم افزار Zview جهت تفسیر نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه ج) AZ91 و د) نمونه با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت.

رسوبات آپاتیت بر روی نمونه است. همچنین پیک مربوط به حضور کربنات در ساختار آپاتیت در 1420 cm^{-1} مشاهده شد [۱۵].

با توجه به طیف FTIR مربوط به ۲۱ روز غوطه‌وری مربوط به تمامی نمونه‌ها، پیک‌های کششی دو قلوبی مربوط به گروه فسفاتی در 1083 cm^{-1} و 1061 cm^{-1} دیده می‌شود. نتایج حاصل از تغییرات pH برای نمونه‌های AZ91 و نمونه با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در شکل ۶ ج) نشان داده شده است. همانطور که مشخص است برای نمونه AZ91 قبل از پوشش‌دهی بیشترین رهايش یون در روز اول غوطه‌وری اتفاق افتاده است به صورتی که pH از ۷/۴ به ۸/۱ افزایش داشته است. و این روند صعودی تا روز ۷ ادامه داشته (۹/۲۴) و سپس کاهش میزان pH را داشته ایم [۱۵].

همانطور که از شکل ۶ ج) مشخص است ایجاد پوشش پلیمری به همراه ذرات بغدادیت بر روی سطح نمونه AZ91 منجر به کاهش رهايش یون از زیرلایه منیزیمی و کنترل pH محیط شبیه ساز بدن می‌شود. در واقع ایجاد پوشش پلیمری بر روی کاشتنی نه تنها منجر به بهبود رفتار مکانیکی آن می‌شود، بلکه رفتار بیولوژیکی ماده را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد و تخریب‌پذیری نمونه منیزیمی را کاهش می‌دهد. تغییرات pH در محیط بیولوژیک بسیار پر اهمیت است و بر تفکیک، رشد و تکثیر سلولی اثر گذار است. تغییرات بسیار زیاد pH منجر به مرگ سلولی و در شرایط بسیار بدتر منجر به از بین رفتن بافت می‌شود [۲۱]. بنابراین کنترل pH و تخریب‌پذیری این نوع از کاشتنی‌ها بسیار پر اهمیت است.

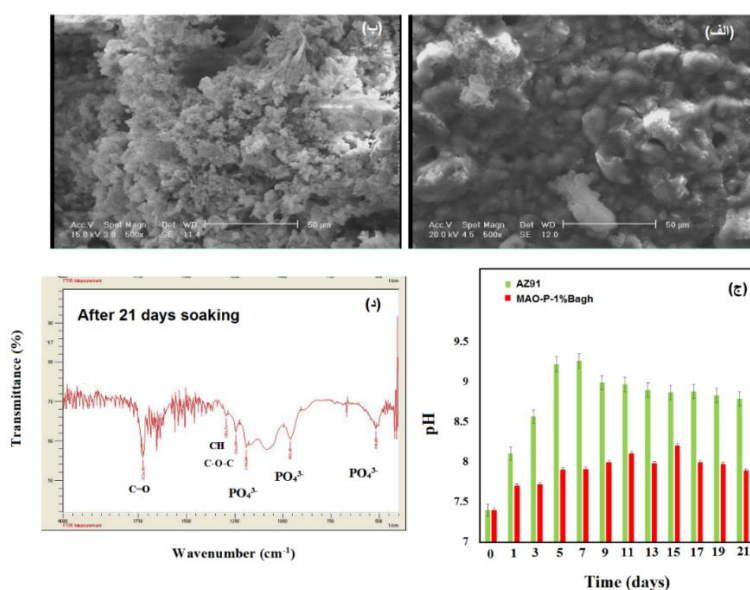
شکل ۶ الف-ب) به ترتیب تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه AZ91 و نمونه با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در SBF نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر به نمونه AZ91 دیده می‌شود میزان رسوب تشکیل شده بر روی سطح بسیار کم بوده است، در حالی که اعمال پوشش پلیمری با ذرات تقویت کننده بغدادیت منجر به تشکیل بیشتر رسوبات بر روی سطح بوده است. این لایه روسوبی بر روی نمونه‌ها انتظار می‌رود همان آپاتیت شبه استخوانی باشد.

به منظور تایید ترکیب شیمیایی لایه روسوبی تشکیل شده بر روی نمونه با پوشش از آزمون طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه انجام شد. همانطور که در شکل ۶ د) مشاهده می‌شود، پیک‌های کششی مربوط به گروه عاملی $\text{C}=\text{O}$ (گروه پلی استر) در پلی کاپرولاکتون در 1724 cm^{-1} دیده می‌شود. پیک‌های مشخصه کششی در 1193 cm^{-1} و 1101 cm^{-1} مربوط به حرکت کششی نامتقارن پیوندهای $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ و $\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ است. پیک‌های مشخصه مربوط به پلیمر کیتوسان در 1654 cm^{-1} و 1582 cm^{-1} مشاهده شده است که نشان دهنده حضور کیتوسان در ترکیب پلیمری پوشش است. پیک مشخصه در 506 cm^{-1} مربوط به پیک جذبی پیوند $\text{Mg}-\text{O}$ است. حضور این پیک‌ها موفقیت آمیز بودن اعمال پوشش پلیمری بر زیرلایه منیزیمی را به اثبات می‌رساند [۱۵-۱۶].

همانطور که در تصویر دیده می‌شود پیک‌های مشاهده شده در 1621 cm^{-1} و 474 cm^{-1} متعلق به گروه هیدروکسیل ($\text{H}-\text{O}$) در ساختار آپاتیت است. پیک‌های مشخصه گروه فسفات در بازه $600-400\text{ cm}^{-1}$ ، $1100-900\text{ cm}^{-1}$ نمایان شده است که گواه

حال آنکه در نمونه‌های حاوی ذرات بغدادیت افزایش مقدار pH در روزهای اول نشان دهنده شکسته شدن پیوندهای Si-O-Si و آزاد شدن یون‌هایی از قبیل Ca^{2+} ، Zr^{4+} و Mg^{2+} و تبادل آن‌ها با H^+ در محیط طبیعی و یا شبیه ساز بدن است. همانطور که در منابع نیز اشاره شده است [۱۵] این تبادل یونی منجر به ایجاد گروه سیلانول بر روی سطح کاشتنی می‌شود. بعد از آن گروه‌های فسفاتی و یون کلسیم به سطح کاشتنی جذب و به صورت ترکیبات کلسیم-فسفاتی بر روی سطح کاشتنی رسوب می‌کند. این مرحله از تشکیل آپاتیت منجر به کاهش pH در محلول می‌شود. در ادامه این مواد با ایجاد یک لایه آپاتیت در فصل مشترک منجر به تسریع رشد و بازسازی بافت می‌شوند.

بنابراین ایجاد پوشش پلیمری منجر به بهبود تغییرات pH در نمونه‌های منیزیمی می‌شود. با افزایش زمان غوطه‌وری و تخریب پوشش پلیمری رفته رفته رهایش یون بیشتر شده و pH افزایش می‌یابد. ولی باز هم تغییرات pH بسیار بهتر از نمونه قبل از پوشش است. در نمونه بدون ذرات بغدادیت دلیل روند افزایشی و کاهشی pH منحصر به رهایش یون منیزیم از نمونه و تبادل یونی آن با مایع شبیه ساز بدن بر می‌گردد. در واقع در حالت افزایش pH یون منیزیم از سطح نمونه رها شده و وارد محلول می‌شود و کاهش آن نشان دهنده رسوب محصولات خوردگی بر روی سطح و مصرف (OH^-) در SBF می‌شود.



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) AZ91، (ب) با پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت، (ج) تغییرات pH، (د) آزمون طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه برای نمونه پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت پس از ۲۱ روز غوطه‌وری در مایع شبیه ساز بدن.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق با موفقیت پوشش نانو کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت بر روی آلیاژ AZ91 آندایز شده به روش کاملاً اقتصادی غوطه‌وری اعمال شد. بررسی میکروساختار پوشش‌های پلیمری-سرامیک اعمالی نشان از ایجاد یک پوشش بدون ترک و تخلخل بر روی زیرلایه AZ91 آندایز شده بوده است که منجر به بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی این

آلیاژ شده است. با توجه به نتایج، اعمال پوشش کامپوزیتی مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به نمونه بدون پوشش از خود نشان داده است. همچنین نمونه با پوشش، مناسب ترین زبری سطح و کمترین سرعت خوردگی را از خود نشان می دهد. اعمال پوشش بر روی سطح آلیاژ AZ91 منجر به جلوگیری از خوردگی حفره ای در پوشش شده است و محصولات خوردگی برای این نمونه ها به جای هیدروکسید منیزیم ناپایدار در محیط حاوی Cl⁻، به ترکیبات کلسیم-فسفاتی تغییر کرده است که پایداری بیشتری در این محیط داشته و به بهبود مقاومت به خوردگی این نوع پوشش کمک می کند.

مراجع

- [1] E.M. Christenson, K.S. Anseth, J.J.V.D. Bueckner, C.K. Chan, B. Ercan, J.A. Jansen, C.T. Laurencin, W.J. Li, R. Murugan, L.S. Nair, S. Ramakrishna, Tuan, R.S., Nanobiomaterials application in orthopedics, *Journal of Orthopedic Research*, Vol. 25, 2006, Pp. 11-22.
- [2] L. Ghorbanian, R. Emadi, S.M. Razavi, H. Shin, A. Teimouri, Fabrication and characterization of novel diopside/silk fibroin nanocomposite scaffolds for potential application in maxillofacial bone regeneration, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 58, 2013, Pp. 275-280.
- [3] Y. Xin, T. Hu, P.K. Chu, In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review. *Acta biomaterialia*, Vol. 7, 2011, Pp.1452-1459.
- [4] J.G., Siler, J. Johnson, Liliac crest autogenous bone grafting: donor site complications", *Journal South Orthopedic Association*, Vol. 9, 2000, Pp. 91-97.
- [5] Y. Tabata, Recent progress in tissue engineering, *Drug Discovery Today*, Vol. 6, 2001, Pp. 483-487.
- [6] M. Saini, Y. Singh, P. Arora, V. Arora, K. Jain, Implant biomaterials: comprehensive review, *World Journal of Clinical Cases: WJCC*, vol. 3, 2015, Pp. 52-57.
- [7] K.S. Katti, Biomaterials in total joint replacement, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 39, 2004, Pp. 133-142.
- [8] A. Zomorodian, M.P. Garcia, T. Moura e Silva, J. Fernandes, M.H., Fernandes, M.F., Montemor, Corrosion resistance of a composite polymeric coating applied on biodegradable AZ31 magnesium alloy, *Acta Biomaterialia*, Vol. 9, 2013, Pp. 8660-8670.
- [9] T. Hanas, T.S. Kumar, G. Perumal, M. Doble, Tailoring degradation of AZ31 alloy by surface pre-treatment and electrospun PCL fibrous coating, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 65, 2016, Pp. 43-50.
- [10] D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, L. Qin, Current status on clinical applications of magnesium based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective, *Biomaterials*, vol. 112, 2017, Pp. 287-302.
- [11] D. Bian, W. Zhou, J. Deng, Y. Liu, W. Li, X. Chu, Development of magnesium-based biodegradable metals with dietary trace element germanium as orthopaedic implant applications, *Acta biomaterialia*, vol. 64, 2017, Pp. 421-436.
- [12] N. Li, Y. Zheng, Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, 2013, Pp. 489-502.
- [13] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, J. Sankar, Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants, *Acta biomaterialia*, vol. 10, 2014, Pp. 4561-4573.

- [14] S. Najeeb, Z. Khurshid, J.P. Matinlinna, F. Siddiqui, M.Z. Nassani, K. Baroudi Nanommodified peek dental implants: Bioactive composites and surface modification—A review, *International journal of dentistry*, vol. 2015, Pp. 261-271.
- [15] S. Sadeghzade, F. Shamoradi, R. Emadi, F. Tavangarian, Fabrication and characterization of baghdadite nanostructured scaffolds by space holder method, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Vol. 68, 2017, Pp. 1-7.
- [16] H.F. Guo, M.Z. An, H.B. Huo, S. Xu, L.J. Wu, Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions, *Applied Surface Science*, Vol. 252, 2006, Pp. 7911-7916, 2006.
- [17] Y. Zhang, C.W. Yan, Development of anodic film on Mg alloy AZ91D", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, Pp. 2381-2386.
- [18] A. Golshirazi, M. Kharaziha, M. Golozar, Polyethylenimine/Kappa Carrageenan: Micro-arc Oxidation Coating for Passivation of Magnesium Alloy, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 167, 2017, Pp. 185-195.
- [19] J.P. Vacanti, R. Langer, Tissue engineering: the design and fabrication of living replacement devises for surgical reconstruction transplantation, *The Lancet*, 1999, Pp. S32-S34.
- [20] Wong H.M., Yeung K.W., Lam K.O., Tam V., Chu P.K., Luk K.D., *et al.*, "A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants", *Biomaterials*, vol. 31, pp. 2084-2096, 2010.
- [21] L. Pozzo, T. da Conceição, A. Spinelli, N. Scharnagl N., A. Pires, Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets, *Carbohydrate polymers*, vol. 181, 2018, Pp. 71-77.
- [22] M. Jokar, S. Darvishi, R. Torkaman, M. Kharaziha, M. Karbasi M., Corrosion and bioactivity evaluation of nanocomposite PCL-forsterite coating applied on 316L stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, vol. 307, 2016, Pp. 324-331.

